

Efficiency of Activated Carbon Produced by Physical Activation Using Nitrogen Gas for Maximum Dye Adsorption from Polluted Effluents: Genetic Programming and Neural Network

Seyyed Abbas Mirzaee^{1,2},
Zahra Noorimotlagh¹,
Neemat Jaafarzadeh³,
Fatemeh Sahraeei⁴,
Behruz Bayati⁵,
Mohammad Reza Valizadeh⁶,
Morvarid Karamkhani⁷

¹ Assistant Professor, Health and Environment Research Center, Ilam University of Medical Sciences, Ilam, Iran

² Assistant Professor, Department of Environmental Health Engineering, Faculty of Health, Ilam University of Medical Sciences, Ilam, Iran

³ Professor, Environmental Technologies Research Center, Ahvaz Jundishapur University of Medical Sciences, Ahvaz, Iran

⁴ BSc Student in Environmental Health Engineering, Ilam University of Medical Sciences, Ilam, Iran

⁵ Associate Professor, Department of Chemical Engineering, Ilam University, Ilam, Iran

⁶ Associate Professor, Department of Computer and Information Technology, Ilam University, Ilam, Iran

⁷ MSc in Occupational Health Engineering, Faculty of Health, Ilam University of Medical Sciences, Ilam, Iran

(Received June 16, 2021 ; Accepted September 19, 2021)

Abstract

Background and purpose: This study was conducted for the first time to produce activated carbon (AC) from Milkvetch wood by physical activation in order to achieve the maximum adsorbent capacity in adsorption of dye. The aim of this study was to remove acid orange 7 (AO7) dye using AC produced by physical activation with nitrogen gas.

Materials and methods: AC activation was performed by physical method using nitrogen gas at 700°C. Scanning electron microscopy and isotherm technique were used to determine the structural characteristics of the adsorbent. The effect of operating parameters was investigated. The isotherms and kinetics of the dye adsorption were also studied.

Results: The synthesized AC-700°C sample had a specific surface area and a total pore volume of 774 m²/g and 181.49 m³/g, respectively. The maximum adsorption of dye was 57.125 mg/g (removal efficiency 91.4%) that occurred at pH= 3, 0.04 g adsorbent in 50 ml of solution, and 50 mg/l of dye in 75 min. The adsorption data followed the Langmuir adsorption isotherm model and the pseudo-second order model kinetics. Also, the ability to reuse the adsorbent using the heating method showed that the synthesized adsorbent can be used for three consecutive times with good performance. Correlation coefficients (R²) for genetic program and neural network were 0.98 and 0.99, respectively, indicating the agreement of laboratory data with the models.

Conclusion: The as-prepared AC by physical activation has a high potential for adsorption of AO7 dye from aqueous solutions.

Keywords: neural network, physical activation, dye, activated carbon, adsorption, genetic programming

J Mazandaran Univ Med Sci 2021; 31 (203): 140-151 (Persian).

* Corresponding Author: Zahra Noorimotlagh - Faculty of Health, Ilam University of Medical Sciences, Ilam, Iran
(E-mail: noorimotlagh.zahra@gmail.com)

کارایی کربن فعال تولید شده با فعال سازی فیزیکی با استفاده از گاز نیتروژن به منظور جذب حداکثری رنگ از پساب آلوده: کاربرد برنامه نویسی ژنتیک و شبکه عصبی

سید عباس میرزایی^{2,1}

زهرا نوری مطلق¹

نعمت جعفرزاده³

فاطمه صحرایی⁴

بهرز بیاتی⁵

محمدرضا ولی زاده⁶

مروارید کرمانی⁷

چکیده

سابقه و هدف: این مطالعه برای اولین بار با هدف تولید کربن فعال (AC) از دور ریز چوب جهت دستیابی به جذب سطحی حداکثری جاذب انجام گرفت. بنابراین هدف از این مطالعه حذف رنگزای اسید اورانژ 7 (AO7) با استفاده از AC سنتز شده طی فعال سازی فیزیکی بود.

مواد و روش ها: فعال سازی AC در روش فیزیکی با گاز نیتروژن در دمای 700 درجه سانتی گراد انجام شد. مشخصات ساختاری جاذب، با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی و تکنیک ایزوترم تعیین شد. اثر پارامترهای راهبری، سپس ایزوترم ها و سینتیک های واکنش، مطالعه شد.

یافته ها: AC سنتز شده دارای سطح ویژه $774 \text{ m}^2/\text{g}$ و حجم کلی حفرات $181/49 \text{ m}^3/\text{g}$ است. حداکثر جذب رنگ $57/125 \text{ mg/g}$ (کارایی 91/4 درصد) در شرایط بهینه آزمایشگاهی شامل $\text{pH}=3$ ، $0/04$ گرم جاذب در 50 ml محلول، 50 mg/L رنگ در زمان 75 دقیقه به دست آمد. نتایج نشان داد که داده های جذب از مدل ایزوترم جذب لانگمویر و سینتیک شبه درجه دوم پیروی می کنند. قابلیت استفاده مجدد از جاذب با روش حرارت دهی نشان داد که این جاذب می تواند برای 3 مرتبه متوالی با کارایی مناسب استفاده شود. ضرایب همبستگی (R^2) برنامه ژنتیک و شبکه عصبی به ترتیب برابر با 0/98 و 0/99 بود که بیانگر تطابق داده های آزمایشگاهی با مدل هاست.

استنتاج: کربن فعال تهیه شده از دور ریز چوب گون به روش فعال سازی فیزیکی پتانسیل بالایی در جذب AO7 از محلول های آبی دارد.

واژه های کلیدی: شبکه عصبی، فعال سازی فیزیکی، رنگ، کربن فعال، جذب سطحی، برنامه نویسی ژنتیک

مقدمه

صنعت نساجی یکی از مهم ترین صنایع مصرف کننده آب و در نتیجه تولید فاضلاب های رنگی می باشد که به عنوان یکی از مهم ترین منابع آلاینده محیط زیست به شمار می آید (۲،۱). بررسی ها نشان داده که حدود 12 درصد از

E-mail: noorimotlagh.zahra@gmail.com

مؤلف مسئول: زهرا نوری مطلق - ایلام: دانشگاه علوم پزشکی ایلام، مرکز تحقیقات سلامت و محیط زیست

1. استادیار، مرکز تحقیقات سلامت و محیط زیست، دانشگاه علوم پزشکی ایلام، ایلام، ایران

2. استادیار، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی ایلام، ایلام، ایران

3. استاد، مرکز تحقیقات فناوری های زیست محیطی، دانشگاه علوم پزشکی جندی شاپور اهواز، اهواز، ایران

4. دانشجوی کارشناسی مهندسی بهداشت محیط، دانشکده علوم پزشکی ایلام، ایلام، ایران

5. دانشیار، گروه مهندسی شیمی، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه ایلام، ایلام، ایران

6. دانشیار، گروه مهندسی کامپیوتر، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه ایلام، ایلام، ایران

7. کارشناس ارشد بهداشت حرفه ای، دانشگاه علوم پزشکی ایلام، ایلام، ایران

تاریخ دریافت: 1400/3/26 تاریخ ارجاع جهت اصلاحات: 1400/4/26 تاریخ تصویب: 1400/6/28

رنگ‌های مصرفی در صنایع نساجی وارد پساب می‌شوند و حدود 5-10 درصد از طریق پساب صنایع وارد محیط می‌گردد. اسید اوراتژ 7 (AO7) دارای فرمول مولکولی $C_{16}H_{11}N_2NaO_4S$ دارای یک گروهِ آزو ($N=N$) در ساختار خود و یک رنگ پرمصرف می‌باشد (۱۰۳). ورود پساب‌های رنگی به منابع آبی باعث نگرانی‌های زیادی از لحاظ زیست محیطی و بهداشتی شده است. لذا حذف مواد رنگی پیش از تخلیه به آب‌های جاری امری ضروری است (4). تاکنون حذف ترکیبات رنگی با روش‌های مختلف فیزیکی، شیمیایی و زیستی مطالعه شده است. روش جذب سطحی به دلیل سادگی و مقرون به صرفه بودن، راندمان بالا و عدم حساسیت به مواد سمی جهت حذف آلودگی‌های صنعتی از پساب استفاده شده است. در بین انواع جاذب‌ها، کربن فعال (Activated Carbon: AC) به دلیل جذب عالی، غیرسمی بودن و سهولت عمل بیش‌تر استفاده شده است (5-11). امروزه استفاده از AC تجاری به دلایلی مانند هزینه بالای تولید و نیاز به احیا مجدد محدود شده است. بنابراین یک روش بهینه برای تولید AC، تولید آن از مواد کربن دار ارزان قیمت و طبیعی برای کاهش یا حذف آلاینده‌ها از محیط آبی است. در این مطالعه از چوب درختچه گون با نام علمی *Astragalus gummifer* از خانواده Leguminosa (خانواده نخود) که از کوه‌های استان ایلام به‌دست آمده، جهت تهیه AC استفاده شد (12، 13). دو روش عمده فعال‌سازی شیمیایی و فیزیکی برای تولید AC استفاده می‌شود. فعال‌سازی با مواد شیمیایی دارای معایبی مانند خوردگی و مراحل شستشوی زیاد است. بنابراین، در این مطالعه از فعال‌سازی فیزیکی در دمای 700 درجه سانتی گراد با گاز نیتروژن جهت تهیه AC استفاده شد. استفاده از گاز نیتروژن در دمای بالا می‌تواند باعث ایجاد خلل و فرج بیش‌تر در ساختار AC گردیده که در نهایت منجر به افزایش عملکرد جذب سطحی می‌شود (14). برای بررسی و بهینه‌سازی کارایی جذب از برنامه نویسی ژنتیک (Genetic programming: GP) که یکی از الگوریتم‌های بسیار قدرتمند در زمینه داده

کاوی است، استفاده شد. این الگوریتم بر پایه ژنتیک استوار است، بنابراین از خانواده الگوریتم‌های تکاملی است. این الگوریتم توانایی تکامل و بهینه‌سازی عناصری را دارد که قابلیت تعریف براساس ساختار درختی را داشته باشند (15). شبکه‌های عصبی مصنوعی از معروف‌ترین ابزارهای هوش مصنوعی و داده کاوی هستند. اولین شبکه عصبی با الهام از نورون‌های طبیعی و اتصالات آن‌ها ساخته شد (16). یکی از معروف‌ترین این شبکه‌ها، شبکه چند لایه‌ای پرسپترون (Multilayer perceptron) است که دارای ساختار پیشخور (feed forward) است. بنابراین هدف از این مطالعه تولید AC با فعال‌سازی فیزیکی، جهت رسیدن به میزان حداکثری ظرفیت جاذب در جذب سطحی رنگ AO7 بود.

مواد و روش‌ها

مواد شیمیایی

رنگ AO7 از شرکت نساج ثابت ایران خریداری شد. بوته گون، ماده اولیه تهیه AC از کوه‌های واقع در شهر ایلام گردآوری شد. محلول رنگ استوک (1000mg/L) تهیه شد و با استفاده از آب مقطر و با رقیق‌سازی غلظت‌های مورد نظر آماده شد. برای تنظیم pH از محلول NaOH و HCL یک نرمال استفاده شد. سایر مواد شیمیایی مورد استفاده از شرکت Merck آلمان خریداری شد.

تهیه AC از چوب گون و بررسی ساختاری

زائادات چوبی درختچه گون با آب مقطر کاملاً شستشو شده و به مدت 7 روز در معرض نور خورشید گذاشته تا خشک شوند. سپس، چوب‌ها به قطعات کوچک‌تری خرد و 1 ساعت درون کوره الکتریکی (Electric Furnace FT 1200) با دمای 600°C تحت گاز اکسیژن قرار گرفتند. سپس کربن‌های تولید شده با هاون خرد شده و چندین مرتبه با آب مقطر شستشو داده و 1 ساعت در آون (DSL60) دمای $100-110^\circ\text{C}$

سینتیکی شبه درجه اول و دوم استفاده گردید که در جدول شماره 1 نشان داده شده اند.

جدول شماره 1: معادلات سینتیکی در فرآیند جذب

معادلات سینتیکی	
$\ln(q_{\infty} - q_t) = \ln q_{\infty} - K_1 t$	شبه درجه اول
$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_{\infty}^2} + \frac{t}{q_{\infty}}$	شبه درجه دوم

در این معادلات، q_e میزان رنگ جذب شده در واحد جرم جسم جاذب در زمان تعادل بر حسب mg/g، q_t میزان رنگ جذب شده در واحد جرم جسم جاذب در زمان t بر حسب mg/g، K_1 ثابت سرعت واکنش درجه اول بر حسب $1/\text{min}$ و K_2 ثابت سرعت واکنش درجه دوم بر حسب $\text{g}/\text{mg} \cdot \text{min}$ می باشند (3).

تعیین ایزوترم

جهت تعیین ایزوترم های جذب از سه مدل لانگمویر، فروندلیچ و دابینین-رادوشکوویچ (D-R) (Dubinin-Radushkevich) استفاده شد در جدول شماره 2 نشان داده شده اند.

جدول شماره 2: معادلات ایزوترمی در فرآیند جذب

معادلات ایزوترمی	
$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{bQ_m} + \frac{C_e}{Q_m}$	مدل لانگمویر
$\log Q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e$	مدل فروندلیچ
$\log Q_e = \log Q_m - \beta \epsilon^2$	مدل D-R

در مدل لانگمویر، q_e مقدار جزء جذب شده در واحد جرم جسم جاذب بر حسب mg/g، C_e غلظت تعادلی ماده جذب شده در محلول بعد از جذب سطحی بر حسب mg/L، b ثابت لانگمویر و q_m ظرفیت جذب می باشد. در مدل فروندلیچ، q_e ظرفیت جذب در زمان تعادل بر حسب mg/g، C_e غلظت تعادلی بر حسب mg/L، n و k ثابت های فروندلیچ می باشند. در مدل

خشک شدند. به منظور فعال سازی کربن ها، 1 ساعت در کوره با گاز نیتروژن در دمای 700°C قرار گرفتند. سپس، AC تولیدی با آب دیونیزه شسته شده و از الک با مش 60 و 120 عبور داده شدند. جهت جلوگیری از جذب رطوبت، AC تولیدی در یک دسیکاتور نگهداری شد. از تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (Scanning electron microscopy)، ساخت کشور جمهوری چک مدل Tescan, model.MIRA3 جهت بررسی ویژگی ساختاری AC تولیدی استفاده شد و جهت سنجش سطح ویژه جاذب، از روش Brunauer-Emmett-Teller (BET) استفاده شد. جهت تعیین pH_{zpc} 500mL از محلول NaCl درون 50mL ریخته و pH محلول ها در محدوده 3-11 با HCL و NaOH تنظیم شد. 100 میلی گرم جاذب به هر یک از 5 محلول فوق اضافه شد. ارلن ها مدت 24 ساعت بر روی شیکر قرار گرفتند. نمونه ها صاف شده و pH نهایی محلول ها پس از 24 ساعت اندازه گیری و نمودار آن در برابر pH اولیه رسم گردید. محل تلاقی نمودار pH اولیه و pH نهایی به عنوان pH_{zpc} تعیین شد.

آزمایش های جذب

این مطالعه به صورت ناپیوسته و در مقیاس آزمایشگاهی انجام شد. از ارلن های آزمایشگاهی 100 mL جهت مطالعه اثر پارامترهای راهبری جذب رنگ AO7 توسط AC تولیدی استفاده شد. برای اختلاط کامل بین مولکول های رنگی و AC از یک شیکر (چین - Dragonlab, model:sk_L330_pro) استفاده شد. از اسپکتروفتومتر ماورا بنفش - مرئی (آمریکا، Dr-5000 Hecal co) با طول موج 485 نانومتر برای سنجش غلظت رنگ استفاده شد. تعداد کل آزمایش ها 58 عدد بود که به صورت دوبار تکرار و میانگین مقادیر به دست آمده گزارش شد.

تعیین سینتیک واکنش

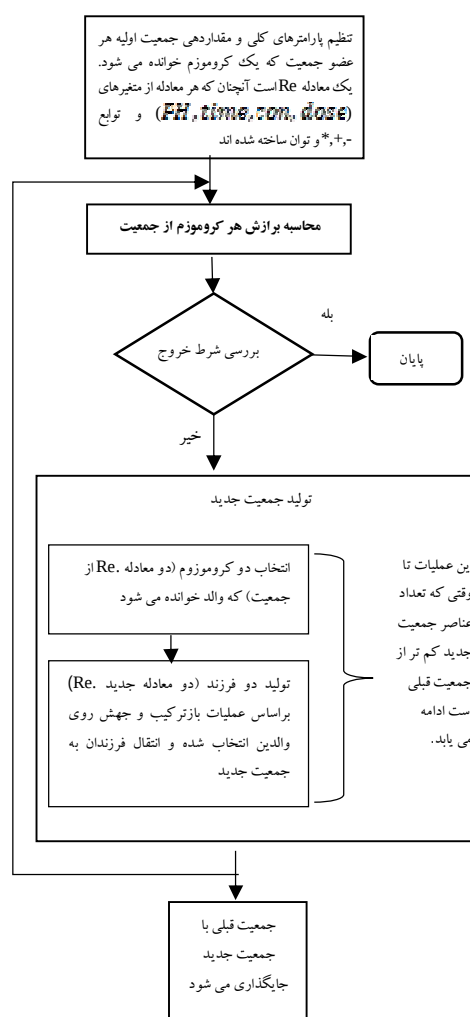
به منظور تعیین سینتیک واکنش جذب، از معادله های

داینسین - رادوشکوچ، E پتانسیل پولانی، β انرژی جذب بر حسب کیلو ژول بر مول و q_m ظرفیت جذب بر حسب mg/g می باشد (13).

تئوری مدل سازی

برنامه نویسی ژنتیک

یکی از زمینه های پر کاربرد برنامه نویسی ژنتیکی در درون یابی است. در این مسایل، مجموعه ای از داده ها ارائه شده (هر داده می تواند دارای چندین بخش ورودی و خروجی باشد) و هدف، یافتن بهترین معادله متناسب با داده ها می باشد. فلو چارت شماره 1 روند اجرای این الگوریتم را نشان می دهد.



فلو چارت شماره 1: روند اجرای الگوریتم برنامه نویسی ژنتیک

الگوریتم ژنتیک براساس فلو چارت شماره 1 دارای مراحل زیر است:

- یک مجموعه (جمعیت) از معادلات برای Re براساس متغیرهای ورودی و به صورت تصادفی ایجاد می شوند. به این مجموعه جمعیت اولیه گفته می شود.
- براساس معیار MAE در معادله شماره 1، میزان خطای هر یک از معادلات جمعیت برای داده های آموزشی که 80 درصد مجموعه داده واقعی است، محاسبه می شود. به این مقدار، برازش (fitness) آن معادله یا کروموزوم گفته می شود. اگر کروموزومی دارای حداقل برازش مورد انتظار باشد و یا تعداد تولید نسل جمعیت به حد نصاب برسد الگوریتم خاتمه می یابد.

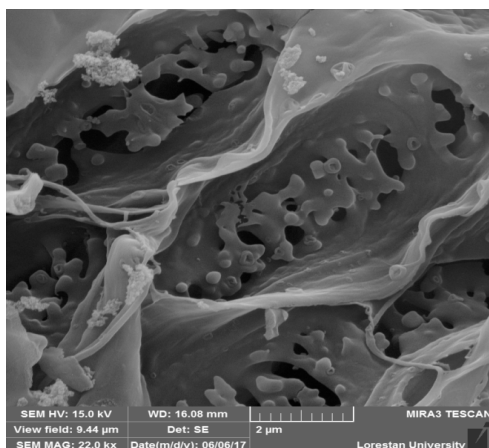
$$MAE = \left(\frac{1}{n} \right) \sum_{i=1}^n |Re_{GP} - Re_{Obs}| \quad (1)$$

در این مرحله، براساس جمعیت فعلی جمعیتی جدید ساخته می شود. در یک فرایند تکراری هر بار بر اساس برازش کروموزوم ها و براساس احتمال، دو کروموزوم به عنوان والد انتخاب می شوند و براساس عملیات $Xover$ و $mutation$ با هم ترکیب شده و دو فرزند ایجاد می کنند. تولید فرزندان (معادلات جدید) تا زمانی که تعداد آن ها به اندازه جمعیت قبلی برسد ادامه خواهد یافت. جمعیت جدید جایگزین جمعیت قبلی شده و الگوریتم از بخش دوم مجدداً ادامه پیدا می کند.

شبکه عصبی

شبکه ای که دارای یک لایه ورودی، یک لایه مخفی و یک لایه خروجی است، توانایی یادگیری سیستم پیچیده ای دارد به شرط آن که تعداد نوروهای لایه مخفی به درستی تنظیم شوند. ساختار مورد استفاده در تصویر شماره 1 آمده است. تعداد نوروهای لایه ورودی به تعداد متغیرهای ورودی و برابر با چهار (تصویر شماره 1) است.

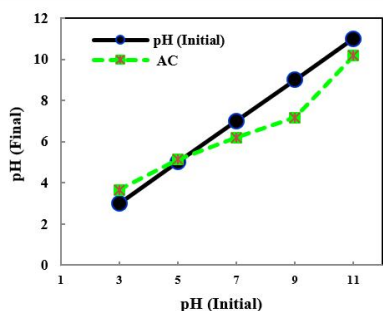
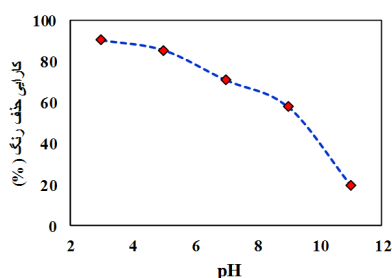
تعداد نوروهای لایه خروجی به تعداد متغیرهای خروجی و برابر با یک تنظیم شده است. برای پیدا کردن



تصویر شماره 2: تصاویر SEM از AC تولیدی در بزرگ نمایهای مختلف

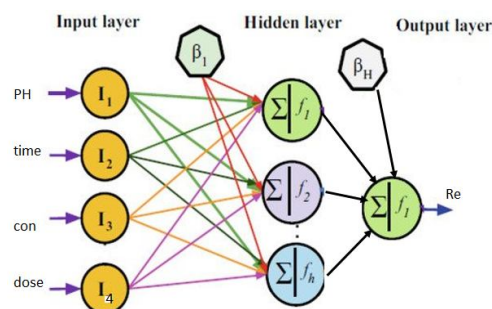
بررسی تاثیر pH

یکی از پارامترهای مهم تاثیرگذار در فرآیند جذب سطحی، pH واکنش می باشد. جهت بررسی تاثیر pH و تعیین مقدار بهینه، 0/04 گرم جاذب در 50 mL محلول، غلظت رنگ 50 mg/L و زمان تماس 60min، pH واکنش در بازه 3-11 بررسی شد (نمودار شماره 1-الف). pH_{zpc} جاذب در نمودار شماره 1-ب آمده است.



نمودار شماره 1: الف) تاثیر pH بر کارایی حذف رنگ ب) pH_{zpc} جاذب

تعداد بهینه نورونهای لایه میانی یا مخفی آزمایشهای متعددی انجام شده و حالت بهینه آن هشت به دست آمده است. توابع فعال سازی در لایه ورودی همانی و در لایه مخفی و خروجی از نوع سیگموئید هستند. لایه مخفی و خروجی دارای نورون بایاس می باشند.

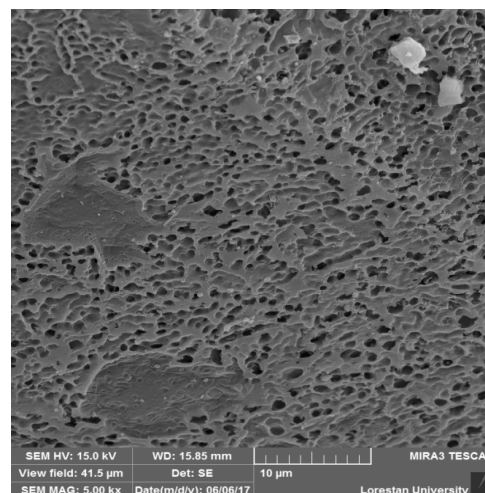


تصویر شماره 1: ساختار شبکه عصبی

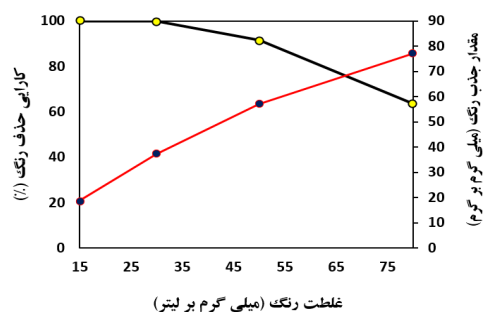
یافته ها

مشخصات جاذب

مورفولوژی سطح جاذب با SEM در تصویر شماره 2 (الف و ب) آمده است. سطح AC سنتز شده با روش فیزیکی تقریباً همگن و متخلخل بوده که می تواند ظرفیت جذب خوبی را برای حذف رنگ فراهم نماید.



بر اساس مدل لانگمویر، فروندلیچ و داینین - رادوشکویچ (D-R) نمایش داده شده است.



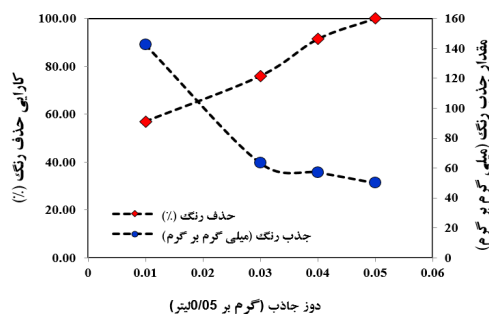
نمودار شماره 3: تاثیر غلظت رنگ اولیه بر کارایی حذف و ظرفیت جذب رنگ AO7

جدول شماره 4: پارامترهای مدل های ایزوترمی جذب رنگ

ایزوترم لانگمویر		ایزوترم فروندلیچ		ایزوترم D-R	
نوع رنگ	R^2	q_m ($\frac{mg}{g}$)	K_L ($\frac{1}{mg}$)	n	E ($\frac{kJ}{mol}$)
AO7	0/98	78/125	2/0317	0/99	44/7011
				7/3529	69/4078
				0/98	46/625

اثر دوز جاذب

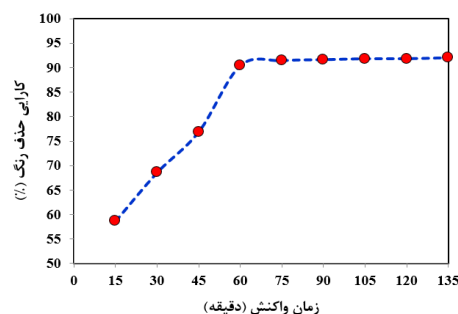
اثر دوز جاذب می تواند به شکل ویژه ای بر کارایی فرآیندهای جذب اثرگذار باشد زیرا مقدار آن می تواند سایت های فعالی را برای جذب آلاینده ها فراهم کند. جهت بررسی تاثیر غلظت اولیه جاذب بر جذب سطحی، تغییر در غلظت اولیه جاذب در محدوده 0/01-0/05 گرم در 50 mL محلول صورت گرفت. آزمایش ها در pH بهینه و با غلظت اولیه رنگ 50mg/L و زمان تماس 75 min که در نمودار شماره 4 آمده است، انجام گرفت.



نمودار شماره 4: تاثیر مقدار اولیه جاذب بر کارایی حذف رنگ

بررسی اثر زمان واکنش و سینتیک جذب

زمان واکنش نقش کلیدی در فرآیند جذب دارد. آزمایش های جذب رنگ AO7 توسط AC تولیدی در زمان های مختلف (15، 30، 45، 60، 75، 90، 105، 120، 135) دقیقه انجام گرفت (نمودار شماره 2). تمامی آزمایش ها در pH بهینه (3) و غلظت اولیه رنگ 50mg/L و با مقدار اولیه جاذب 0/04 گرم در 50 mL محلول انجام شد. به منظور تهیه اطلاعاتی در مورد عوامل موثر بر سرعت واکنش، ارزیابی سینتیک ضروری می باشد. نتایج مربوط به معادلات سینتیکی شبه درجه اول و دوم در جدول شماره 3 نشان داده شده است.



نمودار شماره 2: تاثیر زمان تماس بر کارایی حذف رنگ

جدول شماره 3: پارامترهای مدل های سینتیکی جذب رنگ

مدل شبه درجه اول		مدل شبه درجه دوم	
نوع رنگ	R^2	K_1	K_2
AO7	0/08	156/9614	0/89
		0/0009063	68/965517
		0/98	

بررسی تاثیر غلظت اولیه رنگ و ایزوترم های جذب صنایع نساجی فاضلاب هایی با غلظت های مختلف رنگی تولید می کنند. بنابراین، جهت بررسی عملکرد AC تولیدی در غلظت های رنگ در محدوده 15-100mg/L بررسی شد. آزمایش ها در pH بهینه، زمان تماس 75 min و مقدار اولیه جاذب 0/04 گرم در 50mL صورت گرفت. نتایج به دست آمده در نمودار شماره 3 نشان داده شده است. یکی از فاکتورهای مهم در فرآیند جذب سطحی، بررسی ایزوترم های جذب می باشد. در جدول شماره 4 پارامترهای مدل های ایزوترمی جذب آلاینده (رنگ)

ارزیابی قابلیت بازیابی جاذب

این معادله براساس معیارهای متعددی ارزیابی شد که نتایج آن‌ها در ادامه آمده است. ضریب تشخیص که براساس معادله شماره 3 محاسبه می‌شود:

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n (Re_{obs} - Re_{GP})^2}{\sum_{i=1}^n (Re_{obs} - \bar{Re}_{obs})^2} \quad (3)$$

در معادله شماره 3، n تعداد داده‌ها، Re_{obs} مقدار Re مشاهده شده در آزمایشگاه و Re_{GP} مقدار محاسبه شده توسط معادله به‌دست آمده با برنامه‌نویسی ژنتیک است. معادله دارای R^2 برابر با 0/9859 است که مقداری راضی‌کننده است. حداکثر مقدار خطایی که برای داده‌ها توسط GP تولید شده است 1/8095261 می‌باشد. می‌دانیم که مقدار Re تا حدود 90 نیز وجود دارد بنابراین، این میزان خطا قابل قبول است. مقدار میانگین مربعات خطا از رابطه شماره 4 برابر با 1/6783884 است.

$$MSE = \frac{\sum_{i=1}^n (Re_{GP} - Re_{obs})^2}{n} \quad (4)$$

و مقدار میانگین قدرمطلق خطا از رابطه شماره 5 برابر با 1/0397031 است.

$$MAE = \left(\frac{1}{n} \right) \sum_{i=1}^n |Re_{GP} - Re_{obs}| \quad (5)$$

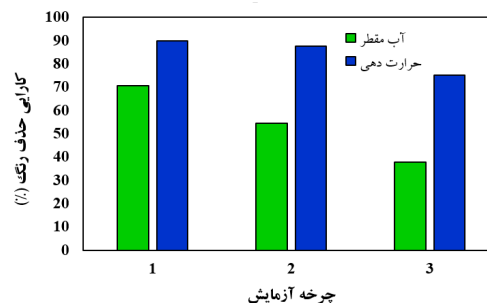
نتایج MSE و MAE نشان می‌دهند که معادله به‌دست آمده توسط برنامه‌نویسی ژنتیک قابلیت پیش‌بینی مقدار Re با دقت قابل قبولی را دارد.

شبکه عصبی

در شبکه عصبی داده‌ها به دو بخش آموزشی (80 درصد) و تست (20 درصد) تقسیم شدند. بعد از آموزش شبکه نتایج در جدول شماره 6 حاصل شده است.

دقت شبکه براساس معیارهای معرفی شده در بخش GP برای داده‌های تست، مورد ارزیابی قرار گرفته است. مقدار R^2 ، MSE و MAE برای داده‌های تست به ترتیب 0/9998، 0/0628 و 0/1428 به‌دست آمد. این

از نظر اقتصادی استفاده مجدد در فرآیندهای مهندسی تصفیه آب و فاضلاب از اهمیت بسزایی برخوردار است. بنابراین بعد از اتمام زمان واکنش، جاذب با استفاده از کاغذ صافی از سیستم جدا گردید. سپس، بازیابی و احیای جاذب با استفاده از دو روش حرارت‌دهی (200°C به مدت 60 min) و شستشو با آب مقطر (4 مرتبه و خشک کردن در دمای 80°C) انجام گرفت. نمودار شماره 5 میزان جذب رنگ را در 3 چرخه در شرایط $\text{pH}=3$ ، غلظت رنگ 50 mg/L و 0/04 گرم جاذب در 50 mL محلول در زمان 75 min نشان می‌دهد.



نمودار شماره 5: ارزیابی کارایی 3 چرخه استفاده مجدد از جاذب

برنامه نویسی ژنتیک

مجموعه داده مورد استفاده در این تحقیق دارای 23 داده است. پارامترهای برنامه نویسی ژنتیک به صورت جدول شماره 5 تنظیم شده اند:

جدول شماره 5: پارامترهای برنامه نویسی ژنتیک

نام پارامتر	مقدار
اندازه جمعیت	100
حداکثر تعداد تولید نسل یا جمعیت	7000
نوع انتخاب	Tournament
اندازه تورنمنت	3
نام توابع مورد استفاده در ساخت کروموزوم ها	Times, minus, plus, divide, sqrt, log, square, sin, cos, exp

نتایج پیاده‌سازی GP، یافتن معادله (2) برای مجموعه داده این مطالعه است:

$$Re = 73.0540020404986 + 133.911358479916 \cdot \text{PH} \cdot \text{time} \cdot \text{dose}^2 - 6.74290674149847e-6 \cdot \text{PH} \cdot \text{time}^3 - 1519065.95716644 \cdot \text{PH} \cdot \text{dose}^4 - 8.67516507319098e-6 \cdot \text{PH}^2 \cdot \text{con}^3 \quad (2)$$

میزان خطا نشان‌دهنده دقت بالای شبکه آموزش دیده شده در پیش‌بینی Re است. مقدار 0/1428 برای MAE بدین معنا است که مقدار Re به طور متوسط دارای این میزان خطاست که کاملاً راضی‌کننده است. نتایج نشان می‌دهد که شبکه عصبی آموزش دیده دارای دقت بالاتری نسبت به معادله به‌دست آمده توسط GP است. جدول شماره 7 میزان اختلاف آن‌ها را نشان می‌دهد.

جدول شماره 6: وزن اتصالات شبکه عصبی

وزن‌های بین لایه مخفی و لایه ورودی		وزن‌های بین لایه مخفی و لایه خروجی	
شماره نورون در لایه مخفی	PH	dose	time
1	-0/8887	0/1333	-0/6491
2	1/6653	0/2596	-0/5736
3	-1/1772	-0/0054	0/8204
4	-1/3712	0/1327	1/5576
5	-0/4463	-0/8608	-2/3912
6	-0/0887	1/1675	-0/1249
7	-1/3692	-0/0396	-0/9773
8	1/0101	-1/9923	-2/2450
			bias
			-0/9868

جدول شماره 7: مقایسه نتایج برنامه نویسی ژنتیک و شبکه عصبی

MAE	MSE	
0/1425	0/0628	ANN
1/0397031	1/6783884	GP
86/27	96/26	درصد کاهش خطا ANN نسبت به GP

بحث

در سال‌های اخیر، تولید AC از پیش‌ماده‌های گوناگون و روش‌های فعال‌سازی مختلف توسط محققین بررسی شده است. در این‌جا، تولید AC از دور ریز چوب‌گون با روش فیزیکی گاز نیتروژن در دمای 700°C جهت عدم مصرف مواد شیمیایی و کاهش هزینه تولید بررسی شد. منافذ موجود در ساختار و مکان‌های فعال جذب بر روی جاذب در نمودار شماره 2 به وضوح قابل مشاهده هستند که می‌توانند نقش موثری در جذب آلاینده‌ها ایفاء کنند. از عکس‌های SEM نیز مشخص است که سطح AC تولیدی با روش فیزیکی تقریباً همگن و متخلخل بوده که می‌تواند ظرفیت جذب خوبی را برای حذف رنگ فراهم نماید. نتایج آنالیز BET نشان

داد که مساحت سطح ویژه 774 m²/g و حجم کلی حفرات 181/49 m³/g می‌باشد که دارای حداکثر ظرفیت جذب رنگ AO7 است. مطالعه دیگری در رابطه با تولید AC از چوب‌گون صورت گرفت که از روش شیمیایی با فعال‌ساز اسید فسفریک استفاده شد و مساحت سطح ویژه آن را 565 m²/g گزارش کردند (13). این مقایسه نشان می‌دهد که فعال‌سازی با روش فیزیکی با گاز نیتروژن در 700°C باعث می‌شود که از یک طرف AC تولید شود که سطح ویژه بالاتری داشته باشد و از طرف دیگر مواد شیمیایی کم‌تر و در نتیجه هزینه تولید آن کاهش یابد.

pH یکی از پارامترهای مهم در جذب رنگ می‌باشد. براساس نمودار شماره 1 بیش‌ترین درصد حذف AO7 در pH=3 و به میزان 90/4 درصد به‌دست آمد. در pH های بالاتر درصد حذف رنگ کاهش یافته و در pH=11 به 19/9 درصد می‌رسد. در نمودار شماره 1 ب pH_{zpc} جاذب 5 به‌دست آمد که نشان می‌دهد بار سطحی جاذب در pH بالاتر از 5 منفی و در pH پایین‌تر از 5 مثبت می‌باشد. از طرفی دیگر ملکول‌های AO7 محلول در اثر یونیزه شدن، بار منفی می‌گیرند در نتیجه در pH کم‌تر از 5 که سطح جاذب مثبت شده، ملکول‌های AO7 به‌دلیل نیروی جاذبه الکتروستاتیک تمایل زیادی برای جذب روی سطح جاذب دارند که بالاترین درصد حذف در pH=3 به‌دست آمد. بنابراین pH بهینه برای این ملکول رنگی 3 انتخاب شد و هرچه محیط انجام واکنش اسیدی‌تر باشد حذف رنگ بهتر صورت می‌گیرد (نمودار شماره 1).

در واکنش‌هایی که حذف آلاینده‌ها براساس جذب سطحی باشد یک زمان تماس بهینه وجود دارد. زمان تماس بهینه یا زمان تعادلی را می‌توان زمان ثابت شدن مقدار جذب آلاینده تعریف کرد، به‌طوری‌که بعد از این زمان هر چه میزان تماس بیش‌تر شود مقدار جذب آلاینده بسیار کم و تقریباً تغییری در آن مشاهده نمی‌شود. براساس نمودار شماره 2، با افزایش زمان تماس، میزان

جذب سطحی افزایش و زمان تعادل (بهینه) در این مطالعه 75 min (جذب 57/125 mg/g) می‌باشد. جذب رنگ‌زا در دقایق اولیه با سرعت زیادی انجام می‌شود و با افزایش زمان مقدار جذب کاهش می‌یابد. این موضوع به دلیل کاهش غلظت رنگ‌زا در محیط و کاهش سایت‌های فعال در سطح جاذب است. در جدول شماره 3 نتایج بررسی مدل‌های سینتیکی شبه درجه اول و دوم را نمایش می‌دهد. با توجه به ضریب همبستگی خطی (R^2)، سینتیک حذف رنگ به وسیله AC از معادله شبه درجه دوم پیروی می‌کند ($R^2=0/98$).

غلظت اولیه آلاینده یکی دیگر از عواملی است که بر بازده جذب تاثیر گذار است. نمودار شماره 3 نشان می‌دهد که با افزایش غلظت اولیه رنگ، راندمان جذب رنگ روی جاذب کاهش می‌یابد. به طوری که با افزایش غلظت اولیه رنگ از 15 mg/L به 100 mg/L، درصد حذف رنگ از 100 درصد به 23/29 درصد کاهش پیدا می‌کند. این پدیده به این دلیل است که با افزایش غلظت ملکول‌های رنگ‌زا، سایت‌های جذب بر روی جاذب ثابت بوده و با افزایش غلظت رنگ، راندمان جذب کاهش می‌یابد. از طرفی با افزایش غلظت از 15 به 100، مقدار رنگ جذب شده در واحد جرم جاذب از 18/75 به 77/05 mg/g افزایش می‌یابد. افزایش غلظت رنگ باعث می‌شود که نیروی محرکه مهمی به علت افزایش برخورد بین ملکول‌های رنگ و جاذب برای غلبه بر مقاومت انتقال جرم به وجود آید (تسریع انتقال جرم). این شرایط باعث افزایش برداشت ملکول رنگ توسط ذرات جاذب و در نتیجه افزایش ظرفیت جذب می‌شود. در مطالعات مربوط به جذب سطحی، تعیین ایزوترم‌های جذب به منظور بیان چگونگی تعادل قسمت جذب شونده بین فاز جامد و فاز سیال می‌باشد. در جدول شماره 4 پارامترهای معادلات ایزوترمی براساس مدل‌های لانگمویر، فروندلیچ و داینین-رادوشکویچ نشان داده شده است. نتایج نشان می‌دهد که ضریب همبستگی خطی (R^2) در معادله لانگمویر از سایر معادلات بیش تر

است ($R^2=0/99$). بنابراین جذب رنگ AO7 با AC در این مطالعه، از مدل ایزوترمی لانگمویر پیروی می‌کند. براساس نتایج نمودار شماره 4، با افزایش دوز جاذب میزان حذف رنگ افزایش می‌یابد، به طوری که با افزایش میزان دوز جاذب از 0/01 گرم به 0/05 گرم، میزان حذف رنگ از 57 درصد به 100 درصد افزایش می‌یابد. دلیل افزایش حذف رنگ با افزایش جاذب، افزایش میزان مساحت و نقاط جذبی موجود در سطح AC می‌باشد. طبق نمودار شماره 4، با افزایش جاذب، راندمان حذف رنگ افزایش یافته و از غلظت رنگ کاسته می‌شود ولی با افزایش میزان جاذب از 0/01 گرم به 0/05 گرم، میزان رنگ جذب شده در واحد جرم جاذب از 142/5 mg/g به 50 mg/g کاهش می‌یابد. می‌توان نتیجه گرفت که با افزایش مقدار جاذب، درصد حذف رنگ AO7 افزایش، غلظت رنگ باقیمانده در پساب کاهش و میزان رنگ جذب شده در واحد جرم جاذب کاهش می‌یابد. در چرخه اول استفاده از جاذب با استفاده از هر دو روش راندمان سیستم در جذب رنگ مطلوب بود (90 درصد برای حرارت دهی و 70/68 درصد برای شستشو با آب) (نمودار شماره 5). بعد از چرخه سوم کارایی فرآیند جذب برای هر دو روش کم تر شد ولی کماکان میزان حذف رنگ با استفاده از روش حرارت دهی در شرایط قابل قبولی قرار دارد و میزان حذف در چرخه سوم در 75 دقیقه واکنش، 75/2 درصد بود. این کاهش می‌تواند به دلیل مسدود شدن و غیر فعال شدن سطح جاذب با ملکول‌های رنگ باشد که در طول 3 چرخه تجمع یافته‌اند.

شبکه عصبی به عنوان یک جعبه سیاه (Black Box) رفتار می‌کند و با تنظیم درست وزن‌ها توانایی تطبیق با هر سیستم پیچیده‌ای را دارد منتهی شبکه آموزش دیده قابل تفسیر نیست. در مقابل GP براساس داده‌های آموزشی سعی می‌کند معادله‌ای شامل توابع، متغیرهای مساله و اعداد را بیابد که رفتار مناسبی بر روی داده‌ها داشته باشد. به دلیل این که کاربر دید دقیقی به توابعی که معادله

حذف در این غلظت، 91/4 درصد حاصل گردید. جذب رنگ روی AC براساس ضرایب همبستگی (R^2)، از مدل ایزوترمی لانگمویر و معادله سینتیکی شبه درجه دوم به دلیل بالاتر بودن این ضریب تبعیت می کند. همچنین قابلیت استفاده مجدد از جاذب با استفاده از روش حرارت دهی نشان داد که جاذب سنتز شده می تواند برای 3 بار استفاده مجدد کارایی قابل قبولی داشته باشد.

سپاسگزاری

مقاله حاصل برگرفته از طرح نوآورانه مصوب مرکز رشد دانشگاه علوم پزشکی ایلام با کد 99R001/25 و کد اخلاق (IR.MEDILAM.REC.1398.205) بوده که حامی مالی پژوهش حاضر است. هیچکدام از نویسندگان این مقاله تعارض منافع برای انتشار این مقاله ندارند. نویسندگان این مقاله نهایت تشکر و قدردانی خود را از معاونت تحقیقات و فناوری دانشگاه اعلام می دارند.

می تواند شامل آن ها باشد، ندارد و به صورت کاملاً تصادفی آن ها را انتخاب می کند و همچنین دقتی که در تعیین اعداد و ضرایب به کار می رود، احتمال یافتن معادله ای که کاملاً بر داده ها منطبق باشد به صورت صد درصد وجود ندارد. ولی با دقت قابل قبولی می توان این معادلات را یافت.

در پایان می توان نتیجه گیری کرد که AC تولیدی با سطح ویژه $774 \text{ m}^2/\text{g}$ و حجم کلی حفرات $181/49 \text{ m}^3/\text{g}$ کارایی بالایی در جذب رنگ AO7 از محلول های آبی دارد. این مطالعه نشان داد که حذف رنگ در محیط هایی با pH پایین تر (اسیدی) بهتر صورت می گیرد. زمان تعادل در این مطالعه 75 دقیقه بوده و مقدار رنگ جذب شده در واحد جرم جاذب در این زمان $57/125 \text{ mg/g}$ می باشد. این مطالعه بیان کرد که با افزایش میزان غلظت رنگ، راندمان حذف کاهش پیدا می کند. غلظت بهینه رنگ 50 mg/L است که راندمان

References

1. Akazdam S, Chafi M, Yassine W, Gourich B. Removal of Acid Orange 7 Dye from Aqueous Solution Using the Exchange Resin Amberlite FPA-98 as an Efficient Adsorbent: Kinetics, Isotherms, and Thermodynamics Study. JMES 2017; 8(8): 2993-3012.
2. Silva JP, Sousa S, Rodrigues J, Antunes H, Porter JJ, Gonçalves I, et al. Adsorption of acid orange 7 dye in aqueous solutions by spent brewery grains. Sep Purif Technol 2004; 40(3): 309-315.
3. Tsai F-C, Xia Y, Ma N, Shi J-J, Jiang T, Chiang T-C, et al. Adsorptive removal of acid orange 7 from aqueous solution with metal-organic framework material, iron (III) trimesate. Desalin Water Treat 2016; 57(7): 3218-3226.
4. Mittal A, Jhare D, Mittal J. Adsorption of hazardous dye Eosin Yellow from aqueous solution onto waste material De-oiled Soya: Isotherm, kinetics and bulk removal. J Mol Liq 2013; 179: 133-140.
5. Jaafarzadeh N, Baboli Z, Noorimotlagh Z, Silva Martínez S, Ahmadi M, Alavi S, et al. Efficient adsorption of bisphenol a from aqueous solutions using low-cost activated carbons produced from natural and synthetic carbonaceous materials. Desalin Water Treat 2019; 154: 177-187.
6. Mirzaee SA, Bayati B, Valizadeh MR, Gomes HT, Noorimotlagh Z. Adsorption of diclofenac on mesoporous activated carbons: Physical and chemical activation, modeling with genetic programming and molecular dynamic simulation. Chem Eng Res Des 2021; 167: 116-128.
7. Noorimotlagh Z, Ravanbakhsh M, Valizadeh MR, Bayati B, Kyzas GZ, Ahmadi M, et al.

- Optimization and genetic programming modeling of humic acid adsorption onto prepared activated carbon and modified by multi-wall carbon nanotubes. *Polyhedron* 2020; 179: 114354.
8. Seyedi Z, Amooey AA, Amouei A, Tashakkorian H. Pentachlorophenol removal from aqueous solutions using Montmorillonite modified by Silane & Imidazole: kinetic and isotherm study. *J Environ Heal Sci Eng* 2019; 17(2): 989-999.
 9. Amooey AA, Amouei A, Tashakkorian H, Mohseni SN. Performance of clinoptilolite zeolite in removal of dexamethasone from aqueous solutions. *J Mazandaran Univ Med Sci* 2016; 25(133): 128-137 (Persian).
 10. Gholami Borujeni F, Mahvi AH, Nejatizadeh-Barandoozi F. Removal of heavy metal ions from aqueous solution by application of low cost materials. *Fresen Env Bull* 2013; 22(3): 655-658.
 11. Naghipoura D, Amouei A, Ghasemid KT, Taghavi K. Removal of cefixime from aqueous solutions by the biosorbent prepared from pine cones: kinetic and isotherm studies. *Environment. Desalination and Water Treatment* 2020; 201: 219-227.
 12. Noorimotlagh Z, Darvishi Cheshmeh Soltani R, Shams Khorramabadi G, Godini H, Almasian M. Performance of wastewater sludge modified with zinc oxide nanoparticles in the removal of methylene blue from aqueous solutions. *Desalin Water Treat* 2016; 57(4): 1684-1692.
 13. Noorimotlagh Z, Shahriyar S, Darvishi Cheshmeh Soltani R, Tajik R. Optimized adsorption of 4-chlorophenol onto activated carbon derived from milk vetch utilizing response surface methodology. *Desalin Water Treat* 2016; 57(30): 14213-14226.
 14. Choma J, Marszewski M, Osuchowski L, Jagiello J, Dziura A, Jaroniec M. Adsorption properties of activated carbons prepared from waste CDs and DVDs. *ACS Sustain Chem Eng* 2015; 3(4): 733-742.
 15. Koza JR. Genetic programming: on the programming of computers by means of natural selection. London: England; 1992. p. 836.
 16. Hosseini SH, Valizadeh M, Olazar M, Altzibar H. Minimum spouting velocity of draft tube conicalspoutedbeds using the neural networkapproach. *Chem EngTechnol* 201740(6): 1132-1139.