

بهینه سازی فرایند جذب سطحی رنگ دی سولفین بلو توسط نانوذره ZnO-Cr نشانده شده بر روی کربن فعال با استفاده از روش پاسخ سطح و مدل سازی با کمک شبکه عصبی مصنوعی

نادیه پارسازاده، فخری یوسفی*⁺، مهرآونگ قائدی، رضوان کریمی، فاطمه بروسان

گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه یاسوج، یاسوج، ایران

چکیده: در این پژوهش از جاذب نانوذره ZnO-Cr نشانده شده بر کربن فعال به منظور حذف رنگ دی سولفین بلو استفاده شده و سپس با کمک شبکه عصبی مصنوعی میزان حذف آن را پیش بینی شد. اثر پارامترهای گوناگون شامل pH مقدار جاذب، غلظت رنگ ها و زمان به هم خوردن روی درصد حذف به روش فناوری های طراحی آزمایش مورد بررسی و بهینه شد. همچنین مدل های سینتیکی و هم دماهای جذبی و همچنین پارامترهای ترمودینامیکی مورد بررسی، و قابلیت استفاده آن ها در شرایط بهینه ارزیابی شد. پس از تجزیه و تحلیل نتیجه ها و مقایسه نقطه های بهینه آن ها برای جاذب نانوذره ZnO-Cr نشانده شده بر کربن فعال درصد حذف رنگ دی سولفین بلو ۹۸٫۷۰ درصد به دست آمد. در پایان، فرایند جذب به وسیله شبکه عصبی مصنوعی مدل سازی شد که در این مطالعه پارامترهای زمان، مقدار جاذب، pH و غلظت رنگ به عنوان ورودی های شبکه، و درصد حذف رنگ به عنوان هدف شبکه در نظر گرفته شد. برای مدل سازی فرایند حذف بالا به روش شبکه عصبی مصنوعی، ۱۵ نورون برای حذف رنگ دی سولفین بلو به عنوان نورون بهینه در این مدل انتخاب شد. همچنین میانگین مربع های خطا در نورون بهینه برای حذف توسط جاذب نانوذره ZnO-Cr 7.17×10^{-5} به دست آمد که عددی نزدیک به صفر است. با توجه به مقدارهای میانگین خطای مطلق محاسبه شده در مدل شبکه عصبی مصنوعی و پاسخ سطح نتیجه ها بیانگر آن است که شبکه عصبی مصنوعی در تطابق با داده های تجربی نسبت به روش پاسخ سطح قادر به مدل سازی بهتری است.

واژه های کلیدی: روش پاسخ سطح؛ شبکه عصبی مصنوعی؛ جذب سطحی؛ نانوذره؛ اسپکتروفوتومتری.

KEYWORDS: Response surface methodology; Artificial neural network; Adsorption; Nanoparticle; Spectrophotometry.

مقدمه

آب آشامیدنی سالم و پاک یکی از مهم ترین نیازهای اساسی انسان ها است. آلوده شدن آب می تواند منشأ ویرانی و تباهی باشد. چه به صورت آلودگی شیمیایی (به همراه داشتن عناصرها و

آلودگی آب چه به صورت آلودگی زیستی (وجود میکروب های بیماری زا)، چه به صورت آلودگی شیمیایی (به همراه داشتن عناصرها و

*E-mail: fyousefi@yu.ac.ir

*عهده دار مکاتبات

به دلیل این محدودیت‌ها، جاذب‌های ارزان قیمت گسترش یافتند [۴]. از سویی، نانو ذره‌ها در زمینه‌های بسیار زیادی از جمله کامپوزیت‌های ساختاری، کاتالیست‌ها، باتری‌ها و پیل‌های سوختی، پزشکی و داروسازی و به ویژه به عنوان جاذب در حذف آلاینده‌های محیط زیست مورد استفاده قرار می‌گیرند [۵]. نانوذره‌ها به دلیل داشتن ویژگی‌های یگانه‌ای مانند ساختار منظم با نسبت سطح به حجم بالا، قدرت مکانیکی بالا، رسانایی گرمایی و الکتریکی خوب و رفتار فلزی یا نیمه فلزی، بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند. این مواد روی سطح خود به دلیل وجود اتم‌های اشباع نشده می‌توانند به بسیاری از اتم‌های دیگر متصل شوند [۶-۷]. با گذر از میکروذره‌ها به نانوذره‌ها، با تغییر برخی از ویژگی‌های فیزیکی روبه‌رو می‌شویم، که دو مورد مهم آن‌ها عبارتند از: افزایش نسبت مساحت سطح به حجم و ورود اندازه ذره به قلمرو اثرهای کوانتومی. افزایش نسبت مساحت سطح به حجم، باعث غلبه یافتن رفتار اتم‌های واقع در سطح ذره به رفتار اتم‌های درونی می‌شود. این پدیده بر ویژگی‌های ذره و بر تعامل‌های آن با دیگر مواد اثر می‌گذارد [۸]. گوناگونی مواد نانوذره‌ای به اندازه گستردگی کاربردهای آن‌ها است. شناسایی نانوذره‌ها برای درک و کنترل سنتز و کاربرد نانوذره‌ها لازم است. شناسایی با روش‌های گوناگونی که در بنیان از علم مواد برگرفته شده، انجام می‌شود. فناوری‌های معمول شامل میکروسکوپ الکترونی (TEM^(۱) و SEM^(۲))، میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM^(۳))، پخش نور دینامیکی، طیف سنجی فوتو الکترون پرتو ایکس (XPS^(۴))، تفرق پرتو ایکس (XRD^(۵)) و طیف‌سنجی فرسرخ می‌باشد [۹]. پژوهش‌ها نشان می‌دهد که ذره‌های دو - فلزی نانو ساختار مانند: آهن، پالادیوم، نقره و روی کاربردهای زیادی در تصفیه و پالایش آلوده‌کننده‌های محیط زیست یافته‌اند. تا کنون پژوهش‌های بسیار زیادی بر روی حذف رنگ از آب انجام پذیرفته است [۱۰-۱۶].

از سویی، امروزه، مدل‌سازی فرایندهای رخ داده در محیط آزمایشگاه به شدت مورد توجه بوده و در میان مدل‌سازی‌های فراوانی که برای بررسی کیفیت آب و حذف آلاینده‌های آن مورد استفاده قرار می‌گیرد، شبکه عصبی مصنوعی یکی از کارآمدترین و کم‌هزینه‌ترین مدل‌ها می‌باشد [۱۷]. یوسفی و همکاران هدایت الکتریکی نانوسیال‌های دارای ذره‌های کربن نانولوله را با استفاده

ترکیب‌های زیان‌آور شیمیایی) و چه به صورت‌های دیگر سبب ایجاد بیماری‌ها و اختلال‌های بسیاری در انسان و جانداران می‌شود [۱]. رنگ‌ها یکی از آلاینده‌های اصلی محیط زیست هستند که از صنایع نساجی، چرم‌سازی، کاغذسازی و پلاستیک‌سازی وارد آب‌های جاری می‌شوند. از این بین، صنایع نساجی آلوده‌کننده‌های اصلی آب‌های جاری به شمار می‌آیند. بیش از پنجاه درصد رنگ مصرفی در فرایندهای گوناگون رنگرزی وارد پساب‌ها می‌شود، که باعث تغییر رنگ آب و همچنین جلوگیری از نفوذ نور به درون آب، و اختلال در عمل فتوسنتز و تخریب زیست بوم‌ها و گونه‌های آبزیان می‌شود. بیش‌تر این رنگ‌ها سمی و سرطان‌زا هستند و تجمع آن‌ها در بافت‌های زیستی باعث بروز بیماری‌های جبران‌ناپذیری می‌شود. تولید و استفاده روز افزون از رنگ‌های سنتزی (که نسبت به رنگ‌های طبیعی ساختار پیچیده‌تری دارند و از نظر شیمیایی پایدارترند) در سال‌های اخیر نگرانی‌هایی به وجود آورده و همین امر توجه بیشتری را به خطرهای ناشی از آلودگی زیست - محیطی رنگ‌ها و راه‌های حذف این آلاینده‌ها معطوف کرده است [۲]. در بین فناوری‌های حذف رنگ، جذب یک فرایند جداسازی تعادلی است که به دلیل طراحی ساده، عملکرد آسان، انعطاف پذیری و حساسیت به آلاینده‌های سمی توجه فزاینده‌ای را به خود مبذول داشته است. جذب از نظر اقتصادی به صرفه است و پیش از کاربرد نیاز چندانی به اصلاح و تغییر ندارد. عملی بودن فرایند جذب به نوع جاذب و ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی آن بستگی دارد. ویژگی‌های یک جاذب مناسب به صورت روبرو است: گزینش‌پذیری بالا، ظرفیت جذب بالا، طول عمر زیاد و ارزان بودن. جاذب‌های تجاری گوناگونی در دسترس هستند و برای حذف آلودگی‌های آلی و معدنی استفاده می‌شوند. کربن فعال تخلخل زیادی دارد و مساحت سطح آن نیز زیاد است که این برتری‌ها باعث افزایش استفاده از آن در جذب سطحی می‌شود. پراکیت و همکاران دریافته‌اند که اصلاح کربن فعال با سورفاکتانت‌های آنیونی نتیجه‌های بهتری را در مقایسه با اصلاح آن به کمک سورفاکتانت‌های کاتیونی دارد. آن‌ها جذب قرمز کنگو را بر کربن فعال بررسی کردند. اصلاح کربن فعال باعث کاهش ۱۰٪ تا ۱۵٪ جذب رنگ شد و قیمت فرایند را بالا برد [۳].

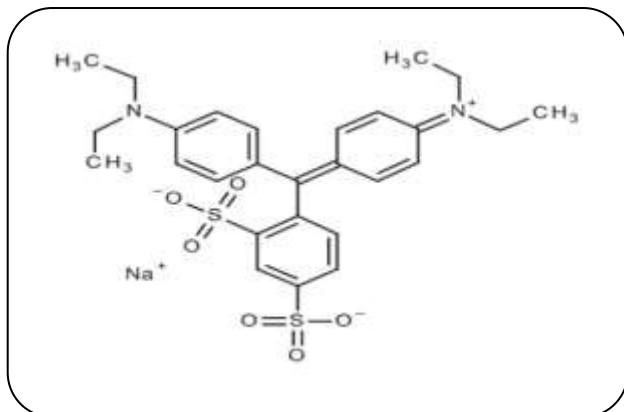
(1) Transmission electron microscopy

(2) Scanning electron microscope

(3) Atomic force microscopy

(4) X-ray photoelectron spectroscopy

(5) X-ray Powder Diffraction



شکل ۱ - ساختار شیمیایی رنگ دی سولفین بلو.

و وزن مولکولی ۵۶۶٫۶۷ گرم بر مول است که ساختار شیمیایی آن در شکل ۱ و طیف جذبی آن را در شکل ۲ می‌بینید.

سنتر و شناسایی نانوذره ZnO-Cr تثبیت شده بر روی کربن فعال

برای سنتز ZnO-Cr-NPs مقدار ۴ میلی‌مول نیترات روی ۶ آب و ۰٫۲ میلی‌مول نیترات کروم ۹ آب در ۱۰ میلی لیتر اتانول حل شده و به مدت ۲۵ دقیقه همزده شد. در مرحله بعد به صورت مجزا ۲ میلی‌مول سود در ۸ میلی لیتر اتانول حل شده و به صورت قطره قطره و در حال همزدن در دمای اتاق به محلول نمک‌ها در مدت ۲۵ دقیقه افزوده شد. محلول به دست آمده به یک اتوکلاو با ظرفیت ۲۵ میلی لیتر منتقل شده و درب آن محکم بسته شد و به مدت ۱۷ ساعت در دمای ۱۲۰ درجه سلسیوس قرار گرفت. رسوب تشکیل شده صاف و چندین بار با مخلوط آب و اتانول شسته شده سپس برای خشک شدن، به مدت ۱۴ ساعت در دمای ۸۰ درجه سلسیوس در آن قرار گرفت.

برای تثبیت ZnO-Cr-NPs روی کربن فعال، مقدار ۲ گرم کربن به ۲۰۰ میلی‌لیتر اتانول افزوده شده و به مدت ۱ ساعت تحت امواج فراصوت قرار گرفت. سپس مقدار ۰٫۲ گرم ZnO-Cr-NPs به آن افزوده شده و به مدت ۲۰ ساعت همزده شد. در مرحله بعد صاف شده و چند بار با آب یون‌زدایی شده شسته شده و در دمای ۸۰ درجه سلسیوس به مدت ۱۶ ساعت خشک شد [۲۰]. برای شناسایی، از فرآورده به‌دست آمده طیف XRD، SEM و TEM گرفته شد.

شکل A۳ تصویر SEM مربوط به ZnO-Cr-NPs می‌باشد

از شبکه عصبی مصنوعی بررسی کرده‌اند که نتیجه‌ی خوبی با میانگین مطلق انحراف ۳٫۲۶٪ به دست آمد [۱۸]. همچنین هدایت گرمایی نانوسیال‌ها را با استفاده از شبکه عصبی مصنوعی مورد بررسی قرار دادند. نتیجه‌ها نشان داد شبکه عصبی با میانگین مطلق انحراف ۱٫۴۷٪ عملکرد بهتری نسبت به سایر مدل‌های تئوری دارد [۱۹].

در این پژوهش از جاذب نانوذره ZnO-Cr نشانده شده بر کربن فعال به منظور حذف رنگ دی سولفین بلو استفاده شده و سپس با کمک شبکه عصبی مصنوعی میزان حذف آن پیش‌بینی شد.

بخش تجربی

مواد مورد استفاده در این پژوهش هیدروکلریک اسید، سدیم هیدروکسید، رنگ دی سولفین بلو فراورده‌ی شرکت مرک^(۱) می‌باشند. تمام مواد مورد استفاده با درجه خلوص تجزیه‌ای و در آب دوبار تقطیر تهیه شدند. برای تهیه محلول مادر ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر رنگ، ۱۰ میلی‌گرم از رنگ در مقداری آب دوبار تقطیر حل شد و سپس در بالن حجمی ۱۰۰ میلی‌لیتری به حجم رسانده شد. محلول‌های استاندارد بعدی با رقیق نمودن حجم مشخصی از این محلول مادر تهیه شدند. همچنین اندازه‌گیری pH توسط دستگاه مدل ۸۲۷ با الکتروود مرجع ترکیبی شیشه - کالومل ساخت شرکت متروهم^(۲) ساخت کشور انگلیس و با سل‌های کوارتز^(۳) انجام شد، دستگاه اسپکتروفتومتر UV-Vis بایوکروم برای اندازه‌گیری‌های جذب در بررسی میزان جذب سطحی رنگ بر روی نانوذرها به کار برده شد.

پردازش داده‌ها توسط نرم افزار Excel -۲۰۱۳ و Origin-۷ صورت گرفت. توزین تمام مواد مورد استفاده با ترازوی دیجیتال با دقت ۰٫۱ میلی‌گرم مدل TF ۱۲۴-S انجام گرفته است، برای جداسازی ذره‌های جاذب محلول رنگ از دستگاه سانتریفیوژ مدل T۴ ساخت شرکت اروم تجهیز (ایران) استفاده شده است، برای هم‌زدن محلول رنگ با جاذب از دستگاه ماوراء صوت مدل Tecna-۳ ساخت کشور ایتالیا استفاده شده‌است.

رنگ دی سولفین بلو

رنگ دی سولفین بلو با فرمول شیمیایی $C_{27}H_{31}N_2NaO_6S_2$

(۱) Merck

(۲) Metrohm

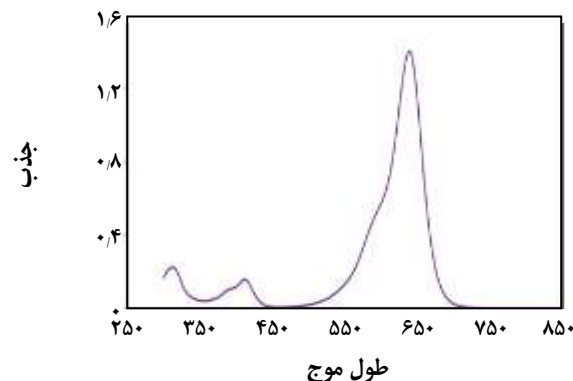
(۳) Biochrom

با Nc و نقطه‌های محوری که با Na نشان داده می‌شوند. این نقطه‌ها، به نقطه‌های ستاره‌ای معروف هستند و $Na=2k$. تعداد کل آزمایش‌ها در این روش به این صورت بیان می‌شود $N = Nf + Nc + Na$ ، برای تخمین خطای تجربی، آزمایش‌های اضافی در مرکز تکرار می‌شوند. بدیهی است که تکرار در سایر نقطه‌ها نیز امکان‌پذیر است، اما تکرار در مرکز متداول‌تر است، زیرا فرض بر این است که خطا در تمام سطح پاسخ یکسان است. طراحی و مدل‌سازی مرتبه اول برای سامانه‌های ساده و حالت‌هایی که پارامترها اثرهای مستقل روی پاسخ دارند (ارتباط خطی)، قابلیت کاربرد دارد. به دلیل این که بیش‌تر سامانه‌های مورد مطالعه درگیر رابطه غیر خطی بوده و طرح‌های پاسخ مرتبه اول در به حساب آوردن برهمکنش‌ها و اثرهای درجه دوم پارامترهای آزمایشی ناتوان هستند، مدل مرتبه دوم در اینجا مورد بحث قرار می‌گیرد. طرح‌هایی که بدین منظور مناسب هستند، شامل طرح مرکب مرکزی، طرح باکس بنکن و طرح مرکز وجه است. در سال ۱۹۵۴ میلادی باکس و هانتز مفهوم چرخش‌پذیری و اورتوگونالیته را برای انتخاب سطوح پارامترها در روش طراحی مرکب مرکزی بیان کردند [۲۲]. چرخش‌پذیری طرح باعث می‌شود که واریانس پاسخ‌های پیش‌بینی شده فقط به فاصله نقطه‌های مرکزی بستگی داشته باشد و از جهت‌گیری این نقطه‌ها نسبت به نقطه مرکزی مستقل باشد.

دکتر جنیچی تاگوچی به عنوان اولین ارایه دهنده روش طراحی پارامتر، یک روش مهندسی به منظور طراحی فرآورده یا فرایند ارایه نمود که هدف آن کمینه کردن تغییرها و حساسیت عامل‌های اغتشاش بود که از دیدگاه هزینه و زمان برنامه پژوهش و بهینه‌سازی با این حجم نسبت به طراحی مرکب مرکزی گزاف بوده و صرفه اقتصادی ندارد.

با توجه به این توضیح‌ها در سایه برتری‌های طراحی مرکب مرکزی عامل‌های مؤثر بر پاسخ بازده جذب (R) برای جذب رنگ دی سولفین بلو، چگونگی تاثیر عامل‌ها روی پاسخ سطح، برهم‌کنش بین عامل‌ها، مهم‌ترین عامل مؤثر بر روی پاسخ و مورد بررسی قرار گرفت و در ادامه نیز یک مدل ریاضی که بیانگر ارتباط بین پاسخ بازده جذب (R) با عامل‌های مهم و برهم‌کنش‌ها می‌باشد نیز ارایه شده است.

پارامترهای مهمی که بر فرایند جذب بر سطح جاذب اثرگذار هستند مورد بررسی قرار گرفتند، این پارامترها شامل pH، مقدار جاذب استفاده شده، غلظت رنگ و زمان تماس محلول رنگ



شکل ۲- طیف جذبی رنگ دی سولفین بلو در غلظت ۱۰ میلی گرم بر لیتر.

که نشان‌دهنده ریخت شناسی، نسبت سطح به حجم بالا و اندازه ذره‌های آن است. همان‌گونه که تصویر نشان می‌دهد اندازه ذره‌ها کم‌تر از ۱۰۰ نانومتر و نشانگر سنتز موفقیت آمیز آن است. در شکل B۳ تصویر TEM میانگین اندازه ذره‌های ZnO-Cr-NPs را ۲۰ نانومتر نشان می‌دهد. الگوی پراش پرتو ایکس این جاذب در شکل C۳ نشان داده شده است. قله‌های مربوط به زاویه پراش گوناگون در تصویر مشخص می‌باشد که طبق الگوی استاندارد JCPDS card no. ۰۷۶-۰۷۰۴ ساختار بلور ورتزیت را پیش‌بینی می‌کند. میانگین اندازه نانوبلورها طبق معادله دبای شرر ($D = 0.9 \lambda / \beta \cos \theta$) محاسبه می‌شود که λ طول موج پرتو ایکس و برابر با ۰/۱۵۴۲ نانومتر، β پهنای پیک در نیمه‌ی بیشینه از پیک انعکاسی بر حسب رادیان و θ زاویه براگ است. در نیمه بیشینه از شدیدترین پیک (۱۰۱) میانگین اندازه ZnO-Cr-NPs ۸/۲ نانومتر به دست آمد.

طراحی آزمایش مرکب مرکزی

برای دستیابی به بیش‌ترین بازدهی به روش بهینه‌سازی از روش طراحی آزمایش مرکب مرکزی استفاده شده است. باکس و ویلسون در سال ۱۹۵۱ میلادی با افزودن طرح‌های ستاره‌ای به طرح‌های فاکتوریل، طرح‌های آزمایش مرکب مرکزی را پیشنهاد کردند [۲۱]. این طراحی اصلی‌ترین و پرکاربردترین طرح مورد استفاده برای مدل‌سازی سطح پاسخ مرتبه دوم با k پارامتر آزمایشی است. ساختار این طرح‌ها براساس طرح‌های فاکتوریل کامل یا کسری و همچنین تکرار در نقطه مرکزی و یک قسمت محوری می‌باشد. بنابراین، ساختار طرح به سه قسمت تقسیم می‌شود: نقطه‌های فاکتوریل که تعداد آن‌ها با Nf ، $2k$ نقطه‌های مرکزی که

و جاذب است. طراحی‌ها و آنالیزهای آماری در این پژوهش با استفاده از نرم افزار Trial Design-Expert7.0.0 انجام شده است. طرح مرکب مرکزی از میان روش‌های پاسخ سطح برای مطالعه‌ی اثرهای تکی و برهم‌کنش‌های بین عامل‌ها، pH، مقدار جاذب مورد استفاده، غلظت رنگ‌ها و زمان تماس رنگ در برابر پاسخ درصد حذف رنگ‌ها انتخاب شده است. با استفاده از این روش آزمایش‌های غیرضروری کاهش می‌یابند و اگر برهم‌کنشی بین عامل‌ها وجود داشته باشد مشخص خواهد شد.

آزمایش‌ها در چهار سطح طراحی شده‌اند. جدول ۱ تعداد سطح‌های هر عامل را با مقدارهای مربوطه نشان می‌دهد. غلظت رنگ، pH، زمان تماس و مقدار جاذب به عنوان چهار عامل متغیر در طراحی آزمایش‌ها با استفاده از طرح مرکب مرکزی در نظر گرفته شده‌اند. ۳۰ آزمایش با ۶ بار تکرار در نقطه مرکزی طراحی و انجام شد. شایان ذکر است که در طراحی موجود از روش فاکتوریل کامل استفاده شده است. اگر تعداد عامل‌ها زیاد باشد می‌توان از فاکتوریل کسری استفاده کرد که در این روش تعداد نقطه‌های فاکتوریل برابر $2n-k$ هستند. یعنی با این روش تعداد نقطه‌های فاکتوریل کاهش می‌یابد.

روش پاسخ سطح (RSM)

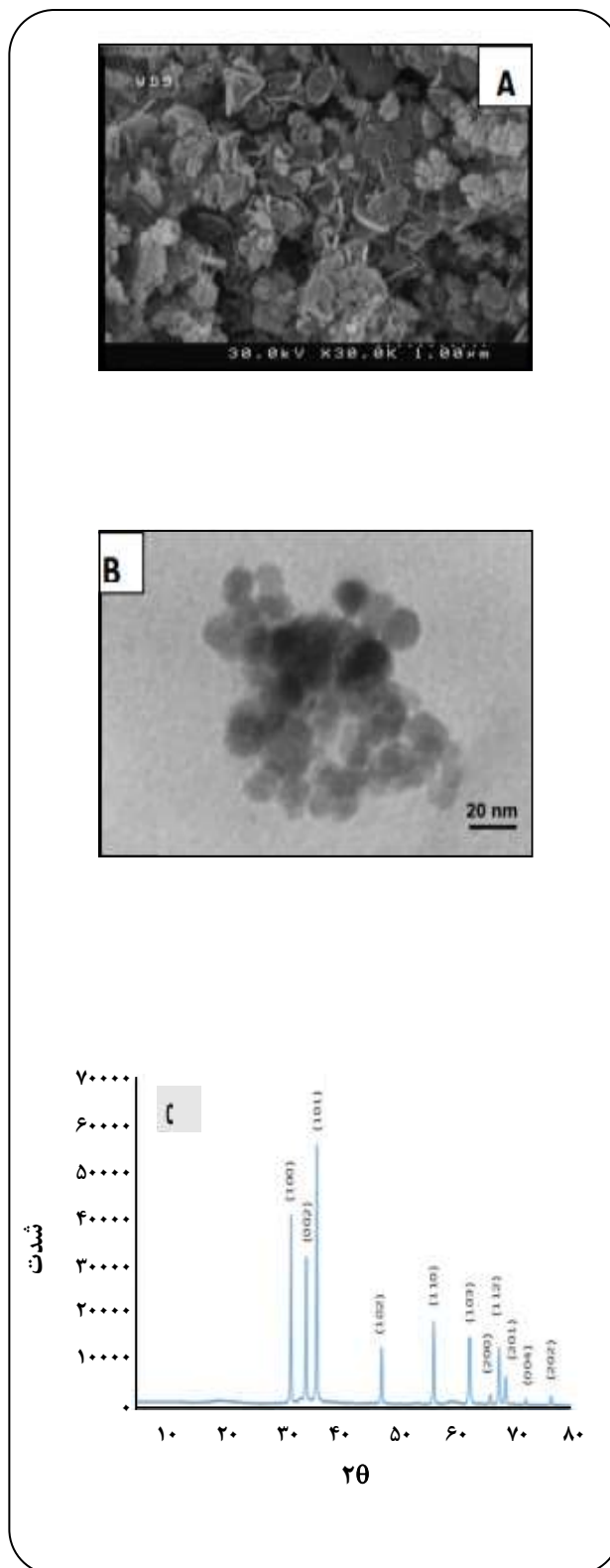
روش پاسخ سطح^(۱) یکی از مدل‌های طراحی آزمایش است که برای مدل‌سازی و آنالیز یک یا چند پاسخ که متأثر از چند متغیر گوناگون باشد و هدف اصلی بهینه‌سازی پاسخ است، مورد استفاده قرار می‌گیرد. در این فرایند چندین متغیر بر خروجی فرایند یا پاسخ اثر می‌گذارند. در چنین شرایطی هدف بهینه کردن متغیرها برای به دست آوردن بهترین پاسخ است.

برای به دست آوردن شرایط بهینه پاسخ باید از یک معادله که ارتباط بین عامل‌ها و پاسخ را مشخص می‌کند استفاده کرد. معادله‌ای که در روش‌های پاسخ سطح، معمول و مرسوم است یک چند جمله‌ای شامل سه نوع جمله گوناگون و یک مقدار ثابت است. این چند جمله‌ای شامل عامل‌های اصلی به صورت خطی یعنی مرتبه اول، توان دوم آن‌ها یعنی مدل مرتبه دوم و برهم‌کنش بین پارامترها دویه دو با یک‌دیگر و همچنین یک مقدار ثابت است.

چند جمله‌ای به صورت زیر نوشته می‌شود:

$$Y = b_0 + \sum_{i=1}^n b_i x_i + \sum_{i=1}^n b_{ii} x_i^2 + \sum_{i=1}^n \sum_{j=i+1}^n b_{ij} x_i x_j \quad (1)$$

(۱) Response Surface Methodology (RSM)



شکل ۳- تصویرهای SEM، TEM و XRD مربوط به ZnO-Cr-NPs

جدول ۱- سطح‌های هر عامل با مقدارهای مربوط به آن‌ها.

فاکتور	سطح‌های			$\alpha=2$ نقطه‌ی محوری	
	پایین (-۱)	مرکز (۰)	بالا (+۱)	- α	+ α
(A) دی سولفین بلو (میلی گرم بر لیتر)	۲۰	۳۰	۵۰	۱۰	۵۰
(B) پی اچ	۴	۶	۸	۲	۱۰
(C) مقدار جاذب (گرم)	۰/۰۱۵	۰/۰۲	۰/۰۲۵	۰/۰۱	۰/۰۳
(D) زمان تماس (دقیقه)	۲	۳	۴	۱	۵

بهبوده‌سازی پارامترها نشان می‌دهد. در این طراحی ۶ بار تکرار نقطه مرکزی برای تخمین خطای موجود در سامانه انجام گرفت. در جدول ۲ آزمایش‌ها همراه با پاسخ هر آزمایش یعنی درصد حذف رنگ آورده شده است. تکرار در نقطه مرکزی برای تعیین خطای آزمایش و همچنین میزان تاثیرپذیری داده‌ها است. آزمایش‌ها برای کم کردن اثر متغیرهای تصادفی به صورت نامنظم انجام می‌شوند. در طراحی موجود از روش فاکتوریل کامل استفاده شده است. اگر تعداد عامل‌ها زیاد باشد می‌توان از فاکتوریل کسری استفاده کرد که در این روش تعداد نقطه‌های فاکتوریل برابر 2^{n-k} هستند. یعنی با این روش تعداد نقطه‌های فاکتوریل کاهش می‌یابد. در این پژوهش درصد حذف به عنوان پاسخ در نظر گرفته شده است، بدین صورت که با مشخص بودن غلظت اولیه رنگ در هر آزمایش و تعیین غلظت نهایی رنگ با استفاده از روش‌های اسپکتروفوتومتری درصد حذف به صورت زیر تعیین می‌شود:

$$R\% = \left(1 - \frac{C_r}{C_0}\right) \times 100 \quad (2)$$

C_0 غلظت اولیه و C_r غلظت نهایی پس از فرایند استخراج رنگ توسط جاذب است.

بخش نظری

مدل‌سازی شبکه عصبی مصنوعی

برای حذف رنگ دی سولفین بلو از مدل‌سازی به کمک شبکه عصبی پرسپترون چندلایه استفاده شد. این کار با استفاده از نرم‌افزار متلب صورت گرفت. ساختار مناسب شبکه، تعداد لایه‌های پنهان و تعداد نورون‌های موجود در هر لایه با استفاده از روش آزمون و خطا تعیین شد. در فاز آموزش چندین الگوریتم آموزشی

در این رابطه Y پاسخ مورد نظر، b_0 یک ضریب ثابت است، b_{ij} ضریب مربوط به توان دوم و b_{ij} ضریب مربوط به برهم‌کنش‌هاست. X_i و X_j مقدارهای کدگذاری شده هستند. برازش معادله بالا برای یک طراحی و بررسی عامل‌های مؤثر و غیرمؤثر به طور معمول با استفاده از نرم‌افزارهای تولید شده برای طراحی آزمایش انجام می‌شود. نرم‌افزاری که در این پژوهش استفاده شده $\text{TrialDesign-Expert7.0.0}$ است.

تعیین غلظت رنگ با استفاده از روش اسپکتروفوتومتری

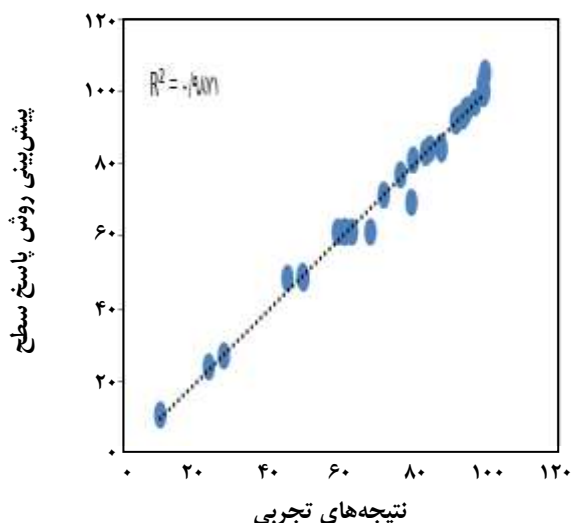
طول موج بیشینه جذبی برای رنگ دی سولفین بلو، ۶۴۲ نانومتر در محلول تک رنگ آن است. در این حالت پس از ساخت محلول رنگ در غلظت‌ها و pH های گوناگون، میزان مناسبی از جاذب به ۵۰ میلی‌لیتر از محلول رنگ به دست آمده افزوده شده و پس از برقراری زمان تماس مناسب میزان جذب رنگ در محلول اولیه و همچنین میزان جذب رنگ باقی مانده در محلول پس از افزودن جاذب در طول موج بیشینه رنگ با استفاده از دستگاه اسپکتروفوتومتر ثبت شده و سپس میزان حذف رنگ محاسبه می‌شود.

روش کار در بررسی میزان جذب سطحی رنگ دی سولفین بلو بر روی نانوذره ZnO-Cr

نخست برای بهینه‌سازی پارامترهای مؤثر بر جذب یعنی غلظت رنگ (A) بر حسب میلی‌گرم بر لیتر، مقدار جاذب (C) بر حسب گرم، pH (B) و زمان تماس (D) بر حسب دقیقه از روش طراحی آزمایش استفاده شد. در این روش هر کدام از این متغیرها در آزمایش جذب سطحی رنگ دی سولفین بلو بر روی نانوذره ZnO-Cr در چهار سطح در نظر گرفته شد و با ۳۰ آزمایش گوناگون نقطه‌های بهینه این چهار پارامتر به دست آمد، جدول ۲ تعداد آزمایش‌های به دست آمده از طراحی مرکب مرکزی را برای

جدول ۲- آزمایش‌های طراحی شده در طرح مرکب مرکزی برای چهار عامل و درصد حذف رنگ به عنوان پاسخ.

آزمایش	A	B	C	D	درصد حذف رنگ دی سولفین بلو
۱	۴۰	۸	۰/۰۳	۲	۹۶/۹۸
۲	۲۰	۸	۰/۰۱	۴	۶۶/۲
۳	۳۰	۲	۰/۰۲	۳	۸۷/۴۴
۴	۱۰	۶	۰/۰۲	۳	۹۹/۶۵
۵	۳۰	۶	۰/۰۲	۳	۸۴/۳۷
۶	۵۰	۶	۰/۰۲	۳	۶۸/۱۲
۷	۴۰	۴	۰/۰۱	۲	۱۹/۱۹
۸	۳۰	۶	۰/۰۲	۵	۸۷/۷۲
۹	۳۰	۱۰	۰/۰۲	۳	۷۹/۷۱
۱۰	۴۰	۸	۰/۰۳	۴	۹۲/۱۰
۱۱	۴۰	۸	۰/۰۱	۲	۴۹/۳۱
۱۲	۴۰	۴	۰/۰۳	۴	۹۴/۱۴
۱۳	۳۰	۶	۰/۰۲	۳	۹۳/۶۹
۱۴	۴۰	۴	۰/۰۱	۴	۲۷/۶۴
۱۵	۳۰	۶	۰/۰۲	۳	۶۳/۰۱
۱۶	۳۰	۶	۰/۰۲	۳	۷۱/۷۸
۱۷	۲۰	۴	۰/۰۱	۴	۷۶/۳
۱۸	۳۰	۳	۰/۰۲	۳	۷۹/۳۵
۱۹	۲۰	۲	۰/۰۳	۲	۹۱/۴۷
۲۰	۳۰	۳	۰/۰۲	۳	۸۳/۳۰
۲۱	۲۰	۲	۰/۰۱	۲	۶۱/۱۵
۲۲	۳۰	۳	۰/۰۳	۳	۹۹/۰۱
۲۳	۲۰	۴	۰/۰۳	۴	۹۸/۹۸
۲۴	۲۰	۴	۰/۰۳	۴	۹۹/۴۴
۲۵	۳۰	۳	۰/۰۱	۳	۹۹/۶۳
۲۶	۲۰	۲	۰/۰۱	۲	۵۹/۰۹
۲۷	۳۰	۱	۰/۰۲	۱	۶۵/۲۸
۲۸	۲۰	۲	۰/۰۳	۲	۹۹/۰۹
۲۹	۴۰	۲	۰/۰۳	۲	۶۰/۶۶
۳۰	۴۰	۴	۰/۰۱	۴	۵۰/۴۹



شکل ۴- نمودار همبستگی‌ای آزمایشگاهی و پیش‌بینی RSM برای حذف رنگ دی سولفین بلو با نانوذره ZnO-Cr نشانده شده بر روی کربن فعال.

برای این آزمون فرض است. براساس این نتیجه‌ها می‌توان اثرهای معنی‌دار را انتخاب کرد. در واقع یک اثر وقتی معنی‌دار تلقی می‌شود که پاسخ (سیگنال) آن بزرگ‌تر از خطای تصادفی (نویز) باشد. نتیجه‌های آنالیز واریانس برای رنگ دی سولفین بلو در جدول ۳ آمده است. برای معنی‌دار بودن یک جمله باید مقدار p آن کم‌تر از ۰/۰۵ باشد.

جمله‌های معنی‌دار (عامل‌های مؤثر) در این طراحی برای حذف رنگ دی سولفین بلو عبارتند از عامل غلظت رنگ دی سولفین بلو، مقدار جاذب، pH، برهم‌کنش بین رنگ دی سولفین بلو و مقدار جاذب، برهم‌کنش pH و زمان تماس و توان دوم pH. اگر مقدار p برای عدم انطباق از مقدار انتخاب شده برای معنی‌دار بودن با سطح اطمینان مشخص بیشتر باشد، نشان‌دهنده‌ی دلخواه بودن مدل ارایه شده است. در اینجا با سطح اطمینان ۹۵ درصد باید مقدار p کم‌تر از ۰/۰۵ باشد تا جمله‌های معنی‌دار باشند پس اگر مقدار p برای انطباق نداشتن بیشتر از این مقدار باشد نشان‌دهنده‌ی مناسب بودن این مدل است. مقدار p برای انطباق نداشتن در این طراحی ۰/۲۴ است که نشان‌دهنده‌ی مناسب بودن این مدل است.

برای تعیین ضریب‌های معادله در این مدل از مقدارهای کدگذاری شده استفاده شده است. چندجمله‌ای شامل جمله‌های معنی‌دار برای درصد حذف دی سولفین بلو به صورت معادله زیر است:

مورد بررسی قرار گرفت و سرانجام الگوریتم لونبرگ - مارکوارت با کارایی بالاتر انتخاب شد. از تابع انتقال تانژانت سیگموئید برای لایه پنهان و تابع انتقال خطی محض برای لایه خارجی استفاده شد. در این پژوهش برای پیش‌بینی درصد حذف رنگ دی سولفین بلو پارامترهای غلظت رنگ (میلی گرم بر لیتر)، زمان تماس جاذب با رنگ (دقیقه)، pH و مقدار جاذب نانوذره ZnO-Cr تثبیت شده بر روی کربن فعال (گرم) به عنوان متغیرهای ورودی شبکه در نظر گرفته شد. میانگین مربع‌های خطا^(۱)، ضریب همبستگی و درصد میانگین مطلق خطا (AAD%) شاخص‌های بررسی ساختار شبکه هستند. به منظور بالا بردن کارایی شبکه داده‌های ورودی و داده‌های به دست آمده از نتیجه‌های تجربی بین ۰/۱ و ۰/۶ نرمالیزه شده که برای این منظور از معادله‌ی زیر استفاده شد:

$$\text{Out} = \frac{\text{input} - \min(\text{in})}{\max(\text{in}) - \min(\text{in})} \times 0.5 + 0.1 \quad (3)$$

برای رسیدن به معماری مطلوب، چندین شبکه با معماری گوناگون مورد ارزیابی قرار گرفت. ارزیابی عملکرد هر شبکه با محاسبه خطای آن در مرحله‌های گوناگون آموزش و آزمون انجام شد. برای هر شبکه معماری شده، مقدارهای سه شاخص گفته شده محاسبه و با سایر معماری‌ها مقایسه شد.

نتیجه‌ها و بحث

تجزیه و تحلیل نتیجه‌های به دست آمده از طراحی آزمایش

روش‌های آماری برای تجزیه و تحلیل نتیجه‌های به دست آمده از طراحی آزمایش مورد استفاده قرار می‌گیرند. پیش‌بینی درصد حذف (R%) رنگ دی سولفین بلو با استفاده از روش پاسخ سطح^(۲) در شکل ۴ دیده می‌شود.

میزان توافق بین داده‌های آزمایشگاهی و پیش‌بینی RSM با استفاده از سه شاخص R^2 ، AAD% و MSE بررسی می‌شود. R^2 ، AAD% و MSE برای رنگ دی سولفین بلو به ترتیب برابر ۰/۹۸، ۱/۲ و ۰/۰۹ به دست آمد. بر اساس نتیجه‌های به دست آمده توافق خوبی بین داده‌های آزمایشگاهی درصد حذف رنگ و مقدار پیش‌بینی RSM وجود دارد.

جدول آنالیز به دست آمده از طراحی آزمایش برای حذف رنگ دی سولفین بلو در ادامه آورده شده است. $p < 0.05$ یعنی در سطح $\alpha < 0.05$ معنی‌دار است و متناظر با سطح اطمینان ۹۵ درصد

(۱) Mean squared error

(۲) Response Surface Methodology (RSM)

جدول ۳- تجزیه و تحلیل واریانس برای درصد حذف رنگ دی سولفین بلو توسط جاذب نانوذره ZnO-Cr نشانده شده بر روی کربن فعال.

منبع	مجموع مربعها	درجه آزادی	میانگین مربعها	Fv	pv
مدل	۱۴۴۸۹,۸۵	۱۴	۱۰۳۴,۹۹	۵,۶۸	۰,۰۰۰۹
A	۶۲۱,۷	۱	۶۲۱,۷	۱۴,۳۸	۰,۰۰۱۸
B	۶۰,۲۳	۱	۶۰,۲۳	۰,۲۳	۰,۰۴۷۳
C	۸۷۷۱,۴۹	۱	۸۷۷۱,۴۹	۴۸,۱۳	۰,۰۰۰۱
D	۶۵۹,۴	۱	۶۵۹,۴	۳,۶۲	۰,۰۷۶۵
AB	۴۵۱,۷۸	۱	۴۵۱,۷۸	۲,۴۸	۰,۱۳۶۲
AC	۷۰۸,۰۹	۱	۷۰۸,۰۹	۳,۸۹	۰,۰۴۷۵
AD	۰,۱۳	۱	۰,۱۳	۷,۲۶E-۰۵	۰,۹۹۳۳
BC	۵,۷۸	۱	۵,۷۸	۰,۰۳۲	۰,۸۶۱
BD	۴۶۵,۲۶	۱	۴۶۵,۲۶	۲,۵۵	۰,۰۱۳۱
CD	۳۳,۴۷	۱	۳۳,۴۷	۰,۱۸	۰,۶۷۴۴
A ²	۱,۸۷	۱	۱,۸۷	۰,۰۱	۰,۹۲۰۶
B ²	۳,۱۵	۱	۳,۱۵	۰,۰۱۷	۰,۰۴۹۶
C ²	۱۹۲,۹۸	۱	۱۹۲,۹۸	۱,۰۶	۰,۳۱۹۸
D ²	۵۸۲,۲۸	۱	۵۸۲,۲۸	۳,۱۹	۰,۰۹۴۱
باقی مانده	۲۷۳۳,۹۴	۱۵	۱۸۲,۲۶		
عدم انطباق داده‌ها	۲۱۶۳,۲۶	۱۰	۲۱۶,۳۳	۱,۹	۰,۲۴۸۹
خطای خالص	۵۷۰,۶۸	۵	۱۱۴,۱۴		
مجموع	۱۷۲۲۳,۷۹	۲۹			

پاسخ سطح از تابع مطلوبیت استفاده می‌شود. با تعیین بیشینه درصد حذف رنگ‌ها با استفاده از تابع مطلوبیت می‌توان شرایط بهینه این حذف را به دست آورد. برای حذف رنگ دی سولفین بلو با نانوذره ZnO-Cr تثبیت شده بر روی کربن فعال با مقدار تابع مطلوبیت ۰,۲۴، بیشینه درصد حذف رنگ ۹۸,۹۶ به دست آمده است. در واقع در شرایط بهینه واکنش این مقدار درصد حذف به دست می‌آید که این شرایط بهینه شامل ۲۰ میلی‌گرم بر لیتر غلظت رنگ دی سولفین بلو، زمان تماس ۳ دقیقه، pH=۶ و ۰,۰۳ گرم جاذب است. برای تایید این نتیجه‌ها، پنج آزمایش در نقطه بهینه انجام و درصد حذف رنگ محاسبه شد. نتیجه‌ها بیانگر تطابق نسبی پیش بینی RSM و داده‌های آزمایشگاهی می‌باشد.

علامت منفی نمایانگر کاهش پاسخ در اثر افزایش مقدار متغیر و علامت مثبت نمایانگر افزایش درصد حذف در اثر افزایش مقدار متغیر می‌باشد. جمله‌های چندجمله‌ای دارای چهار قسمت است. یک مقدار ثابت مربوط به کل مدل برای پاسخ مورد نظر است، بخش خطی برای اثرهای اصلی پارامترهای دارای بیشترین پاسخ می‌باشد، قسمت توان دوم که توان دوم تمام عامل‌های موجود در طراحی را در نظر می‌گیرد و آخرین قسمت بیانگر جمله‌های مربوط به برهم‌کنش عامل‌ها با یکدیگر (برهم‌کنش دو به دو) می‌باشد.

بهینه کردن پاسخ

همان‌گونه که گفته شد برای تعیین شرایط بهینه با روش

جدول ۴- مقایسه هم‌دماهای گوناگون برای حذف رنگ دی سولفین بلو توسط جاذب نانوذره ZnO-Cr نشانده شده بر روی کربن فعال.

		دی سولفین بلو			
مدل	معادله مدل	پارامترها	۰/۰۲ (گرم)	۰/۰۳ (گرم)	۰/۰۴ (گرم)
لانگمویر	$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_{max}} + \frac{1}{b \times q_{max}}$	$q_e(\text{mg/g})$	۱۱/۶۲	۹۶/۸۱	۴۷/۲۶
		$b(\text{L/mg})$	۲/۸۷	۲/۳۲	۵/۲
		R^2	۹۲/۷۶	۹۹/۵۴	۹۷/۰۱
فرنرلیچ	$\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e$	n	۵/۳	۱/۵	۳/۴۲
		$K_f(\text{L/mg})$	۴۲/۴۶	۷۱/۰۵	۳۲/۱۷
		R^2	۹۸/۶۲	۹۹/۵۲	۷۵/۹۸
تمکین	$q_e = B \ln A + B \ln C_e$	$B(\text{kJ/mol})$	۱۷/۴۳	۱۹/۲	۱۸/۹۷
		$A(\text{L/mg})$	۱۲/۸۴	۲۰/۱۷	۱۸/۴۱
		R^2	۹۵/۲۲	۹۷/۰۴	۷۲/۱۵
دوبینین رادوشکویچ	$\ln q_e = \ln q_m - D \varepsilon^2$	$q_e(\text{mg/g})$	۵۰/۴۵	۵۸/۰۵	۵۲/۰۵
		q_m	۰/۱	۰/۴	۰/۲
		$\varepsilon(\text{J/mol})$	۰/۷	۰/۷	۰/۸۵
		R^2	۸۱/۳۲	۹۷/۷۰	۶۰/۴۲

هم‌دماهای جذبی

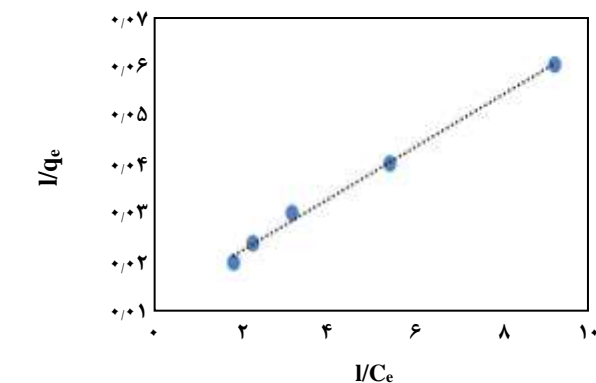
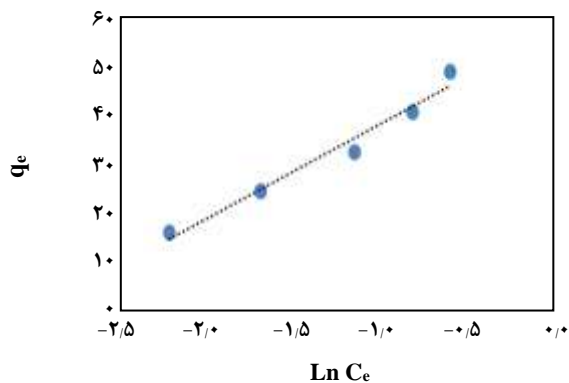
در جدول ۴ نیز دیده می‌شود جذب رنگ دی سولفین بلو بر روی نانوذره ZnO-Cr تثبیت شده بر روی کربن فعال در محلول از هم‌دماهای لانگمویر تبعیت می‌کند و ضریب همبستگی بالایی را نشان می‌دهد.

مطالعه‌های سینتیکی

مطالعه‌های سینتیکی برای طراحی و تهیه جاذب‌های مناسب با قابلیت تهیه ساده و کارا که مورد نظر پژوهشگران می‌باشد نیاز است. هدف از انجام مطالعات سینتیکی یافتن زمان بیش‌ترین ظرفیت جاذب و همچنین مقدار ظرفیت جاذب در زمان تعادلی است. طبیعت فرایند جذب به ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی سامانه جاذب و شرایط سامانه بستگی دارد. به همین منظور برای بررسی سینتیک جذبی رنگ دی سولفین بلو با نانوذره ZnO-Cr تثبیت شده بر روی کربن فعال آزمایش‌ها در مقدار جاذب بهینه ۰/۰۳ گرم در دو غلظت متفاوت ۲۰ و ۳۰ میلی‌گرم بر لیتر در زمان‌های ۱ تا ۵ دقیقه انجام شد. برای بررسی سرعت جذب و ثابت‌های مربوطه از مدل‌های سینتیکی مرتبه اول و دوم،

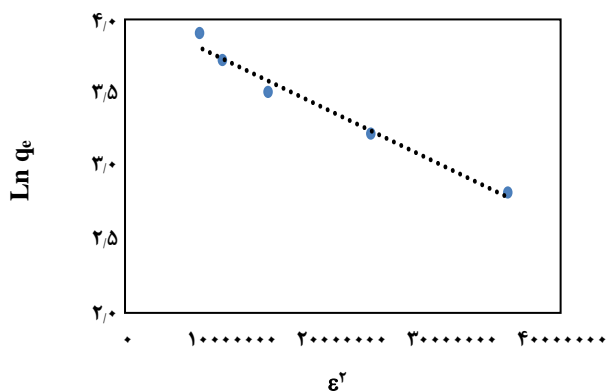
بررسی هم‌دماهای تعادلی رنگ دی سولفین بلو در شرایط زمان تماس بهینه، pH بهینه، مقدار جاذب بهینه و یک نقطه بالاتر و پایین‌تر از مقدار جاذب بهینه یعنی در مقدارهای ۰/۰۲ گرم و ۰/۰۴ گرم از جاذب در غلظت‌های گوناگون رنگ انجام شد. پارامترهای به دست آمده از ایزوترم‌های گوناگون در جدول ۴ نشان داده شده است. در این جدول C_e غلظت پایانی رنگ در محلول پس از برقراری تعادل، q_e مقدار رنگ جذب شده در شرایط تعادل، q_{max} ظرفیت جذب، b ثابت لانگمویر، K_f ثابت فرنرلیچ نشان‌دهنده ظرفیت جاذب، n ثابت فرنرلیچ نشان‌دهنده شدت جذب، B ثابت ایزوترم تمکین، A ثابت پیوندی نشان‌دهنده بیش‌ترین انرژی پیوندی، ε پتانسیل پلانی و q_m ثابت هم‌دماهای دوبینین - رادوشکویچ می‌باشد.

بهترین هم‌دماهای برآزش شده با داده‌های تجربی به وسیله‌ی برآزش خطی (ضریب همبستگی) و ضریب‌های تعیین شده مشخص می‌شود. شکل‌های ۵ تا ۸ فرم خطی هم‌دماهای گوناگون رنگ دی سولفین بلو را نشان می‌دهند. همان‌گونه که

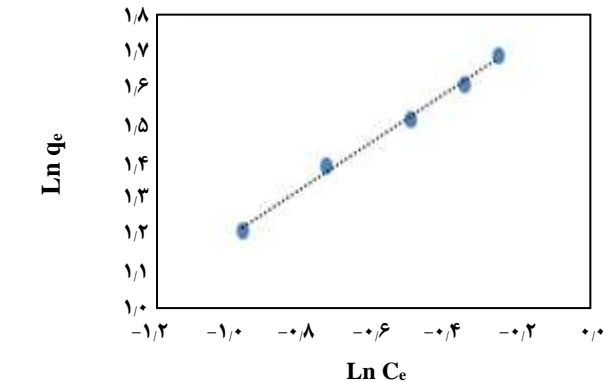


شکل ۷- نمودار هم‌دمای تمکین برای حذف رنگ دی سولفین بلو با نانوذره ZnO-Cr نشانده شده بر روی کربن فعال.

شکل ۵ - نمودار هم‌دمای لانگمویر برای حذف رنگ دی سولفین بلو با نانوذره ZnO-Cr نشانده شده بر روی کربن فعال.



شکل ۸ - نمودار هم‌دمای دوبینین-رادوشکوویچ برای حذف رنگ دی سولفین بلو با نانوذره ZnO-Cr نشانده شده بر روی کربن فعال.



شکل ۶ - نمودار هم‌دمای فرنرلیچ برای حذف رنگ دی سولفین بلو با نانوذره ZnO-Cr نشانده شده بر روی کربن فعال.

از نانوذره ZnO-Cr تثبیت شده بر روی کربن فعال از سینتیک مرتبه‌ی دوم پیروی می‌کند.

q_{eq} مقدار رنگ جذب شده به ازای هر گرم جاذب در زمان تعادل، q_t مقدار رنگ جذب شده به ازای هر گرم جاذب در زمان t ، ثابت سینتیک مرتبه اول، K_1 ثابت سینتیک مرتبه دوم، K_2 مقدار جذب اولیه، β ثابت واجذبی و انرژی فعال‌سازی در واکنش‌های شیمیایی، K_{diff} ثابت سرعت نفوذ درون ذره‌ای و C ثابت نفوذ درون ذره‌ای است.

پارامترهای ترمودینامیکی

با بررسی تغییرهای میزان جذب بر حسب دما می‌توان راجع به ماهیت واکنش (گرماگیر یا گرمازا بودن) اظهار نظر کرد. از روی بررسی تأثیرهای دما می‌توان دمای بهینه و لازم را

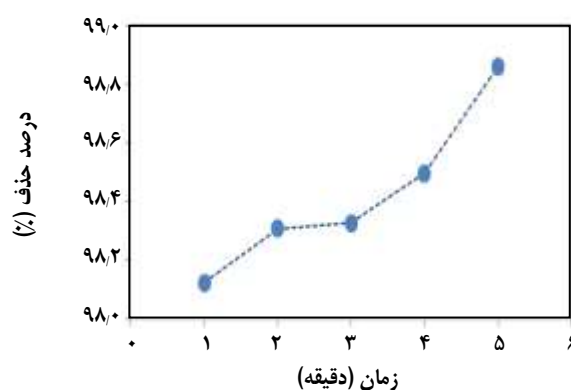
مدل سینتیکی الویچ و نفوذ درون ذره‌ای استفاده شده است. نمودار درصد حذف رنگ با زمان در شکل ۹ نمایش داده شده است. همان‌گونه که دیده می‌شود با گذشت زمان درصد حذف افزایش می‌یابد.

جدول ۵ پارامترهای مربوط به مدل‌های سینتیکی گوناگون همراه با ضریب همبستگی مربوط به آن‌ها برای این رنگ را نشان می‌دهد. شکل‌های ۱۰ تا ۱۳ شکل خطی مدل‌های سینتیکی گوناگون را برای حذف رنگ دی سولفین بلو را نشان می‌دهند. مبنای قضاوت در مورد مدل سینتیکی مناسب، نزدیکی q_e تجربی و نظری به یکدیگر و همچنین مقدار R^2 می‌باشد. با توجه به ضریب‌های همبستگی و مقدارهای q_e و تطبیق داده‌ها با یکدیگر و همچنین با مقدار آن‌ها در مدل‌های سینتیکی دیگر می‌توان نتیجه گرفت که فرایند حذف برای رنگ دی سولفین بلو با استفاده

جدول ۵ - مقایسه مدل‌های سینتیکی گوناگون برای حذف رنگ دی سولفین بلو توسط جاذب نانوذره ZnO-Cr نشانده شده بر روی کربن فعال.

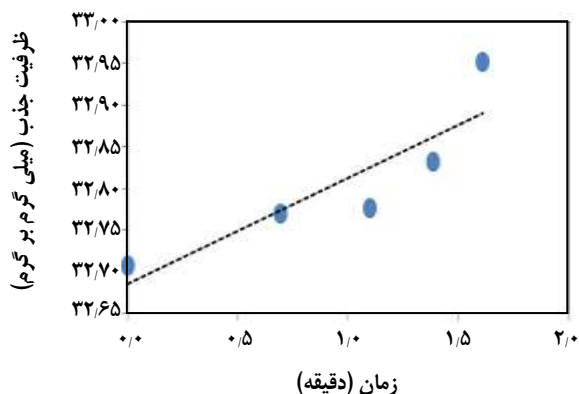
مدل	معادله مدل	پارامترها	دی سولفین بلو	
			۲۰ (میلی گرم بر لیتر)	۳۰ (میلی گرم بر لیتر)
سینتیک مرتبه اول	$\ln(q_{eq} - q_t) = \ln(q_{eq}) - K_1 t$	$K_1(\text{min}^{-1})$	۰/۰۰۴۶	۰/۰۰۴۳
		$q_{eq}(\text{calc})(\text{mg/g})$	۱۱/۶۴	۱۱/۴۸
		R^2	۰/۸۹۶۹	۰/۹۷۹۱
سینتیک مرتبه دوم	$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_{eq}^2} + \frac{1}{q_{eq}} t$	$K_2(\text{min}^{-1})$	۲/۲۶	۲/۹۶
		$q_{eq}(\text{calc})(\text{mg/g})$	۳۳	۳۳
		R^2	۰/۹۹۹۹	۰/۹۹۹۹
الوویچ	$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln(t)$	$\beta(\text{g/mg}^1)$	۷/۸	۷/۹
		$\alpha(\text{mg.g/min})$	۸/۴۶	۷/۹
		R^2	۰/۷۷۲۳	۰/۹۶۶۴
مدل نفوذ درون ذره ای	$q_{eq} = K_{diff} t^{1/2} + C$	$K_{diff}(\text{mg/g.min}^{1/2})$	۰/۱۷	۰/۱۶
		$C(\text{mg/g})$	۳۲/۵۱	۳۲/۵۳
		R^2	۰/۸۴۱۸	۰/۹۹۲۵
		$q_e(\text{exp})(\text{mg/g})$	۳۲/۹۰	۳۲/۹۵

جذب و ثابت‌های تعادل را از روی شیب منحنی‌ها در غلظت‌های گوناگون محاسبه کرد. همچنین می‌توان به این نتیجه رسید که جذب فیزیکی بر روی بستر جامد با یک پیوند شیمیایی یا فیزیکی صورت می‌گیرد. اگر با افزایش دما میزان جذب کاهش یابد، نشان‌دهنده جذب فیزیکی است و اگر با افزایش دما میزان جذب افزایش یابد بیانگر این است که جذب آنالیت بر روی بستر جامد با پیوند شیمیایی صورت می‌گیرد [۲۳]. هر چه یک فرایند در دمای کم‌تری اتفاق بیافتد از لحاظ اقتصادی مقرون به صرفه‌تر است. اگر در یک بررسی ترمودینامیکی ΔG واکنش منفی باشد بیانگر خود به خودی بودن واکنش جذب است. اگر مقدار ΔG با افزایش دما کاهش یابد نشان‌دهنده‌ی این است که فرایند جذب در دمای بالاتر دلخواه‌تر است. از روی علامت آنتالپی می‌توان به گرماگیر یا گرمازا بودن واکنش پی برد. همچنین مقدار ΔH بیانگر میزان تمایل جاذب به جذب‌شونده است.

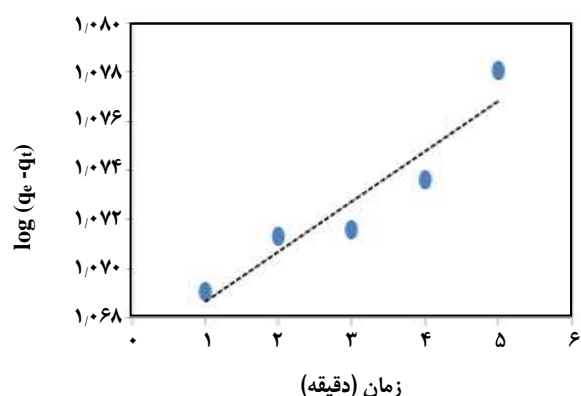


شکل ۹- تغییر درصد حذف رنگ دی سولفین بلو نسبت به افزایش زمان تماس با جاذب نانوذره ZnO-Cr نشانده شده بر روی کربن فعال.

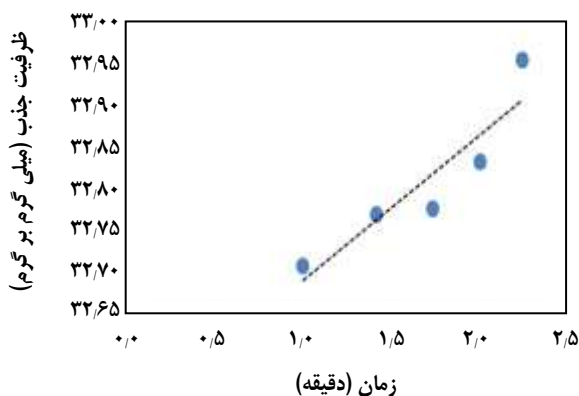
برای این آزمون فرض است. براساس این نتیجه‌ها می‌توان برای رسیدن به بیش‌ترین جذب را به دست آورده و سپس ثابت‌های



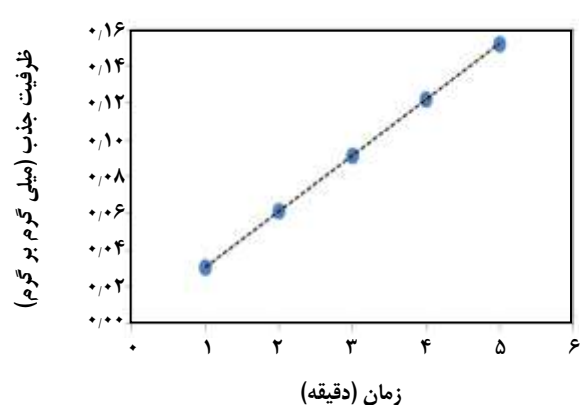
شکل ۱۲- نمودار مدل سینتیکی الویج حذف رنگ دی سولفین بلو با نانوذره ZnO-Cr نشانده شده بر روی کربن فعال.



شکل ۱۰ - نمودار سینتیکی مرحله اول حذف رنگ دی سولفین بلو با نانوذره ZnO-Cr نشانده شده بر روی کربن فعال.



شکل ۱۳ - نمودار سینتیکی مدل نفوذ درون ذره‌ای حذف رنگ دی سولفین بلو با نانوذره ZnO-Cr نشانده شده بر روی کربن فعال.



شکل ۱۱ - نمودار سینتیکی مرتبه دوم حذف رنگ دی سولفین بلو با نانوذره ZnO-Cr نشانده شده بر روی کربن فعال.

هر چه میزان ضریب همبستگی به یک نزدیک تر و میزان دو خطای دیگر به صفر متمایل باشد شبکه کارایی و عملکرد بهتری خواهد داشت. با توجه به میزان سه شاخص محاسبه شده شبکه‌ای با تعداد ۱۵ نورون در لایه پنهان بالاترین کارایی را دارد. مقادیرهای AAD، MSE و R^2 برای کل داده‌های درصد حذف رنگ دی سولفین بلو به ترتیب ۰٫۷۱، $۷/۱۷ \times 10^{-5}$ و ۰٫۹۹ به دست آمد. مقادیرهای نزدیک به یک برای R^2 و نزدیک به صفر برای MSE عملکرد بسیار خوب شبکه در پیش بینی درصد حذف رنگ را بیان می‌کند (همچنین شکل ۱۵ دیده شود). در شکل ۱۵، تغییرهای شاخص MSE با تعداد سیکل‌های آموزش برای داده‌های آموزش، ارزیابی و آزمون برای این سامانه‌ها نشان داده شده است. همان‌گونه که در شکل مشخص است در سیکل ۹ روند آموزش شبکه متوقف شده است و این بدان معنی است که

جذب رنگ دی سولفین بلو توسط جاذب نانوذره ZnO-Cr تثبیت شده بر روی کربن فعال در دماهای ۳۵، ۴۰، ۴۵، ۵۰ و ۵۵ درجه سلسیوس بررسی شده و در شکل ۱۴ ارایه شده است. نتیجه‌های محاسبه پارامترهای ترمودینامیکی ΔG ، ΔS و ΔH را در جدول ۶ می‌بینید. با منفی بودن مقدار ΔG و افزایش مقدار آن با افزایش دما مشخص می‌شود واکنش حذف از نوع خود به خودی بوده و در دمای پایین‌تر مطلوب‌تر است. منفی بودن مقدار ۱۰ نشان دهنده گرماده بودن واکنش است.

نتیجه‌های مدل‌سازی شبکه عصبی مصنوعی

در جدول ۷ میانگین مربع‌های خطا، میانگین خطای مطلق و ضریب همبستگی داده‌های آموزش و آزمون معماری‌های گوناگون شبکه با تعداد نورون‌های گوناگون نشان داده شده است.

جدول ۶ - پارامترهای ترمودینامیکی مربوط به جذب رنگ دی سولفین بلو بر روی 0.03 گرم جاذب نانوذره ZnO-Cr نشانده شده بر روی کربن فعال در غلظت 20 میلی گرم بر لیتر.

ضریب همبستگی	آنتروپی (ژول بر مول کلوین)	آنتالپی (کیلوژول بر مول)	اختلاف انرژی گیس (کیلوژول بر مول)	دما (کلوین)
۹۵٫۳۲	-۱۴۵٫۵۶	-۵۸٫۳۶	-۱۳٫۹۶	۳۰۸٫۱۵
			-۱۲٫۵۲	۳۱۳٫۱۵
			-۱۱٫۷۱	۳۱۸٫۱۵
			-۱۰٫۸۸	۳۲۳٫۱۵
			-۱۰٫۸۰	۳۲۸٫۱۵

جدول ۷ - عملکرد شبکه‌های گوناگون نسبت به تعداد نورون در لایه پنهان با شاخص‌های MSE ، $AAD\%$ و R^2 برای داده‌های آموزش و آزمون.

تعداد نورون‌ها	داده‌های تست			داده‌های آموزش		
	R^2	میانگین خطای مطلق	خطای میانگین مربعات	R^2	میانگین خطای مطلق	خطای میانگین مربعات
۱	۰٫۸۶	۹٫۵۹	۰٫۰۰۳۸	۰٫۸۸	۸٫۵۳	۰٫۰۰۳۱
۲	۰٫۸۶	۶٫۴۰	۰٫۰۰۱۴	۰٫۸۰	۹٫۴۷	۰٫۰۰۳۹
۳	۰٫۹۴	۲٫۶۳	۰٫۰۰۱۳	۰٫۹۴	۵٫۷۹	۰٫۰۰۱۷
۴	۰٫۸۲	۲٫۳۶	۰٫۰۰۷۷	۰٫۷۹	۹٫۴۶	۰٫۰۰۳۸
۵	۰٫۴۱	۱٫۲۰	۰٫۰۱۰۹	۰٫۴۴	۴٫۵۰	۰٫۰۰۹۷
۶	۰٫۸۳	۱٫۴۷	۰٫۰۰۲۳	۰٫۸۲	۵٫۲۴	۰٫۰۰۴۲
۷	۰٫۸۰	۲٫۵۸	۰٫۰۰۹۸	۰٫۷۹	۳٫۲۶	۰٫۰۰۴۰
۸	۰٫۸۶	۱٫۴۹	۰٫۰۰۹۵	۰٫۹۲	۳٫۱۱	۰٫۰۰۱۸
۹	۰٫۸۶	۱٫۵۰	۰٫۰۰۸۹	۰٫۹۲	۲٫۵۴	۰٫۰۰۲۲
۱۰	۰٫۹۱	۱٫۳۴	۰٫۰۰۴۹	۰٫۹۵	۲٫۵۵	۰٫۰۰۱۳
۱۱	۰٫۷۷	۲٫۸۸	۰٫۰۰۶۸	۰٫۸۳	۲٫۷۶	۰٫۰۰۴۹
۱۲	۰٫۸۳	۲٫۰۰	۰٫۰۱۷۷	۰٫۹۳	۲٫۴۴	۰٫۰۰۱۷
۱۳	۰٫۸۲	۱٫۷۴	۰٫۰۰۴۴	۰٫۸۲	۱٫۹۶	۰٫۰۰۵۷
۱۴	۰٫۹۶	۰٫۹۴	۰٫۰۰۲۷	۰٫۹۱	۱٫۴۶	۰٫۰۰۲۴
۱۵	۰٫۹۸	۰٫۹۱	۰٫۰۰۲۴	۰٫۹۹	۱٫۲۷	۰٫۰۰۰۳
۱۶	۰٫۹۶	۱٫۰۲	۰٫۰۰۵۴۰	۰٫۹۸	۱٫۴۲	۰٫۰۰۰۵
۱۷	۰٫۹۷	۱٫۰۲	۰٫۰۰۹۲۱	۰٫۹۶	۱٫۷۰	۰٫۰۰۰۷
۱۸	۰٫۸۶	۱٫۱۵	۰٫۰۱۶۱	۰٫۹۸	۱٫۶۰	۰٫۰۰۰۵
۱۹	۰٫۸۶	۱٫۵۸	۰٫۰۰۷۷	۰٫۹۲	۱٫۷۸	۰٫۰۰۲۶
۲۰	۰٫۶۹	۲٫۳۳	۰٫۰۱۲۱	۰٫۷۲	۲٫۰۵	۰٫۰۰۶۱

تعداد نورون‌های پهنه در لایه پنهان

تا سیکل ۹ شبکه آموزش را یاد گرفته است و پس از آن شروع به حفظ کردن رابطه بین داده‌ها کرده است و آموزشی بعد از سیکل ۹ صورت نگرفته، بنابراین در آن سیکل متوقف شده است.

مقایسه مدل‌سازی درصد حذف رنگ دی سولفین بلو با استفاده از روش‌های RSM و ANN

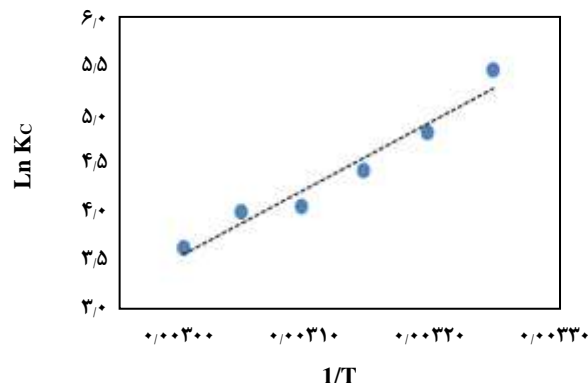
نتیجه‌های نمودارهای ۴ و ۱۶ نشان داد که دو ابزار مدل‌سازی RSM و ANN پیش‌بینی‌های خوبی از درصد حذف رنگ دی سولفین بلو بر اساس شاخص‌های R^2 ، AAD% و MSE از خود نشان دادند. مقایسه نتیجه‌های RSM و ANN توانایی بالاتر شبیه‌سازی فرایند حذف رنگ را تأیید می‌کند. افزون بر این، برای بررسی بیشتر دقت و درستی، مدل‌های به دست آمده از RSM و ANN با پنج تکرار در شرایط بهینه مورد بررسی قرار گرفتند. نتیجه‌های جدول ۸ برتری ANN را با مقایسه بالای R^2 و مقادیر پایین AAD% و MSE، تأیید می‌کند. بنابراین شبکه عصبی مصنوعی توانست مدل‌سازی بهتری از حذف رنگ دی سولفین بلو توسط نانوذره ZnO-Cr تثبیت شده بر روی کربن فعال انجام دهد.

نتیجه‌گیری

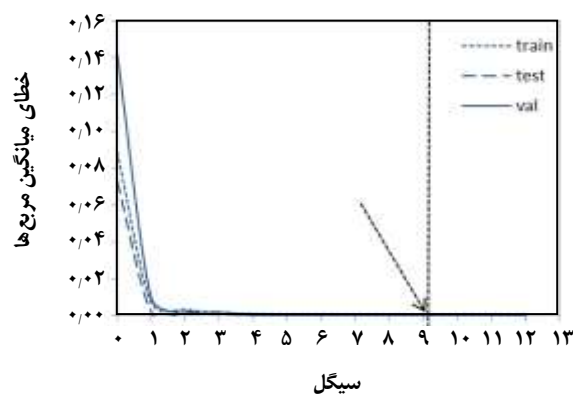
در این کار حذف رنگ دی سولفین بلو توسط نانوذره ZnO-Cr تثبیت شده بر روی کربن فعال در متغیرهای pH، مقدار جاذب، غلظت رنگ و زمان تماس جاذب و رنگ، مورد آزمایش قرار گرفت. شرایط بهینه برای بیشینه درصد حذف رنگ ۹۸٫۹۶ در ۲۰ میلی گرم بر لیتر غلظت رنگ دی سولفین بلو، زمان تماس ۳ دقیقه، pH=۶ و ۰٫۰۳ گرم جاذب به دست آمد. مطالعه‌های هم‌دمایی، سینتیکی و ترمودینامیکی نیز پیروی فرایند بالا را از هم‌دمای لانگمویر، سینتیک مرتبه دوم و واکنش خودبه‌خودی و گرماده نشان می‌دهد. سرانجام نیز با مقایسه مدل‌سازی فرایند به وسیله دو روش RSM و ANN، کارایی بالاتر ANN در پیش‌بینی درصد حذف رنگ مشخص شد.

قدردانی

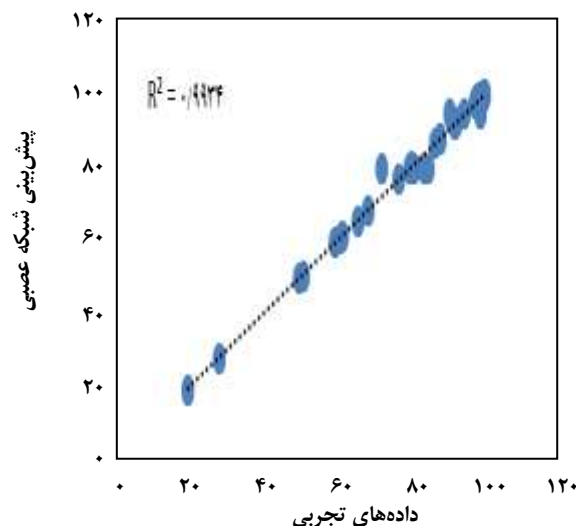
با تشکر از دانشگاه یاسوج که این پژوهش را حمایت نموده است.



شکل ۱۴ - نمودار $\ln KC$ نسبت به $1/T$ برای تخمین پارامترهای ترمودینامیکی حذف رنگ دی سولفین بلو با نانوذره ZnO-Cr نشاندهنده بر روی کربن فعال.



شکل ۱۵ - تغییرهای شاخص MSE با تعداد سیکل‌ها.



شکل ۱۶ - نمودار همبستگی داده‌های آزمایشگاهی و پیش‌بینی ANN برای حذف رنگ دی سولفین بلو با نانوذره ZnO-Cr نشاندهنده بر روی کربن فعال.

جدول ۸ - مقایسه مدل ANN با RSM در پیش‌بینی درصد حذف رنگ در شرایط بهینه واکنش با پنج بار تکرار.

آزمایش	درصد حذف رنگ در شرایط بهینه	پیش‌بینی مدل پاسخ سطح	پیش‌بینی مدل شبکه عصبی
۱	۹۸٫۲۶	۹۸٫۹۶	۹۸٫۴۸
۲	۹۹٫۰۴	۹۸٫۹۶	۹۸٫۴۸
۳	۹۸٫۹۱	۹۸٫۹۶	۹۸٫۴۸
۴	۹۸٫۶۱	۹۸٫۹۶	۹۸٫۴۸
۵	۹۸٫۲۶	۹۸٫۹۶	۹۸٫۴۸
میانگین خطای مطلق		۰٫۳۸	۰٫۳۱
خطای میانگین مربعات		۰٫۲۲	۰٫۱۲

تاریخ دریافت: ۱۳۹۷/۴/۱۷ ؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۷/۸/۲۹

مراجع

- [1] Kannan N., Sundaram M. M., [Kinetics and Mechanism of Removal of Methylene Blue by Adsorption on Various Carbons—A Comparative Study](#), *Dyes Pigm.*, **51** (1): 25-40 (2001).
- [2] Liu H., Li G., Qu J., Liu H., [Degradation of Azo Dye Acid Orange 7 in Water by FeO/Granular Activated Carbon System in the Presence of Ultrasound](#), *J. Hazard. Mater.*, **144** (1-2): 180-186 (2007).
- [3] Purkait M.K., Maiti A., DasGupta S., De S., [Removal of Congo Red Using Activated Carbon and Its Regeneration](#), *J. Hazard. Mater.*, **145** (1): 287-295 (2007).
- [4] Piperaki, E., Berndt, H., Jackwerth, E., [Investigations on the Sorption of Metal Chelates on Activated Carbon](#), *Anal. Chim. Acta.* **100**: 589-596 (1978)
- [5] Choi S. U. S., [Enhancing Thermal Conductivity of Fluids with Nanoparticles](#), *ASME Publications*, **66**: 99 (1995).
- [6] Kuo C.Y., [Water Purification of Removal Aqueous Copper \(II\) by as-grown and Modified Multi-Walled Carbon Nanotubes](#), *Desalination*, **249**: 781-785 (2009).
- [7] Peng X., Luan Z., Di Z., Zhang Z., Zhu C., [Carbon Nanotubes-Iron Oxides Magnetic Composites as Adsorbent for Removal of Pb \(II\) and Cu \(II\) from Water](#), *Carbon*, **43**: 880-883 (2005).
- [8] Chen C.L., Wang X.K., Nagatsu M., [Europium Adsorption on Multiwall Carbon Nanotube/Iron Oxide Magnetic Composite in the Presence of Polyacrylic Acid](#), *Sci.Technol.*, **43**: 2362-2367 (2009).
- [9] Agarwal N.K., Mishra I.M., [Removal of Congo Red from Aqueous Solution by Bagasse Fly Ash and Activated Carbon: Kinetic Study and Equilibrium Isotherm Analyses](#), *Chemosphere.*, **61** (4): 492-501 (2005).

- [10] Arayne M.S., Sultana N., Sabah N. U., [Fabrication of Solid Nanoparticles for Drug Delivery](#), *Pak. J. Pharm. Sci.*, **20**: 251-259 (2007).
- [11] Bhattacharyya K. G., Sarma A., [Adsorption Characteristics of the Dye, Brilliant Green, on Neem Leaf Powder](#), *Dyes Pigm.*, **57**: 211-222 (2007).
- [12] Chen C. C., Lu C. S., Chung Y. C., Jan J. L., [UV Light Induced Photodegradation of Malachite Green on TiO₂ Nanoparticles](#), *J. Hazard. Mater.*, **141**: 520-528 (2007).
- [13] Santhi T., Manonmani S., Smitha T., [Removal of Malachite Green from Aqueous Solution by Activated Carbon Prepared from the Epicarp of Ricinus Communis by Adsorption](#), *J. Hazar. Mater.*, **179**: 178-186 (2010).
- [14] Ghaedi M., Heidarpour Sh., Kokhdan S. N., Sahraei R., Daneshfar A., Barazesh B., [Comparison of Silver and Palladium Nanoparticles Loaded on Activated Carbon for Efficient Removal of Methylene Blue: Kinetic and Isotherm Study of Removal Process](#), *Powder Tech.*, **228**: 18-25 (2012).
- [15] Ghaedi M., Hajati Sh., Barazesh B., Karimi F., Ghezelbash G. [Saccharomyces Cerevisiae for the Biosorption of Basic Dyes from Binary Component Systems and the High Order Derivative Spectrophotometric Method for Simultaneous Analysis of Brilliant Green and Methylene Blue](#), *J. Ind. Eng. Chem.*, **19**: 227-233 (2013).
- [16] Ghaedi M., Ghaedi A. M., Ansari A., Mohammadi F., Vafaei A., [Artificial Neural Network and Particle Swarm Optimization for Removal of Methyl Orange by Gold Nanoparticles Loaded on Activated Carbon and Tamarisk](#), *Spectrochim. Acta Mol. Biomol. Spectrosc.*, **132**: 639-654 (2014).
- [17] Roosta M., Ghaedi M., Daneshfar A., Sahraei R., Asghari A., [Optimization of the Ultrasonic Assisted Removal of Methylene Blue by Gold Nanoparticles Loaded on Activated Carbon Using Experimental Design Methodology](#), *Ultrason. Sonochem.*, **21**: 242-252 (2014).
- [18] Papari M. M., Yousefi F., Moghadasi J., Karimi H., Campo A., [Modeling Thermal Conductivity Augmentation of Nanofluids Using Diffusion Neural Networks](#) Campo, *Int. J. Therm. Sci.*, **50**: 44-52 (2011).
- [19] Yousefi F., Mohammadiyan S., Karimi H., [Viscosity of Carbon Nanotube Suspension Using Artificial Neural Networks with Principal Component Analysis](#), *Heat Mass Transfer*, **51**: 47-51 (2015) .
- [20] Jamshidi M., Ghaedi M., Dashtian K., Hajati S. and Bazrafshan A.A., [Sonochemical Assisted Hydrothermal Synthesis of ZnO: Cr Nanoparticles Loaded Activated Carbon for Simultaneous Ultrasound-assisted Adsorption of Ternary Toxic Organic Dye: Derivative Spectrophotometric, Optimization, Kinetic and Isotherm Study](#), *Ultrason. Sonochem.*, **32**: 119-131 (2016).
- [21] Box GEP., Wilson KB., [On the Experimental Attainment of Optimum Conditions](#), *J. R. Stat. Soc. B*, **13**: 1-45 (1951).

- [22] Box GEP., Hunter J.S., A Confidence Region for the Solution of a Set of Simultaneous Equation with an Application to Experimental Design, *Biometrika*, **41**: 190-199 (1954)
- [23] De Boer J.H., 50 Endothermic Chemisorption and Catalysis, *Adv. Catal.*, **9**: 472-480 (1957).