



Journal of Environmental Research

Vol. 13, No. 25, Spring & Summer 2022

Journal Homepage: www.iraneiap.ir
Print ISSN: 2008-9597 Online ISSN 2008-9590

Adsorption of Aniline Blue onto *Grantia Aucheri* as a Novel Biosorbent From Aqueous Solutions: Equilibrium, Kinetics, and Thermodynamics

Document Type
Research Paper

Mahboube Shirani^{1*}, Abbas Khazei Pool¹, Zinat Marzban Zadeh¹, Alireza Goli²

Received
2021/08/23

Accepted
2022/07/11

1 Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Jiroft, Jiroft, Iran

2 Department of Industrial Engineering and Future Studies, Faculty of Engineering, University of Isfahan, Isfahan, Iran

DOI: [10.22034/eiap.2022.158589](https://doi.org/10.22034/eiap.2022.158589)

Abstract

In this study the adsorption of the anionic dye, aniline blue, onto a novel biosorbent with the local name of Tonbak Toureh and the scientific name of *Grantia aucheri* was considered. FT-IR and SEM were used for characterization of the biosorbent. The effect of dominant parameters including pH, amount of biosorbent, time, temperature, and initial dye concentration were investigated and the optimum conditions of pH of 4-5, time of 10 min, temperature of 25°C, dye concentration of 40 mg L⁻¹, and biosorbent amount of 12 mg were achieved. The adsorption isotherms corroborate the experimental data were appropriately fitted to the Langmuir model with high adsorption capacity of 65.79 mg g⁻¹. Artificial neural network-genetic algorithm (ANN-GA) was applied for prediction and optimization of the process in which the closeness of the predicted values with experimental data confirms the efficiency and potential of ANN-GA for prediction and optimization of the adsorption process. The thermodynamic parameters were assessed. The positive ΔH° and ΔS° values described endothermic nature of adsorption. The adsorption of aniline blue followed the pseudo-second order kinetic model.

Keywords: Adsorption, Aniline Blue, Biosorbent, *Grantia aucheri*, Genetic algorithm

* Corresponding author

Email: m.shirani@ujiroft.ac.ir

Expanded Abstract

Introduction

One of the major problems in recent decades is environmental pollution due to the urbanization and different industrial effluent. Water as one of the extremely essential elements to all living beings suffers from the disposal of industrial wastewater. Dyes i.e. synthetic dyes are definitely toxic and even lethal to human and ecosystem owing to their high stability and high carcinogenic, genotoxic, mutagenic, and teratogenic potential. Interestingly, among all kinds of dyes (i.e. cationic, anionic, non-ionic), anionic dyes such as aniline blue are more toxic and harmful. Hence, removal of dyes from polluted water sources has been one of the important concerns, especially in the twentieth century. Different techniques such as ozonation, photochemical oxidation, membrane separation, coagulation, and flocculation, adsorption were used to treat dye-polluted water sources. Since, rapidity, facility, accessibility, and affordability are the main feature of any proposed process; adsorption is in center of attention among other dye removal techniques. Many synthetic sorbents such as zeolite, active carbon, alumina, nanoparticles, and biosorbents are used for adsorption process. However, due to the sustainable, green and ecofriendly objectives in green chemistry, biosorbents are more desired. In addition, biosorbents are more accessible, low cost, and mostly free of charge. According to these reasons different biosorbents such as peach gum polysaccharide, defatted microalgal biomass, Grapefruit peelings, *elaegnus angustifolia*, pistachio by-product, *Yarrowia lipolytica* are applied in recent years.

Nano Biosorbent preparation

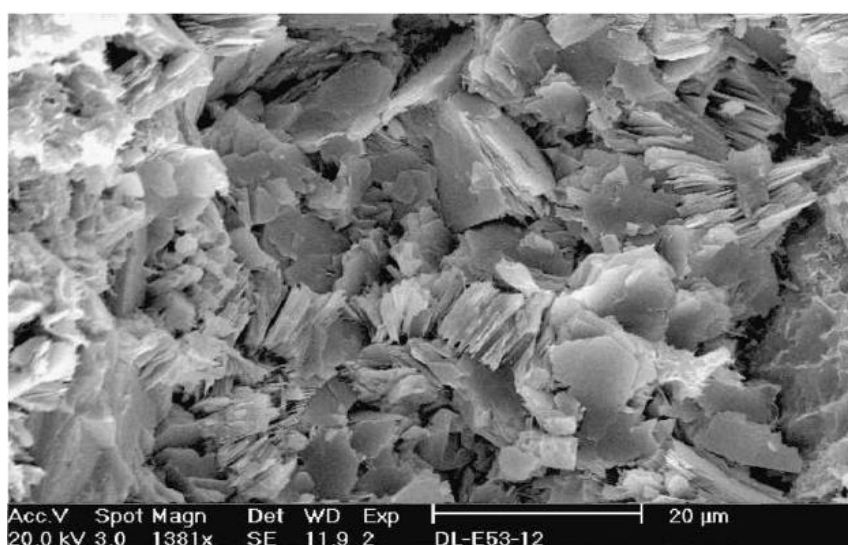
Grantia aucheri is a local flower grows all over shahrekord. The *Centaurea* stem was collected from Sharekord University campus. They were washed carefully and then rinsed with deionized water. The stems were put in the shade for 2 days to be completely dried. The dried stems were grinded completely. The prepared *Centaurea* stem was applied as nano biosorbent for removal of aniline blue.

Adsorption procedure

A 10 mL solution containing 20 mg L⁻¹ aniline blue with certain concentration was added to 12 mg of nano biosorbent and was stirred for 15 min. Then, the solution was centrifuged for 3 min at 5500 rpm to settle down the nano biosorbent. Consequently, the upper phase was taken and the concentration of the remained aniline blue after adsorption process was determined by UV-visible spectrophotometer. Genetic algorithm was used for prediction and optimization of the process.

Results and Discussion

The applied sorbent was characterized with SEM and FT-IR techniques and the results are shown in Figure 1.



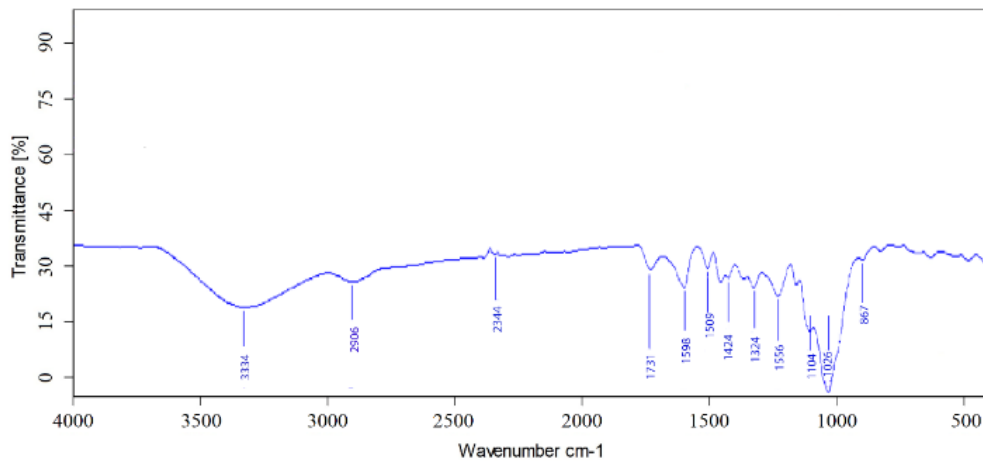


Figure 1. The SEM image and FT-IR spectrum of *Grantia Aucheri*

The effect of influential parameters including pH, temperature, time, amount of biosorbent, and initial dye concentration on the dye removal (%) was evaluated in which the obtained results are presented in Figure 2.

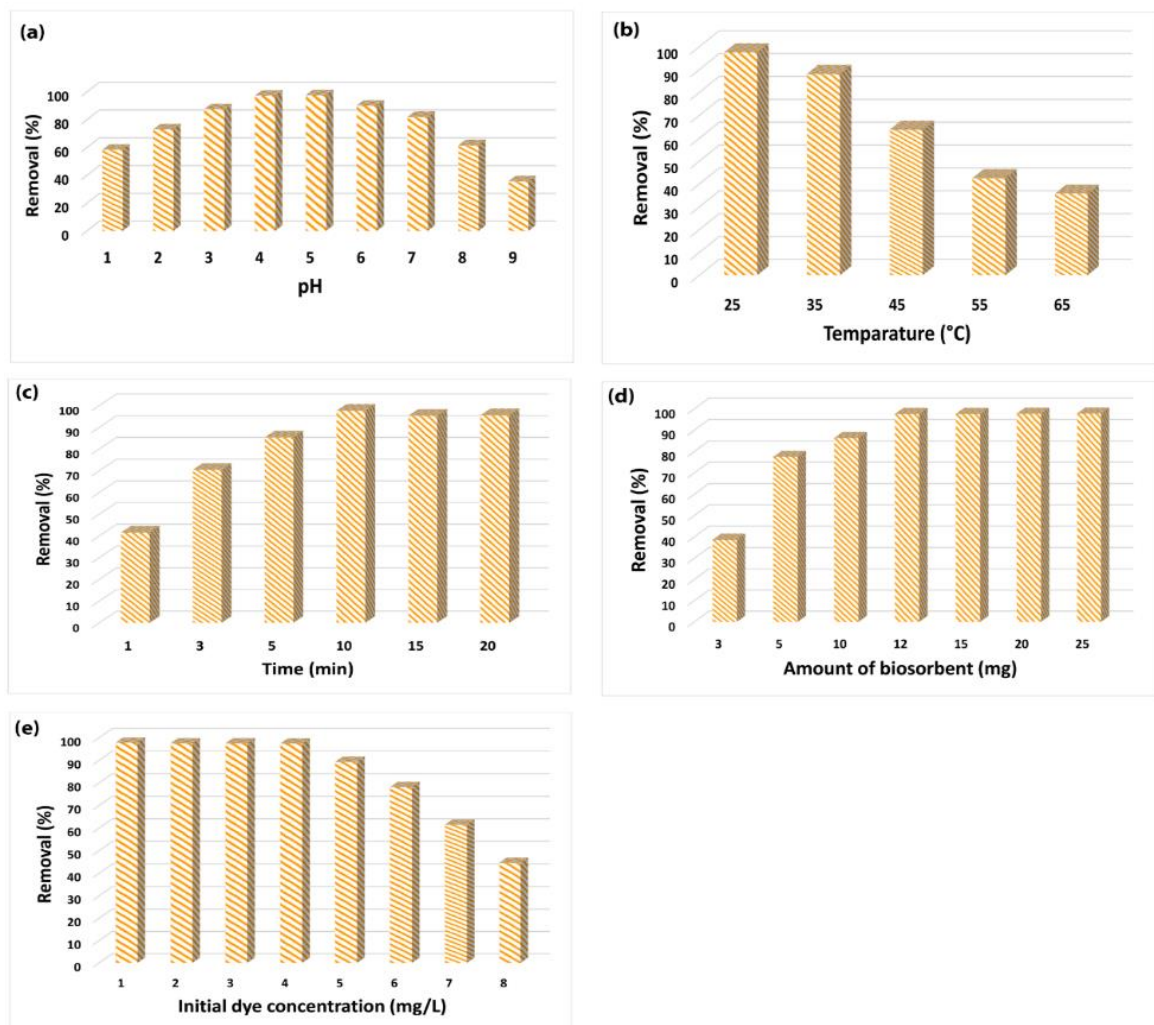


Figure 2. The effect of influential parameters a) pH, b) temperature, c) time, d) amount of biosorbent, and e) initial dye concentration on the dye removal (%)

Conclusion

The potential of the novel green nano biosorbent, *Grantia aucheri*, for removal of aniline blue from aqueous solution was considered. The influence of the main parameters of the pH, time, temperature, amount of nano biosorbent, and initial dye concentration were studied. The genetic algorithm was successfully applied to predict and optimize the proposed removal process. The isotherm studies showed that the process follows both Langmuir and Freundlich models which aniline blue from aqueous solution. The thermodynamic and kinetic of the adsorption process were studied. The negative ΔH° and ΔS° values described exothermic nature of adsorption.

بهینه‌سازی جذب سطحی آنیلین بلو بر روی تنباک توره به عنوان یک جاذب جدید زیستی از محلول‌های آبی با استفاده الگوریتم ژنتیک: تعادل، سینتیک و ترمودینامیک

محبوبه شیرانی^{۱*}، عباس خزایی پول^۱، زینت مرزبان زاده^۱، علیرضا گلی^۲

۱ گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه جیرفت، جیرفت، ایران

۲ استادیار گروه مهندسی صنایع، دانشکده مهندسی، دانشگاه اصفهان، ایران

تاریخ پذیرش مقاله: ۱۴۰۱/۰۴/۲۰

تاریخ وصول مقاله: ۱۴۰۰/۰۶/۰۱

چکیده

در این مطالعه جذب سطحی رنگ آنیونی آنیلین بلو بر روی جاذب جدید زیستی با نام محلی تنباک توره و نام علمی *grantia aucheri* مورد بررسی قرار گرفت. از تکنیک‌های طیف سنجی تبدیل فوریه- مادون قرمز و اسکن میکروسکوپ الکترونی برای مشخصه‌یابی جاذب استفاده شد. جاذب زیستی جدید برای حذف آنیلین بلو از نمونه‌های آبی ارابه شد. اثر پنج پارامتر pH، دما، زمان، غلظت اولیه رنگ، و جرم جاذب در فرایند حذف رنگ مورد بررسی قرار گرفت و شرایط بهینه‌ی pH در محدوده ۴-۵، دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد، زمان ۱۰ دقیقه، غلظت اولیه رنگ ۴۰ میلی‌گرم بر لیتر، و میزان جاذب ۱۲ میلی‌گرم به دست آمد. نتایج به دست آمده از مطالعات ایزوترم به خوبی با مدل لانگموئر با ظرفیت جذب بالایی ۶۵/۷۹ میلی‌گرم بر گرم مطابقت داشت. جاذب پیشنهادی را در فرایند رنگ‌زدایی نشان داد. از شبکه عصبی-ژنتیک الگوریتم برای بهینه‌سازی فرایند استفاده شد که نزدیکی داده‌های پیش‌بینی شده الگوریتم ژنتیک با نتایج تجربی بیانگر کارایی و پتانسیل بالای روش مذکور در بهینه‌سازی جذب سطحی آنیلین بلو بر روی تنباک توره می‌باشد. پارامترهای ترمودینامیکی بررسی شدند. مقادیر منفی به دست آمده از ΔS° و ΔH° بیانگر گرماده بودن فرایند هستند. جذب سطحی آنیلین بلو از مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم پیروی می‌کند.

کلید واژه‌ها: جذب سطحی، آنیلین بلو، جاذب زیستی، تنباک توره، بهینه‌سازی، الگوریتم ژنتیک

سرآغاز

یکی از مهم‌ترین و اصلی‌ترین معضلات جهان امروز آلودگی محیط‌زیست است. استفاده بی‌رویه از ترکیبات شیمیایی در چند دهه اخیر سبب وارد شدن هزاران ترکیب شیمیایی به محیط‌زیست شده است که بسیاری از آنها در برابر تجزیه بیولوژیکی مقاوم هستند (Xiao et al., 2021). تحقیقات در این گروه بیشتر بر روی تصفیه پساب، مدیریت پسماند، بازیافت و استفاده مجدد و توسعه مواد و فناوری‌های دوست‌دار محیط‌زیست با تاکید بر مشکلات محیط‌زیستی صنایع وابسته به رنگ (مواد رنگزای آلی و معدنی، پوشش‌رنگ و رزین‌های مصنوعی، رنگ‌رزی نساجی، چاپ و ...) استوار می‌باشد. پارامترهای تاثیرپذیر از آلاینده‌های موجود در فاضلاب‌ها عبارتند از: هوا، خاک، آب، گیاهان، جانوران و انسان‌ها از عوامل فوق خاک و آب بیشترین تاثیر را از آلاینده‌ها متحمل می‌شوند که انسان‌ها به طور غیرمستقیم با مصرف آب آلوده و یا گیاهان و جانوران حاوی مواد آلوده و یا به طور مستقیم با استنشام آلاینده‌ها می‌توانند تحت تاثیر قرار گیرند (Qi et al., 2020). در این بین پروژه‌های شرکت‌های صنعتی، صنایع رنگ و رنگ‌سازی و صنایع وابسته، با توجه به نوع مواد مصرفی و آلاینده‌هایی که تولید می‌کنند، در صورت عدم رعایت استانداردها و مسایل محیط‌زیستی و تصفیه صحیح، یکی از صنایع مهم آلوده‌کننده محیط‌زیست و به خصوص محیط‌های آبی به شمار می‌آیند که می‌توانند تاثیرات منفی جبران‌ناپذیری بر اکوسیستم‌های خشکی و آبی، موجودات زنده علی‌الخصوص انسان‌ها و چرخه زیستی طبیعت داشته باشند (Chenet et al., 2019). صنایع و کارخانجاتی که از رنگ و مواد رنگی مختلفی استفاده می‌کنند و هر کدام به نوبه خود موادی را به عنوان مواد آلاینده بر محیط وارد می‌سازند، به نسبت زیاد می‌باشند که مهم‌ترین آن‌ها می‌توان به صنایع نساجی، خودروسازی، صنایع تولید رنگ، تولید کاشی و سرامیک و ... اشاره نمود. روش‌های مختلفی از جمله اوزوناسیون (Dias et al., 2019)، جداسازی غشایی (Zhan et al., 2018)، الکتروکواگولاسیون (Khemila et al., 2018)، جذب سطحی برای جداسازی و حذف رنگ‌ها از آب‌های آلوده رایج شده است. اما اکثر این روش‌ها با تولید لجن فراوان و هزینه زیاد همراه هستند. در این میان جذب سطحی یکی از روش‌های کم هزینه، دوستدار محیط‌زیست، و بسیار پرکاربرد می‌باشد. سرعت بالا، قابلیت دسترسی آسان و سریع، هزینه پایین

از مزایای جذب سطحی نسبت به سایر روش‌های حذف می‌باشد. جذب‌های زیادی از جمله ژئولیت، کربن فعال (Salehi et al., 2016)، آلومینا (Hassania et al., 2017)، نانو ذرات (Gemeay et al., 2017) و جذب‌های زیستی به کار رفته‌اند. قیمت بسیار پایین و یا حتی بدون نیاز به صرف هزینه، آسانی دسترسی به این جذب‌ها و قدرت جذب بسیار بالا از ویژگی‌های قابل توجه جذب‌های زیستی می‌باشند. در چند دهه اخیر استفاده از جذب‌های زیستی در صنایع مختلف جهت حذف آلودگی منابع آبی به خصوص رنگ‌ها که از آلاینده‌های سرطان‌زا روند رو به رشدی داشته است. رنگ‌های آنیونی یا اسیدی دارای بار منفی می‌باشند. به دلیل وجود گروه‌های سولفونیک اسید به شدت در آب محلول هستند. رنگ‌های اسیدی برای نایلون، پشم، ابریشم، اکریلیک اصلاح شده، کاغذ، چرم، مواد غذایی، جوهر، و لوازم آرایشی استفاده می‌شوند. آنیلین آبی یکی از رنگ‌های آنیونی پرکاربرد است که در صنایع مختلف جهت ایجاد رنگ آبی مورد استفاده قرار می‌گیرد. بنابراین این رنگ جز یکی از آلاینده‌های رنگی محسوب شده و روش‌های مختلفی برای حذف آن به کار رفته است. همان‌طور که اشاره شد روش جذب سطحی با استفاده از جذب‌های زیستی از بهترین و کاراترین روش‌های حذف رنگ است که به طور وسیعی در مقیاس تحقیقاتی و صنعتی مورد استفاده قرار می‌گیرد. گیاه سنتاوره (Naderi et al., 2018)، برگ درخت خرما (Ghazali et al., 2018)، شیر دلمه شده (Shirania, et al., 2020)، کائولینیت (Koyuncu & Kul., 2019)، پوست انار (Usman et al., 2021) از جذب‌های زیستی استفاده شده در حذف رنگ آنیلین آبی می‌باشند. در این مطالعه از جذب جدید زیستی سنتاوره برای حذف آنیلین بلو از محلول‌های آبی استفاده شد و الگوریتم ژنتیک برای بهینه‌سازی به کار رفت.

بخش تجربی

مواد شیمیایی

رنگ آنیلین بلو (درجه خلوص ۹۸٪، جرم مولی ۷۶۰/۷۲ گرم بر مول) از سیگما آلدردیج خریداری شد. محلول مادر از رنگ آنیلین بلو با غلظت ۱۰۰۰ میلی گرم بر لیتر تهیه شد و سایر محلول‌های استاندارد از رقیق کردن آن به دست آمد. استون، اتانول، و متانول با درجه خلوص تجزیه‌ای از شرکت مرک خریداری شد. مواد شیمیایی لازم برای تهیه محلول‌های بافر در رنج ۱ تا ۱۰ برای

تنظیم pH از شرکت مرک خریداری شد.

دستگاهوری

دستگاه اسپکتروفتومتر دو پرتویی (مدل Winlab, PerkinElmer، آمریکا) برای اندازه‌گیری غلظت رنگ به کار رفت. دستگاه میکروسکوپ الکترونی (مدل MIRA3TESCAN-XMU، استرالیا)، دستگاه FT-IR (مدل 4200, JASCO، آلمان) برای مشخصه‌یابی جاذب استفاده شدند.

تهیه جاذب

گیاه تنباک توره که از گیاهان بومی جنوب استان کرمان می‌باشد. پس از جمع آوری با آب تمیز شسته شد. سپس به مدت دو روز در سایه قرار داده شد تا خشک شود. گیاه خشک شده پودر شد و به عنوان جاذب زیستی برای حذف آنیلین بلو مورد استفاده قرار گرفت.

فرایند جذب سطحی

حجم ۱۰ میلی لیتر از محلول ۲۰ میلی گرم بر لیتر از آنیلین بلو را برداشته و pH آن با بافر تنظیم گردید. مقدار ۱۲ میلی گرم جاذب زیستی به آن اضافه شد. سپس به مدت ۱۵ دقیقه در دمای محیط همزده شد و محلول نهایی سانتیفریژ شد. فاز رویی جدا شد و غلظت رنگ باقی مانده محلول نهایی پس از فرایند جذب سطحی با دستگاه اسپکتروفتومتر دو پرتویی اندازه‌گیری شد.

بازیابی جاذب

بازیابی و استفاده مجدد از جاذب به خصوص در فرایندهای صنعتی از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. از این رو بازیابی و شستشوی جاذب با استفاده از حلال‌های متانول، اتانول، و استون بررسی شد و اتانول بیشترین راندمان شستشوی آنیلین بلو از سطح جاذب را داشت.

پیش بینی و بهینه سازی فرایند

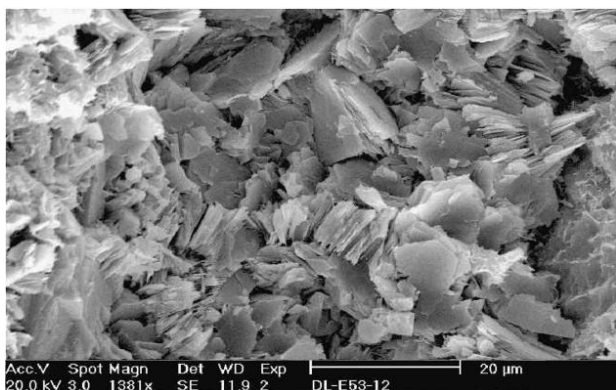
در یکی از انواع شبکه‌ها، گره‌ها به عنوان «گره‌های مصنوعی» فرض می‌شوند. این گونه شبکه‌ها شبکه‌های مصنوعی نامیده می‌شوند. یک گره محاسباتی، مدل محاسباتی یک نورون (سلول عصبی) طبیعی است. نورون‌های طبیعی سیگنال‌ها را از طریق

سیناپس‌های واقع در دندریت‌ها یا غشاء عصبی دریافت می‌کنند. هنگامی که سیگنال‌های رسیده به اندازه‌ی کافی قوی باشند نورون فعال شده و سیگنال خروجی از طریق اکسون خارج می‌گردد. سیگنال ممکن است به سیناپس دیگر ارسال شده و ممکن است نورون‌های دیگر را فعال کند. به هنگام نورون‌های مصنوعی، پیچیدگی نورون‌های واقعی تا حد زیادی کاهش می‌یابد. این نورون‌ها شامل داده‌هایی هستند که در وزن‌هایی که نشان‌دهنده‌ی قدرت سیگنال‌های مربوطه هستند ضرب شده و توسط تابعی که به عنوان تابع فعال‌سازی^(۱) نورون عمل می‌کند، عملیات محاسباتی بر روی آن‌ها صورت می‌گیرد. شبکه عصبی از ترکیب نورون‌های مصنوعی برای پردازش اطلاعات استفاده می‌کنند. هنگامی که یک شبکه عصبی شامل صدها یا هزاران نورون داریم، پیدا کردن وزن‌های ضروری بسیار پیچیده خواهد بود. در این حالت از الگوریتم‌های خاصی برای محاسبه‌ی وزن‌های دلخواه استفاده می‌کنیم. فرایند تنظیم وزن‌ها، یادگیری یا آموزش نامیده می‌شود. انواع متعدد شبکه عصبی بسیار زیاد است. از زمان ابداع اولین مدل توسط مک کولچ و پیتس در سال ۱۹۴۳، صدها گونه‌ی مختلف شبکه‌های عصبی شناخته شده‌اند. تفاوت بین این شبکه‌ها ممکن است در توابع، مقادیر پذیرفته شده، توپولوژی و الگوریتم‌های یادگیری باشد (Goli et al., 2019). مدل‌های هیبرید (دورگه) فراوانی نیز وجود دارند که در آن‌ها هر نورون از ویژگی‌های بیشتری نسبت به آنچه که در این جا مطالعه می‌کنیم برخوردار است. در اینجا، شبکه عصبی را بررسی می‌کنیم که از الگوریتم توزیع به عقب برای یادگیری وزن‌های خود استفاده می‌کند، چرا که این الگوریتم عمومی‌ترین الگوریتم مورد استفاده در شبکه‌های عصبی بوده و مدل‌های بسیار دیگری نیز بر این مبنا قرار دارند. از آنجایی که کاربرد شبکه‌های عصبی در پردازش اطلاعات است، این شبکه‌ها در زمینه‌های مرتبط با این موضوع به کار می‌روند. گستره‌ی وسیعی از شبکه عصبی برای مدل‌سازی شبکه‌های عصبی واقعی و مطالعه‌ی رفتار و نحوه‌ی کنترل حیوانات و ماشین‌ها به کار می‌رود. همچنین شبکه عصبی‌هایی نیز وجود دارند که برای منظورهای مهندسی همانند شناخت الگو، پیش‌بینی و فشرده‌سازی داده‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرند.

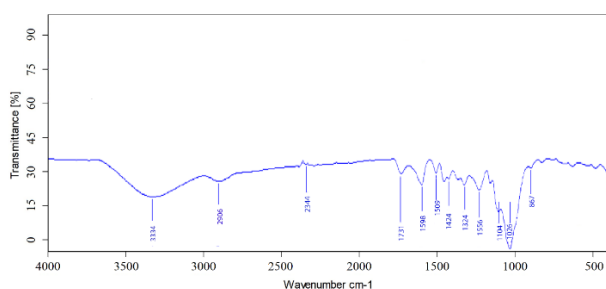
الگوریتم ژنتیک

محدوده کاری الگوریتم ژنتیک بسیار وسیع می‌باشد و هر روز با

پهن‌الکلی، فنولی، و اسیدی می‌باشد. پیک 2906 cm^{-1} ناشی از ارتعاشات کششی در گروه متیل و متیلن است. باند 1731 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی جفت نشده $\text{C}=\text{O}$ در گروه‌های استری و کتونی می‌باشد. باند 1598 cm^{-1} ناشی از ارتعاشات کششی حلقه‌های آروماتیک در لیگنین است. باند 1424 cm^{-1} مربوط به دفرمیشن اسکلت آروماتیکی است. پیک 1229 cm^{-1} ناشی از ارتعاشات کششی $\text{C}-\text{O}$ در لیگنین است. پیک 1104 cm^{-1} مربوط به $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ کششی در سلولز و همی سلولز و باندهای قوی در 1056 cm^{-1} ناشی از تغییر فرم $\text{C}-\text{O}$ می‌باشد.



شکل (۱): تصویر میکروسکوپی اسکن الکترونی



شکل (۲): تصویر طیف تبدیل فوریه-مادون قرمز برگ گیاه تنباک توره به عنوان جاذب زیستی

نتایج عددی فرایند بهینه سازی

در طراحی شبکه عصبی مورد نظر، ۳ لایه مخفی در نظر گرفته شده است. در هر لایه مخفی ۱۰ نرون در نظر گرفته شده است. پس از پیاده‌سازی شبکه عصبی MLP-GA در محیط MATLAB R2016، مقادیر پیش‌بینی به ازای هر یک از آزمایش‌های انجام شده حاصل شده است. در این مرحله می‌توان مقادیر هدف که از آزمایش تجربه به دست آمده را با مقادیر پیش‌بینی که از MLP-GA به دست آمده مقایسه نمود. در شکل (۳)-

پیشرفت روزافزون علوم و تکنولوژی، استفاده از این روش در بهینه‌سازی و حل مسایل بسیار گسترش یافته است. الگوریتم ژنتیک یکی از زیرمجموعه‌های الگوریتم‌های تکامل یافته می‌باشد. الگوریتم ژنتیک بر روی یک سری از جواب‌های مساله به امید به دست آوردن جواب‌های بهتر قانون بقای بهترین را اعمال می‌کند. در هر نسل به کمک فرآیند انتخابی متناسب با ارزش جواب‌ها و تولیدمثل جواب‌های انتخاب شده به کمک عملگرهایی که از ژنتیک طبیعی تقلید شده‌اند، تقریب‌های بهتری از جواب نهایی به دست می‌آید. این فرایند سبب می‌شود که نسل‌های جدید با شرایط مساله سازگارتر باشد.

روش ترکیبی شبکه عصبی- الگوریتم ژنتیک (MLP-GA)

بررسی‌ها نشان داده است که استفاده از الگوریتم‌های فرابتنکاری منجر به بهبود عملکرد شبکه عصبی می‌شود (Shirani et al., 2018). بر همین اساس در این تحقیق به استفاده از الگوریتم ژنتیک در بهینه‌سازی عملکرد شبکه عصبی استفاده می‌شود. در ابتدا داده‌ها به دو گروه تست و آموزش تقسیم می‌شود. ۷۰ درصد داده‌ها برای آموزش و سایر آنها برای تست در نظر گرفته می‌شود. سپس عملیات آموزش شبکه تحت کنترل الگوریتم ژنتیک انجام می‌شود. این الگوریتم تلاش دارد وزن بایاس‌های مختلف را به گونه ای مشخص کند که خطای شبکه کاهش یابد. به عبارتی دیگر کروموزوم الگوریتم ژنتیک وزن بایاس‌ها و تابع برازش آن MSE می‌باشد. در انجام این شبکه عصبی از تقاطع تک نقطه ای استفاده می‌شود. تعداد تکرار الگوریتم برابر ۱۰۰ و اندازه جمعیت برابر ۱۰ در نظر گرفته شده است.

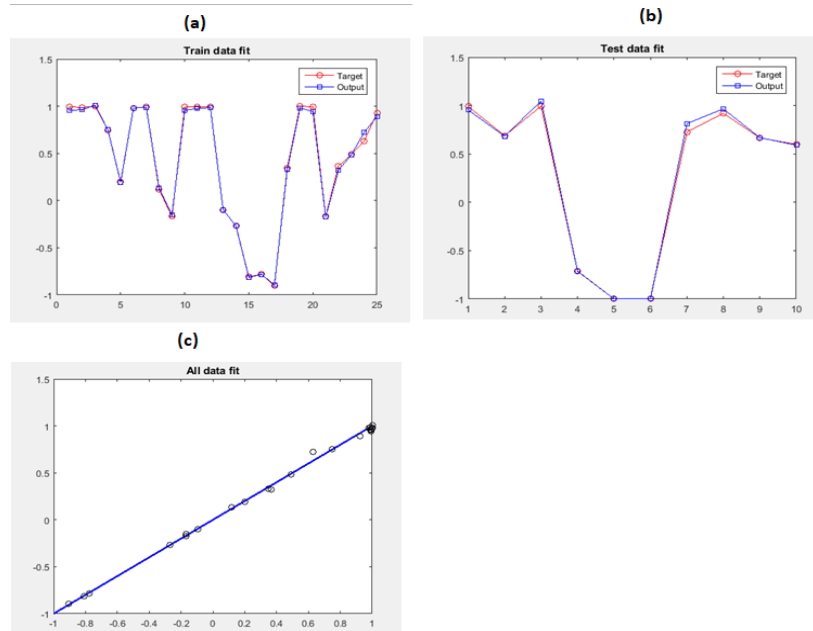
بحث و نتیجه‌گیری

مشخصه یابی جاذب

تصویر میکروسکوپی اسکن الکترونی برای تعیین مورفولوژی سطح جاذب استفاده شد. همان‌طور که در شکل (۱) نشان داده شده است، ساختار جاذب زیستی برگ تنباک توره میکرو ساختار بوده و دارای خلل و فرج زیاده است که خود تائیدی بر ظرفیت جذب قابل قبول و بالای جاذب پیشنهادی می‌باشد. طیف تبدیل فوریه-مادون قرمز جاذب تنباک توره نیز به منظور تعیین گروه‌های عاملی آن تهیه شد. باندهای اصلی گیاه در ناحیه $3500-2900\text{ cm}^{-1}$ مشاهده می‌شود که پیک گروه $\text{O}-\text{H}$ ناشی از ارتعاشات کششی

داده شده است.

الف) مقادیر هدف و مقادیر پیش بینی برای داده‌های آموزش نشان



شکل (۳): (a) داده‌های آموزش و پیش بینی آنها بر اساس روش MLP-GA، (b) داده‌های تست و پیش بینی آنها بر اساس روش MLP-GA، (c) کلیه آزمایشات انجام شده و پیش بینی آنها بر اساس روش MLP-GA

هدف و پیش بینی نشان داده شده است. خط آبی رنگ، خط ایده‌آل می‌باشد که در آن تمامی مقادیر هدف و پیش‌بینی با هم برابر هستند. دایره‌های مشکی رنگ پیش‌بینی‌های انجام شده توسط MLP-GA می‌باشد. نزدیکی بسیار زیاد نقاط مشکی رنگ و حتی تطابق آن در بسیاری از حالات تایید دیگری بر کیفیت بالای نتایج روش MLP-GA می‌باشد. به منظور مقایسه کارایی الگوریتم ژنتیک در روش MLP-GA، نتایج این روش با شبکه عصبی بهینه‌سازی نشده به دست آمده و در جدول (۱) گزارش شده است.

همان‌طور که در شکل (۳-۴) مشاهده می‌شود، مقادیر پیش‌بینی شده در روش MLP-GA بسیار نزدیک به مقادیر آزمایشگاهی می‌باشد. بیشترین اختلاف در نمونه ماقبل آخر مشاهده می‌شود. این تطابق زیاد نتایج نشان‌دهنده کارایی بالای روش MLP-GA در پیش‌بینی مقادیر حاصل شده از آزمایش را نشان می‌دهد. شکل (۳-۴) به طریق مشابه داده‌های تست را با هم مقایسه کرده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود خطای بسیار اندکی در روش MLP-GA مشاهده می‌شود و مقادیر پیش‌بینی بسیار نزدیک به مقادیر آزمایشگاهی می‌باشد. در شکل (۳-۴) قارن اطلاعاتی بین مقادیر

جدول (۱): مقایسات انجام شده بین شبکه عصبی پیشنهادی با شبکه عصبی MLP

R ²	داده‌های آموزش		داده‌های تست		
	MAE	MSE	MAE	MSE	
۰/۹۵۲۶	۰/۰۷۳	۰/۰۰۷۳	۰/۰۳۷	۰/۰۰۲۱	شبکه عصبی MLP
۰/۹۹۸۵	۰/۰۶۸	۰/۰۰۵۴	۰/۰۲۰	۰/۰۰۱۴	شبکه عصبی MLP-GA

عصبی با الگوریتم ژنتیک، این عدد به ۹۹ درصد رسیده است. مقادیر MAE و MSE در هر دو داده تست و آموزش بسیار کمتر از شبکه عصبی MLP می‌باشد. این موضوع نشان می‌دهد که

همان‌طور که در جدول (۱) مشاهده می‌شود، شبکه عصبی MLP حدود ۹۵ درصد انطباق بین داده‌های آزمایشگاهی و خروجی خود حاصل کرده است. این در حالی است که با بهینه‌سازی شبکه

یک از پارامترهای ورودی شبکه عصبی در جدول (۲) گزارش شده است.

الگوریتم ژنتیک به خوبی توانسته است کارایی شبکه عصبی MLP را بهبود بخشد. در پایان، مقادیر بهینه حاصل شده از هر

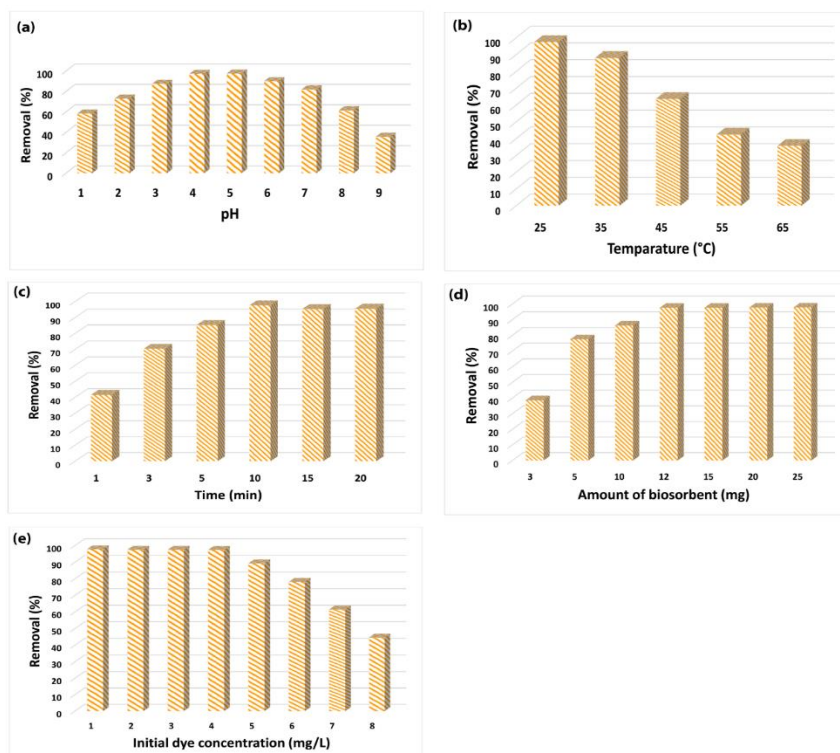
جدول (۲): مقادیر بهینه پارامترهای مورد بررسی به دست آمده از الگوریتم GA

پارامتر	pH	دما	میزان جاذب	غلظت	زمان
مقدار بهینه	۶/۱	۳۳/۷	۲۵	۲۰	۱۵

حذف رنگ کاهش می‌یابد (شکل ۴-ا). از این رنج pH بهینه ۴-۵ به دست آمد. با توجه به این که رنگ مورد بررسی آنیونی می‌باشد، در محیط اسیدی بستر جاذب بار مثبت پیدا می‌کند و در نتیجه رنگ مورد نظر با درصد بیشتری روی سطح جاذب جذب می‌شود. در محیط قلیایی سطح جاذب به دلیل وجود یون‌های هیدروکسید بار منفی دارد و نیروی دافعه شدیدی با آنیلین بلو ایجاد می‌شود و درصد حذف رنگ کاهش می‌یابد.

بررسی عوامل موثر در میزان جذب آنیلین بلو توسط جاذب اثر pH

با توجه به ساختار یونی اکثر رنگ‌ها، اسیدیته و بازیسیته محیط در حذف آن‌ها بسیار مهم می‌باشد. بنابراین، اثر pH در گستره ۱-۹ مورد بررسی قرار گرفت. با افزایش pH از ۱ تا ۴ درصد حذف رنگ افزایش یافته و در گستره ۴-۵ ثابت و سپس با افزایش pH درصد



شکل (۴): اثر پارامترهای موثر بر فرایند جذب سطحی (a pH، b دما، c زمان، d میزان جاذب، e غلظت اولیه رنگ

می‌یابد. ولی اگر فرایند گرماده باشد با افزایش دما میزان جذب کاهش می‌یابد. بنابراین پارامتر دما اثر بسیار مهمی در جذب رنگ خواهد داشت. از این رو اثر دما در گستره ۲۵-۶۵ درجه سانتیگراد مورد بررسی قرار گرفت و همان‌طور که نتایج در شکل (۴-ب)

بررسی اثر دما در شدت جذب و تعیین دمای بهینه فرایند جذب سطحی می‌تواند گرماده و یا گرماگیر باشد. اگر با افزایش دما درصد حذف رنگ کاهش یابد، فرایند گرماگیر بوده و بیانگر این مطلب است که با افزایش دما میزان جذب افزایش

نشان می‌دهد با افزایش دما درصد حذف رنگ کاهش می‌یابد. بنابراین دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد به عنوان دمای بهینه در نظر گرفته شد.

بررسی اثر زمان تماس در شدت جذب

دستیابی به حالت تعادل در کلیه فرایندهای شیمیایی بسیار مهم و تعیین کننده می‌باشد که وابستگی زیادی به سطح تماس دارد. زمان تماس بین آنالیت و جاذب در فرایند جذب سطحی برای دستیابی به تعادل حایز اهمیت می‌باشد. پارامتر دما در گستره ۱-۲۰ دقیقه بررسی شد. همان طور که در شکل (۴-c) نشان داده شده است درصد حذف رنگ از ۱ تا ۱۰ دقیقه روند افزایشی داشت. زیرا، با افزایش زمان تماس به دلیل افزایش احتمال برخورد موثر مولکول‌های آنیلین بلو با سطح جاذب جذب سطحی بیشتر خواهد شد و پس از ۱۰ دقیقه درصد حذف رنگ ثابت ماند. بنابراین زمان ۱۰ دقیقه برای ادامه مطالعات در نظر گرفته شد.

بررسی اثر میزان جاذب بر میزان جذب رنگ

با افزایش مقدار دوز جاذب درصد حذف رنگ افزایش می‌یابد. زیرا، تعداد سایت‌های فعل جاذب افزایش می‌یابد در نتیجه قابلیت دسترسی به مکان‌های جذب در مقابل مقادیر ثابت مولکول‌های رنگ بیشتر می‌شود. اما در دوزهای بالاتر که فرایند جذب به تعادل خود می‌رسد با افزایش مقدار جاذب نسبت به مقادیر پایین روند افزایش جذب رنگ کندتر می‌شود و این روند کاهش به این دلیل است که با افزایش مقدار جاذب ممکن است برخی از جایگاه‌های فعال جاذب به دلیل ممانعت فضایی یا مسدود شدن برخی از مسیرهای نفوذ کاهش پیدا کرده و در نتیجه میزان جذب رنگ نیز کاهش می‌یابد. میزان جاذب در محدوده ۳-۲۵ میلی گرم مورد بررسی قرار گرفت و میزان بهینه ۱۲ میلی گرم به عنوان میزان بهینه انتخاب شد (شکل ۴-d).

اثر غلظت اولیه بر میزان جذب

غلظت اولیه رنگ در فرایندهای جذب سطحی به خصوص در مقیاس صنعتی یکی از پامترهای مورد توجه می‌باشد. افزایش غلظت رنگ منجر به اشباع شدن سایت‌های فعال جاذب می‌شود. غلظت رنگ در گستره ۱۰-۹۰ میلی گرم بر لیتر بررسی شد. با توجه به نتایج به دست آمده در شکل (۴-e) با افزایش غلظت از

۱۰ تا ۴۰ میلی گرم بر لیتر درصد حذف رنگ ثابت و ماکزیمم و سپس روند نزولی مشاهده می‌شود. که این روند نزولی بیانگر این مساله است که با افزایش غلظت از ۴۰ به بالا به تدریج سایت‌های فعال جاذب اشباع شده و از درصد حذف رنگ کاسته می‌شود. بنابراین، غلظت اولیه رنگ ۴۰ میلی گرم بر لیتر به عنوان غلظت اولیه بهینه انتخاب شد.

محاسبه درصد حذف رنگ ماکزیمم

درصد حذف رنگ طبق رابطه زیر به دست آمد:

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

که در این رابطه C_i و C_e به ترتیب غلظت اولیه رنگ و غلظت نهایی (تعادلی) رنگ در محلول آبی می‌باشد. که در شرایط بهینه‌ی pH در محدوده ۴-۵، دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد، زمان ۱۰ دقیقه، غلظت اولیه رنگ ۴۰ میلی گرم بر لیتر، و میزان جاذب ۱۲ میلی گرم، پس از انجام فرایند جذب غلظت تعادلی ۰/۸۸ میلی گرم بر لیتر به دست آمد. پس از جایگذاری در رابطه (۱) میزان به ماکزیمم درصد جذب ۹۷/۸٪ به دست آمد.

بررسی ایزوترم جذب سطحی

جذب سطحی فرایندی است که در طی آن مولکول‌های فاز مایع یا گاز به سطح یک جسم جامد می‌چسبند. فرایند جذب سطحی را می‌توان به دو دسته جذب سطحی فیزیکی و جذب سطحی شیمیایی تقسیم کرد. در جذب سطحی فیزیکی مولکول‌های جذب شونده به وسیله نیروهای ضعیف واندروالسی به سطح جاذب گیر می‌کنند. ولی در جذب سطحی شیمیایی مولکول‌های جذب شونده توسط پیوندهای شیمیایی به سطح جاذب نگه داشته می‌شوند. در فرایند جذب سطحی شیمیایی مولکول‌هایی که به طور شیمیایی جذب شده‌اند دچار تغییر آرایش الکترونی می‌شوند ولی در جذب سطحی فیزیکی هیچ انتقال الکترونی بین جاذب و ماده جذب شونده وجود ندارد و یک جذب ساده فیزیکی است که به راحتی نیز از سطح جاذب شسته می‌شود. از مهم‌ترین مشخصه‌ها در زمینه جذب با جاذب‌های مختلف بررسی ایزوترم جذب می‌باشد. در بررسی ایزوترم‌های جذب مهم ترین پارامتر غلظت اولیه می‌باشد. برای توصیف روابط تعادلی بین جاذب و جذب شونده از ایزوترم‌های جذب استفاده می‌شود. معروفترین مدل‌های ایزوترمی برای تجزیه و تحلیل روابط تعادلی فرایند جذب مدلهای لانگمیر و

مدل ایزوترمی مناسب و مطلوب $0 < R_L < 1$
 فرایند جذب برگشت‌ناپذیر $R_L = 0$

ایزوترم فرندلیچ یکی از متداول‌ترین ایزوترم‌های جذب سطحی است که به طور گسترده برای توصیف بسیاری از فرایندهای جذب سطحی به کار می‌رود. در تعریف این معادله فرض می‌شود که انرژی جذب سطحی با افزایش قسمتی از پوشش سطحی، به طور لگاریتمی کاهش می‌یابد و این مساله را می‌توان ناشی از فرض ناهمگنی سطح در این مدل دانست رابطه تجربی فرندلیچ که می‌تواند واکنش‌های جذب سطحی را به خوبی توصیف کند، به صورت زیر بیان می‌شود:

$$Q_e = K_f C_e^{(1/n)} \quad (3)$$

برای این که تطبیق داده‌ها با مدل فرندلیچ آسان‌تر شود از فرم خطی آن استفاده می‌شود. این رابطه پس از لگاریتم‌گیری به صورت زیر خطی می‌شود:

$$\log Q_e = \log K_f + 1/n \log C_e \quad (4)$$

در این روابط Q_e ظرفیت جذب جاذب، C_e غلظت تعادلی یا غلظت باقی مانده آنالیت پس از فرایند جذب در محلول، K_f ثابت فرندلیچ و n عدد ثابتی است که معیاری از شدت جذب می‌باشد. در تعریف این معادله فرض می‌شود که انرژی جذب سطحی با افزایش قسمتی از پوشش سطحی، به طور لگاریتمی کاهش می‌یابد و این مساله را می‌توان ناشی از فرض ناهمگنی سطح در این مدل دانست. در این مطالعه دو مدل لانگموئر و فرندلیچ بررسی شدند. همان‌طور که نتایج در شکل (۵) و جدول نشان داده‌اند فرایند از مدل لانگموئر پیروی می‌کند.

فرندلیچ می‌باشد. در مدل لانگموئر فرض بر این است که همه مکان‌ها دارای انرژی یکسانی می‌باشد و مواد جذب‌شونده به نقاط مشخصی بر روی جاذب وصل شده‌اند و هیچ گونه واکنشی بین مولکول‌های جذب‌شونده رخ نمی‌دهد و جذب به صورت تک لایه‌ای اتفاق می‌افتد. مدل لانگموئر از رابطه زیر پیروی می‌کند:

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

که در آن Q_e ظرفیت جذب جاذب و Q_m ماکزیمم ظرفیت جذب جاذب و یا حداکثر مقدار جذب شونده‌ای که می‌تواند جذب شود (یک لایه مولکولی کامل) که بر حسب میلی‌گرم ماده جذب شده بر گرم جاذب است. C_e غلظت تعادلی یا غلظت باقی مانده آنالیت پس از فرایند جذب در محلول می‌باشد. عدد ثابت b مربوط به انرژی ناشی از جذب سطحی است. مقادیر $(1/Q_m)$ و $(1/(Q_m b))$ به ترتیب از شیب و عرض از مبدا نمودار C_e/Q_e بر حسب C_e به دست می‌آیند. فاکتور جداسازی R_L در ایزوترم لانگموئر مصداقی از مناسب بودن ایزوترم به کار رفته در فرایند مربوطه می‌باشد و از رابطه‌ی زیر به دست می‌آید:

$$R_L = \frac{1}{(1 + K_L C_0)} \quad (2)$$

در این رابطه b از رابطه لانگموئر به دست آمده و C_0 ماکزیمم غلظت اولیه در مطالعه ایزوترم جذب سطحی است. مقادیر به دست آمده برای R_L بدین صورت تفسیر می‌گردند:

مدل ایزوترمی نامناسب و نامطلوب $R_L > 1$
 مدل خطی $R_L = 1$

جدول (۳): پارامترهای به دست آمده از بررسی ایزوترم‌های لانگموئر و فرندلیچ

ایزوترم فرندلیچ				ایزوترم لانگموئر			
R^2	n	$1/n$	K_f	R_L	R^2	B	Q_{max}
۰/۴۶۲۷	۶/۴۰	۰/۱۵۶۲	۳۳/۲۱	۰/۰۰۲	۰/۹۸۸۷	۱/۸۰	۶۵/۷۹

مطالعات ترمودینامیکی

ترمودینامیک جذب سطحی روی سطح جاذب زیستی مورد بررسی قرار گرفت. پارامترهای ترمودینامیکی فرایند شامل آنتروپی استاندارد (ΔS^0) ، آنتالپی استاندارد (ΔH^0) و همچنین انرژی آزاد گیبس (ΔG^0) طبق روابط زیر محاسبه شدند. با بررسی این مقادیر می‌توان میزان خودبه‌خودی بودن فرایند جذب را نشان داد.

مطالعات سینتیکی

به منظور بررسی پارامترهای سینتیکی فرایند، چهار مدل سینتیکی متداول شامل مدل‌های شبه مرتبه اول، شبه مرتبه دوم، نفوذ بین ذره‌ای، و ایلویچ مورد مطالعه قرار گرفتند. نتایج به دست آمده از مطالعات در جدول (۴) نشان داد که فرایند مورد بررسی از مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم پیروی می‌کند.

به ترتیب مقادیر تغییرات آنتالپی و آنتروپی را از روی شیب و عرض از مبدا نمودار به دست آورد. مقادیر منفی ΔH^0 (-۹۱/۲۳۸ kJ) بیانگر گرماده بودن فرایند جذب سطحی پیشنهادی است. مقدار منفی ΔS^0 (-۲۷۵/۲۳۵ kJ) برای رنگ‌های آنیونی بیان‌کننده کاهش تصادفی بودن جذب روی سطح جاذب در یک فرایند گرماده است. مقادیر منفی انرژی آزاد گیبس (-۹/۲۱۷ kJ) دلالت بر خودبه‌خودی بودن فرایند جذب سطحی در دمای بهینه ۲۵ درجه سانتی‌گراد است.

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_c \quad (۵)$$

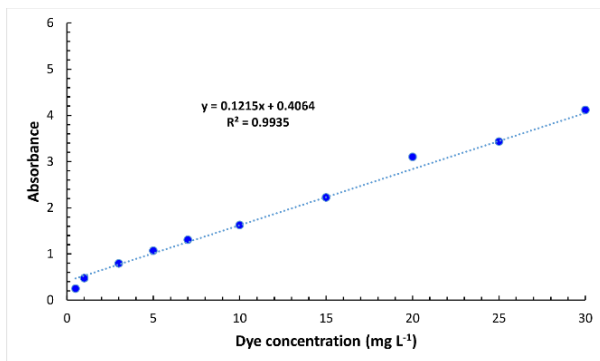
K_c ثابت تعادل ترمودینامیکی، R ثابت گازها برابر ۸/۳۱۴ ژول بر مول کلوین، T دمای مطلق برحسب کلوین می‌باشند. به راحتی می‌توان به معادله وانت هوف^(۶) دست یافت:

$$\ln K_c = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT}, \quad K_c = \frac{q_e}{C_e} \quad (۶)$$

q_e معرف ظرفیت جذب سطحی در لحظه تعادل بر حسب میلی‌گرم بر گرم و C_e غلظت تعادلی گونه جذب‌شونده (میلی‌گرم بر لیتر) در محلول می‌باشد. با ترسیم نمودار $\ln K_c$ بر حسب $1/T$ می‌توان

جدول (۴): مقادیر به دست آمده از مطالعات سینتیکی

مقادیر	پارامتر	معادله	
۰/۰۵۵ ۱۵/۷۴ ۰/۹۵۰۳	K_1 (min^{-1}) q_e (mg g^{-1}) R^2	$\log(q_e - q_t)$ $= \log q_e - \frac{K_1}{2.303} t$	شبه مرتبه اول
۰/۰۰۰۴ ۴۸/۵۴ ۰/۹۹۹۳	K_2 ($\text{mg L}^{-1} \text{min}^{-1}$) q_e (mg g^{-1}) R^2	$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}$	شبه مرتبه دوم
۳۵/۰۶۲ ۳/۰۹۳ ۰/۸۲۹۶	C K_{diff} ($\text{mg L}^{-1} \text{min}^{-0.5}$) R^2	$q_t = k_{\text{dif}} t^{0.5} + C$	نفوذ بین ذره‌ای
۰/۳۱۹۱ ۰/۸۹۸۶	α ($\text{mg L}^{-1} \text{min}^{-1}$) β (g mg^{-1}) R^2	q_t $= (1/\beta) \ln \alpha \beta$ $+ (1/\beta) \ln t$	ایلوچ



شکل (۵): منحنی کالیبراسیون رنگ آنیلین آبی

بررسی پارامترهای تجزیه‌ای روش

در راستای ارزیابی عملکرد تجزیه‌ای روش، رنج خطی اندازه‌گیری روش در محدود ۰/۵-۵۰ میلی‌گرم بر لیتر مورد بررسی قرار گرفت. که طبق نتایج به دست آمده در شکل (۵)، در رنج ۰/۵-۳۰ میلی‌گرم بر لیتر بین غلظت رنگ آنیلین آبی و غلظت رابطه خطی برقرار بوده و از رابطه بیر-لامبرت پیروی می‌کند. کمترین غلظت تجزیه‌ای که میتوان با روش پیشنهادی اندازه‌گیری کرد غلظت ۰/۵ میلی‌گرم بر لیتر می‌باشد. برای بررسی دقت روش، متد پیشنهادی در غلظت ۲۰ میلی‌گرم بر لیتر آنیلین آبی ده بار تکرار شد و درصد انحراف استاندارد نسبی ۲/۳٪ به دست آمد.

آنالیز نمونه حقیقی

خرمشهر مورد بررسی قرار گرفت. نتایج گزارش شده میانگین سه اندازه‌گیری می‌باشند. نتایج به دست آمده نشان داد که روش پیشنهادی برای اندازه‌گیری نمونه‌های واقعی مورد استفاده قرار گیرد.

به منظور بررسی کارایی، روش جذب پیشنهادی برای آنالیز آب زاینده‌رود واقع در شهر سامان و آب رودخانه اروندرود واقع در شهر

جدول (۵): آنالیز نمونه حقیقی

نمونه آب	مقدار اضافه شده (میلی گرم بر لیتر)	مقدار اندازه‌گیری شده (میلی گرم بر لیتر)	درصد حذف رنگ (%)
آب زاینده رود	۰	-	-
	۵۰	۴۹/۱ ± ۰/۵	۹۸/۲ ± ۲/۰
	۱۰۰	۹۸/۹ ± ۱/۰	۹۸/۹ ± ۰/۸
آب اروندرود	۰	-	-
	۵۰	۴۸/۵ ± ۱/۲	۹۷/۰ ± ۲/۵
	۱۰۰	۹۹/۳ ± ۰/۶	۹۹/۳ ± ۰/۴

مقایسه با مطالعات گزارش شده

(۶) نشان می‌دهد جذب زیستی معرفی شده ظرفیت جذب بالاتری دارد.

جذب سطحی آنیلین بلو روی جذب زیستی تنباک توره با دیگر مطالعات گزارش شده مقایسه شد. همان‌طور که نتایج در جدول

جدول (۶): مقایسه جذب سطحی آنیلین بلو بر روی جذب زیستی تنباک توره با مطالعات دیگر گزارش شده

منبع	زمان (دقیقه)	مقدار نانو جذب (میلی گرم)	جذب ماکزیمم (میلی گرم بر گرم)	جذب
(Lu, Hu, Li, Zhang, Liu, He, et al., 2018)	۱۲۰	۸۰	۲۹/۵۳	نانو کامپوزیت SrCO ₃ /g-C ₃ N ₄
(Ghazali, Shirani, Semnani, Zare-Shahabadi, & Nekoeinia, 2018)	۲۱/۱۰	۴۸/۶۴	۳۷/۷۳۶	برگ درخت خرما
(Koyuncu & Kul, 2019)	۸۰	-	۲۲/۶	کائولینیت
این مطالعه	۱۰	۱۲	۶۵/۷۹	برگ گیاه تنباک توره

نتیجه‌گیری

منفی ΔS^0 (۲۷۵/۲۳۵ kJ) برای رنگ‌های آنیونی بیان‌کننده کاهش تصادفی بودن جذب روی سطح جذب در یک فرایند گرماده است. مقادیر منفی انرژی آزاد گیبس (۹/۲۱۷ kJ) دلالت بر خودبه‌خودی بودن فرایند جذب سطحی در دمای بهینه ۲۵ درجه سانتی‌گراد است. مدت زمان کوتاه آنالیز، میزان کم جذب مصرفی، در دسترس بودن و عاری از هزینه بودن جذب زیستی پیشنهادی، درصد حذف رنگ بالا از مزایای روش پیشنهادی می‌باشد. الگوریتم ژنتیک به خوبی برای بهینه‌سازی فرایند به کار رفت. روش پیشنهادی جز تکنیک‌های جداسازی سبز و دوستدار

جداسازی به روش جذب سطحی با بهره‌گیری از جذب‌های طبیعی یکی از ساده‌ترین و ارزان‌ترین راه‌های حذف آلودگی از بستر آب‌های آلوده می‌باشد. در این مطالعه گیاه محلی تنباک توره به عنوان یک جذب زیستی جدید و کارا برای جذب سطحی آنیلین بلو استفاده شد و در شرایط بهینه ماکزیمم درصد حذف رنگ $97/8 \pm 2/4$ به دست آمد. فرایند مورد بررسی از مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم پیروی می‌کند. مقادیر منفی ΔH^0 (۹۱/۲۳۸ kJ) بیانگر گرماده بودن فرایند جذب سطحی پیشنهادی است. مقدار

محیط‌زیست بوده که با به کارگیری جاذب طبیعی به راحتی **یادداشت‌ها**

می‌توان آلودگی ناشی از رنگ‌های آنیونی را برطرف کرد.

1. Activation Function
2. Vant Hoff equation

قدردانی

نویسندگان این مقاله با احترام از حمایت مالی دانشگاه جیرفت از این تحقیق کمال تشکر و قدردانی را دارند.

فهرست منابع

- Chen, W.; Mo, J.; Du, X.; Zhang, Z. & Zhang, W. 2019. Biomimetic dynamic membrane for aquatic dye removal. *Water Research*, 151: 243-251.
- Dias, N. C.; Bassin, J. P.; Sant'Anna, G. L. & Dezotti, M. 2019. Ozonation of the dye Reactive Red 239 and biodegradation of ozonation products in a moving-bed biofilm reactor: Revealing reaction products and degradation pathways. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 144: 104742.
- Gemeay, A. H.; Aboelfetoh, E. F. & El-Sharkawy, R. G. 2017. Immobilization of Green Synthesized Silver Nanoparticles onto Amino-Functionalized Silica and Their Application for Indigo Carmine Dye Removal. *Water, Air, & Soil Pollution*, 229(1): 16.
- Ghazali, A.; Shirani, M.; Semnani, A.; Zare-Shahabadi, V. & Nekoeinia, M. 2018. Optimization of crystal violet adsorption onto Date palm leaves as a potent biosorbent from aqueous solutions using response surface methodology and ant colony. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6(4): 3942-3950.
- Goli, A.; Khademi Zare, H.; Tavakkoli-Moghaddam, R. & Sadeghieh, A. 2019. Hybrid artificial intelligence and robust optimization for a multi-objective product portfolio problem Case study: The dairy products industry. *Computers & Industrial Engineering*, 137: 106090.
- Hassania, S.; Shirania, M.; Semnania, A.; Hassanib, M. & Firoozc, A. 2017. Removal of Congo red by magnetic nano-alumina using response surface methodology and artificial neural network.
- Khemila, B.; Merzouk, B.; Chouder, A.; Zidelkhir, R.; Leclerc, J.-P. & Lapicque, F. 2018. Removal of a textile dye using photovoltaic electrocoagulation. *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, 7: 27-35.
- Koyuncu, H. & Kul, A. R. 2019. Removal of aniline from aqueous solution by activated kaolinite: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 569: 59-66.
- Lu, P.; Hu, X.; Li, Y.; Zhang, M.; Liu, X.; He, Y.; Dong, F.; Fu, M. & Zhang, Z. 2018. One-step preparation of a novel SrCO₃/gC₃N₄ nano-composite and its application in selective adsorption of crystal violet. *RSC advances*, 8(12): 6315-6325.
- Naderi, P.; Shirani, M.; Semnani, A. & Goli, A. 2018. Efficient removal of crystal violet from aqueous solutions with Centaurea stem as a novel biodegradable bioadsorbent using response surface methodology and simulated annealing: Kinetic, isotherm and thermodynamic studies. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 163: 372-381.
- Qi, M.; Yang, Y.; Zhang, X.; Zhang, X.; Wang, M.; Zhang, W.; Lu, X. & Tong, Y. 2020. Pollution reduction and operating cost analysis of municipal wastewater treatment in China and implication for future wastewater management. *Journal of Cleaner Production*, 253: 120003.
- Salehi, I.; Shirani, M.; Semnani, A.; Hassani, M. & Habibollahi, S. 2016. Comparative Study Between Response Surface Methodology and Artificial Neural Network for Adsorption of Crystal Violet on Magnetic Activated Carbon. *Arabian Journal for Science and Engineering*, 41(7): 2611-2621.
- Shirani, M.; Akbari, A.; Hassani, M.; Goli, A.; Habibollahi, S. & Akbarian, P. 2018. Homogeneous liquid-

liquid microextraction via flotation assistance coupled with gas chromatography-mass spectrometry for determination of myclobutanil in cucumber, tomato, grape, and strawberry using genetic algorithm. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 98(3): 271-285.

Shirania, M.; Akbaria, A. & Golib, A. 2020. Application of a novel high-performance nano biosorbent for removal of anionic dyes from aqueous solutions using shuffled frog leaping algorithm: isotherm, kinetic and thermodynamic studies. *DESALINATION AND WATER TREATMENT*, 203: 388-402.

Usman, M. A.; Aftab, R. A.; Zaidi, S.; Adnan, S. M. & Rao, R. A. K. 2021. Adsorption of aniline blue dye on activated pomegranate peel: equilibrium, kinetics, thermodynamics and support vector regression modelling. *International Journal of Environmental Science and Technology*.

Xiao, L.; Liu, J. & Ge, J. 2021. Dynamic game in agriculture and industry cross-sectoral water pollution governance in developing countries. *Agricultural Water Management*, 243: 106417.

Zhan, Y.; Wan, X.; He, S.; Yang, Q. & He, Y. 2018. Design of durable and efficient poly(arylene ether nitrile) bioinspired polydopamine coated graphene oxide nanofibrous composite membrane for anionic dyes separation. *Chemical Engineering Journal*, 333: 132-145.