

مروری بر مدل‌سازی همدم‌های جذب در خاک

عادل ریحانی تبار^۱ و حبیب رمضان‌زاده ارونقی

دانشیار دانشگاه تبریز، دانشکده کشاورزی، گروه علوم و مهندسی خاک. areyhani@tabrizu.ac.ir

دانشجوی دکتری دانشگاه تبریز، دانشکده کشاورزی، گروه علوم و مهندسی خاک. mramanzadeh@hotmail.com

دریافت: دی ۱۳۹۴ و پذیرش: اسفند ۱۳۹۵

چکیده

نگرانی در مورد حفاظت از محیط زیست در جهان در حال افزایش است. امروزه، گسترش تیمارهای جداسازی آلاینده‌ها به‌وسیله فرآیند جذب در شیمی زیست محیطی به‌دلیل هزینه‌های پایین آن، سادگی طراحی، سهولت عملیات، عدم حساسیت به مواد سمی و حذف کامل آلاینده‌ها گسترش جهانی یافته است. با تحول مدل‌سازی همدم‌ها، علاقه رو به رشدی در این زمینه پژوهشی به وجود آمده است. در تایید این ادعا، مقاله حاضر به بررسی هنر مدل‌سازی همدم‌های جذب سطحی، مشخصه‌های بنیادی و اشتقاق ریاضی آن پرداخته است. پیشنهاد مطالعات همدم‌ها در خاک‌های ایران تا زمان حال نیز در این مقاله گنجانده شده است. علاوه بر این، پیشرفت‌های کلیدی در مبحث توابع خطا، اصول استفاده از آنها همراه با مقایسه مدل‌های همدم‌های خطی و غیرخطی برجسته و مطرح شده است. لذا، گسترش استفاده از همدم‌های غیرخطی نشانگر پتانسیل بالقوه و قدرت ابزاری آنها می‌باشد که منجر به توسعه علم جذب سطحی می‌گردند.

واژه‌های کلیدی: همدم‌ها، جذب، خاک، خطی، غیرخطی.

مقدمه

کم هزینه (خاک اره چوب خیزران، زغال سنگ نارس، کیتوزان، لیگنیت، قارچ‌ها، خزه، کیتین، مغز الیاف سخت و زبر، ساقه بلال ذرت، خاک اره، پوسته برنج، باگاس نیشکر، برگ چای و ضایعات درخت ساگو) به عنوان جاذب جایگزین در کنترل آلودگی آب، باز جذب و فرآیندهای آلودگی زدایی در حال اجرا است (احمرزمان، ۲۰۰۸ و کالدیس و همکاران، ۲۰۰۸).

روابط تعادلی^۳، که عموماً به عنوان همدمای جذب شناخته می‌شوند، چگونگی واکنش آلاینده با جاذب را توصیف کرده و برای شناخت بهتر مکانیسم جذب، توصیف ویژگی‌های سطح، ظرفیت جذب و در نهایت طراحی موثر سیستم‌های جذب ضروری می‌باشند (الخیری، ۲۰۰۸ و تامسون و همکاران، ۲۰۰۱).

همدماهای خطی شده به دلیل نتایج و خروجی‌های متفاوت و همچنین تغییر کامل ساختار خطا، نقض واریانس خطا و نرمال کردن مفروضات مربوط به حداقل مربعات استاندارد، منجر به بایاس داده‌های جذب سطحی می‌گردند (هونگ و همکاران، ۲۰۰۹ و هو، ۲۰۰۴). در همین حال، روش خطی حداقل مربعات یک روش تبدیل خطی قدیمی می‌باشد که به طور عموم برای اندازه‌گیری پارامترهای همدمای مدل برازش یافته کاربرد دارد که هر چه به داده‌های تجربی برازش بهتری داشته باشد مقدار ضریب همبستگی رگرسیون به یک نزدیک‌تر خواهد بود (ونگ و همکاران، ۲۰۰۴). بسته به اینکه معادلات جذبی چگونه خطی شده‌اند، توزیع خطا تغییر می‌یابد. این مشکل در استفاده از مدل‌های غیر خطی در رابطه با تعدادی از تکنیک‌های تجزیه و تحلیل خطا دیده شده است (هان و همکاران، ۲۰۰۷، کومار و سیوانسان، ۲۰۰۷ و هو، ۲۰۰۶). مقاله حاضر، برای مقایسه منطقی در توصیف ویژگی‌های متمایز، توسعه و کاربردهای بالقوه سیستم‌های همدمای جذب تلاش می‌کند. این مقاله مروری برای ارزیابی دقت و پایداری این مدل‌ها در پیش

طی دهه‌های گذشته، افزایش جمعیت و گسترش جوامع شهری باعث تغییر سبک زندگی و استفاده بیش از حد از منابع گردیده و فرایند لاینقطع پیشرفت تکنولوژی و صنعت با مدرنیزاسیون مطلق و رشد کلان‌شهرها درهم آمیخته است (فو و حمید، ۲۰۰۹b). با افزایش آگاهی از فعالیت‌های صنعتی که باعث تخریب اکوسیستم‌های مختلف می‌شود و به طور جدی سلامت انسان و محیط زیست را تهدید می‌کند، اجبار صنعت به رعایت قوانین و لوایح و محدودیت انتشار پسماندها و بازرسی‌های منظم رواج بیشتری یافته است (فو و حمید، ۲۰۰۹c).

همزمان، تحقیقات پیشرفته با استفاده از روش‌های گسترده تیماری از جمله رسوب^۱ (مارتی و همکاران، ۲۰۰۸)، فلوکوله شدن (لیانگ و همکاران، ۲۰۰۹)، ته نشینی^۲ (بونگر و همکاران، ۲۰۰۰)، شناورسازی (مک‌فارلین و همکاران، ۲۰۰۹)، فیلتر کردن (دوشل و همکاران، ۲۰۰۸)، فرآیندهای غشایی (والدز و همکاران، ۲۰۰۹)، تکنیک‌های الکتروشیمیایی (فو و حمید، ۲۰۰۹)، فرآیندهای بیولوژیکی (ژو و همکاران، ۲۰۰۹)، واکنش‌های شیمیایی (دل‌ماس و همکاران، ۲۰۰۹)، جذب (عبداله و همکاران، ۲۰۰۹) و تبادل یونی (میلادینوویچ و ویثرلی، ۲۰۰۸) در جوامع علمی شتاب زیادی گرفته است. در این میان فرآیند جذب سطحی، پدیده‌ای است که سیال (گاز، مایع یا مخلوط آنها) به سطح جامد جذب و پیوندی شیمیایی یا فیزیکی تشکیل می‌دهد که به عنوان رویکردی کارا و بنیادی شناخته شده است (فو و حمید، ۲۰۰۹d). همچنین به دلیل سادگی، توجیه پذیری اقتصادی، امکان پذیری و پذیرش اجتماعی به عنوان کاربردی ترین فرآیند در تصفیه فاضلاب به‌شمار می‌رود (نوری و همکاران، ۲۰۰۷). افزایش بهره برداری به منظور امکان‌سنجی و سنجش تناسب مواد طبیعی، تجدید پذیر و

¹ Precipitation² Sedimentation³ Equilibrium Relationships

همدمای جذب سطحی را ارائه دهد (دی بوئر ۱۹۶۸ و مایرز و پراوسنیتز، ۱۹۶۵) و به عنوان سومین اصل، تئوری پتانسیل ایده اصلی تولید منحنی‌های مشخصه را عهده‌دار است (دوینین، ۱۹۶۰). با اینحال به دلیل اشتیاق به استفاده از اصول متفاوت در مدل سازی همدمای، بیان و توصیف فیزیکی پارامترهای مدل‌ها از همدیگر تفاوت می‌یابد (روثون، ۱۹۸۴). مدل‌های همدمای متعددی برای بیان جذب سطحی در خاک استفاده شده است که در زیر به برخی از این مدل‌ها اشاره می‌گردد (جدول ۱).

همدمای دو پارامتری

مدل لانگمویر^۲: مدل جذب سطحی لانگمویر، اساساً برای توصیف جذب سطحی فاز گاز بر روی جامد در کربن فعال توسعه یافته است و از قدیم نیز برای کمی کردن و سنجش اختلاف کارکرد جاذب‌های زیستی کاربرد داشته است (لانگمویر، ۱۹۱۶). برای فرمولاسیون معادله، این مدل تجربی جذب سطحی را تک لایه فرض می‌کند و جذب فقط می‌تواند در مکان‌های متمرکز و معین و در تعداد محدودی اتفاق بیافتد که مشخص و هم ارز بوده و بدون تعامل جانبی و تداخل فضایی بین مولکول‌های جذب سطحی شده (حتی در مکان‌های مجاور) می‌باشند (ویجایاراقاوان و همکاران، ۲۰۰۶).

در این مدل، همدمای لانگمویر به جذب سطحی همگنی دلالت دارد که در آن هر مولکول (بدون جایجایی جذب شونده در سطح صفحه جاذب) آنتالپی و انرژی فعال سازی جذب ثابت دارد (تمامی مکان‌های جذبی دارای تمایل یکسان به جذب شونده می‌باشند) (کوندو و گوپتا، ۲۰۰۶ و پرز-مارین و همکاران، ۲۰۰۷). این همدمای، به وسیله نمودار نقطه اشباع که در آن یک مولکول مکانی را یکبار اشغال می‌کند و جذب سطحی بیشتری نمی‌تواند اتفاق بیافتد، تشریح می‌شود (آلن و همکاران، ۲۰۰۴ و دمیرباش و همکاران، ۲۰۰۸).

بینی پارامترها و تخمین آنها می‌باشد. توابع خطا همراه با بررسی جامع منابع آنها برای شناخت و کسب آگاهی از همدمای جذبی غیرخطی در این مقاله ارائه شده است.

مدل‌های همدمای جذب سطحی

عموماً، یک همدمای جذب سطحی منحنی بسیار ارزشمندی است که پدیده حاکم بر جذب (یا واجذب) یا تحرک ماده از محیط متخلخل آبی^۱ (مانند خاک) یا زیست‌بوم‌های آبی (آبهای آلوده مانند رودخانه‌ها و تالاب‌ها) به فاز جامد را در یک دما و pH ثابت توصیف می‌کند (لیموزین و همکاران، ۲۰۰۷ و الن و مک کی، ۲۰۰۴). تعادل جذب سطحی (نسبت مابین مقدار جذب شده به مقدار باقیمانده در محلول) موقعی برقرار است که فاز حامل ماده جذب شونده به مدت زمان کافی با ماده جذب کننده در تماس باشد، و ماده جذب شونده در محلول زمینه در تعادل دینامیک با غلظت در سطح برخورد باشد (کومار و سیوانسان، ۲۰۰۷ و قیاسی و همکاران، ۲۰۰۴). همبستگی ریاضی که نقش مهمی را در پیشبرد تجزیه مدل‌ها، طراحی کاربردی و تکرار عملی سیستم‌های جذب سطحی ایفا می‌کند، همیشه به وسیله نمودار مقدار جذب در مقابل مقدار غلظت تعادلی رسم می‌شود (انسیبی، ۲۰۰۸). تمامی پارامترهای فیزیکیوشیمیایی جذب سطحی و اصول فرضیات ترمودینامیکی، بینشی درباره مکانیسم جذب سطحی، خصوصیات سطح و درجه تمایل ماده جذب شونده ارائه می‌دهند (بولوت و همکاران، ۲۰۰۸). در طول سال‌ها، گونه‌های مختلف مدل‌های همدمای تعادلی بر اساس سه دیدگاه بنا شده‌اند (مالک و فاروق، ۱۹۹۶) که فرضیات سینتیکی، اولین اصل قابل ذکر می‌باشد. تعادل جذب سطحی یعنی حالتی که تعادل دینامیک وجود دارد که در این زمان سرعت جذب سطحی و واجذب سطحی با هم برابرند (لانگمویر، ۱۹۱۶). نظر به اینکه، ترمودینامیک به عنوان دومین اصل می‌تواند چهارچوبی از مدل‌های متعدد

² Langmuir Model

¹ Aqueous porous media

گونه‌های بسیار واکنش پذیر در کربن فعال شده یا غربال-های مولکولی به کار گرفته می‌شود. شیب معادله خطی شده همدمای فروندلیچ^۱ (بین صفر تا ۱ تغییر می‌کند که به عنوان معیار سنجش شدت جذب سطحی و غیرهمگنی سطح بوده و با افزایش شدت غیرهمگنی این مقدار به عدد صفر نزدیک می‌شود (حق سرشت و لو، ۱۹۹۸). معادلات خطی و غیر خطی شده مدل در جدول ۱ آورده شده است. اخیراً، مدل فروندلیچ، به دلیل محدودیت در نبود بنیان ترمودینامیکی، به شدت مورد انتقاد قرار گرفته است و گزارش شده است که با قانون هنری در غلظت-های نزدیک به صفر همخوانی ندارد (هو و همکاران، ۲۰۰۲).

مدل دوبینین-رادوشکوویچ^۵: مدل دوبینین-رادوشکوویچ (دوبینین رادوشکوویچ، ۱۹۴۷) یک مدل تجربی است که اولین بار در تفهیم بهتر جذب سطحی بخارات خطرناک در ریزمناظف جامدات با مکانیسم پرشدگی منافذ دیده شد. عموماً، از این مدل برای توصیف مکانیسم جذب سطحی با توزیع انرژی گاوسی^۶ در سطوح غیرهمگن استفاده می‌شود (گونای و همکاران، ۲۰۰۷، دابرووسکی، ۲۰۰۱). مدل اغلب به صورت رضایت بخشی به داده‌های املاح^۷ با فعالیت زیاد و دامنه غلظت‌های حد واسط برآزش می‌یابد ولی قادر به پیش-بینی قانون هنری در فشارهای پایین نمی‌باشد (دوبینین، ۱۹۶۰).

تئوری لانگمویر به کاهش سریع نیروهای جذب بین مولکولی با افزایش فاصله از سطح مربوط شده است. توضیح ریاضی مدل‌های همدمای لانگمویر در جدول ۱ آورده شده است. در اینجا، ثابت بدون بعد، عموماً به عنوان فاکتور تفکیک^۱ (R_L) می‌باشد که بوسیله وبر و چاکراوورتی (۱۹۷۴) به شکل زیر توضیح داده می‌شود:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (1)$$

که در آن:

K_L مربوط به ثابت لانگمویر (L/mg) و C_0 به عنوان غلظت اولیه جذب شونده (mg/L) می‌باشد. در این مفهوم، هر چه مقدار R_L کمتر باشد نشان از جذب مطلوب^۲ جذب شونده توسط جاذب است. به طور واضح‌تر، مقدار R_L ماهیت جذب را به صورت غیرمطلوب ($R_L > 1$)، خطی ($R_L = 1$)، مطلوب ($R_L < 1$) و غیرقابل برگشت ($R_L = 0$) مشخص می‌کند. مدل فروندلیچ^۳: همدمای فروندلیچ (فروندلیچ، ۱۹۰۶) به عنوان اولین رابطه توصیف کننده جذب سطحی غیرایده‌آل و برگشت‌پذیر و همچنین غیرمحدود به تک لایه شناخته شده است. این مدل تجربی می‌تواند جذب سطحی چند لایه با توزیع غیر یکنواخت گرمای جذب و شدت جذب را بر روی سطوح غیرهمگن توضیح دهد (ادامسون و گاست، ۱۹۹۷). تاریخچه این معادله به جذب سطحی زغال برمی‌گردد و تشریح می‌کند که نسبت جذب شونده به جرم مشخصی از جذب کننده در محلول در غلظت‌های مختلف ثابت نیست (احمرزمان، ۲۰۰۸). از نظر فروندلیچ، مقدار جذب شده مجموعی از جذب سطحی در تمامی مکان‌هاست (هر پیوند انرژی دار)؛ به طوری که در ابتدا مکان‌های پیوندی قویتر اشغال می‌شود و انرژی جذب سطحی تا تکمیل شدن فرآیند جذب سطحی به صورت نمایی کاهش می‌یابد (زلدوویش، ۱۹۳۴).

در حال حاضر، همدمای فروندلیچ به طور گسترده در سیستم‌های غیرهمگن^۴ به ویژه ترکیبات آلی یا

* توزیع تابع گاوسی: در ریاضیات تابع گاوسی که به نام کارل فریدریش گاوس نامگذاری گردیده تابعی است به شکل نمایی $f(x) = ae^{-\frac{(x-b)^2}{2c^2}}$ که در آن a ، b و c ضرایب ثابت هندسی می‌باشند. شکل این تابع زنگوله‌ای متقارن است که در توزیع نرمال کاربرد فراوان دارد.

⁵ Dubinin - Radushkevich

⁶ Gaussian energy

⁷ Solute

¹ Separation Factor

² Favourable

³ Freundlich Model

⁴ Heterogeneous Systems

جدول ۱- لیست برخی مدل های همدمای جذبی

منبع	محورهای ترسیم		شکل خطی	معادله	همدما
لانگمویر ۱۹۱۶	$\frac{C_e}{q_e}$	C_e	$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{bQ_0} + \frac{C_e}{Q_0}$	$q_e = \frac{q_s b C_e}{1 + b C_e}$	لانگمویر
	$\frac{1}{C_e}$	$\frac{1}{q_e}$	$\frac{1}{q_0} = \frac{1}{Q_0} + \frac{1}{bQ_0 C_e}$		
	$\frac{q_e}{b C_e}$	q_e	$q_e = Q_0 - \frac{q_e}{b C_e}$		
	q_e	$\frac{q_e}{C_e}$	$\frac{q_e}{C_e} = b Q_0 - b q_e$		
فرونرلیچ ۱۹۰۶	$\log(C_e)$	$\log(q_e)$	$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e$	$q_e = K_F C_e^{1/n}$	فرونرلیچ
دوبینین - رادوشکوویچ ۱۹۴۷	ε^2	$\ln(q_e)$	$\ln(q_e) = \ln(q_s) - k_{ad} \varepsilon^2$	$q_e = (q_s) \exp(-k_{ad} \varepsilon^2)$	دوبینین = رادوشکوویچ
تمکین و پایزو ۱۹۴۰	$\ln(C_e)$	q_e	$q_e = \frac{RT}{b_T} \ln A_T + \left(\frac{RT}{b_T}\right) \ln C_e$	$q_e = \frac{RT}{b_T} \ln A_T C_e$	تمکین
هورسفال و اسپیف ۲۰۰۵	$\log(1 - \theta)$	$\log\left(\frac{\theta}{C_0}\right)$	$\log\left(\frac{\theta}{C_0}\right) = \log(K_{FH}) + n_{FH} \log(1 - \theta)$	$\frac{\theta}{C_0} = K_{FH} (1 - \theta)^{n_{FH}}$	فلوری - هاگینز
هیل ۱۹۱۰	$\log(C_e)$	$\log\left(\frac{q_e}{q_{sH} - q_e}\right)$	$\log\left(\frac{q_e}{q_{sH} - q_e}\right) = n_H \log(C_e) - \log(K_D)$	$q_e = \frac{q_{sH} C_e^{n_H}}{K_D + C_e^{n_H}}$	هیل
گانری ۱۹۷۰	C_e	$\frac{C_e}{q_e}$	$\frac{C_e}{q_e} = A_G + B_G C_e + D_G \sqrt{C_e}$	$\frac{1}{q_e} = B_G + \frac{A_G}{C_e} + \frac{D_G}{\sqrt{C_e}}$	گانری
راتکووسکی ۱۹۸۶	$\log(C_e)$	$\log(q_e)$	-	$q_e = K_{MF} C_e^{\beta_{MF}} - q_0$	فرونرلیچ اصلاح شده
حسینی و همکاران ۱۳۸۹	$\sqrt{C_e}$	q_e	-	$q_e = a_{VH} + b_{VH} \sqrt{C_e}$	ون - های

ادامه جدول ۱- لیست برخی مدل‌های همدمای جذبی

منبع	محورهای ترسیم	شکل خطی	معادله	همدمای
رادلیج - پترسون ۱۹۵۹	$\ln(C_e)$	$\ln\left(K_R \frac{C_e}{q_e} - 1\right)$	$\ln\left(K_R \frac{C_e}{q_e} - 1\right) = g \ln(C_e) + \ln(a_R)$	$q_e = \frac{K_g C_e}{1 + a_g C_e^g}$ ردلیج - پترسون
سیس ۱۹۴۸	$\ln(C_e)$	$\ln\left(\frac{K_s}{q_e}\right)$	$\beta_s \ln(C_e) = -\ln\left(\frac{K_s}{q_e}\right) + \ln(a_s)$	$q_e = \frac{K_s C_e^{\beta_s}}{1 + a_s C_e^{\beta_s}}$ سیس
توت ۱۹۷۱	$\ln(C_e)$	$\ln\left(\frac{q_e}{K_T}\right)$	$\ln\left(\frac{q_e}{K_T}\right) = \ln(C_e) - \frac{1}{t} \ln(a_T + C_e)$	$q_e = \frac{K_T C_e}{(a_T + C_e)^{1/t}}$ توت
کوبل و کوریگان ۱۹۵۲	-	-	$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{AC_e^n} + \frac{B}{A}$	$q_e = \frac{AC_e^n}{1 + BC_e^n}$ کوبل - کوریگان
خان و همکاران ۱۹۹۷	-	-	-	$q_e = \frac{q_s b_K C_e}{(1 + b_K C_e)^{a_K}}$ خان
ویجایاراقاوان و همکاران، ۲۰۰۶	-	-	-	$q_e = \frac{a_{RP} r_{RP} C_e^{\beta_R}}{a_{RP} + r_{RP} C_e^{\beta_R - 1}}$ رادک - پراوستتیز
براونر و همکاران ۱۹۳۸	$\frac{C_e}{C_s}$	$\frac{C_e}{q_e(C_s - C_e)}$	$\frac{C_e}{q_e(C_s - C_e)} = \frac{1}{q_s C_{BET}} + \frac{(C_{BET} - 1) C_e}{q_s C_{BET} C_s}$	$q_e = \frac{q_s C_{BET} C_e}{(C_s - C_e)[1 + (C_{BET} - 1)(C_e/C_s)]}$ براونر - امت - تلو
هیل ۱۹۵۲	-	-	-	$\ln\left(\frac{C_e}{C_s}\right) = -\frac{a}{RT} \left(\frac{q_s}{q_e d}\right)^r$ فرانکل-هلسی-هیل
مک‌میلان و تلو ۱۹۵۱	-	-	-	$q_e = q_s \left(\frac{k}{\ln(C_s/C_e)}\right)^{1/3}$ مک‌میلان - تلو

ادامه جدول ۱- لیست حروف به کار رفته در معادلات همدماهای جذبی

a_K	توان مدل همدمای خان	K_{FH}	ثابت تعادلی همدمای فلوری-هاگینز (L/g)
a_R	ثابت همدمای ردلیج-پترسون (l/mg)	K_L	ثابت همدمای لانگمویر (L/mg)
a_{RP}	ثابت مدل همدمای رادک-پراوسنیتز	K_{MF}	ثابت همدمای فروندلیچ اصلاح شده (mg/g)
a_S	ثابت مدل همدمای سیسیس (L/mg)	K_R	ثابت همدمای ردلیج-پترسون (L/g)
a_T	ثابت همدمای توت (L/mg)	K_S	ثابت مدل همدمای سیسیس (L/g)
a_{VH}	ثابت همدمای ون های (mg/g)	K_T	ثابت همدمای توت (mg/g)
A	ثابت همدمای کوبل-کورینگان ($L^n mg^{1-n}/g$)	n	شدت جذب
A_G	ضریب همدمای گائری	n_{FH}	توان مدل همدمای فلوری-هاگینز
A_T	ثابت پیوند تعادلی همدمای تمپکین (L/g)	n_H	ضریب اشتراک هیل برای واکنش پیوندی
b	ثابت همدمای لانگمویر (dm^3/mg)	p	تعداد پارامتر
b_K	ثابت مدل همدمای خان	q_e	مقدار ماده جذب شده در روی ماده جذب کننده در حالت تعادلی (mg/g)
b_T	ثابت همدمای تمپکین	$q_{e,calc}$	غلظت محاسبه شده ماده جذب شونده در حالت تعادل (mg/g)
b_{VH}	ثابت همدمای ون های	$q_{e,meas}$	غلظت اندازه‌گیری شده ماده جذب شونده در حالت تعادل (mg/g)
B	ثابت همدمای کوبل-کورینگان (L/mg^n)	q_s	ظرفیت اشباع نظری همدمای (mg/g)
B_{DR}	ثابت همدمای دوینین-رادوشکوویچ	q_{sH}	حداکثر اشباع جذب همدمای هیل (mg/L)
B_G	ضریب همدمای گائری	Q_0	حداکثر ظرفیت‌های پوشش تک لایه ای (mg/g)
C_e	غلظت تعادلی (mg/L)	r	معکوس توان فاصله از سطح
C_0	غلظت اولیه جذب شونده (mg/L)	r_R	ثابت مدل همدمای رادک-پراوسنیتز
C_s	غلظت اشباع تک‌لایه‌ای جذب شونده (mg/L)	R	ثابت جهانی گاز (8.314J/mol K)
C_{BET}	همدمای جذب سطحی BET نسبت به انرژی واکنش سطح (L/mg)	R^2	ضریب همبستگی
d	فاصله بین لایه ای (m)	R_L	فاکتور تشکیل
D_G	ضریب همدمای گائری	t	ثابت همدمای توت
ε	ثابت همدمای دوینین-رادوشکوویچ	T	دما (K)
E	میانگین انرژی آزاد (kJ/mol)	θ	درجه پوشش سطح
g	توان همدمای ردلیج-پترسون	α	ثابت همدمای هیل-هلسی-فرنکل (Jmr/mole)
ΔG°	تغییر انرژی گیبس (kJ/mol)	β_R	توان مدل همدمای رادک-پراوسنیتز
k	ثابت همدمای مک میلان-تلا (MET)	β_S	توان مدل همدمای سیسیس
K_{ad}	ثابت همدمای دوینین-رادوشکوویچ (mol^2/kJ^2)		
K_D	ثابت هیل		
K_F	ثابت همدمای فروندلیچ (dm^3/g) ⁿ یا (mg/g) وابسته به ظرفیت جذب سطحی		

مدل فلوری - هاگینز^۴: این مدل که به صورت مشروط درجه پوشش سطحی جذب کننده توسط جذب شونده را توصیف می‌کند، می‌تواند امکان و ماهیت لحظه ای جذب سطحی را نشان دهد (هورسفال و اسپیف، ۲۰۰۵). در معادله هاگینز- فلوری، θ درجه پوشش سطح، K_{FH} و n_{FH} به ترتیب ثابت تعادل و توان مدل می‌باشند (جدول ۱). ثابت تعادل مدل برای محاسبه انرژی آزاد گیبس خودبخودی^۵ مربوط به معادله زیر می‌باشد (ویجایاراقاوان و همکاران، ۲۰۰۶):

$$\Delta G^{\circ} = -RT \ln(K_{FH}) \quad (4)$$

مدل هیل^۶: معادله هیل (هیل، ۱۹۱۰) که منشا آن از مدل جذب رقابتی غیرایده‌آل (NICA)^۷ می‌باشد برای توصیف پیوند گونه‌های مختلف در سوبستراهای همگن فرض شده است (کگویال و همکاران، ۱۹۹۴) و مدل جذب سطحی را یک پدیده شراکتی فرض می‌کند، آنچنان که قابلیت پیوندی لیگاند در یک مکان روی ماکرومولکول می‌تواند بر روی مکان‌های پیوندی مختلف روی همان ماکرومولکول تاثیر بگذارد (رینگوت و همکاران، ۲۰۰۷).

مدلهای سه پارامتری

مدل ردلیچ - پترسون^۸: همدهمای ردلیچ - پترسون، یک همدهمای هیبرید است که شامل دو همدهمای لانگمویر و فروندلیچ می‌شود که سه پارامتر را در یک معادله تجربی وارد می‌کند (ردلیچ و پترسون، ۱۹۵۹، پراساد و اسریواستاوا، ۲۰۰۹). مدل وابستگی خطی غلظت را در صورت کسر و یک تابع توانی در منجر کسر دارد (ان‌جی و همکاران، ۲۰۰۲) (جدول ۱) و به دلیل تطبیق- پذیری مدل برای نشان دادن تعادل جذب سطحی در یک بازه گسترده غلظت در سیستم‌های همگن و غیرهمگن

این مدل همیشه برای تفکیک جذب سطحی شیمیائی و فیزیکی یون‌های فلزی (هابسون، ۱۹۶۹) با میانگین انرژی آزاد، E ، در مولکول ماده جذب شونده (برای جداسازی یک مولکول از موقعیتش در فضای جذبی و انتقال آن به بینهایت) می‌تواند به وسیله رابطه زیر محاسبه گردد:

$$E = \left[\frac{1}{\sqrt{2B_{DR}}} \right] \quad (2)$$

که در اینجا B_{DR} به عنوان ثابت همدهما مشخص می‌شود. در این میان، پارامتر ε می‌تواند با رابطه زیر محاسبه شود:

$$\varepsilon = RT \ln \left[1 + \frac{1}{C_e} \right] \quad (3)$$

که R ، T و C_e به ترتیب بیانگر ثابت گازها (۸/۳۱۴ J/molK)، دمای مطلق (K) و غلظت تعادلی جذب شونده (mg/L) می‌باشند. یکی از ویژگی‌های منحصربفرد این مدل وابستگی آن به دما است. زمانی که داده‌های جذب سطحی در دماهای مختلف به عنوان تابعی از لگاریتم مقدار جذب شده در مقابل مجذور پتانسیل انرژی رسم شود، تمامی داده‌های مطلوب بر روی یک منحنی قرار می‌گیرند که با نام منحنی مشخصه^۱ شناخته می‌شود.

مدل تمکین^۲: همدهمای تمکین اولین مدلی بود که قادر به توصیف جذب هیدروژن بر روی الکترودهای پلاتین در محلول‌های اسیدی بود. این همدهما به‌طور واضح روابط جذب شونده و جذب کننده را بیان می‌کند (تمکین و پایژو، ۱۹۴۰). با کنار گذاشتن مقادیر غلظت- های خیلی زیاد و خیلی کم، مدل فرض می‌کند که گرمای جذب سطحی تمامی مولکول‌ها در لایه جذبی به شکل خطی کاهش می‌یابد (آهارونی و اونگاریش، ۱۹۷۷). همانطور که در معادله مربوطه (جدول ۱) دیده می‌شود، این استنتاج را می‌توان به‌وسیله همگنی توزیع انرژی‌های پیوندی شناسایی کرد (با استفاده از انرژی پیوندی بیشینه^۳). مدل تمکین برای پیش‌بینی تعادل فاز گاز بسیار سودمند است (زمانی که آرایش فضایی فشرده با جهت دهی همسان مورد نیاز نباشد) (کیم و همکاران، ۲۰۰۴).

⁴ Flory - Huggins Model

⁵ Spontaneity free Gibbs energy

⁶ Hill Model

⁷ Nonideal Competitive Adsorption

⁸ Redlich - Peterson Model

¹ Characteristic curve

² Temkin model

³ Maximum Binding Energy

سیس، همدمای کوبل - کوریگان (کوبل و کوریگان، ۱۹۵۲) یک معادله سه پارامتری است که شامل مدل‌های همدمای لانگمویر و فروندلیچ بوده و برای بیان داده‌های جذب سطحی می‌باشد (جدول ۱). ثابت‌های همدما، A ، B و n بوسیله نمودار خطی و با بهینه کردن سعی و خطا بدست می‌آیند. هنگامی که $n = 1$ باشد معادله کوبل-کوریگان به معادله لانگمویر تبدیل می‌شود ولی اگر $BC_e^n \ll 1$ باشد معادله کوبل-کوریگان به معادله فروندلیچ ساده می‌شود و در حالتی که $BC_e^n \gg 1$ باشد مقدار جذب شده در واحد وزنی جذب کننده در زمان تعادل مقدار ثابت A/B خواهد بود (ژنگ و همکاران، ۲۰۱۵).

مدل خان^۴: همدمای خان یک مدل تعمیم یافته برای محلول‌های خالص^۵ می‌باشد که a_K و b_K به ترتیب به عنوان ثابت و توان مدل می‌باشند (خان و همکاران، ۱۹۹۷). این مدل نیز می‌تواند به خوبی حداکثر جذب را پیش‌بینی نماید. (خان و همکاران، ۱۹۹۶).

مدل رادک - پراوستنیز^۶: معمولاً این مدل به داده‌های جذب به خوبی برازش می‌یابد و مقادیر RMSE و کای اسکوار معمولاً بالا می‌باشند. توان مدل بوسیله β_R نشان داده می‌شود و a_R و r_R به عنوان ثابت مدل شناخته می‌شوند (ویجایاراقاوان و همکاران، ۲۰۰۶).

مدل گانری^۷: یکی دیگر از انواع همدماهای جذب است که توسط گانری (۱۹۷۰) برای جذب فسفر توسط خاک بکار گرفته شد. در این معادله A_G ، B_G و D_G ضرایب مدل می‌باشند و در آن q_e میزان جذب شونده در واحد جذب کننده و C_e غلظت تعادلی است. همچنین مقدار $1/B_G$ به عنوان حداکثر مقدار جذب شناخته می‌شود (گانری، ۱۹۷۰).

مدل فروندلیچ اصلاح شده^۸: معمولاً مدل فروندلیچ به داده‌های جذب در غلظت‌های تعادلی پائین

مورد استفاده قرار می‌گیرد (گیمرت و همکاران، ۲۰۰۸). به طور معمول، روش کمینه سازی در حل معادله با استفاده از بیشینه کردن ضریب همبستگی مابین داده‌های منتج از آزمایش و پیش‌بینی‌های مدل نظری به کمک نرم افزارهای کمکی در Excel مورد توافق قرار گرفته است (ونگ و همکاران، ۲۰۰۴). به عنوان محدودیت، این مدل در غلظت‌های بالا به سمت تبدیل شدن به مدل همدمای فروندلیچ می‌رود (مقدار عددی β به سمت صفر میل می‌کند) و در غلظت‌های پایین به سمت شرایط مدل لانگمویر سوق می‌یابد (مقدار عددی β به سمت یک میل می‌کند) (جوسنز و همکاران، ۱۹۷۸).

مدل سیس^۱: همدمای سیس (سیس، ۱۹۴۸) ترکیبی از دو مدل لانگمویر و فروندلیچ می‌باشد که برای پیش‌بینی سیستم‌های جذب سطحی غیرهمگن بکار می‌رود (گوناری و همکاران، ۲۰۰۷) و محدودیت مربوط به مدل فروندلیچ را مرتفع می‌سازد. این مدل در غلظت‌های کم ماده جذب شونده به همدمای فروندلیچ تبدیل می‌شود، در حالی که در غلظت‌های زیاد ویژگی ظرفیت جذب سطحی تک لایه همدمای لانگمویر را پیش‌بینی می‌کند. همانند سایر معادلات، پارامترهای معادله سیس نیز به طور مستقیم از شرایط آزمایش مانند pH، دما و غلظت پیروی می‌کنند (پرز-مارین و همکاران، ۲۰۰۷).

مدل توث^۲: مدل همدمای توث (توٹ، ۱۹۷۱) مدل تجربی دیگری است که برای بهبود برازش همدمای لانگمویر به داده‌ها تغییر یافته و مناسب توصیف سیستم‌های جذب سطحی غیرهمگن می‌باشد که در شرایط مرزی با غلظت کم و زیاد نتایج رضایت بخشی ارائه می‌دهد (ویجایاراقاوان و همکاران، ۲۰۰۶). همبستگی این مدل مستلزم توزیع انرژی شبه گاوسی نامتقارن می‌باشد و بایستی بسیاری از مکان‌ها دارای انرژی جذب کمتر از بیشینه و یا متوسط باشند (هو و همکاران ۲۰۰۲) (جدول ۱). ۱- ۲- ۴- ۱ مدل کوبل - کوریگان^۳: مانند مدل سیس،

⁴ Khan Model
⁵ Pure Solutions
⁶ Radke - Prausnitz Model
⁷ Gunary Model
⁸ Modified Freundlich Model

¹ Sips Model
² Toth Model
³ Koble - Corrigan Model

۱/۵۰ توضیح می‌دهد. (جدول ۱) در $C_{BET} \geq 1$ از یک معادله به شکل زیر ساده می‌شود:

$$q_e = \frac{q_s}{1 - (C_e/C_s)} \quad (5)$$

همدمای مک میلان - تلمر (MET)^۳ (مک میلان

و تلمر، ۱۹۵۱) مدل جذب سطحی است که از وارد کردن تأثیرات کشش سطحی در همدمای BET بدست آمده است (جدول ۱) زمانیکه C_s/C_e به سمت یک میل می‌کند، بخش لگاریتمی می‌تواند به شکل زیر تبدیل شود:

$$q_e = q_s \left(\frac{k}{(C_s/C_e)} \right)^{1/3} \quad (6)$$

به عنوان یادآوری، این همدمای تجربی در فشار نسبی بیش از ۰/۸ به همدماهای FHH و MET برازش مناسبی می‌یابد، در حالیکه در فشار نسبی کمتر از ۰/۳۵ به معادله BET برازش می‌یابد. در این میان همدمای فرانکل-هلسلی-هیل (FHH)^۴ (هیل، ۱۹۵۲)، معادله جذب چندلایه چندلایه دیگری است که از مفهوم انرژی پتانسیل استخراج شده است (جدول ۱).

مطالعات مدل‌های همدما در ایران

همدمای فروندلیچ در ایران به همراه مدل لانگ-مویر به ویژه لانگ‌مویر دو مکانی بیشترین کاربرد را در تحقیقات علوم خاک داشته است. مطالعات همدماها برازش آنها در ایران عمدتاً به منظور اهداف زیر انجام گرفته است:

الف) جذب و واجذب عناصر غذایی با هدف بررسی رفتار و سرنوشت کودها در خاک‌ها (اسلامی‌خواه و همکاران، ۱۳۹۴؛ بگوند و همکاران، ۱۳۹۴ و شهبازی و داوودی، ۱۳۹۱)،

ب) بررسی واکنش‌ها و رفتارهای جذبی فلزات سنگین در تحقیقات آلاینده‌های محیط زیست (امینی و همکاران، ۱۳۹۴ و بختیاری و عباسلو، ۱۳۹۴)،

ج) بررسی زمان ماندگاری و مقدار جذب و واجذب سموم و کودها (ریگی و فرحبخش، ۱۳۹۴ الف و ب) و

انطباق خوبی ندارد. دو دلیل عمده این موضوع یکی تبدیل لگاریتمی داده‌هاست که وزن زیادی را به داده‌های مربوط به غلظت‌های کم می‌دهد و این وزن زیادتر ممکن است فراتر از آن باشد که دقت داده‌ها اجازه می‌دهد. علت دیگر عدم احتساب عنصر جذب شونده از قبل موجود در سطح جاذب است که ممکن است چنین حالتی را به وجود آورد (ریحانی‌تبار و همکاران، ۲۰۱۰). راتکووسکی (۱۹۸۶) روش زیر را به منظور برآورد ثابت‌های مدل اصلاح شده فروندلیچ مورد استفاده قرار داد. ایشان ابتدا ثابت‌های K و $1/n$ مدل فروندلیچ را از طریق رگرسیون غیرخطی (روش حداقل مربعات گوس - نیوتن) برآورد کرد. این مقادیر به همراه فرض $q_0=C$ به عنوان برآوردهای اولیه برای به دست آوردن ثابت‌های معادله اصلاح شده فروندلیچ از طریق رگرسیون غیرخطی مورد استفاده قرار گرفت. البته بارو (۱۹۷۸) معتقد بود که در تفسیر مقادیر ثابت‌های بدست آمده از معادله فروندلیچ اصلاح شده باید احتیاط نمود. زیرا در بسیاری از مواقع برآورد q با این روش غیرواقعی است. البته در روش راتکووسکی (۱۹۸۶) با تفسیر مقادیر اولیه q_0 در مقادیر نهایی q_0 برآورد شده تغییری حاصل نمی‌شود و شاید دلیل راتکووسکی (۱۹۸۶) برای پیشنهاد q_0 برابر صفر همین بوده است (ریحانی‌تبار و همکاران، ۱۳۹۱)

مدل ون‌های! این مدل برای توصیف مقادیر

جذب در حالت تعادل با مجذور غلظت تعادلی ماده جذب شونده در محلول به صورت خطی به کار می‌رود (حسینی و همکاران، ۱۳۸۹).

مدل‌های جذب فیزیکی چند لایه

همدمای بروانوتر-امت-تلمر (BET)^۲ (۱۹۳۸)

یک مدل نظری است که در سیستم‌های تعادل گاز - جامد استفاده زیادی دارد. این مدل طوری طراحی شده است که سیستم‌های جذب چند لایه را با دامنه فشار نسبی ۰/۰۵ تا ۰/۳۰ با فشار نسبی پوشش تک لایه ای مابین ۰/۰۵ تا

³ MacMillan-Teller (MET)

⁴ Frenkel-Halsey-Hill (FHH)

¹ Van Huay Model

² Brunauer-Emmett-Teller (BET)

حداکثر جذب با ویژگی خاک از قبیل مقدار رس، کربنات کلسیم معادل و غلظت فسفر بومی خاک همبستگی مثبت و با ظرفیت تبادل کاتیونی همبستگی منفی داشت. قرائی و همکاران (۲۰۰۲) با تحقیق بر روی جذب سطحی سرب در خاک‌های قلیائی استان فارس با درصد متفاوت کربنات کلسیم نشان دادند که رابطه معنی‌داری بین ضریب معادل فروندلیچ و ویژگی‌های خاک مانند رس و کربنات کلسیم معادل و ماده آلی وجود دارد. رابطه این ضریب با ماده آلی به صورت منفی بود. همچنین در این تحقیق دیده شد که پارامتر حداکثر ظرفیت جذب همدمای لانگمویر نیز با کربنات کلسیم معادل و ماده آلی رابطه معنی‌داری دارد. در تحقیقی برای تعیین شاخص‌های بافری با استفاده از همدماهای جذب سطحی، شیروانی و شریعتمداری (۱۳۸۱) مشاهده کردند که داده‌های جذب سطحی فسفر در شش خاک از هشت خاک به همدماهای لانگمویر، فروندلیچ، تمکین و ون‌های برازش خوبی دارند و درصد رس مهم‌ترین عامل در شاخص بافری می‌باشد و همچنین پارامترهای همدماهای جذبی با درصد رس و کربنات کلسیم معادل و ظرفیت کاتیونی رابطه معنی‌داری دارند. در تحقیقی بر روی جذب و واجذب آترازین در خاک تحت کشت ذرت در استان فارس، دهقانی و همکاران (۲۰۰۵) گزارش کردند که در حالت جذب، همدماهای فروندلیچ، لانگمویر و تمکین به ترتیب بیشترین برازش را به داده‌های جذبی داشتند در حالیکه این ترتیب برای داده‌های واجذب شامل تمکین و فروندلیچ می‌شد که دلیل آن به ماهیت واکنش‌ها برمی‌گشت.

در مطالعه جذب فسفر که توسط صمدی (۲۰۰۶) در ۳۶ نمونه خاک آهکی استان آذربایجان غربی انجام گرفت، پارامترهای جذب فسفر (حداکثر مقدار جذب فسفر و ظرفیت بافری فسفر) رابطه معنی‌داری با مقدار رس داشتند و مقدار کربنات کلسیم کل و فعال در درجه اهمیت کمتری قرار گرفتند. جلالی و محرمی (۲۰۰۷) مشاهده کردند که نوع همدمای با دخالت جذب رقابتی مابین یون‌های مختلف تغییر می‌یابد. آنان گزارش

د) تحقیقات شوری خاک و تبادلات کاتیونی (باهمت و فرحبخش، ۱۳۹۴؛ شامحمدی و اصفهانی، ۱۳۹۱ و مقبلی و همکاران، ۱۳۹۳).

به غیر از دو همدمای فروندلیچ و لانگمویر که در اکثر تحقیقات از آنها استفاده شده است، سایر همدماهای مانند تمکین، گانری، دابینین- رادوشکوویچ و چند مدل دیگر کمتر برای برازش به داده‌های جذب و واجذبی به کار گرفته شده‌اند. همچنین در ایران غالباً توجه به رابطه بین پارامترهای همدماهای و ویژگی‌های خاک معطوف شده است که به چند نمونه از تحقیقات نیز در ذیل اشاره می‌شود.

قنبری و همکاران (۱۳۷۶) در ده خاک آهکی استان فارس گزارش کردند که همدمای لانگمویر و فروندلیچ بهترین برازش را به داده‌های جذب فسفر داشتند و دو مکان جذبی با میل ترکیبی متفاوت در جذب فسفر دیده شد و همچنین حداکثر جذب همدمای لانگمویر با pH، مقدار رس و ظرفیت تبادل کاتیونی خاک همبستگی مثبت و با مقدار کربنات کلسیم رابطه منفی داشت. برای یافتن رابطه بین جذب Mn و ویژگی‌های خاک‌های آهکی، کریمیان و غلامعلیزاده (۱۹۹۸) مشاهده کردند که همدمای فروندلیچ و لانگمویر دو مکانی بهترین برازش را به داده‌ها دارند و رابطه معنی‌داری بین پارامترهای همدماهای با pH، ظرفیت تبادل کاتیونی و کربنات کلسیم معادل خاک دیده شد. کریمیان و معاف پوریان (۱۹۹۹) جذب Zn در ۲۴ نمونه خاک آهکی را بررسی و نشان دادند که همدماهای لانگمویر و فروندلیچ برازش خوبی به داده‌ها دارند و پارامترهای همدماهای وابسته به ویژگی‌های خاک می‌باشند. مفتون و همکاران (۱۳۷۹) برای بررسی جذب Zn در هشت خاک آهکی استان فارس، مشاهده کردند که همدمای فروندلیچ خطی شده و لانگمویر دو مکانی برازش بهتری به داده‌ها دارند و برازش بهتر به لانگمویر دو مکانی به دلیل وجود دو بخش جذبی می‌باشد. در بخش اول مکان‌های جذبی انرژی پیوندی بیشتر دارند و در بخش دوم ظرفیت جذبی بالاتر می‌باشد که

مقایسه چهار مدل همدمای فروندلیچ، لانگمویر، تمکین و گانری نشان داد که بر اساس R^2 بالا و مقدار خطای استاندارد کمتر، همدماهای فروندلیچ، لانگمویر و گانری برازش بهتری به داده‌ها دارند. نتایج نشان داد که ثابت‌های همدماها علاوه بر ویژگی‌های یاد شده قبلی از قبیل ظرفیت تبادل کاتیونی، مقدار رس، و کربنات کلسیم معادل به pH خاک‌ها نیز وابستگی معنی‌داری دارند. با برازش داده‌های جذبی Zn به شش همدمای متفاوت در ۲۰ خاک آهکی توسط ریحانی تبار و همکاران (۲۰۱۰) گزارش شد که همدمای فروندلیچ بر خلاف همدمای تمکین قادر به توصیف تغییرات در غلظت‌های پایین نیست و همدمای تمکین نیز فقط در غلظت‌های کم برازش مناسب به داده‌ها نشان می‌دهد. همچنین گزارش شد که همدمای لانگمویر دومکانی نسبت به تک مکانی بهتر قادر به توصیف تغییرات می‌باشد. در مطالعه اسفندبد و همکاران (۲۰۱۱)، برترین همدماها در توصیف جذب کادمیوم در خاک‌های اسیدی، خنثی و بازی استان گیلان به ترتیب لانگمویر، فروندلیچ و ردلیچ-پترسون معرفی گردید. در این تحقیق گزارش شد که پارامترهای همدماها با خصوصیات خاک از قبیل pH، ظرفیت تبادل کاتیونی، کربنات کلسیم معادل همبستگی دارند. پارامترهای همدمای ردلیچ - پترسون فقط با pH رابطه معنی‌داری داشتند.

محمودی و همکاران (۱۳۹۰) در بررسی جذب علف کش بتوکاربنات در دو نوع خاک استان مازندران دریافتند که مدل فروندلیچ در جذب و واجذب این علف کش اطلاعات خوبی به دست می‌دهد. در این تحقیق مشاهده شد که با تغییر در مقدار موادآلی خاک قدرت برازش مدل فروندلیچ به داده‌ها تغییر می‌کند و مقدار رها سازی تیوبنکارب از خاک‌ها بسیار کم و پسماند شدیدی بین منحنی‌های جذب سطحی و واجذب وجود داشت. همدماهای فروندلیچ، لانگمویر و خطی توسط معتمدی و همکاران (۱۳۹۰) برای مقایسه جذب سرب و کادمیوم در تعدادی از خاک‌های استان اصفهان نیز با یکدیگر مقایسه شدند که این تحقیق نشان داد همدماهای جذب فروندلیچ

کردند که در ده خاک آهکی غرب ایران جذب رقابتی کادمیوم، مس، نیکل، روی و منگنز از همدمای لانگمویر پیروی می‌کند و تمامی خاک‌ها بیشترین ظرفیت جذبی را برای مس نشان دادند. در تمامی این خاک‌ها مس، روی و نیکل بر خلاف کادمیوم و منگنز قویا جذب شده بودند.

حسینی و همکاران (۱۳۸۹) خصوصیات جذب فسفر در پنج خاک استان خوزستان را بررسی کردند و مشاهده نمودند که همدمای خطی نسبت به سایر مدل‌ها بهتر است و همچنین همدماهای ون‌های و فروندلیچ نسبت به لانگمویر تک مکانی و دو مکانی ضرایب همبستگی بیشتری با داده‌ها دارند. در نمونه‌ای از تحقیقات همدمای بر ویژگی‌های زیستی خاک، فیروزی و همکاران (۱۳۸۹) جذب و واجذب باکتری اشریشیاکلی توسط ۶۰ نوع خاک آهکی را بررسی و نتایج نشان داد که مدل همدمای جذب خطی نسبت به مدل‌های فروندلیچ و لانگمویر توانایی بهتری در پیش‌بینی جذب دارد. تحقیقی در مورد جذب مس در خاک‌های آهکی استان همدان توسط حسین پور و دندان‌مزد (۲۰۱۰) انجام گردید که نشان داد خاک‌های آهکی ظرفیت بالایی برای جذب مس دارند. همچنین مدل همدمای دوبینین رادوشکوویچ بهتر از مدل فروندلیچ به داده‌ها برازش یافت. در این تحقیق همچنین مشخص شد که پارامترهای ترمودینامیکی جذب به مقدار ظرفیت تبادل کاتیونی و مقدار کربنات کلسیم معادل وابسته می‌باشند.

پنج همدمای متفاوت در جذب نیکل در ۲۰ خاک آهکی توسط ادهمی و همکاران (۲۰۱۰) مقایسه شده و رابطه آنها با ویژگی‌های خاک بررسی شد. نتایج نشان داد که همدمای لانگمویر، فروندلیچ و ردلیچ - پترسون نسبت به همدماهای تمکین و دوبینین - رادوشکوویچ بهتر به داده‌ها برازش می‌یابند و بسته به ماهیت خاک، برخی ویژگی‌های خاک‌ها با پارامترهای همدماها رابطه معنی‌داری داشتند.

مقایسه خاک‌های آهکی و اسیدی توسط صفرزاده و همکاران (۲۰۱۰) برای جذب کادمیوم و

مناسبتی دارند. در این تحقیق دیده شد که با افزایش اسید مقدار نیاز استاندارد فسفر به میزان ۵۷ درصد نسبت به شاهد کاهش می‌یابد. صمدی و سپهر (۱۳۹۲) در خاک‌های آذربایجان غربی گزارش کردند که داده‌های جذب سطحی فسفر برای تعیین غلظت بهینه فسفر محلول تعادلی با مدل‌های فروندلیچ و لانگمویر مطابقت خوبی دارند. آنان گزارش کردند که علاوه بر رابطه معنی‌دار بین درصد رس و ضریب معادله فروندلیچ، غلظت مناسب فسفر محلول برای رسیدن به حدکثر عملکرد گندم 0.4 میلی‌گرم بر لیتر می‌باشد. نتایج آزمایش محمدی و همکاران (۱۳۹۲) بر روی رسوبات رودخانه کارون در استان سمنان نشان داد که جذب کادمیوم می‌تواند به وسیله معادلات فروندلیچ و لانگمویر توصیف گردد و این در حالی بود که بین برخی پارامترهای معادلات و ماده آلی و مقدار رس همبستگی معنی‌داری وجود داشت. جهت حذف آلودگی سرب از محلول‌های آبی، رفیعی و همکارانش (۱۳۹۲) از دو نوع اصلاح‌کننده با سورفکتانت کاتیونی استفاده کردند که با مقایسه دو نوع همدمای فروندلیچ و لانگمویر، نتایج حاکی از برآزش بهتر داده‌ها به همدمای فروندلیچ بود.

سپهر و زبردست (۱۳۹۲) در مقایسه‌ای بین سه مدل همدمای تمکین، فروندلیچ و لانگمویر در رفتار جذبی فسفر تحت تاثیر اسید هومیک در یک خاک آهکی نشان دادند که داده‌ها با همدمای لانگمویر برآزش بهتری نسبت به دو مدل دیگر دارند و همچنین انرژی جذب لانگمویر، فاکتور ظرفیت و شدت جذب فروندلیچ و ضریب تمکین با افزایش مقدار اسید هومیک کاهش می‌یابند. شرفیافی و شهبازی (۱۳۹۳) مشاهده کردند که به‌رغم برآزش بهتر داده‌های جذب سطحی کادمیوم در خاک‌های آهکی به همدمای فروندلیچ و لانگمویر نسبت به همدمای تمکین، ضرایب مدل‌های لانگمویر و فروندلیچ با کربنات کلسیم معادل هیچ رابطه معنی‌داری ندارند. در بررسی که توسط معتمدی و همکاران (۱۳۹۳) انجام گرفت دیده شد که مدل فروندلیچ بهتر از لانگمویر

و خطی در جذب سرب و همدمای فروندلیچ و لانگمویر و خطی در جذب کادمیوم قادر به توصیف تغییرات بودند. همدمای فروندلیچ برای هر دو عنصر دارای بیشترین ضریب همبستگی با داده‌ها بود. در این تحقیق نیز وابستگی پارامترهای جذبی با ویژگی‌های شیمیائی و فیزیکی خاک دیده شد. جلیلی و احمدی‌محمد (۲۰۱۲) در همین راستا جذب Zn در حضور یون‌های متداول خاک‌های آهکی غرب ایران را بررسی کردند و نتایج آنان نیز حاکی از برآزش بهتر مدل‌های لانگمویر و فروندلیچ به داده‌ها بود. در تحقیق ریحانی تبار (۱۳۹۱) در خاک‌های آهکی دشت قزوین و استان تهران مقدار پارامترهای همدمای فروندلیچ و لانگمویر دو مکانی در قبل و بعد از حذف کربنات‌ها محاسبه و مشاهده شد که با حذف کربنات‌ها پارامترهای فروندلیچ و لانگمویر به شدت تغییر معنی‌داری می‌یابند که نشان‌دهنده همبستگی مابین این پارامترها و کربنات‌های خاک بود. در تحقیقی برای حذف منگنز از محیط آبی به وسیله زئولیت کلینوپتیولایت، شامحمدی و اصفهانی (۱۳۹۱) با مقایسه چهار مدل همدمای فروندلیچ، لانگمویر، ردلیچ - پترسون و سیس به این نتیجه رسیدند که مدل سیس می‌تواند داده‌های سیستم‌های تک عنصری و ترکیبی را بهتر توصیف کند. البته مدل‌های همدمای در محلول‌های تک عنصری بهتر از محیط‌های ترکیبی قادر به توصیف تغییر داده‌ها می‌باشند.

در ارزیابی نیاز فسفر گندم در ۳۰۰ نوع از خاک‌های آهکی ایران که توسط شهبازی و داوودی (۱۳۹۱) انجام گرفت مشخص شد که نیاز استاندارد فسفر در غلظت تعادلی 0.3 میلی‌گرم در لیتر دامنه‌ای بین ۱۹ تا ۱۸۵ میلی‌گرم در کیلوگرم خاک می‌باشد. در این مطالعه همدمای جذبی به معادلات فروندلیچ و ون‌های برآزش مناسبی نشان دادند. مرادی و همکاران (۱۳۹۱) نشان دادند که اسید اگزالیک و اسید سیتریک مقدار جذب فسفر در پنج خاک آهکی آذربایجان غربی را کاهش می‌دهند و داده‌های جذبی به مدل‌های فروندلیچ و خطی برآزش

جذب کادمیوم از محلول‌های آبی توسط نانورس‌ها را توصیف می‌کند.

در گزارشی مقدار جذب بور در یک خاک شهرستان جیرفت با غلظت سدیم متفاوت (SAR های مختلف) توسط مقبلی و همکاران (۱۳۹۳) بررسی و مشاهده گردید که مدل لانگمویر نسبت به فروندلیچ و فروندلیچ خطی‌شده بهتر جواب می‌دهد. همچنین این آزمایش نشان داد که در قدرت یونی ثابت با تغییرات مقدار SAR پارامترهای معادلات جذبی نیز تغییر می‌یابد. در تحقیقی که در مورد شرایط آزمایشی موثر در پارامترهای جذبی توسط رمضان زاده و همکاران (۱۳۹۳) انجام شد، دیده شد که با کاهش عددی نسبت خاک به محلول (از ۲/۵: ۱: معادل ۰/۴ تا نسبت ۱:۵۰: معادل ۰/۰۲) حداکثر جذب در همدمای لانگمویر افزایش و ثابت انرژی جذب آن کاهش می‌یابد. داده‌های آزمایش سواری و همکاران (۱۳۹۴) در بررسی کارایی حذف فسفات توسط نانو اکسید سیلیسیم در آب‌های آلوده بیشترین تطابق را به همدمای فروندلیچ داشتند.

همچنین داده‌ها، کارایی مناسب نانو ذرات اکسید سیلیسیم را به عنوان جاذب در حذف فسفات نشان دادند. ذاکری و همکاران (۱۳۹۴) نشان دادند که نتایج جذب کادمیوم توسط سرباره زغال سنگ اصلاح شده با سود یک و دو نرمال از معادلات فروندلیچ و لانگمویر تبعیت می‌کند. نتایج بررسی ریگی و فرحبخش (۱۳۹۴ الف) در هشت خاک از مناطق استان‌های البرز، قزوین، خراسان رضوی و کرمان بر رفتار جذبی علف‌کش متری بیوزین نشان داد که مقادیر جذبی همبستگی مثبت با مقدار ماده آلی خاک دارند و داده‌های جذبی از همدمای فروندلیچ پیروی می‌کنند. آنان (ریگی و فرحبخش، ۱۳۹۴ ب) همچنین در تحقیقی دیگر نشان دادند که جذب ماده آلی حل شده در خاک‌ها از همدمای فروندلیچ پیروی می‌کند که این ماده آلی نیز بر روی جذب علف‌کش متری بیوزین تاثیر دارد. در بررسی حذف کادمیوم توسط لیکا، بختیاری و عباسلو (۱۳۹۴) نشان دادند که همدمای فروندلیچ قادر

به توصیف تغییرات مقدار جذبی کادمیوم می‌باشد. در بررسی حذف فسفات از آب‌های آلوده با استفاده از نانو ذرات اکسید نیکل توسط میری و همکاران (۱۳۹۴) همدمای لانگمویر تطابق قابل قبولی به داده‌ها داشت و حداکثر ظرفیت جذب فسفات ۷/۴۹ میلی‌گرم بر گرم جاذب بدست آمد. ملاعلی عباسیان (۱۳۹۴) با مطالعه جذب سه عنصر روی، نیکل و کادمیوم در خاک کلاردشت نشان داد که معادله فروندلیچ بهتر از همدمای لانگمویر به داده‌ها برازش می‌یابد. داده‌های این آزمایش حاکی از جذب بیشتر کادمیوم نسبت به روی و نیکل در pH برابر پنج بود. مطالعه مهدوی و عبدلی (۱۳۹۴) نیز نشان داد که حذف فسفات از آب‌های آلوده توسط نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم از معادله فروندلیچ پیروی می‌کند. آنان نشان دادند که بین نانو ذرات ساده و اصلاح شده با اسید هیومیک تفاوت آشکاری از نظر مقدار و شرایط جذب وجود دارد. لطفی و همکاران (۱۳۹۴) در بررسی جذب تتراسایکلین بر مونت موریلونایت در حضور ماده آلی نشان دادند که مدل فروندلیچ بهتر از لانگمویر به داده‌ها برازش می‌یابد و حداکثر جذب تتراسایکلین در تیمارهای شاهد، اسید فولویک و اسید هیومیک با هم متفاوت می‌باشد. مطالعه مولودی و همکاران (۱۳۹۴) در حذف نیترات با استفاده از نانو ذره اکسید منیزیم نشان داد که هر چه درصد نانو ذره و زمان تماس افزایش یابد مقدار حذف نیترات از خاک نیز افزایش می‌یابد. با استفاده از همدمای دوینین-رادوشکویچ، باهمت و فرحبخش (۱۳۹۴) نشان دادند که جذب سطحی فلوراید بر کائولینایت می‌تواند از طریق تبادل لیگاندی F⁻ با OH⁻ باشد و این همدما قادر است مقدار جذب را در دماهای مختلف به خوبی پیش‌بینی کند. قاسمی و همکاران (۱۳۹۴) نیز گزارش کردند که در حضور اسید فولویک جذب سطحی سرب بر روی خاک آهکی به صورت معنی‌داری افزایش می‌یابد که همدمای فروندلیچ در حضور و یا عدم حضور ماده آلی قادر به برازش مناسب به داده‌ها می‌باشد. بررسی جذب

آزمون کای-اسکووار غیر خطی و مجموع خطاهای نرمال شده (جدول ۲) به شدت مورد توجه قرار گرفته است (کومار و همکاران، ۲۰۰۸). همزمان با پیشرفت تکنولوژی کامپیوتر در دهه ۱۹۸۰، پیشرفت در مدل سازی غیرخطی همدا تسهیل شده و جهش یافته است (بولینگوتز و همکاران، ۲۰۰۸). بر خلاف مدل های خطی شده، رگرسیون غیرخطی همیشه با دخالت در کمینه کردن توزیع خطا (بین داده های تجربی و پیش بینی شده) بر اساس معیارهای همگرایی آن می باشد (کومار و همکاران، ۲۰۰۸). در ذیل به برخی از این توابع اشاره می گردد:

مجموع مربعات خطا (SSE): با وجود اینکه SSE تابع خطایی است که بسیار از آن استفاده می شود (کومار و سیوانسان، ۲۰۰۶a)، در حد بیشینه دامنه غلظت فاز مایع، اندازه و مربعات خطاها میل به افزایش داشته و برازش بهتری را برای پارامترهای همدا به نمایش می-گذارد (مین و همکاران، ۲۰۰۷a) (جدول ۲).

تابع خطای جزئی ترکیبی (HYBRID): این تابع خطای توسعه یافته برای بهبود برازش SSE در غلظت های کم می باشد. بدینوسیله، هر مقدار SSE بوسیله غلظت آزمایشگاهی فاز جامد به مقسوم علیه درجه آزادی (تعداد نقاط داده منهای تعداد پارامتر در معادله همدا) تقسیم می شود (ان جی و همکاران، ۲۰۰۲) (جدول ۲).

میانگین خطای نسبی (ARE): مدل ARE که تمایل به کم یا بیش برآورد داده های آزمایشگاهی را مشخص می کند، در به حداقل رساندن توزیع خطای جزئی در کل دامنه غلظت مورد مطالعه تلاش می کند (کاپور و یانگ، ۱۹۸۹).

درصد انحراف معیار مارکوارد: تابع خطای MPSD (مارکوارد، ۱۹۶۳) قبلاً توسط محققان در مطالعات همدا به کار گرفته شده است (وونگ و همکاران، ۲۰۰۴، ان جی و همکاران، ۲۰۰۳، مال و

سطحی مولیدن در شش خاک اسیدی استان گیلان و مقایسه همداهای خطی لانگمویر، فروندلیچ و تمکین توسط اسلامی خواه و همکاران (۱۳۹۴) نشان داد که همداهای فروندلیچ برازش بهتری به داده ها دارد. در حذف نیکل از محلول های آبی با لیکا، بختیاری و عباسلو (۱۳۹۴) به این نتیجه رسیدند که معادلات لانگمویر و فروندلیچ برازش بهتری به داده ها دارند. در مطالعه حذف کادمیوم و مس از خاک، امینی و همکاران (۱۳۹۴) نشان دادند که مقادیر جذبی این دو عنصر با نانو ذره اکسید نیکل از همداهای فروندلیچ پیروی می کند. بگونه و همکاران (۱۳۹۴) در بررسی وضعیت فسفر در خاک های آهکی شهرستان ملایر که تحت کشت انگور بود، از معادلات فروندلیچ و خطی استفاده کردند. نتایج آنان حاکی از K_F و جذب بزرگتری نسبت به جذب بود. صفاری و همکاران (۱۳۹۴) همداهای فروندلیچ، تمکین، لانگمویر، گانری و ادی-هوفستی را در جذب سطحی کروم در یک خاک آهکی در حضور بهسازهای آلی و معدنی مقایسه کردند و مشاهده نمودند که در همه بهسازها در خاک های تیمار شده نسبت K_d و b افزایش می یابد که این افزایش در مقادیر ثابت های همداهای لانگمویر مشهود بود.

توابع خطا

در دهه های اخیر، رگرسیون خطی یکی از ابزار موفق در توصیف بهترین معادلات برازش یافته جهت کمی کردن توزیع ماده جذب شونده (کومار، ۲۰۰۶)، تجزیه ریاضی سیستم های جذب سطحی (لاتای و همکاران، ۲۰۰۸) و تحقیق در مورد سازگاری و فرضیات نظری مدل همدا (بولینگوتز و همکاران، ۲۰۰۸) بوده است. به علت انحراف ذاتی منتج از تغییرات، چندین تابع خطای ریاضی دیگر (مجموع مربعات خطا، تابع خطای جزئی ترکیبی، مجموع قدر مطلق خطاها، میانگین خطای نسبی، درصد انحراف معیار مارکوارد، ضریب تبیین، ضریب همبستگی اسپیرمن، انحراف معیار خطاهای نسبی،

¹ Sum Square Error

² Hybrid fractional error function (HYBRID)

³ Average relative error (ARE)

⁴ Marquardt's percent standard deviation (MPSD)

همکاران، ۲۰۰۵a، مال و همکاران، ۲۰۰۵b) (جدول ۲). بر اساس میانگین هندسی اصلاح شده می‌باشد (سیدل و گلپین، ۱۹۸۸).

جدول ۲- لیست توابع خطا

نام	علامت اختصاری	تعریف/معادله	منبع
مجموع مربعات خطا	SSE	$\sum_{i=1}^n (q_{e,calc} - q_{e,meas})_i^2$	۲۰۰۶ کومار و سیوانسان
تابع خطای جزئی ترکیبی	HYBRID	$\frac{100}{n-p} \sum_{i=1}^n \left \frac{q_{e,meas} - q_{e,calc}}{q_{e,meas}} \right _i$	ان جی و همکاران، ۲۰۰۲
میانگین خطای نسبی	ARE	$\frac{100}{n} \sum_{i=1}^n \left \frac{q_{e,meas} - q_{e,calc}}{q_{e,meas}} \right _i$	کاپور و یانگ، ۱۹۸۹
مجموع قدر مطلق خطاها	EABS	$\sum_{i=1}^n q_{e,meas} - q_{e,calc} _i$	ان جی و همکاران، ۲۰۰۳
درصد انحراف معیار مارکوارد	MPSD	$100 \sqrt{\frac{1}{n-p} \sum_{i=1}^n \left(\frac{q_{e,meas} - q_{e,calc}}{q_{e,meas}} \right)_i^2}$	مارکوارد، ۱۹۶۳
ضریب تبیین	R ²	$\frac{(q_{e,meas} - \overline{q_{e,calc}})^2}{\sum (q_{e,meas} - \overline{q_{e,calc}})^2 + (q_{e,meas} - q_{e,calc})^2}$	بولینگوتز و همکاران، ۲۰۰۸
ضریب همبستگی اسپیرمن	r _s	$1 - \frac{6 \sum_{i=1}^n (q_{e,meas} - q_{e,calc})_i^2}{n(n-1)^2}$	بولینگوتز و همکاران، ۲۰۰۸
انحراف معیار خطاهای نسبی	SRE	$\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (q_{e,meas} - q_{e,calc})_i - ARE _i^2}{n-1}}$	بولینگوتز و همکاران، ۲۰۰۸
آزمون کای-اسکووار غیرخطی	X ²	$\sum_{i=1}^n \left \frac{(q_{e,calc} - q_{e,meas})^2}{q_{e,meas}} \right _i$	بولینگوتز و همکاران، ۲۰۰۸
مجموع خطاهای نرمال شده	SNE	-	کاراداغ و همکاران، ۲۰۰۷

مستقل اندازه گیری شده‌اند، بین صفر تا ۱ تغییر می‌کند (کومار و همکاران، ۲۰۰۶b).

تست کای-اسکووار غیرخطی (X²): آزمون کای-اسکووار غیرخطی یک ابزار آماری لازم برای برآورد بهترین برازش در سیستم‌های جذب سطحی می‌باشد که با مقایسه مجموع مربعات اختلاف بین داده‌های آزمایشگاهی و محاسبه شده به دست می‌آید که هر اختلاف X² تقسیم بر مقادیر مربوطه می‌شود (که از مدل

ضریب تبیین، ضریب همبستگی اسپیرمن^۱ و انحراف معیار خطاهای نسبی: ضریب تبیین، که نشان دهنده درصد تغییرپذیری در متغیر وابسته می‌باشد، برای آنالیز درجه برازش مدل‌های همدما و سینتیک به داده‌های آزمایشگاهی به کار گرفته شده است (کاراداغ و همکاران، ۲۰۰۷) (جدول ۲). مقدار این پارامتر زمانی که ضریب اسپیرمن و انحراف معیار از خطای نسبی برای بهبود همبستگی کلی و پخشیدگی خطاهای نسبیشان به طور

² Nonlinear chi-square test (X²)

¹ Spearman's correlation coefficient

بارها برای به دست آوردن کیفیت برازشها و عملکرد جذب سطحی به کار گرفته شده است (کوندو و گوپتا، ۲۰۰۶)، در درجه اول به علت مفید بودن آن در انواع داده‌های جذب سطحی (ریواس و همکاران، ۲۰۰۶) و در درجه بعدی نیز به دلیل جذابیت در سادگی معادلات آن (ایوب و گوپتا، ۲۰۰۸). با اینحال، در طول چند سال گذشته، علاقه زیادی در به کارگیری مدل‌های بهینه شده غیرخطی به وجود آمده است (پراساد و اسریواستوا، ۲۰۰۹). تعدادی از تحقیقات در بررسی کاربرد مدل همدمای خطی یا غیرخطی در توصیف جذب رنگ، فلزات سنگین و آلاینده‌های آلی بر روی کربن فعال، زئولیت، کیتوزان، بتونیت، مونتوریلونیت، کائولینیت و لیستی از جاذب‌های کم هزینه دلیلی بر این ادعاست (جدول ۳).

در سال ۱۹۸۴، هارتر مدل همدمای لانگمویر را در سیستم جذب سطحی یون‌ها بررسی کرده است (جذب سطحی یون‌های فسفات، روی و مس بوسیله خاک) (هارتر، ۱۹۸۴). ایشان دریافت که بدون دامنه کافی از غلظت ماده جذب شونده، برآورد حداکثر جذب می‌تواند کاملاً گمراه کننده باشد (با خطای ۵۰ درصد و بیشتر). در سال ۱۹۸۸، پرسوف و توماس روش غیرخطی برازش منحنی حداقل مربعات (NLS)^۳ را برای اندازه‌گیری ثابت‌های همدمای جذب لانگمویر و میکائیلیس-منتن (از داده‌های تجربی) پیشنهاد دادند (پرسوف و توماس، ۱۹۸۸). از این تحقیق، آنان به این نتیجه رسیدند که NLS وزنی شده منجر به برآورد دقیق و صحیحتری می‌شود. اخیراً، مشاهدات مشابهی توسط چندین محقق دیگر گزارش شده است (الخیری، ۲۰۰۸، رینگوت و همکاران، ۲۰۰۷، بولینگوتز و همکاران، ۲۰۰۸، کومار و همکاران، ۲۰۰۸، جوماسیاه و همکاران، ۲۰۰۵، لای و همکاران، ۲۰۰۸). آنان مطرح کرده‌اند که معادلات خطی شده تولید مشکلات و خطاهایی می‌کنند که ناشی از تغییر همزمان

محاسبه می‌گردد). مقادیر کم، مشخص کننده شباهت‌ها و اعداد بزرگتر نشانگر اختلاف با داده‌های آزمایشگاهی است (بولینگوتز و همکاران، ۲۰۰۸) (جدول ۲).

مجموع قدر مطلق خطاها (EABS)^۱: این روش مشابه تابع SSE می‌باشد و با افزایش در خطاها برازش بهتری را میسر می‌کند، و منجر به گرایش به سمت داده‌های غلظت بالا می‌شود (ان جی و همکاران، ۲۰۰۳) (جدول ۲).

مجموع خطاهای نرمال شده^۲: شبیه تولید مجموعه‌های مختلف از پارامترهای همدمای می‌باشد و روش استاندارد است که با ترکیب و نرمال کردن خطاهای مختلف برای دستیابی به مقایسه بهتر مجموعه‌های پارامترها گام بر می‌دارد (کوندو و گوپتا، ۲۰۰۶، بولینگوتز و همکاران، ۲۰۰۸، ان جی و همکاران، ۲۰۰۳، ریواس و همکاران، ۲۰۰۶). روش محاسبه به شرح زیر می‌باشد:

(الف) انتخاب مدل همدمای و تابع خطا، و تعیین پارامترهای قابل تنظیم که تابع خطا را کوچک می‌کنند.

(ب) تعیین تمام توابع خطای دیگر با رجوع به مجموعه پارامتر.

(ج) محاسبه پارامترهای مجموعه‌های دیگر مرتبط با مقدار تابع خطاهایشان (شروع روش با به حداقل رساندن تابع خطا).

(د) نرمال سازی و انتخاب حداکثر پارامتر با توجه به بزرگترین اندازه گیری خطا.

(ه) مجموع هر مجموعه پارامتر که حداقل خطا نرمال سازی را تولید می‌کند.

بررسی منابع کاربرد شکل های خطی و غیرخطی مدل‌های همدمای

دقت یک مدل همدمای به طور کلی تابعی از تعداد پارامترهای مستقل آن است، در حالی که محبوبیت آن به سادگی کاربرد ریاضی آن روش مربوط است (مالک و فاروق، ۱۹۹۶). بدون شک، تجزیه رگرسیون خطی

^۱ Sum of absolute errors (EABS)

^۲ Sum of normalized errors (SNE)

^۳ Nonlinear least-squares (NLS)

های جذب سطحی از رگرسیون خطی و غیرخطی همزمان بهره برد (ایوب و گوپتا، ۲۰۰۸). صرفنظر از روش (روش خطی و غیر خطی)، در دسترس بودن و سودمندی داده‌های تعادلی باید به اندازه کافی باشد تا مدل هم‌مای کارا و کاملی را ارائه کند.

نتیجه‌گیری

امروزه، پروژه‌های کاربردی جاذب‌ها موفقیت‌های محدودی داشته‌اند و همین مسئله دغدغه بیشتری نسبت به کارایی آنها ایجاد کرده است. در طول چند دهه گذشته، رگرسیون خطی به عنوان گزینه مهم در طراحی سیستم‌های جذب سطحی توسعه داده شده است. با اینحال، تحقیقات اخیر نشانگر اختلاف (بین داده‌های پیش‌بینی شده و آزمایشگاهی) و اختلال در مدل‌هاست که نمایانگر نتایج و خروجی‌های متفاوت است. تحقیقات داخل کشور نیز بر این پایه و اساس بنا شده‌اند و از جنبه بحث‌های آماری پیشرفته و مکمل برای توصیف رفتار جذبی در تحقیقات بر روی خاک‌های ایران کمبود شدید احساس می‌شود. روش خطی کردن گزینه قابل اعتماد در تحقیقات مختلف (تا حدود ۹۵ درصد از سیستم‌های جذب فاز مایع) بوده است. از این رو، چالش واقعی بعدی در زمینه جذب سطحی، شناسایی و روشن کردن کارایی مدل‌های هم‌مای جذب در سیستم‌های مختلف می‌باشد و تحقیقات بیشتر جهت توسعه این زمینه پیشنهاد می‌شود.

تقدیر و تشکر

بدینوسیله از معاونت محترم پژوهشی دانشگاه تبریز و تمام افرادی که داده‌های آنان در این مقاله استفاده شده است تشکر و قدردانی می‌گردد. همچنین از کلیه داوران محترم این مقاله سپاسگزاریم.

داده‌ها می‌باشد که آن نیز به نوبه خود نظریه و فرضیات مربوط به هم‌ماها را نقض می‌کند.

در موارد مشخصی دیده شده است که تغییر در واحد محورها (مدلهای مختلف خطی کردن) می‌تواند در نتایج رگرسیون تغییر ایجاد کرده و بر دقت و سازگاری مدل‌ها تاثیر گذارد (هو و همکاران، ۲۰۰۵). این چنین گرایشی (توابع آماری برای تجزیه و تحلیل غیرخطی بیشتر از خطی معتبر هستند) می‌تواند مستقیماً با توزیع خطاهای آزمایشگاهی متناسب باشد و مشکل برآورد خطای ذاتی که اعتبار ابزار مورد مطالعه را محدود می‌کند، ایجاد کند (انسیبی، ۲۰۰۸). علاوه بر این روش تجزیه خطی فرض می‌کند که نقاط عمودی پراکنده در اطراف خط از توزیع گاوسی تبعیت می‌کنند و توزیع خطا در هر مقدار باقیمانده فاز مایع (محور X) یکنواخت است (کومار و همکاران، ۲۰۰۶ b). با اینحال، چنین رفتاری با روابط تعادلی، عملاً غیرممکن است (زمانی که مدل‌های هم‌ما شکل غیرخطی دارند) به دلیل اینکه توزیع خطا تمایل دارد تا بعد از تبدیل شدن، به حالت خطی تغییر یابد (وونگ و همکاران، ۲۰۰۴).

در مطالعه دیگری، مدل‌های هم‌مای خطی (مدلهای هم‌مای فروندلیچ و لانگمویر) در پیش‌بینی برازش مناسب برای مجموعه خاصی از شرایط، ناکارآمد تشخیص داده شدند (مین و همکاران، ۲۰۰۷b) و به دلیل نتیجه گیری نادرست، قادر به ارائه درک اساسی از سیستم‌های جذب سطحی یون نبودند. در مقابل، مدل‌های هم‌مای غیرخطی به همان ابعاد افقی و عمودی هدایت شدند و بنابراین از مشکلات یاد شده در خطی سازی اجتناب به عمل آمد (ایوب و گوپتا، ۲۰۰۸). با این حال، چندین محقق (هو و همکاران، ۲۰۰۲، کوندو و گوپتا، ۲۰۰۶، هان و همکاران، ۲۰۰۹، مین و همکاران، ۲۰۰۷ b و اوفوماجا و هو، ۲۰۰۸) شباهت‌ها و سازگاری‌های مدل‌های خطی و غیر خطی را نشان دادند که دلایل آنان بر اساس توزیع خطا و ساختار مشابه این دو نوع مدل استوار بود. در چنین شرایطی، منطقی است که برای تفسیر داده-

فهرست منابع

۱. اسلامی خواه، ز.، فرحبخش، م.، و. کریمیان، ن.، ۱۳۹۴، بررسی رفتار جذبی مولیبدن در برخی از خاک‌های اسیدی استان گیلان، چهاردهمین کنگره علوم خاک ایران، جلد دوم، صفحات ۹۰۳ - ۹۰۵.
۲. امینی، ن.، مهدوی، ش.، وارسته خانلری، ز.، مولودی، پ.، ۱۳۹۴، حذف فلزات سنگین کادمیوم و مس از خاک توسط نانو ذره اکسید آهن، چهاردهمین کنگره علوم خاک ایران، جلد دوم، صفحات ۱۱۷۵ - ۱۱۷۹.
۳. باهمت، م.، و. فرحبخش، م.، ۱۳۹۴، مکانیسم جذب سطحی فلوراید بر کائولینایت توسط معادله همدمای دوپینین-رادوشکوویچ، چهاردهمین کنگره علوم خاک ایران، جلد دوم، صفحات ۷۵۷ - ۷۶۰.
۴. بختیاری، س.، و. عباسلو، ح.، ۱۳۹۴، جذب سطحی نیکل از محلول‌های آبی توسط لیکا، چهاردهمین کنگره علوم خاک ایران، جلد دوم، صفحات ۱۰۴۶ - ۱۰۴۹.
۵. بختیاری، س.، و. عباسلو، ح.، ۱۳۹۴، حذف کادمیوم از محلول‌های آبی توسط لیکا، چهاردهمین کنگره علوم خاک ایران، جلد دوم، صفحات ۳۹۵ - ۳۹۸.
۶. بگونند، ف.، ضرابی، م.، کلاه‌چی، ز.، و. مهدوی، ش.، ۱۳۹۴، بررسی شاخص هیسترسیس فسفر در خاک برخی از باغات انگور شهرستان ملایر، استان همدان، چهاردهمین کنگره علوم خاک ایران، جلد دوم، صفحات ۱۴۲۱ - ۱۴۲۵.
۷. حسینی، ی.، معاضد، ه.، ناصری، ع.، و. عباسی، ف.، ۱۳۸۹، بررسی و مقایسه ایزوترمهای مختلف جذب سطحی فسفر در خاک مطالعه موردی (امیدیه - استان خوزستان)، سومین همایش ملی مدیریت شبکه های آبیاری و زهکشی، اهواز، دانشگاه شهید چمران اهواز.
۸. ذاکری، ب.، جعفری، الف.، و. بختیاری، س.، ۱۳۹۴، بررسی جذب کادمیوم از محلول‌های آبی توسط سرباره ذغال سنگ اصلاح شده، چهاردهمین کنگره علوم خاک ایران، جلد دوم، صفحات ۳۴۹ - ۳۵۳.
۹. رفیعی، ح.، ر.، شیروانی، م.، و. بهزاد، ط.، ۱۳۹۳، کارایی سپیولیت و بنتونیت اصلاح شده با سورفکتانت کاتیونی در جذب سرب از محلول‌های آبی، نشریه آب و خاک (علوم و صنایع کشاورزی)، جلد ۲۸، شماره ۴، صفحات ۸۱۸ - ۸۳۵.
۱۰. رمضان زاده، ح.، اوستان، ش.، نیشابوری، م.، و. ریحانی تبار، ع.، ۱۳۹۳، تاثیر نسبت خاک به محلول بر همدماهای جذب واجذب روی (Zn) در یک خاک شنی، نشریه دانش آب و خاک، جلد ۲۴، شماره ۴، صفحات ۶۱ - ۷۵.
۱۱. ریحانی تبار، ع.، ۱۳۹۱، تاثیر حذف کربنات‌ها بر جذب روی در برخی خاک‌های آهکی ایران، نشریه دانش آب و خاک، جلد بیست و دو، شماره یک، صفحات ۱۲۵ - ۱۴۴.
۱۲. ریگی، م.، ر.، و. فرحبخش، م.، ۱۳۹۴ الف، بررسی رفتار جذبی علف‌کش متری بیوزین در برخی از خاک‌های ایران، چهاردهمین کنگره علوم خاک ایران، جلد دوم، صفحات ۳۶۴ - ۳۶۸.
۱۳. ریگی، م.، ر.، و. فرحبخش، م.، ۱۳۹۴ ب، تاثیر ماده آلی محلول بر جذب علف‌کش متری بیوزین، چهاردهمین کنگره علوم خاک ایران، جلد دوم، صفحات ۵۳۷ - ۵۴۱.
۱۴. سپهر، الف.، و. زبردست، ر.، ۱۳۹۲، تاثیر اسید هومیک بر رفتار جذبی فسفر در یک خاک آهکی، نشریه آب و خاک (علوم و صنایع کشاورزی جلد بیست و هفت، شماره چهار، صفحات ۷۲۰ - ۷۳۱).

۱۵. سواری، ر.، مهدوی، ش.، سلیمانی، ع.، قنبری، م.، و. میری، م.، ۱۳۹۴، حذف فسفات توسط نانو ذره اکسید سیلیسیم در آب‌های آلوده، چهاردهمین کنگره علوم خاک ایران، جلد دوم، صفحات ۱۹۷ - ۲۰۲.
۱۶. شامحمدی، ش.، و. اصفهانی، ع.، ۱۳۹۱، حذف منگنز از محیط آبی توسط ژئولیت کلینوپتیلولایت در حضور یون‌های آهن، کروم و آلومینیوم. نشریه آب و فاضلاب، دوره ۲۳، شماره ۱، صفحه ۶۶-۷۵.
۱۷. شرفبافی، ش. و شهبازی، ک. ۱۳۹۳، مشخصات جذب سطحی کادمیوم در تعدادی از خاک‌های آهکی ایران، مجله پژوهش‌های خاک (علوم خاک و آب)، الف، جلد ۲۸، شماره یک، صفحات ۶۳ - ۷۶.
۱۸. شهبازی، ک. و داوودی، م. ح. ۱۳۹۱. ارزیابی نیاز سفر گندم در خاک‌های آهکی با استفاده از همدماهای جذب فسفر، مجله پژوهش‌های خاک (علوم آب و خاک)، الف، جلد ۲۸، شماره یک، صفحات ۱ - ۱۷.
۱۹. شیروانی، م.، و. شریعتمداری، ح. ۱۳۸۱، استفاده از همدماهای جذب سطحی در تعیین شاخص‌های بافری و نیاز استاندارد فسفر برخی خاک‌های آهکی استان اصفهان، علوم و فنون کشاورزی و منابع طبیعی، جلد ششم، شماره اول، صفحات ۱۲۱ - ۱۲۹.
۲۰. صفاری، م.، کریمیان، ن.، و. رونقی، ع.، ۱۳۹۴، بررسی همدمای جذب سطحی کروم در یک خاک آهکی متاثر از بهسازی‌های تثبیت کننده مختلف، چهاردهمین کنگره علوم خاک ایران، جلد دوم، صفحات ۱۶۹۷ - ۱۷۰۱.
۲۱. صمدی، ع.، و. سپهر، الف.، ۱۳۹۲، استفاده از همدماهای جذب فسفر در تعیین نیاز کودی غلات، علوم و فنون کشاورزی و منابع طبیعی، علوم آب و خاک، سال هفدهم، شماره شصت و پنجم، صفحات ۱۷۳ - ۱۸۴.
۲۲. فرخیان فیروزی، الف.، همایی، م.، و. ستاری، م.، ۱۳۸۹، مطالعه کمی جذب و واجذب آلاینده‌های میکروبی در خاک‌های آهکی، نشریه علوم محیطی، سال ۸، شماره یک، صفحات ۲۳ - ۳۸.
۲۳. قاسمی، الف.، فتوت، الف.، خراسانی، الف.، و. امامی، ح.، ۱۳۹۴، تاثیر فولویک اسید در جذب سطحی سرب در یک خاک آهکی، چهاردهمین کنگره علوم خاک ایران، جلد دوم، صفحات ۸۱۳ - ۸۱۷.
۲۴. قنبری، ع.، مفتون، م.، و. کریمیان، ن.، ۱۳۷۷، ویژگی‌های جذب سطحی و واجذبی فسفر در بعضی از خاک‌های شدیداً آهکی استان فارس، مجله علوم کشاورزی ایران، جلد ۲۹، شماره یک، صفحات ۱۸۱ - ۱۹۴.
۲۵. لطفی، ع.، فتوت، الف.، و. لکزیان، الف.، ۱۳۹۴، بررسی جذب تتراسایکلین در مونت موریلونایت در حضور ماده آلی، چهاردهمین کنگره علوم خاک ایران، جلد دوم، صفحات ۶۶۰ - ۶۶۴.
۲۶. محمدی، ع.، چرم، م.، حسینی زارع، ن.، عامری خواه، ه.، و. رمضانپور اصفهانی، الف.، ۱۳۹۲، معادلات جذبی کادمیوم در دو فصل کم آبی و پرآبی رسوبات رودخانه کارون (بازه اهواز تا خرمشهر)، مجله علوم و فنون کشاورزی، علوم آب و خاک، شماره ۶۵، صفحات ۲۲۳ - ۲۳۲.
۲۷. محمودی، م.، راهنمائی، ر.، اسحاقی، ع.، ملکوتی، م. ج.، و. جلالی، م.، ۱۳۹۰، کینتیک تجزیه و ایزوترم‌های جذب سطحی و رها سازی تیوبنکارب در خاک‌های شالیزاری، نشریه آب و خاک، جلد ۲۵، شماره ۳، صفحات ۴۸۵ - ۴۹۷.
۲۸. مرادی، ن.، رسولی صدقیانی، م. ح.، سپهر، الف.، و. عبدلهی، ب.، ۱۳۹۱، تاثیر اسیدهای سیتریک و آگزالیک بر ویژگی‌های جذب سطحی فسفر در برخی خاک‌های آهکی، علوم و فنون کشاورزی و منابع طبیعی، علوم آب و خاک، سال شانزدهم، شماره شصت و دوم، صفحات ۲۵ - ۳۳.

۲۹. معتمدی، پ.، صالحی، م. ح.، و. حسین پور، ع.، ۱۳۹۰، ظرفیت جذب کادمیوم و سرب در شماری از خاک های حاوی پالیگورسکایت استان اصفهان، نشریه آب و خاک (علوم و صنایع کشاورزی)، جلد ۲۶، شماره ۲، صفحات ۳۱۹ – ۳۲۸.
۳۰. معتمدی، ف.، معاضد، ه.، جعفرزاده حقیقی فرد، ن.، و. امیری، م.، ۱۳۹۳، بررسی سینتیک و ایزوترم جذب کادمیوم از محلول های آبی توسط نانورس ها، نشریه آب و فاضلاب، شماره ۳، صفحات ۱۱۸ – ۱۲۶.
۳۱. مفتون، م. حقیقت نیا، ح.، و. کریمیان، ن.، ۱۳۷۹، ویژگی های جذب سطحی روی در برخی از خاک های زیرکشت برنج استان فارس، علوم و فنون کشاورزی و منابع طبیعی، ج چهار، شماره ۲، صفحات ۷۱ – ۸۳.
۳۲. مقبلی، م.، فرحبخش، م.، و. برومند، ن.، ۱۳۹۳، همدماهای جذب سطحی بور در خاک در مقادیر مختلف نسبت جذب سدیم، نشریه پژوهش های خاک (علوم آب و خاک)، الف، جلد ۲۸، شماره ۴، صفحات ۷۱۳ – ۷۲۱.
۳۳. ملاعلی عباسیان، س.، ۱۳۹۴، مقایسه جذب نسبی کادمیوم، روی و نیکل توسط اسید هیومیک خاکی، چهاردهمین کنگره علوم خاک ایران، جلد دوم، صفحات ۴۵۰ – ۴۵۴.
۳۴. مولودی، پ.، مهدوی، ش.، ضرابی، م.، و. امینی، ن.، ۱۳۹۴، حذف نیترات از خاک با نانو ذره اکسید منیزیم، چهاردهمین کنگره علوم خاک ایران، جلد دوم، صفحات ۶۶۵ – ۶۶۸.
۳۵. مهدوی، ش.، و. عبدلی، م.، ۱۳۹۴، بررسی حذف آلودگی فسفات از آب آلوده با استفاده از نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم ساده و اصلاح شده، چهاردهمین کنگره علوم خاک ایران، جلد دوم، صفحات ۶۴۸ – ۶۵۲.
۳۶. میری، م.، مهدوی، ش.، سیاح زاده، الف. ح.، و. سواری، ر.، ۱۳۹۴، حذف فسفات از آب های آلوده با نانو ذرات اکسید نیکل، چهاردهمین کنگره علوم خاک ایران، جلد دوم، صفحات ۴۳۵ – ۴۳۹.
37. Abdullah, M.A., L. Chiang, and M. Nadeem. 2009. Comparative evaluation of adsorption kinetics and isotherms of a natural product removal by Amberlite polymeric adsorbents, *Chemical Engineering Journal*. 146 (3): 370–376.
38. Adamson, A.W., and A.P. Gast. 1997. *Physical Chemistry of Surfaces*, sixth ed., Wiley-Interscience, New York.
39. Adhami, E., A. Salmanpour, A. Omidi, N. Khosravi, R. Ghasemi-Fasaei, and M. Maftoun 2008. Nickel Adsorption Characteristics of Selected Soils as Related to Some Soil Properties. *Soil & Sediment Contamination*, 17: 643–653.
40. Aharoni, C. and M. Ungarish, 1977. Kinetics of activated chemisorption. Part 2. Theoretical models, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*. 73: 456–464.
41. Ahmaruzzaman, Md. 2008. Adsorption of phenolic compounds on low-cost adsorbents: a review, *Advanced Colloid Interface Science*. 143(1–2): 48–67.
42. Allen, S.J., G. McKay, and J.F. Porter. 2004. Adsorption isotherm models for basic dye adsorption by peat in single and binary component systems, *Journal of Colloid Interface Science*. 280: 322–333.
43. Altin, O., H.O. Ozbelge, and T. Dogu. 1998. Use of general purpose adsorption isotherms for heavy metal–clay mineral interactions, *Journal of Colloid Interface Science*. 198: 130–140.
44. Ayoob, S., and A.K. Gupta. 2008. Insights into isotherm making in the sorptive removal of fluoride from drinking water, *J. Hazard. Mater*. 152: 976–985.
45. Barrow, N.J., 1978. The description of phosphate adsorption curves. *Journal of Soil Science*. 29:447–462.

46. Boulinguez, B., P. Le Cloirec, and D. Wolbert. 2008. Revisiting the determination of Langmuir parameters application to tetra hydro thiophene adsorption onto activated carbon, *Langmuir* 24: 6420–6424.
47. Bulut, E., M. Ozacar, and I.A. Sengil. 2008. Adsorption of malachite green onto bentonite: equilibrium and kinetic studies and process design, *Microporous and Mesoporous Materials*. 115: 234–246.
48. Bürger, R., F. Concha, and F.M. Tiller. 2000. Applications of the phenomenological theory to several published experimental cases of sedimentation processes, *Chem. Eng. J.* 80(1–3): 105–117.
49. Dabrowski, A. 2001. Adsorption—from theory to practice, *Advanced Colloid Interface Science*. 93: 135–224.
50. De Boer, J.H. 1968. *The Dynamical Character of Adsorption*, second ed., Oxford University Press, London.
51. Dehghani, M., S. Nasseri, S. Amin, K. Naddafi, M. Taghavi, M. Yunosian and N. Maleki, 2005. Atrazine adsorption desorption behavior in darehasaluie kavar corn field soil in fars province of Iran, Iran. *Journal of Environmental Health Science and Engineering*, 2(4):221-228.
52. Delmas, H., C. Creanga, C. Julcour-Lebigue, and A.M. Wilhelm. 2009. AD–OX: a sequential oxidative process for water treatment—adsorption and batch CWAO regeneration of activated carbon, *Chemical Engineering Journal*. 152: 189–194.
53. Demirbas, E., M. Kobyra, and A.E.S. Konukman. 2008. Error analysis of equilibrium studies for the almond shell activated carbon adsorption of Cr(VI) from aqueous solutions, *Journal of Hazardous Materials*. 154: 787–794.
54. Deuschle, T., U. Janoske, and M. Piesche. 2008. A CFD-model describing filtration, regeneration and deposit rearrangement effects in gas filter systems, *Chemical Engineering Journal*. 135(1–2): 49–55.
55. Dubinin, M.M. 1960. The potential theory of adsorption of gases and vapors for adsorbents with energetically non-uniform surface, *Chemical Reviews*. 60: 235–266.
56. Dubinin, M.M., and L.V. Radushkevich. 1947. The equation of the characteristic curve of the activated charcoal, *Proceedings of the USSR Academy of Sciences, Physics and chemistry Section*. 55: 331–337.
57. El-Khaiary, M.I. 2008. Least-squares regression of adsorption equilibrium data: comparing the options, *Journal of Hazardous Materials*. 158: 73–87.
58. Esfandbod, M. A. Forghani, E. Adhami and M. Rezaei Rashti. 2011. The Role of CEC and pH in Cd Retention from Soils of North of Iran. *Soil and Sediment Contamination*, 20:908-920.
59. Foo, K.Y. and B.H. Hameed. 2009a. A short review of activated carbon assisted electro sorption process: An overview, current stage and future prospects, *Journal of Hazardous Materials*. 171: 54–60.
60. Foo, K.Y., and B.H. Hameed. 2009b. Utilization of biodiesel waste as a renewable resource for activated carbon: application to environmental problems, *Renew. Sustainability Energy Reviews*. 13(9): 2495–2504.
61. Foo, K.Y., and B.H. Hameed. 2009c. Value-added utilization of oil palm ash: a superior recycling of the industrial agricultural waste, *Journal of Hazardous Materials*. 172: 523–531.
62. Foo, K.Y., and B.H. Hameed. 2009d. An overview of landfill leachate treatment via activated carbon adsorption process, *J. Hazard. Mater.* 171: 54–60.
63. Freundlich, H.M.F. 1906. Over the adsorption in solution, *The Journal of Physical Chemistry*. 57: 385–471.

64. Gharai H.A., M. Maftoun and N. Karimian 2002. lead adsorption characteristics of selected calcareous soils of Iran and their relationship with soil properties. Paper No 1961. Presentation poster. 17th WCSS. August 2002. Thailand.
65. Ghiaci, M., A. Abbaspur, R. Kia, and F. Seyedeyn-Azad. 2004. Equilibrium isotherm studies for the sorption of benzene, toluene, and phenol onto organo-zeolites and as-synthesized MCM-41, Sep. Purified Technology. 40: 217–229.
66. Gimbert, F., N. Morin-Crini, F. Renault, P.M. Badot, and G. Crini. 2008. Adsorption isotherm models for dye removal by cationized starch-based material in a single component system: error analysis, Journal of Hazardous Materials. 157: 34–46.
67. Gunary, D., 1970. A new adsorption isotherm for phosphate in soil. Journal of Soil Science. 21:72-77.
68. Gunay, A., E. Arslankaya, and I. Tosun. 2007. Lead removal from aqueous solution by natural and pretreated clinoptilolite: adsorption equilibrium and kinetics, Journal of Hazardous Materials. 146: 362–371.
69. Haghseresht, F., and G. Lu. 1998. Adsorption characteristics of phenolic compounds onto coal-reject-derived adsorbents, Energy Fuels 12: 1100–1107.
70. Han, R.P., J.J. Zhang, P. Han, Y.F. Wang, Z.H. Zhao, and M.S. Tang. 2009. Study of equilibrium, kinetic and thermodynamic parameters about methylene blue adsorption onto natural zeolite, Chemical Engineering Journal. 145: 496–504.
71. Han, R.P., Y.Wang, W.H. Zou, Y.F.Wang, and J. Shi. 2007. Comparison of linear and non-linear analysis in estimating the Thomas model parameters for methylene blue adsorption onto natural zeolite in fixed-bed column, Journal of Hazardous Materials. 145: 331–335.
72. Harter, R.D. 1984. Curve-fit errors in Langmuir adsorption maxima, Soil Sci. Soc. Am. J. 48: 749–752.
73. Hill, A.V. 1910. The possible effects of the aggregation of the molecules of haemoglobin on its dissociation curves, Journal of Physiology. (London) 40 iv–vii.
74. Hill, T.L. 1952. Theory of physical adsorption, Adv. Catal. 4: 211–258.
75. Ho, Y.S. 2004. Selection of optimum sorption isotherm, Carbon 42: 2113–2130.
76. Ho, Y.S. 2006. Second-order kinetic model for the sorption of cadmium onto tree fern: a comparison of linear and non-linear methods, Water Resource. 40: 119–125.
77. Ho, Y.S., W.T. Chiu, and C.C. Wang. 2005. Regression analysis for the sorption isotherms of basic dyes on sugarcane dust, Bioresource Technology. 96: 1285–1291.
78. Hobson, J.P. 1969. Physical adsorption isotherms extending from ultrahigh vacuum to vapor pressure, The Journal of Physical Chemistry. 73: 2720–2727.
79. Hong, S., C. Wen, J. He, F.X. Gan, Y.S. Ho. 2009. Adsorption thermodynamics of Methylene Blue onto bentonite, J. Hazard. Mater. 167: 630–633.
80. Horsfall, M., and A.I. Spiff. 2005. Equilibrium sorption study of Al^{3+} , Co^{2+} and Ag^{2+} in aqueous solutions by fluted pumpkin (*Telfairia occidentalis* HOOK) waste biomass, Acta Chimica Slovenica. 52: 174–181.
81. Hosseinpour A.R. and F. Dandanmozd. 2010. Sorption characteristics of copper in some calcareous soils of western Iran. Journal of American science, 6(11):103-108.
82. Jalali M. and S. Moharrami. 2007. Competitive adsorption of trace elements in calcareous soils of western Iran. Geoderma, 140: 156-163.

83. Jalali, M. and N. Ahmadi Mohammad Zinli. 2012. Effects of Common Ions on Zn Sorption in Some Calcareous Soils of Western Iran. *Pedosphere* 22(2): 190-200.
84. Jossens, L., J.M. Prausnitz, W. Fritz, E.U. Schlünder, and A. L. Myers. 1978. Thermodynamics of multi-solute adsorption from dilute aqueous solutions, *Chemical Engineering Science* 33: 1097-1106.
85. Jumariah, A., T.G. Chuah, J. Gimbon, T.S.Y. Choong, and I. Azni. 2005. Adsorption of basic dye onto palmkernel shell activated carbon: sorption equilibrium and kinetics studies, *Desalination* 186: 57-64.
86. Kalderis, D., D. Koutoulakis, P. Paraskeva, E. Diamadopoulou, E. Ota, J.O. del Valle, and C. Fernández-Pereira. 2008. Adsorption of polluting substances on activated carbons prepared from rice husk and sugarcane bagasse, *Chemical Engineering Journal*. 144(1): 42-50.
87. Kapoor, A., and R.T. Yang. 1998. Correlation of equilibrium adsorption data of condensable vapors on porous adsorbents, *Gas Separation & Purification*. 3: 187-192.
88. Karadag, D., Y. Koc, M. Turan, and M. Ozturk. 2007. A comparative study of linear and non-linear regression analysis for ammonium exchange by clinoptilolite zeolite, *Journal of Hazardous Materials*. 144: 432-437.
89. Karimian, N. and A. Gholamalizadeh Ahangar. 1998. Manganese retention by selected calcareous soils as related to soil properties, *Communications in Soil Science and Plant Analysis*. 29(9-10): 1061-1070.
90. Karimian, N., and G. R. Moafpouryan. 1999. Zinc adsorption characteristics of selected calcareous soils of Iran and their relationship with soil properties. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 30(11-12): 1721-1731.
91. Khan, A.R., I.R. Al Waheab, A.A. and Al-Haddad. 1996. Generalized equation for adsorption isotherms for multicomponent organic pollutants in dilute aqueous solution, *Environmental Technology*. 13-23.
92. Khan, A.R., R. Atallah, and A. Al-Haddad. 1997. Equilibrium adsorption studies of some aromatic pollutants from dilute aqueous solutions on activated carbon at different temperatures, *Journal of Colloid Interface Science*. 194: 154-165.
93. Kim, Y., C. Kim, I. Choi, S. Rengraj, and J. Yi. 2004. Arsenic removal using mesoporous alumina prepared via a templating method, *Environmental Science & Technology*. 38: 924-931.
94. Koble, R.A., and T.E. Corrigan. 1952. Adsorption isotherms for pure hydrocarbons, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 44: 383-387.
95. Koopal, L.K., W.H. Van Riemsdijk, J.C.M. de Wit, and M.F. Benedetti. 1994. Analytical isotherm equation for multicomponent adsorption to heterogeneous surfaces, *Journal of Colloid Interface Science*. 166: 51-60.
96. Kumar, K.V. 2006. Comparative analysis of linear and non-linear method of estimating the sorption isotherm parameters for malachite green onto activated carbon, *Journal of Hazardous Materials*. B136: 197-202.
97. Kumar, K.V., and S. Sivanesan. 2006a. Pseudo second order kinetics and pseudo isotherms for malachite green onto activated carbon: comparison of linear and non-linear regression methods, *Journal of Hazardous Materials*.. B136: 721-726.
98. Kumar, K.V., and S. Sivanesan. 2006b. Isotherm parameters for basic dyes onto activated carbon: comparison of linear and non-linear method, *Journal of Hazardous Materials*.. B129: 147-150.
99. Kumar, K.V., and S. Sivanesan. 2007. Sorption isotherm for safranin onto rice husk: comparison of linear and non-linear methods, *Dyes Pigments* 72: 130-133.

100. Kumar, K.V., K. Porkodi, and F. Rocha. 2008. Isotherms and thermodynamics by linear and non-linear regression analysis for the sorption of methylene blue onto activated carbon: comparison of various error functions, *Journal of Hazardous Materials*. 151: 794–804.
101. Kundu, S., and A.K. Gupta. 2006. Arsenic adsorption onto iron oxide-coated cement (IOCC): regression analysis of equilibrium data with several isotherm model and their optimization, *Chemical Engineering Journal*. 122: 93–106.
102. Lai, Y.L., G. Annadurai, F.C. Huang, and J.F. Lee. 2008. Biosorption of Zn (II) on the different Ca-alginate beads from aqueous solution, *Bioresource Technology*. 99: 6480–6487.
103. Langmuir, I. 1916. The constitution and fundamental properties of solids and liquids, *Journal of the American Chemical Society*. 38(11): 2221–2295.
104. Lataye, D.H., I.M. Mishra, and I.D. Mall, 2008. Adsorption of 2-picoline onto bagasse fly ash from aqueous solution, *Chem. Eng. J.* 138(1–3): 35–46.
105. Liang, Z., Y.X. Wang, Y. Zhou, and H. Liu. 2009. Coagulation removal of melanoidins from biologically treated molasses wastewater using ferric chloride, *Chem. Eng. J.* 152(1): 88–94.
106. Limousin, G., J.P. Gaudet, L. Charlet, S. Szenknect, V. Barthes, and M. Krimissa. 2007. Sorption isotherms: a review on physical bases, modeling and measurement, *Applied Geochemistry* 22: 249–275.
107. Macfarlane, A.L., R. Prestidge, M.M. Farid, and J.J.J. Chen. 2009. Dissolved air flotation: a novel approach to recovery of organosolv lignin, *Chemical engineering Journal*. 148(1): 15–19.
108. Malek, A., and S. Farooq. 1996. Comparison of isotherm models for hydrocarbon adsorption on activated carbon, *AIChE Journal*. 42(11): 3191–3201.
109. Mall, I.D., V.C. Srivastava, N.K. Agarwal, and I.M. Mishra. 2005a. Adsorptive removal of malachite green dye from aqueous solution by bagasse fly ash and activated carbon-kinetic study and equilibrium isotherm analyses, *Colloids and Surfaces A*, 264: 17–28.
110. Mall, I.D., V.C. Srivastava, N.K. Agarwal, and I.M. Mishra. 2005b. Removal of Congo red from aqueous solution by bagasse fly ash and activated carbon: kinetic study and equilibrium isotherm analyses, *Chemosphere* 61: 492–501.
111. Mane, I V.S., .D.Mall, and V.C. Srivastava. 2007a. Kinetic and equilibrium isotherm studies for the adsorptive removal of Brilliant Green dye from aqueous solution by rice husk ash, *Journal of Environmental Management*. 84: 390–400.
112. Mane, V.S., I.D. Mall, and V.C. Srivastava. 2007b. Use of bagasse fly ash as an adsorbent for the removal of brilliant green dye from aqueous solution, *Dyes Pigments* 73: 269–278.
113. Marquardt, D.W. 1963. An algorithm for least-squares estimation of nonlinear parameters, *Journal of the Society for Industrial and Applied Mathematics*. 11: 431–441.
114. Marti, N., A. Bouzas, and A. Seco, J. Ferrer. 2008. Struvite precipitation assessment in anaerobic digestion processes, *Chem. Eng. J.* 141 (1–30): 67–74.
115. McMillan, W. G. and E. Teller. 1951. The assumptions of the B.E.T. theory, *J. Phys. Colloid Chem.* 55(1): 17–20.
116. Miladinovic, N., and L.R. Weatherley. 2008. Intensification of ammonia removal in a combined ion-exchange and nitrification column, *Chemical engineering Journal*. 135(1–2): 15–24.

117. Myers, A.L., and J.M. Prausnitz. 1965. Thermodynamics of mixed gas adsorption, *AIChE Journal*. 11(1): 121–129.
118. Ncibi, M.C. 2008. Applicability of some statistical tools to predict optimum adsorption isotherm after linear and non-linear regression analysis, *Journal of Hazardous Materials*. 153: 207–212.
119. Ng, J.C.Y., W.H. Cheung, and G. McKay. 2002. Equilibrium studies of the sorption of Cu(II) ions onto chitosan, *Journal of Colloid Interface Science*. 255: 64–74. [66]
120. Ng, J.C.Y., W.H. Cheung, and G. McKay. 2003. Equilibrium studies for the sorption of lead from effluents using chitosan, *Chemosphere* 52: 1021–1030.
121. Nouri, L., I. Ghodbane, O. Hamdaoui, and M. Chiha. 2007. Batch sorption dynamics and equilibrium for the removal of cadmium ions from a queous phase using wheat bran, *Journal of Hazardous Materials*. 149: 115–125.
122. Ofomaja, A.E., and Y.S. Ho, 2008. Effect of temperatures and pH on methyl violet biosorption by *Mansonia wood* sawdust, *Bioresource Technology*. 99: 5411–5417.
123. Pérez-Marín, A.B., and V. Meseguer Zapata, J.F. Ortuno, M. Aguilar, J. Sáez, M. Llorens. 2007. Removal of cadmium from aqueous solutions by adsorption onto orange waste, *Journal of Hazardous Materials*. B139: 122–131.
124. Persoff, P., and J.F. Thomas. 1988. Estimating Michaelis–Menten or Langmuir isotherm constants by weighted nonlinear least squares, *Soil Science Society of American Journal*. 52: 886–889.
125. Prasad, R.K., and S.N. Srivastava. 2009. Sorption of distillery spent wash onto fly ash: kinetics and mass transfer studies, *Chemical Engineering Journal*. 146(1):90–97.
126. Ratkowsky, D., 1986. A statistical study of seven curves for describing the sorption of phosphate by soil. *Journal of Soil Science*. 37: 193–189.
127. Redlich, O., and D.L. Peterson. 1959. A useful adsorption isotherm, *The Journal of Physical Chemistry*. 63: 1024–1026.
128. Reyhanitabar, A., M. Ardalan, R. J. Gilkes, and G. Savaghebi. 2010. Zinc Sorption Characteristics of Some Selected Calcareous Soils of Iran. *Journal of Agricultural Science Technology*. 2: 99–110.
129. Ringot, D., B. Lerzy, K. Chaplain, J.P. Bonhoure, E. Auclair, Y. Larondelle. 2007. In vitro biosorption of ochratoxin A on the yeast industry by-products: comparison of isotherm models, *Bioresource Technology*. 98: 1812–1821.
130. Rivas, F.J., F.J. Beltran, O. Gimeno, J. Frades, and F. Carvalho. 2006. Adsorption of landfill leachates onto activated carbon equilibrium and kinetics, *Journal of Hazardous Materials*. B131: 170–178.
131. Ruthven, D.M. 1984. *Principles of Adsorption and Adsorption Processes*, Wiley, New York.
132. Bruanuer, S., P.H. Emmett, E. Teller. Adsorption of gases in multi molecular layers, *Journal of the American Chemical Society*. 60 (1938) 309–316.
133. Safarzadeh, S. A. Ronaghi and, N. Karimian. 2010. Comparison of cadmium adsorption behavior in selected calcareous and acid soils. *Iran Agricultural research*, 28(2):63-74.
134. Samadi, A. 2006. Phosphorus Sorption Characteristics in Relation to Soil Properties in Some Calcareous Soils of Western Azarbaijan Province, *Journal of Agricultural Science Technology*. 8: 251–264.

135. Seidel, A., and D. Gelbin. 1988. On applying the ideal adsorbed solution theory to multicomponent adsorption equilibria of dissolved organic components on activated carbon, *Chem. Eng. Sci.* 43: 79–89.
136. Sips, R. 1948. Combined form of Langmuir and Freundlich equations, *The Journal of Physical Chemistry.* 16: 490–495.
137. Tempkin, M.I., and V. Pyzhev. 1940. Kinetics of ammonia synthesis on promoted iron catalyst, *Acta Physico-Chimica Sinica. USSR* 12: 327–356.
138. Thompson, G., J. Swain, M. Kay, and C.F. Forster. 2001. The treatment of pulp and paper mill effluent: a review, *Bioresource Technology.* 77: 275–286.
139. Toth, J. 1971. State equations of the solid gas interface layer, *Acta Chimica (Academiae Scientiarum) Hungaricae.* 69: 311–317.
140. Valdés, H., J. Romero, J. Sanchez, S. Bocquet, G.M. Rios, and F. Valenzuela. 2009. Characterization of chemical kinetics in membrane-based liquid–liquid extraction of molybdenum (VI) from aqueous solutions, *Chemical Engineering Journal.* 151 (1–3): 333–341.
141. Vijayaraghavan, K., T.V.N. Padmesh, K. Palanivelu, and M. Velan. 2006. Biosorption of nickel(II) ions onto *Sargassum wightii*: application of two-parameter and three parameter isotherm models, *Journal of Hazardous Materials.* B133: 304–308.
142. Webber, T.W., and R.K. Chakkravorti. 1974. Pore and solid diffusion models for fixed-bed adsorbers, *AIChE Journal.* 20: 228–238.
143. Wong, Y.C., Y.S. Szeto, W.H. Cheung, and G. McKay. 2004. Adsorption of acid dyes on chitosan-equilibrium isotherm analyses, *Process Biochemistry.* 39: 693–702.
144. Zeldowitsch, J. 1934. Adsorption site energy distribution, *Acta Chimica (Academiae Scientiarum) Hungaricae, URSS* 1. 961–973.
145. Zheng, P., K. Zhang, Y. Dang, B. Bai, W. Guan, and Y. Suo. 2015. Adsorption of organic dyes by TiO₂ yeast-carbon composite microspheres and their in situ regeneration evaluation. *Journal of Nanomaterials,* 198304, 1–13.
146. Zhu, G.B., Y.Z. Peng, B. Ma, Y. Wang, and C.Q. Yin. 2009. Optimization of anoxic/oxic step feeding activated sludge process with fuzzy control model for improving nitrogen removal, *Chemical Engineering Journal.* 151(1–3): 195–201.