

Efficiency of Artificial Neural Networks for Modeling of Malachite Green Adsorption by Tea Waste and Adsorption Isotherm Study

M. Zarei¹, S. Fazli², N. Najjari², S. Pezhhanfar³, A. Ahmadi Someh⁴

1. Assist. Prof., Dept. of Applied Chemistry, Faculty of Chemistry, University of Tabriz, Tabriz, Iran (Corresponding Author) mzarei@tabrizu.ac.ir
2. BSc Student, Dept. of Applied Chemistry, Faculty of Chemistry, University of Tabriz, Tabriz, Iran
3. MSc Student, Dept. of Analytical Chemistry, Faculty of Chemistry, University of Tabriz, Tabriz, Iran
4. MSc Student, Dept. of Applied Chemistry, Faculty of Chemistry, University of Tabriz, Tabriz, Iran

(Received July 8, 2018 Accepted Nov. 15, 2018)

To cite this article:

Zarei, M., Fazli, S., Najjari, N., Pezhhanfar, S., Ahmadi Someh, A., 2019, "Efficiency of artificial neural networks for modeling of malachite green adsorption by tea waste and adsorption isotherm study." Journal of Water and Wastewater, 30(6), 51-62. Doi: 10.22093/wwj.2019.139943.2714. (In Persian)

Abstract

Nowadays water pollution is one of the most important problems in different societies. This problem increases with the development of countries. Existence of various dyes in waters is one of these important pollutions so adsorption can be used as an effective method to eliminate dyes from waters. In this research, the adsorption of Malachite Green on odorant Do Ghazal tea waste was studied. The study of this issue was performed at laboratory temperature, with variation of different parameters like pH, adsorption time, amount of adsorbent and dye concentration. The results of the experiments show that the adsorption efficiency increases with more adsorbent addition, higher pH levels and time enhancement. Also, the reduction of dye concentration causes better adsorption efficiencies. Moreover, the study on isotherms of adsorption process confirmed that the adsorption obeys the Freundlich model. The results of this study show that the efficiency of Malachite Green elimination in aqueous solutions on odorant Do Ghazal tea waste was higher than 95%. An artificial neural network (ANN) model was developed to predict the performance of the decolorization efficiency by the adsorption process based on the experimental data. A comparison between the predicted results of the designed ANN model and experimental data was also conducted. The ANN model yielded a determination coefficient of $R^2=0.9981$. The model can describe the decolorization efficiency under different conditions. Odorant Do Ghazal tea can be used as a low cost and available adsorbent for removal of organic pollutants from contaminated waters. Artificial neural networks can be employed as an appropriate method for adsorption process modeling too.

Keywords: Artificial Neural Networks, Adsorption, Malachite Green, Wastewater Treatment, Odorant Do Ghazal Tea.



مجله آب و فاضلاب، دوره ۳۰، شماره ۶، صفحه: ۵۱-۶۲

بررسی کارایی شبکه عصبی مصنوعی در مدل سازی فرایند حذف مالاشیت سبز با استفاده از پسماند چای و بررسی ایزوترم

محمود زارعی^۱، سایننا فضلی^۲، نرجس نجاری^۲، سخاء پڑهان فر^۳، ابوالفضل احمدی صومعه^۴۱- استادیار، گروه شیمی کاربردی، دانشکده شیمی، دانشگاه تبریز، تبریز، ایران
(نویسنده مسئول) mzarei@tabrizu.ac.ir

۲- دانشجوی کارشناسی، گروه شیمی کاربردی، دانشکده شیمی، دانشگاه تبریز، تبریز، ایران

۳- دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه شیمی تجزیه، دانشکده شیمی، دانشگاه تبریز، تبریز، ایران

۴- دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه شیمی کاربردی، دانشکده شیمی، دانشگاه تبریز، تبریز، ایران

پذیرش ۹۷/۸/۲۴

دریافت ۹۷/۴/۱۷

برای ارجاع به این مقاله به صورت زیر اقدام بفرمایید:

زارعی، م، فضلی، س، نجاری، ن، پڑهان فر، س، احمدی صومعه، ا، ۱۳۹۸، " بررسی کارایی شبکه عصبی مصنوعی در مدل سازی فرایند حذف مالاشیت سبز با استفاده از پسماند چای و بررسی ایزوترم " مجله آب و فاضلاب، ۳۰(۶)، ۵۱-۶۲. Doi: 10.22093/wwj.2019.139943.2714

چکیده

آلودگی آب یکی از مشکلات مهم جوامع امروزی است و همزمان با پیشرفت جوامع بشری، این مشکل نیز افزایش می یابد. یکی از مهم ترین آلاینده ها، وجود رنگ در نمونه های آبی است. جذب سطحی یکی از موثرترین فرایندها برای حذف این دسته از آلاینده ها است. در این پژوهش به بررسی فرایند و شرایط بهینه حذف رنگ مالاشیت سبز از محلول های آبی توسط پسماند چای عطری دوغزال پرداخته شد. برای دستیابی به شرایط بهینه حذف آلاینده، پارامترهای غلظت اولیه محلول رنگ، جرم جاذب، مقدار pH اولیه محلول و مدت زمان تماس جاذب و رنگ در دمای آزمایشگاه مورد بررسی قرار گرفت. نتایج حاصل نشان داد که با افزایش جرم جاذب و همچنین کاهش غلظت اولیه رنگ، کارایی حذف آلاینده افزایش می یابد. همچنین مشاهده شد که در pH قلیایی، بازده حذف رنگ افزایش یافت و با افزایش مدت زمان تماس جاذب و رنگ، میزان حذف رنگ توسط جاذب از محیط آبی بیشتر شد. جذب رنگ مالاشیت سبز بر روی پسماند چای از مدل همدمای فروندلیچ پیروی می کند و بازده فرایند، بیش از ۹۵ درصد است. به منظور مدل سازی فرایند از مدل شبکه عصبی مصنوعی استفاده شد که نتایج تجربی و نتایج حاصل از مدل شبکه عصبی مصنوعی مطابقت زیادی را نشان دادند و ضریب تعیین رگرسیون برابر با ۰/۹۹۸۱ به دست آمد. پسماند چای عطری دوغزال به عنوان یک جاذب ارزان قیمت و در دسترس می تواند برای حذف آلاینده های آلی از محیط های آبی به کار برده شود. همچنین شبکه عصبی مصنوعی به عنوان یک روش مناسب برای مدل سازی فرایند جذب می تواند مورد استفاده قرار گیرد.

واژه های کلیدی: شبکه عصبی مصنوعی، جذب سطحی، مالاشیت سبز، تصفیه پساب، چای عطری دوغزال

۱- مقدمه

یکی از فراوان ترین مشکلات آب های آلوده، وجود رنگ های آلی در آن است که در صنایعی از قبیل نساجی، کاغذ، چرم، آرایشی و بهداشتی مصرف فراوانی دارند (Akar and Uysal, 2010). بعضی از رنگ ها سمی و حتی سرطان زا هستند و قبل از ورود به محیط های طبیعی باید تصفیه شوند. فاضلاب صنایع نساجی حاوی انواع گوناگونی از رنگ ها از قبیل رنگ های کاتیونی، آنیونی، گوگردی، آزوییک و رنگ های حاوی کمپلکس های فلزی است (Robinson et al., 2001). رنگ های آزوییک، میزان نفوذ نور خورشید و همچنین غلظت اکسیژن محلول در آب را کاهش می دهند و به همین دلیل اثرات زیان باری برای گیاهان و جانوران محیط های آبی در پی دارند. بنابراین آب های آلوده با رنگ، برای محیط زیست مشکل ساز هستند (Zuorro et al., 2013). چندین روش برای حذف این دسته از آلاینده ها از جمله فرایند جذب سطحی، تجزیه نوری، تجزیه میکربی و فرایندهای اکسایش

یکی از فراوان ترین مشکلات آب های آلوده، وجود رنگ های آلی در آن است که در صنایعی از قبیل نساجی، کاغذ، چرم، آرایشی و بهداشتی مصرف فراوانی دارند (Akar and Uysal, 2010). بعضی از رنگ ها سمی و حتی سرطان زا هستند و قبل از ورود به محیط های طبیعی باید تصفیه شوند. فاضلاب صنایع نساجی حاوی انواع گوناگونی از رنگ ها از قبیل رنگ های کاتیونی، آنیونی، گوگردی، آزوییک و رنگ های حاوی کمپلکس های فلزی است



هزار تن است و به صورت‌های متنوع در دسترس است (Chang, 2015). به دلیل حجم زیاد مصرف چای در کشور، حجم پسماند و تفاله دور ریز شده آن نیز بسیار قابل توجه است که کاربرد به‌خصوصی نیز ندارد و بیشتر به‌عنوان یک زباله مطرح است.

چای عطری دوغزال یکی از پر مصرف‌ترین انواع چای در کشور است که استفاده از پسماند حاصل از آن به دلیل فراوانی، بسیار مناسب و مقرون به صرفه است. علاوه بر این، دسترسی آسان و سریع، رایگان بودن جاذب، روش سبز تصفیه، قابلیت اجرا در هر دو مقیاس آزمایشگاهی و صنعتی و کارایی زیاد جاذب سطحی، از مزایای استفاده از این جاذب است. در این پژوهش از تفاله چای دو غزال به‌منظور حذف رنگ مالا شیت سبز از محلول‌های آبی استفاده شد و مدل‌سازی فرایند با شبکه عصبی مصنوعی^۲ انجام گرفت.

۲- مواد و روش‌ها

چای عطری دوغزال از یک فروشگاه محلی در تبریز خریداری شد. پس از دم کردن و تهیه چای، تفاله آن در آب مقطر جوشانده شد تا رنگ چای وارد محلول آبی شود و فقط پسماند برگ چای باقی بماند. سپس این پسماند به مدت ۲ ساعت در آن کاملاً خشک شد. پس از خشک شدن، توسط هاون چینی به صورت یکنواخت ساییده و به صورت پودر در آورده شد. پودر حاصل، در مراحل بعدی و با کمک یک ترازوی حساس برای انجام آزمایش‌ها توزین شد. ساختار شیمیایی رنگ مالا شیت سبز در شکل ۱ نشان داده شده است.

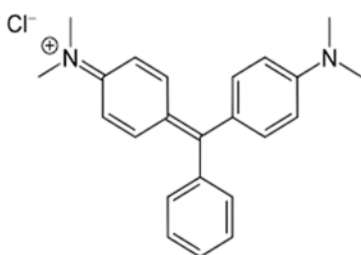


Fig. 1. Structure of Malachite green

شکل ۱- ساختار رنگ مالا شیت سبز

در ابتدا محلول مادر مالا شیت سبز با غلظت ۱۰۰۰ میلی‌گرم در لیتر تهیه شد. سپس با استفاده از این محلول، محلول‌های

پیشرفته در صنایع مختلف و مخصوصاً صنایع نساجی پیشنهاد شده است (Caselatto et al., 2011, Zuorro and Lavecchia, 2014, Zarei et al., 2017). هر یک از روش‌های پیشنهاد شده مزایا و معایب خاص خود را دارند. برای مثال بسیاری از رنگ‌های آلی در مقابل تجزیه نوری، مقاوم و جهش‌زا هستند و حتی می‌توانند تحت شرایطی به آمین‌های آروماتیک سرطان‌زا نیز تبدیل شوند (Noori otlagh et al., 2013).

یکی از روش‌های مناسب در تصفیه آلودگی‌های آب و خاک، استفاده از گیاهان به دو صورت جذب زیستی و گیاه پالایی است. استفاده از پتانسیل‌های فیزیولوژیکی گیاهان سبز (انواع علف‌های هرز، گیاهان آبزی و مردابی، گیاهان زراعی و حتی درختان) در کنترل و جذب آلاینده‌های آلی و معدنی با عنوان "پالایش سبز" در کنار سایر روش‌های تصفیه فاضلاب، به‌عنوان یک روش کم هزینه مطرح است (Cristaldi et al., 2017).

رنگ سنتزی مالا شیت سبز برای رنگ کردن پنبه، ابریشم، کاغذ، چرم و ساخت رنگ نقاشی و جوهر نقاشی استفاده می‌شود. مالا شیت سبز همچنین یکی از داروهای مورد استفاده در پرورش ماهی است. به دلیل کشف اثرات زیان‌بار مالا شیت سبز، بیش از دو دهه است که استفاده از آن در بسیاری از نقاط دنیا ممنوع شده است (Srivastava et al., 2004). پژوهش‌های اخیر نشان داده است که این ماده خطر ابتلا به سرطان را افزایش می‌دهد و برای سلول‌های بدن پستانداران بسیار سمی است (Khattri and Singh, 1999, Rao, 1995, Chang, 2015).

جاذب‌های متنوعی برای حذف مالا شیت سبز از پساب‌های آلوده مورد استفاده قرار گرفته‌اند از جمله کربن فعال (Önal et al., 2006)، خاکه نیشکر (Hameed et al., 2007)، زغال (Garg et al., 2004)، ذرات خاکستر (Janoš et al., 2003)، ترکیب کیتین همراه زغال چوب فعال شده و آلومین (Shukla and Singh, 1999) و بنتونیت (İnel and Askin, 1996). نیز در این راستا مورد استفاده قرار گرفته است.

آمار منتشر شده از سازمان خواربار و کشاورزی^۱ ملل متحد سال ۲۰۱۳ نشان می‌دهد که سالانه بیش از ۵۰۶۳/۹ هزار تن برگ چای در جهان تولید می‌شود و سهم ایران از این تولید، ۲۶/۵

² Artificial Neural Network (ANN)

¹ Food and Agriculture Organization (FAO)



برای مدل‌سازی نتایج حاصل از فرایند جذب سطحی ماده رنگزای مالاشیت سبز به وسیله پسماند چای از یک شبکه عصبی مصنوعی سه لایه feed forward back propagation با توپولوژی ۱:۱۰:۱ که در شکل ۲ نشان داده شده است، استفاده شد. این شبکه متشکل از ۴ نورون در لایه ورودی^۱، ۱۰ نورون در لایه مخفی^۲ و ۱ نورون در لایه خروجی^۳ بود.

همانطور که در شکل ۲ نشان داده شده است متغیرهای ورودی شامل زمان، pH اولیه، جرم اولیه جاذب و غلظت اولیه ماده رنگزا و متغیر خروجی یا پاسخ فرایند نیز درصد حذف رنگ در نظر گرفته شد.

به منظور تعیین تعداد بهینه نورون‌ها در لایه مخفی، توپولوژی‌های مختلف با تعداد نورون از ۲ تا ۲۰ آزمایش شد و برای رفع خطا، هر آزمایش سه بار تکرار شد. MSE به عنوان تابع نشان‌دهنده خطا در هر توپولوژی به کار برده شد. شکل ۳ نمودار خطای مربع میانگین بر حسب تعداد نورون‌ها در لایه مخفی را نشان می‌دهد.

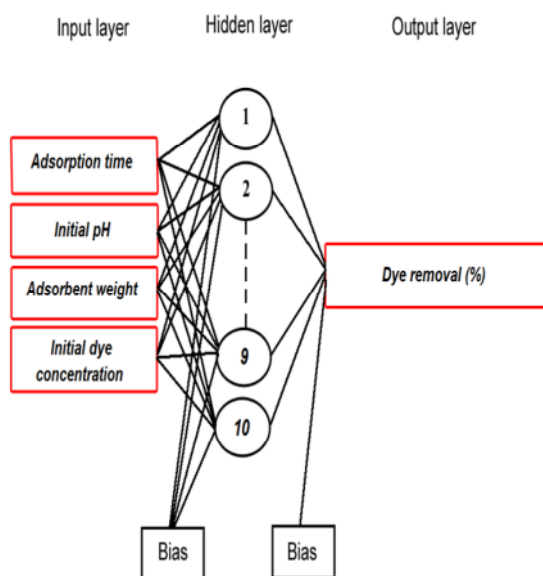


Fig. 2. The ANN optimized structure used for modeling of adsorption processes results

شکل ۲- توپولوژی شبکه مورد استفاده در مدل‌سازی نتایج حاصل از فرایند جذب

- 1 Input Layer
- 2 Hidden Layer
- 3 Output Layer

آزمایش به غلظت‌های ۱۰، ۲۰، ۳۰، ۴۰، ۵۰ و ۶۰ میلی‌گرم در لیتر تهیه شدند.

برای انجام آزمایش در دمای آزمایشگاه، ۰/۲۵، ۰/۵، ۰/۷۵ و ۱/۰ گرم از جاذب توزین شد. محلول‌ها با استفاده از اسید کلریدریک ۰/۱ مولار و سود ۰/۱ مولار با استفاده از pH متر، Metrohm Switzerland H meter در pHهای ۲/۵، ۴/۵، ۶/۵، ۸/۵ و ۱۰/۵ تثبیت شدند.

آزمایش‌ها با استفاده از استوانه مدرج به حجم ۴۰۰ میلی‌لیتر که تا خط نشانه ۲۰۰ میلی‌لیتر با محلول رنگی به غلظت مشخص پر شده بود، انجام گرفت. در هر مرحله مقدار معینی از جاذب در شرایط مختلف pH، به محلول اضافه شد و در بازه‌های زمانی متفاوت، عمل نمونه‌برداری از محلول انجام گرفت. برای انجام آزمایش، از همزن مغناطیسی JENWAY با سرعت ثابت ۲۰۰ rpm استفاده شد. پس از نمونه‌برداری از محلول رنگی در طول فرایند جذب سطحی، ذرات معلق جاذب با استفاده از سانتریفیوژ Select-Fuge-Bio dynamics و با سرعت ۵۰۰۰ rpm و در مدت زمان ۲ دقیقه از محلول جدا شدند و مقدار جذب توسط روش اسپکتروفوتومتری UV-Vis از طریق دستگاه UV-Vis اسپکتروفوتومتر، Jinan, Hanon, instrument تعیین شد. برای محاسبه مقدار درصد حذف رنگ در هر لحظه، از معادله ۱ استفاده شد

$$\text{درصد حذف رنگ} = \frac{(A_0 - A_t)}{A_0} \times 100 \quad (1)$$

که در این معادله

A_0 و A_t به ترتیب جذب اولیه و جذب در لحظات مختلف می‌باشند.

ظرفیت جاذب (q_m) بر حسب میلی‌گرم بر گرم مطابق معادله ۲

محاسبه شد

$$q_m = \frac{(C_0 - C_e)}{M} \times V \quad (2)$$

که در این معادله

C_0 و C_e به ترتیب غلظت اولیه و تعادلی ماده رنگزا در محلول بر

حسب میلی‌گرم در لیتر، V حجم محلول بر حسب لیتر و M مقدار

جاذب بر حسب گرم است.



جدول ۱- محدوده متغیرهای مورد استفاده در مدل سازی نتایج فرایند جذب

Table 1. Used model variables and their ranges in the adsorption processes

Variable	Range
Input layer	
Adsorption time (min)	0-180
Initial pH	2.5-10.5
Adsorbent weight (g)	0.25-1.5
Initial dye concentration (mg/L)	10-60
Output layer	
Dye removal (%)	0-100

تانژانت سیگموئید است، تمام داده‌ها قبل از ورود به شبکه باید در محدوده ۰/۱ تا ۰/۹ قرار گیرند. لذا هر داده (X_i) با استفاده از معادله ۴ به مقدار جدید A_i در این محدوده تبدیل شد (Despagne and Luc Massart, 1998).

$$A_i = 0.8 \left(\frac{X_i - \min(X_i)}{\max(X_i) - \min(X_i)} \right) + 0.1 \quad (4)$$

بدیهی است که برای مقایسه داده‌های خروجی حاصل از شبکه با مقدار تجربی، باید این داده‌ها دوباره با استفاده از معادله ۴ به محدوده قبلی خود (۰-۱۰۰) تبدیل شوند.

۳-۱- تأثیر غلظت ماده رنگزا

برای بررسی تأثیر غلظت آلاینده در فرایند حذف، محلول‌هایی به غلظت‌های ۱۰، ۲۰، ۳۰، ۴۰، ۵۰ و ۶۰ میلی‌گرم در لیتر تهیه شد و در بازه‌های زمانی مشخص، عمل نمونه برداری صورت گرفت. نتایج نشان داد که با افزایش غلظت آلاینده، کارایی جذب ماده رنگزا توسط جاذب کاهش می‌یابد. این نتایج در شکل ۴ نشان داده شده است. دلیل کاهش میزان جذب این است که جاذب، ظرفیت محدود و ثابتی برای جذب آلاینده دارد، بنابراین با افزایش غلظت ماده رنگزا، جاذب از آلاینده اشباع شده و توانایی جذب بیشتر آن را ندارد. در واقع علت اصلی کاهش میزان جذب ماده رنگزای مالاتیت سبز با افزایش غلظت آن را می‌توان به پر شدن جایگاه‌های فعال روی ذرات جاذب نسبت داد (Garg et al., 2004).

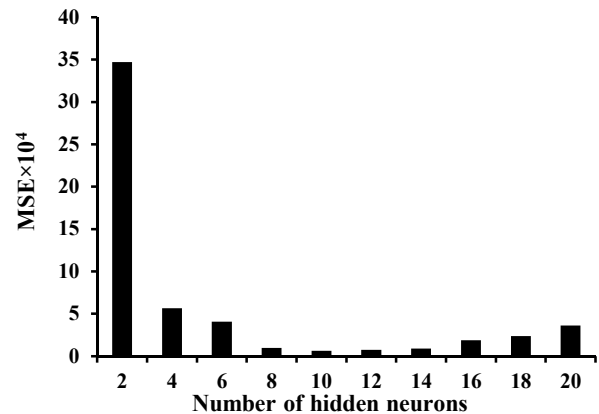


Fig. 3. Effect of the number of neurons in hidden layer on the performance of the neural network

شکل ۳- نمودار خطای مربع میانگین در مقابل تعداد نورون‌های لایه مخفی

همانطور که این شکل نشان می‌دهد، مقدار کمینه خطا در تعداد نورون برابر با ۱۰ بود. بنابراین در ادامه کار مدل سازی از این تعداد نورون در لایه مخفی استفاده شد. در این پژوهش از تابع انتقال تانژانت سیگموئیدی^۱ در لایه مخفی استفاده شد. این تابع انتقال به شکل زیر است

$$f(x) = \frac{1}{1 + \exp(-x)} \quad (3)$$

که در این معادله $f(x)$ خروجی نورون در لایه مخفی است (Salari et al., 2005, Zarei et al., 2010).

توابع به کار رفته برای مرحله آموزش شبکه، trainscg^2 و traingdm^3 بود. تعداد داده‌های ورودی شبکه برابر با ۱۸۲ بود که از میان این داده‌ها، تعداد ۱۱۰ داده برای مرحله آموزش شبکه، ۳۶ داده برای مرحله ارزیابی شبکه^۴ و ۳۶ داده برای تست شبکه مورد استفاده قرار گرفت.

لازم به ذکر است که داده‌های مورد استفاده برای مرحله ارزیابی و تست شبکه به طور تصادفی از میان داده‌های اولیه انتخاب شدند. محدوده داده‌های مورد استفاده در جدول ۱ خلاصه شده است.

از آنجایی که تابع انتقال مورد استفاده در لایه مخفی، تابع

¹ Tangent Sigmoid

² Scale conjugate gradient

³ Gradient descent with momentum

⁴ Validation



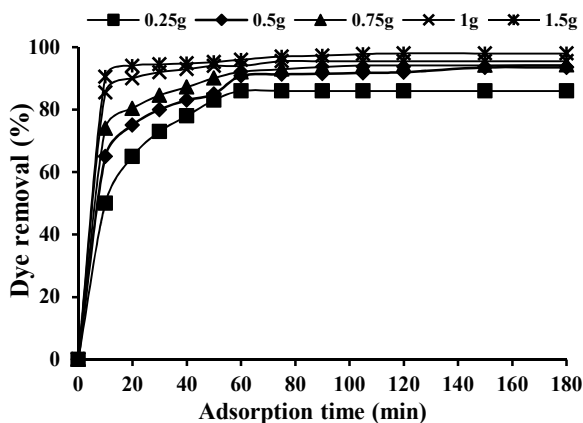


Fig. 5. Effect of different dosages of adsorbent on adsorption of Malachite green ($[MG]_0=30 \text{ mg/L}$, $\text{pH}=6.5$)

شکل ۵- تأثیر جرم اولیه جاذب در بازده جذب مالاشریت سبز توسط جاذب (غلظت اولیه محلول ۳۰ میلی‌گرم در لیتر و pH محلول ۶/۵)

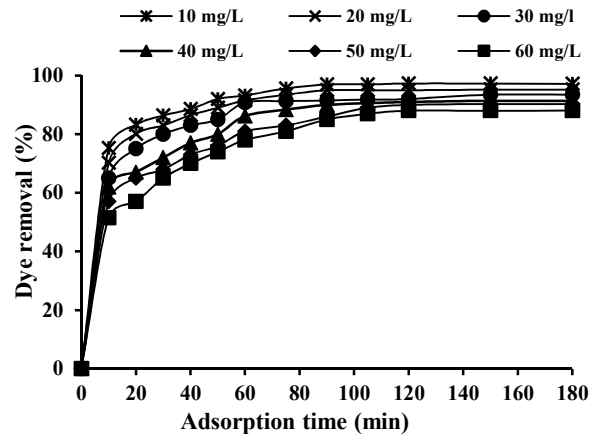


Fig. 4. Effect of the initial concentration of the dye on the removal efficiency (adsorbent weight = 0.5 g, $\text{pH}=6.5$)

شکل ۴- تأثیر غلظت اولیه ماده رنگزا در بازده جذب آن توسط جاذب (جرم جاذب ۰/۵ گرم و pH محلول ۶/۵)

۰/۵ تا ۱/۵ گرم تفاوت ناچیزی در حدود ۲ تا ۳ درصد دارد، لذا از نظر اقتصادی مقدار ۰/۵ گرم جاذب به‌عنوان مقدار بهینه در آزمایش‌های بعدی مورد استفاده قرار گرفت.

۳-۳- تأثیر pH اولیه محلول

pH اولیه محلول یکی از عوامل مؤثر در حذف آلاینده از محیط است. در این مرحله، محلول‌های رنگی به غلظت ثابت ۳۰ میلی‌گرم در لیتر تهیه، و جرمی از جاذب معادل ۰/۵ گرم در محیط آلاینده قرار گرفت. pH محلول‌ها با استفاده از اسید کلریدریک و سود ۰/۱ مولار در مقدار ۲/۵، ۴/۵، ۶/۵، ۸/۵ و ۱۰/۵ تثبیت شد. نتایج حاصل نشان می‌دهد که با افزایش pH محلول، بازده جذب رنگ مالاشریت سبز توسط جاذب افزایش می‌یابد. این نتایج در شکل ۶ نشان داده شده است. مکانیسم جذب پیشنهاد شده برای جاذب پسماند چای به این صورت است که در pH های پایین، مکان‌های فعال در سطح پسماند چای شامل گروه‌های قطبی مختلف نظیر هیدروکسیل (OH^-)، کربوکسیل و گروه‌های فنلی، پروتونه شده و بار سطحی آن‌ها مثبت می‌شود. به دلیل ماهیت کاتیونی ماده رنگزای مالاشریت سبز، بار مثبت سطحی ایجاد شده در محیط اسیدی موجب کاهش میزان برهمکنش بین مولکولی بین عوامل مختلف قطبی سطح جاذب و ماده رنگزا می‌شود و در نتیجه مقدار جذب کم است. در مقابل در pH های زیاد، چگالی بار منفی بر روی

در پژوهش آنال و همکاران در جذب سطحی ماده رنگزای مالاشریت سبز توسط کربن فعال، نتایج نشان داد که با افزایش غلظت اولیه رنگ کارایی، حذف کاهش می‌یابد (Önal et al., 2006).

۲-۳- تأثیر جرم اولیه جاذب

در این مرحله از آزمایش، محلول‌هایی با غلظت ثابت ۳۰ میلی‌گرم در لیتر تهیه شد و با جرم‌های متفاوت جاذب (۰/۲۵، ۰/۵، ۰/۷۵، ۱/۰، ۱/۵ گرم) مورد بررسی قرار گرفت. نتایج حاصل در شکل ۵ نشان داده شده است. مطابق شکل، با افزایش جرم جاذب، کارایی حذف رنگ از محلول آبی افزایش یافت. این امر به دلیل افزایش تعداد جایگاه‌های جذب قابل دسترس در مقابل مقدار ثابتی از غلظت ماده رنگزا است. از طرفی در همه آزمایش‌ها، سرعت جذب در ابتدا زیاد بود سپس روند کندی پیدا کرد. در واقع در لحظات اولیه، تعداد جایگاه‌های در دسترس یا به عبارت دیگر مکان‌های خالی جاذب، بسیار زیاد است ولی با گذشت زمان و به تدریج، مکان‌های جذب سطحی اشباع می‌شوند و سرعت جذب کاهش می‌یابد تا اینکه ظرفیت جذب جاذب به مقدار ثابت و به اصطلاح حالت تعادل می‌رسد. در نتیجه زمان یک ساعت را می‌توان به‌عنوان لحظه تعادل در نظر گرفت. همانطور که از نمودار مشخص است، در زمان تعادل درصد حذف رنگ برای مقدار جاذب



دست بودن سطح محدودی از ماده برای جذب سطحی اشاره دارد و مدل فروندلیچ به ناهم‌انگهی سطوح جاذب می‌پردازد. معادله لانگمیر به صورت زیر بیان می‌شود

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m} C_e + \frac{1}{b q_m} \quad (5)$$

که در این معادله

C_e غلظت تعادلی محلول بر حسب میلی‌گرم در لیتر، q_e مقدار ماده رنگزای جذب شده روی جاذب بر حسب میلی‌گرم در لیتر، q_m فاکتور مربوط به ظرفیت جذب بر حسب میلی‌گرم بر گرم و b فاکتور مربوط به انرژی جذب بر حسب لیتر بر میلی‌گرم است. معادله فروندلیچ نیز توسط معادله ۶ بیان می‌شود

$$\log q_e = \frac{1}{n} \log C_e + \log k_f \quad (6)$$

که در این معادله

k_f و $1/n$ ضرایب مربوط به ظرفیت جذب و شدت جذب می‌باشند. شکل‌های $a=7$ و $b=7$ ایزوترم‌های جذب سطحی آلاینده بر روی جاذب را نمایش می‌دهند. ضریب تعیین در ایزوترم‌های لانگمیر و فروندلیچ برای جذب سطحی مالاشیت سبز به ترتیب 0.953 و 0.993 به دست آمد. با توجه به مقدار بزرگ‌تر ضریب تعیین در ایزوترم فروندلیچ، این ایزوترم برای توصیف فرایند جذب مناسب است. پارامترهای ایزوترم لانگمیر و فروندلیچ در جدول ۲ نشان داده شده است.

۳-۶- مدل سازی فرایند جذب مالاشیت سبز با شبکه عصبی مصنوعی

شکل ۸ مقایسه بین مقادیر متغیر خروجی (درصد حذف رنگ) حاصل از مدل شبکه عصبی و مقادیر تجربی حاصل از آزمایش را برای سری آموزش، ارزیابی، تست و کل داده‌ها را با استفاده از دو تابع به کار رفته در مرحله آموزش شبکه $trainngdm$ و $trainscg$ نشان می‌دهد. همانطور که مشاهده می‌شود بین نتایج به دست آمده با استفاده از تابع آموزش $trainscg$ ، مطابقت خوبی وجود دارد به طوری که ضریب تعیین خطی برای کل داده‌ها برابر با 0.9981 است.

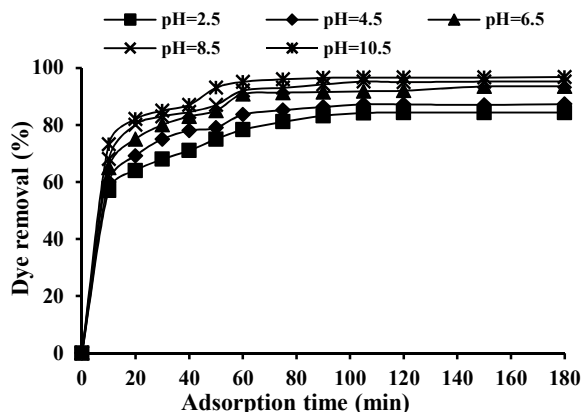


Fig. 6. Effect of pH on adsorption of Malachite green ($[MG]_0 = 30 \text{ mg/L}$, adsorbent weight=0.5 g)

شکل ۶- تأثیر pH در بازده جذب مالاشیت سبز توسط جاذب (غلظت اولیه محلول ۳۰ میلی‌گرم در لیتر و جرم جاذب ۰/۵ گرم)

سطح جاذب افزایش می‌یابد زیرا مکان‌های فعال بر روی جاذب به فرم فنوکسید و گروه‌های هیدروکسید هستند که جاذبه الکترواستاتیکی بین یون‌های مثبت ماده رنگزای مالاشیت سبز و بار منفی سطح جاذب، منجر به افزایش جذب می‌شود. از آنجایی که ممکن است در pH های بیشتر از ۱۰، ماده رنگزا دچار تغییر ساختار شود و از طرفی در محدوده pH ۶/۵ تا ۱۰/۵ تغییر قابل توجهی در میزان جذب اتفاق نیفتاد، لذا آزمایش‌های بعدی در pH برابر ۶/۵ به عنوان pH بهینه انجام گرفت.

۳-۴- تأثیر مدت زمان آزمایش

با توجه به شکل‌های ۴ تا ۶ می‌توان نتیجه گرفت که با افزایش مدت زمان تماس، کارایی حذف رنگ افزایش می‌یابد و محلول، عاری از آلاینده می‌شود. با افزایش زمان تماس، به دلیل افزایش احتمال برخورد مولکول‌های ماده رنگزا با سطح جاذب، جذب سطحی بیشتر می‌شود. افزایش جذب تا رسیدن به زمان تعادل ۶۰ دقیقه ادامه داشت.

۳-۵- ایزوترم‌های جذب سطحی لانگمیر و فروندلیچ

مدل‌های ایزوترم لانگمیر و فروندلیچ، معمولاً برای توصیف ایزوترم جذب سطحی ترکیبات حاصل از مایعات بر روی جامدات استفاده می‌شوند که در این پژوهش، برای بیان کمی جذب مالاشیت سبز بر روی تفاله چای عطری به کار برده شد. مدل لانگمیر به در



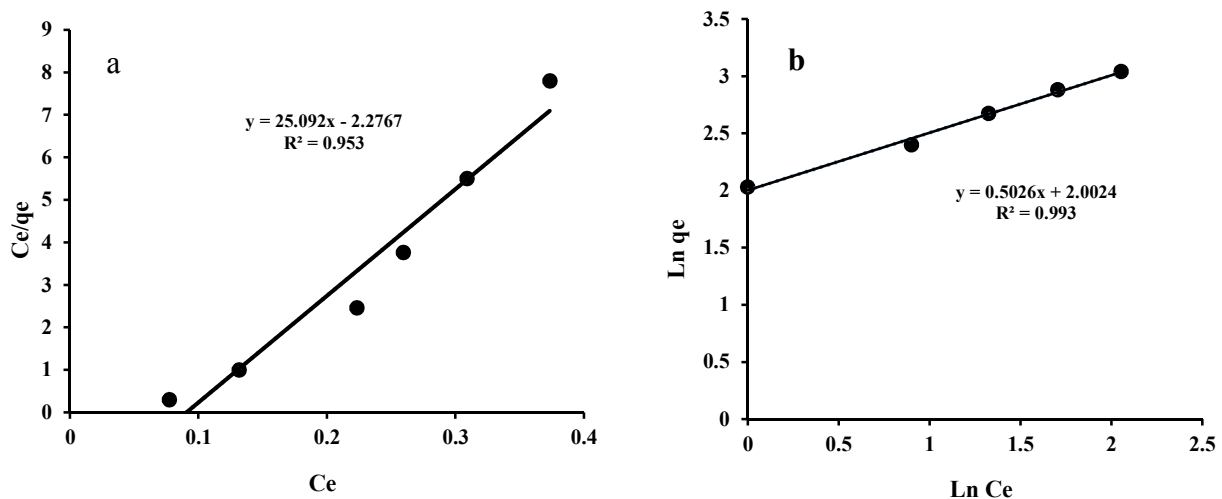


Fig. 7. a) Fit of Langmuir isotherm, (b) Freundlich isotherm data for the adsorption of MG onto the adsorbent
 شکل ۷- (a) مدل ایزوترمی لانگمیر و (b) مدل ایزوترمی فروندلیچ در فرایند جذب سطحی آلاینده بر روی جاذب

که در این معادله

I_j تأثیر نسبی متغیر ورودی j روی متغیر، N_h و N_i به ترتیب تعداد نورون‌های ورودی و خروجی، W وزن مربوطه، اندیس‌های i و h مربوط به لایه‌های ورودی، مخفی و خروجی و اندیس‌های k ، m و n به ترتیب نشان‌دهنده نورون‌های ورودی، مخفی و خروجی هستند.

شکل ۹ نمودار ستونی مقدار تأثیر نسبی هر یک از متغیرهای ورودی بر روی متغیر پاسخ را نشان می‌دهد. همانطور که مشاهده می‌شود تمامی متغیرهای ورودی اثر قابل توجهی بر روی متغیر پاسخ یا درصد حذف رنگ دارند و نمی‌توان از تأثیر هر کدام از آنها بر فرایند صرف نظر کرد. اما در این بین، تأثیر زمان حذف بیشتر از بقیه متغیرهاست.

با استفاده از مدل شبکه عصبی مصنوعی به دست آمده، مقدار تجربی مربوط به تأثیر متغیرهای ورودی مدل شامل pH، غلظت اولیه ماده رنگزا و جرم جاذب مورد استفاده در فرایند با مقدار حاصل از مدل پس از ۲۰ دقیقه آزمایش مقایسه شد که شکل‌های ۱۰ تا ۱۲ نتایج حاصل را نشان می‌دهد.

همانطور که در این شکل‌ها مشخص است، بین نتایج حاصل از مدل شبکه عصبی مصنوعی و نتایج تجربی مطابقت وجود دارد.

جدول ۲- پارامترهای ایزوترم‌های لانگمیر و فروندلیچ

Table 2. Langmuir and Freundlich isotherms constants

Model	Parameters	Values
Langmuir isotherm	q_m	26.315
	B	0.391
	R^2	0.953
Freundlich isotherm	k_f	7.403
	N	1.992
	R^2	0.993

با توجه به نتایج حاصل، می‌توان نتیجه‌گیری کرد که مدل شبکه عصبی مصنوعی مورد استفاده می‌تواند با دقت مناسبی نتایج تجربی را مدل‌سازی کند و برای پیش‌بینی متغیر خروجی در شرایط دیگر به‌کار رود. از ماتریس وزن‌های به دست آمده از شبکه می‌توان برای محاسبه اهمیت و تأثیر نسبی هر یک از متغیرهای ورودی بر روی متغیر پاسخ استفاده کرد. معادله زیر برای این منظور پیشنهاد شده است (Aleboye et al., 2008, Zarei et al., 2010)

$$I_j = \frac{\sum_{m=1}^{m=N_h} \left(\left| W_{jm}^{ih} \right| / \sum_{k=1}^{N_i} \left| W_{km}^{ih} \right| \right) \times \left| W_{mn}^{ho} \right|}{\sum_{k=1}^{k=N_i} \left\{ \sum_{m=1}^{m=N_h} \left(\left| W_{km}^{ih} \right| / \sum_{k=1}^{N_i} \left| W_{km}^{ih} \right| \right) \times \left| W_{mn}^{ho} \right| \right\}}$$



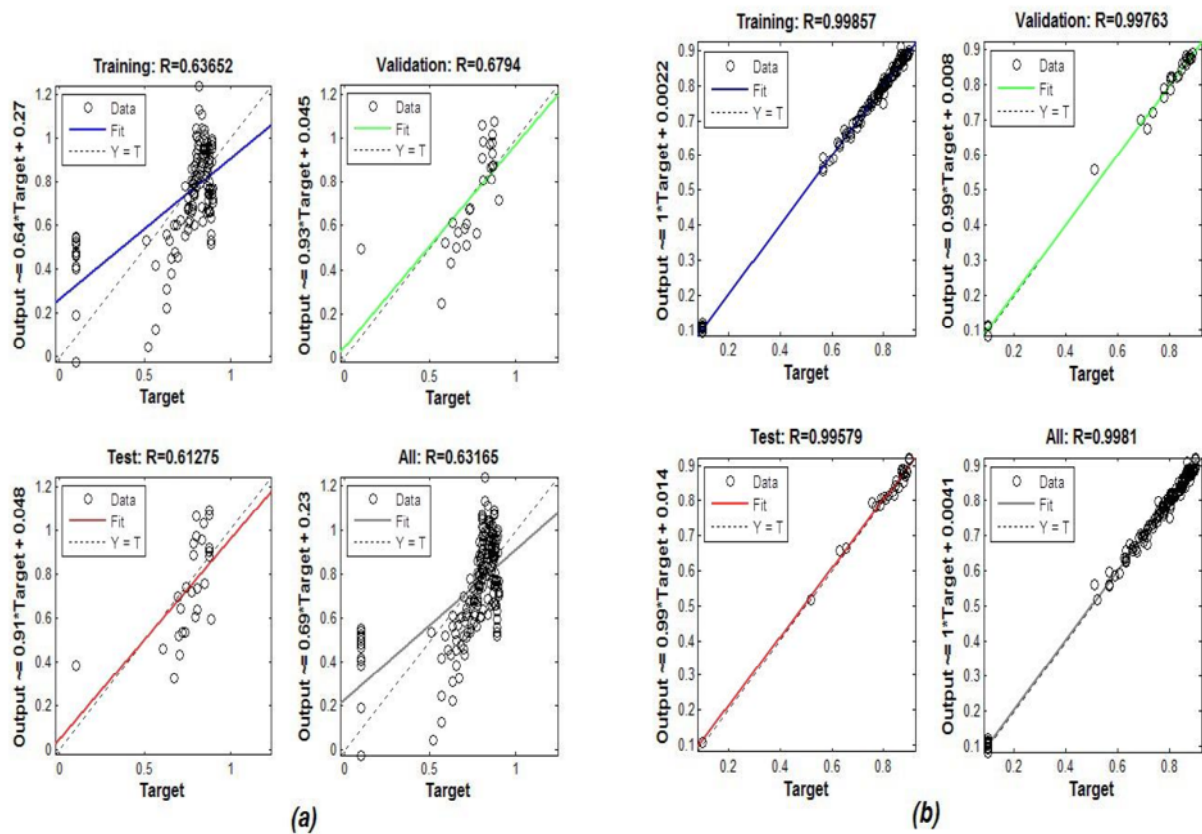


Fig. 8. Comparison of the experimental results with those calculated via neural network modeling; a) trainingdm as a training function, b) trainscg as a training function

شکل ۸- مقایسه نتایج تجربی درصد حذف رنگ با نتایج حاصل از مدل شبکه عصبی مصنوعی، (a) تابع آموزش trainingdm، (b) تابع آموزش trainscg

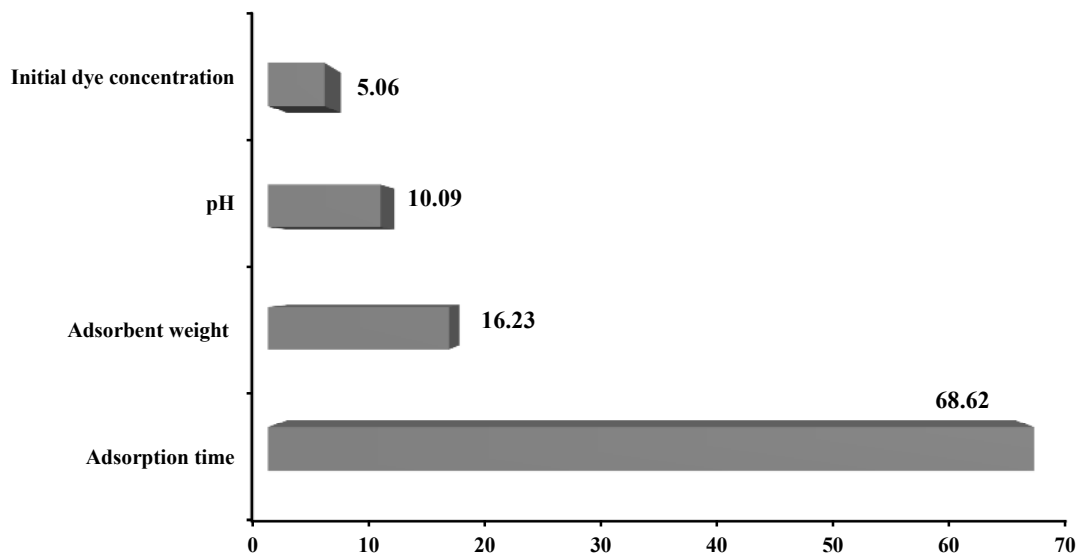


Fig. 9. Relative importance (%) of input variables on the value of MG adsorption efficiency

شکل ۹- تأثیر نسبی متغیرهای ورودی فرآیند جذب مالاخیت سبز بر متغیر پاسخ (درصد حذف رنگ)



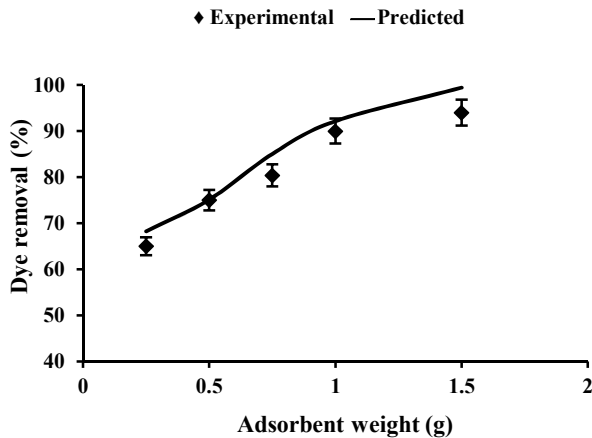


Fig. 11. Comparison between ANN predicted and experimental values of dye removal (%) as a function of adsorbent weight. $[MG]_0 = 30\text{mg/L}$, adsorption time=20 min and $\text{pH}=6.5$

شکل ۱۱- مقایسه بین نتایج حاصل از مدل و نتایج تجربی درصد حذف رنگ برحسب تغییرات جرم جاذب برای محلول ۳۰ میلی‌گرم در لیتر مالاشیت سبز در زمان آزمایش برابر ۲۰ دقیقه و pH برابر ۶/۵

یافت. همچنین ملاحظه شد که در pH های بازی، بازده جذب آلاینده و حذف آن از محیط آبی افزایش می‌یابد.

با توجه به نتایج حاصل از بررسی مدل‌های ایزوترم مشخص شد که جذب سطحی آلاینده مالاشیت سبز بر روی تفاله چای عطری دوغزال از مدل ایزوترم فروندلیچ با ضریب تعیین $R^2=0.993$ تبعیت می‌کند. این پژوهش نشان داد که تفاله چای عطری دوغزال می‌تواند به‌عنوان یک جاذب بدون هزینه، در دسترس و کارآمد برای حذف رنگ پرکاربرد مالاشیت سبز از پساب مورد استفاده قرار گیرد.

مدل‌سازی فرایند جذب سطحی با استفاده از شبکه عصبی مصنوعی نشان داد که مدل شبکه عصبی مصنوعی مورد استفاده می‌تواند با دقت مناسبی نتایج تجربی را مدل‌سازی نماید که مقایسه نتایج تجربی و نتایج حاصل از مدل شبکه عصبی مصنوعی، ضریب تعیین برابر با ۰/۹۹۸۱ را نشان داد.

۵- قدرتدانی

نویسندگان این پژوهش مراتب قدردانی و تشکر خود را از دانشگاه تبریز به خاطر حمایت‌های مادی و معنوی این پژوهش اعلام می‌دارند.

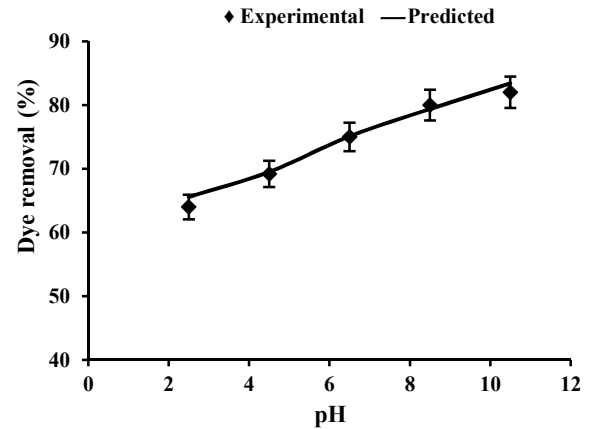


Fig. 10. Comparison between ANN predicted and experimental values of dye removal (%) as a function of pH. $[MG]_0=30\text{mg/L}$, adsorption time=20 min and adsorbent weight=0.5 g

شکل ۱۰- مقایسه بین نتایج حاصل از مدل و نتایج تجربی درصد حذف رنگ برحسب تغییرات pH برای محلول ۳۰ میلی‌گرم در لیتر مالاشیت سبز در زمان آزمایش برابر ۲۰ دقیقه و جرم جاذب ۰/۵ گرم

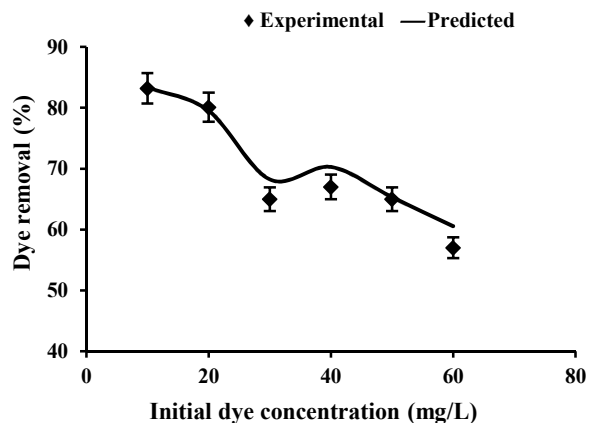


Fig. 12. Comparison between ANN predicted and experimental values of dye removal (%) as a function of initial dye concentration. Adsorption time = 20 min, adsorbent weight=0.5 g and $\text{pH}=6.5$

شکل ۱۲- مقایسه بین نتایج حاصل از مدل و نتایج تجربی درصد حذف رنگ برحسب تغییرات غلظت اولیه ماده رنگزا برای زمان آزمایش برابر ۲۰ دقیقه، جرم جاذب معادل ۰/۵ گرم و pH برابر ۶/۵

۴- نتیجه‌گیری

در آزمایش‌های انجام شده، با افزایش جرم جاذب، افزایش مدت زمان تماس جاذب و آلاینده و کاهش غلظت اولیه رنگ، بازده حذف مالاشیت سبز توسط تفاله چای عطری دوغزال افزایش



References

- Akar, S. T. & Uysal, R. 2010. Untreated clay with high adsorption capacity for effective removal of C.I. Acid Red 88 from aqueous solutions: batch and dynamic flow mode studies. *Chemical Engineering Journal*, 162, 591-598.
- Aleboyeh, A., Kasiri, M. B., Olya, M. E. & Aleboyeh, H. 2008. Prediction of azo dye decolorization by UV/H₂O₂ using artificial neural networks. *Dyes and Pigments*, 77, 288-294.
- Caselatto, A. M. F., Ferreira, J. F., Tambourgi, E. B., Moraes, R. & Silveira, E. 2011. Biodegradation of textile azo dyes by *Shewanella putrefaciens* (CT 1967). *Chemical Engineering Transactions*, 24, 871-876.
- Chang, K. 2015. *World tea production and trade, current and future development*. Food and Agriculture Organization of the United Nations, Rome, Italy.
- Cristaldi, A., Conti, G. O., Jho, E. H., Zuccarello, P., Grasso, A., Copat, C. et al. 2017. Phytoremediation of contaminated soils by heavy metals and PAHs. A brief review. *Environmental Technology and Innovation*, 8, 309-326.
- Despagne, F. & Luc Massart, D. 1998. Neural networks in multivariate calibration. *Analyst*, 123, 157-178.
- Garg, V. K., Kumar, R. & Gupta, R. 2004. Removal of malachite green dye from aqueous solution by adsorption using agro-industry waste: a case study of *Prosopis cineraria*. *Dyes and Pigments*, 62, 1-10.
- Hameed, B. H., Ahmad, A. L. & Latiff, K. N. A. 2007. Adsorption of basic dye (methylene blue) onto activated carbon prepared from rattan sawdust. *Dyes and Pigments*, 75, 143-149.
- İnel, O. & Askin, A. 1996. Adsorption of monovalent cationic dyes on some silicates. *Turkish Journal of Chemistry*, 20, 276-282.
- Janoš, P., Buchtová, H. & Rýznarová, M. 2003. Sorption of dyes from aqueous solutions onto fly ash. *Water Research*, 37, 4938-4944.
- Khatti, S. D. & Singh, M. K. 1999. Adsorption of basic dyes from aqueous solution by natural adsorbent. *Indian Journal of Chemical Technology*, 6, 112-116.
- Noori Motlagh, Z., Darvishi, R., Shams Khoram Abadi, G. H., Ghodini, H. & Foroughi, M. 2013. Study of the effective parameters on decolorization of methylene blue using UV radiation in the presence of immobilized catalyst. *Journal of Ilam University of Medical Sciences*, 21, 36-46. (In Persian)
- Önal, Y., Akmil-Başar, C., Eren, D., Sarıcı-Özdemir, Ç. & Depci, T. 2006. Adsorption kinetics of malachite green onto activated carbon prepared from Tunçbilek lignite. *Journal of Hazardous Materials*, 128, 150-157.
- Rao, K. V. K. 1995. Inhibition of DNA synthesis in primary rat hepatocyte cultures by malachite green: a new liver tumor promoter. *Toxicology Letters*, 81, 107-113.
- Robinson, T., McMullan, G., Marchant, R. & Nigam, P. 2001. Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. *Bioresource Technology*, 77, 247-255.
- Salari, D., Daneshvar, N., Aghazadeh, F. & Khataee, A. R. 2005. Application of artificial neural networks for modeling of the treatment of wastewater contaminated with methyl tert-butyl ether (MTBE) by UV/H₂O₂ process. *Journal of Hazardous Materials*, 125, 205-210.
- Shukla, R. J. & Singh, A. 1999. Adsorption of malachite green on to combination of chitin, activated charcoal and alumina. *Asian Journal of Chemistry*, 11(1), 259-260.



- Srivastava, S., Sinha, R. & Roy, D. 2004. Toxicological effects of malachite green. *Aquatic Toxicology*, 66, 319-329.
- Zarei, M., Niaei, A., Salari, D. & Khataee, A. R. 2010. Removal of four dyes from aqueous medium by the peroxi-coagulation method using carbon nanotube-PTFE cathode and neural network modeling. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 639, 167-174.
- Zarei, M., Pezhhanfar, S. & Ahmadi Someh, A. 2017. Removal of acid red 88 from wastewater by adsorption on agro-based waste material. A case study of Iranian golden Sesamum indicum hull. *Environmental Health Engineering and Management Journal*, 4, 195-201.
- Zuorro, A. & Lavecchia, R. 2014. Evaluation of UV/H₂O₂ advanced oxidation process (AOP) for the degradation of diazo dye Reactive green 19 in aqueous solution. *Desalination and Water Treatment*, 52, 1571-1577.
- Zuorro, A., Lavecchia, R., Medici, F. & Piga, L. 2013. Spent tea leaves as a potential low-cost adsorbent for the removal of azo dyes from wastewater. *Chemical Engineering Transactions*, 32, 19-24.

