

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشکده شیمی

پایان نامه کارشناسی ارشد شیمی تجزیه

حذف یون سرب(II) از محلول های آبی با استفاده از پوست گردو عامل دارشده

نگارنده: حدیث برزویی

استاد راهنما:

دکتر قدمعلی باقریان دهقی

استاد مشاور:

دکتر منصور عرب چم چنگلی

بهمن ۱۳۹۶

شماره: ۱۷۲۵ د.س
تاریخ: ۹۶/۱۳/۷

باسمه تعالی



مدیریت تحصیلات تکمیلی

فرم شماره (۳) صورتجلسه نهایی دفاع از پایان نامه دوره کارشناسی ارشد

با نام و یاد خداوند متعال، ارزیابی جلسه دفاع از پایان نامه کارشناسی ارشد خانم حدیث برزویی با شماره دانشجویی ۹۴۳۶۴۲۴ رشته شیمی محض گرایش تجزیه تحت عنوان حذف یون سرب (II) از محلول های آبی با استفاده از پوست گردو عامل دار شده که در تاریخ ۹۶/۱۱/۱۱ با حضور هیأت محترم داوران در دانشگاه صنعتی شاهرود برگزار گردید به شرح ذیل اعلام می گردد:

<input type="checkbox"/> قبول (با درجه: ...)				<input type="checkbox"/> مردود
نوع تحقیق: <input type="checkbox"/> نظری <input checked="" type="checkbox"/> عملی				
عضو هیأت داوران	نام و نام خانوادگی	مرتبه علمی	امضاء	
۱- استاد راهنمای اول	دکتر قدمعلی باقریان دهقی	دانشیار		
۳- استاد مشاور	دکتر منصور عرب چم جنگلی	استاد		
۴- نماینده تحصیلات تکمیلی	دکتر حسین نیکوفرد	دانشیار		
۵- استاد ممتحن اول	دکتر ناصر گودرزی	استادیار		
۶- استاد ممتحن دوم	دکتر فاطمه مصدر الامور	استادیار		



نام و نام خانوادگی رئیس دانشکده: دکتر مهدی میرزایی

تاریخ و امضاء و مهر دانشکده: ۹۶/۱۱/۱۱

تبصره: در صورتی که کسی مردود شود حداکثر یکبار دیگر (در مدت مجاز تحصیل) می تواند از پایان نامه خود دفاع نماید (دفاع مجدد نباید زودتر از ۴ ماه برگزار شود).

تقدیم به:

پدر و مادر مهربانم

مهربان فرشتگانی که لحظات ناب باور بودن، لذت و غرور
دانستن، جسارت خواستن، عظمت رسیدن و تمام تجربه‌های یکتا
و زیبای زندگی‌م، مدیون حضور سبز آنهاست...

و همسر عزیزم

که سایه مهربانیش سایه سار زندگی‌م می‌باشد، او که اسوه
صبر و تحمل بوده و مشکلات مسیر را برایم تسهیل نمود.

تشکر و قدردانی

امروز که به همت پروردگار بی همتا

و به مدد دعای پدر و مادر عزیزتر از جانم

و راهنمایی استاد گرانقدرم جناب آقای دکتر قدمعلی باقریان دهقی

و اساتید بزرگوارم جناب آقای دکتر منصور عرب چم جنگلی،

جناب آقای دکتر ناصر گودرزی و سرکار خانم دکتر مصدرا لامور

برگی دیگر از دفتر بزرگ علم و دانش را ورق زدم

خاضعانه دست بوس تمام کسانی ام

که باعث دلگرمی من بودند.

تعهد نامه

- اینجانب حدیث برزویی دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته شیمی تجزیه دانشکده شیمی دانشگاه صنعتی شاهرود نویسنده پایان نامه حذف یون سرب (II) از محلول های آبی با استفاده از پوست گردو عامل دار شده تحت راهنمایی دکتر قدمعلی باقریان دهقی متعهد می شوم :
- تحقیقات در این پایان نامه توسط اینجانب انجام شده است و از صحت و اصالت برخوردار است .
- در استفاده از نتایج پژوهشهای محققان دیگر به مرجع مورد استفاده استناد شده است .
- مطالب مندرج در پایان نامه تاکنون توسط خود یا فرد دیگری برای دریافت هیچ نوع مدرک یا امتیازی در هیچ جا ارائه نشده است .
- کلیه حقوق معنوی این اثر متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می باشد و مقالات مستخرج با نام « دانشگاه صنعتی شاهرود » و یا « Shahrood University of Technology » به چاپ خواهد رسید .
- حقوق معنوی تمام افرادی که در به دست آمدن نتایج اصلی پایان نامه تأثیرگذار بوده اند در مقالات مستخرج از پایان نامه رعایت می گردد.
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه ، در مواردی که از موجود زنده (یا بافتهای آنها) استفاده شده است ضوابط و اصول اخلاقی رعایت شده است .
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه، در مواردی که به حوزه اطلاعات شخصی افراد دسترسی یافته یا استفاده شده است اصل رازداری ، ضوابط و اصول اخلاق انسانی رعایت شده است .

امضای

تاریخ

دانشجو

مالکیت نتایج و حق نشر

- کلیه حقوق معنوی این اثر و محصولات آن (مقالات مستخرج ، کتاب ، برنامه های رایانه ای ، نرم افزار ها و تجهیزات ساخته شده است) متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می باشد . این مطلب باید به نحو مقتضی در تولیدات علمی مربوطه ذکر شود .
- استفاده از اطلاعات و نتایج موجود در پایان نامه بدون ذکر مرجع مجاز نمی باشد.

چکیده

در کار حاضر برای اولین بار، پوست گردو عامل دار شده با گروه‌های کربوکسیلات با استفاده از استری کردن پوست گردو با ملدرام‌اسید تهیه شد. مشخصه‌یابی پوست گردو عامل دار شده با گروه‌های کربوکسیلات با تکنیک‌های مختلفی تایید گردید که گروه‌های کربوکسیلیک بر روی سطح پوست گردو قرار گرفتند. عملکرد پوست گردو اصلاح‌شده برای حذف یون سرب(II) در محلول‌های آبی مطالعه شد. تجزیه و تحلیل داده‌ها نشان می‌دهد که ایزوترم لانگمویر می‌تواند داده‌های تعادلی را به صورت رضایتبخش توضیح دهد و حداکثر ظرفیت جذب جاذب برابر با $192/3 \text{ mg/g}$ در $0/8 \text{ g/L}$ از جاذب، $\text{pH}=5/5$ و دمای 298 K است. مطالعات سینتیکی نشان داد که فرایند جذب از نوع شیمیایی است. برای ساخت یک مدل تجربی برای پیش‌بینی درصد حذف یون‌های سرب(II)، دو مدل شبکه عصبی مصنوعی و مدل رگرسیون خطی چندگانه استفاده شد. این مدل‌ها با استفاده از یک مجموعه آزمون، از 20 داده مورد ارزیابی قرار گرفتند. مقایسه بین مدل‌های توسعه یافته نشان می‌دهد که مدل شبکه عصبی مصنوعی قادر به پیش‌بینی میزان حذف یون‌های سرب(II) با صحت بیشتری است. در نتیجه مدل شبکه عصبی مصنوعی می‌تواند برای طراحی یک برنامه تصفیه فاضلاب اتوماتیک استفاده شود. لازم به ذکر است که پوست گردو اصلاح‌شده مورد استفاده، با استفاده از 2Na-EDTA بازیابی شد و برای حذف یون‌های سرب(II) از محلول‌های آبی به کار برده شد.

کلمات کلیدی: یون سرب(II)، مدل‌سازی، پساب، حذف، بیو-جاذب زراعی

فصل اول	۱
مقدمه	۱
۱-۱- مقدمه	۲
۱-۲- آلودگی آب و آلاینده‌های آن	۳
۱-۳- حذف فلزات سنگین	۴
۱-۴- انواع روش‌های حذف فلزات	۴
۱-۴-۱- رسوب‌دهی	۴
۱-۴-۲- تعویض یون	۴
۱-۴-۳- اسمز معکوس	۵
۱-۴-۴- روش‌های الکتروشیمیایی	۵
۱-۴-۵- استخراج با حلال	۶
۱-۴-۶- جذب سطحی	۶
۱-۵- مروری بر کارهای گذشته	۸
فصل دوم	۱۳
۱-۲- تاریخچه جذب سطحی	۱۴
۲-۲- مکانیسم جذب	۱۵
۲-۳- مهمترین عوامل موثر بر جذب سطحی	۱۶
۲-۳-۱- اندازه مولکول‌های جزء جذب سطحی شونده	۱۶
۲-۳-۲- ماهیت ماده جذب‌شونده	۱۶

- ۱۶..... pH-۳-۳-۲ محلول
- ۱۷..... دما-۴-۳-۲
- ۱۷..... میزان به هم زدن فاز سیال-۵-۳-۲
- ۱۷..... ماهیت جاذب-۶-۳-۲
- ۱۸..... مقدار جاذب-۷-۳-۲
- ۱۸..... تعادل ترمودینامیکی فرایند جذب-۴-۲
- ۱۹..... معادلات ایزوترم جذب-۵-۲
- ۱۹..... ایزوترم جذب لانگمویر-۱-۵-۲
- ۲۰..... ایزوترم جذب فروندلیچ-۲-۵-۲
- ۲۱..... ایزوترم جذب دابینین-رادشکوپیچ-۳-۵-۲
- ۲۲..... مطالعات سینتیکی-۶-۲
- ۲۲..... مدل شبه-درجه اول-۱-۶-۲
- ۲۲..... مدل شبه-درجه دوم-۲-۶-۲
- ۲۳..... مدل انتشار (نفوذ) درون ذره‌ای (مدل موریس و وبر)-۳-۶-۲
- ۲۴..... پارامترهای ترمودینامیکی جذب سطحی-۷-۲
- ۲۴..... انواع جاذب-۸-۲
- ۲۵..... سیلیکاژل-۱-۸-۲
- ۲۵..... آلومینای فعال-۲-۸-۲
- ۲۵..... زئولیت‌ها-۳-۸-۲
- ۲۶..... کربن فعال-۴-۸-۲

۲۷ ۵-۸-۲-رزین‌ها و پلیمرهای کربونیزه شده
۲۸ ۶-۸-۲-خاکستر
۲۸ ۷-۸-۲-پسماندهای کشاورزی به‌عنوان جاذب‌های ارزان قیمت
۳۰ ۹-۲-مدل‌سازی
۳۰ ۱-۹-۲-رگرسیون خطی چندگانه
۳۱ ۱-۱-۹-۲-انتخاب مرحله‌ای
۳۲ ۲-۹-۲-مقدمه‌ای بر شبکه عصبی
۳۳ ۱-۲-۹-۲-تاریخچه
۳۴ ۲-۲-۹-۲-ساختمان و عملکرد نرون طبیعی
۳۵ ۳-۲-۹-۲-ساختمان و عملکرد نرون مصنوعی
۳۸ ۴-۲-۹-۲-انواع شبکه‌های عصبی از نظر برگشت‌پذیری
۳۹ ۵-۲-۹-۲-معماری شبکه‌های پیشخور
۴۰ ۶-۲-۹-۲-مراحل آموزش در شبکه‌های پیشخور
۴۰ ۱-۶-۲-۹-۲-ایجاد شبکه
۴۰ ۲-۶-۲-۹-۲-مقداردهی آغازین به وزن‌ها
۴۰ ۳-۶-۲-۹-۲-آموزش شبکه
۴۱ ۴-۶-۲-۹-۲-روش‌های آموزش
۴۲ ۷-۲-۹-۲-آموزش شبکه‌های پیشخور با تکنیک پس‌انتشار
۴۳ ۸-۲-۱۰-۲-بهبود تعمیم
۴۴ ۳-۹-۲-ارزیابی مدل

۴۶	۱۰-۲- نرم افزار های مورد استفاده
۴۶	۱-۱۰-۲- نرم افزار MATLAB
۴۶	۲-۱۰-۲- بسته نرم افزاری SPSS
۴۸	۱۱-۲- اهداف پروژه حاضر
۴۹	فصل سوم
۵۰	۱-۳- مواد شیمیایی مورد نیاز
۵۱	۲-۳- تهیه محلول های مورد استفاده
۵۱	۳-۳- دستگاه ها و وسایل مورد استفاده
۵۲	۴-۳- تهیه جاذب، فعال سازی و اصلاح آن
۵۳	۵-۳- بررسی کارایی جاذب پوست گردو جهت جذب سطحی سرب
۵۳	۱-۵-۳- بررسی تاثیر ملدرام اسید بر فعال سازی جاذب
۵۵	۲-۵-۳- بررسی تاثیر میزان ملدرام اسید بر کارایی جاذب
۵۶	۶-۳- مشخصه یابی جاذب
۵۶	۱-۶-۳- آنالیز SEM
۵۸	۲-۶-۳- آنالیز FT-IR
۶۰	۳-۶-۳- آنالیز عنصری CHN
۶۰	۴-۶-۳- آزمایش تعیین نقطه ایزوالکتریک
۶۲	۷-۳- بررسی پارامترهای موثر بر جذب سطحی سرب
۶۲	۱-۷-۳- روش کار در بررسی پارامترها
۶۳	۲-۷-۳- بررسی تاثیر pH بر جذب سطحی سرب

- ۳-۷-۳- بررسی مدت زمان تماس در فرایند جذب سطحی ۶۵
- ۳-۷-۴- بررسی مقدار جاذب مصرفی ۶۷
- ۳-۷-۵- بررسی غلظت محلول سرب ۷۰
- ۳-۷-۶- بررسی تاثیر دما ۷۳
- ۳-۷-۷- بررسی اثر همزدن محلول ۷۸
- ۳-۸- بررسی قدرت یونی ۷۹
- ۳-۹- بررسی اثر یون‌های مختلف ۸۲
- ۳-۱۰- بررسی کارایی جاذب جهت جذب سطحی سرب در آب شهر ۸۵
- ۳-۱۱- بازیابی جاذب ۸۶
- ۳-۱۲- مدلسازی ۸۸
- ۳-۱۲-۱- مدل‌سازی با استفاده از شبکه عصبی مصنوعی ۸۸
- ۳-۱۲-۱-۱- بهینه‌سازی پارامترهای شبکه ۹۰
- ۳-۱۲-۱-۱- انتخاب تعداد لایه‌های پنهان ۹۱
- ۳-۱۲-۱-۲- انتخاب تعداد گره‌های لایه پنهان، نوع تابع آموزش، نوع تابع انتقال و تعداد تکرار فرایند آموزش ۹۱
- ۳-۱۲-۲-۱- مدل‌سازی با استفاده از رگرسیون خطی چندگانه ۹۳
- ۳-۱۲-۲- ارزیابی مدل‌های خطی و غیر خطی ۹۴
- ۳-۱۲-۳- ارزیابی مدل‌های برتر خطی و غیر خطی با استفاده از پارامترهای آماری ۹۵
- ۳-۱۲-۴- بررسی اهمیت متغیرها در مدل‌های خطی و غیر خطی ۹۶
- ۳-۱۲-۴-۱- بررسی میزان مشارکت متغیرهای منتخب در شبکه عصبی ۹۶
- ۳-۱۲-۴-۲- اهمیت متغیرها در روش رگرسیون خطی چندگانه ۹۸

- ۹۸..... ۱۳-۳- تعیین ایزوترم‌های جذب
- ۹۹..... ۱-۱۳-۳- بررسی ایزوترم لانگمویر
- ۹۹..... ۲-۱۳-۳- بررسی ایزوترم فروندلیچ
- ۱۰۰..... ۳-۱۳-۳- ایزوترم دابینین-رادشکوویچ
- ۱۰۳..... ۱۴-۳- بررسی سینتیک جذب
- ۱۰۳..... ۱-۱۴-۳- سینتیک شبه مرتبه اول
- ۱۰۵..... ۲-۱۴-۳- سینتیک شبه مرتبه دوم
- ۱۰۷..... ۳-۱۴-۳- مدل سینتیکی نفوذ درون‌ذره‌ای
- ۱۰۸..... ۱۵-۳- بررسی ترمودینامیک جذب سطحی
- ۱۱۳..... فصل چهارم
- ۱۱۴..... ۱-۴- نتیجه گیری
- ۱۱۸..... ۲-۴- پیشنهاداتی برای ادامه این تحقیقات

- جدول (۱-۳): فهرست مواد شیمیایی مورد استفاده ۵۰
- جدول (۲-۳): نتایج درصد عناصر در WNS و MWS ۶۰
- جدول (۳-۳): نتایج تعیین بار نقطه صفر جاذب ۶۱
- جدول (۴-۳): نتایج حاصل از بررسی غلظت‌های مختلف سرب بر درصد راندمان حذف ۷۱
- جدول (۵-۳): نتایج حاصل از بررسی غلظت‌های مختلف سرب بر ظرفیت جذب جاذب (mg/g) ۷۱
- جدول (۶-۳): نتایج حاصل از بررسی اثر دما بر راندمان حذف سرب با غلظت ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر ۷۴
- جدول (۷-۳): نتایج حاصل از بررسی اثر دما بر ظرفیت جذب جاذب با غلظت ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر ۷۴
- جدول (۸-۳): نتایج حاصل از بررسی اثر دما بر راندمان حذف سرب با غلظت ۱۵۰ میلی‌گرم بر لیتر ۷۵
- جدول (۹-۳): نتایج حاصل از بررسی اثر دما بر ظرفیت جذب جاذب با غلظت ۱۵۰ میلی‌گرم بر لیتر ۷۵
- جدول (۱۰-۳): نتایج حاصل از بررسی غلظت یون‌های مختلف بر راندمان حذف ۸۴
- جدول (۱۱-۳): مینیمم مقدار خطای حاصل از پیش‌بینی سری آموزش به روش ارزیابی تقاطعی در توابع آموزش و انتقال متفاوت برای پیش‌بینی درصد حذف سرب ۹۲
- جدول (۱۲-۳): توابع و مقادیر پارامترهای بهینه شده شبکه عصبی برای پیش‌بینی درصد حذف سرب ۹۳
- جدول (۱۳-۳): پارامترهای آماری برای مقایسه صحت مدل‌ها ۹۶
- جدول (۱۴-۳): مقادیر q_e و C_e در بررسی غلظت سرب ۹۸
- جدول (۱۵-۳): ثابت‌های ایزوترم لانگمویر ۹۹
- جدول (۱۶-۳): ثابت‌های ایزوترم فروندلیچ ۱۰۰
- جدول (۱۷-۳): ثابت‌های ایزوترم دابینین رادشکوویچ ۱۰۱
- جدول (۱۸-۳): ریشه دوم میانگین مربع خطا مربوط به ایزوترم لانگمویر ۱۰۲

- جدول (۱۹-۳): ریشه دوم میانگین مربع خطا مربوط به ایزوترم فروندلیچ ۱۰۳
- جدول (۲۰-۳): ثابت‌های سینتیک جذب سطحی مدل شبه مرتبه اول ۱۰۵
- جدول (۲۱-۳): ثابت‌های سینتیک جذب سطحی مدل شبه مرتبه دوم ۱۰۶
- جدول (۲۲-۳): ثابت‌های سینتیک جذب سطحی مدل نفوذ درون ذره‌ای ۱۰۸
- جدول (۲۳-۳): مقادیر K_{ad} در دماهای مختلف با غلظت ۱۰۰/۰ میلی گرم بر لیتر ۱۰۹
- جدول (۲۴-۳): مقادیر K_{ad} در دماهای مختلف با غلظت ۱۵۰/۰ میلی گرم بر لیتر ۱۰۹
- جدول (۲۵-۳): پارامترهای ترمودینامیکی جذب سطحی سرب در دماهای مختلف برای غلظت ۱۰۰/۰ میلی گرم بر لیتر. ۱۱۱
- جدول (۲۶-۳): پارامترهای ترمودینامیکی جذب سطحی سرب در دماهای مختلف برای غلظت ۱۵۰/۰ میلی گرم بر لیتر. ۱۱۱
- جدول (۱-۴) مقایسه بین جاذب‌های مختلف گزارش شده برای حذف یون سرب (II) از محلول‌های آبی ۱۱۴

- شکل (۱-۲): ساختار یک نرون زیستی [۴۷] ۳۵
- شکل (۲-۲): ساختمان یک نرون محاسباتی [۴۶] ۳۵
- شکل (۳-۲): نرون با یک بردار ورودی [۴۷] ۳۶
- شکل (۴-۲): انواع توابع انتقال [۴۸] ۳۷
- شکل (۵-۲): انواع شبکه‌های عصبی: الف: شبکه عصبی پیشخور ب: شبکه عصبی برگشتی [۴۹،۴۶] ۳۸
- شکل (۶-۲): شبکه پیشخور [۴۸] ۳۹
- شکل (۷-۲): شیوه آموزش با ناظر [۴۹] ۴۱
- شکل (۸-۲): نحوه عملکرد تکنیک پس انتشار در یک شبکه عصبی پیشخور [۵۳] ۴۳
- شکل (۱-۳): مکانیسم واکنش اصلاح کردن پوست گردو با ملدراماسید ۵۳
- شکل (۲-۳): تغییرات جذب سرب با زمان الف : با فعال‌سازی جاذب . شرایط : ۲۰/۰ میلی گرم جاذب اصلاح شده با نسبت ۱:۲، ۵۰/۰ میلی لیتر محلول سرب با غلظت ۱۰۰/۰ میلی گرم بر لیتر، $pH = 5/0$ ، دما $25/0^{\circ}C$ ، شکل ب : بدون فعال‌سازی . شرایط : ۲۰/۰ میلی گرم جاذب ۵۰/۰ میلی لیتر محلول سرب با غلظت ۱۰۰/۰ میلی گرم بر لیتر، $pH = 5/0$ ، دما $25/0^{\circ}C$ ۵۵
- شکل (۳-۳): تاثیر میزان ملدراماسید در تهیه جاذب . شرایط : ۲۰/۰ میلی گرم جاذب، ۵۰/۰ میلی لیتر محلول سرب با غلظت ۱۰۰/۰ میلی گرم بر لیتر، $pH = 5/0$ ، دما $25/0^{\circ}C$ ۵۶
- شکل (۴-۳) الف: تصویر SEM از پوست گردو اصلاح شده با سدیم هیدروکسید ب: تصویر SEM از پوست گردو فعال شده با ملدراماسید ۵۷
- شکل (۵-۳) الف: طیف FT-IR مربوط به پوست گردو اصلاح شده با سدیم هیدروکسید ب: طیف FT-IR مربوط به پوست گردو فعال شده با ملدراماسید ۵۹
- شکل (۶-۳): نمودار تغییرات pH محلول در حضور جاذب. شرایط : ۲۰/۰ میلی گرم جاذب، ۵۰/۰ میلی لیتر محلول پتاسیم نیترات با غلظت ۰/۱۰ مولار ، دما $25/0^{\circ}C$ ۶۱
- شکل (۷-۳): نمودار کالیبراسیون سرب. شرایط: ۵۰/۰ میلی لیتر محلول سرب، $pH = 5/0$ ، دما $25/0^{\circ}C$ ۶۳

شکل (۳-۸): نمودار الف: تغییرات درصد راندمان حذف بر حسب pH و ب: تغییرات ظرفیت جذب جذب بر حسب pH. شرایط: ۲۰/۰ میلی گرم جاذب، ۵۰/۰ میلی لیتر محلول سرب با غلظت ۱۰۰/۰ میلی گرم بر لیتر، زمان ۱۵ دقیقه، دما ۲۵/۰ °C. ۶۵.....

شکل (۳-۹): نمودار تغییرات درصد راندمان حذف سرب بر حسب زمان. شرایط: ۲۰/۰ میلی گرم جاذب، ۵۰/۰ میلی لیتر محلول سرب با غلظت ۱۰۰/۰ میلی گرم بر لیتر، pH = ۵/۰، دما ۲۵/۰ °C. ۶۶.....

شکل (۳-۱۰): نمودار تغییرات ظرفیت جذب جذب بر حسب زمان. شرایط: ۲۰/۰ میلی گرم جاذب، ۵۰/۰ میلی لیتر محلول سرب با غلظت ۱۰۰/۰ میلی گرم بر لیتر، pH = ۵/۰، دما ۲۵/۰ °C. ۶۶.....

شکل (۳-۱۱): نمودار تغییرات درصد راندمان حذف بر حسب زمان در مقادیرهای متفاوت جاذب. شرایط: ۵۰/۰ میلی لیتر محلول سرب با غلظت ۱۰۰/۰ میلی گرم بر لیتر، pH = ۵/۰، دما ۲۵/۰ °C. ۶۸.....

شکل (۳-۱۲): نمودار تغییرات ظرفیت جذب جذب بر حسب زمان در مقادیرهای متفاوت جاذب. شرایط: ۵۰/۰ میلی لیتر محلول سرب با غلظت ۱۰۰/۰ میلی گرم بر لیتر، pH = ۵/۰، دما ۲۵/۰ °C. ۶۸.....

شکل (۳-۱۳): نمودار تغییرات درصد راندمان حذف بر حسب وزن جاذب در زمان تعادل. شرایط: ۵۰/۰ میلی لیتر محلول سرب با غلظت ۱۰۰/۰ میلی گرم بر لیتر، pH = ۵/۰، زمان ۱۵ دقیقه، دما ۲۵/۰ °C. ۶۹.....

شکل (۳-۱۴): نمودار تغییرات ظرفیت جذب جذب بر حسب وزن جاذب در زمان تعادل. شرایط: ۵۰/۰ میلی لیتر محلول سرب با غلظت ۱۰۰/۰ میلی گرم بر لیتر، pH = ۵/۰، زمان ۱۵ دقیقه، دما ۲۵/۰ °C. ۷۰.....

شکل (۳-۱۵): نمودار تغییرات درصد راندمان حذف بر حسب زمان در غلظت‌های مختلف سرب. شرایط: ۴۰/۰ میلی گرم جاذب، ۵۰/۰ میلی لیتر محلول سرب، pH = ۵/۰، دما ۲۵/۰ °C. ۷۲.....

شکل (۳-۱۶): نمودار تغییرات ظرفیت جذب جذب بر حسب زمان در غلظت‌های مختلف سرب. شرایط: ۴۰/۰ میلی گرم جاذب، ۵۰/۰ میلی لیتر محلول سرب، pH = ۵/۰، دما ۲۵/۰ °C. ۷۲.....

شکل (۳-۱۷): الف: نمودار تغییرات درصد راندمان حذف بر حسب زمان ب: ظرفیت جذب ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) بر حسب زمان در دماهای مختلف. شرایط: ۴۰/۰ میلی گرم جاذب، ۵۰/۰ میلی لیتر محلول سرب با غلظت ۱۰۰/۰ میلی گرم بر لیتر، pH = ۵/۰. ۷۶.....

شکل (۳-۱۸): الف: نمودار تغییرات درصد راندمان حذف بر حسب زمان ب: ظرفیت جذب ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) بر حسب زمان در دماهای مختلف. شرایط: ۴۰/۰ میلی گرم جاذب، ۵۰/۰ میلی لیتر محلول سرب با غلظت ۱۵۰/۰ میلی گرم بر لیتر، pH = ۵/۰. ۷۷.....

شکل (۳-۱۹): نمودار تاثیر همزدن محلول بر درصد راندمان حذف سرب بر حسب زمان. شرایط: ۴۰/۰ میلی گرم جاذب، ۵۰/۰ میلی لیتر محلول سرب با غلظت ۱۰۰/۰ میلی گرم بر لیتر، pH = ۵/۰، دما ۲۵/۰ °C. ۷۸.....

شکل (۳-۲۰): نمودار تاثیر همزدن محلول بر ظرفیت جذب سرب بر حسب زمان. شرایط: ۴۰/۰ میلی گرم جاذب، ۵۰/۰ میلی لیتر محلول سرب با غلظت ۱۰۰/۰ میلی گرم بر لیتر، pH = ۵/۰، دما ۲۵/۰ °C. ۷۹.....

شکل (۳-۲۱): نمودار تغییرات درصد راندمان حذف در زمان ۱۵ دقیقه (زمان تعادل) برحسب غلظت NaCl. شرایط: ۴۰/۰ میلی گرم جاذب، ۵۰/۰ میلی لیتر محلول سرب با غلظت ۱۰۰/۰ میلی گرم بر لیتر، pH = ۵/۰، دما ۲۵/۰ °C ۸۰

شکل (۳-۲۲): نمودار تغییرات ظرفیت جذب جاذب در زمان ۱۵ دقیقه (زمان تعادل) برحسب غلظت NaCl. شرایط: ۴۰/۰ میلی گرم جاذب، ۵۰/۰ میلی لیتر محلول سرب با غلظت ۱۰۰/۰ میلی گرم بر لیتر، pH = ۵/۰، دما ۲۵/۰ °C ۸۰

شکل (۳-۲۳): نمودار تغییرات درصد راندمان حذف در زمان ۱۵ دقیقه (زمان تعادل) برحسب غلظت CaCl₂. شرایط: ۴۰/۰ میلی گرم جاذب، ۵۰/۰ میلی لیتر محلول سرب با غلظت ۱۰۰/۰ میلی گرم بر لیتر، pH = ۵/۰، دما ۲۵/۰ °C ۸۱

شکل (۳-۲۴): نمودار تغییرات ظرفیت جذب جاذب در زمان ۱۵ دقیقه (زمان تعادل) برحسب غلظت CaCl₂. شرایط: ۴۰/۰ میلی گرم جاذب، ۵۰/۰ میلی لیتر محلول سرب با غلظت ۱۰۰/۰ میلی گرم بر لیتر، pH = ۵/۰، دما ۲۵/۰ °C ۸۱

شکل (۳-۲۵): نمودار تغییرات درصد راندمان حذف بر حسب زمان در حضور یون‌های متفاوت. شرایط: ۴۰/۰ میلی گرم جاذب، ۵۰/۰ میلی لیتر محلول سرب با غلظت ۱۰۰/۰ میلی گرم بر لیتر، pH = ۵/۰، دما ۲۵/۰ °C ۸۳

شکل (۳-۲۶): نمودار تغییرات درصد راندمان حذف در مخلوط کاتیون‌های K⁺, Mg²⁺, Fe³⁺, Cu²⁺, Co²⁺, Zn²⁺, Ag⁺, Cd²⁺, Ca²⁺ با غلظت ۱۰۰/۰ میلی گرم بر لیتر. شرایط: ۴۰/۰ میلی گرم جاذب، ۵۰/۰ میلی لیتر محلول سرب با غلظت ۱۰۰/۰ میلی گرم بر لیتر، pH = ۵/۰، دما ۲۵/۰ °C ۸۳

شکل (۳-۲۷): نمودار تغییرات درصد راندمان حذف ب: ظرفیت جذب برحسب زمان در آب شهر. شرایط: ۴۰/۰ میلی گرم جاذب، ۵۰/۰ میلی لیتر محلول سرب با غلظت ۱۰۰/۰ میلی گرم بر لیتر، pH = ۵/۰، دما ۲۵/۰ °C ۸۵

شکل (۳-۲۸): نمودار اثر تعداد دفعات بازیابی جاذب بر درصد راندمان حذف با محلول ۰/۰۱ 2Na-EDTA مولار. شرایط: ۴۰/۰ میلی گرم جاذب، ۵۰/۰ میلی لیتر محلول سرب با غلظت ۱۰۰/۰ میلی گرم بر لیتر، pH = ۵/۰، دما ۲۵/۰ °C ۸۷

شکل (۳-۲۹): نمودار اثر تعداد دفعات بازیابی جاذب بر درصد راندمان حذف با محلول نیتریکاسید ۰/۱۰ مولار. شرایط: ۴۰/۰ میلی گرم جاذب، ۵۰/۰ میلی لیتر محلول سرب با غلظت ۱۰۰/۰ میلی گرم بر لیتر، pH = ۵/۰، دما ۲۵/۰ °C ۸۷

شکل (۳-۳۰): نمودار اثر تعداد دفعات بازیابی جاذب بر درصد راندمان حذف با محلول هیدروکلریکاسید ۰/۱۰ مولار. شرایط: ۴۰/۰ میلی گرم جاذب، ۵۰/۰ میلی لیتر محلول سرب با غلظت ۱۰۰/۰ میلی گرم بر لیتر، pH = ۵/۰، دما ۲۵/۰ °C ۸۸

شکل (۳-۳۱): ساختار شبکه عصبی استفاده شده ۸۹

شکل (۳-۳۲): نمودار مقادیر پیشبینی شده درصد حذف بر حسب مقادیر تجربی برای سری تست الف) با مدل شبکه عصبی مصنوعی ب) با مدل رگرسیون خطی چندگانه. ۹۵

شکل (۳-۳۳): مشارکت متغیرها در شبکه عصبی مصنوعی ۹۷

شکل (۳-۳۴): نمودار ایزوترم لانگمویر. شرایط: ۴۰/۰ میلی گرم جاذب، ۵۰/۰ میلی لیتر محلول سرب، pH = ۵/۰، دما ۲۵/۰ °C ۹۹

شکل (۳-۳۵): نمودار ایزوترم فروندلیچ. شرایط: ۴۰/۰ میلی گرم جاذب، ۵۰/۰ میلی لیتر محلول سرب، pH = ۵/۰، دما ۲۵/۰ °C..... ۱۰۰

شکل (۳-۳۶): نمودار ایزوترم دابینین-رادشکویچ. شرایط: ۴۰/۰ میلی گرم جاذب، ۵۰/۰ میلی لیتر محلول سرب، pH = ۵/۰، دما °C ۲۵/۰..... ۱۰۱

شکل (۳-۳۷): نمودار سینتیکی شبه مرتبه اول. شرایط: ۴۰/۰ میلی گرم جاذب، ۵۰/۰ میلی لیتر محلول سرب، pH = ۵/۰، دما °C ۲۵/۰..... ۱۰۴

شکل (۳-۳۸): نمودار سینتیکی شبه مرتبه دوم. شرایط: ۴۰/۰ میلی گرم جاذب، ۵۰/۰ میلی لیتر محلول سرب، pH = ۵/۰، دما °C ۲۵/۰..... ۱۰۶

شکل (۳-۳۹): نمودار سینتیکی نفوذ درون ذره‌ای. شرایط: ۴۰/۰ میلی گرم جاذب، ۵۰/۰ میلی لیتر محلول سرب، pH = ۵/۰، دما C ۲۵/۰ °..... ۱۰۸

شکل (۳-۴۰): نمودار $\ln kad$ بر حسب $1/T$. شرایط: ۴۰/۰ میلی گرم جاذب، ۵۰/۰ میلی لیتر محلول سرب با غلظت ۱۰۰/۰ میلی گرم بر لیتر، pH=۵/۰۰..... ۱۱۰

شکل (۳-۴۱): نمودار $\ln kad$ بر حسب $1/T$. شرایط: ۴۰/۰ میلی گرم جاذب، ۵۰/۰ میلی لیتر محلول سرب با غلظت ۱۵۰/۰ میلی گرم بر لیتر، pH=۵/۰۰..... ۱۱۰

فصل اول

مقدمه

۱-۱- مقدمه

آب یکی از مهمترین مواد شیمیایی و مایه‌ی حیات است و بدون آن ادامه زندگی جانداران ممکن نیست و سیستمی که انسان با تمام موجودات اطراف خود به وجود آورده به مقادیر عظیمی آب نیاز دارد و بدون وجود آب اکوسیستم مورد بحث از هم خواهد پاشید. طبق گزارش توسعه آب سازمان ملل بخش کشاورزی، صنعت و مصارف خانگی به ترتیب ۷۰، ۲۲ و ۸ درصد از مصرف کل آب شیرین را به خود اختصاص داده‌اند که مقدار مصرف در این بخش‌ها به شدت در حال افزایش است. در نتیجه این مصرف زیاد و با توجه به ورود بسیاری از آلاینده‌ها به آب مقدار زیادی پساب تولید می‌شود و وارد چرخه محیط زیست می‌گردد. یکی از مهمترین این آلاینده‌ها که موجب آلوده شدن این پساب‌ها می‌گردد، فلزات سنگین می‌باشد که برخلاف بسیاری از آلاینده‌ها تجزیه پذیر نیستند و می‌توانند در محیط تجمع پیدا کنند و مشکلات زیادی را برای محیط زیست به وجود آورند [۱].

آب از زمان‌های بسیار قدیم مورد توجه ویژه انسان بوده و برای پاکیزه نگه داشتن و دوری جستن از آلودن آن کوشش به عمل آمده است. اما رشد روز افزون صنایع گوناگون و ماشینی شدن زندگی روز به روز بر شمار آلوده کننده‌های آب و میزان آلودگی‌های آن افزوده است. این ناخالصی‌ها تا اندازه‌ای در آب محلول هستند و حلالیت آن‌ها به دما، فشار، pH و غلظت نسبی دیگر مواد بستگی دارد [۲]. جدا از مسائل و مشکلات مربوط به تهیه و عرضه مقادیر کافی آب، دسترسی به آب با کیفیت مقبول و مطلوب نیز مسئله‌ای است که اهمیت فراوانی دارد. از این نظر تصفیه آب و به دور نگه داشتن آن از آلاینده‌ها اهمیت و ضرورت حیاتی برای زندگی انسان، حیوان و گیاه پیدا کرده است.

۱-۲- آلودگی آب و آلاینده‌های آن

آلودگی^۱، به‌طور کلی به معنای وارد شدن یا وارد کردن مواد زیانبار سمی یا انرژی (گرمایی یا صوتی) در محیط زیست انسان، حیوان یا گیاه در اندازه‌های بیش از حد مجاز و بیرون از توان زیستی آن‌هاست که سبب مخاطره‌آمیز شدن منابع زیستی و به خطر افتادن زندگی و سلامتی جانداران می‌شود.

آلاینده^۲ ماده یا عاملی است که وجود آن به میزان بیشتر از یک حد معین در محیط زیست انسان، حیوان، یا گیاه باعث به خطر افتادن زندگی و سلامتی آن‌ها می‌شود. آلودگی آب در اثر این آلاینده‌ها به‌طور عمده با دست خود انسان انجام می‌گیرد و با پیشرفت تکنولوژی و ماشینی شدن زندگی، روز به روز شدت می‌یابد [۳].

انواع آلاینده‌های آب به‌صورت‌های زیر می‌توانند در کیفیت آن تاثیر نمایند:

الف: مواد معلق بی‌اثر یا مواد محلول که در غلظت‌های زیاد سبب بروز مشکلات می‌شوند. مثلاً تخلیه آب شور حاصل از زهکشی معدن می‌تواند کیفیت آب رودخانه را به گونه‌ای تغییر دهد که برای مقاصد آبرسانی نامناسب شود.

ب: آلاینده‌هایی که بر موازنه اکسیژن آب اثر می‌گذارند و شامل موارد زیر هستند:

۱: آلودگی حرارتی: با توجه به اینکه غلظت اکسیژن محلول در آب با افزایش دما کاهش می‌یابد افزایش دمای آب در اثر آلودگی حرارتی موازنه اکسیژن آب را مختل می‌کند.

۲: موادی که اکسیژن محلول در آب را مصرف می‌کنند که این مواد می‌توانند ماده آلی باشند و به‌صورت بیوشیمیایی اکسایش یابند و یا عامل احیا کننده معدنی باشند.

۳: مواد سمی که موجب کاهش یا از بین رفتن فعالیت‌های زیستی می‌شوند [۴،۵].

¹-Pollution

²-Pollutant

منشا بیشتر این مواد پساب‌های صنعتی است که شامل فلزات سنگین حاصل از آبکاری، تولید باطری، رنگ‌های کارخانجات نساجی و رنگسازی سرامیک و شیشه و غیره می‌باشند. این پساب‌ها عموماً حاوی کادمیوم، سرب، مس، نیکل و کروم هستند. این فلزات سنگین قابلیت تجزیه زیستی را ندارند و حضور آن‌ها در دریاچه‌ها و رودخانه‌ها موجب مشکلات زیستی در موجودات زنده می‌شود.

۱-۳- حذف فلزات سنگین

مطالعه و تحقیقات بسیاری برای غلبه بر مشکلات روز افزون زیست محیطی به کار برده شده است. در عین حال جهت کاربردی شدن این مطالعات در نظر گرفتن مسائل اقتصادی و صرفه اقتصادی ابزار و موادی که به کار می‌رود امری اجتناب ناپذیر خواهد بود. فلزات سنگین باید از آب حذف شوند که چندین روش برای حذف یون فلزات از آب ارائه شده است که عبارتند از: ۱- رسوب دهی ۲- تعویض یون ۳- اسمز معکوس ۴- روش‌های الکتروشیمیایی ۵- استخراج با حلال ۶- جذب سطحی [۶].

۱-۴- انواع روش‌های حذف فلزات

۱-۴-۱- رسوب‌دهی

در این روش برای حذف فلز مورد نظر از عوامل رسوب‌دهنده استفاده می‌شود که در نهایت فلز مورد نظر تشکیل فرم‌های هیدروکسید، سولفید، سولفات و کربنات را می‌دهد و یا به فرم کمپلکس قابل جداسازی می‌باشد. از مزایای این روش می‌توان به سادگی روش اشاره کرد. از جمله معایب این روش این است که مقدار زیادی رسوبات به صورت لجن تولید خواهد شد که هزینه دفع آن نیز به نسبت بالا خواهد بود. به‌طور کلی در عمل و در مقیاس بزرگ این روش کارایی بالایی ندارد [۷].

۱-۴-۲- تعویض یون

در این روش تعویض یون بین یک الکترولیت و الکترولیت دیگر و یا بین یک الکترولیت و یک ترکیب کمپلکسی دیگر صورت می‌گیرد. تعویض کننده‌های یون شامل رزین‌های مبادله‌گر، زئولیت‌ها و

... می‌باشند که شامل تعویض کننده‌های آنیونی و کاتیونی می‌باشند. این روش یکی از روش‌های پر هزینه برای استفاده در فرایند حذف فلزات محسوب شده و به‌ویژه زمانی که در مقیاس‌های صنعتی و در مواقعی که حذف فلزات با غلظت‌های پایین مدنظر باشد، کارایی بالایی ندارند [۷].

۱-۴-۳-اسمز معکوس

در این روش از غشای نیمه تراوا که تنها آب از آن عبور می‌کند برای عاری ساختن فاز آبی از یون‌های فلزی استفاده می‌شود. در این فرایند، غشاء مورد نظر در بین دو محلول با غلظت متفاوت از یون فلزی قرار می‌گیرد. در حالت عادی نفوذ آب از محلول رقیق‌تر به سمت غلیظ‌تر می‌باشد. در اثر اعمال فشار به محلول غلیظ‌تر، فشاری در جهت عکس فشار اسمزی ایجاد می‌گردد که این فرآیند باعث ایجاد اختلاف بیشتر در غلظت‌های دو طرف غشا می‌گردد. تغییر در غلظت‌ها تا برابر شدن فشار در دو سمت غشای نیم تراوا ادامه خواهد داشت. از مزایای این روش می‌توان به مصرف کم مواد شیمیایی و میزان کم مواد جامد^۱ به وجود آمده اشاره کرد. عیب عمده این روش هزینه بالای مربوط به سرمایه‌گذاری اولیه و همچنین نگهداری و تعمیرات مربوط به تجهیزات آن می‌باشد [۷].

۱-۴-۴-روش‌های الکتروشیمیایی

الکترودیالیز به‌عنوان یکی از روش‌های الکتروشیمیایی کاربرد نسبتاً زیادی در حذف فلزات دارد. در این روش حذف، صفحه‌های غشایی زیادی به فواصل مشخص در کنار هم قرار داده می‌شوند و در انتهای این صفحات الکترودها قرار دارند که با استفاده از ایجاد یک میدان الکتریکی یون‌های فلزی به سمت الکترودهای با بار مخالف حرکت کرده و در حین حرکت و عبور از برخی از غشاها در یک سمت غشاها تبادل آنیونی (غشای مثبت) تجمع می‌یابند و سپس آن‌ها را از فاز آبی جدا می‌کنند. به‌طور کلی در این روش مواد شیمیایی زیادی مصرف نمی‌شود و همچنین این روش می‌تواند خیلی از فلزات

^۱ Waste

را به طور انتخاب پذیری حذف نماید. عیب عمده در این روش هزینه بالای تعویض غشاها و الکترودها می باشد [۷].

۱-۴-۵- استخراج با حلال

استخراج فاز مایع-مایع یا استخراج با حلال نتیجه توزیع غیر یکنواخت یون یا مولکول در دو فاز غیر قابل امتزاج پذیر می باشد که یکی از فازها معمولاً آبی است. در این روش، یک عامل کمپلکس دهنده یا لیگاند اضافه شده و باعث افزایش خاصیت چربی دوستی گونه مورد نظر می شود. جدایی ناقص فازها و نیاز به حجم احتمالاً بالای حلال آلی که ممکن است با محیط زیست نیز سازگار نباشد می تواند از جمله معایب این روش باشد [۷ و ۸].

۱-۴-۶- جذب سطحی^۱

فرایند جذب عبارت است از اتصال گونه‌هایی از محیط اطراف بر روی یک جاذب که در نتیجه آن غلظت گونه جذب‌شونده بر روی جاذب افزایش می‌یابد. از کاربردهای صنعتی جذب که از مهمترین، ساده‌ترین و ارزان‌ترین روش‌ها در حذف ناخالصی‌ها از فرایندهای صنعتی است می‌توان به چند مورد زیر اشاره کرد:

- ❖ حذف ناخالصی‌ها در فرایندهای صنعتی به‌طور مثال استفاده از زغال فعال در تصفیه شکر
 - ❖ حذف آلودگی‌ها از پساب‌ها و همچنین حذف گازهای آلاینده از محیط زیست
 - ❖ استفاده از جاذب‌های سطحی به‌عنوان حامل‌های کاتالیزوری یا کاتالیزور در فرایندهای شیمیایی
- به سطحی که بر روی آن فرایند جذب صورت می‌گیرد جاذب می‌گویند. یک جاذب خوب باید مقدار قابل توجهی از یک جذب‌شونده را جذب کند. این توانایی به دو عامل برهم‌کنش بین ذرات جذب‌شونده و جاذب و هم چنین نسبت سطح بر جرم جاذب بستگی دارد. می‌توان گفت که افزایش

¹-Adsorption

این دو عامل سبب افزایش جذب است. مقدار ماده جذب شده از راه‌های غیرمستقیم قابل اندازه‌گیری است. در گازها برای اندازه‌گیری مقدار گاز جذب شده تغییر حجم گاز در فشار و دمای معین اندازه‌گیری می‌شود. در محلول‌ها تغییر غلظت محلول قبل و پس از جذب، مقدار جذب را نشان می‌دهد [۹].

در این تحقیق از یک جاذب طبیعی برای حذف سرب استفاده شده است. بنابراین در ادامه به توضیح بیشتر جاذب‌ها و تئوری فرایند جذب سطحی پرداخته خواهد شد.

۱-۵- مروری بر کارهای گذشته

در سال‌های اخیر به دلیل اهمیت حذف یونهای فلزات سنگین از جمله سرب از پساب صنایع با استفاده از فرایند جذب سطحی، کارایی جاذب‌های مختلف مورد مطالعه قرار گرفته است که تعدادی از این مطالعات در ادامه مرور می‌شود.

دونگ‌کیم^۱ در سال ۲۰۰۴ از پوست خرچنگ برای حذف یون سرب(II) از محلول‌های آبی استفاده کرد. شرایط بهینه برای حذف، pH=۵/۰، زمان حذف ۲۰ دقیقه، غلظت محلول سرب ۰/۵۰ میلی‌مول بر لیتر، مقدار جاذب ۱ گرم بر لیتر و راندمان حذف برابر با ۷۵٪ گزارش شده است [۱۰].

بولوت^۲ و همکارانش در سال ۲۰۰۷ از خاک اره به‌عنوان جاذب برای جذب سطحی سرب استفاده کردند. سینتیک جذب از مدل شبه مرتبه دوم پیروی می‌کند و با تغییر دما بین ۲۵/۰ تا ۶۰/۰ درجه سانتیگراد مقدار حذف افزایش یافت. جذب، از ایزوترم لانگمویر تبعیت می‌نماید [۱۱].

ایمامقلو^۳ و همکارش در سال ۲۰۰۸ برای حذف یون‌های مس(II) و سرب(II) پوست فندق را به‌عنوان جاذب مورد مطالعه قرار دادند. شرایط بهینه pH=۶/۷، مقدار جاذب ۱/۲ گرم بر لیتر، غلظت محلول‌های سرب و مس ۳۰/۰ میلی‌گرم بر لیتر و مدت زمان حذف ۶۰ دقیقه است. همچنین راندمان حذف ۹۶٪ است. جذب، از ایزوترم تعادلی لانگمویر تبعیت می‌نماید [۱۲].

گالا^۴ و همکارانش در سال ۲۰۱۱ برای حذف یون سرب(II) در محلول‌های آبی از پوست گردو و هسته آلو استفاده کردند. شرایط بهینه pH=۴/۰، غلظت محلول سرب ۱۵ میلی‌گرم بر لیتر، زمان حذف ۶۰ دقیقه، و مقدار جاذب ۵ گرم بر لیتر به‌دست آمد. در این مطالعه راندمان حذف برای پوست گردو برابر ۸۰/۱٪ و ظرفیت جذب جاذب برابر ۲۳/۱ میلی‌گرم بر گرم و برای هسته آلو راندمان حذف

¹ Dong Kim

² Bulut

³ Imamoglu

⁴ Gala

۶۹/۵٪ و ظرفیت جذب جاذب ۲۱/۲ میلی‌گرم بر گرم به‌دست آمده است. همچنین جذب از ایزوترم تعادلی لانگمویر پیروی می‌نماید [۱۳].

سعادت^۱ و همکارانش در سال ۲۰۱۱ برای حذف سرب، پوست گردو اصلاح شده با سدیم هیدروکسید را مورد مطالعه قرار دادند. در اینجا از روش طراحی فاکتوریل استفاده کردند که درصد حذف برابر با ۹۸/۲٪ به‌دست آمد [۱۴].

قائدی^۲ و همکارانش در سال ۲۰۱۵ برای حذف همزمان یون‌های سرب (II) و رنگ متیلن بلو، کربن فعال چوب گردو به‌عنوان جاذب را مورد مطالعه قرار دادند. شرایط بهینه pH=۵/۰، زمان حذف ۱۲۰ دقیقه و مقدار جاذب ۱/۴ گرم بر لیتر به ازای ۵۰/۰ میلی‌لیتر محلول سرب با غلظت ۱۰۰ مولار و محلول متیلن بلو با غلظت ۱۰/۰ مولار به‌دست آمد. در این مطالعه راندمان حذف برای یون سرب (II) برابر ۱۰۰٪ و برای متیلن بلو برابر ۹۹/۸۲٪ گزارش شده است [۱۵].

زینگ^۳ و همکارانش در سال ۲۰۱۵ از کربن فعال حذف فلزات سنگین استفاده کردند و پارامترهای غلظت اولیه، مقدار جاذب، pH و دما را بررسی کردند. شرایط بهینه pH=۵/۵، مقدار جاذب ۲/۰ گرم بر لیتر به‌دست آمد. در این مطالعه راندمان حذف برابر با ۹۴/۱۲٪ و ظرفیت جذب جاذب برابر با ۸۱/۹۶ میلی‌گرم بر گرم به‌دست آمده است. همچنین سینتیک آن از مدل شبه مرتبه اول تبعیت می‌کند [۱۶].

برونو^۴ و همکارانش در سال ۲۰۱۵ از تفاله نیشکر به‌عنوان جاذب اصلاح‌شده با ملدرام‌اسید برای حذف رنگ کریستال ویولت استفاده کردند. جذب از ایزوترم تعادلی لانگمویر تبعیت می‌نماید و طبق داده‌های مربوط به آن، ماکزیمم ظرفیت جذب جاذب برابر با ۶۹۲/۱ میلی‌گرم بر گرم به‌دست آمد [۱۷].

¹ Saadat

² Ghaedi

³ Zheng

⁴ Bruno

فابیانا^۱ و همکارش در سال ۲۰۱۵ از پوسته بادامزمینی به‌عنوان جاذب برای حذف یون سرب(II) استفاده کردند. شرایط بهینه pH=۵/۵، مقدار جاذب ۲/۰ گرم بر لیتر، غلظت محلول سرب(II) برابر ۱۰۰/۰ میلی‌گرم بر لیتر و مدت زمان حذف یون سرب(II)، ۲۴۰ دقیقه به‌دست آمد. در این مطالعه ظرفیت جذب جاذب برابر با ۳۸/۹۱ میلی‌گرم بر گرم و جذب از ایزوترم تعادلی لانگمویر تبعیت می‌نماید [۱۸].

شازیایا^۲ و همکارش در سال ۲۰۱۶ برای حذف یون سرب(II) پوست پسته را به‌عنوان جاذب مورد مطالعه قرار دادند. شرایط بهینه pH=۶/۰، مقدار جاذب ۴/۰ گرم بر لیتر، غلظت محلول‌های سرب ۵۰/۰ میلی‌گرم بر لیتر و مدت زمان حذف ۱۸۰ دقیقه است. همچنین راندمان حذف ۹۴٪ به‌دست آمد. جذب، از ایزوترم تعادلی لانگمویر پیروی می‌نماید [۱۹].

علی‌پناه‌پور^۳ و همکارانش در سال ۲۰۱۶ از نانو مواد برای حذف یون‌های سرب(II) و رنگ ملاکیت گرین استفاده کردند. شرایط بهینه pH=۶/۰، مقدار جاذب ۰/۴۰ گرم بر لیتر به ازای ۵۰/۰ میلی‌لیتر محلول سرب با غلظت ۲۵/۰ میلی‌گرم بر لیتر و محلول ملاکیت سبز با غلظت ۲۰/۰ میلی‌گرم بر لیتر به‌دست آمد. مدت زمان حذف برای یون‌های سرب(II)، ۵ دقیقه و برای محلول ملاکیت گرین، ۶ دقیقه به‌دست آمد. ظرفیت جذب جاذب برای یون‌های سرب ۹۸/۳۲ میلی‌گرم بر گرم، ملاکیت گرین ۸۷/۷۱ میلی‌گرم بر گرم و راندمان حذف برای هر دو محلول ۹۹٪ به‌دست آمد [۲۰].

سابولیک پاپ^۴ و همکارانش در سال ۲۰۱۶ از کربن فعال برای حذف فلزاتی مانند سرب، نیکل و کادمیم استفاده کردند. شرایط بهینه برای حذف، pH=۲/۹، زمان حذف ۳۰ دقیقه و مقدار جاذب

¹ Fabiana

² Shaziya

³ Alipanahpour

⁴ Sabolic Pap

۲/۰ گرم بر لیتر به دست آمد. جذب تابع سینتیک شبه مرتبه دوم بوده و از ایزوترم تعادلی لانگمویر تبعیت می نماید [۲۱].

در پروژه حاضر هدف مطالعه، حذف سرب طی فرایند جذب سطحی، از پوست گردو^۱ (WNS) و همچنین ارائه یک مدل مناسب برای پیش بینی درصد حذف یون سرب (II) از محلول های آبی می باشد.

¹ Walnut Shell

فصل دوم

تئوری جذب

۲-۱- تاریخچه جذب سطحی

تاریخچه جذب سطحی توسط کربن در خالص‌سازی آب به زمان‌های بسیار قدیم برمی‌گردد. جذب سطحی روی کربن متخلخل در سال ۱۵۵۰ قبل از میلاد به‌منظور کارهای پزشکی و دارویی در مصر باستان انجام می‌شد. اما عملاً از لحاظ علمی، این پدیده نخستین بار در سال ۱۷۷۳ برای جذب سطحی گازها روی کربن انجام گرفت. امروزه جذب سطحی به‌عنوان یک پدیده مهم در اغلب فرایندهای فیزیکی، بیولوژیکی و شیمیایی مطرح است. اصطلاح جذب سطحی فرایندی است که در آن یک ماده از محیط گاز یا مایع احاطه‌کننده‌اش بر روی یک سطح جامد، تغلیظ شده و منجر به تشکیل لایه‌ای از مولکول‌ها یا اتم‌های تجمع‌یافته روی سطح جذب می‌شود.

جذب سطحی از یک محلول بر روی یک جامد نتیجه یکی از دو خاصیت مشخص سیستم‌های

جامد-جزء حل‌شونده و جزء حل‌شونده-حلال می‌باشد که عبارتند از:

۱- حلال‌گریزی جزء حل‌شونده

۲- تمایل زیاد جزء حل‌شونده نسبت به جامد

جذب سطحی نتیجه ترکیب دو عامل ذکر شده بوده و هر کدام از این دو عامل تحت شرایط مختلف می‌تواند اثرات متفاوتی را روی پدیده جذب اعمال کند. درجه انحلال‌پذیری یک ماده حل‌شده مهمترین عامل در تعیین شدت خاصیت اول است. هرچه تمایل یک ماده حل‌شده نسبت به حلال آبی بیشتر باشد تمایل آن برای حرکت به سمت سطح مشترک و جذب سطحی شدن کمتر خواهد بود [۲۲].

۲-۲- مکانیسم جذب

بر اساس توصیف بریج^۱ سرعت جذب بیانگر سرعتی است که مواد از فاز مایع (حاوی جذب‌شونده) به فاز جدید (جاذب) منتقل می‌شوند. سه مرحله اصلی تعیین‌کننده سرعت جذب سطحی بر اساس مدل بریج به صورت زیر است:

۱- حرکت گونه جذب‌شونده از بطن محلول به سطح جاذب

۲- نفوذ حل‌شونده به سطح جاذب

۳- جذب سطحی حل‌شونده بر روی سطح درونی منافذ جاذب [۲۳]

جذب مولکول‌های حل‌شونده روی سطح درونی تقریباً سریع اتفاق می‌افتد. بنابراین تاثیر کمی روی سرعت واکنش کلی دارد. انتقال حل‌شونده از توده محلول به سمت سیال اطراف یک ذره می‌تواند آرام‌تر اتفاق بیفتد.

اما این مورد هم به دلیل حرکت دائمی سیال به طرف سطح تعدیل می‌شود. از طرفی نفوذ حل‌شونده در سطح جاذب ممکن است به آرامی اتفاق بیفتد و سرعت جذب را محدود کند. جذب مواد روی ماده جامد ناشی از نیروی جاذبه بین ماده جذب‌شونده و سطح جاذب می‌باشد. مکانیسم و نیروهای خاصی که سبب جذب ماده حل‌شده روی سطح جاذب می‌شوند، می‌توانند فیزیکی و شیمیایی باشند.

^۱-Brije

۲-۳- مهمترین عوامل موثر بر جذب سطحی

۲-۳-۱- اندازه مولکول‌های جزء جذب سطحی شونده^۱

مولکول جذب‌شونده در مسیر خود برای جذب کامل (تکمیل جذب) روی جاذب باید از سوراخ‌های بسیار ریز موجود بر روی سطح جسم جاذب عبور کند. بنابراین اندازه مولکولی جزء جذب‌شونده نقش عمده‌ای در سرعت و میزان انجام فرایند جذب سطحی دارد [۲۴].

۲-۳-۲- ماهیت ماده جذب‌شونده

در فرایند جذب سطحی یک مسئله مهم انحلال‌پذیری ماده حل‌شونده است که تا حد زیادی تعادل جذب سطحی را کنترل می‌کند. به‌طور کلی رابطه معکوس بین مقدار ماده جذب سطحی شده و انحلال‌پذیری آن در حلال وجود دارد که این رابطه با قانون لاندلیوس^۲ بیان می‌شود [۲۵].

۲-۳-۳- pH محلول

pH به‌دلایل متعددی بر جذب گونه‌ها روی جاذب‌های مختلف تاثیر دارد. pH از طرفی به‌دلیل تاثیر بر روی گونه‌شناسی و شیمی گونه‌های آنالیت مختلف موجود در محلول و از طرف دیگر به‌دلیل تأثیر بر روی تفکیک گروه‌های عاملی بر میزان و نوع گونه‌های آنالیت که جذب فاز جامد می‌شوند موثر است. این پارامتر بیشتر زمانی مطرح است که جذب‌شونده به‌صورت یونی باشد ولی چون مولکول‌های خنثی نیز می‌توانند دو قطبی باشند، بنابراین ممکن است pH بر میزان جذب سطحی این گونه مولکول‌ها تاثیر داشته باشد. pH ای که در آن جاذب دارای سطح بارصفر (خنثی) است را اصطلاحاً نقطه ایزوالکتریک می‌نامند. زمانی که pH بزرگتر از pH نقطه ایزوالکتریک^۳ (pH_{zpc}) باشد سطح جاذب دارای بار منفی بوده و اگر pH کوچکتر از pH نقطه ایزوالکتریک (pH_{zpc}) باشد سطح جاذب دارای بار مثبت خواهد بود [۲۶].

¹ Adsorbate

² Landelius

³ Zero Point Charge

۲-۳-۴-۵ما

واکنش‌های جذب سطحی معمولاً گرمازا هستند. بنابراین مقدار جذب سطحی با کاهش دما افزایش می‌یابد. تغییرات عادی درجه حرارت معمولاً اثرات خیلی کم روی فرایند جذب در تصفیه آب و فاضلاب دارد [۲۶].

۲-۳-۵- میزان به هم زدن فاز سیال

هم خوردن محلول با تأثیر بر یکی از دو مرحله‌ای نفوذ لایه‌ای و نفوذ در خلل و فرج سرعت فرایند جذب سطحی را کنترل می‌کند. هنگامی که محلول به اندازه کافی هم زده می‌شود ضخامت لایه محلول دور سطح جسم جذب کم شده و مولکول به سرعت به سطح می‌رسد و نفوذ گونه آنالیت در خلل و فرج نقش کنترل‌کننده را خواهد داشت [۲۲].

۲-۳-۶- ماهیت جاذب

خواص فیزیکی و شیمیایی ماده جاذب می‌تواند بر روی ظرفیت و سرعت جذب سطحی تأثیر بگذارد [۲۷]. همچنین ماهیت سطح جاذبی که در فرایند جذب سطحی مورد استفاده قرار می‌گیرد عامل مهمی در تعیین میزان جذب گونه جذب‌شونده است. جاذب‌ها با توجه به ماهیت سطح در یکی از سه دسته زیر قرار می‌گیرند:

۱- سطوح غیرقطبی و آب‌گریز: جذب سطحی روی سطح غیرقطبی در نتیجه برهم‌کنش‌های نیروی غیرقطبی روی می‌دهد.

۲- سطوح قطبی و بدون بار: سطوح قطبی بدون بار شامل بسیاری از موارد پلیمری مانند پلی‌استرها، پلی‌آمیدها و پلی‌آکریلات و همچنین مواد طبیعی مانند کتان هستند. مکانیسم جذب سطحی روی چنین سطوحی به دلیل وجود نیروهای مختلف بسیار پیچیده‌تر از سطوح غیر قطبی است. نیروهای موجود در سطوح قطبی شامل برهم‌کنش‌های دوقطبی-دوقطبی، پیوندهای هیدروژنی و سایر برهم‌کنش‌های اسید-باز می‌باشند.

۳- سطوح دارای بار الکتریکی قوی: این نوع سطوح به دلایل مختلف پیچیده‌ترین نوع سطوح هستند. جذب سطحی در این مورد شامل بر همکنش‌های بار-بار خواهد بود که به شرایط خارجی از جمله pH بسیار حساس است. موادی که دارای سطوح باردار هستند شامل اغلب نمک‌ها و اکسیدهای معدنی (سیلیس‌ها، آلومینا، تیتانیا و غیره)، هالیدهای نقره‌ای و بسیاری از سطوح طبیعی مانند پروتئین‌ها و سلولزها از جمله مواد با سطح باردار می‌باشند.

۲-۳-۷- مقدار جذب

با افزایش مقدار جذب به دلیل افزایش محل‌های فعال جذب، میزان جذب افزایش خواهد یافت. از طرف دیگر مقدار جذب شده به ازای واحد جرم (ظرفیت جذب) کاهش می‌یابد. این امر به دلیل اشباع نشدن محل‌های فعال جذب در فرایندهای جذبی و تراکم زیاد جذب است که طول مسیر نفوذ ذرات به داخل حفرات جذب زیاد می‌شود در نتیجه ظرفیت جذب کاهش می‌یابد [۲۸].

۲-۴- تعادل ترمودینامیکی فرایند جذب

در فرایند جذب سطحی در یک سیستم (جامد-مایع) جزء یا اجزایی از محلول در سطح جامد تجمع و تغلیظ می‌گردد و این فرایند تا رسیدن به حالت تعادل ادامه می‌یابد. تعادل از نظر ترمودینامیکی درچنین سیستمی هنگامی برقرار می‌شود که انرژی آزاد به حداقل مقدار خود برسد. برای توصیف تعادل از دو پارامتر q_e و C_e استفاده می‌شود.

q_e : مقدار جز جذب شده در واحد جرم جسم جذب

C_e : غلظت جزء باقیمانده در محلول

رابطه تغییرات میزان جذب را با غلظت جزء باقیمانده در محلول در دمای ثابت ایزوترم جذب

می‌نامند. رابطه (۱-۲) نشان می‌دهد که q_e تابعی از C_e است [۲۹].

$$q_e = f(C_e)$$

(۱-۲)

۲-۵- معادلات ایزوترم جذب

تعادل بین ماده حل شده در فاز مایع و ماده تغلیظ شده در فاز جامد به وسیله مدل های مختلف ایزوترم های جذب سطحی مثل مدل های لانگمویر^۱، فروندلیچ^۲، تمپکین^۳ و دابینین-رادشکوویچ^۴ توصیف می شود. بررسی داده های ایزوترمی به وسیله تطابق دادن آن ها با مدل های ایزوترمی متفاوت مرحله مهم برای پیدا کردن یک مدل مناسب که بتوان آن را برای فرآیند طراحی شده به کار برد می باشد.

۲-۵-۱- ایزوترم جذب لانگمویر

ایزوترم جذب لانگمویر یکی از ایزوترم های جذب است که توسط ایروین لانگمویر در سال ۱۹۱۶ توسعه یافته است [۲۹]. ایزوترم جذب لانگمویر در مورد جذب سطحی تک لایه به کار می رود. فرضیات مورد استفاده در این مورد شامل موارد زیر می باشد:

- ۱- مولکول ها روی مکان های مشخصی از جاذب جذب می شوند.
- ۲- هر مکان تنها می تواند یک مولکول را جذب کند.
- ۳- تمام مکان ها از لحاظ انرژی یکسان هستند.
- ۴- هیچ برهم کنشی بین مولکول های جذب شده در مکان های مجاور وجود ندارد. معادله لانگمویر به صورت زیر بیان می شود:

$$q_e = \frac{kq_{max}C_e}{1+kC_e} \quad (2-2)$$

C_e : غلظت تعادلی نهایی ماده جذب شونده بعد از برقراری تعادل (میلی گرم بر لیتر)

¹Langmuir

²Freundlich

³Tempkin

⁴Dubinin-Radushkevich

q_e : ظرفیت جذب تعادلی (میلی گرم بر گرم)

q_{max} : ماکزیمم ظرفیت جذب به صورت تک لایه (میلی گرم بر گرم)

k : ثابت تعادل جذب که به انرژی مربوط می شود (لیتر بر میلی گرم)

فرم خطی معادله به صورت زیر خواهد بود:

$$\frac{1}{q_e} = \left(\frac{1}{kq_{max}} \right) \frac{1}{C_e} + \frac{1}{q_{max}} \quad (3-2)$$

بنابراین، نمودار $\frac{1}{q_e}$ در برابر $\frac{1}{C_e}$ یک خط راست با شیب $\frac{1}{kq_{max}}$ و عرض از مبدأ $\frac{1}{q_{max}}$ خواهد

بود.

۲-۵-۲- ایزوترم جذب فروندلیچ

معادله جذب فروندلیچ یکی از ایزوترم های جذب است که به صورت تجربی به دست آمده است.

این ایزوترم اولین بار در سال ۱۹۲۶ توسط هربرت فروندلیچ ارائه شده است. ایزوترم فروندلیچ اولین

منحنی همدمایی است که در بررسی فرآیند جذب استفاده می شود. مقدار ماده جذب شده، تابع

مشخصات ماده جذب شونده، غلظت آن در محلول و همچنین دما می باشد. این مدل قابل کاربرد برای

جذب روی سطوح غیر یکنواخت همراه با برهم کنش بین مولکول های حل شونده می باشد. در این

معادله فرض شده است که جاذب دارای سطح غیر یکنواختی است که از سطوح مختلفی از سایت های

جذب تشکیل شده است. مدل جذب سطحی فروندلیچ را به فرم زیر بیان می کنند [۲۹].

$$q_e = k_F C_e^{1/n} \quad (4-2)$$

C_e : غلظت تعادلی در محلول (میلی گرم بر لیتر)

q_e : ظرفیت جذب تعادلی روی جاذب (میلی گرم بر گرم)

k_F : ثابت فروندلیچ (میلی گرم بر گرم)، بیان کننده ضریب توزیع (جذب) می باشد و نشان دهنده

مقدار گونه جذب شده در غلظت تعادلی واحد بر روی جاذب است.

1/n: فاکتور شدت فروندلیچ

با لگاریتم گرفتن از معادله (۲-۴) به فرم خطی (۲-۵) تبدیل می‌شود.

$$\ln q_e = \ln k_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (۲-۵)$$

۲-۵-۳- ایزوترم جذب دابینین-رادشکویچ

هرگاه نتایج به دست آمده از جذب سطحی با مدل لانگمویر همخوانی نداشته باشد، می‌توان مدل دابینین-رادشکویچ را مورد بررسی قرار داد. مدل دابینین-رادشکویچ کلی تر از مدل لانگمویر می‌باشد چون در این مدل به مکان‌های جذب سطحی یکنواخت نیاز نیست [۳۰]. این مدل طبق رابطه (۲-۶) توضیح داده می‌شود.

$$\ln q_e = \ln q_{max} - k\varepsilon^2 \quad (۲-۶)$$

q_e : ظرفیت جذب تعادلی روی جاذب (میلی‌گرم بر گرم)

k : ثابت مربوط به انرژی جذب است.

q_{max} : ماکزیمم ظرفیت جذب (میلی‌گرم بر گرم)

ε : پتانسیل پولانی^۱ است که از رابطه زیر محاسبه می‌شود:

$$\varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right) \quad (۲-۷)$$

در اینجا R برحسب (kJ/mol.k) ثابت عمومی گازها، T دمای کلویین و C_e غلظت تعادلی حل‌شونده برحسب (mg/L)، در محلول می‌باشد. بنابراین نمودار $\ln q_e$ در مقابل ε^2 یک خط خواهد بود، که از روی شیب خط مقدار k به دست می‌آید و عرض از مبدأ آن، ماکزیمم ظرفیت جذب، q_m می‌باشد.

^۱ Polanyi

۲-۶- مطالعات سینتیکی

در مطالعه حاضر، مدل‌های شبه درجه اول، شبه درجه دوم و مدل نفوذ درون‌ذره‌ای روی داده‌های تجربی حاصل از یون سرب (II) روی پوست گردو اصلاح شده بررسی شده است [۳۱].

۲-۶-۱- مدل شبه-درجه اول^۱

رابطه سرعت شبه-درجه اول که توسط لاگرگرین^۲ در سال ۱۸۹۸ ارائه شده است، به صورت زیر می‌باشد:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (۸-۲)$$

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - k_1 t \quad (۹-۲)$$

فرم خطی انتگرال گیری شده رابطه بالا به صورت زیر خواهد بود:

که در این معادلات، q_t و q_e (mg.g^{-1}) به ترتیب مقادیر یون‌های فلزی جذب‌شده در زمان تعادل و زمان t (دقیقه) هستند. k_1 (min^{-1}) ثابت سرعت شبه-درجه اول است. ثابت سرعت شبه-درجه اول جذب با رسم نمودار $\ln(q_e - q_t)$ بر حسب t به دست می‌آید [۳۲].

۲-۶-۲- مدل شبه-درجه دوم^۳

رابطه سرعت درجه دوم به صورت زیر بیان می‌شود:

^۱Pseudo-first-order

^۲Lagergrine

^۳Pseudo-second-order

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (10-2)$$

که در این معادلات، q_e و q_t ($mg.g^{-1}$) به ترتیب غلظت جذب شونده در زمان تعادل و در زمان t (دقیقه) می باشند. k_2 ثابت سرعت درجه دوم جذب ($g.mg^{-1}.min^{-1}$) می باشد [۳۲]. با انتگرال گیری رابطه بالا معادله ی (۱۱-۲) حاصل می شود:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \left(\frac{1}{q_e}\right) t \quad (11-2)$$

نمودار $\frac{t}{q_t}$ بر حسب t به صورت خط راست بیانگر پیروی از مدل سینتیکی شبه-درجه دوم می باشد. k_2 از عرض از مبدأ و q_e از شیب معادله ی خط ذکر شده به دست می آید. اگر فرایند جذب از مدل شبه درجه دوم باشد، مکانیسم جذب از نوع شیمیایی است [۳۲].

۲-۶-۳- مدل انتشار (نفوذ) درون ذره‌ای^۱ (مدل موریس و وبر)

چنانچه آزمایش جذب سطحی یک سیستم توده ای با سرعت بالایی همراه باشد امکان انتقال گونه جذب شونده از محلول به داخل منافذ توده جاذب وجود دارد که مرحله کنترل کننده سرعت است.

این احتمال از لحاظ رابطه گرافیکی بین مقدار جذب شده و ریشه دوم زمان مورد آزمایش قرار می گیرد. انتشار درون ذره‌ای معمولاً توسط معادله زیر بیان می شود:

$$q_t = k_{diff} t^{1/2} + C \quad (12-2)$$

مقدار k_{diff} ثابت سرعت انتشار درون ذره‌ای است که از شیب نمودار q_t بر حسب جذر زمان به دست می آید که واحد k_{diff} میلی گرم بر گرم بر ریشه دوم زمان است [۲۵]. اگر نمایش مقادیر q_t بر

¹ The intraparticle diffusion model

اساس $t^{1/2}$ باعث ایجاد منحنی و قسمتی غیرخطی شد ثابت سرعت k_{diff} به طور مستقیم از شیب خط دوم محاسبه می‌شود. بخش اول این منحنی نمایانگر جذب سطحی در آغاز واکنش و بخش دوم انتشار درون ذره‌ای در پایان واکنش است. اگر انتشار ذره‌ای تنها مرحله محدودکننده سرعت باشد لازم است نمایش منحنی q_t بر اساس $t^{1/2}$ دارای عرض از مبدأ برابر صفر بوده بگذرد [۳۳].

۲-۷- پارامترهای ترمودینامیکی جذب سطحی

برای توضیح اثر جذب می‌توان از پارامترهای ترمودینامیکی مانند تغییرات انرژی آزاد گیبس (ΔG)، تغییرات آنتالپی (ΔH) و تغییرات آنتروپی (ΔS) استفاده کرد، که طبق روابط (۲-۱۳) و (۲-۱۴) محاسبه می‌شوند:

$$\Delta G = -RT \ln K_{ad} \quad (2-13)$$

که در این رابطه K_{ad} ثابت تعادلی جذب سطحی، T دمای مطلق بر حسب (کلوین)، R ثابت عمومی گازها می‌باشد. ارتباط بین K_{ad} و پارامترهای ترمودینامیکی ΔH و ΔS توسط معادله وانت هوف بیان می‌شود:

$$\ln K_{ad} = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (2-14)$$

مقدار مثبت ΔH بیانگر طبیعت گرماگیر بودن فرایند جذب سطحی و مقدار منفی آن طبیعت گرمازا بودن فرایند را نشان می‌دهد. مقدار منفی ΔG بیانگر خودبخودی بودن فرایند جذب سطحی و مقدار مثبت ΔS افزایش بی‌نظمی را در رویارویی دو فاز جامد-محلول در طول فرایند جذب سطحی نشان می‌دهد [۳۴].

۲-۸- انواع جاذب

یک سری از مواد به طور گسترده‌ای در کنترل آلودگی آب به عنوان جاذب مورد استفاده قرار گرفته‌اند. بعضی از مهمترین آن‌ها سیلیکاژل، آلومینای فعال، زئولیت، کربن فعال و غیره می‌باشد.

۲-۸-۱-سیلیکاژل^۱

سیلیکاژل‌ها به سه دسته تقسیم می‌شوند: ژله‌های با چگالی معین، متوسط و پایین. سیلیکاژل‌ها با چگالی معین در یک محیط اسیدی متوسط تهیه می‌شوند و مساحت سطح بزرگی دارند. (به‌عنوان مثال ۷۴۰ متر مربع بر گرم). سیلیکاژل‌های با چگالی متوسط و پایین مساحت سطح کمتری را دارا می‌باشند. (به‌ترتیب ۳۰۰-۳۴۰ و ۱۰۰-۲۰۰ متر مربع بر گرم). سیلیکاژل‌های اصلاح‌شده برای حذف آلاینده‌های مختلف به‌طور گسترده مورد استفاده قرار می‌گیرند [۳۵].

۲-۸-۲-آلومینای فعال^۲

آلومینای فعال شامل یک سری از فرم‌های غیر تعادلی از اکسید آلومینیوم، Al_2O_3 می‌باشد. به‌طور کلی، هنگامی که پیش ماده آلومینای آبدار حرارت داده می‌شود، گروه‌های هیدروکسیل ساختار جامد و متخلخل آلومینای فعال را ترک می‌کنند. آلومینای فعال با مساحت سطح بین ۲۰۰-۳۰۰ متر مربع بر گرم برای حذف آب از مایع‌های آلی شامل بنزین، نفت، روغن، هیدروکربن‌های آروماتیک و بسیاری از هیدروکربن‌های کلردار مورد استفاده قرار می‌گیرند [۳۵].

۲-۸-۳-ژئولیت‌ها^۳

ژئولیت‌ها آلومینوسیلیکات‌هایی هستند که به‌طور طبیعی یافت می‌شوند و به‌صورت مصنوعی آماده می‌شوند. ۴۰ ژئولیت طبیعی و بیش از ۱۰۰ ژئولیت سنتزی وجود دارد. مواد بر پایه ژئولیت به شدت متنوع‌اند و کاربرد اصلی آن‌ها شامل رزین‌های تبادل یون (به‌عنوان مثال کاهنده‌های سختی آب)، کاربردهای کاتالیزوری در صنعت، فرایندهای جداسازی (به‌عنوان مثال غربال مولکول) و همچنین به‌عنوان جاذب برای حذف رنگ‌ها و فلزات، مورد استفاده قرار می‌گیرند [۳۵].

¹ Silica gel

² Activated Alumina

³ Zeolites

۲-۸-۴-کربن فعال^۱

کربن فعال ماده‌ای کریستالی و غیر گرافیتی است که به علت داشتن حفرات درونی زیاد به‌عنوان جاذب در صنایع مختلفی مانند نفت و گاز، تصفیه آب و پساب های صنعتی، صنایع دارویی و غذایی و غیره به کار می‌رود. کربن فعال به‌دلیل ویژگی‌هایی از قبیل مساحت سطح وسیع، واکنش سطح زیاد و اندازه منافذ مطلوب به‌عنوان جاذب عمل می‌کند. مساحت سطح هر گرم از کربن فعال بین ۵۰۰ تا ۱۴۰۰ متر مربع گزارش شده است. مساحت سطح داخلی کربن فعال به کانال‌ها و حفرات دسته‌بندی می‌شود که حفرات براساس اندازه آن‌ها دسته‌بندی می‌شوند. ساختمان حفره‌ها و توزیع اندازه آن‌ها تا حد زیادی به نوع ماده اولیه بستگی دارد. کربن فعال از نظر کمی براساس معیارهایی از قبیل مساحت سطح کل کربن، دانسیته کربن، توزیع اندازه ذرات و ظرفیت جذب دسته‌بندی می‌شوند که تمامی این فاکتورها بر سرعت جذب و ظرفیت جذب تاثیر می‌گذارند. کربن‌های فعال از مواد اولیه کربن‌دار مختلف به روش شیمیایی یا فیزیکی تهیه می‌شوند. بعضی از موادی که برای تولید کربن فعال استفاده می‌شوند عبارتند از: چوب، زغال، ضایعات گیاهی مانند پوست نارگیل، هسته میوه‌هایی نظیر هلو، گیلان، زیتون، زردآلو و پوست‌های سخت (بادام، پسته و گردو). کربن‌ها را با توجه به نحوه آرایش و قرار گرفتن بلورهای آن در کنار هم به‌صورت گرافیت و غیر گرافیت تعریف کرده‌اند. کربن‌های گرافیتی دارای بلورهایی با سه بعد یکسان هستند در صورتی که کربن‌های غیر گرافیتی فاقد چنین ساختاری هستند. محصولات مرحله کربونیزاسیون دارای ظرفیت جذب بسیار پایینی هستند که این ویژگی می‌تواند ناشی از کربونیزاسیون در دمای پایین و وجود ماده قیری مانده در منافذ باشد. کربن فعال به‌دلیل ویژگی‌های منحصر به فرد و همچنین قیمت پایین در مقایسه با جاذب‌های غیرآلی مانند زئولیت از اهمیت ویژه‌ای برخوردار می‌باشد. کربن‌های فعال شده به‌دلیل مساحت گسترده آن‌ها، ساختار منفذی، ظرفیت جذب بالا و قابلیت فعال‌سازی مجدد سطح، یک ماده منحصر به فرد

¹ Activated Carbon

می‌باشند. کاربرد مهم و قابل اهمیت آن‌ها در جداسازی بو، رنگ، مزه‌های غیر دلخواه از آب در عملیات خانگی و صنعتی، بازیافت حلال، تصفیه هوا به‌ویژه در رستوران‌ها، صنایع غذایی و شیمیایی می‌باشد. کربن فعال در مقایسه با کربن معمولی از مساحت سطح داخلی، تخلخل و قابلیت بیشتری برای جذب گازها و مایعات شیمیایی برخوردار است. همچنین فیلترهای کربن فعال خاصیت جذب مواد آلی و بعضی فلزات سنگین محلول در آب را دارند و رنگ، بو، کلر و ترکیبات کلر را از آب جذب می‌کنند. بستر کربن فعال محیط مناسبی برای تغذیه و بستر باکتری‌ها به وجود خواهد آورد، گندزدایی و تصفیه میکروبی از مراحل بعدی ضروری در تصفیه آب خواهد بود. بنابراین محققان در جستجوی جاذب‌های ارزان قیمت برای کنترل آلودگی آب هستند و تمام اوقات، کوشش‌ها به سمت توسعه دیگر جاذب‌های ارزان قیمت می‌باشد. جاذب‌های ارزان قیمت دیگر می‌توانند از مواد خام گوناگون گسترده‌ای تهیه شوند که فراوان و ارزانند، محتوی آلی (کربن) بالایی دارند، محتوی غیر آلی پایین دارند و می‌توانند به آسانی فعال شوند [۳۵،۳۶]. تهیه جاذب‌های ارزان قیمت از مواد زائد چندین مزیت دارد که مهمترین مزیت ساختار طبیعی و مقرون به صرفه بودن آن‌ها می‌باشد.

۲-۸-۵- رزین‌ها و پلیمرهای کربونیزه شده

رزین‌ها مانند فرمالدهید، فنول و رزین‌های تبادل یونی با خلل و فرج بزرگ مانند استایرن/دی وینیل بنزن قویا سولفونه شده می‌توانند پیرولیز شوند (تحت عمل تجزیه شیمیایی در اثر حرارت) تا جاذب‌های کربن‌دار تولید شوند که دارای تخلخل میکرو، مزو و ماکرو هستند. این جاذب‌ها دارای خاصیت آب‌گریزی بیشتری نسبت به کربن‌های فعال شده بلوری هستند و بنابراین یک کاربرد مهم آن، حذف ترکیبات آلی از آب می‌باشد. رزین‌های پلی آکریلیک استر برای تصفیه پساب‌های خمیر کاغذ و رزین‌های فنولیک برای رنگ‌زدایی و بوزدایی پساب به کار می‌رود. رزین‌ها گران‌تر از کربن فعال گرانولی هستند، بنابراین معمولاً استفاده از جاذب‌های رزینی برای بازیابی جریان‌ات فاضلابی که دارای چندین ماده آلاینده هستند، توجیه اقتصادی ندارد. این رزین‌ها درحالی که خطرات ناشی از

بازیابی گرمایی در کربن فعال گرانولی را ندارند می‌توانند با استفاده از محلول‌های آبی ساده و حلال‌ها نیز بازیابی شوند [۳۳].

۲-۸-۶- خاکستر^۱

خاکستر به‌عنوان باطله از نیروگاه‌های حرارتی به‌دست می‌آید که حاوی کربن، اکسیدهای سیلیسیم، آلومینیوم و آهن است. ویژگی‌های خاکستر تا حدود زیادی متغیر است و قابلیت جذب خاکستر با افزایش میزان کربن بالا می‌رود. سطح مخصوص خاکستر از ۱ تا ۶ متر مربع بر گرم تغییر می‌کند ولی مزیت خاکستر در این است که بعد از اینکه عمل جذب را انجام داد به راحتی به فاز جامد تبدیل می‌شود، زیرا خاکستر در هنگام حضور در آب، در اثر واکنش با آهک تشکیل هیدرات‌های سیمانی شده کلسیم-سیلیس را می‌دهد. لازم به ذکر است که خاکستر خود می‌تواند حاوی فلزات سنگین و همچنین مقدار اندکی عناصر رادیواکتیو باشد که در هنگام استفاده از آن بایستی به میزان این مواد در آن توجه شود [۳۷].

۲-۸-۷- پسماندهای کشاورزی به‌عنوان جاذب‌های ارزان قیمت

مواد کشاورزی خصوصاً آن‌هایی که حاوی سلولز می‌باشند پتانسیل جذب بالایی را برای آلاینده‌های مختلف دارند. ترکیبات اصلی مواد پسماند کشاورزی شامل همی‌سلولز، لیگنین لپیدها، پروتئین‌ها، قندهای ساده، آب، هیدروکربن‌ها و نشاسته می‌باشند. پسماندهای کشاورزی به‌دلیل ترکیب شیمیایی منحصر به فرد، طبیعت تجدید پذیر و هزینه پایین، انتخابی مناسب برای تصفیه آب و پساب می‌باشد. پسماندهای کشاورزی، منبع خوبی برای تولید کربن فعال می‌باشند و به‌دلیل محتوی کم خاکستر آن‌ها تبدیل پسماندهای کشاورزی به جاذب‌های ارزان قیمت، امیدی برای حل مشکلات محیط زیست و همچنین کاهش هزینه آماده‌سازی می‌باشند. این پسماندهای کشاورزی

¹ Ash

می‌توانند به شکل طبیعی‌شان یا بعد از یک سری اصلاح فیزیکی یا شیمیایی به صورت جاذب مورد استفاده قرار گیرند [۳۸].

پوست گردو را به‌عنوان زباله زراعی که به‌مقدار فراوانی وجود دارد، می‌توان برای حذف یون‌های فلزی از جمله سرب (II) در پساب محلول‌ها به کار برد. پوست گردو مانند سایر زباله‌های کشاورزی از ترکیباتی مانند سلولز و همی‌سلولز تشکیل شده که با گروه‌های هیدروکسیل تزیین شده‌اند [۳۹]. این گروه‌های هیدروکسیل دارای جفت الکترون هستند که می‌توانند به‌عنوان مرکز نوکلئوفیلی در حمله گروه‌های الکتروفیل استفاده شوند. به‌همین دلیل در این پروژه، ملدرا^۱م اسید^۱ برای واکنش با گروه‌های هیدروکسیل به‌منظور تشکیل یک استر کربوکسیلیک اسید استفاده شد. دلایل اصلی انتخاب این اسید این است که واکنش‌های آن اغلب دارای راندمان بالای ۸۰٪ است. همچنین این ترکیب غیر سمی و پایدار می‌باشد و به‌راحتی به‌عنوان واکنش‌دهنده وارد واکنش می‌شود. تاکنون گزارشی مبنی بر اصلاح پوست گردو با گروه‌های کربوکسیل گزارش نشده است و تاکنون فقط تفاله نیشکر به‌عنوان جاذب با گروه‌های کربوکسیلیک اصلاح شده است و برای حذف رنگ کریستال ویولت به‌کار برده شده است [۱۷]. لازم به ذکر است که درصد حذف فلزات سنگین به‌شدت وابسته به پارامترهای مختلف مانند pH اولیه، مقدار جاذب، غلظت اولیه، غلظت نمک، زمان تماس و دما می‌شود. مدل‌سازی و شبیه‌سازی یک فرآیند به‌دست آوردن اطلاعات در مورد چگونگی رفتار یک فرآیند بدون انجام آزمایش‌های عملی است. در این پایان‌نامه، روش رگرسیون خطی چندگانه و شبکه عصبی مصنوعی برای مدل‌سازی فرآیند جذب استفاده شده است. در کار حاضر تلاش شد که یک مدل مناسب برای پیش‌بینی درصد حذف یون سرب (II) ارائه گردد.

^۱ Meldrum's acid

۲-۹-مدل سازی^۱

اصطلاح کمومتریکس برای اولین بار توسط اسوانت ولد^۲ دانشمند جوان سوئدی که در زمینه شیمی فیزیک آلی فعالیت داشت، مطرح گردید. همکاری ولد با بروس آر. کووالسکی^۳ که در دانشگاه واشنگتن بر روی الگوشناسی در شیمی تجزیه مطالعه می‌کرد، منجر به تاسیس انجمن بین المللی کمومتریکس (ICS)^۴ در سال ۱۹۷۴ گردید. بنا به تعریف ICS، کمومتریکس عبارت است از کاربرد روش‌های ریاضی، آماری برای برقراری ارتباط بین سنجش‌های انجام شده روی یک سیستم یا فرایند شیمیایی به منظور درک بهتر اطلاعات شیمیایی است [۴۰].

در حال حاضر با توجه به رشد سریع تجهیزات مورد استفاده در شیمی و حجم بسیار زیاد داده‌ها و اطلاعات به منظور جمع‌آوری، پردازش و تفسیر اطلاعات و استخراج نتایج مفید از آن‌ها، نیاز به کامپیوتر امری اجتناب‌ناپذیر است. از طرف دیگر شیمیدانان، گاهی اوقات با مواردی سر و کار دارند که بسیار گران، سمی و خطرناک بوده و یا در مواردی به راحتی قابل دسترسی نیستند. در این موارد، می‌توان از روش‌های ریاضی و آمار به‌طور موثری جهت توصیف و توجیه نتایج آزمایش‌های مختلف استفاده نمود [۴۱] و می‌توان گفت که موارد فوق مهمترین دلایل افزایش کاربرد روش‌های کمومتریکس نزد شیمیدانان است.

۲-۹-۱-رگرسیون خطی چندگانه

رگرسیون به مفهوم ایجاد یک رابطه بین یک متغیر از یک طرف و یک یا چند متغیر از طرف دیگر می‌باشد. اگر تنها یک متغیر مستقل داشته باشیم، رگرسیون را ساده و در غیر این صورت، رگرسیون را چندگانه می‌گویند. در بسیاری از موارد نمی‌توان تغییرات یک متغیر را فقط به مقادیر یک

¹ Modeling

² Svante wold

³ Bruce R. Kowaski

⁴ International Chemometrics Society

متغیر دیگر مربوط کرد. به عبارت دیگر برای پیش‌بینی مقادیر یک متغیر، دانستن مقادیر دو یا چند متغیر دیگر لازم است در این حالت از روش‌های رگرسیون چندگانه استفاده می‌شود [۴۲].

ساده‌ترین و متداول‌ترین مدلی که برای ارتباط چند متغیر به کار می‌رود، مدل خطی چندگانه است. این مدل با رابطه خطی زیر تعریف می‌شود:

$$Y = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 \dots + \beta_p X_p \quad (15-2)$$

که در آن Y متغیر متغیر وابسته، X_i متغیر مستقل (توصیفگر) و β_i ضرایب رگرسیون نامیده می‌شوند. باید توجه کرد که مقدار ضریب متغیر مستقل در معادله، بیانی از میزان اهمیت آن متغیر در پیش‌بینی مقادیر متغیر وابسته است.

غالباً روش حداقل مربعات برای ساختن معادله خطی به کار می‌رود و مدلی که با این روش به دست می‌آید، دارای بهترین معادله برای مرتبط کردن متغیرهای مستقل و وابسته است، هرچند ممکن است همه مشاهدات تجربی بر روی این معادله واقع نشوند. ویژگی چنین خطی این است که مجموع مربعات انحراف عمودی نقاط مشاهده شده (Y_i) از این خط، همواره مفروض دیگر است.

در روش MLR چندین روش رگرسیون مختلف برای ساختن مدل وجود دارد که عبارت اند از:

۱- روش ورود اجباری^۱ ۲- انتخاب پسرو^۲ ۳- انتخاب پیشرو^۳ ۴- انتخاب مرحله‌ای

برای ساختن مدل از روش چهارم استفاده شد که به شرح زیر است:

۲-۹-۱-۱- انتخاب مرحله‌ای

این روش ترکیبی از روش‌های پیشرو و پسرو است. بدین صورت که نخستین متغیر مستقل به روش انتخاب پیشرو وارد مدل می‌گردد (یعنی متغیری که بیشترین همبستگی با متغیر وابسته داشته

¹ Enter

² Back ward selection

³ Forward selection

باشد). در قدم دوم کلیه مدل‌های ممکن با دو متغیر انتخاب می‌شود، به طوری که یکی از متغیرها همان X_1 و متغیر دیگر از سایر متغیرهای خارج از مدل باشد. مقدار R برای هر یک از مدل‌های دو متغیره محاسبه می‌شود و مدلی که دارای بزرگترین ضریب همبستگی است، انتخاب می‌شود. در این هنگام جهت بررسی معنادار بودن ضریب رگرسیون دو متغیر انتخاب شده، آزمون F انجام می‌شود و متغیری که ضریب رگرسیون آن از نظر آماری بی معنا باشد، از مدل حذف می‌شود. در صورت معنادار بودن هر دو ضریب، آن مدل دو متغیره انتخاب می‌شود. در قدم بعدی کلیه مدل‌های ممکن با سه متغیر انتخاب می‌شوند و کلیه مراحل قدم دوم تکرار می‌شود. در این روش با توجه به فرایندی که رخ می‌دهد، هیچ تضمینی وجود ندارد که متغیر وارد شده در مدل تا مدل نهایی باقی بماند [۴۲].

۲-۹-۲- مقدمه ای بر شبکه عصبی

شبکه عصبی یک برنامه نرم‌افزاری است که می‌تواند همانند مغز انسان عمل نماید. در واقع یک شبکه عصبی مصنوعی ایده‌ای است برای پردازش اطلاعات که از سیستم عصبی زیستی الهام گرفته شده و مانند مغز انسان به پردازش اطلاعات می‌پردازد.

این سیستم‌ها از تعداد زیادی عنصر پردازش به نام نرون^۱ تشکیل شده‌اند که برای حل یک مسئله به صورت هماهنگ با هم عمل می‌کنند. شبکه‌های عصبی مصنوعی نظیر مغز انسان‌ها، با مثال یاد می‌گیرند و با پردازش روی داده‌های تجربی، دانش یا قانون نهفته در ورای داده‌ها را به ساختار شبکه منتقل می‌کنند. به همین خاطر به این سیستم‌ها، هوشمند^۲ گفته می‌شود زیرا شبکه‌ها بر اساس محاسبات روی داده‌های عددی یا مثال‌ها، قوانین کلی را فرا می‌گیرند.

¹ Neuron

² Intelligent

پیشرفت عمده شبکه‌های عصبی از سال ۱۹۴۳ با فعالیت‌های وارن مک کلوت^۱ و والتر پیتز^۲ آغاز شد. آن‌ها نشان دادند که شبکه عصبی می‌تواند هر تابع حسابی یا منطقی را محاسبه کند [۴۳]. به دنبال آن دونالد هب^۳ مکانیسمی برای آموزش شبکه ارائه داد. اولین کاربرد عملی شبکه‌های مصنوعی در سال ۱۹۵۸ بود که در آن از شبکه‌ای که روزنبلات^۴ پیشنهاد داده بود، استفاده شد [۴۴]. روزنبلات یک شبکه چند لایه را ارائه کرد و توانایی آن را در انجام شناسایی الگو اثبات نمود. این موفقیت زود هنگام باعث پیدایش زمینه وسیعی در تحقیقات شبکه عصبی شد. تقریباً در همان زمان برنارد ویدرو^۵ الگوریتم آموزشی جدیدی ارائه داد که از لحاظ ساختار به شبکه روزنبلات شبیه بود. قاعده آموزش ویدروهاف امروزه نیز در شبکه‌های عصبی استفاده می‌شود. اما شبکه ویدروهاف و روزنبلات دارای محدودیت‌هایی بود که اولین بار توسط ماروین مینسکی^۶ مطرح شد. محققان تحت تاثیر نظریه مینسکی بر این عقیده بودند که تحقیق در مورد شبکه‌های عصبی پایان یافته است و از آنجایی که کامپیوترهای دیجیتال قوی در دسترس نبود، نزدیک به یک دهه تحقیق در مورد شبکه‌های عصبی معلق ماند. اما در سال ۱۹۸۶ با ظهور کامپیوترهایی با توان محاسباتی سریع، مجدد تحقیق در مورد شبکه‌های عصبی آغاز شد. در این سال الگوریتم آموزشی پس از انتشار توسط جیمز مک کلاند^۷ ارائه شد [۴۵] که نقطه عطفی در تحقیقات شبکه‌های عصبی به شمار می‌آید. از سال ۱۹۸۶ تاکنون محققان زیادی در مورد شبکه‌های عصبی تحقیق نموده‌اند که نتیجه آن صد ها مقاله در این زمینه است.

¹ Warren McCulloch

² Walter Pitts

³ Donald Hebb

⁴ Rosenblatt

⁵ Bervard Widro

⁶ Marvin Minsky

⁷ James McClelland

امروزه از شبکه‌های عصبی به‌عنوان یک ابزار کارآمد در زمینه‌های مختلف علمی از جمله صنایع

الکترونیک، پزشکی، اکتشاف نفت و گاز، رباتیک، شیمی و داروسازی استفاده می‌شود [۴۶].

۲-۲-۹-۲- ساختمان و عملکرد نرون طبیعی

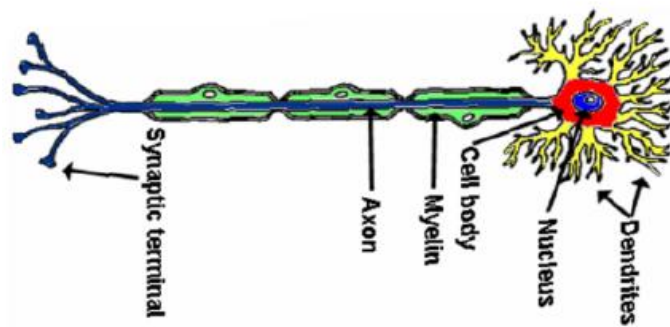
با بررسی‌های انجام شده روی مغز انسان مشخص شده است که مغز انسان از میلیاردها نرون عصبی منحصر به فرد تشکیل شده است. نرون اصلی‌ترین عنصر پردازش^۱ اطلاعات به شمار می‌آید که متشکل از دندریت^۲، بدنه سلول^۳ (شامل هسته و قسمت‌های حفاظتی دیگر) و اکسون^۴ می‌باشد. دندریت‌ها به‌عنوان مناطق دریافت سیگنال‌ها، شبکه‌هایی متشکل از فیبرهای سلولی هستند که دارای سطح نامنظم و شاخه‌های انشعابی بی‌شمار می‌باشند. به همین علت آن‌ها را شبکه‌های دریافتی "درخت گونه" می‌گویند. دندریت‌ها پس از دریافت اطلاعات به شکل سیگنال آن را به هسته سلول که در بدنه سلول قرار دارد، هدایت می‌کنند. بدنه سلول ضمن فراهم کردن انرژی لازم برای فعالیت نرون، بر روی سیگنال‌های دریافتی عملیات لازم را انجام داده که این عملیات شبیه یک عمل جمع ساده بر روی کل سیگنال‌ها و مقایسه با یک سطح آستانه می‌باشد. اکسون که بر خلاف دندریت‌ها از سطحی هموارتر و تعداد شاخه‌های کمتر ولی طول بیشتر برخوردار می‌باشد، سیگنال‌های الکتروشیمیایی دریافتی از بدنه سلول را توسط سیناپس‌ها که ارتباط‌دهنده نرون‌ها هستند، به نرون‌های دیگر منتقل می‌کند و بدین ترتیب فعالیت‌های مغزی انجام می‌شود [۴۷]. شکل (۱-۲) ساختار یک نرون زیستی را نشان می‌دهد.

¹ Processing Element

² Dendrite

³ Cell body(soma)

⁴ Axon

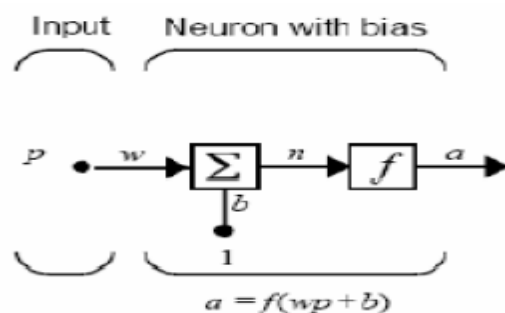


شکل (۱-۲): ساختار یک نرون زیستی [۴۷]

۲-۹-۲-۳- ساختمان و عملکرد نرون مصنوعی

با بحث مختصری که در مورد نرون‌های طبیعی انجام شد، برای ایجاد یک شبکه عصبی مصنوعی باید سیستمی طراحی شود که دارای تعدادی ورودی باشد و با توجه به اهمیت هر یک، آن‌ها را با یکدیگر جمع جبری کنند و توسط یک تابع موسوم به تابع انتقال^۱، آن‌ها را به نرون‌های دیگر ارسال نماید.

شکل (۲-۲) الگویی از یک نرون محاسباتی با توجه به نحوه عملکرد نرون طبیعی ارائه می‌دهد. با نگاهی به ساختار می‌توان ورودی‌ها را به دندریت، مجموعه جمع‌کننده و تابع محرک را به بدنه سلول، وزن‌ها^۲ را به شدت سیناپس‌ها و خروجی را به سیگنال گذرنده از اکسون تشبیه نمود [۴۶].



شکل (۲-۲): ساختمان یک نرون محاسباتی [۴۶]

¹ Transfer function

² Weight

در شکل فوق کمیت های p و α به ترتیب ورودی و خروجی نرون می باشد. میزان تاثیر ورودی p روی خروجی α به وسیله پارامتر وزن (w) تعیین می شود. ورودی دیگر یک مقدار ثابت b است که در جمله بایاس^۱ ضرب شده و سپس با wp جمع می شود. این حاصل جمع، ورودی خالص n برای تابع محرک f را تشکیل می دهد.

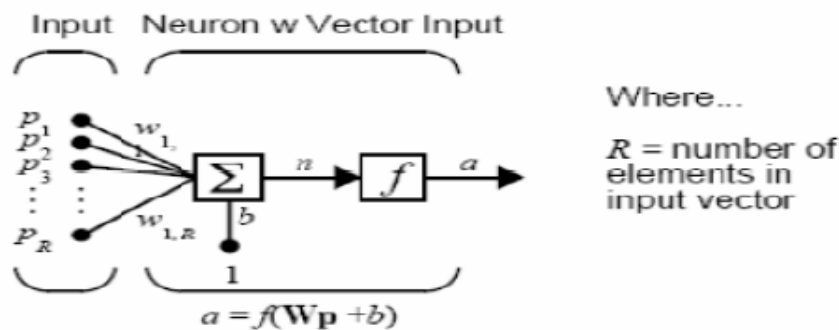
$$n = wp + b \quad (16-2)$$

سپس خروجی نرون به کمک معادله زیر به دست می آید:

$$a = f(wp + b) \quad (17-2)$$

و در حالتی که طبق شکل (۳-۲) ورودی نرون به صورت یک بردار باشد، خروجی نرون از طریق

روابط (۱۸-۲) و (۱۹-۲) به دست می آید [۴۷].



شکل (۳-۲): نرون با یک بردار ورودی [۴۷]

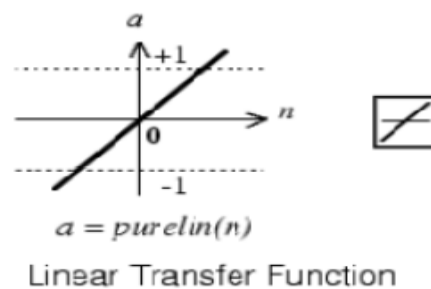
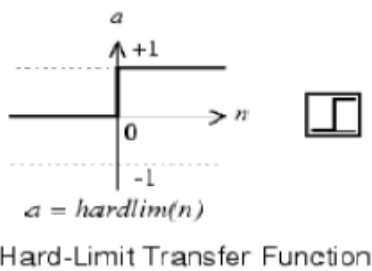
$$n = w_{1,1}p_1 + w_{1,2}p_2 + \dots + w_{1,R}p_R + b \quad (18-2)$$

$$a = f(w_{1,1}p_1 + w_{1,2}p_2 + \dots + w_{1,R}p_R + b) \quad (19-2)$$

یکی از اجزای اصلی شبکه های عصبی تابع انتقال مورد استفاده می باشد که بر حسب کاربرد، می تواند توابع متفاوتی باشد. در برخی کاربردها، پاسخ مسئله از نوع دودویی است یعنی مسئله به گونه ای است که خروجی شبکه باید چیزی مانند آری یا نه باشد، در چنین مواردی نمی توان صرفاً بر جمع جبری سیگنال های ورودی تکیه کرد، بلکه ویژگی های خواسته شده در تابع انتقال گنجانده

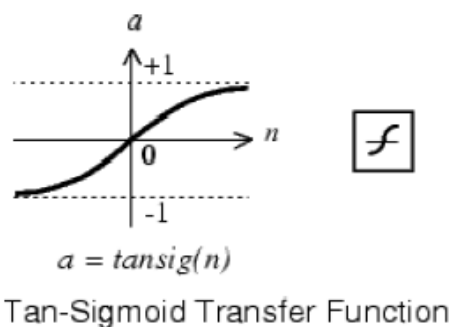
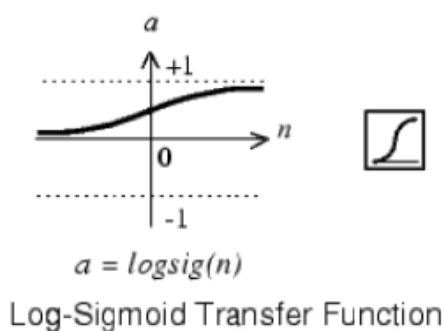
¹ Bias

می‌شود. مثلاً اگر قرار باشد خروجی تابع فقط یکی از مقادیر صفر یا یک باشد، از تابع آستانه‌ای حدی^۱ استفاده می‌شود. بر اساس شکل (۴-۲) الف در این تابع اگر آرگومان ورودی n (ورودی تابع انتقال) کوچکتر از صفر باشد، مقدار خروجی (α) این تابع صفر می‌شود و اگر آرگومان ورودی n بزرگتر یا مساوی صفر باشد، خروجی برابر یک می‌شود. از توابع انتقال مشتق‌پذیری که مخصوصاً در شبکه‌های عصبی پس‌انتشار به کار می‌رود توابع انتقال خطی، لگاریتم سیگموئیدی و تانژانت سیگموئیدی اشاره کرد. تابع انتقال خطی شکل (۴-۲) ب همان مقدار ورودی را به‌عنوان خروجی برمی‌گرداند ولی تابع لگاریتم سیگموئیدی ($\log \text{sig}$) مقادیر ورودی را در محدوده $-\infty$ تا $+\infty$ دریافت کرده و خروجی بین صفر و یک را تولید می‌کند و بر اساس شکل (۴-۲) د تابع تانژانت سیگموئیدی ($\tan \text{sig}$) خروجی بین -1 و 1 تولید می‌کند [۴۸].



الف

ب



ج

د

شکل (۴-۲): انواع توابع انتقال [۴۸]

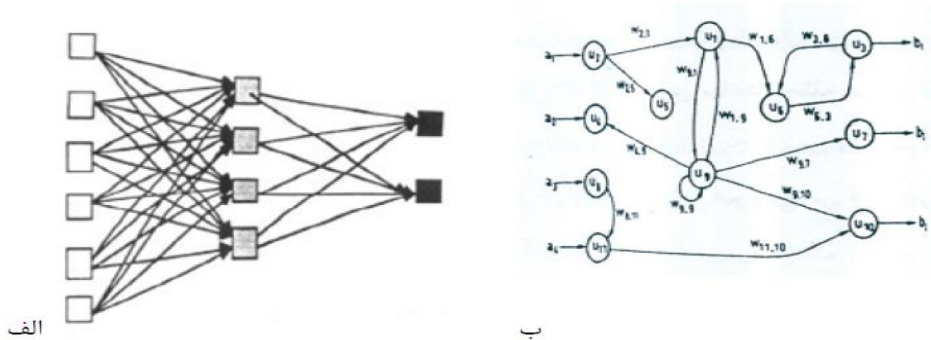
¹ Hard limit

۲-۹-۲-۴- انواع شبکه‌های عصبی از نظر برگشت پذیری

شبکه‌های پیشخور^۱

شبکه‌های برگشتی^۲

شبکه‌های پیشخور، شبکه‌هایی هستند که مسیر پاسخ در آن همواره رو به جلو پردازش می‌شود و به نرون‌های لایه قبل باز نمی‌گردد. در این نوع شبکه‌ها به سیگنال اجازه می‌دهد که در مسیر یکطرفه عبور کند یعنی از ورودی تا خروجی. بنابراین بازخوردی^۳ وجود ندارد بدین معنی که خروجی هر لایه تاثیری بر همان لایه و همچنین لایه‌های قبلی ندارد. شکل (۵-۲) الف نمونه‌ای از شبکه پیشخور را ارائه می‌دهد.



شکل (۵-۲): انواع شبکه‌های عصبی: الف: شبکه عصبی پیشخور ب: شبکه عصبی برگشتی [۴۶،۴۹]

ولی طبق شکل (۵-۲) ب در شبکه‌های برگشتی حداقل یک سیگنال برگشتی از یک نرون به همان نرون‌های دیگر همان لایه و یا نرون‌های لایه قبل وجود دارد. به عبارتی در این نوع شبکه‌ها بازخورد وجود دارد [۴۶،۴۹].

¹ Feed forward

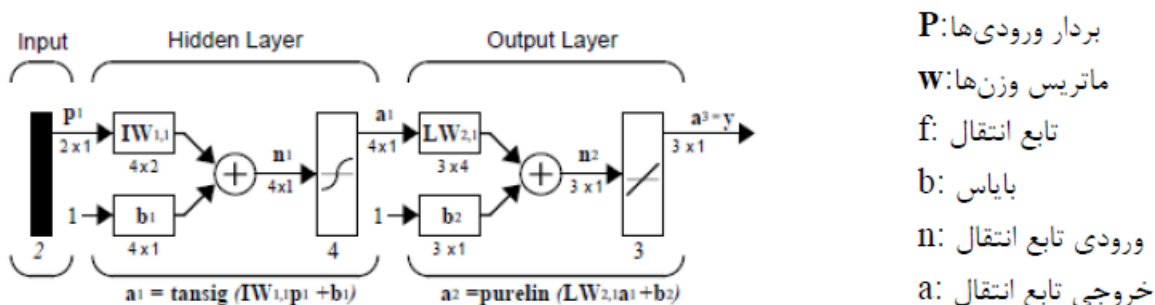
² Recurrent

³ Feedback

۲-۹-۵- معماری شبکه‌های پیشخور

در شبکه‌های پیشخور، نرون‌ها در چند لایه سازمان‌دهی می‌شوند. اولین و آخرین لایه به ترتیب لایه ورودی^۱ و لایه خروجی^۲ نام دارند، در حالی که لایه‌های بین این دو لایه، لایه‌های پنهان^۳ نامیده می‌شوند. در این نوع شبکه‌ها ابتدا اطلاعات ورودی از محیط خارج به نرون‌های لایه ورودی ارسال می‌شوند. در این لایه هیچ پردازشی بر روی ورودی‌ها صورت نمی‌گیرد و در واقع لایه ورودی نقش انتقال‌دهنده را بر عهده دارد. خروجی این نرون‌ها به لایه بعدی که همان لایه پنهان است، منتقل می‌شود. در نهایت خروجی شبکه از طریق نرون‌های لایه خروجی به محیط خارج ارسال می‌گردد.

طبق شکل (۲-۶)، شبکه‌های پیشخور اغلب از یک یا چند لایه مخفی از نرون‌های سیگموئیدی و از یک لایه پایانی خطی استفاده می‌کنند. شبکه چند لایه از نرون‌ها با یک تابع انتقال غیر خطی به شبکه اجازه می‌دهد که توانایی یادگیری رابطه خطی و غیر خطی را بین ورودی‌ها و خروجی‌ها داشته باشد. لایه خروجی خطی به شبکه این امکان را می‌دهد که خروجی در هر محدوده دلخواهی از $-\infty$ تا $+\infty$ باشد. البته اگر بخواهیم خروجی در دامنه محدودی قرار گیرد، می‌توان از توابع محدودسازی مانند تابع سیگموئیدی در لایه خروجی استفاده کرد [۴۸].



شکل (۲-۶): شبکه پیشخور [۴۸]

¹ Input layer

² Output layer

³ Hidden layer

۲-۹-۲-۶-مراحل آموزش در شبکه‌های پیشخور

به‌طور کلی مراحل که در فرایند آموزش دنبال می‌شوند، شامل ایجاد شبکه و تعیین مجموعه داده‌های آموزش، مقداردهی آغازین به وزن‌ها، آموزش شبکه و شبیه‌سازی^۱ پاسخ شبکه می‌باشد [۴۸].

۲-۹-۲-۱-ایجاد شبکه

اولین گام در فرایند آموزش با شبکه‌های پیشخور ایجاد شبکه است. در نرم‌افزار متلب تابع `newff` یک شبکه پیشخور ایجاد می‌کند. این شبکه حداقل به چهار پارامتر نیاز دارد تا خروجی شبکه را برگرداند. اولین پارامتر ماتریس بردار ورودی، دومین پارامتر مقادیر مطلوب خروجی‌ها، سومین پارامتر نوع تابع انتقال و آخرین پارامتر نوع تابع آموزش مورد استفاده می‌باشد.

۲-۹-۲-۶-مقداردهی آغازین به وزن‌ها

قبل از آموزش یک شبکه پیشخور، مقادیر وزن‌ها و بایاس‌ها باید تعیین گردد. تابع `newff` به‌صورت اتوماتیک به وزن‌ها مقدار می‌دهد ولی اگر بخواهیم که مقادیر وزن‌ها و بایاس‌ها بر اساس تابع مقداردهی اولیه^۲ که خود تعیین کرده‌ایم، به روز شود، از دستور `init` استفاده می‌کنیم.

۲-۹-۲-۶-آموزش شبکه

پس از مقداردهی به وزن‌ها و بایاس‌ها نوبت به آموزش شبکه می‌رسد. فرایند آموزش به یک سری مثال‌ها از رفتار مورد انتظار شبکه نیاز دارد که شامل ورودی شبکه و مقادیر هدف آن ورودی می‌باشد. در طول آموزش وزن‌ها و بایاس‌ها تنظیم می‌شوند تا تابع کارایی حداقل شود. تابع کارایی پیش فرض برای شبکه‌های پیشخور میانگین مربع خطا (MSE) می‌باشد.

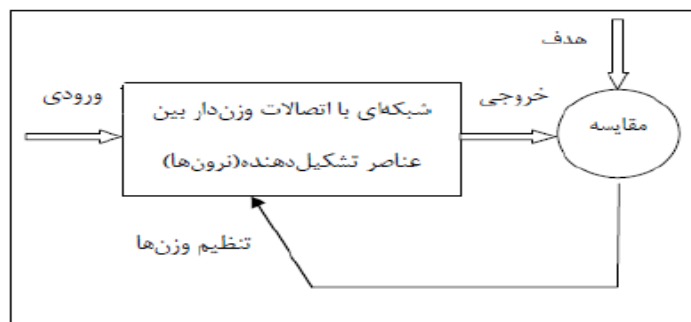
¹ Simulation

² Initiallization function

۲-۹-۲-۶-۴-روش‌های آموزش

برای آموزش شبکه‌های عصبی دو روش آموزش با ناظر^۱ و آموزش بدون ناظر^۲ مورد استفاده قرار می‌گیرند. در شیوه آموزش با ناظر، مجموعه‌ای از زوج داده‌ها که به داده‌های آموزش معروف هستند، در اختیار شبکه گذاشته می‌شود. هر داده آموزشی شامل ورودی و خروجی متناظر با آن ورودی می‌باشد. در این شیوه یادگیری، پس از اعمال ورودی‌ها به شبکه، خروجی شبکه با خروجی مطلوب مقایسه می‌گردد (شکل (۲-۷)) و پس از محاسبه خطای یادگیری، از آن برای اصلاح پارامترهای شبکه (وزن‌ها و بایاس‌ها) استفاده می‌گردد، به گونه‌ای که اگر دفعه بعد همین ورودی به شبکه اعمال گردد، خروجی شبکه به خروجی مطلوب نزدیکتر باشد [۴۸].

در حالی که در آموزش بدون ناظر، تنها سیگنالی که از محیط به شبکه اعمال می‌گردد، بردار ورودی شبکه است، بنابراین ناظری وجود نخواهد داشت تا خروجی مطلوب را برای آموزش به شبکه اعمال نماید. شبکه‌هایی را که از این نوع یادگیری بهره می‌برند، اصطلاحاً شبکه‌های خودسازمان‌ده^۳ می‌گویند [۴۹].



شکل (۲-۷): شیوه آموزش با ناظر [۴۹]

^۱ Supervised training

^۲ UnSupervised training

^۳ Self organized

۲-۹-۲-۷- آموزش شبکه‌های پیشخور با تکنیک پس‌انتشار^۱

پس‌انتشار خطا یک روش متداول آموزش با ناظر برای شبکه‌های پیشخور است یعنی برای به‌دست آوردن ارتباط بین متغیرهای ورودی و خروجی در یادگیری به الگوی آموزشی نیاز است. بنابراین همانطور که در شکل (۲-۸) مشاهده می‌شود، باید داده‌های آموزشی (زوج ورودی-هدف) به شبکه ارائه شود. دو روش مختلف برای ارائه الگوهای آموزشی و پیاده‌سازی الگوریتم وجود دارد:

۱- آموزش گام به گام^۲

۲- آموزش دسته‌ای^۳

در آموزش گام به گام وزن‌ها و بایاس‌ها بعد از اعمال هر ورودی به روز^۴ می‌شوند در حالی که در روش دسته‌ای پس از اعمال تمام ورودی‌ها (اعضای مجموعه آموزشی) عملیات به روز رسانی وزن‌ها انجام می‌شود. بدین‌صورت که شیب‌های محاسبه شده برای هر ورودی با هم جمع می‌شوند تا در نهایت وزن‌ها و بایاس‌ها از طریق آن به روز شود [۴۸].

به‌طور کلی آموزش به کمک تکنیک پس‌انتشار بر طبق مراحل زیر انجام می‌شود [۵۰]:

۱- انتشار ورودی‌ها از نرون‌های ورودی به سمت نرون‌های خروجی

۲- اختصاص ماتریس وزن‌های تصادفی به هر یک از اتصالات

۳- مقایسه خروجی‌های شبکه با مقادیر واقعی (مقادیر هدف) و محاسبه خطای شبکه

۴- پس‌انتشار خطا از نرون‌های خروجی به سمت نرون‌های ورودی و اصلاح وزن‌ها

۵- ارزیابی عملکرد شبکه با توجه به تابع کارایی تعیین شده

¹ Back propagation

² Incremental training

³ Batch training

⁴ Update

مراحل فوق تا زمانی تکرار می‌شود که به حداکثر تکرار^۱ مجاز رسیده باشد یا مقدار تابع

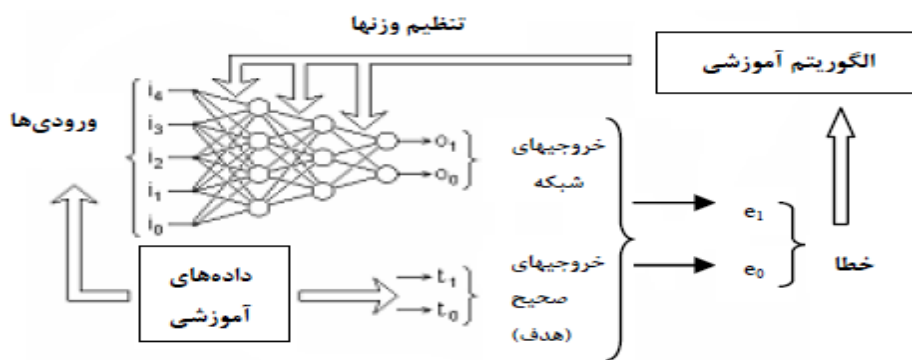
کارایی از مقداری که تعیین شده کمتر باشد.

به دلیل فرایندی که در طی این تکنیک رخ می‌دهد، این روش انتشار به عقب نامیده

می‌شود زیرا خطای خروجی برای اصلاح وزن‌ها به شبکه برگشت داده می‌شود و ابتدا وزن‌های

ارتباطی بین لایه خروجی و لایه پنهان و سپس وزن‌های ارتباطی بین لایه پنهان و لایه ورودی

اصلاح می‌گردند. شکل (۸-۲) نیز گویای این مطلب است.



شکل (۸-۲): نحوه عملکرد تکنیک پس انتشار در یک شبکه عصبی پیشخور [۵۳]

۲-۱۰-۲-۸- بهبود تعمیم^۲

یکی از مشکلات در آموزش شبکه‌های عصبی، بیش برآزش^۳ شبکه است. اگر شبکه بیش از حد

آموزش داده شود، شروع به خاطر سپردن داده‌ها می‌کند و از پیدا کردن ارتباط موجود در داده‌ها دور

می‌شود. به عبارتی در بیش برآزش، خطا بر روی مجموعه آموزش به مقدار قابل قبول می‌رسد ولی با

ارائه داده‌های جدید به عنوان ورودی، خطای شبکه بسیار بالا می‌باشد. در اصطلاح گفته می‌شود شبکه

تعمیم برای حالت‌های جدید را یاد نگرفته است. یک روش برای ارتقای عمومیت شبکه، به کارگیری

شبکه‌هایی بزرگ برای ایجاد یک انطباق مناسب است. اگر ما از شبکه کوچکی استفاده کنیم، این

^۱ Epoch

^۲ Improving generalization

^۳ Over fitting

شبکه توانایی لازم را برای انطباق داده‌ها نخواهد داشت و متاسفانه دانستن این مورد که از ابتدا، اندازه شبکه برای کاربرد خاص چه میزان می‌بایست بزرگ باشد، مشکل است. در جعبه ابزار متلب برای جلوگیری از بیش برآزش و ارتقای عمومیت روش‌های مختلفی از جمله توقف زودرس^۱، تنظیم^۲ وجود دارد [۵۱].

۲-۹-۳- ارزیابی مدل

برای اطمینان از اینکه مدل به‌دست آمده، مدل مناسبی است که توانایی پیشگویی نمونه‌های مختلفی از یک جمعیت را داراست، باید مدل را ارزیابی کرد. این ارزیابی از طریق شاخص‌های کمی است که به‌وسیله آن‌ها صحت نتایج ارائه شده توسط مدل مورد سنجش قرار می‌گیرند. برخی از این شاخص‌های کمی عبارتند از:

ضریب تعیین^۳: به‌عنوان یک شاخص برای بیان دقت خط رگرسیون برآورد شده، به کار می‌رود می‌رود و نشان دهنده نسبت تغییرات متغیر وابسته توضیح داده شده توسط متغیر مستقل است. به‌عنوان مثال R^2 برابر $0/9243$ نشان می‌دهد که $92/43$ درصد تغییرات در متغیر وابسته می‌تواند توسط متغیر مستقل توضیح داده شود. رابطه ریاضی مربوط به ضریب تعیین به‌صورت زیر است:

$$R^2 = \frac{SSR}{SST} = 1 - \frac{SSE}{SST} \quad (20-2)$$

که SSR^4 طبق رابطه (۲۱-۲) بیانگر مجموع مربعات انحراف مقادیر پیش‌بینی شده متغیر وابسته از میانگین مقادیر آن است.

$$SSR = \sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - \bar{y})^2 \quad (21-2)$$

¹ Early stoping

² Regularization

³ Determination coefficient

⁴ Sum Square Regression

SST^۱ طبق رابطه (۲۲-۲) نشانگر مجموع مربعات انحراف مقادیر واقعی متغیر وابسته از میانگین مقادیر آن است.

$$SST = \sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2 \quad (22-2)$$

SSE^۲ نیز مبین مجموع مربعات انحراف مقادیر واقعی متغیر وابسته از مقادیر پیش‌بینی شده برای آن است.

$$SSE = \sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2 \quad (23-2)$$

بنابراین با توجه به روابط فوق می‌توان نوشت:

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2}{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2} \quad (24-2)$$

طبق رابطه (۲۴-۲) اگر تمام مشاهدات بر روی خط برازش شده قرار گرفته باشند، یعنی به ازای تمام نقاط $y_i = \hat{y}_i$ باشد، مقدار R^2 برابر یک می‌شود و هرگونه انحرافی از این حالت باعث می‌شود که مقدار R^2 از یک کوچکتر شود.

میانگین قدر مطلق خطاها^۳ (MAE)

$$MAE = \frac{\sum_{i=1}^n |y_i - \hat{y}_i|}{n} \quad (24-2)$$

میانگین مربع خطاها^۴ (MSE)

$$MSE = \frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2}{n} \quad (25-2)$$

^۱ Sum Square Total

^۲ Sum Square Error

^۳ Mean Absolute Error

^۴ Mean Square Error

۲-۱۰- نرم افزار های مورد استفاده

دانش کمومتریکس بسته های نرم افزاری متنوعی را برای انجام تمام مراحل مدل سازی به کار گرفته است که در ادامه به اختصار بسته های نرم افزاری استفاده شده در این تحقیق معرفی می شوند.

۲-۱۰-۱- نرم افزار MATLAB

نرم افزار MATLAB [۵۲] یکی از جامع ترین و کارآمدترین نرم افزارهای علمی و محاسباتی است که طی چند سال گذشته تهیه و به بازار عرضه شد و در سال های اخیر با تدوین نسخه های جدیدتر و کامل تر روز به روز بر غنای آن افزوده می شود.

MATLAB^۱ به معنای آزمایشگاه ماتریس است. ورودی ها اساساً به صورت ماتریس در نظر گرفته می شوند و هیچ نیازی به مشخص کردن ابعاد ماتریسی نمی باشد. در MATLAB حتی اعداد اسکالر، ماتریس های (X) به حساب می آیند و بردارها، حالت خاصی از ماتریس های سطری با ستونی در نظر گرفته می شوند. از جمله کاربردهای جالب آن که مورد توجه شیمیدان ها قرار گرفته است شبکه های عصبی مصنوعی است که در این پژوهش از آن استفاده شده است. اطلاعات شیمیایی به عنوان ورودی و به صورت یک ماتریس به نرم افزار داده می شود. در محیط این برنامه با استفاده از آرایه ها و فرامین موجود امکان مدل سازی غیرخطی فعالیت بیولوژیکی با ساختار ترکیبات فراهم می گردد.

۲-۱۰-۲- بسته نرم افزاری SPSS^۲

SPSS [۵۳] که نخستین نسخه آن در سال ۱۹۷۰ توسط جمعی از فارغ التحصیلان دانشگاه استانفورد آمریکا ارائه شده، امکان تجزیه و تحلیل آماری داده ها را فراهم می آورد. برخی از قابلیت های این بسته نرم افزاری عبارتند از:

^۱ Matrix Laboratory

^۲ Stasistical Package for the Social Science

۱- تعیین تعداد فراوانی‌های هر یک از گروه‌ها در یک متغیر

۲- محاسبه میانگین ساده برای داده‌ها

۳- نمایش اطلاعات به صورت متنوع در قالب نمودار و جدول

۴- انجام رگرسیون تک متغیره و چند متغیره

۲-۱۱-اهداف پروژه حاضر

با توجه به توضیحاتی که در بخش‌های قبل ذکر گردید، ورود فلزات سنگین به آب‌ها مشکلات فراوانی را به دنبال دارد. بنابراین حذف این آلاینده از آب‌های سطحی و پساب‌ها با یک روش مناسب ضروری می‌باشد. لذا در پروژه حاضر هدف مطالعه، حذف سرب طی فرایند جذب سطحی، از پوست گردو^۱ (WNS) و همچنین ارائه یک مدل مناسب برای پیش‌بینی درصد حذف یون سرب(II) از محلول‌های آبی می‌باشد.

^۱ Walnut Shell

فصل سوم

بخش تجربی

با توجه به اینکه ارائه روشی آسان و مقرون به صرفه برای حذف فلزات سنگین از جمله سرب از پساب صنایع امری مهم است، در این پروژه از پوست گردو اصلاح شده به عنوان جاذب طبیعی، برای فرآیند جذب سطحی سرب استفاده شده است و کارایی پوست گردو عامل دار شده با گروه‌های کربوکسیلیک برای جذب یون‌های Pb^{2+} از محلولهای آبی و مدل‌سازی فرآیند جذب با استفاده از شبکه عصبی مصنوعی و رگرسیون خطی چندگانه بررسی شد.

۳-۱- مواد شیمیایی مورد نیاز

مواد مورد استفاده در این پروژه دارای خلوص تجزیه‌ای بوده که این مواد به همراه فرمول شیمیایی و نام شرکت سازنده آن‌ها در جدول (۳-۱) آورده شده است.

جدول (۳-۱): فهرست مواد شیمیایی مورد استفاده

فرمول	شرکت سازنده	ماده
$Pb(NO_3)_2$	مرک ^۱	سرب (II) نیترات
NaOH	مرک	سدیم هیدروکسید
HCl	مرک	هیدروکلریک اسید
HNO ₃	مرک	نیتریک اسید
C_3H_6O	مرک	استون
$C_6H_8O_4$	مرک	ملدرام اسید ^۲
$Na_2-C_{10}H_{14}N_2O_9 \cdot 2H_2O$	مرک	اتیلن دی آمین تترا استیک اسید-نمک دی سدیم ۲ آبه
$NaC_{12}H_{25}SO_4$	مرک	سدیم دودسیل سولفات ^۳
C_2H_5OH	مرک	اتانول
C_7H_8	مرک	تولون

¹ Merck

² Meldrum's acid

³ Sodium Dodecyl Sulfate(SDS)

۳-۲-تهیه محلول‌های مورد استفاده

محلول مادر سرب(II) نیترات با غلظت ۱۰۰۰ میلی‌گرم بر لیتر از حل کردن ۰/۴۰ گرم سرب(II) نیترات در بالن حجمی ۲۵۰/۰ میلی‌لیتری و رقیق کردن آن با آب مقطر تا خط نشانه تهیه شد.

محلول سدیم هیدروکسید با غلظت ۰/۵۰ مولار، از انحلال ۲/۰ گرم سدیم هیدروکسید در بالن حجمی ۱۰۰/۰ میلی‌لیتری و رقیق کردن آن با آب مقطر تا خط نشانه تهیه شد.

محلول سدیم هیدروکسید با غلظت ۰/۱۰ مولار، از انحلال ۰/۴۰ گرم سدیم هیدروکسید در بالن حجمی ۱۰۰/۰ میلی‌لیتری و رقیق کردن آن با آب مقطر تا خط نشانه تهیه شد. محلول‌های رقیق‌تر سدیم هیدروکسید، از این محلول و با رقیق کردن مرحله‌ای به‌دست آمدند.

محلول ۱/۰ مولار هیدروکلریک‌اسید از رقیق کردن ۴/۰ میلی‌لیتر از هیدروکلریک‌اسید غلیظ ($d=1/19\text{g/ml}$ و $\%37$ وزنی-وزنی) در یک بالن حجمی ۵۰/۰ میلی‌لیتری تهیه شد. محلول‌های رقیق‌تر، با رقیق کردن مرحله‌ای این محلول به‌دست آمدند.

۳-۳-دستگاه‌ها و وسایل مورد استفاده

از دستگاه اسپکتروفتومتر جذب اتمی شیمادزو مدل AA-670 مجهز به شعله هوا-استیلن با سرمشعل به طول ۱۰ سانتی‌متر و لامپ کاتدی توخالی سرب در طول موج ۲۸۳/۳ نانومتر برای اندازه‌گیری جذب محلول‌های حاوی سرب استفاده شد.

جهت اندازه‌گیری و تنظیم pH، از یک دستگاه pH-متر دیجیتالی ساخت شرکت متراهم^۱ مدل ۷۴۴ با دقت ۰/۰۱۰ واحد pH مجهز به الکتروود ترکیبی شیشه-کالومل (۳/۰ مولار پتاسیم کلرید) استفاده شد. از دستگاه سانتریفیوژ ساخت شرکت بنیامین طب جهت جداسازی جاذب از محلول

^۱ Metrohm

استفاده گردید. از ترازوی دیجیتالی سارتریوس^۱ مدل A200S با دقت ۰/۱۰ میلی گرم برای توزین نمونه‌ها استفاده شد. از همزن مغناطیسی هایدولف^۲ مدل MR Hei-Standard جهت همزدن محلول‌ها و همچنین برای تنظیم و تثبیت دما استفاده شد. برای بررسی مورفولوژی سطح جاذب از دستگاه SEM^۳ مدل VEGA/TESCAN-LMU و از دستگاه FT-IR مدل WQF-520 شرکت شیمادزو^۴ به منظور ثبت طیف FT-IR از جاذب‌ها استفاده گردید. از دستگاه Elementar model vario EL III جهت تعیین مقدار کربن، اکسیژن و هیدروژن جاذب اصلاح شده استفاده شد. برای پودر کردن پوست گردو، از دستگاه آسیاب گلوله‌ای ماهواره‌ای مدل NARYA-MPM-2*250 H استفاده شد.

از دستگاه آن ممرت^۵ مدل Beschickung-loading برای خشک کردن جاذب استفاده شد.

۳-۴- تهیه جاذب، فعال سازی و اصلاح آن

برای تهیه جاذب، ابتدا پوست گردو خشک را تمیز، خرد و سپس با دستگاه آسیاب گلوله‌ای ماهواره‌ای آسیاب شد. پودر جمع آوری شده چند بار با آب مقطر تا زمان بی رنگ شدن محلول شسته شد و سپس در دمای اتاق خشک گردید. سپس ۱۰۰ گرم از پوست گردو خشک شده با ۵۰ میلی لیتر محلول سدیم هیدروکسید ۰/۵۰ مولار درون یک بشر در دمای اتاق به مدت یک روز همزده شد تا سطح آن فعال شود.

به منظور اصلاح پوست گردو، ۱/۰ گرم پوست گردو فعال شده با سدیم هیدروکسید با ۲/۰ گرم ملدram اسید (به نسبت ۱ به ۲ وزنی-وزنی) به یک بالن ته گرد منتقل و به آن ۳۰ میلی لیتر تولوئن افزوده شد و به مدت ۶ ساعت رفلکس انجام شد. پس از سرد کردن مخلوط واکنش و صاف کردن،

¹Sartorius

² Heidolph

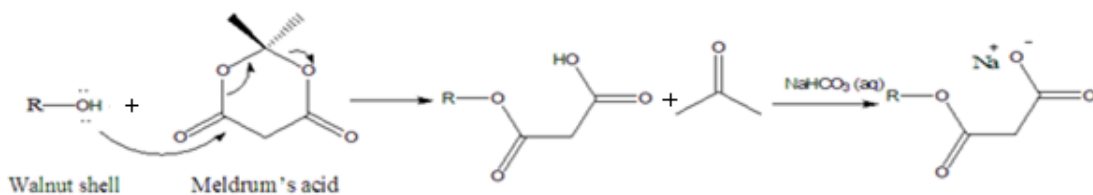
³ Scanning Electron Microscope(SEM)

⁴ Shimadzu

⁵ Memmert

چندین بار جاذب به منظور خارج کردن ملدرام اسید و خنثی شدن جاذب، با اتانول و آب مقطر شسته و در آون با دمای

۱۰۰° C خشک گردید. پس از خشک شدن، جاذب با محلول سدیم بی کربنات ۰/۱۰ مولار به مدت ۴۰ دقیقه روی همزن همزده شد و سپس چندین بار با آب مقطر شسته و در آون با دمای ۱۰۰° C خشک گردید [۵۴]. مکانیسم پیشنهادی به صورت زیر است:



شکل (۳-۱): مکانیسم واکنش اصلاح کردن پوست گردو با ملدرام اسید [۵۴]

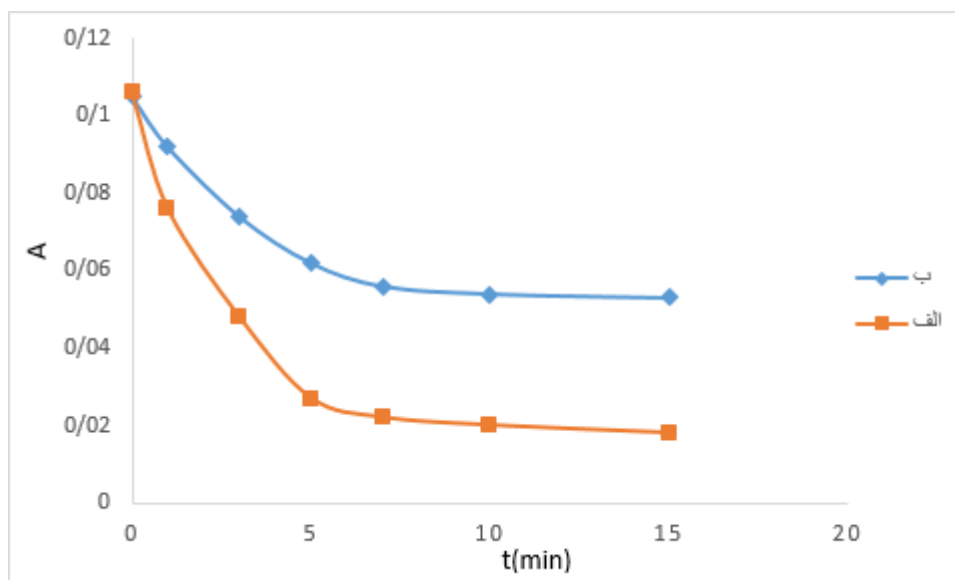
۳-۵- بررسی کارایی جاذب پوست گردو جهت جذب سطحی سرب

۳-۵-۱- بررسی تاثیر ملدرام اسید بر فعال سازی جاذب

به منظور بررسی تاثیر اصلاح جاذب با ملدرام اسید بر میزان جذب سطحی یون سرب (II)، با استفاده از جاذب اصلاح نشده با ملدرام اسید و جاذب اصلاح شده با ملدرام اسید با استفاده از روش های جذب اتمی اندازه گیری شد. ابتدا میزان حذف سرب به وسیله جاذب اصلاح نشده به صورت زیر بررسی گردید:

ابتدا ۵۰ میلی لیتر از محلول سرب با غلظت ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر با pH=۵/۰ تهیه و به یک بشر ۱۰۰ میلی لیتری منتقل شد. سپس دمای آن در ۲۵ درجه سانتیگراد تنظیم شد. به منظور ثبت جذب اولیه سرب، یک میلی لیتر از محلول ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر به بالن ۱۰/۰ میلی لیتری منتقل و با آب مقطر به حجم رسانده شد. بعد از تثبیت دما، ۲۰ میلی گرم جاذب فعال شده با سدیم هیدروکسید به دقت توزین و به محلول داخل بشر اضافه گردید و محلول روی همزن مغناطیسی قرار داده شد. به منظور بررسی میزان کاهش جذب سرب، در فواصل زمانی معینی، حدود ۲/۰ میلی لیتر از محلول به

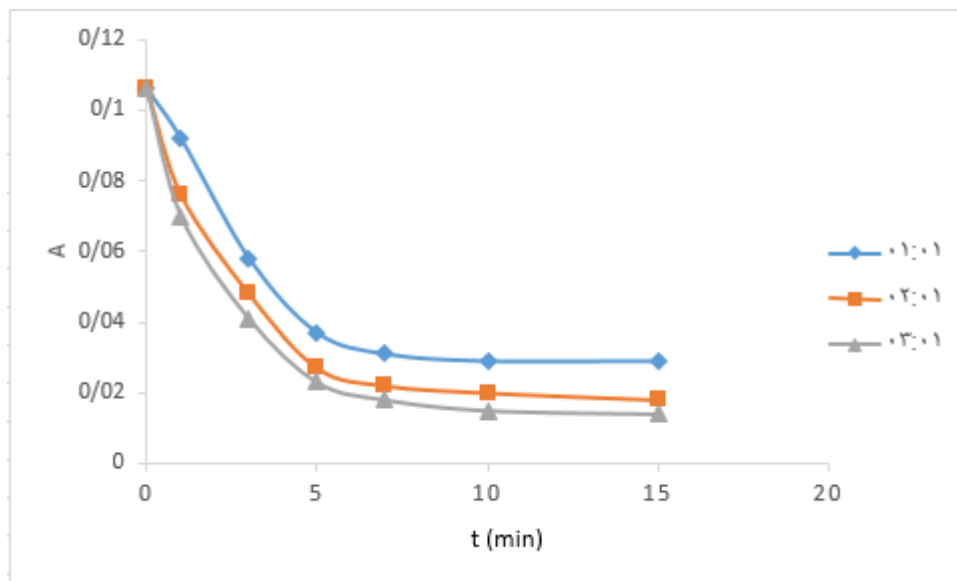
لوله سانتریفیوژ منتقل گردید. بعد از سانتریفیوژ و ته نشین شدن جاذب، ۱/۰ میلی لیتر از محلول توسط پیپت حبابدار به بالن ۵/۰ میلی لیتری منتقل گردید و بعد از به حجم رساندن، جذب آن به وسیله دستگاه جذب اتمی شعله‌ای اندازه گیری شد. باقی مانده محلول داخل لوله سانتریفیوژ به همراه جاذب به محلول داخل بشر بازگردانده شد. همین کار تا زمان ۱۵ دقیقه از فرایند جذب سرب ادامه یافت و جذب‌ها اندازه گیری شدند. نتایج در شکل (۲-۳) نشان داده شده است. سپس میزان حذف سرب به وسیله جاذب اصلاح شده با ملدرام اسید مانند جاذب اصلاح نشده بررسی گردید با این تفاوت که به جای ۲۰ میلی گرم جاذب فعال شده با سدیم هیدروکسید، ۲۰ میلی گرم جاذب اصلاح شده با ملدرام اسید به کار برده شد. در هنگام خواندن جذب محلول در حضور جاذب، فاکتور رقیق سازی در مقادیر جذب خوانده شده طی زمان‌های مختلف لحاظ گردید. نتایج در شکل (۲-۳) و نیز جدول (۱- پیوست) آورده شده است. این شکل نشان می‌دهد که میزان کاهش جذب (میزان حذف سرب) در حضور جاذب اصلاح شده با ملدرام اسید بیشتر از جاذب فعال شده با سدیم هیدروکسید می‌باشد. به عبارت دیگر اصلاح سطح پوست گردو با ملدرام اسید، باعث افزایش کارایی جاذب در جذب سطحی یون‌های سرب (II) شده است.



شکل (۳-۲): تغییرات جذب سرب با زمان الف : توسط جاذب اصلاح شده با ملدراماسید . شرایط : ۲۰ میلی گرم جاذب اصلاح شده با نسبت ۲:۱ پوست گردو فعال شده با سدیم هیدروکسید به ملدراماسید، ۵۰ میلی لیتر محلول سرب با غلظت ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر، $pH=5/0$ ، دما $25^{\circ}C$. شکل ب : توسط جاذب اصلاح نشده . شرایط : ۲۰ میلی گرم جاذب، ۵۰ میلی لیتر محلول سرب با غلظت ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر، $pH=5/0$ ، دما $25^{\circ}C$.

۳-۵-۲- بررسی تاثیر میزان ملدراماسید بر کارایی جاذب

به منظور بررسی تاثیر میزان ملدراماسید استفاده شده در اصلاح جاذب بر کارایی جاذب، ابتدا جاذب های فعال شده با ملدراماسید با نسبت های ۱:۱، ۲:۱ و ۳:۱ پودر پوست گردو فعال شده با سدیم هیدروکسید به ملدراماسید، طبق روش گزارش شده در بخش ۳-۴، تهیه شدند. سپس با استفاده از جاذب های تهیه شده و مطابق روش ذکر شده در بخش (۳-۵) در فاصله زمانی ۱۵ دقیقه، جذب سرب اندازه گیری و ثبت گردید (شکل ۳-۳) (جدول ۲-پیوست). این شکل نشان می دهد که با افزایش نسبت ملدراماسید به پوست گردو فعال شده با سدیم هیدروکسید، میزان حذف یون سرب (II) افزایش می یابد. با توجه به اینکه در نسبت های ۲:۱ و ۳:۱، نتایج تفاوت زیادی با هم ندارند، در مطالعات بعدی جاذب اصلاح شده با ملدراماسید با نسبت ۲:۱ تهیه و به کار برده شد [۵۵].



شکل (۳-۳): تاثیر میزان ملدram اسید در تهیه جاذب اصلاح شده . شرایط : ۲۰ میلی گرم جاذب، ۵۰ میلی لیتر محلول سرب با غلظت ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر، pH=۵/۰، دما ۲۵ °C .

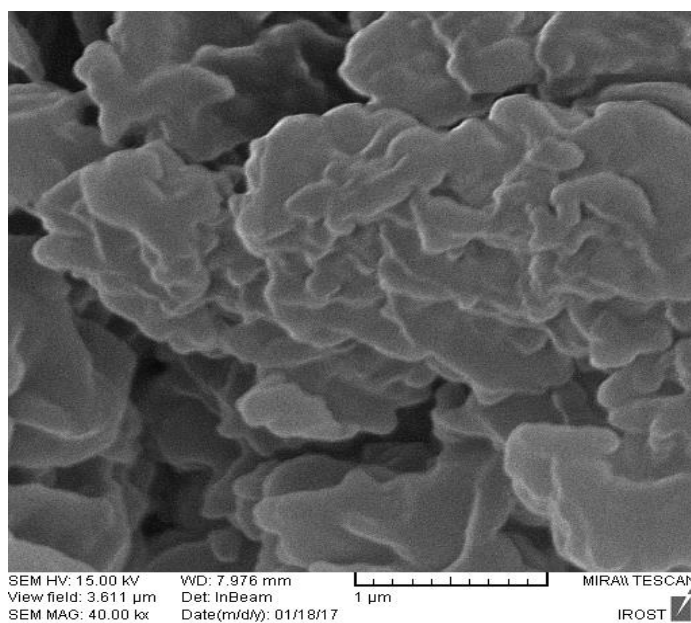
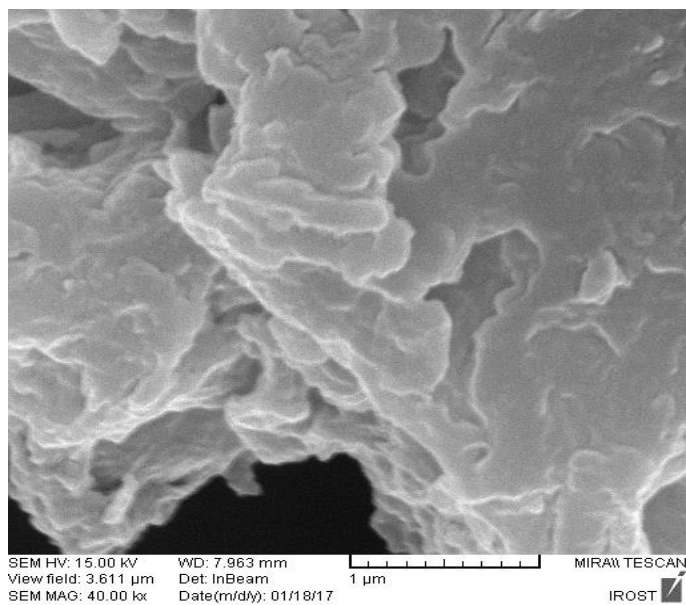
۳-۶-۳- مشخصه یابی جاذب

۳-۶-۱- آنالیز SEM

به منظور بررسی تغییرات در ساختار سطح جاذب تهیه شده آنالیز SEM مورد استفاده قرار گرفت. تصاویر SEM از پوست گردو فعال شده با سدیم هیدروکسید (WNS)^۱ و پوست گردو اصلاح شده با ملدram اسید (MWS)^۲ ثبت گردید که در شکل های (۳-۴) نشان داده شده است. از مقایسه تصاویر SEM پوست گردو فعال شده با سدیم هیدروکسید و پوست گردو اصلاح شده با ملدram اسید، می توان نتیجه گرفت پوست گردو اصلاح شده تغییری بر روی خواص فیزیکی جاذب نداشته است.

^۱ Walnut Shell

^۲ Modified Walnut Shell

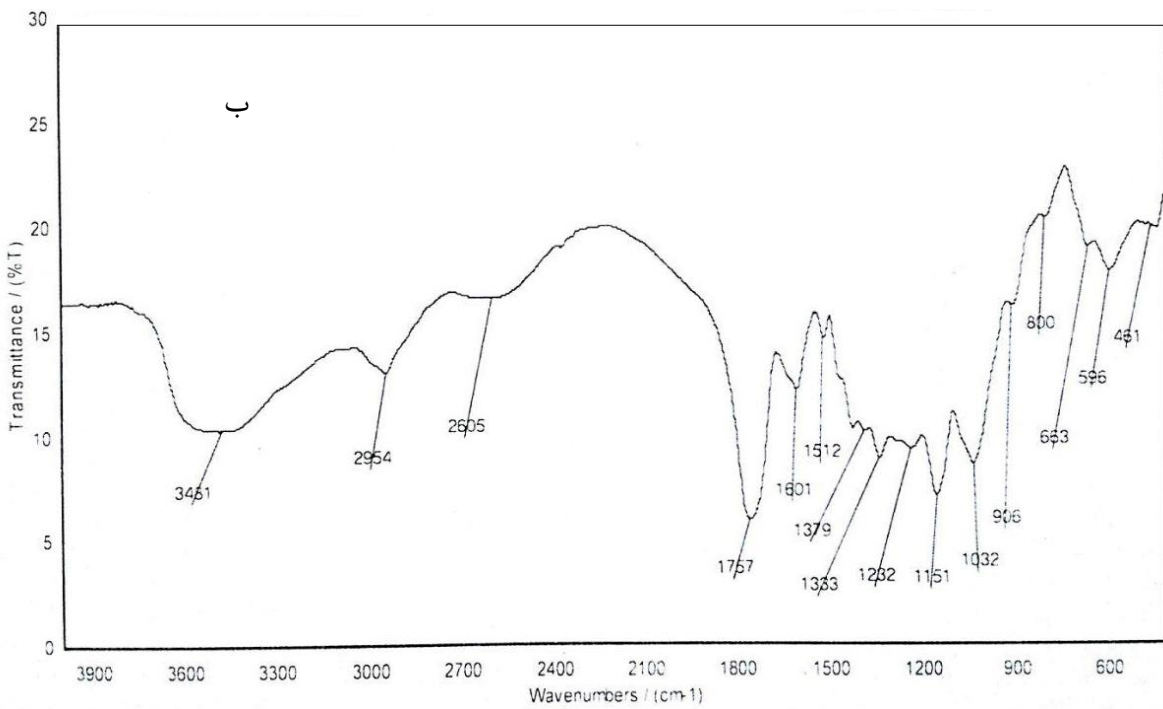
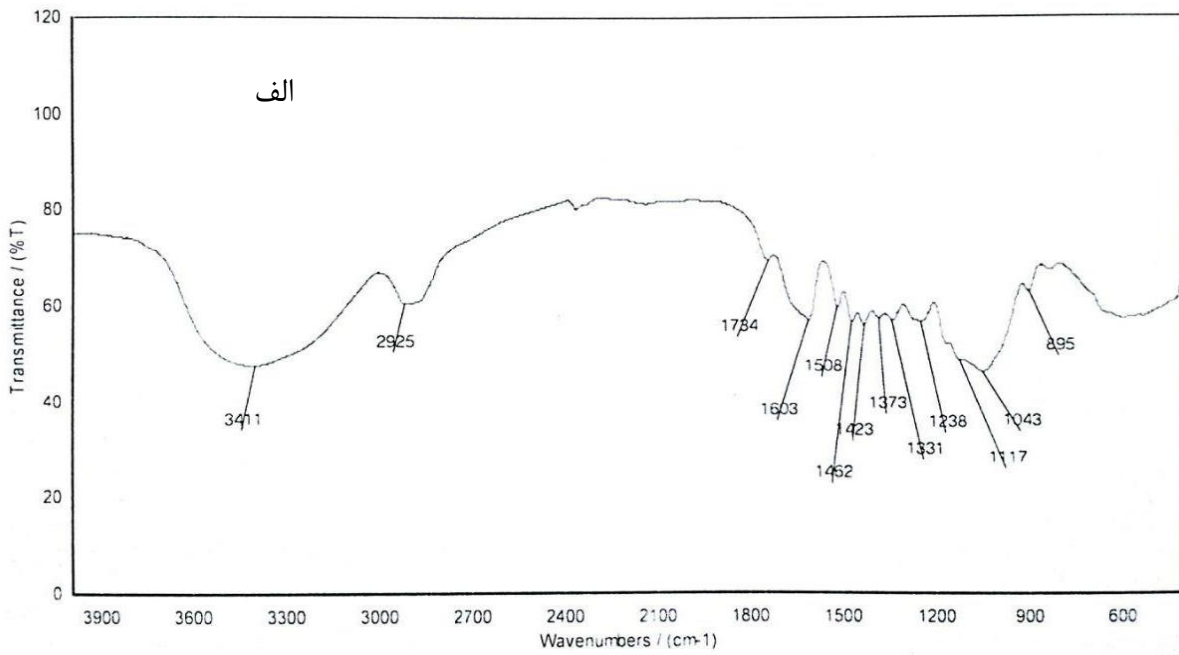


شکل (۳-۴) الف: تصویر SEM از پوست گردو فعال شده با سدیم هیدروکسید ب: تصویر SEM از پوست گردو اصلاح شده با ملدram اسید

۳-۶-۲- آنالیز FT-IR

به منظور تایید اصلاح سطح جاذب با ملدram اسید، از تکنیک FT-IR استفاده شد. برای گرفتن طیف، قرص KBr جاذب فعال شده با سدیم هیدروکسید و جاذب اصلاح شده با ملدram اسید تهیه گردید و طیف هر نمونه در محدوده ۴۰۰ تا ۴۰۰۰ cm^{-1} ثبت شد که در شکل (۳-۵) نشان داده شده است.

در شکل (۳-۵) الف، ارتعاش کششی در ناحیه ۳۵۰۰ تا ۳۰۰۰ cm^{-1} مربوط به گروه‌های O-H در سطح جاذب می‌باشد [۵۵]. پیک شناسایی شده در ناحیه ۲۹۲۵ cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی متیل است [۵۵]. طبق شکل (۳-۵) ب مربوط به جاذب اصلاح شده با ملدram اسید، پیک مربوط به O-H از حدود ۳۴۱۰ cm^{-1} به حدود ۳۴۸۰ cm^{-1} جابه‌جا شده است [۵۶]. علت آن واکنش گروه‌های O-H با ملدram اسید است و در نتیجه کاهش O-H آزاد در سطح جاذب است. پیک ظاهر شده در ناحیه ۲۹۵۴ cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی متیلن است [۵۵]. پیک شناسایی شده در ناحیه ۱۷۵۷ cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی گروه عاملی C=O در استر است [۵۶]. همچنین در شکل ب پیک در ۱۱۵۱ cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی C-O در استر می‌باشد [۵۶]. نتایج نشان می‌دهد که گروه‌های کربوکسیلیک با موفقیت در WNS جای گرفتند.



شکل (۳-۵): الف: طیف FT-IR مربوط به پوست گردو فعال شده با سدیم هیدروکسید ب: طیف FT-IR مربوط به پوست گردو اصلاح شده با ملدراماسید

۳-۶-۳- آنالیز عنصری CHN

آنالیز عنصری برای اندازه‌گیری مقدار کربن، اکسیژن، هیدروژن و نیتروژن به کار می‌رود که نتایج به دست آمده برای WNS و MWS در جدول (۲-۳) آمده است. با توجه به افزایش مقدار کربن و اکسیژن و همچنین کاهش مقدار هیدروژن در MWS، نشان می‌دهد که گروه‌های کربوکسیلیک با موفقیت بر روی جاذب اصلاح شده وارد شده‌اند.

جدول (۲-۳): نتایج درصد عناصر در WNS و MWS

درصد عناصر	% کربن	% اکسیژن	% هیدروژن	% نیتروژن
WNS	۴۹/۷۸	۴۳/۹۹	۶/۰۱	۰/۲۱۶
MWS	۵۰/۵۱	۴۵/۳۹	۳/۹۲	۰/۱۷۳

۳-۶-۴- آزمایش تعیین نقطه ایزوالکتریک

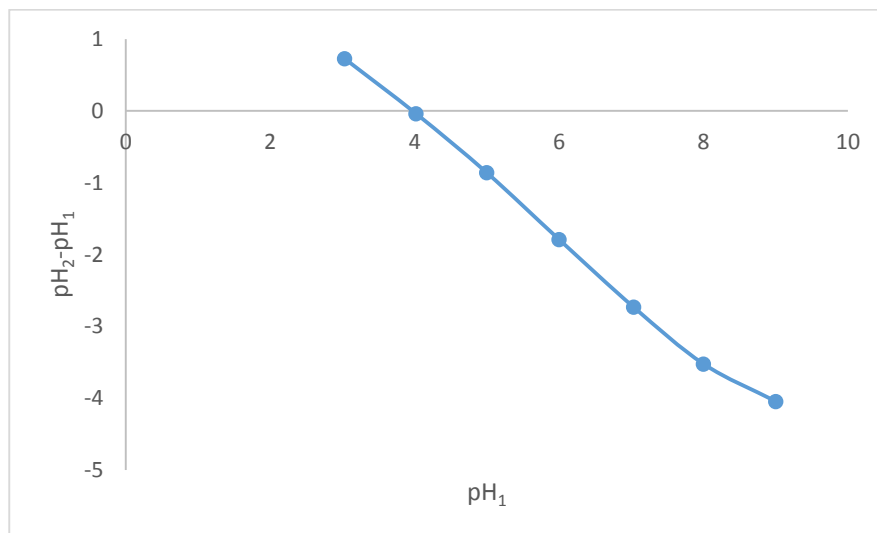
با استفاده از این آزمایش می‌توان خنثی بودن بار سطح جاذب را تعیین کرد. در واقع از آنجایی که یون‌های H^+ و OH^- به شدت جذب سطحی می‌شوند، می‌توانند بار سطحی جاذب را تغییر دهند. نقطه ایزوالکتریک (pH_{ZPC}) نشان‌دهنده pH ای است که بار جاذب در آن صفر می‌باشد. در حالتی که pH محلول از pH_{ZPC} بزرگتر باشد بار سطح جاذب منفی بوده و گروه‌های دارای بار مثبت بهتر جذب خواهند شد و بالعکس [۲۶].

برای تعیین pH_{ZPC} ابتدا محلول‌هایی در محدوده pH ۳/۰ تا ۹/۰ به روش زیر تهیه شدند: ۵۰ میلی‌لیتر از محلول پتاسیم‌نیترات ۰/۱۰ مولار به هر ارلن منتقل شد. سپس pH این محلول‌ها با افزودن محلول هیدروکلریک‌اسید ۰/۱۰ مولار یا سدیم هیدروکسید ۰/۰۰۰۱۰ مولار با استفاده از pH متر در محدوده ۳/۰ تا ۹/۰ تنظیم گردید (pH_1). سپس به هر یک از محلول‌های آماده شده مقدار ۲۰/۰ میلی‌گرم از جاذب اصلاح‌شده افزوده شد و سپس بعد از ۸ ساعت همزدن، pH هر یک از محلول‌ها اندازه‌گیری شد (pH_2). نتایج در جدول (۳-۳) آورده شده است.

جدول (۳-۳): نتایج تعیین بار نقطه صفر جاذب

pH_1	pH_2	ΔpH
۳/۰۳	۳/۷۵۸	۰/۷۲۸
۴/۰۲۰	۳/۹۸۲	- ۰/۰۳۸
۵/۰۰	۴/۱۴۰	- ۰/۸۶
۶/۰۰۱	۴/۲۱۱	- ۱/۷۹
۷/۰۳۴	۴/۳۰۲	- ۲/۷۳۲
۸/۰۰۳	۴/۴۸۰	- ۳/۵۲۳
۹/۰۰۴	۴/۹۶۰	- ۴/۰۶۴

برای تعیین pH_{zpc} ابتدا نمودار تغییرات pH (ΔpH) بر اساس pH اولیه رسم گردید (شکل ۳-۳). pH ای که در آن تغییرات pH (ΔpH) بر حسب pH_1 برابر صفر باشد، به عنوان نقطه بار صفر یا نقطه ایزوالکتریک در نظر گرفته می‌شود [۲۷] و بنابراین برای جاذب اصلاح شده، $\text{pH}_{\text{zpc}}=4/0$ به دست آمد. بنابراین در حالتی که pH محلول کوچکتر از ۴/۰ باشد بار سطح جاذب مثبت شده و در صورتی که بیشتر ۴/۰ باشد بار سطح جاذب منفی خواهد شد.



شکل (۳-۶): نمودار تغییرات pH محلول در حضور جاذب. شرایط: ۲۰ میلی گرم جاذب، ۵۰ میلی لیتر محلول پتاسیم نیترات با غلظت ۰/۱۰ مولار، دما ۲۵ °C.

با توجه به اینکه pH_{zpc} برابر با ۴/۰ و pH محلول برابر با ۵/۰ (بزرگتر از pH_{zpc}) است، بار سطح جاذب منفی است و یون‌های سرب(II) را بهتر جذب خواهد کرد. در نتیجه فرایند جذب شامل برهمکنش‌های الکتروستاتیکی است.

۷-۳- بررسی پارامترهای موثر بر جذب سطحی سرب

پس از بررسی و اطمینان کامل از کارایی جاذب تهیه شده، جهت به دست آوردن بهترین شرایط حذف فلز به وسیله جاذب، پارامترهای موثر بر جذب سطحی سرب در حضور جاذب مورد بررسی قرار گرفت. به منظور بهینه کردن متغیرهای موثر بر فرایند حذف فلز از روش بهینه‌سازی یک متغیر در یک زمان استفاده شد. پارامترهای pH ، مدت زمان تماس، مقدار جاذب، غلظت فلز، دما و اثر هم زدن محلول جهت بهینه‌سازی مورد آزمایش قرار گرفتند.

۳-۷-۱- روش کار در بررسی پارامترها

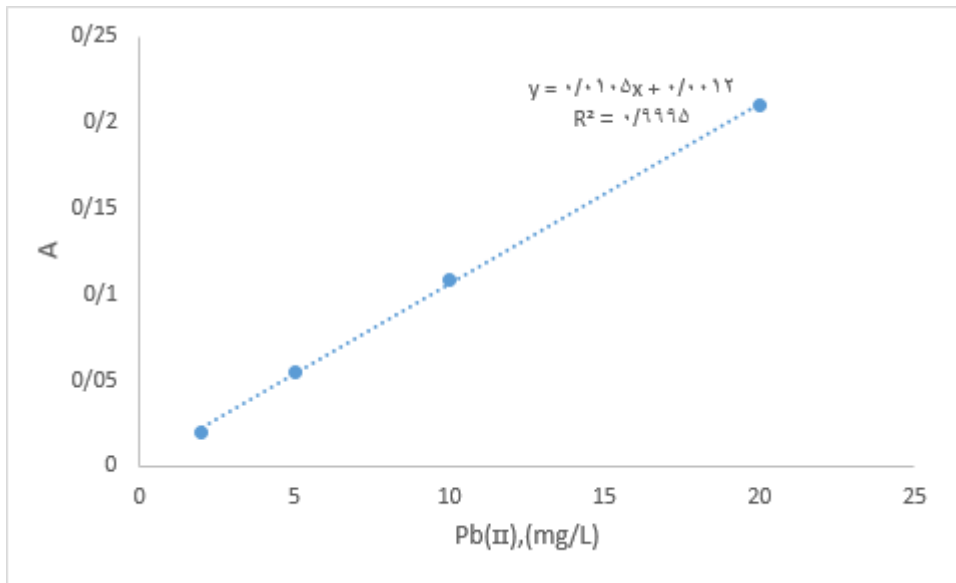
اندازه‌گیری میزان حذف سرب توسط روش گفته شده در بخش (۳-۵-۱) انجام شد و پارامترهای راندمان حذف ($\%R$) و ظرفیت جذب (q_t) به عنوان معیاری از جذب سطحی در نظر گرفته شد. مقدار راندمان حذف ($\%R$) از رابطه (۳-۱) و ظرفیت جذب (q_t) از رابطه (۳-۲) محاسبه شدند.

$$\%R = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \quad (1-3)$$

$$q_t = \frac{C_0 - C_t}{m} \times V \quad (2-3)$$

در این روابط، C_0 ، غلظت اولیه فلز بر حسب میلی‌گرم بر لیتر، C_t ، غلظت فلز در لحظه t بر حسب میلی‌گرم بر لیتر، m ، مقدار جاذب بر حسب گرم، V ، حجم محلول فلز بر حسب لیتر و q_t ظرفیت جاذب بر حسب میلی‌گرم فلز بر گرم جاذب می‌باشند. لازم به ذکر است که برای تبدیل جذب به غلظت و محاسبه غلظت، از نمودار کالیبراسیون جذب اتمی سرب استفاده گردید. برای رسم این

نمودار، محلول‌های استاندارد سرب با غلظت‌های مختلف در محدوده ی ۲ تا ۲۰ میلی‌گرم بر لیتر سرب(II) در pH=۵/۰ تهیه و جذب آن‌ها اندازه‌گیری گردید که این نمودار در شکل (۳-۷) و جدول (۳-پیوست) نشان داده شده است.



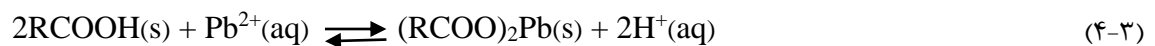
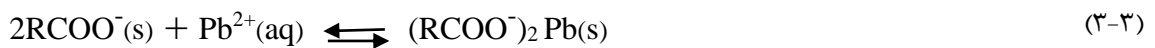
شکل(۳-۷): نمودار کالیبراسیون سرب. شرایط: ۵۰ میلی‌لیتر محلول سرب، pH=۵/۰، دما ۲۵ °C.

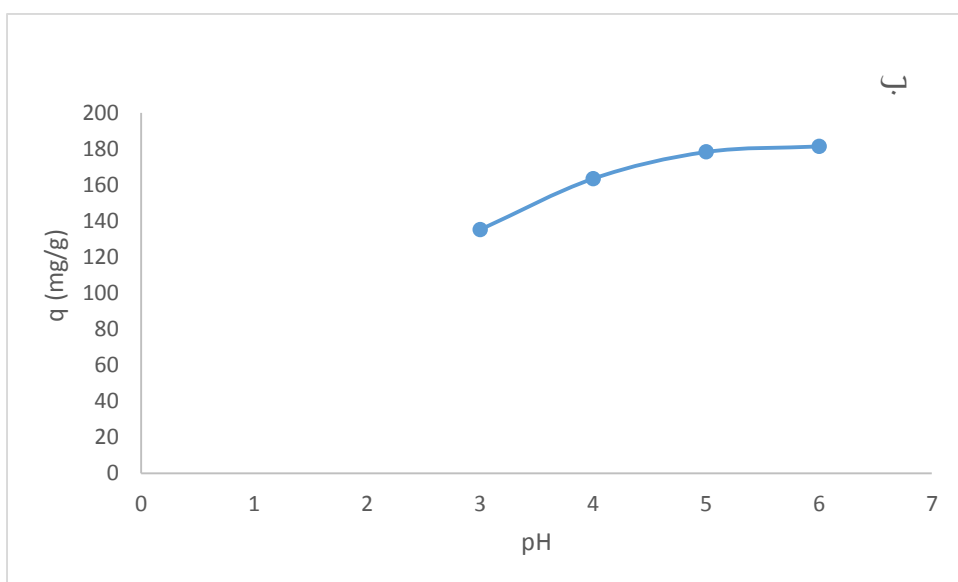
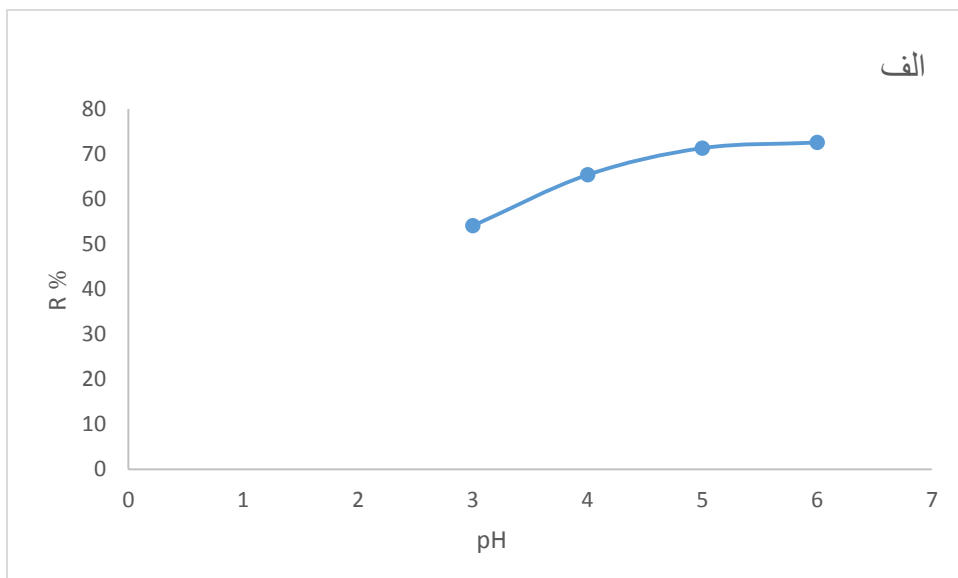
۳-۷-۲- بررسی تاثیر pH بر جذب سطحی سرب

به‌منظور بررسی اثر pH در فرایند جذب سطحی، ۵۰ میلی‌لیتر محلول سرب با غلظت ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر تهیه و سپس توسط محلول هیدروکلریک‌اسید ۰/۰۱۰ مولار و یا محلول سدیم هیدروکسید ۰/۰۰۰۱۰ مولار، pH محلول در محدوده ۳/۰ تا ۶/۰ تنظیم شد. در هر pH جذب اولیه سرب اندازه‌گیری شد. در مرحله بعد، دمای محلول در ۲۵ درجه سانتیگراد تنظیم و ثابت شد. سپس ۲۰ میلی‌گرم جاذب به محلول اضافه و روی همزن مغناطیسی با سرعت ۴۰۰ rpm قرار داده شد. بعد از ۱۵ دقیقه جذب آن اندازه‌گیری و راندمان حذف و ظرفیت جذب محاسبه شد. نتایج حاصل در شکل (۳-۸) و (جدول ۴-پیوست) نشان داده شده است. همانطور که از شکل مشخص است، درصد راندمان حذف و ظرفیت جذب جاذب با افزایش pH از ۳/۰ تا ۵/۰ افزایش می‌یابد و بعد از آن ثابت باقی

می‌ماند. لذا برای جلوگیری از تشکیل رسوب احتمالی در غلظت‌های بالاتر سرب(II)، pH=۵/۰ برای مطالعات بعدی انتخاب شد.

با توجه به نقطه ایزوالکتریک pH_{ZPC}= ۴/۰ می‌توان گفت در pH= ۵/۰ بار سطح جاذب منفی می‌باشد و امکان جذب سرب(II) که یک کاتیون است، بهتر خواهد شد. در مقادیر کمتر از pH= ۴/۰ به دلیل مثبت بودن بار سطح جاذب، کاهش در راندمان حذف سرب، مشاهده می‌گردد. لازم به یادآوری است که امکان بررسی در pH های بالاتر از ۶/۰ وجود ندارد به دلیل اینکه یون‌های سرب(II) به صورت هیدروکسید رسوب می‌کنند. علت اینکه در pH= ۳/۰ که بار سطح جاذب مثبت و یون سرب(II) دارای بار مثبت است، جذب صورت می‌گیرد این است که در pH های کمتر از ۴/۰ احتمالاً تعویض یون انجام می‌شود و یون سرب جذب می‌شود [۵۷].



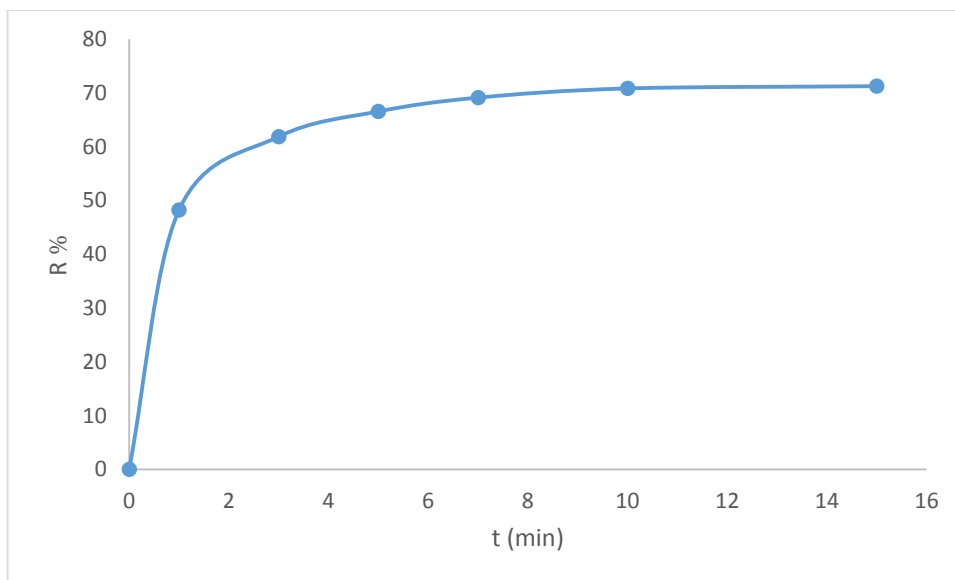


شکل (۳-۸): نمودار الف: تغییرات درصد راندمان حذف بر حسب pH و ب: تغییرات ظرفیت جذب جذب بر حسب pH. شرایط: ۲۰ میلی‌گرم جاذب، ۵۰ میلی‌لیتر محلول سرب با غلظت ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر، زمان ۱۵ دقیقه، دما ۲۵ °C.

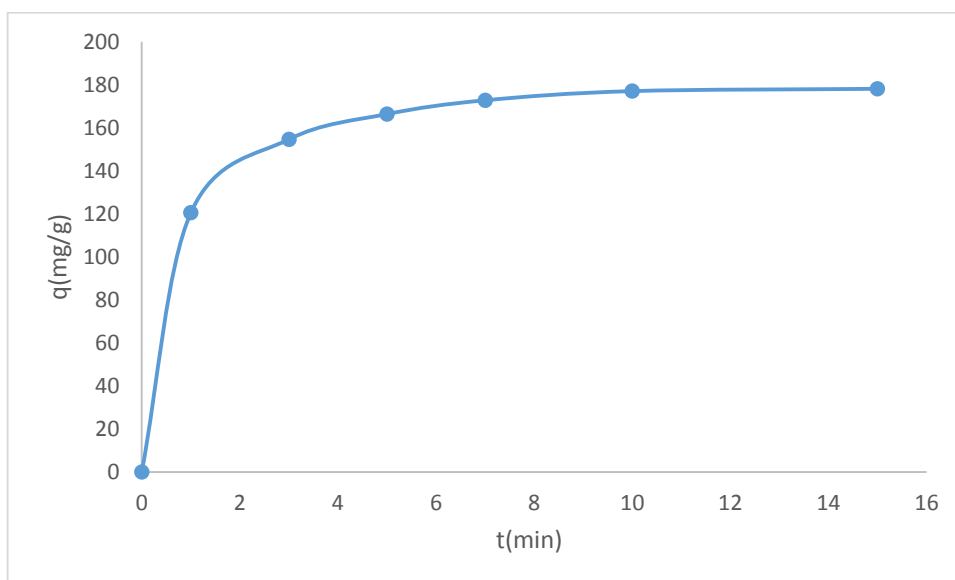
۳-۷-۳- بررسی مدت زمان تماس در فرایند جذب سطحی

برای بررسی اثر مدت زمان تماس جاذب با سرب بر میزان جذب، ابتدا ۵۰ میلی‌لیتر محلول سرب با غلظت اولیه ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر با pH=۵/۰ تهیه شد. سپس جذب اولیه محلول اندازه‌گیری شد. بعد از آن ۲۰ میلی‌گرم جاذب به محلول اضافه گردید. در زمان‌های (۰، ۱، ۳، ۵، ۷،

۱۰ و ۱۵) دقیقه جذب محلول اندازه‌گیری شد و راندمان حذف و ظرفیت جذب محاسبه شد. نتایج در شکل‌های (۳-۹) و (۳-۱۰) و جدول (۵-پیوست) نشان داده شده است.



شکل (۳-۹): نمودار تغییرات درصد راندمان حذف سرب بر حسب زمان. شرایط: ۲۰ میلی‌گرم جاذب، ۵۰ میلی‌لیتر محلول سرب با غلظت ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر، pH=۵/۰، دما ۲۵ °C.

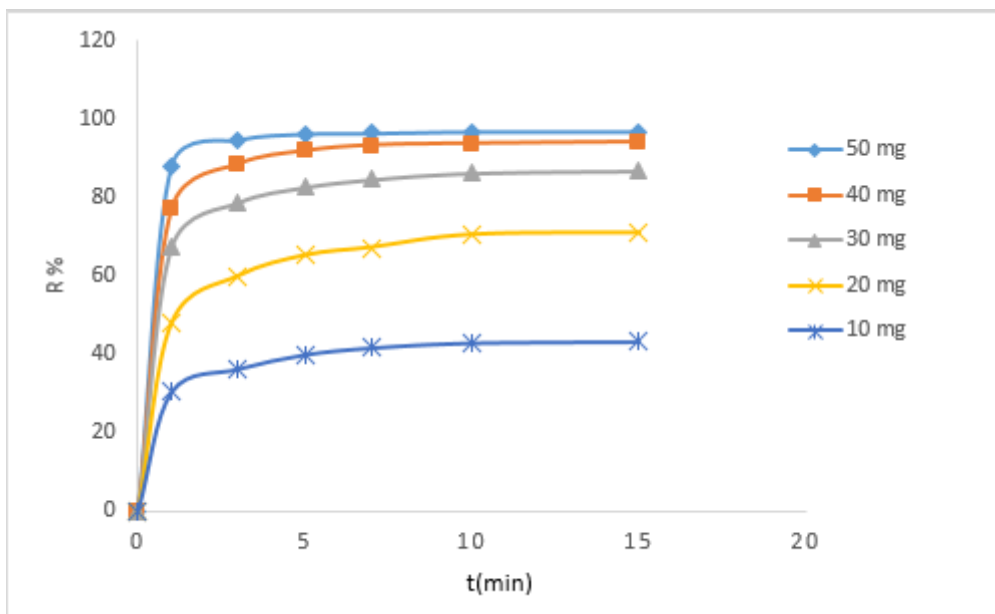


شکل (۳-۱۰): نمودار تغییرات ظرفیت جذب جاذب بر حسب زمان. شرایط: ۲۰ میلی‌گرم جاذب، ۵۰ میلی‌لیتر محلول سرب با غلظت ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر، pH=۵/۰، دما ۲۵ °C.

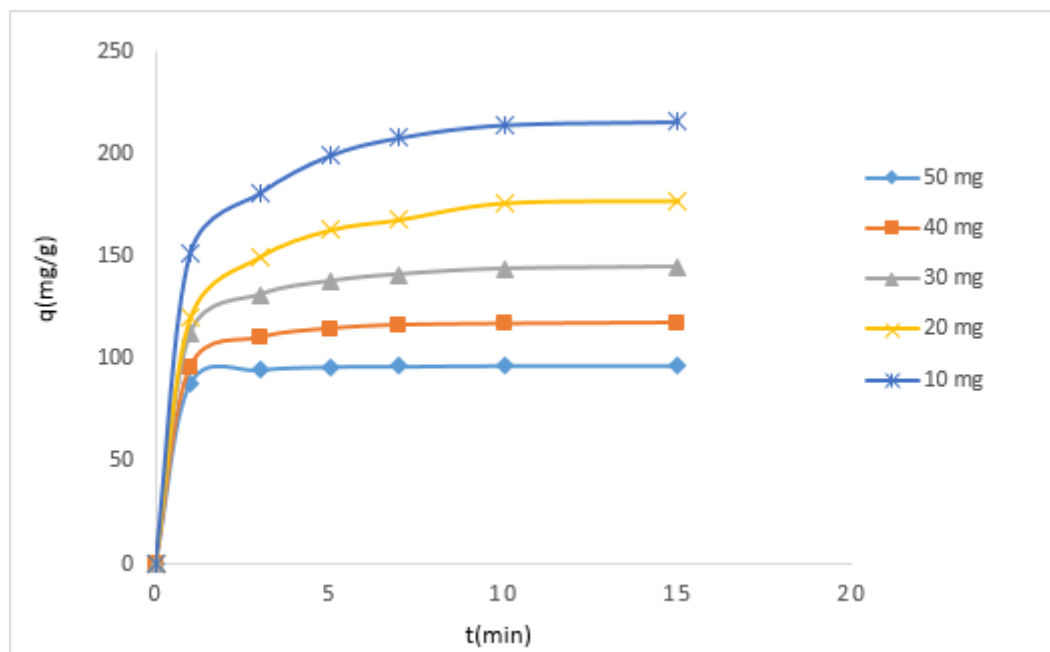
نتایج به دست آمده نشان می‌دهد که با افزایش مدت زمان تماس بین جاذب و سرب تا زمان ۱۵ دقیقه، راندمان حذف و ظرفیت جذب افزایش می‌یابد و پس از ۱۵ دقیقه، فرایند جذب سطحی به تعادل می‌رسد. افزایش مدت زمان تماس بین جاذب و سرب، امکان برخورد مولکول‌های سرب با سطح جاذب را افزایش می‌دهد و بعد از اشباع شدن سطح جاذب، افزایش مدت زمان تماس بین جاذب و سرب بر روی فرایند جذب بی‌تاثیر است. با توجه به نتایج حاصل مدت زمان ۱۵ دقیقه برای مطالعات بعدی انتخاب گردید.

۳-۷-۴- بررسی مقدار جاذب مصرفی

برای بررسی تاثیر مقدار جاذب مصرفی بر جذب سطحی و در نتیجه بررسی راندمان و ظرفیت جذب، مقدار مصرفی جاذب در محدوده ۱۰/۰ تا ۵۰/۰ میلی‌گرم انتخاب گردید. روش کار به این صورت بود که ابتدا ۵۰ میلی‌لیتر محلول سرب با غلظت اولیه ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر در $pH = 5/0$ تهیه و جذب اولیه محلول اندازه‌گیری شد. سپس مقدار معینی جاذب در محدوده ۵۰ تا ۱۰ میلی‌گرم به محلول اضافه گردید و روی همزن مغناطیسی قرار گرفت. بعد از زمان‌های معین (۰، ۱، ۳، ۵، ۷، ۱۰، ۱۵ دقیقه) جذب محلول اندازه‌گیری و راندمان حذف و ظرفیت جذب محاسبه گردید. نتایج در شکل‌های (۳-۱۱) و (۳-۱۲) و جدول‌های (۶ و ۷-پیوست) نشان داده شده است. همچنین راندمان حذف و ظرفیت جذب جاذب در زمان تعادل (۱۵ دقیقه) در شکل‌های (۳-۱۳) و (۳-۱۴) نشان داده شده است.

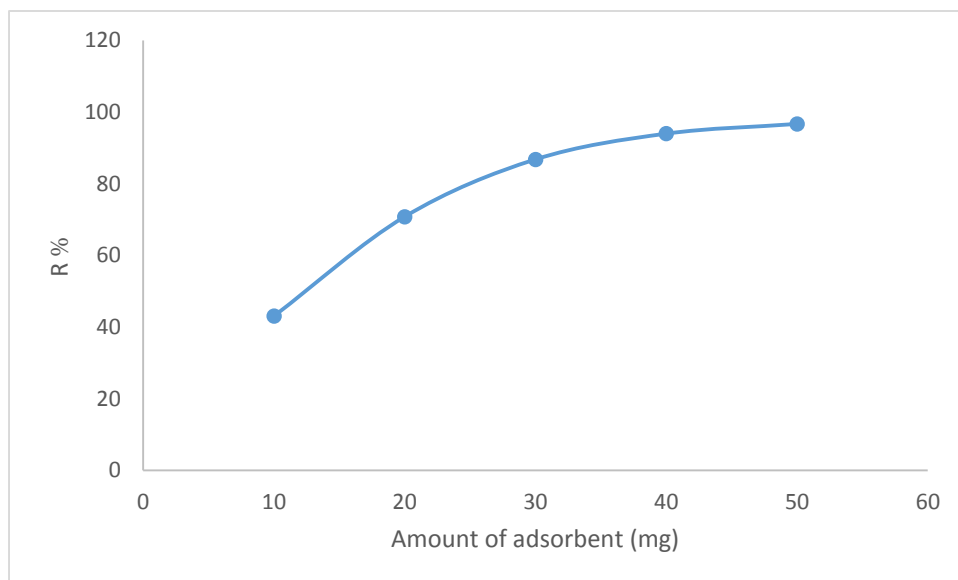


شکل (۳-۱۱): نمودار تغییرات درصد راندمان حذف بر حسب زمان در مقادیرهای متفاوت جاذب. شرایط: ۵۰٪ میلی لیتر محلول سرب با غلظت ۱۰۰٪ میلی گرم بر لیتر، pH=۵/۰، دما ۲۵/۰ °C.

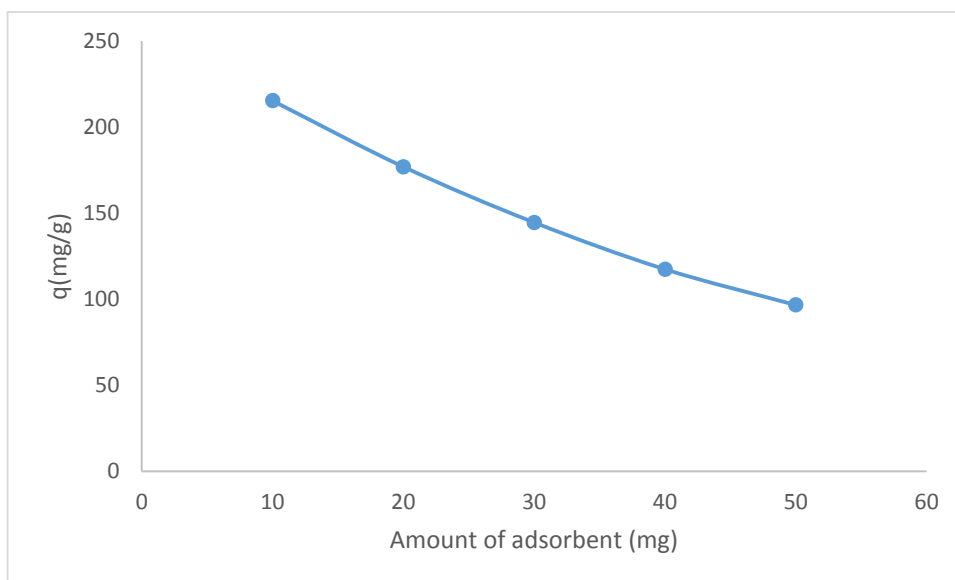


شکل (۳-۱۲): نمودار تغییرات ظرفیت جذب جاذب بر حسب زمان در مقادیرهای متفاوت جاذب. شرایط: ۵۰٪ میلی لیتر محلول سرب با غلظت ۱۰۰٪ میلی گرم بر لیتر، pH=۵/۰، دما ۲۵/۰ °C.

نتایج به دست آمده نشان می‌دهد که با افزایش مقدار جاذب مصرفی، راندمان حذف به دلیل افزایش جایگاه‌های جذبی موجود در سطح جاذب در مقابل مقادیر ثابت یون‌های سرب، افزایش می‌یابد. اگرچه راندمان حذف افزایش می‌یابد اما به دلیل اشباع شدن جاذب و با توجه به رابطه (۲-۳) با افزایش مقدار جاذب مصرفی، ظرفیت جذب کاهش می‌یابد. به منظور حفظ راندمان حذف بالا و ظرفیت جذب، مقدار ۴۰/۰ میلی‌گرم جاذب با توجه به شکل‌های (۱۳-۳) و (۱۴-۳) جهت ادامه کار انتخاب گردید (جدول ۸-پیوست).



شکل (۳-۱۳): نمودار تغییرات درصد راندمان حذف برحسب وزن جاذب در زمان تعادل. شرایط: ۵۰ میلی‌لیتر محلول سرب با غلظت ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر، $pH=5/0$ ، زمان ۱۵ دقیقه، دما $25^{\circ}C$.



شکل (۳-۱۴): نمودار تغییرات ظرفیت جذب جاذب برحسب وزن جاذب در زمان تعادل. شرایط: ۵۰ میلی‌لیتر محلول سرب با غلظت ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر، $pH=5/0$ ، زمان ۱۵ دقیقه، دما $25^{\circ}C$.

۳-۷-۵- بررسی غلظت محلول سرب

برای بررسی تاثیر غلظت سرب بر فرایند جذب سطحی، به این صورت عمل شد که ۵۰٪ میلی‌لیتر محلول سرب با غلظت‌های اولیه ۱۰۰، ۱۲۰، ۱۵۰، ۱۸۰، ۲۰۰، ۲۲۰ میلی‌گرم بر لیتر با $pH=5/0$ تهیه و جذب اولیه هر یک ثبت شد. دما در ۲۵٪ درجه سانتیگراد تثبیت شد. سپس ۴۰٪ میلی‌گرم جاذب به هر محلول اضافه گردید و روی همزن مغناطیسی قرار داده شد. در زمان‌های معین جذب محلول پس از رقیق‌سازی مطابق روش ۳-۵-۱ اندازه‌گیری شد و راندمان حذف و ظرفیت جذب محاسبه گردید. نتایج در جداول (۳-۴) و (۳-۵) و شکل‌های (۳-۱۵) و (۳-۱۶) نشان داده شده است.

با افزایش غلظت اولیه سرب، به دلیل ثابت بودن جایگاه‌های جذب، با افزایش تعداد یون‌های جذب‌شونده راندمان حذف کاهش می‌یابد. با توجه به اینکه فرایند جذب سطحی یک فرایند تعادلی می‌باشد، افزایش غلظت یون‌های سرب باعث جابه‌جایی تعادلی به سمت جذب بیشتر یون‌های سرب بر روی سطح جاذب شده و ظرفیت جذب افزایش می‌یابد. از آنجایی که با افزایش غلظت سرب،

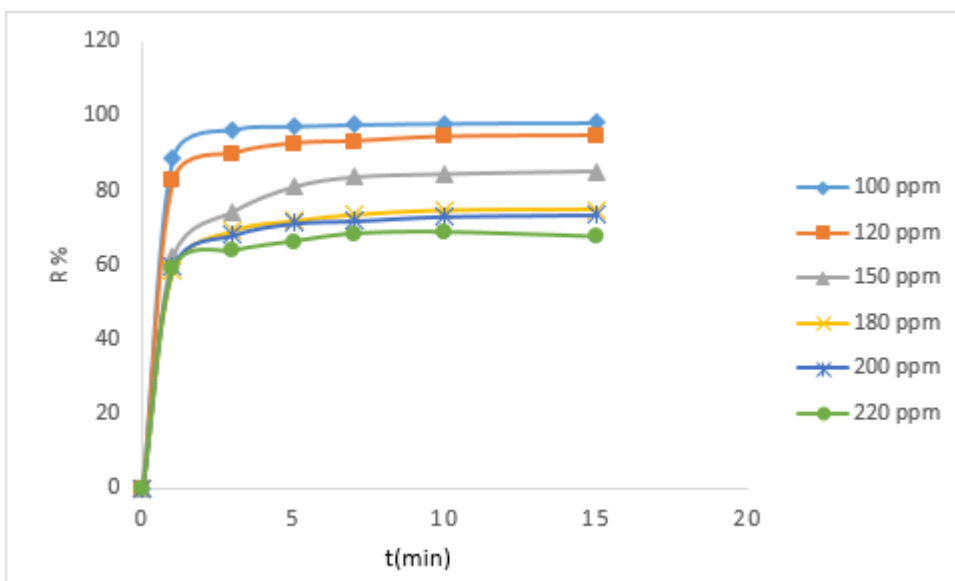
راندمان حذف کاهش و ظرفیت جذب جاذب افزایش می‌یابد، برای داشتن راندمان حذف و ظرفیت جذب مناسب، غلظت ۱۰۰/۰ میلی‌گرم بر لیتر برای ادامه کار انتخاب گردید.

جدول (۳-۴): نتایج حاصل از بررسی غلظت‌های مختلف سرب بر درصد راندمان حذف

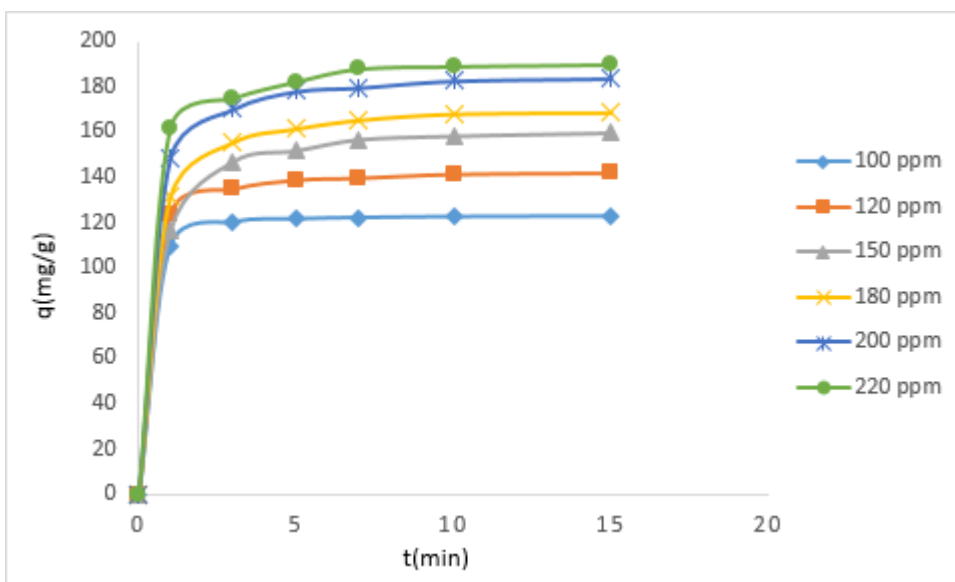
غلظت سرب زمان (دقیقه)	۱۰۰/۰ mg L ⁻¹	۱۲۰/۰ mg L ⁻¹	۱۵۰/۰ mg L ⁻¹	۱۸۰/۰ mg L ⁻¹	۲۰۰/۰ mg L ⁻¹	۲۲۰/۰ mg L ⁻¹
۰	۰	۰	۰	۰	۰	۰
۱	۸۷/۷۷	۸۲/۶۴	۶۲/۲۰	۵۸/۳۸	۵۹/۴۶	۵۸/۸۶
۳	۹۶/۰۵	۸۹/۹	۷۴/۳۶	۶۹/۱۰	۶۸/۰۵	۶۳/۷۵
۵	۹۷/۱	۹۲/۵۶	۸۰/۹۴	۷۱/۷۵	۷۱/۲۰	۶۶/۲۲
۷	۹۷/۵۴	۹۳/۱۳	۸۳/۵۵	۷۳/۴۶	۷۱/۸۶	۶۸/۲۸
۱۰	۹۷/۸۹	۹۴/۳۵	۸۴/۳۸	۷۴/۶۶	۷۳/۰۵	۶۸/۶۷
۱۵	۹۸/۰۷	۹۴/۶۴	۸۵/۱۳	۷۴/۹۲	۷۴/۴۹	۶۸/۸۴

جدول (۳-۵): نتایج حاصل از بررسی غلظت‌های مختلف سرب بر ظرفیت جذب جاذب (mg/g)

غلظت سرب زمان (دقیقه)	۱۰۰/۰ mg L ⁻¹	۱۲۰/۰ mg L ⁻¹	۱۵۰/۰ mg L ⁻¹	۱۸۰/۰ mg L ⁻¹	۲۰۰/۰ mg L ⁻¹	۲۲۰/۰ mg L ⁻¹
۰	۰	۰	۰	۰	۰	۰
۱	۱۰۹/۷۱	۱۲۳/۹۷	۱۱۶/۶۳	۱۳۱/۳۸	۱۴۸/۶۶	۱۶۱/۸۸
۳	۱۲۰/۰۶	۱۳۴/۸۵	۱۳۹/۴۲	۱۵۵/۴۹	۱۷۰/۱۴	۱۷۴/۸۳
۵	۱۲۱/۳۷	۱۳۸/۸۴	۱۵۱/۷۷	۱۶۱/۴۵	۱۷۸/۰۲	۱۸۲/۱۱
۷	۱۲۱/۹۳	۱۳۹/۷۰	۱۵۶/۶۶	۱۶۵/۳۰	۱۷۹/۶۵	۱۸۷/۷۷
۱۰	۱۲۲/۳۶	۱۴۱/۳۸	۱۵۸/۲۲	۱۶۷/۹۹	۱۸۲/۶۴	۱۸۸/۸۴
۱۵	۱۲۲/۵۸	۱۴۱/۹۶	۱۵۹/۶۳	۱۶۸/۵۸	۱۸۲/۷۳	۱۸۹/۶۵



شکل (۳-۱۵): نمودار تغییرات درصد راندمان حذف بر حسب زمان در غلظت‌های مختلف سرب. شرایط: ۴۰ میلی‌گرم جاذب، ۵۰ میلی‌لیتر محلول سرب، pH = ۵/۰، دما ۲۵ °C.



شکل (۳-۱۶): نمودار تغییرات ظرفیت جذب جاذب بر حسب زمان در غلظت‌های مختلف سرب. شرایط: ۴۰ میلی‌گرم جاذب، ۵۰ میلی‌لیتر محلول سرب، pH = ۵/۰، دما ۲۵ °C.

۳-۷-۶- بررسی تاثیر دما

به منظور بررسی اثر تغییرات دما بر فرایند جذب سطحی سرب بر روی جاذب، دما از ۱۵ تا ۴۵ درجه سانتیگراد تغییر داده شد. نتایج این بررسی برای تعیین پارامترهای ترمودینامیکی مورد استفاده قرار گرفت. روش کار به این صورت بود که ابتدا محلول‌های ۵۰ میلی‌لیتر با غلظت‌های ۱۰۰ و ۱۵۰ میلی‌گرم بر لیتر با $\text{pH} = 5/0$ از سرب تهیه و سپس دمای ۱۵ درجه سانتیگراد به وسیله آب و یخ و دماسنج و دماهای محیط و بالاتر به وسیله همزن مغناطیسی هایدولف تنظیم و جذب اولیه اندازه‌گیری شد. با حفظ دما با استفاده از همزن مغناطیسی، ۴۰ میلی‌گرم جاذب به محلول اضافه و محلول روی همزن قرار داده شد. اندازه‌گیری جذب سرب بعد از رسیدن دمای محلول‌های نمونه و استاندارد به دمای محیط انجام گرفت. سپس راندمان حذف و ظرفیت جذب جاذب محاسبه گردید. نتایج در جداول (۳-۶)، (۳-۷)، (۳-۸)، (۳-۹) و شکل‌های (۳-۱۷) و (۳-۱۸) نشان داده شده است.

جدول (۳-۶): نتایج حاصل از بررسی اثر دما بر راندمان حذف سرب با غلظت ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر.

زمان (دقیقه)	درصد راندمان حذف در دماهای مختلف			
	۱۵°C	۲۵°C	۳۵°C	۴۵°C
۰	۰	۰	۰	۰
۱	۷۹/۴۵	۸۷/۷۷	۸۹/۵۵	۹۴/۳۸
۳	۹۰/۳۴	۹۶/۰۵	۹۶/۱۸	۹۷/۵۱
۵	۹۴/۰۶	۹۷/۱۰	۹۷/۲۲	۹۷/۹۶
۷	۹۵/۲۸	۹۷/۵۴	۹۷/۵۶	۹۸/۳۰
۱۰	۹۶/۸۴	۹۷/۸۹	۹۷/۹۱	۹۸/۴۹
۱۵	۹۷/۰۱	۹۸/۰۷	۹۸/۱۷	۹۸/۵۸

جدول (۳-۷): نتایج حاصل از بررسی اثر دما بر ظرفیت جذب جاذب با غلظت ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر.

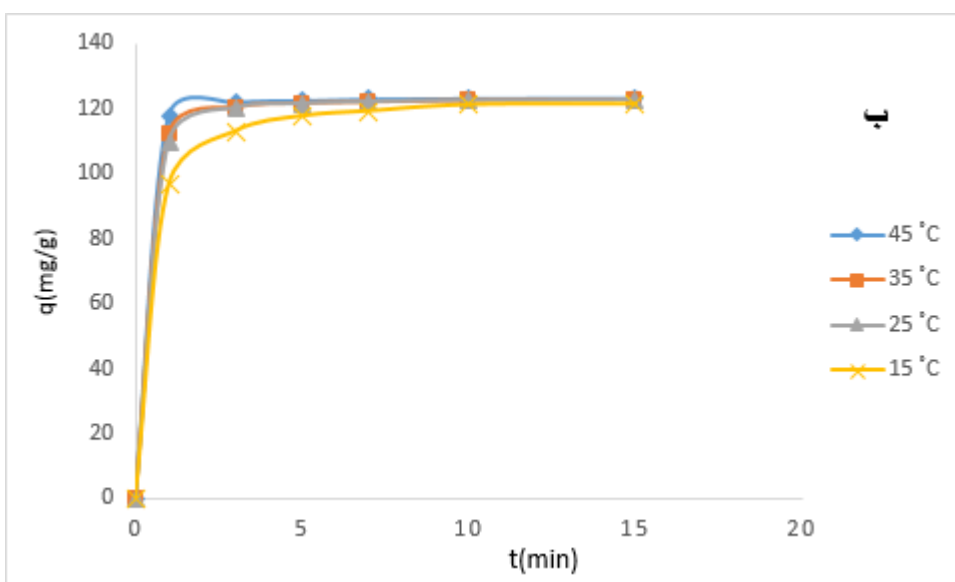
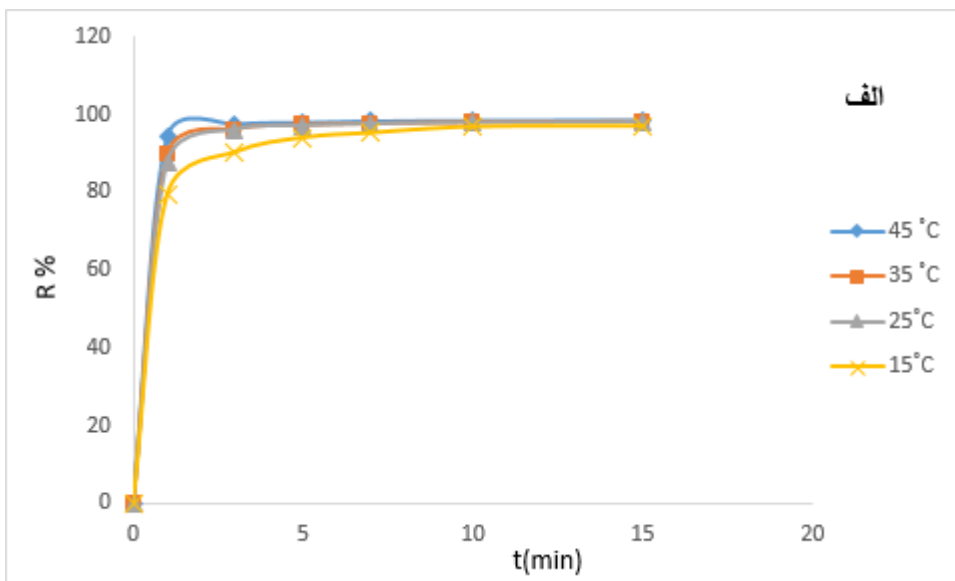
زمان (دقیقه)	ظرفیت جذب جاذب در دماهای مختلف (mg/g)			
	۱۵°C	۲۵°C	۳۵°C	۴۵°C
۰	۰	۰	۰	۰
۱	۹۶/۴۶	۱۰۹/۷۱	۱۱۱/۹۴	۱۱۷/۸۷
۳	۱۱۲/۹۲	۱۲۰/۰۶	۱۲۰/۲۳	۱۲۱/۸۹
۵	۱۱۷/۵۸	۱۲۱/۳۷	۱۲۱/۵۳	۱۲۲/۴۵
۷	۱۱۹/۱۰	۱۲۱/۹۳	۱۲۱/۹۵	۱۲۲/۹۰
۱۰	۱۲۱/۰۵	۱۲۲/۳۶	۱۲۱/۳۹	۱۲۳/۱۲
۱۵	۱۲۱/۲۷	۱۲۲/۵۸	۱۲۲/۷۵	۱۲۳/۲۳

جدول (۳-۸): نتایج حاصل از بررسی اثر دما بر راندمان حذف سرب با غلظت ۱۵۰ میلی‌گرم بر لیتر.

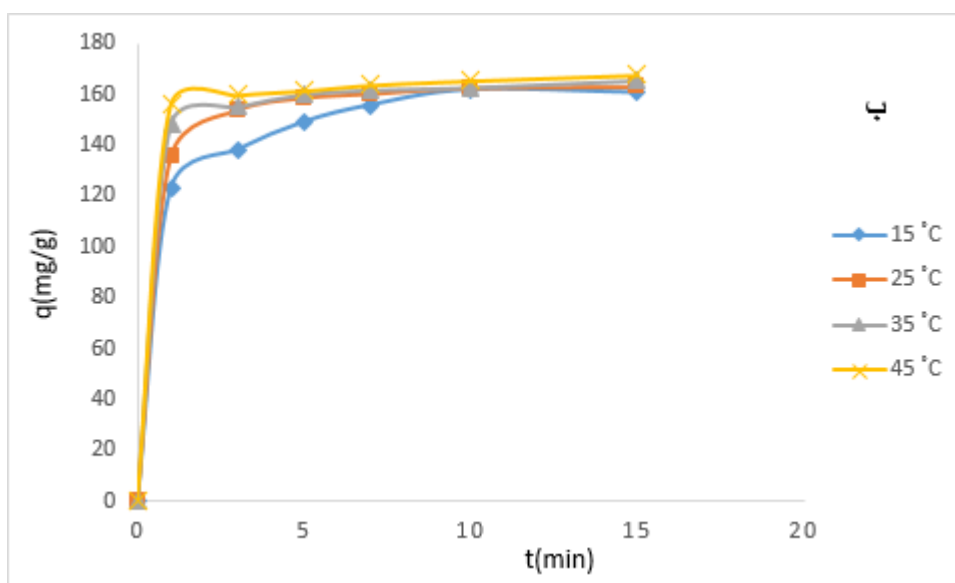
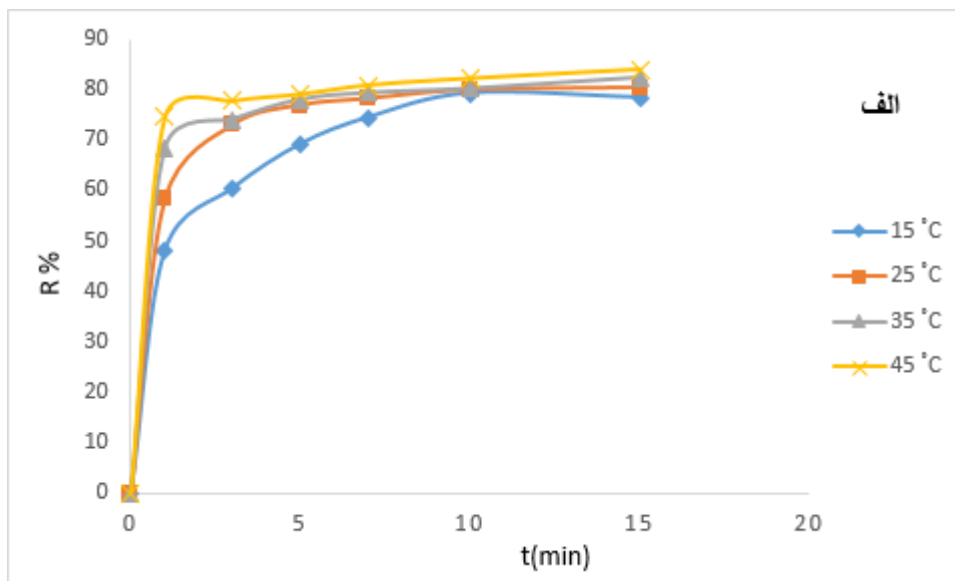
زمان (دقیقه)	درصد راندمان حذف در دماهای مختلف			
	۱۵°C	۲۵°C	۳۵°C	۴۵°C
۰	۰	۰	۰	۰
۱	۴۸/۱۵	۵۸/۲۱	۶۸/۴۷	۷۴/۵۹
۳	۶۰/۴۳	۷۳/۰۰	۷۴/۱۳	۷۷/۷۴
۵	۶۹/۲۱	۷۶/۹۱	۷۸/۰۴	۷۹/۰۹
۷	۷۴/۴۷	۷۸/۲۱	۷۹/۳۴	۸۰/۹۰
۱۰	۷۹/۲۹	۷۹/۹۵	۸۰/۲۱	۸۲/۲۵
۱۵	۷۹/۵۸	۸۰/۳۹	۸۲/۳۹	۸۴/۰۵

جدول (۳-۹): نتایج حاصل از بررسی اثر دما بر ظرفیت جذب جاذب با غلظت ۱۵۰ میلی‌گرم بر لیتر.

زمان (دقیقه)	ظرفیت جذب جاذب در دماهای مختلف (mg/g)			
	۱۵°C	۲۵°C	۳۵°C	۴۵°C
۰	۰	۰	۰	۰
۱	۱۲۲/۶۹	۱۳۵/۲۷	۱۴۸/۰۹	۱۵۵/۷۴
۳	۱۳۸/۰۴	۱۵۳/۷۵	۱۵۵/۱۶	۱۵۹/۴۸
۵	۱۴۹/۰۱	۱۵۸/۶۴	۱۶۰/۰۵	۱۶۱/۳۷
۷	۱۵۵/۵۹	۱۶۰/۲۷	۱۶۱/۶۸	۱۶۳/۶۲
۱۰	۱۶۱/۶۲	۱۶۲/۴۴	۱۶۲/۷۷	۱۶۵/۳۱
۱۵	۱۶۲/۰۱	۱۶۲/۹۸	۱۶۵/۴۸	۱۶۷/۵۶



شکل (۳-۱۷): الف: نمودار تغییرات درصد راندمان حذف بر حسب زمان ب: ظرفیت جذب (mg.g^{-1}) بر حسب زمان در دماهای مختلف. شرایط: ۴۰ میلی گرم جاذب، ۵۰ میلی لیتر محلول سرب با غلظت ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر، $\text{pH}=5/0$.



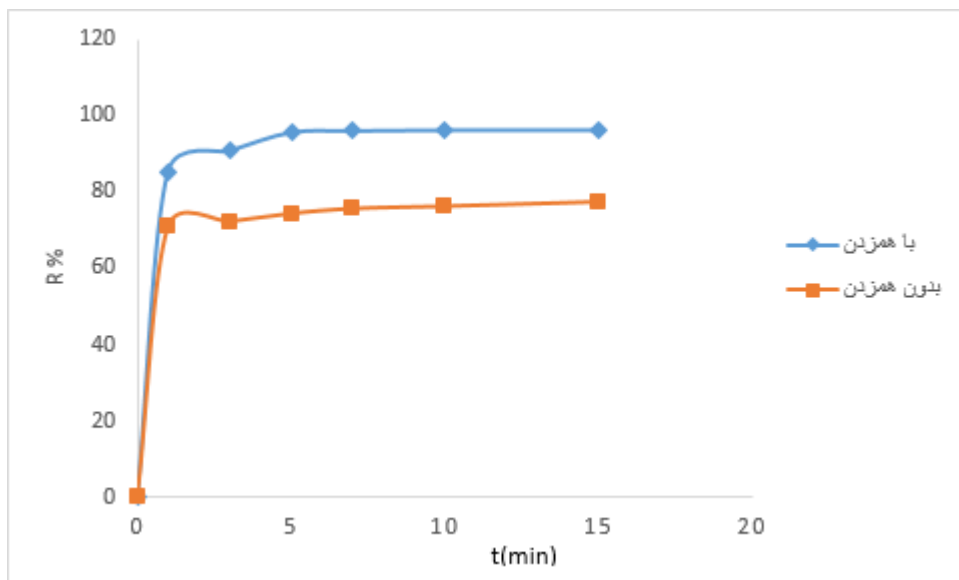
شکل (۳-۱۸): الف: نمودار تغییرات درصد راندمان حذف بر حسب زمان ب: ظرفیت جذب (mg.g^{-1}) بر حسب زمان در دماهای مختلف. شرایط: ۴۰ میلی گرم جاذب، ۵۰ میلی لیتر محلول سرب با غلظت ۱۵۰ میلی گرم بر لیتر، $\text{pH}=5/0$.

افزایش دما، در واکنش‌های جذب سطحی فیزیکی، اغلب باعث بالا بردن انرژی جنبشی یون‌های سرب (II) و افزایش تعداد برخوردها با سطح جاذب شود که منجر به افزایش جذب سطحی یون سرب روی جاذب می‌شود [۲۶]. اگر فرایند جذب سطحی گرماده باشد، افزایش دما باعث کاهش

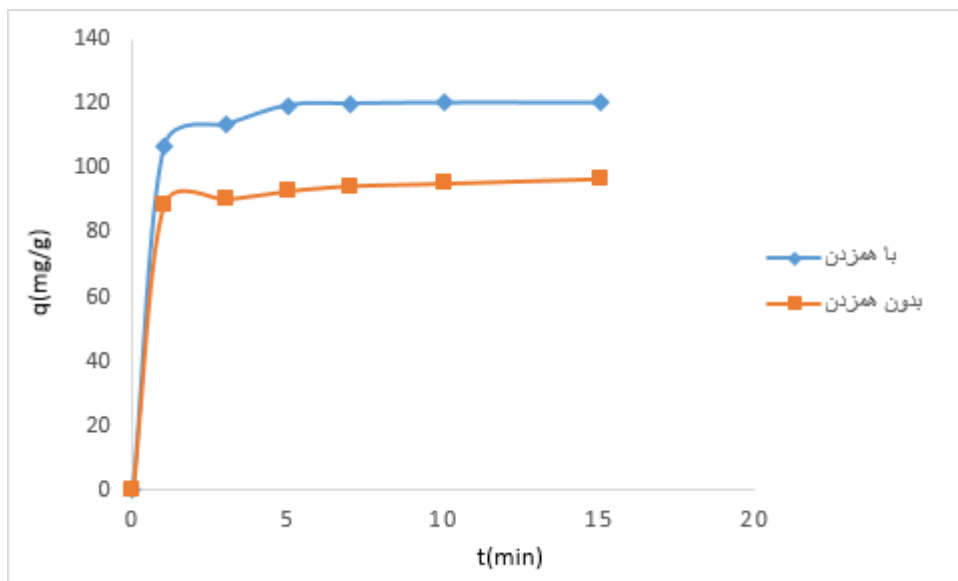
جذب سطحی و اگر گرماگیر باشد افزایش دما باعث افزایش جذب سطحی می‌شود. با توجه به نتایج به‌دست آمده با افزایش دما، راندمان حذف و ظرفیت جذب افزایش می‌یابد که نشان‌دهنده گرماگیر بودن فرایند جذب سطحی سرب روی جاذب است.

۳-۷-۷- بررسی اثر همزدن محلول

به‌منظور بررسی اثر همزدن محلول، ۵۰ میلی‌لیتر محلول سرب با غلظت ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر با $pH=5/0$ تهیه شد. پس از ثبت جذب اولیه آن، دمای محلول در ۲۵ درجه سانتیگراد تنظیم و تثبیت گردید. سپس ۴۰ میلی‌گرم جاذب به محلول اضافه گردید و بدون قرار گرفتن روی همزن مغناطیسی، جذب محلول در زمان‌های معین ثبت و راندمان حذف و ظرفیت جذب محاسبه گردید. آزمایش دیگری تحت شرایط یکسان صورت گرفت با این تفاوت که طی فرایند جذب، محلول با سرعت ۴۰۰ rpm همزده شد. نتایج در شکل‌های (۳-۱۹) و (۳-۲۰) و جدول‌های (۹ و ۱۰-پیوست) نشان داده شده است.



شکل (۳-۱۹): نمودار تاثیر همزدن محلول بر درصد راندمان حذف سرب بر حسب زمان. شرایط: ۴۰ میلی‌گرم جاذب، ۵۰ میلی‌لیتر محلول سرب با غلظت ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر، $pH=5/0$ ، دما $25^{\circ}C$.

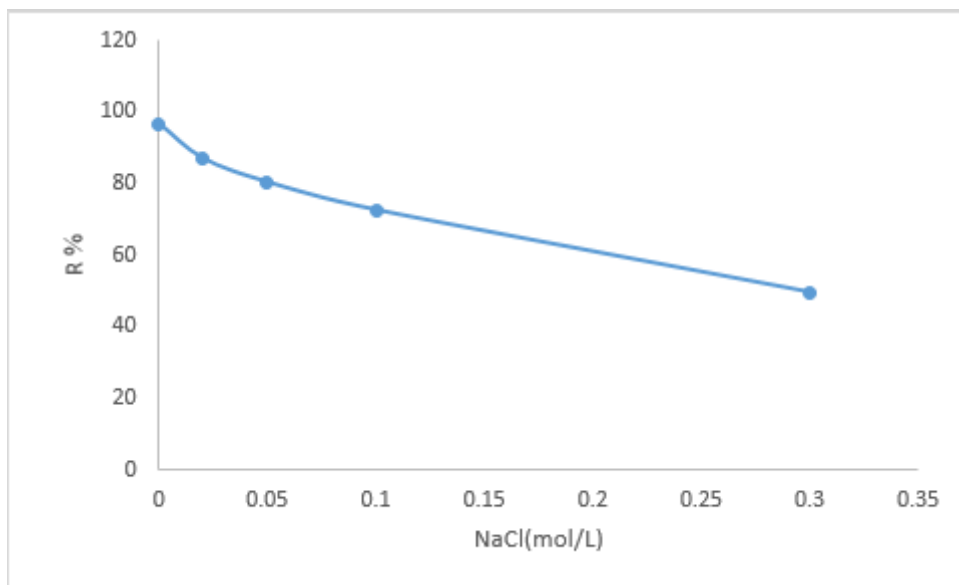


شکل (۳-۲۰): نمودار تاثیر همزدن محلول بر ظرفیت جذب سرب بر حسب زمان. شرایط: ۴۰ میلی گرم جاذب، ۵۰ میلی لیتر محلول سرب با غلظت ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر، pH=۵/۰، دما ۲۵ °C.

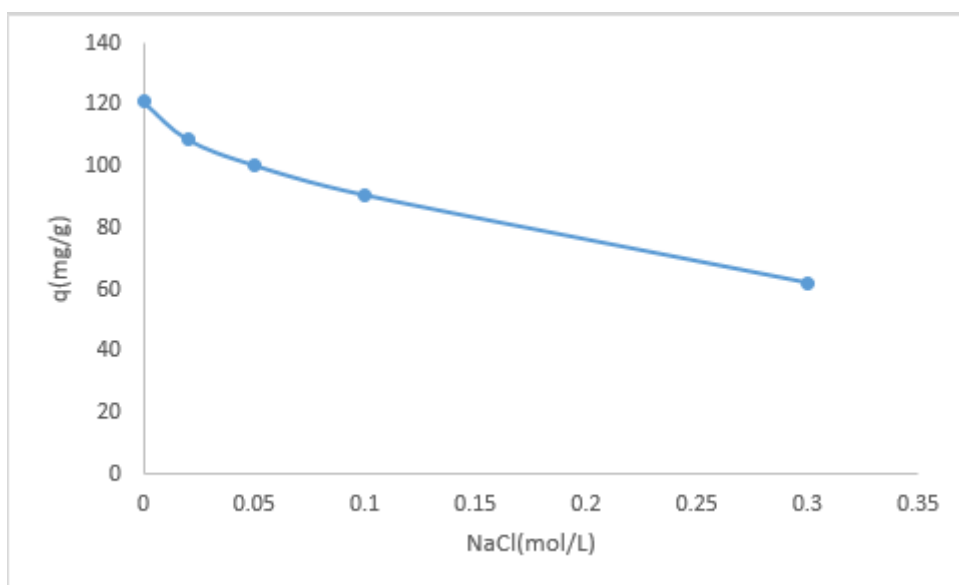
با توجه به نتایج به دست آمده، همزدن محلول باعث افزایش سرعت رسیدن یون‌های سرب به سطح جاذب، نفوذ بهتر در لایه فیلم اطراف جاذب و افزایش برخورد یون‌های سرب با سطح جاذب شده که در نتیجه باعث افزایش راندمان حذف و ظرفیت جذب می‌گردد.

۳-۸- بررسی قدرت یونی

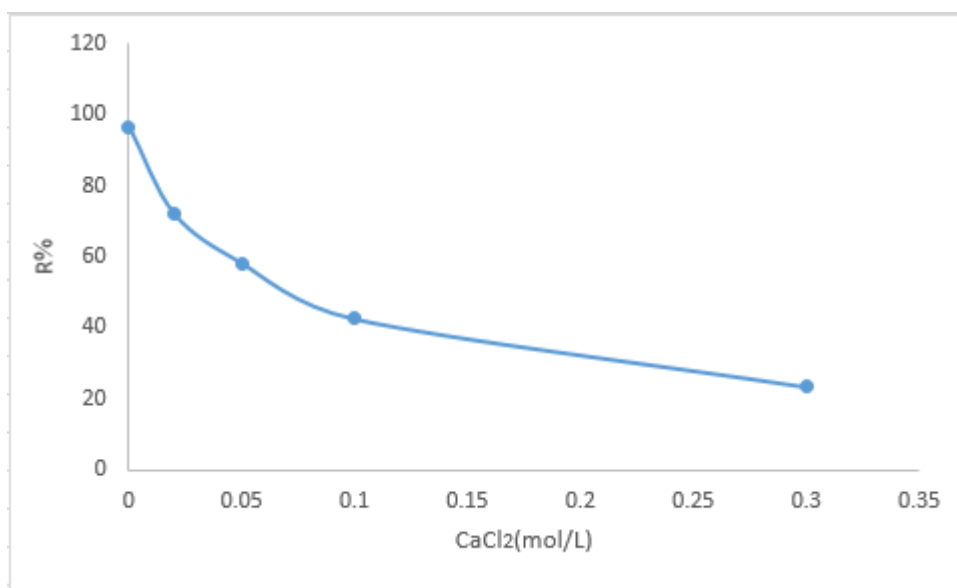
از آنجا که پساب صنایع فقط شامل فلزات سنگین نیست و شامل یون‌هایی مانند K^+ ، Na^+ ، Ca^{2+} و Mg^{2+} است، این فلزات می‌توانند اثرات زیادی روی فرایند جذب داشته باشند. در نتیجه بررسی اثرات یون‌ها برای کاربرد در مقیاس صنعتی مفید است. به این منظور غلظت‌های متفاوتی از NaCl و $CaCl_2$ به ۵۰ میلی لیتر از محلول ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر سرب با pH= ۵/۰ افزوده شد. دمای محلول در ۲۵ درجه سانتیگراد تنظیم شد و سپس ۴۰ میلی گرم جاذب افزوده و جذب سرب بعد از ۱۵ دقیقه اندازه‌گیری و راندمان حذف و ظرفیت جذب جاذب محاسبه گردید. نتایج حاصل از این بررسی در شکل‌های (۳-۲۱)، (۳-۲۱)، (۳-۲۳) و (۳-۲۴) و جدول‌های (۱۱ و ۱۲-پیوست) نشان داده شده است.



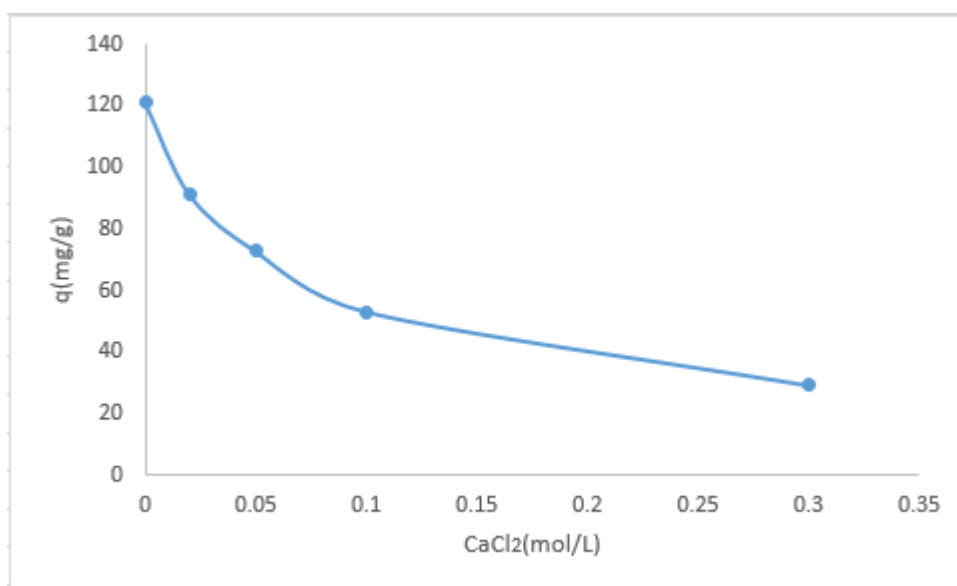
شکل (۳-۲۱): نمودار تغییرات درصد راندمان حذف در زمان ۱۵ دقیقه (زمان تعادل) برحسب غلظت NaCl. شرایط: ۴۰ میلی گرم جاذب، ۵۰ میلی لیتر محلول سرب با غلظت ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر، pH=۵/۰، دما ۲۵ °C.



شکل (۳-۲۲): نمودار تغییرات ظرفیت جذب جاذب در زمان ۱۵ دقیقه (زمان تعادل) برحسب غلظت NaCl. شرایط: ۴۰ میلی گرم جاذب، ۵۰ میلی لیتر محلول سرب با غلظت ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر، pH=۵/۰، دما ۲۵ °C.



شکل (۳-۲۳): نمودار تغییرات درصد راندمان حذف در زمان ۱۵ دقیقه (زمان تعادل) برحسب غلظت CaCl_2 . شرایط: ۴۰ میلی گرم جاذب، ۵۰ میلی لیتر محلول سرب با غلظت ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر، $\text{pH}=5/0$ ، دما 25°C .

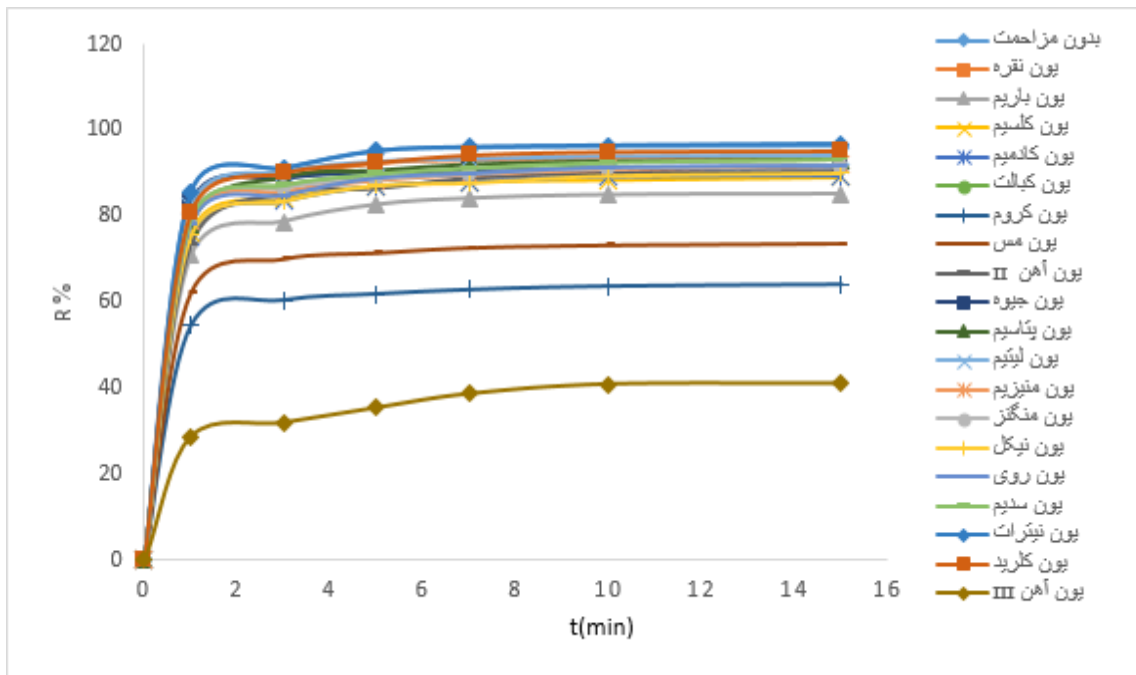


شکل (۳-۲۴): نمودار تغییرات ظرفیت جذب جاذب در زمان ۱۵ دقیقه (زمان تعادل) برحسب غلظت CaCl_2 . شرایط: ۴۰ میلی گرم جاذب، ۵۰ میلی لیتر محلول سرب با غلظت ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر، $\text{pH}=5/0$ ، دما 25°C .

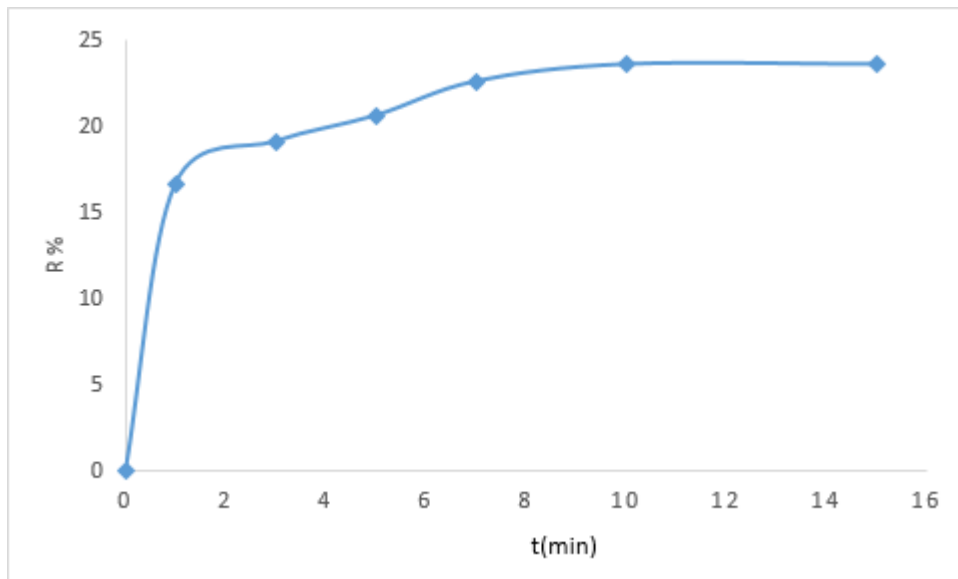
نتایج نشان می‌دهد که با افزایش غلظت نمک، راندمان حذف و ظرفیت جذب جاذب کاهش می‌یابد. این کاهش به دلیل رقابت بین یون‌های سدیم و کلسیم با یون سرب (II) برای اتصال به سایت‌های فعال در جاذب است.

۳-۹- بررسی اثر یون‌های مختلف

از آنجا که پساب صنایع، علاوه بر سرب، دارای یون‌های دیگری می‌باشد که امکان رقابت آن‌ها با سرب در فرایند جذب سطحی بر روی جاذب وجود دارد، بنابراین لازم است اثر این یون‌ها بررسی شود. بعضی یون‌ها می‌توانند باعث افزایش کارایی جاذب و بعضی دیگر باعث کاهش کارایی جاذب شود و برخی دیگر هیچ گونه تاثیری بر فرایند جذب سطحی نداشته باشند. جهت بررسی اثر این یون‌ها ابتدا میزان راندمان و ظرفیت جذب در غیاب یون‌ها برای ۵ بار تکراری صورت گرفت و مقادیر میانگین و انحراف استاندارد (S) برای درصد حذف محاسبه گردید. سپس غلظت‌های ۱۰۰۰ میلی‌گرم بر لیتر از یون‌ها به محلول اضافه گردید و میزان راندمان حذف و ظرفیت جذب محاسبه شد. اگر در حضور یون، درصد حذف کمتر از $\pm 3S$ تغییر کرد مزاحم در نظر گرفته نمی‌شود. در غیر این صورت غلظت کاهش داده می‌شود تا اثر آن کمتر شود (شکل (۳-۲۵) و جدول (۳-۱۰)). همچنین اثر مخلوط همه کاتیون‌ها و آنیون‌ها بر درصد راندمان حذف اندازه‌گیری شد. نتایج در شکل (۳-۲۶) و جدول‌های (۱۳، ۱۴ و ۱۵-پیوست) نشان داده شده است.



شکل (۳-۲۵): نمودار تغییرات درصد راندمان حذف بر حسب زمان در حضور یون‌های متفاوت. شرایط: ۴۰ میلی‌گرم جاذب، ۵۰ میلی‌لیتر محلول سرب با غلظت ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر، pH=۵/۰، دما ۲۵ °C.



شکل (۳-۲۶): نمودار تغییرات درصد راندمان حذف در مخلوط کاتیون‌های Ag^+ , Zn^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , K^+ با غلظت ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر. شرایط: ۴۰ میلی‌گرم جاذب، ۵۰ میلی‌لیتر محلول سرب با غلظت ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر، pH=۵/۰، دما ۲۵ °C.

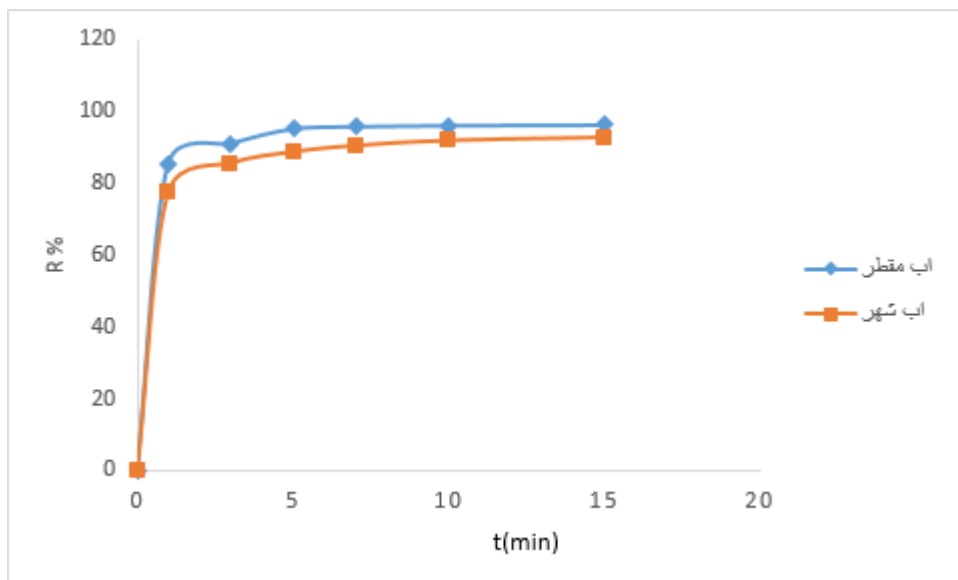
نتایج جدول (۳-۱۰) نشان می‌دهد که یون نیترات در غلظت ۱۰۰۰ میلی‌گرم بر لیتر مزاحم نمی‌باشد و بیشتر یون‌ها در غلظت ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر مزاحم نمی‌باشند. علت مزاحمت کاتیون‌ها ناشی از رقابت بین کاتیون‌ها و یون‌های سرب(II) می‌باشد. علت مزاحمت یون کلرید احتمالاً ناشی از تشکیل کمپلکس بین یون‌های سرب(II) و کلرید می‌باشد.

جدول (۳-۱۰): نتایج حاصل از بررسی غلظت یون‌های مختلف بر راندمان حذف

یون	غلظت یون افزوده شده (میلی‌گرم بر لیتر)	درصد حذف Pb^{2+}
بدون یون	۱۰۰	۹۶/۸۳
نیترات	۱۰۰۰	۹۶/۷۸
سدیم	۶۰۰	۹۳/۳۵
کلرید	۸۰۰	۹۵/۱۸
منیزیم	۱۰۰	۹۲/۰۱
پتاسیم	۱۰۰	۹۳/۱۴
باریم	۱۰۰	۸۵/۰۵
کلسیم	۱۰۰	۸۹/۰۰
کادمیم	۱۰۰	۸۹/۴۲
منیزیم	۱۰۰	۹۲/۰۱
جیوه	۱۰۰	۹۱/۷۴
آهن(II)	۱۰۰	۹۰/۳۵
آهن(III)	۱۰۰	۴۱/۱۱
کبالت	۱۰۰	۹۲/۰۰
نیکل	۱۰۰	۸۹/۹۸
مس	۱۰۰	۷۳/۵۸
روی	۱۰۰	۹۱/۶۱
لیتیم	۱۰۰	۹۴/۰۴
نقره	۱۰۰	۹۳/۸۴

۳-۱۰- بررسی کارایی جاذب جهت جذب سطحی سرب در آب شهر

اثر برخی از یون‌های متداول بر فرایند جذب سطحی سرب در آزمایش‌های قبل مورد بررسی قرار گرفت. با توجه به اینکه در محیط‌های حقیقی مانند آب شهر تمامی یون‌ها باهم حضور دارند، بنابراین لازم است که کارایی جاذب مورد نظر در محیط حقیقی بررسی شود. برای این منظور راندمان حذف و ظرفیت جذب برای حجم ۵۰/۰ میلی‌لیتری آب شهر حاوی غلظت ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر سرب با $pH=5/0$ ، مورد بررسی قرار گرفت. دما در ۲۵/۰ درجه سانتیگراد تنظیم شد. ابتدا جهت اندازه‌گیری جذب اتمی محلول سرب، یک میلی‌لیتر از محلول آب شهر حاوی ۱۰۰/۰ میلی‌گرم بر لیتر سرب به یک بالن حجمی ۱۰ میلی‌لیتر منتقل شد و با آب مقطر به حجم رسانده و جذب آن اندازه‌گیری شد. سپس پس از تثبیت دما، ۴۰/۰ میلی‌گرم جاذب به محلول اضافه گردید و مطابق روش کار در بخش (۳-۵-۱) در زمان‌های معین جذب اندازه‌گیری شد و راندمان حذف و ظرفیت جذب محاسبه گردید. نتایج در شکل (۳-۲۷) و جدول (۱۶-پیوست) نشان داده شده است.

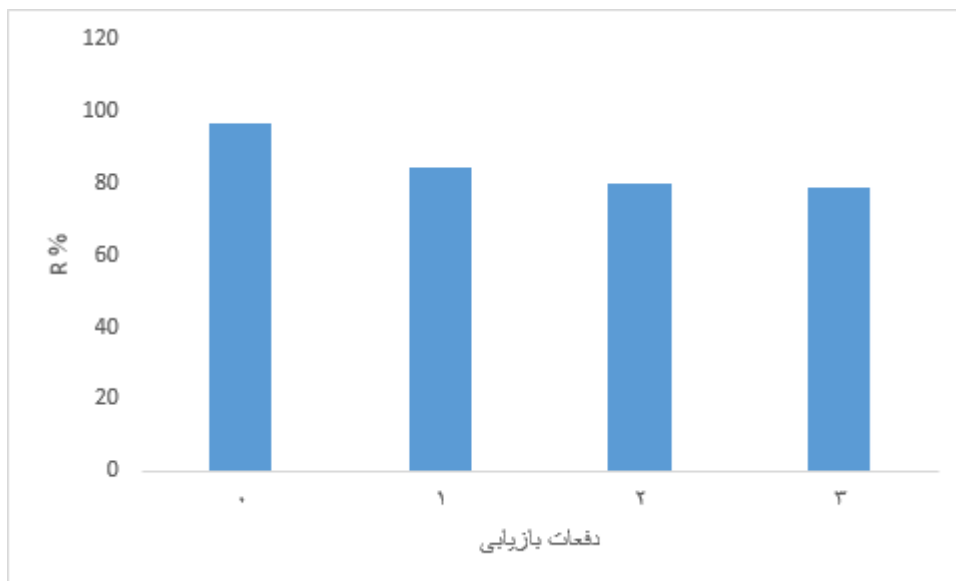


شکل (۳-۲۷): نمودار تغییرات درصد راندمان حذف بر حسب زمان در آب شهر. شرایط: ۴۰ میلی‌گرم جاذب، ۵۰ میلی‌لیتر محلول سرب با غلظت ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر، $pH=5/0$ ، دما $25^{\circ}C$.

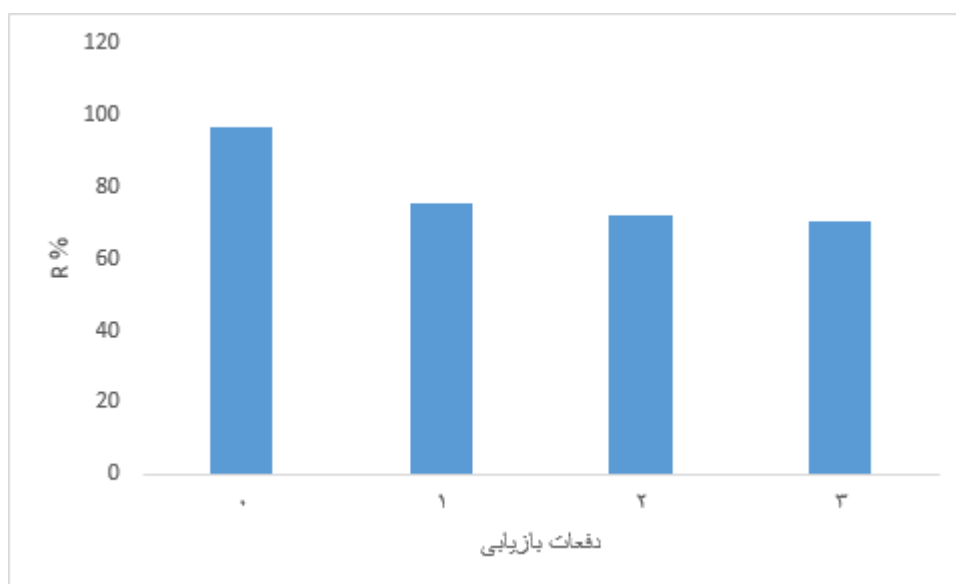
نتایج به دست آمده نشان می‌دهد که کارایی جاذب در محیط حقیقی نسبت به آب مقطر کمتر می‌باشد. در محیط حقیقی به دلیل تاثیر یون‌های موجود در آب شهر بر جذب سطحی سرب، راندمان حذف و ظرفیت جذب جاذب، به صورت جزئی کاهش می‌یابد.

۳-۱۱- باز یابی جاذب

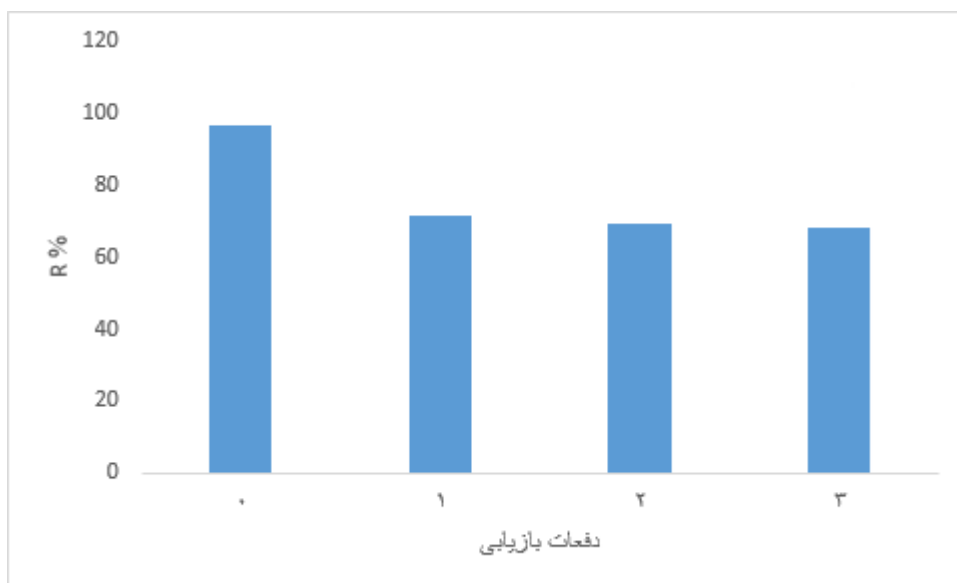
به منظور بررسی کارایی مجدد جاذب، به صورت زیر عمل شد: ابتدا ۵۰ میلی لیتر محلول سرب با غلظت اولیه ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر با $\text{pH} = 5/0$ تهیه و جذب اولیه آن ثبت گردید. دمای محلول در ۲۵ درجه سانتیگراد تثبیت شد و سپس ۴۰ میلی گرم جاذب به محلول اضافه گردید. در زمان‌های معینی جذب ثبت شد و راندمان حذف و ظرفیت جذب محاسبه گردید. جاذب پس از استفاده با سانتریفیوژ از محلول جدا شده و سپس با محلول‌های هیدروکلریک اسید ۰/۱۰ مولار، نیتریک اسید ۰/۱۰ مولار و 2Na-EDTA ۰/۱۰ مولار به مدت یک ساعت شسته و خشک گردید. نتایج نشان داد که یون‌های سرب (II) از سطح جاذب جدا شد و سپس جهت استفاده مجدد به کار برده شد. نتایج حاصل از این بازیابی در شکل‌های (۳-۲۸) و (۳-۲۹) و (۳-۳۰) و جدول‌های (۱۷، ۱۸ و ۱۹-پیوست) نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود بازیابی با محلول ۰/۱۰ مولار 2Na-EDTA بهتر از بازیابی با محلول‌های هیدروکلریک اسید و نیتریک اسید ۰/۱۰ مولار انجام می‌شود. هنگام بازیابی با هیدروکلریک اسید و نیتریک اسید، احتمالاً برخی از گروه‌های کربوکسیل بر روی جاذب تخریب می‌شوند یعنی پوست گردو به حالت اولیه قبل از اصلاح سطح برمی‌گردد [۵۸].



شکل (۳-۲۸): نمودار اثر تعداد دفعات بازیابی جاذب بر درصد راندمان حذف با محلول 2Na-EDTA ۰/۰۱۰ مولار. شرایط: ۴۰ میلی گرم جاذب، ۵۰ میلی لیتر محلول سرب با غلظت ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر، pH=۵/۰، دما ۲۵ °C.



شکل (۳-۲۹): نمودار اثر تعداد دفعات بازیابی جاذب بر درصد راندمان حذف با محلول نیتریک اسید ۰/۱۰ مولار. شرایط: ۴۰ میلی گرم جاذب، ۵۰ میلی لیتر محلول سرب با غلظت ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر، pH=۵/۰، دما ۲۵ °C.



شکل (۳-۳۰): نمودار اثر تعداد دفعات بازیابی جاذب بر درصد راندمان حذف با محلول هیدروکلریک اسید ۰/۱۰ مولار. شرایط: ۴۰ میلی گرم جاذب، ۵۰ میلی لیتر محلول سرب با غلظت ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر، pH=۵/۰، دما ۲۵°C

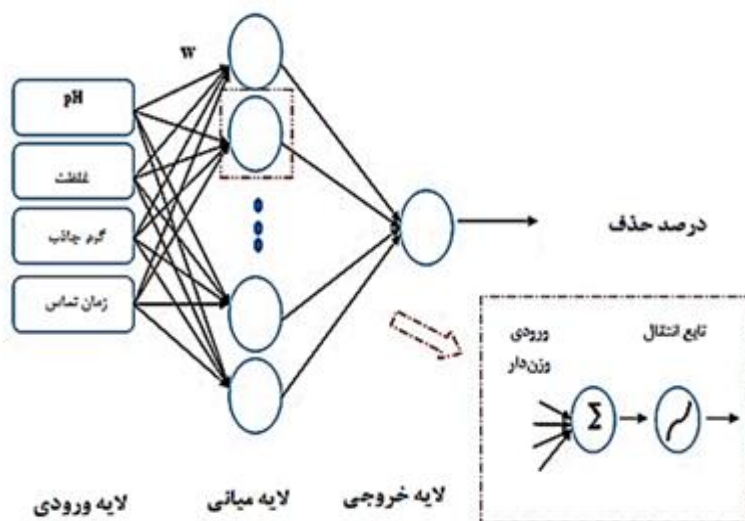
۳-۱۲-مدل سازی

۳-۱۲-۱-مدل سازی با استفاده از شبکه عصبی مصنوعی

در سال‌های اخیر شبکه‌های عصبی مصنوعی به‌طور گسترده‌ای در فرایند جذب به کار گرفته شده‌اند تا بتوان اطلاعات تجزیه‌ای که برای طراحی فرایندهای مقیاس بزرگ لازم است، به‌دست آورد [۵۹]. شبکه‌های عصبی قادرند بدون داشتن دانش قبلی از رابطه بین متغیرهای موجود در سیستم، ارتباط بین داده‌های ورودی و خروجی را شبیه‌سازی کنند. آنها این ارتباط را از طریق مثال‌های یادگیری که به آنها ارائه می‌شود، پیدا می‌کنند [۶۰].

در این پروژه تحقیقاتی یک شبکه سه لایه با الگوریتم یادگیری پس‌انتشار با ناظر به کار گرفته شد تا درصد حذف سرب را به‌صورت تابعی از پارامترهای آزمایشگاهی مختلف (همچون pH محلول، مقدار جاذب، غلظت اولیه سرب و مدت زمان تماس) پیش‌بینی کند. این الگوریتم با استفاده از نرم افزار متلب ۷/۸ نوشته شد. همانطور که در شکل (۳-۳۱) مشاهده می‌شود، اولین لایه با ۴ نرون که

مربوط به متغیرهای ورودی شبکه (pH محلول، مقدار جاذب، غلظت اولیه سرب و مدت زمان تماس) می‌باشد، به‌عنوان لایه ورودی شناخته شده است. لایه بعدی که تعداد نرونهایش باید بهینه گردد، لایه پنهان نامیده می‌شود و آخرین لایه با یک نرون (که منطبق بر درصد حذف سرب پیش‌بینی شده توسط شبکه است)، لایه خروجی می‌باشد. ارتباط نرون‌های هر لایه با لایه بعدی توسط پارامتر قابل تنظیمی که وزن نام دارد، انجام می‌شود.



شکل (۳-۳۱): ساختار شبکه عصبی استفاده شده

در این شبکه خروجی y_i توسط رابطه (۳-۵) محاسبه می‌شود.

$$y_i = f_0 \left(\sum_j w_{ji} \left(f_h \left(\sum_i (w_{ij} x_i + b_j) \right) \right) + b_1 \right) \quad (۳-۵)$$

اندیس‌های i و j به ترتیب به i امین نرون در لایه ورودی و j امین نرون در لایه پنهان اختصاص دارد. f_h و f_0 تابع فعال‌سازی برای لایه پنهان و لایه خروجی هستند. w_{ij} وزن ارتباطی بین i امین به j امین نرون، w_{j1} وزن بین نرون j امین در لایه پنهان به نرون در لایه خروجی، و b_j و b_1 نیز ترم بایاس برای نرون j امین و نرون لایه خروجی هستند. در طی فرایند آموزش (با توابع آموزش

مختلف) وزن‌ها و بایاس‌ها تنظیم می‌شوند تا خطای بین مقدار پیش‌بینی شده و مقدار واقعی y_i حداقل شود.

در این مطالعه متغیرهای ورودی به شبکه pH (۳/۵، ۴/۵ و ۵/۵)، مقدار جاذب استفاده شده (۰/۰۳۰، ۰/۰۴۰ و ۰/۰۵۰ گرم)، غلظت اولیه سرب (۱۰۰/۰، ۱۵۰/۰ و ۲۰۰/۰ میلی‌گرم بر لیتر) زمان تماس (۱، ۳ و ۵ دقیقه)، و متغیر خروجی درصد حذف سرب بود. بنابراین بر اساس این متغیرهای ورودی ۸۱ داده تجربی به‌دست آمد. این داده‌ها به‌صورت کاملاً تصادفی به دو گروه آموزش (۷۵٪) و تست (۲۵٪) تقسیم شدند (جدول‌های ۲۲ و ۲۳-پیوست). داده‌های آموزش برای بهینه‌کردن پارامترهای مؤثر بر کارایی شبکه و مجموعه داده‌های تست برای ارزیابی قدرت پیشگویی مدل بهینه ایجاد شده توسط شبکه به کار گرفته شد.

۳-۱۲-۱-۱-بهینه‌سازی پارامترهای شبکه

به‌طور کلی ارائه‌ی یک مدل پیشگوی مناسب توسط شبکه عصبی وابسته به مقادیر پارامترهای مؤثر بر آموزش شبکه می‌باشد. این پارامترها شامل تعداد لایه‌ها و گره‌های لایه پنهان، نوع تابع آموزش، نوع تابع انتقال و تعداد دورهای آموزش می‌باشد. متأسفانه هیچ فرمول دقیقی وجود ندارد که تعیین کند که چه ساختاری از شبکه و چه الگوریتم آموزشی برای حل یک مسأله خاص مناسب می‌باشد. بهترین راه حل از طریق آزمون و خطا^۱ به‌دست می‌آید [۶۱]. بدین منظور سری آموزش برای به روز کردن اوزان و بایاس‌های شبکه به روش ارزیابی تقاطعی^۲ استفاده شد. در این روش، یک ترکیب از سری آموزش حذف شد، شبکه با ۶۰ ترکیب باقیمانده آموزش داده شد و سپس برای پیش‌بینی ترکیب کنار گذاشته شده، استفاده گردید. این فرایند برای هر ترکیب در سری آموزش تکرار شد

^۱ - Trial and error

^۲ - Cross validation

به طوری که در طی فرایند آموزش، میانگین مربع خطا بر طبق رابطه (۳-۶) محاسبه گردید و معیار بهینه‌سازی، به حداقل رساندن مقدار این تابع در نظر گرفته شد.

$$MSE = \frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y})^2}{n} \quad (۳-۶)$$

در این رابطه \hat{y}_i مقدار درصد حذف پیش‌بینی شده توسط شبکه، y_i مقدار تجربی درصد حذف و n تعداد کل داده‌های سری آموزش است.

۳-۱۲-۱-۱-۱- انتخاب تعداد لایه‌های پنهان

هر شبکه عصبی دارای حداقل یک لایه ورودی، یک لایه خروجی و تعدادی لایه پنهان می‌باشد. متأسفانه هیچ راهنمای مناسبی برای انتخاب تعداد لایه‌های پنهان وجود ندارد و ساختار شبکه‌های عصبی، اغلب به روش سعی و خطا ایجاد می‌شوند. با این وجود در بیشتر موارد به نظر می‌رسد که یک لایه پنهان مناسب باشد [۶۰]. بنابراین در این تحقیق نیز یک لایه پنهان مورد استفاده قرار گرفت.

۳-۱۲-۱-۱-۲- انتخاب تعداد گره‌های لایه پنهان، نوع تابع آموزش، نوع تابع

انتقال و تعداد تکرار فرایند آموزش

پس از طراحی اولیه شبکه، برای اینکه شبکه قدرت پیشگویی مناسبی داشته باشد باید به‌طور مناسب آموزش دیده باشد و با توجه به اینکه فرایند آموزش وقتگیر است، انتخاب الگوریتم آموزشی سریعتر امری مهم است. از میان الگوریتم‌های آموزشی متفاوت که در جعبه ابزار نرم‌افزار متلب وجود دارد، الگوریتم لونیبرگ - مارکوارت (LM) و تنظیم بایزین (BR) دارای سرعت مناسب، قابلیت پیشگویی و تعمیم‌پذیری بهتری نسبت به سایر روش‌های معمول مانند روش نزول گرادیانی می‌باشند. بر این اساس شبکه با ۴ ورودی توسط دو الگوریتم آموزشی لونیبرگ - مارکوارت و تنظیم بایزین، با تعداد متفاوت گره در لایه پنهان از ۲ تا ۱۰ و همچنین توابع لگاریتم سیگموئیدی (logsig) و تانژانت سیگموئیدی (tansig)، به‌عنوان توابع انتقال لایه پنهان، آموزش داده شد. لازم به ذکر است که در

تمامی شبکه ها به طور همزمان تعداد تکرار فرایند آموزش نیز از ۵ تا ۱۰۰ تغییر داده شد. همچنین از تابع انتقال خطی (purelin) در لایه خروجی استفاده شد. و همانطور که در بخش قبل گفته شد بهینه سازی از طریق ارزیابی تقاطعی بر روی سری آموزش انجام گرفت. معیار نیز به حداقل رساندن میانگین مربع خطا (MSE) در نظر گرفته شد. در جدول (۳-۱۱) مقادیر حداقل MSE با توابع آموزش و انتقال متفاوت آورده شده است. همانطور که مشاهده می شود، ساختاری از شبکه که دارای تابع آموزش تنظیم بایزین و تابع انتقال لگاریتم سیگموئیدی می باشد، کمترین خطا را در پیش بینی درصد حذف سرب نشان می دهد. همچنین همانطور که در این جدول مشاهده می شود، تعداد تکرار بهینه فرایند آموزش نیز ۲۰ می باشد.

جدول (۳-۱۱): مینیمم مقدار خطای حاصل از پیش بینی سری آموزش به روش ارزیابی تقاطعی در توابع آموزش و انتقال متفاوت برای پیش بینی درصد حذف سرب.

No	تعداد گره ورودی	تعداد گره لایه پنهان	تابع آموزش	تابع انتقال	تعداد تکرار	MSE
۱	۴	۲	BR	tansig	۵۰	۱/۷۹
۲	۴	۲	BR	logsig	۲۰	۱/۶۰
۳	۴	۴	LM	tansig	۱۵	۲/۶۸
۴	۴	۶	LM	logsig	۱۰	۱/۹۳

بدین ترتیب ساختار بهینه شبکه به طور مختصر در جدول (۳-۱۲) نمایش داده شده است.

جدول (۳-۱۲): توابع و مقادیر پارامترهای بهینه شده شبکه عصبی برای پیش بینی درصد حذف سرب

Train BR	تابع آموزش
logsig	تابع انتقال لایه پنهان
pure line	تابع انتقال لایه خروجی
۲	تعداد نرون لایه پنهان
۴	تعداد متغیرهای ورودی
۲۰	تعداد دوره‌های آموزش

نتایج مربوط به پیش‌بینی سری آموزش به روش ارزیابی تقاطعی با استفاده از مدل بهینه ایجاد شده توسط شبکه عصبی مصنوعی در جدول (۲۴-پیوست) آورده شده است.

۳-۱۲-۱-۲-مدل سازی با استفاده از رگرسیون خطی چندگانه

رگرسیون به مفهوم ایجاد یک رابطه بین یک متغیر از یک طرف و یک یا چند متغیر از طرف دیگر می‌باشد. اگر تنها یک متغیر مستقل داشته باشیم، رگرسیون را ساده و در غیر این صورت، رگرسیون را چندگانه می‌گویند [۶۱]. در بسیاری موارد نمی‌توان تغییرات یک متغیر را فقط به مقادیر یک متغیر دیگر مربوط کرد. به عبارت دیگر برای پیش‌بینی مقادیر یک متغیر، دانستن مقادیر دو یا چند متغیر دیگر لازم است. در این حالت از روش رگرسیون چندگانه استفاده می‌شود.

ساده‌ترین و متداول‌ترین مدلی که برای ارتباط چند متغیر به کار می‌رود، مدل خطی چندگانه است. این مدل با رابطه خطی زیر تعریف می‌شود [۶۱]:

$$y = b_0 + b_1x + b_2x + \dots + b_nx_n \quad (۷-۳)$$

که در آن y متغیر وابسته، x_i متغیر مستقل، b_0 و b_i به ترتیب عرض از مبدأ و ضرائب رگرسیون نامیده می‌شوند. باید توجه کرد که مقدار ضریب متغیر مستقل در معادله، بیانی از میزان اهمیت آن متغیر در پیش‌بینی مقادیر متغیر وابسته است. در فرایند جذب مورد مطالعه x_i مربوط به pH، مقدار گرم جاذب به کار رفته، غلظت اولیه فلز، زمان تماس و y درصد حذف فلز می‌باشد.

بنابراین به منظور بررسی احتمال وجود یک ارتباط خطی بین متغیرهای ورودی و میزان کارایی حذف فلز، روش رگرسیون خطی چندگانه با استفاده از مجموعه داده‌های سری آموزش به کار گرفته شد که نتیجه مربوطه برای در معادله (۸-۳) خلاصه شده است. لازم به ذکر است که این معادله بر اساس داده‌های نرمالایز شده به دست آمده است.

$$\text{Removal percentage} = 0.652 + 0.075 \text{ pH} - 0.789 \text{ Concentration} + 0.167 \quad (8-3)$$
$$\text{Adsorbent dose} + 0.089 \text{ Contact time}$$

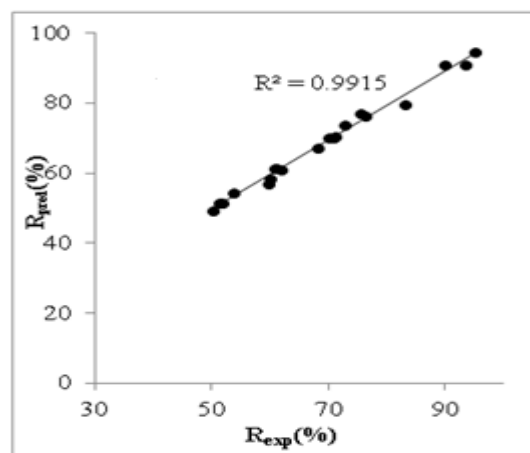
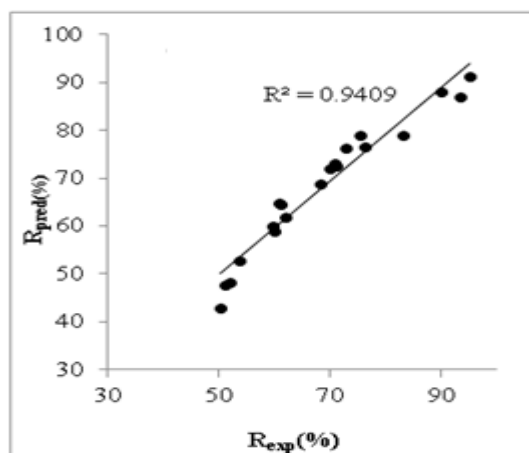
نتایج مربوط به پیش‌بینی سری آموزش با روش خطی چندگانه در (جدول ۲۴-پیوست) آورده شده است. همچنین این معادله خطی برای پیش‌بینی کارایی حذف مجموعه داده‌های تست نیز به کار گرفته شد.

۳-۱۲-۲- ارزیابی مدل‌های خطی و غیر خطی

اعتبار و اهمیت مدل‌ها وقتی مشخص می‌گردد که درصد حذف یون‌های سرب در شرایط آزمایشگاهی متفاوت که در دسته‌ی آموزش موجود نیستند، را پیش‌بینی کند. بدین منظور مدل‌های منتخب خطی و غیرخطی جهت پیش‌بینی درصد حذف ۲۰ نمونه که در شرایط متفاوت آزمایشگاهی انجام شده بودند و در فرایند مدل‌سازی استفاده نشده بودند، به کار گرفته شدند که در رگرسیون خطی چندگانه با استفاده از ضرائب مدل برتر و در مدل شبکه عصبی با استفاده از مدل بهینه شده، مقادیر درصد حذف این نمونه‌ها پیش‌بینی شد. نتایج مربوط به پیش‌بینی درصد حذف یون‌های سرب در سری تست، در (جدول ۲۵-پیوست) نشان داده شده است. همچنین شکل (۳-۳۲)، ضریب تعیین مقدار پیش‌بینی شده بر حسب مقدار تجربی برای سری تست را با استفاده از مدل خطی و غیرخطی نشان می‌دهد. ضریب تعیین بیانگر این است که روش غیرخطی ارائه شده توسط شبکه عصبی در پیش‌بینی درصد حذف فلز در شرایط آزمایشگاهی متفاوت توانمندتر است.

الف

ب



شکل (۳-۳۲): نمودار مقادیر پیش‌بینی شده درصد حذف بر حسب مقادیر تجربی برای سری تست الف) با مدل شبکه عصبی مصنوعی (ب) با مدل رگرسیون خطی چندگانه.

۳-۱۲-۳- ارزیابی مدل‌های برتر خطی و غیر خطی با استفاده از پارامترهای

آماري

مطابق جدول (۳-۱۳) سه پارامتر آماری میانگین مربع خطاها (MSE)، میانگین قدر مطلق خطاها (MAE) و ضریب تعیین (R^2) که به ترتیب با معادلات (۳-۶)، (۳-۹) و (۳-۱۰) تعریف می‌شوند، جهت ارزیابی توانایی پیشگویی مدل‌های ساخته شده به روش خطی (رگرسیون خطی چندگانه) و غیرخطی (شبکه عصبی مصنوعی) به کار گرفته شد.

$$MAE = \frac{\sum_{i=1}^n |y_i - \hat{y}_i|}{n} \quad (۳-۹)$$

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2}{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2} \quad (۳-۱۰)$$

در این روابط y_i درصد حذف سرب که از طریق تجربی به دست آمده، \hat{y} درصد حذف سرب پیش‌بینی شده توسط مدل، \bar{y} میانگین تجربی درصد حذف سرب، n تعداد داده‌های مورد بررسی در سری مورد مطالعه می‌باشد. نتایج رضایت بخش مدل غیرخطی نشان می‌دهد که مشارکت متغیرهای ورودی برای پیش‌بینی درصد حذف، غیرخطی است.

جدول (۳-۱۳): پارامترهای آماری برای مقایسه صحت مدل‌ها

پارامتر	شبکه عصبی		رگرسیون خطی	
	آموزش	تست	آموزش	تست
MSE	۱/۶۰	۱/۸۷	۷/۴۴	۱۱/۱۷
MAE	۰/۹۹	۱/۵۱	۲/۴۱	۲/۷۲
R ²	۰/۹۹۲۲	۰/۹۹۱۵	۰/۹۶۵۵	۰/۹۴۰

۳-۱۲-۴- بررسی اهمیت متغیرها در مدل‌های خطی و غیر خطی

۳-۱۲-۴-۱- بررسی میزان مشارکت متغیرهای منتخب در شبکه عصبی

به منظور تعیین میزان مشارکت متغیرهای ورودی در پیش‌بینی خروجی شبکه (درصد حذف یون‌های سرب) روش مرحله به مرحله بهبود یافته^۱ به صورت زیر به کار گرفته شد [۶۱].

۱- متغیر مستقل مورد نظر به همراه اوزان مربوطه‌اش از شبکه بهینه شده حذف گردید.

۲- با استفاده از بقیه متغیرهای مستقل مقدار متغیر وابسته (مقدار درصد حذف سرب) برای هر ترکیب سری آموزش به روش ارزیابی تقاطعی پیش‌بینی شد.

^۱ - Improved stepwise method

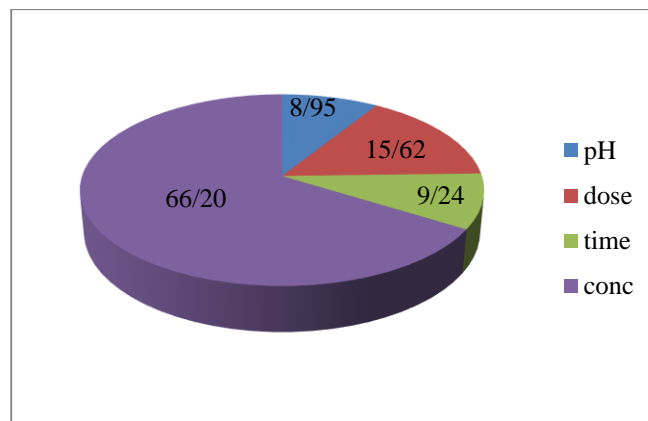
۳- میانگین خطای مطلق حاصل از ارزیابی تقاطعی ترکیبات سری آموزش محاسبه گردید (رابطه ۳-۹).

۴- مراحل ۱ تا ۳ برای دیگر متغیرهای مستقل نیز تکرار شد.

۵- سرانجام درصد مشارکت هر متغیر توسط رابطه (۳-۱۱) برآورد شد.

$$c_i = 100 \frac{MAE_i}{\sum_{i=1}^N MAE_i} \quad (3-11)$$

در این رابطه c_i درصد مشارکت متغیر مستقل حذف شده \bar{M} ، N تعداد متغیرهای مستقل (که در این پروژه مقدار آن برابر ۴ می باشد) و MAE_i میانگین خطای مطلق حاصل از ارزیابی تقاطعی ترکیبات سری آموزش در غیاب متغیر مستقل \bar{M} را نشان می دهد. بر اساس این رابطه درصد مشارکت متغیرهای منتخب در ترکیبات مورد بررسی نشان می دهد که غلظت اولیه یون های سرب نسبت به پارامترهای دیگر دارای اهمیت بیشتری هستند (شکل ۳-۳۳).



شکل (۳-۳۳): مشارکت متغیرها در شبکه عصبی مصنوعی

۳-۱۲-۴-۲-اهمیت متغیرها در روش رگرسیون خطی چندگانه

در روش رگرسیون خطی مقدار ضریب نرمالایز شده متغیر مستقل در معادله، بیانی از میزان اهمیت آن متغیر در پیش‌بینی مقادیر متغیر وابسته است. بنابراین با توجه به معادلات (۳-۸) ترتیب اهمیت متغیرهای ورودی همانند روش شبکه عصبی است.

۳-۱۳-تعیین ایزوترم‌های جذب

برای تعیین ایزوترمی که جذب سطحی از آن پیروی می‌کند، ایزوترم‌های لانگمویر، فروندلیچ و دابینین-رادشکوویچ مورد بررسی قرار گرفتند. در این بخش از داده‌های مربوط به بررسی تاثیر غلظت سرب (II) در بخش ۳-۷-۵ استفاده گردید. به این منظور، مقادیر q_e در غلظت‌های مختلف با در نظر گرفتن زمان تعادل ۱۵ دقیقه از جدول (۳-۵) استخراج گردید. مقادیر C_e که نشان‌دهنده غلظت سرب باقی‌مانده در زمان تعادل ۱۵ دقیقه می‌باشد، با اندازه‌گیری جذب در زمان ۱۵ دقیقه و تبدیل آن به غلظت با استفاده از منحنی کالیبراسیون محاسبه گردید. نتایج حاصل در جدول (۳-۱۴) نشان داده شده است.

جدول (۳-۱۴): مقادیر C_e و q_e در بررسی غلظت سرب

غلظت (mg.L^{-1})	q_e (mg.g^{-1})	C_e (mg.L^{-1})	C_e/q_e (L/g)
۱۰۰	۱۲۲/۵	۱/۹۲	۰/۰۱۸۰
۱۲۰	۱۴۱/۹	۶/۴۲	۰/۰۴۷۰
۱۵۰	۱۵۹/۶	۲۲/۲	۰/۲۰۷
۱۸۰	۱۶۸/۵	۴۵/۱	۰/۲۶۵
۲۰۰	۱۸۲/۷	۵۳/۰	۰/۳۱۷
۲۲۰	۱۸۹/۶	۶۸/۷	۰/۳۶۹

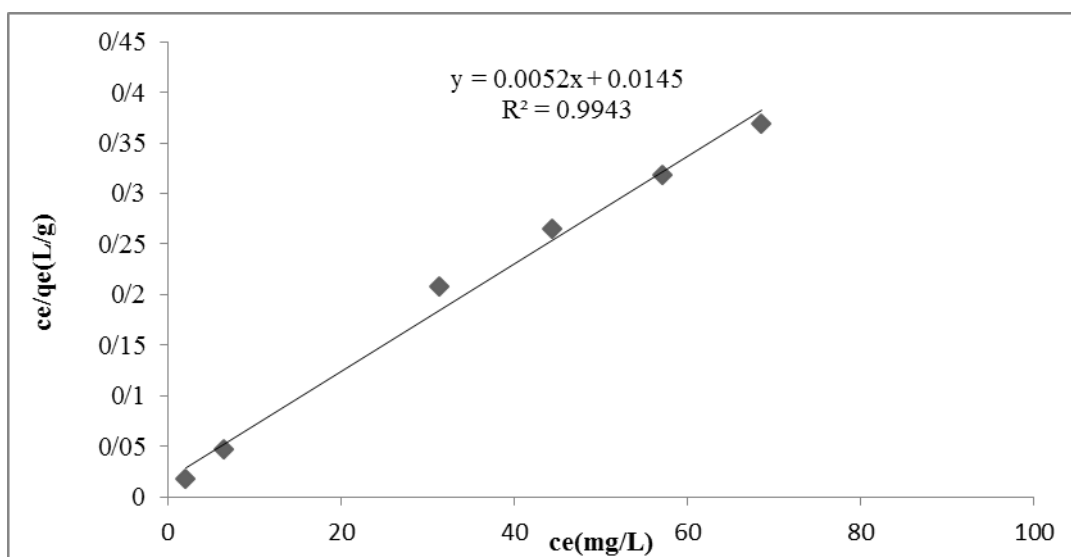
۳-۱۳-۱- بررسی ایزوترم لانگمویر

ایزوترم لانگمویر مطابق رابطه (۱۲-۳) بیان می‌شود.

$$\frac{C_e}{q_e} = \left(\frac{1}{kq_{\max}} \right) + \frac{C_e}{q_{\max}} \quad (12-3)$$

برای بررسی ایزوترم لانگمویر $\frac{C_e}{q_e}$ با استفاده از داده‌های جدول (۱۴-۳) محاسبه گردید. سپس

نمودار $\frac{C_e}{q_e}$ در برابر C_e رسم گردید که در شکل (۳۴-۳) نشان داده شده است.



شکل (۳۴-۳): نمودار ایزوترم لانگمویر. شرایط: ۴۰ میلی‌گرم جاذب، ۵۰ میلی‌لیتر محلول سرب، pH=۵/۰، دما ۲۵. °C

با استفاده از شیب خط، مقدار q_{\max} (ماکزیمم ظرفیت جذب) و با استفاده از عرض از مبدا،

مقدار k محاسبه گردید. نتایج در جدول (۱۸-۳) نشان داده شده است.

جدول (۱۵-۳): ثابت‌های ایزوترم لانگمویر

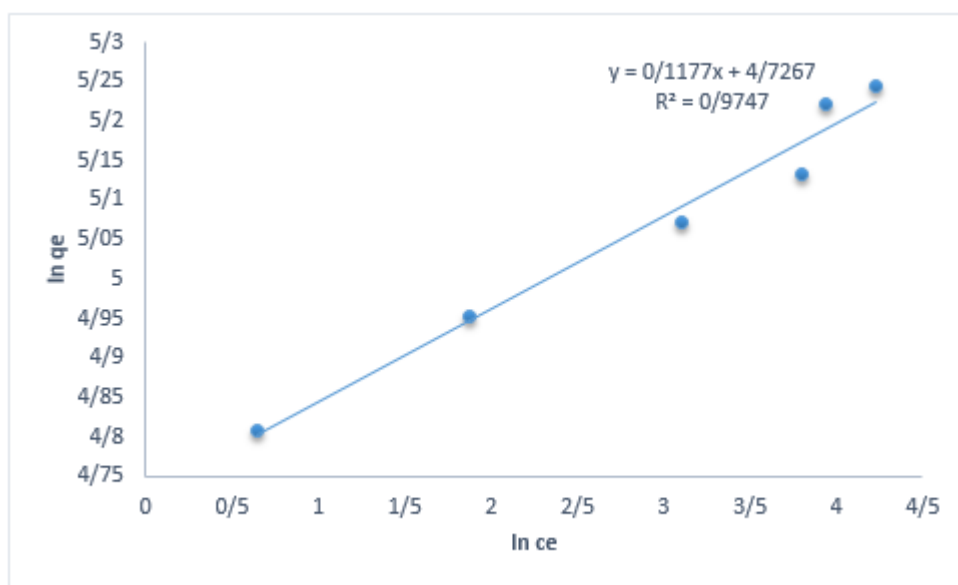
$q_{\max}(\text{mg.g}^{-1})$	$k(\text{L.mg}^{-1})$	R^2
۱۹۲/۳۰	۰/۳۵۸	۰/۹۹۴۳

۳-۱۳-۲- بررسی ایزوترم فروندلیچ

ایزوترم فروندلیچ مطابق رابطه (۱۳-۳) بیان می‌شود.

$$\ln q_e = \ln k_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (13-3)$$

برای بررسی ایزوترم فروندلیچ $\ln C_e$ و $\ln q_e$ با استفاده از داده‌های جدول (۱۴-۳) محاسبه گردید. سپس نمودار $\ln q_e$ در برابر $\ln C_e$ رسم گردید که در شکل (۳۵-۳) و نیز جدول (۲۷-پیوست) نشان داده شده است.



شکل (۳۵-۳): نمودار ایزوترم فروندلیچ، شرایط: ۴۰ میلی گرم جاذب، ۵۰ میلی لیتر محلول سرب، pH=۵/۰، دما ۲۵ °C.

از روی عرض از مبدا خط، مقدار k_F (ثابت فروندلیچ) و از روی شیب خط، $\frac{1}{n}$ (فاکتور شدت

فروندلیچ) محاسبه گردید. نتایج در جدول (۱۶-۳) نشان داده شده است.

جدول (۱۶-۳): ثابت‌های ایزوترم فروندلیچ

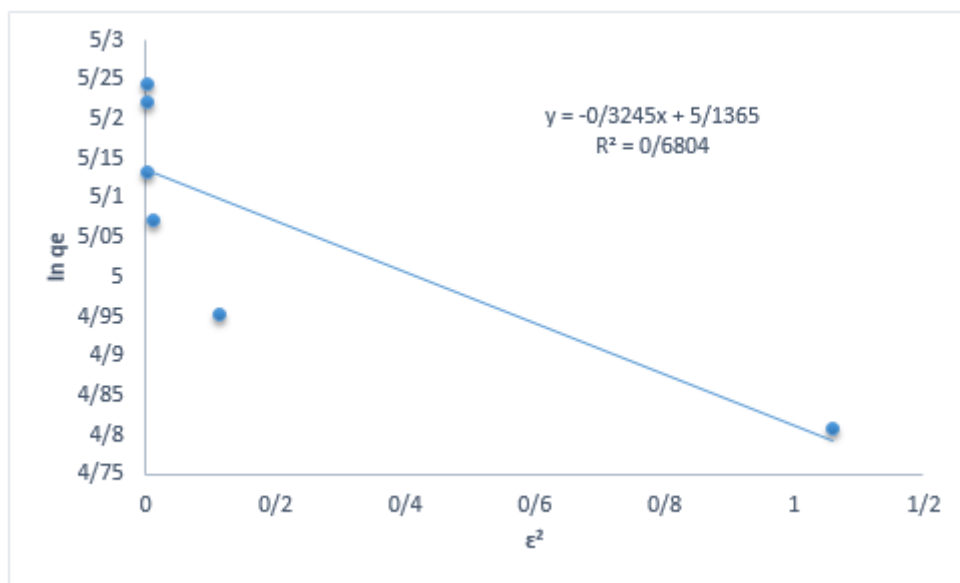
$k_F(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$\frac{1}{n}$	R^2
۱۱۲/۹۲	۰/۱۱۷۷	۰/۹۷۴۷

۳-۱۳-۳- ایزوترم دابینین-رادشکوئچ

ایزوترم دابینین-رادشکوئچ مطابق رابطه (۱۴-۳) بیان می‌شود.

$$\ln q_e = \ln q_{\max} - k\epsilon^2 \quad (14-3)$$

برای بررسی ایزوترم، ابتدا $\ln q_e$ با استفاده از داده‌های جدول (۳-۱۴) محاسبه شد. سپس با استفاده از رابطه (۲-۷) و با قرار دادن مقادیر $R=0.008314 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ و $T=298 \text{ K}$ و داده‌های C_e از جدول (۳-۱۴)، مقادیر ε محاسبه گردید و نمودار $\ln q_e$ برحسب ε^2 رسم گردید که در شکل (۳-۳۶) و جدول (۲۸-پیوست) و نشان داده شده است.



شکل (۳-۳۶): نمودار ایزوترم دابینین-رادشکوچ، شرایط: ۴۰ میلی گرم جاذب، ۵۰ میلی لیتر محلول سرب، $\text{pH}=5/0$ ، دما 25°C . از روی عرض از مبدا خط، مقدار q_{max} و از روی شیب خط، مقدار k محاسبه گردید. نتایج در جدول (۳-۱۷) نشان داده شده است.

جدول (۳-۱۷): ثابت های ایزوترم دابینین رادشکوچ

$k(\text{mol}^2\cdot\text{kJ}^{-2})$	$q_{\text{max}}(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	R^2
۰/۳۲۴۵	۱۷۰/۱۱	۰/۶۸۰۴

با مقایسه مقادیر R^2 مربوط به نمودارهای ایزوترم های لانگمویر ($R^2=0.9943$) و فروندلیچ ($R^2=0.9747$) مشاهده می شود که مقدار R^2 مربوط به ایزوترم لانگمویر و فروندلیچ نزدیک به یکدیگر

است. لذا با استفاده از رابطه (۱۵-۳) ریشه دوم میانگین مربع خطا^۱ برای ظرفیت جذب برای هر دو ایزوترم محاسبه گردید که نتایج مربوطه در جداول (۱۸-۳) و (۱۹-۳) نشان داده شده است.

$$RMSE = \sqrt{\frac{\sum_1^N (q_e(\text{exp.}) - q_e(\text{cal.}))^2}{N}} \quad (15-3)$$

که در این رابطه $q_e(\text{exp})$ ظرفیت جذب در زمان تعادل می‌باشد که از طریق تجربی به دست می‌آید. $q_e(\text{cal})$ ظرفیت جذب در زمان تعادل می‌باشد که با توجه به معادله (۱۲-۳) مربوط به ایزوترم لانگمویر و معادله (۱۳-۳) مربوط به ایزوترم فروندلیچ به دست می‌آید و N تعداد غلظت مورد بررسی می‌باشد. با توجه به اینکه RMSE به دست آمده برای ایزوترم فروندلیچ کمتر از ایزوترم لانگمویر می‌باشد در حالی که مقدار ضریب تعیین برای ایزوترم لانگمویر بزرگتر از ایزوترم فروندلیچ می‌باشد، نتایج RMSE و R^2 برای ایزوترم‌ها همدیگر را تایید نمی‌کنند. لذا در انتخاب ایزوترم، مبنا ضریب تعیین در نظر گرفته شد. بر این مبنا، جذب سطحی یون‌های سرب (II) بر روی جاذب پوسته گردو اصلاح شده با گروه‌های کربوکسیل، از ایزوترم لانگمویر تبعیت می‌کند. بر اساس مطالعات محققان، جذب سطحی شدن یون‌های سرب بر روی جاذب‌های مختلف از ایزوترم لانگمویر تبعیت می‌کند [۱۱]، ۱۳ و ۱۹].

جدول (۱۸-۳): ریشه دوم میانگین مربع خطا مربوط به ایزوترم لانگمویر

غلظت (mg/L)	$q_e(\text{exp})(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$q_e(\text{cal})(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	RMSE
۱۰۰	۱۲۲/۵۸	۸۰/۳۳	۱۹/۰۴
۱۲۰	۱۴۱/۸۷	۱۳۶/۵۹	
۱۵۰	۱۵۹/۶۳	۱۷۲/۷۱	
۱۸۰	۱۶۸/۷۷	۱۸۱/۹۳	
۲۰۰	۱۸۳/۷۳	۱۸۳/۳۹	
۲۲۰	۱۸۹/۶۶	۱۸۵/۲۲	

^۱ Root Mean Square Error (RMSE)

جدول (۳-۱۹): ریشه دوم میانگین مربع خطا مربوط به ایزوترم فروندلیچ

غلظت(mg/L)	q_e (exp)(mg.g ⁻¹)	q_e (cal)(mg.g ⁻¹)	RMSE
۱۰۰	۱۲۲/۵۸	۱۲۱/۱۴	۴/۶۶۷
۱۲۰	۱۴۱/۸۷	۱۳۸/۳۷	
۱۵۰	۱۵۹/۶۳	۱۶۰/۷۷	
۱۸۰	۱۶۸/۷۷	۱۷۵/۵۶	
۲۰۰	۱۸۳/۷۳	۱۷۸/۹۲	
۲۲۰	۱۸۹/۶۶	۱۸۴/۳۸	

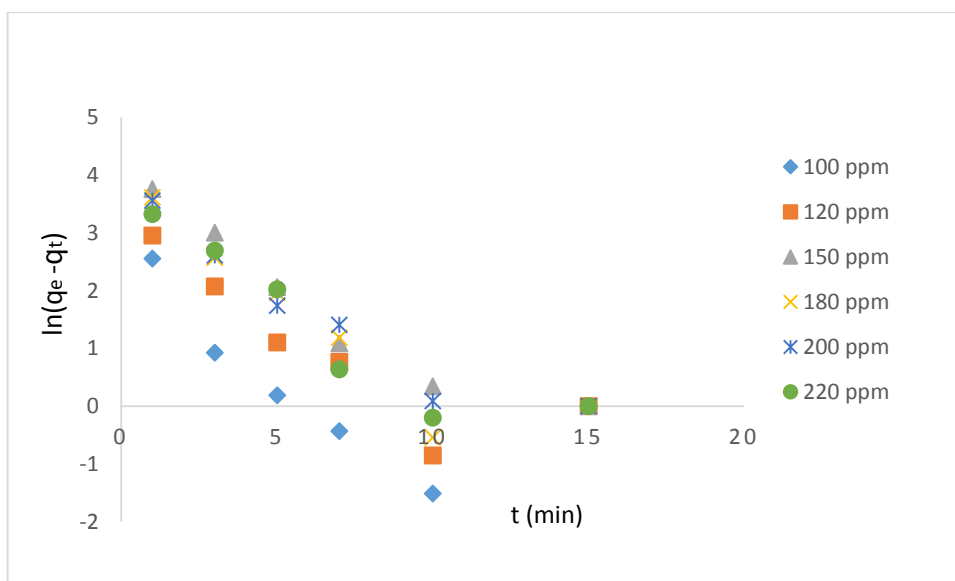
۳-۱۴- بررسی سینتیک جذب

برای بیان مکانیسم جذب و تطابق داده‌های تجربی مربوط به جذب سطحی آلاینده‌های روی جاذب‌ها، ثابت‌های سرعت جذب با استفاده از مدل‌های سینتیکی تعیین می‌شوند. بنابراین در این قسمت، سینتیک جذب سطحی سرب بر روی جاذب مورد نظر و میزان تطابق آن با مدل‌های سینتیکی شبه مرتبه اول، شبه مرتبه دوم و نفوذ دورن ذره‌ای مورد بررسی قرار گرفت. در این بررسی از داده‌های مربوط به میزان جذب سطحی سرب در غلظت‌های مختلف (بخش ۳-۷-۵) استفاده گردید. بدین منظور، مقادیر ظرفیت جذب جاذب در زمان‌های مختلف (q_t) و ظرفیت جذب در زمان تعادل ۱۵ دقیقه، (q_e) برای غلظت‌های مختلف سرب استخراج شدند (جدول (۳-۵)).

۳-۱۴-۱- سینتیک شبه مرتبه اول

طبق معادله (۲-۱۳) در سینتیک شبه مرتبه اول بایستی نمودار $\ln(q_e - q_t)$ بر حسب t خطی باشد. لذا نمودار $\ln(q_e - q_t)$ بر حسب t برای غلظت‌های متفاوت از سرب رسم گردید که در شکل (۳-۳۷) و نیز جدول (۲۹-پیوست) نشان داده شده است.

با توجه به معادله خط مربوط به هر غلظت و با استفاده از عرض از مبدا، مقدار $q_e(\text{cal})$ و شیب هر خط، ثابت‌های سرعت شبه مرتبه اول، محاسبه شد. همچنین با استفاده از رابطه (۳-۱۵) ریشه دوم میانگین مربع خطا محاسبه گردید که نتایج در جدول (۳-۲۰) نشان داده شده است. در رابطه (۳-۹) $q_e(\text{exp})$ ظرفیت جذب در زمان تعادل می‌باشد که از طریق تجربی به دست می‌آید و $q_e(\text{cal})$ ظرفیت جذب در زمان تعادل می‌باشد که از طریق محاسبه و با استفاده از عرض از مبدا معادله شبه مرتبه اول برای هر غلظت از محلول سرب (II) به دست می‌آید. N تعداد غلظت مورد بررسی می‌باشد. نتایج جدول (۳-۲۰) نشان می‌دهد که سیستم مورد مطالعه از سینتیک شبه مرتبه اول تبعیت نمی‌کند.



شکل (۳-۳۷): نمودار سینتیکی شبه مرتبه اول. شرایط: ۴۰/۰ میلی‌گرم جاذب، ۵۰/۰ میلی‌لیتر محلول سرب، $\text{pH}=5/0$ ، دما $25/0^\circ\text{C}$.

جدول (۳-۲۰): ثابت‌های سینتیک جذب سطحی مدل شبه مرتبه اول

غلظت (mg.L^{-1})	$q_e(\text{exp})$ (mg.g^{-1})	$q_e(\text{cal})$ (mg.g^{-1})	k_1 (min^{-1})	R^2	RMSE
۱۰۰	۱۲۲/۵۸	۱۴/۴۳	۰/۲۹۷	۰/۵۵۳۱	۱۱۷/۸۲
۱۲۰	۱۴۱/۸۷	۳۰/۱۵	۰/۳۱۳	۰/۷۲۶۱	
۱۵۰	۱۵۹/۶۳	۶۱/۶۵	۰/۳۲۹	۰/۸۷۹۳	
۱۸۰	۱۶۸/۷۷	۵۳/۷۱	۰/۳۴۰	۰/۸۲۱۴	
۲۰۰	۱۸۳/۷۳	۸۳/۹۷	۰/۳۲۴	۰/۸۴۰۸	
۲۲۰	۱۸۹/۶۶	۵۰/۲۵	۰/۳۳۴	۰/۸۰۳۳	

۳-۱۴-۲- سینتیک شبه مرتبه دوم

سینتیک شبه مرتبه دوم مطابق معادله (۲-۱۲) مورد بررسی قرار گرفت.

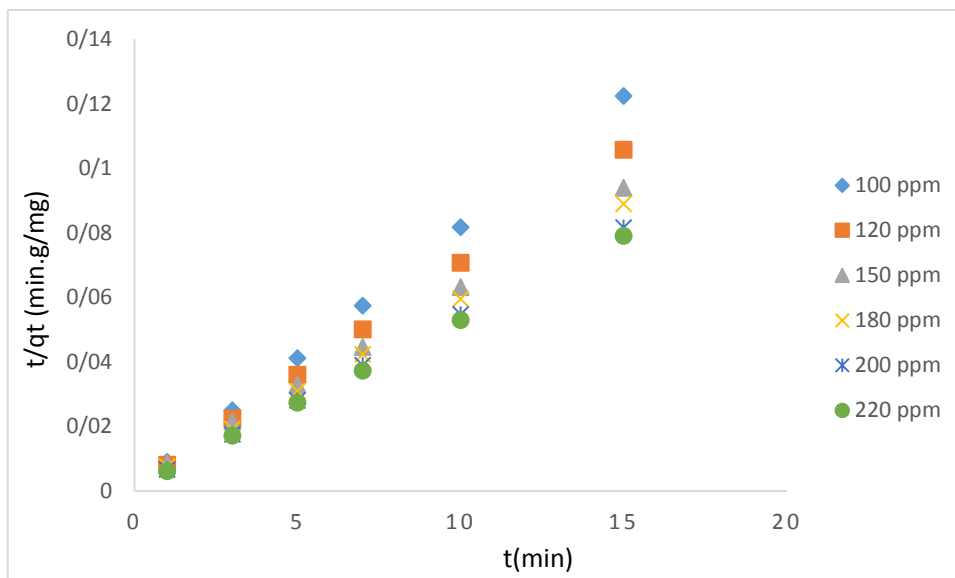
نمودار $\frac{t}{q_t}$ بر حسب t برای غلظت‌های مختلف سرب رسم گردید که در شکل (۳-۳۸) نشان

داده شده است (جدول ۳۰-پیوست). با استفاده از شیب معادله خط مربوط به هر غلظت، مقدار

$q_e(\text{cal})$ و با استفاده از عرض از مبدا هر خط، k_2 محاسبه گردید که نتایج در جدول (۳-۲۱) آورده

شده است و همچنین با استفاده از رابطه (۳-۱۵) ریشه دوم میانگین مربع خطا محاسبه شد که نتایج

در جدول (۳-۲۱) آورده شده است.



شکل (۳-۳۸): نمودار سینتیکی شبه مرتبه دوم. شرایط: ۴۰٪ میلی گرم جاذب، ۵۰٪ میلی لیتر محلول سرب، pH=۵/۰، دما °C ۲۵/۰.

جدول (۳-۲۱): ثابت‌های سینتیکی جذب سطحی مدل شبه مرتبه دوم

غلظت (mg.L^{-1})	$q_e(\text{exp}) (\text{mg.g}^{-1})$	$q_e(\text{cal}) (\text{mg.g}^{-1})$	$k_2(\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1})$	R^2	RMSE
۱۰۰	۱۲۲/۵۸	۱۲۳/۴۵	۰/۱۳۱	۱	۱/۶۳۲
۱۲۰	۱۴۱/۸۷	۱۴۲/۸۵	۰/۰۵۴۴	۰/۹۹۹۸	
۱۵۰	۱۵۹/۶۳	۱۶۱/۲۹	۰/۰۲۲۶	۰/۹۹۹۲	
۱۸۰	۱۶۸/۷۷	۱۶۹/۴۹	۰/۰۲۹۰	۰/۹۹۹۶	
۲۰۰	۱۸۳/۷۳	۱۸۵/۱۸	۰/۰۲۹۱	۰/۹۹۹۷	
۲۲۰	۱۸۹/۶۶	۱۹۲/۳۰	۰/۰۳۳۸	۰/۹۹۹۷	

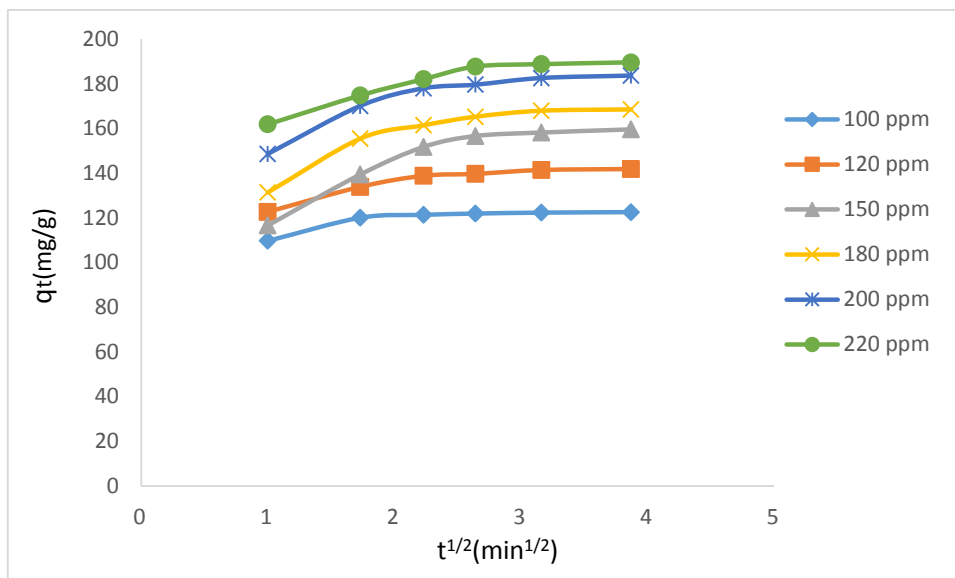
نتایج جدول (۳-۲۱) نشان می‌دهند که زمان سینتیک جذب سطحی سیستم مورد مطالعه بسیار کوتاه است و جذب نیز سریع اتفاق می‌افتد. همچنین با توجه به ضریب همبستگی بزرگتر و مقدار RMSE کوچکتر مدل شبه مرتبه دوم نسبت به مدل شبه مرتبه اول، می‌توان گفت که فرایند جذب سطحی یون‌های سرب بر روی جاذب از سینتیک شبه مرتبه دوم تبعیت می‌کند.

۳-۱۴-۳-مدل سینتیکی نفوذ درون ذره‌ای

ثابت‌های سینتیکی نفوذ درون ذره‌ای (C و k_{diff}) با استفاده از معادله (۳-۱۶) و رسم نمودار q_t بر حسب $t^{1/2}$ برای غلظت‌های مختلف سرب مورد بررسی قرار گرفت که نتایج در شکل (۳-۳۹) نشان داده شده است (جدول ۳۱-پیوست).

$$q_t = k_{diff} t^{1/2} + C \quad (۳-۱۶)$$

با توجه به معادله خط حاصل از هر غلظت که دارای شیب خطی برابر با k_{diff} (ثابت سرعت نفوذ درون ذره‌ای بر حسب $(mg \cdot g^{-1} \cdot min^{1/2})$) و عرض از مبدا برابر با C (پارامتری مرتبط با تاثیر لایه مرزی بر حسب $mg \cdot g^{-1}$) می‌باشد، مقدار ثابت‌های مدل سینتیکی نفوذ درون ذره‌ای محاسبه گردید که نتایج آن در جدول (۳-۲۲) نشان داده شده است. اگر تطبیق داده توسط این معادله دارای چندین شیب متفاوت باشد، در این صورت دو یا سه مرحله فرایند جذب سطحی را کنترل می‌کنند. با توجه به شکل (۳-۳۹) بخش اول دارای شیب تندتری است و نشان‌دهنده جذب بر روی سطح خارجی یا مرحله نفوذ در فیلم می‌باشد. بخش دوم، مرحله جذب تدریجی یا نفوذ ماده جذب‌شونده به داخل حفره‌ها می‌باشد که با توجه به شیب کمتر، مرحله کنترل‌کننده سرعت می‌باشد.



شکل (۳-۳۹): نمودار سینتیکی نفوذ درون ذره‌ای. شرایط: ۴۰/۰ میلی گرم جاذب، ۵۰/۰ میلی لیتر محلول سرب، pH=۵/۰، دما C °.۲۵/۰.

جدول (۳-۲۲): ثابت‌های سینتیک جذب سطحی مدل نفوذ درون ذره‌ای

غلظت ($mg.L^{-1}$)	$k_{diff} (mg.g^{-1}.min^{1/2})$	C ($mg.g^{-1}$)
۱۰۰	۲۶/۱۹۵	۴۷/۸۲۵
۱۲۰	۳۰/۸۳۲	۵۲/۴۸۸
۱۵۰	۳۷/۱۵۹	۴۸/۳۸۶
۱۸۰	۳۸/۱۸۸	۵۵/۹۲۸
۲۰۰	۴۰/۹۷۴	۶۳/۳۴۲
۲۲۰	۴۱/۵۶۸	۶۸/۱۳۵

۳-۱۵- بررسی ترمودینامیک جذب سطحی

برای محاسبه مقدار آنتالپی (ΔH) و مقدار آنتروپی (ΔS)، ابتدا مقادیر غلظت تعادلی (C_e) با استفاده از مقدار جذب در لحظه تعادل (بعد از زمان ۱۵ دقیقه) و منحنی کالیبراسیون برای غلظت‌های ۱۰۰/۰ و ۱۵۰/۰ میلی گرم بر لیتر سرب (بخش ۳-۷-۶) استخراج شد. مقادیر غلظت اولیه

(C₀) با استفاده از مقدار جذب اولیه و منحنی کالیبراسیون و با توجه به فاکتور رقیق‌سازی به دست آمدند. سپس مقدار ثابت تعادل جذب سطحی به کمک رابطه (۳-۱۷) در دماهای مختلف محاسبه گردید.

$$K_{ad} = \frac{C_0 - C_e}{C_e} \quad (۳-۱۷)$$

در این رابطه C₀ غلظت اولیه فلز بر حسب میلی‌گرم بر لیتر و C_e غلظت فلز در لحظه تعادل بر حسب میلی‌گرم بر لیتر است. نتایج حاصل در جدول‌های (۳-۲۳) و (۳-۲۴) خلاصه شده‌اند.

جدول (۳-۲۳): مقادیر K_{ad} در دماهای مختلف با غلظت ۱۰۰/۰ میلی‌گرم بر لیتر

دما (°C)	۱۵/۰	۲۵/۰	۳۵/۰	۴۵/۰
C ₀ (mg.L ⁻¹)	۹۷	۹۶/۰۲	۹۷/۸۸	۹۷/۷۲
C _e (mg.L ⁻¹)	۲/۹۳	۱/۹۲	۱/۸۲	۱/۴۰
K _{ad}	۳۲/۱۰	۴۹/۰۱	۵۲/۷۸	۶۸/۸

جدول (۳-۲۴): مقادیر K_{ad} در دماهای مختلف با غلظت ۱۵۰/۰ میلی‌گرم بر لیتر

دما (°C)	۱۵/۰	۲۵/۰	۳۵/۰	۴۵/۰
C ₀ (mg.L ⁻¹)	۱۴۷/۵۴	۱۴۸/۷۸	۱۴۷/۳۹	۱۴۹/۰
C _e (mg.L ⁻¹)	۲۱/۵۷	۱۹/۶۰	۱۷/۶۰	۱۵/۹۴
K _{ad}	۵/۸۴	۶/۵۹	۷/۳۷	۸/۳۴

سپس با توجه به رابطه (۳-۱۸) که نشان‌دهنده رابطه خطی بین ln k_{ad} و $\frac{1}{T}$ است، نمودار ln

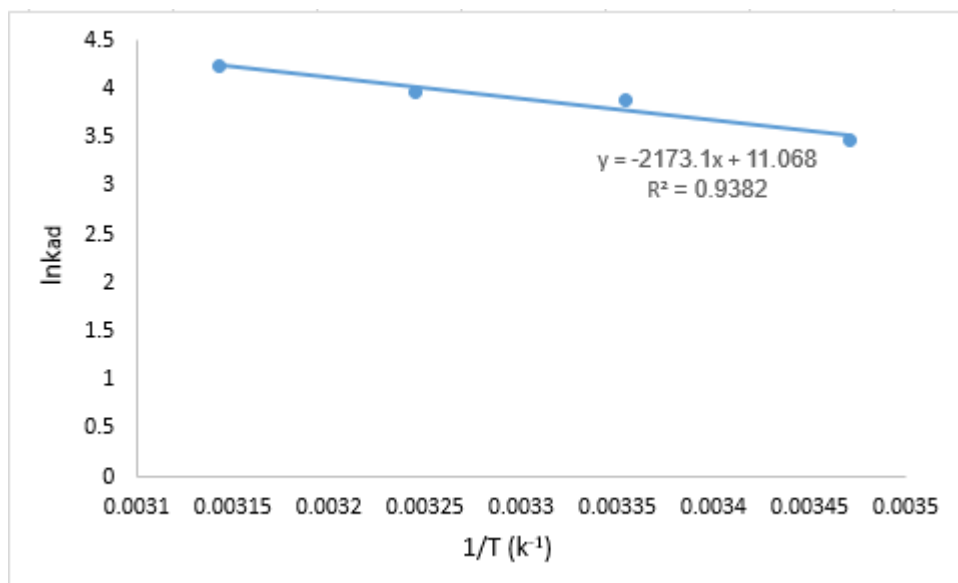
k_{ad} بر حسب $\frac{1}{T}$ رسم گردید. این نمودارها در شکل‌های (۳-۴۰) و (۳-۴۱) نشان داده شده‌اند که

همگی یک خط راست با عرض از مبدا $\frac{\Delta S}{R}$ و شیب $-\frac{\Delta H}{R}$ می‌باشند. با در نظر گرفتن $\text{kJ.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

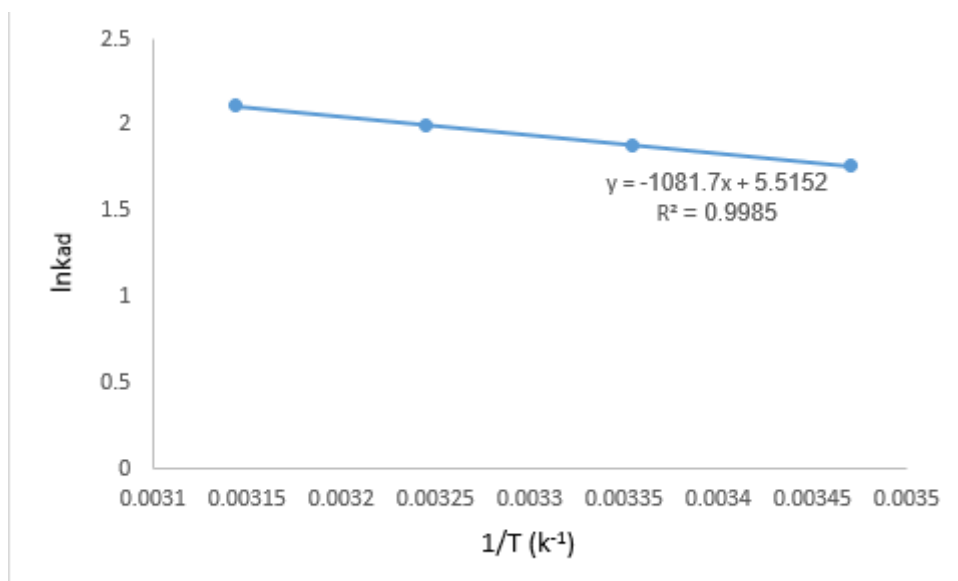
R=۰/۰۰۸۳۱۴ و با استفاده از شیب و عرض از مبدا خط، مقادیر ΔH و ΔS جذب سطحی سرب بر

روی جاذب برای غلظت‌های ۱۰۰٪ و ۱۵۰٪ میلی‌گرم بر لیتر طبق جداول (۲۵-۳) و (۲۶-۳) و جدول‌های (۳۲ و ۳۳-پیوست) به دست آمدند.

$$\ln K_{ad} = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (۱۸-۳)$$



شکل (۳-۴۰): نمودار $\ln kad$ بر حسب $\frac{1}{T}$. شرایط: ۴۰٪ میلی‌گرم جاذب، ۵۰٪ میلی‌لیتر محلول سرب با غلظت ۱۰۰٪ میلی‌گرم بر لیتر، $pH=۵/۰۰$



شکل (۳-۴۱): نمودار $\ln kad$ بر حسب $\frac{1}{T}$. شرایط: ۴۰٪ میلی‌گرم جاذب، ۵۰٪ میلی‌لیتر محلول سرب با غلظت ۱۵۰٪ میلی‌گرم بر لیتر، $pH=۵/۰۰$

برای محاسبه تغییرات انرژی آزاد گیبس (ΔG) فرایند جذب سطحی سرب بر روی جاذب در دماهای متفاوت از معادله (۱۹-۳) استفاده شد. نتایج حاصل در جدول‌های (۲۵-۳) و (۲۶-۳) خلاصه شده‌اند.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (19-3)$$

جدول (۲۵-۳): پارامترهای ترمودینامیکی جذب سطحی سرب در دماهای مختلف برای غلظت ۱۰۰/۰ میلی‌گرم بر لیتر.

$\Delta H(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$\Delta S(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$	T(K)	$\Delta G(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$
۱۸/۰۶	۰/۰۹۲	۲۸۸/۱۵	-۸/۴۴
		۲۹۸/۱۵	-۹/۳۶
		۳۰۸/۱۵	-۱۰/۲۸
		۳۱۸/۱۵	-۱۱/۲

جدول (۲۶-۳): پارامترهای ترمودینامیکی جذب سطحی سرب در دماهای مختلف برای غلظت ۱۵۰/۰ میلی‌گرم بر لیتر.

$\Delta H(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$\Delta S(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$	T(K)	$\Delta G(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$
۸/۹۹۱	۰/۰۴۵۸۵	۲۸۸/۱۵	-۴/۲۱۹
		۲۹۸/۱۵	-۴/۶۷۹
		۳۰۸/۱۵	-۵/۱۲۹
		۳۱۸/۱۵	-۵/۵۸۹

ΔG منفی نشان‌دهنده این است که واکنش مورد نظر خود بخودی بوده و با توجه به اینکه ΔH مثبت است واکنش گرماگیر می‌باشد. ΔS مثبت نیز بیانگر افزایش بی‌نظمی در سطح مشترک جامد-مایع در طی فرایند جذب سطحی سرب بر روی جاذب می‌باشد. نتایج جدول‌های (۲۳-۳) و (۲۴-۳) نشان می‌دهد که با افزایش دما ثابت تعادل جذب سطحی (k_{ad}) افزایش می‌یابد که نشان‌دهنده گرماگیر بودن فرایند جذب سطحی سرب بر روی جاذب می‌باشد. مقدار ΔH به‌دست آمده (جدول‌های (۲۵-۳) و (۲۶-۳))، گرماگیر بودن فرایند جذب سطحی سرب را تایید می‌کند.

فصل چهارم

نتیجه‌گیری و آینده نگری

۴-۱- نتیجه گیری

در جهان سالانه انواع فلزهای سنگین به صورت گسترده در صنایع مختلف مورد استفاده قرار می‌گیرند که پساب آن‌ها حاوی مقادیر قابل توجهی فلزات سنگین است. وجود فلزات سنگین از جمله سرب در پساب‌های صنعتی و اثرات سمی آن‌ها صدمات جبران‌ناپذیری به محیط زیست وارد می‌نماید. از این رو تصفیه پساب‌های صنعتی قبل از تخلیه آن‌ها به محیط زیست ضروری می‌باشد. بنابراین به یک سیستم کارا نیاز است تا در حداقل زمان ممکن حداکثر فلزات سنگین را از فاضلاب حذف کند. یکی از راه‌های حذف فلزات از فاضلاب‌ها استفاده از جاذب‌ها می‌باشد. نتایج ارائه شده در این تحقیق بیانگر این است که پوست گردو فعال شده در ملدرام اسید، یک جاذب خوب با کارایی و بازده بالا برای حذف یون‌های سرب می‌باشد. نتایج حاصل از این مطالعه را می‌توان به شرح زیر بیان کرد:

جدول (۴-۱) مقایسه بین جاذب‌های مختلف گزارش شده برای حذف یون سرب (II) از محلول‌های آبی

مرجع	ماکزیمم ظرفیت جذب (mg/g)	مقدار جاذب (g/L)	غلظت سرب (II) (ppm)	زمان تعادل (دقیقه)	pH	نوع جاذب
۱۰	—	۱	۱۰۰	۲۰	۵	پوست خرچنگ
۱۲	۱۳/۰۵	۱/۲	۳۰	۶۰	۶/۷	کربن فعال پوست فندق
۱۳	۲۱/۲	۵	۱۵	۶۰	۴	هسته آلو
۱۵	۵۸/۸۲	۱/۴	۵۰	۱۲۰	۵	کربن فعال چوب گردو
۱۶	۸۱/۹۶	۲	۱۰۰	۱۵۰	۵/۵	کربن فعال
۱۸	۳۸/۹۱	۲	۱۰۰	۲۴۰	۵/۵	پوست بادام زمینی
۱۹	۲۴	۴	۵۰	۱۸۰	۶	پوست پسته
۲۰	۹۸/۳۲	۰/۴	۲۵	۵	۶	نانو مواد
۲۱	۱۹۸/۷	۲	۱۰۰	۳۰	۲/۹	کربن فعال
مطالعه حاضر	۱۹۲/۳	۰/۸	۱۰۰	۱۵	۵	پوست گردو اصلاح شده با ملدرام اسید

❖ با توجه به جدول فوق، می‌توان نتیجه گرفت که زمان به تعادل رسیدن پوست گردو اصلاح‌شده با ملدram اسید در مقایسه با اکثر روش‌ها کوتاه‌تر است. همچنین ظرفیت جذب جاذب پوست گردو اصلاح‌شده نسبت به سایر جاذب‌ها بالاتر است.

❖ در این تحقیق پوست گردو با ملدram اسید فعال شد. علت استفاده از ملدram اسید این است که راندمان واکنش آن بالای ۸۰٪، غیر سمی، پایدار و به راحتی به‌عنوان واکنش‌دهنده وارد واکنش می‌شود. با توجه به اینکه پوست گردو اصلاح‌شده با ملدram اسید راندمان بیشتری نسبت به پوست گردو اصلاح‌نشده دارد. بنابراین از پوست گردو اصلاح‌شده استفاده گردید و همچنین از مدل‌سازی با استفاده از شبکه عصبی به‌منظور بررسی تاثیر چند پارامتر pH، مقدار جاذب، غلظت اولیه و زمان تماس استفاده شد و استفاده از یک مدل مناسب برای حذف یون سرب به‌عنوان یک عامل از شرایط آزمایش با استفاده از روش‌های محاسباتی MLR و ANN انجام شد.

❖ در بررسی مدت زمان تماس بین جاذب و سرب، راندمان حذف و ظرفیت جذب با زمان افزایش یافت. هنگامی که غلظت سرب در محلول و جاذب به تعادل برسد به‌عنوان زمان تماس مناسب انتخاب می‌شود که در این تحقیق بعد از گذشت ۱۵ دقیقه تعادل برقرار شد. همانطور که از نتایج برمی‌آید زمان‌های جذب نسبتاً پایین به کارایی جاذب بر جذب یون‌های سرب (II) در حداقل زمان ممکن اشاره دارد. مقایسه جاذب به کار برده شده در این مطالعه و سایر جاذب‌ها، زمان تعادل در این تحقیق کوتاه‌تر از سایر جاذب‌هاست. به غیر از مرجع [۲۰] که در آن مدت زمان تماس کوتاه است اما ظرفیت جذب جاذب کمتر از ظرفیت جذب جاذب مورد نظر در این مطالعه است.

❖ نقطه ایزوالکتریک جاذب به کار رفته برابر با ۴/۰ می‌باشد. درحالی که pH محلول کوچکتر از ۴/۰ باشد بار سطح جاذب مثبت خواهد شد و در صورتیکه بیشتر از ۴/۰ باشد بار سطح جاذب منفی خواهد شد و میزان جذب سطحی سرب بر روی جاذب دارای سایت‌های بار منفی

افزایش می‌یابد و راندمان حذف و ظرفیت جذب زیاد می‌شود. حداکثر جذب سرب توسط جاذب در $pH=5/0$ می‌باشد. در این pH مکانیسم جذب بر اساس جاذبه الکترواستاتیکی می‌باشد. علت اینکه در pH های کمتر از $4/0$ که بار سطح جاذب مثبت و یون سرب (II) دارای بار مثبت است، جذب صورت می‌گیرد این است که در pH های کمتر از $4/0$ احتمالاً تعویض یون و یا تشکیل کمپلکس انجام می‌شود و یون سرب جذب جاذب می‌شود.

❖ در بررسی مقدار مصرفی جاذب، با افزایش مقدار جاذب، میزان ظرفیت جذب کاهش می‌یابد که به دلیل اشباع نشدن جاذب می‌باشد. مقدار بهینه جاذب $40/0$ میلی‌گرم در نظر گرفته شد. میزان درصد راندمان حذف یون سرب (II)، با افزایش مقدار جاذب افزایش می‌یابد. این نتیجه به تعداد محل‌های فعال جاذب مربوط می‌شود. در مقدار کم جاذب، محل‌های فعال کمتری برای جذب وجود دارد که موجب کاهش راندمان می‌شود.

❖ مقدار بهینه غلظت اولیه سرب $100/0$ میلی‌گرم بر لیتر تعیین گردید. با افزایش غلظت اولیه سرب، به دلیل ثابت بودن جایگاه‌های جذب، با افزایش تعداد یون‌های جذب‌شونده راندمان حذف کاهش می‌یابد. با توجه به اینکه فرایند جذب سطحی یک فرایند تعادلی می‌باشد، افزایش غلظت یون‌های سرب باعث جابه‌جایی تعادلی به سمت جذب بیشتر یون‌های سرب بر روی سطح جاذب شده و ظرفیت جذب افزایش می‌یابد. از آنجایی که با افزایش غلظت سرب، راندمان حذف کاهش و ظرفیت جذب جاذب افزایش می‌یابد.

❖ بررسی اثر تغییرات دما بر فرایند جذب سطحی سرب نشان داد که با افزایش دما به دلیل افزایش تحرک یون‌های سرب و افزایش برخورد یون‌های سرب با سطح جاذب و احتمالاً بزرگتر شدن اندازه حفرات جاذب و در دسترس قرار گرفتن سایت‌هایی که در حفرات هستند، راندمان حذف و ظرفیت جذب افزایش می‌یابد که این با توجه به گرماگیر بودن فرایند قابل توجیه است.

❖ نتایج این بررسی نشان می‌دهد بزرگتر بودن درصد راندمان حذف با همزدن محلول، در مقایسه با بدون همزدن محلول که ناشی از افزایش احتمال برخورد یون‌های سرب با سطح جاذب در اثر افزایش انرژی جنبشی آن‌ها می‌باشد. همچنین همزدن محلول باعث کاهش ضخامت لایه نفوذ یا فیلم اطراف ذرات جاذب می‌شود. بنابراین همزدن محلول باعث نفوذ سریع‌تر یون‌های سرب به لایه نفوذ اطراف جاذب شده و همچنین سریع‌تر به داخل حفرات جاذب نفوذ می‌کنند.

❖ از آنجایی که یون‌ها جزء موجود در پساب‌ها هستند کارایی جاذب در حضور برخی یون‌ها جهت جذب سطحی سرب بررسی شد که حضور یون‌های منیزیم، کلسیم، باریم، کادمیم، جیوه، منگنز، نیکل، آهن (II)، آهن (III)، روی، مس، کروم (III)، پتاسیم و کبالت باعث کاهش راندمان حذف و ظرفیت جذب می‌شوند. این کاهش می‌تواند به دلیل برهم‌کنش کاتیون‌های مذکور با سطح جاذب و رقابت بین کاتیون‌ها و سرب با سطح جاذب باشد. این بررسی همچنین تایید می‌کند که مکانیسم جذب یون‌های سرب از نوع جاذبه الکترواستاتیک می‌باشد.

❖ بازیابی جاذب با استفاده از محلول‌های نیتریک‌اسید، هیدروکلریک‌اسید و 2Na-EDTA انجام شد. نتایج نشان داد که 2Na-EDTA نسبت به نیتریک‌اسید و هیدروکلریک‌اسید برتری دارد زیرا هنگام بازیابی با هیدروکلریک‌اسید و نیتریک‌اسید، احتمالاً برخی از گروه‌های کربوکسیل بر روی جاذب تخریب می‌شوند یعنی به حالت اولیه قبل از اصلاح سطح برمی‌گردد.

❖ با توجه به R^2 به دست آمده برای ایزوترم‌های مورد مطالعه، مشخص شد که فرایند جذب سطحی از ایزوترم لانگمویر پیروی می‌کند.

❖ تحلیل سینتیکی جذب سطحی سرب بر روی جاذب بیانگر پیروی جذب سطحی از سینتیک شبه مرتبه دوم است. مدل شبه مرتبه دوم بیانگر این است که جذب در دو مرحله انجام شود. در مرحله اول انتقال جذب‌شونده از محلول به طرف جاذب و در مرحله بعد جذب در درون جاذب با

انتقال یون‌های جذب‌شونده صورت می‌گیرد. مقادیر ΔS و ΔH ، ΔG بیانگر این است که فرایند مورد نظر خود بخودی، گرماگیر و با افزایش بی‌نظمی در سطح مشترک جامد-مایع همراه می‌باشد.

از مجموع موارد مطرح شده می‌توان نتیجه گرفت که پوست گردو که با ملدرام‌اسید فعال شده با توجه به زمان جذب سطحی نسبتاً کوتاه، مقادیر کم جاذب برای جذب غلظت‌های قابل توجه از جذب‌شونده نسبت به سایر روش‌ها و جاذب‌های موجود که شامل جاذب‌های گیاهی و برخی از نانو جاذب‌های موجود هستند و همچنین قابلیت بازیافت و استفاده مجدد که باعث کاهش هزینه‌های جاری در فرایند جذب می‌شود، جاذب‌هایی با قابلیت و کارایی جذب مناسب می‌باشند.

۲-۴- پیشنهاداتی برای ادامه این تحقیقات

- ❖ بررسی حذف فلزات سنگین دیگر به وسیله پوست گردو
- ❖ بررسی جذب آلاینده‌ها مانند رنگ‌های صنعتی، مواد سمی آلی و غیره به وسیله جاذب مورد مطالعه
- ❖ بررسی جذب همزمان دو فلز به وسیله پوست گردو
- ❖ مطالعه و بررسی در زمینه صنعتی نمودن این پروژه

منابع

- [۱] رفوئی م. و ملاردی، (۱۳۸۱) "اصول تصفیه آب و پساب‌های صنعتی" انتشارات میتکران.
- [۲] مخبری ف.، (۱۳۷۷) "روش‌های آزمایش آب، فاضلاب و خاک" انتشارات دانشگاه مازندران.
- [3] L.D, Benefield, J.F, Judkines, B.L, Weand, (1982) " **Process Chemistry for water and wastewater treatment** " Prentice-Hall, INC. pp 191-210.
- [۴] چالکش امیری م.، (۱۳۸۴) " اصول تصفیه آب " چاپ چهارم، انتشارات ارکان.
- [۵] T. Y. Kim, S. K. Park, S. Y. Cho, H. B. Kim.,(2005), Sorption of heavy metals by brewery biomass. "**Chemical Engineering Science** " ;22:91-8.
- [6] C. Lu. and H. Chiu., (2006) ,Adsorption of Zinc(II) from water purified carbon nanotubes, "**Chemical Engineering Science**", 61, pp 1138-1145.
- [7] A. A. Alqadami, M. Naushad, M. A. Abdalla, (2017), Efficient removal of toxic metal ions from wastewater using a recyclable nanocomposite: "**A study of adsorption parameters and interaction mechanism, Journal of Cleaner Production**", pp 1-41.
- [8] Crini G. (2005) Recent developments in polysaccharide-based materials used as adsorbent in wastewater treatment. "**Prog Polym Sci**" , 30, 38-70.
- [9] A. Dabrowski, (2001) , Adsorption- from theory to practice , "**Advances in colloid and Interface Science**", 93, 1, pp 135-224.
- [10] D. S. Kim, (2004) , Pb²⁺ removal from aqueous solution using crab shell treated by acid and alkali, "**Bioresource Technology**" , 94 , 345-348
- [11] B. Yasemin1, T. Zeki, (2007), Removal of heavy metals from aqueouse solution by sawdust adsorption., "**Journal of Environmental Sciences**", 19, 160-166.
- [12] M. Imamoglu, O. Tekir,(2008), Removal of copper (II) and lead (II) ions from aqueous solutions by adsorption on activated carbon from a new precursor hazelnut husks," "**Desalination**" 228, 108-113.
- [13] A. Gala, S. S. Rydlewska, (2011), A Comparison of Pb²⁺ Sorption from Aqueous Solutions on Walnut Shells and Plum Stones, "**Faculty of Mining and Geoengineering, "University of Science and Technology, Mickiewicza "** 30, 30-59.
- [14] S. Saadat, A. Karimi-Jashni, (2011) , Optimization of Pb(II) adsorption onto modified walnut shells using factorial design and simplex methodologies "**Chemical Engineering Journal** " , 173, 743-749.
- [15] M. Ghaedi, H. Mazaheri, S. Khodadoust, S. Hajati, M.K. Purkait, (2015), Application of central composite design for simultaneous removal of methylene blue and Pb²⁺ ions by walnut wood activated carbon, "**Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy** " 135 ,479-490.
- [16] Ji. Z. Yi, J. Yao, Y.Kuang, H.Chen, F. Wang and Z.Yuan, (2015), Removal of Pb(II) by adsorption onto Chinese walnut shell activated carbon ,"**Water Science and Technology** " , 72.6, 983-991.
- [17] B. Christiano , S. Ferreira, F. S. Teodoro, A. B. Mageste, L. F. Gil , R. P.Freitas, L. Vincius .,A Gurgel., (2016)., Application of a new carboxylate-functionalized sugarcane bagasse for adsorptive removal of crystal violet from aqueous solution Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies," "**Industrial Crops and Products**", 65, 521-534.
- [18] F. Sardella, M. Gimenez, C. Navas, C. Morandi, C. Deiana, K. Sapag, (2015) , Conversion of viticultural industry wastes into activated carbons for removal of lead and cadmium," "**Journal of Environmental Chemical Engineering**", 3 , 253-260.

- [19] H. S. Shaziya, R. Ahmad, (2016), Pistachio Shell Carbon (PSC) – an agricultural adsorbent for the removal of Pb(II) from aqueous solution, " **Groundwater for Sustainable Development**", 42-48.
- [20] E. Alipanahpour, M. Ghaedi, A. Asfaram, S. Hajati, F. Mehrabi, A. Goudarzi, (2016), Preparation of nanomaterials for the ultrasound-enhanced removal of Pb²⁺ ions and malachite green dye: Chemometric optimization and modeling, " **Ultrasonics Sonochemistry**" , 34, 677-691.
- [21] S. Pap, J. Radoni, S. z. Trifunovi, D. Adamovi, I. Mihajlovi, M. V. Miloradov, M. T. Sekuli, (2016), Evaluation of the adsorption potential of eco-friendly activated carbon prepared from cherry kernels for the removal of Pb²⁺, Cd²⁺ and Ni²⁺ from aqueous wastes " **Journal of Environmental Management** " , pp 1-10.
- [22] D.O. Cooney (1999) , Adsorption design for wastewater Treatment, " **Lewis Publishers, Boca Raton**.
- [23] R. Sanghi . and B. Bhattacharya. , Review on decolorisation of aqueous dye solutions by low cost adsorbents, " **Society of Dyes and Colourists**" , pp 258-269.
- [24] W.j. Weber (1972) , Physicochemical processes for water quality control, " **USA, Jun Wiley**", pp 100-236.
- [25] E. R. mud. (2009) , Water research control handbook, " **Mc-Grawitill., Inc**". chap.8, 125-141.
- [26] C Moreno-Castilla., (2004), Adsorption of organic molecules from aqueous solution on carbon materials, " **Carbon**", 42, pp 83-94.
- [27] F. Deniz and S. D. saygideger (2010) , Equilibrium, kinetic and thermodynamic low-cost natural biosorbent, " **Bioresource Teechnology**" , 101, pp 5137-5143.
- [28] M. Ashrafi, M.A. Chamjangali, G. Bagherian., N. Goudarzi., (2017). Application of linear and non-linear methods for modeling removal efficiency of textile dyes from aqueous solutions using magnetic Fe₃O₄ impregnated onto walnut shell. Spectrochimica Acta Part A: " **Molecular and Biomolecular Spectroscopy**" , 171, 268-279.
- [29] G. C. Limousin., S. Szenknect., (2007) , Sorption isotherm : A review on physical bases, modeling and measuring, " **Applied Geochemistry**" , 22, pp 249-275.
- [30] A.H. Chen, S.M. Chen (2009) , Biosorption of azo dye from aqueous solution by glutaraldehyde-crosslinked chitosans, " **Journal of Hazardous Materials**", 172 pp 1117-1121.
- [31] F.Colak, N. Atar, A. Olgun, (2009) , Biosorption of acidic dye from aqueous solution by Paenibacillus macerans : kinetic, thermodynamic and equilibrium studies , " **Chemical Engineering Journal**" , 150, pp 122-130.
- [32] Q. L. Hui., P. Bing-cai (2009) , Cirtical review in adsorption kinetic models, " **Journal of Zhejang University Science**" , 10, pp 716-724.
- [۳۳] لندرنی م، (۱۳۹۰)، پایان‌نامه ارشد : " حذف رنگدانه‌های آلی از پساب‌های صنعتی با استفاده از یک جاذب سنتزی جدید " دانشکده شیمی، دانشگاه صنعتی شاهرود.
- [۳۴] علی آبادی م، خزایی ا. (۱۳۹۰) " مطالعه تئوری و تجربی فرایند جذب رودامین B از آب آلوده با استفاده از جاذب طبیعی پوست بادام " کنفرانس بین المللی آب و فاضلاب.
- [35] V. G upta, (2009) , Application of low-cost adsorption for dye removal-A review , " **Journal of Enviromental Management**" , 90 , pp 2313-2342.
- [36] M. Rafatullah, O. Sulaiman, R. Hashim, A. Ahmad, (2010) , Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbent: a review , " **Journal of Hazardous Materials**", 177, 1, pp 70-80.
- [37] P. Sharma, H.Kaur, M. Sharma, V. Sahore, (2011) , A review on applicability of naturally available adsorbents for the removal of hazaradous dye from aqueous waste, " **Enviromental Monitring and Assessment**" , 183, 1-4, pp 151-195.
- [38] A. Safinejad, M.A. Chamjangali, N. Goudarzi, G. Bagherian., (2017). Synthesis and characterization of a new magnetic bio-adsorbent using walnut shell powder its application in ultrasonic assisted removal of hoad. " **Journal Environmektal Chemistry. Engeenere**". 5, 1429-1437.

[39] C. Lin, J.X. Fang, M.T. Zhang, Z.R. Hu, (2014), A new absorbent by modifying walnut shell for the removal of anionic dye: "kinetic and thermodynamic studies. "**Journal Bioresour. Technoacal**" , 163, 199-205.

[40] D. L.Mansnat, B. G.Vandeginste, S. N. Deming and L. Kaufman (1998) "**Chemometrics, A Text Book**", Elsevier, Amesterdom.

[41] فرشادفرع، (۱۳۸۰)، "اصول و روش‌های پیشرفته آماری (تجزیه رگرسیون)"، چاپ دوم، انتشارات طاق بستان.

[42] W.W. McCulloch and W.Pitts (1943) ,A Logical Calculus of the Ideas Imminent in Nervous Activity,"**Bulletin Mathematical Biophysics**"., 5, pp 115-133.

[43] F. Rosenblatt (1958) ,The Perceptron: A Probabilistic Model for Information Storage and Organization in the Brain, "**Cornell Aeronautical Lab, Psychological Review**", 65, 6, pp 386-408.

[44] D. E. Rumelhart and J. L.McCielland, (1986), Parallel Distributed Processing: "**Exploration in the Microstructure of Cognition**", 1, Cambridge, MA:MIT Press, Chapter 1.

[45] منهای م، (۱۳۸۷) " مبانی شبکه‌های عصبی (هوش محاسباتی)" جلد اول، چاپ پنجم، مرکز نشر دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران.

[46] هاگان. ت. ه، دیموث. ه، بیل. م، " طراحی شبکه‌های مصنوعی " کیام. انتشارات کیان رایانه سبز.

[47] کیا. م، (۱۳۸۷)، " شبکه‌های عصبی در MATLAB"، چاپ دوم، انتشارات کیان رایانه سبز.

[48] MATLAB 7.8, the Math Work, Inc., Natick, MA, USA.

[49] فردوسی م.ع، (۱۳۸۹) پایان‌نامه کارشناسی ارشد، " پیش بینی ثابت‌های هنری بعضی از ترکیبات آلی با استفاده از روش‌های خطی و غیر خطی QSPR"، دانشگاه صنعتی شاهرود.

[50] B.G. Kermani, S.S. Schiffman, H. Troy Nagle, (2005), Performance of the Levenberg-Marquardt neural network training method in electronic nose applications, "**sensors and Acuators B**", 110, pp 13-22.

[51] J. Caballero, L. Fernandez, J.I. Abreu, M. Fernandez , (2006),, Amino acid sequence autocorrelation vectors and ensembles of Bayesian-regularized genetic neural networks for prediction of conformational stability of human Lysozyme mutant, "**Journal Chemistry Infuntional Model**"., 46, pp 1255-1268.

[52] E. Pehlivan, T. Altun, (2008), Biosorption of chromium ion from aqueous solution using walnut, hazelnut and ahmond shell , "**Journal of Hazardous Materials**", 155, 1, pp 378-384.

[53] X.G. Wang, Z. Tang, H. Tamura, M. Ishii, (2004), A modified error function for the back propagation algorithm, "**Neurocomputing**", 57, pp 477- 484.

[54] B. Ferreira, F. S. Teodoro, A. B. Mageste ,L. F. Gil, L. A. Gurgel, (2015), Application of a new carboxylate-functionalized sugarcane bagasse for adsorptive removal of crystal violet from aqueous solution: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies, "**Industrial Crops and Products**" , 65, 521–534.

[55] M. Petrovic, T. Sostaric, M. Stojanovic, J. Milojkovic, M. Mihajlovic, M. Stanojevic, S. Stankovic, (2015) , Removal of Pb²⁺ ions by raw corn silk (*Zeamays*L.) as anovel biosorben, "**Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**", 000 , 1–10.

[56] C. Wang, H.Wang, G. Gu, (2017), Ultrasound-assisted xanthation of cellulose from lignocellulosic biomass optimized by response surface methodology for Pb(II) sorption , "**Carbohydrate Polymers**", 182, 21–28.

[57] M. Petrovic, T. Sostaric, M. Stojanovic, J. M.Milojkovic, M. Stanojevic,S. Stankovic, (2016). Removal of Pb²⁺ ions by raw corn silk (*Zea mays* L.) as a novel biosorbent, " **Journal Taiwan Indudtrial and engineering Chemistry.**", 58, 407-416.

[58] O. Karnitz Junior, L. Vincius A. Gurgel, R. Pereira de Freitas, L.t Frederic Gil, (2009), Adsorption of Cu(II), Cd(II), and Pb(II) from aqueous single metal solutions by mercerized

cellulose and mercerized sugarcane bagasse chemically modified with EDTA dianhydride (EDTAD), "**Carbohydrate Polymers**", 77, 643–650.

[59] H. Karimi, M. Ghaedi, (2014), Application of artificial neural network and genetic algorithm to modeling and optimization of removal of methylene blue using activated carbon, "**Journal of industrial and engineering chemistry**", 20, 2471-2476.

[60] S. Tham, S. Agatonovic-Kustrin, (2002), Application of the artificial neural network in quantitative structure–gradient elution retention relationship of phenylthiocarbamyl amino acids derivatives, "**Journal of Pharmaceutical Biomedical Analysis**", 28, 581-590.

[۶۱] اشرفی م.، (۱۳۸۹) پایان نامه کارشناسی ارشد، " مطالعه ارتباط کمی ساختار- فعالیت مشتقات تیوکربامات‌ها به‌عنوان دسته‌ی جدیدی از بازدارنده‌های غیر نوکلئوزیدی HIV"، دانشکده شیمی، دانشگاه صنعتی شاهرود.

پیوست

جدول ۱: تغییرات جذب سرب با زمان الف: با فعال سازی جاذب. شرایط: ۲۰٪ میلی گرم جاذب اصلاح شده با نسبت ۱:۲، ۵۰ میلی لیتر محلول سرب با غلظت ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر، $\text{pH} = 5/0$ ، دما 25°C . شکل ب: بدون فعال سازی. شرایط: ۲۰ میلی گرم جاذب ۵۰ میلی لیتر محلول سرب با غلظت ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر، $\text{pH} = 5/0$ ، دما 25°C .

الف	ب	زمان(دقیقه)
۰/۱۰۶	۰/۱۰۵	۰
۰/۰۷۶	۰/۰۹۲	۱
۰/۰۴۸	۰/۰۷۴	۳
۰/۰۲۷	۰/۰۶۲	۵
۰/۰۲۲	۰/۰۵۶	۷
۰/۰۲	۰/۰۵۴	۱۰
۰/۰۱۸	۰/۰۵۳	۱۵

جدول ۲: تاثیر میزان ملدram اسید در تهیه جاذب. شرایط: ۲۰ میلی گرم جاذب، ۵۰ میلی لیتر محلول سرب با غلظت ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر، $\text{pH} = 5/0$ ، دما 25°C .

زمان(دقیقه)	۱ : ۱	۱ : ۲	۱ : ۳
۰	۰/۱۰۶	۰/۱۰۶	۰/۱۰۶
۱	۰/۰۹۲	۰/۰۷۶	۰/۰۷
۳	۰/۰۵۸	۰/۰۴۸	۰/۰۴۱
۵	۰/۰۳۷	۰/۰۲۷	۰/۰۲۳
۷	۰/۰۳۱	۰/۰۲۲	۰/۰۱۸
۱۰	۰/۰۲۹	۰/۰۲۰	۰/۰۱۵
۱۵	۰/۰۲۹	۰/۰۱۸	۰/۰۱۴

جدول ۳: کالیبراسیون سرب. شرایط: ۵۰ میلی لیتر محلول سرب، $\text{pH} = 5/0$ ، دما 25°C .

C(ppm)	A
۲	۰/۰۲
۵	۰/۰۵۵
۱۰	۰/۱۰۸
۲۰	۰/۲۱

جدول ۴: تغییرات درصد راندمان حذف و تغییرات ظرفیت جذب جاذب بر حسب pH. شرایط: ۲۰ میلی گرم جاذب، ۵۰ میلی لیتر محلول سرب با غلظت ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر، زمان ۱۵ دقیقه، دما ۲۵ °C

pH	R	q(mg/g)
۳	۵۴/۰۴	۱۳۵/۱۰۸
۴	۶۵/۳۵	۱۶۳/۳۸
۵	۷۱/۲۸	۱۷۸/۲۰
۶	۷۲/۵۲	۱۸۱/۳۰

جدول ۵: تغییرات درصد راندمان حذف سرب و تغییرات ظرفیت جذب جاذب بر حسب زمان. شرایط: ۲۰ میلی گرم جاذب، ۵۰ میلی لیتر محلول سرب با غلظت ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر، pH = ۵/۰۰، دما ۲۵ °C.

زمان(دقیقه)	R	q(mg/g)
۰	۰	۰
۱	۴۹/۰۸۲	۱۲۲/۷۰
۳	۶۰/۰۹۱	۱۵۰/۲۲
۵	۶۶/۵۱۳	۱۶۶/۲۸
۷	۶۷/۴۳۱	۱۶۸/۵۷
۱۰	۷۱/۵۵۹	۱۷۸/۹۰
۱۵	۷۱/۵۵۹	۱۷۸/۸۹

جدول ۶: تغییرات درصد راندمان حذف بر حسب زمان در مقدارهای متفاوت جاذب. شرایط: ۵۰ میلی لیتر محلول سرب با غلظت ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر، pH = ۵/۰، دما ۲۵ °C.

زمان(دقیقه)	۵۰ mg	۴۰ mg	۳۰ mg	۲۰ mg	۱۰ mg
۰	۰	۰	۰	۰	۰
۱	۸۸/۰۸	۷۶/۹۸	۶۷/۳۸	۴۷/۸۸	۳۰/۲۸
۳	۹۴/۶۱	۸۸/۲۹	۷۸/۷۲	۵۹/۸۲	۳۶/۱۴
۵	۹۶/۱۳	۹۱/۷	۸۲/۶۱	۶۵/۰۷	۳۹/۷۸
۷	۹۶/۳۱	۹۳/۱۳	۸۴/۵۸	۶۷/۱	۴۱/۵۱
۱۰	۹۶/۶۹	۹۳/۵۹	۸۶/۲۲	۷۰/۳۴	۴۲/۷۶
۱۵	۹۶/۶۹	۹۳/۹۸	۸۶/۸	۷۰/۸۱	۴۳/۰۸

جدول ۷: تغییرات ظرفیت جذب جاذب بر حسب زمان در مقادارهای متفاوت جاذب. شرایط: ۵۰ میلی لیتر محلول سرب با غلظت ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر، pH = ۵/۰، دما ۲۵ °C.

زمان (دقیقه)	۵۰ mg	۴۰ mg	۳۰ mg	۲۰ mg	۱۰ mg
۰	۰	۰	۰	۰	۰
۱	۸۸/۰۵	۹۶/۲۲	۱۱۲/۳۱	۱۱۹/۷	۱۵۱/۴۳
۳	۹۴/۶۱	۱۱۰/۳۷	۱۳۱/۲	۱۴۹/۵۵	۱۸۰/۷
۵	۹۶/۱۳	۱۱۴/۶۳	۱۳۷/۶۹	۱۶۲/۶۹	۱۹۸/۹
۷	۹۶/۳۱	۱۱۶/۴۲	۱۴۱/۰۲	۱۶۷/۷۷	۲۰۷/۶
۱۰	۹۶/۶۹	۱۱۶/۹۹	۱۴۳/۷۱	۱۷۵/۸۷	۲۱۳/۸۳
۱۵	۹۶/۶۹	۱۱۷/۴۷	۱۴۴/۶۷	۱۷۷/۰۳	۲۱۵/۴۱

جدول ۸: تغییرات درصد راندمان حذف و ظرفیت جذب جاذب بر حسب وزن جاذب در زمان تعادل. شرایط: ۵۰ میلی لیتر محلول سرب با غلظت ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر، pH = ۵/۰، زمان ۱۵ دقیقه، دما ۲۵ °C.

مقدار جاذب	R	q(mg/g)
۱۰	۴۳/۰۸	۲۱۵/۴
۲۰	۷۰/۸۱	۱۷۷/۰۳
۳۰	۸۶/۸	۱۴۴/۶۷
۴۰	۹۳/۹۸	۱۱۷/۴۷
۵۰	۹۶/۶۹	۹۶/۶۹

جدول ۹: تاثیر همزدن محلول بر درصد راندمان حذف سرب بر حسب زمان. شرایط: ۴۰ میلی گرم جاذب، ۵۰ میلی لیتر محلول سرب با غلظت ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر، pH = ۵/۰، دما ۲۵ °C.

زمان (دقیقه)	با همزدن	بدون همزدن
۰	۰	۰
۱	۸۵/۴۰۳	۷۰/۹۲
۳	۹۰/۷۸۸	۷۲/۳۹
۵	۹۵/۵۹	۷۴/۳۹
۷	۹۵/۹۸۰	۷۵/۶۵
۱۰	۹۶/۱۷۳	۷۶/۲۹
۱۵	۹۶/۱۷۳	۷۷/۴۵

جدول ۱۰: تاثیر همزدن محلول بر ظرفیت جذب سرب بر حسب زمان. شرایط: ۴۰ میلی گرم جاذب، ۵۰ میلی لیتر محلول سرب با غلظت ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر، pH = ۵/۰، دما ۲۵ °C.

بدون همزدن	با همزدن	زمان (دقیقه)
۰	۰	۰
۸۸/۶۵	۱۰۶/۷۵	۱
۹۰/۳۶	۱۱۳/۴۸	۳
۹۲/۹۹	۱۱۹/۴۹	۵
۹۴/۵۷	۱۱۹/۹۷	۷
۹۵/۳۶	۱۲۰/۲۱	۱۰
۹۶/۸۱	۱۲۰/۲۱	۱۵

جدول ۱۱: تغییرات درصد راندمان حذف و ظرفیت جذب جاذب در زمان ۱۵ دقیقه (زمان تعادل) بر حسب غلظت NaCl. شرایط: ۴۰ میلی گرم جاذب، ۵۰ میلی لیتر محلول سرب با غلظت ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر، pH = ۵/۰، دما ۲۵ °C.

غلظت (M)	R	q(mg/g)
۰	۹۶/۶۴	۱۲۰/۹۸
۰/۰۲	۸۶/۹۹	۱۰۸/۷۳
۰/۰۵	۸۰/۲۸	۱۰۰/۳۵
۰/۱	۷۲/۵	۹۰/۶۳
۰/۳	۴۹/۴۶	۶۲/۰۵

جدول ۱۲: تغییرات درصد راندمان حذف و ظرفیت جذب جاذب در زمان ۱۵ دقیقه (زمان تعادل) بر حسب غلظت CaCl₂. شرایط: ۴۰ میلی گرم جاذب، ۵۰ میلی لیتر محلول سرب با غلظت ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر، pH = ۵/۰، دما ۲۵ °C.

غلظت (M)	R	q(mg/g)
۰	۹۶/۶۴	۱۲۰/۹۸
۰/۰۲	۷۲/۱۵	۹۰/۱۹
۰/۰۵	۵۸/۲	۷۲/۷۵
۰/۱	۴۲/۴۹	۵۳/۱۱
۰/۳	۲۳/۴۱	۲۹/۲۶

جدول ۱۳: تغییرات درصد راندمان حذف بر حسب زمان در حضور یون‌های متفاوت. شرایط: ۴۰ میلی‌گرم جاذب، ۵۰ میلی‌لیتر محلول سرب با غلظت ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر، غلظت سایر یون‌ها ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر، pH=۵/۰، دما ۲۵ °C.

زمان(دقیقه) یون	۰	۱	۳	۵	۷	۱۰	۱۵
بدون مزاحمت	۰	۸۵/۵۲	۹۱/۰۶	۹۵/۱	۹۵/۷۲	۹۶/۰۲	۹۶/۱۸
یون نقره	۰	۸۲/۴۷	۸۹/۱۴	۹۲/۴۷	۹۳/۲۶	۹۳/۶۵	۹۳/۸۴
یون باریم	۰	۷۰/۸۲	۷۸/۶۵	۸۲/۵۷	۸۴/۰۴	۸۴/۸۴	۸۵/۰۵
یون کلسیم	۰	۷۵/۹۴	۸۴/۰۵	۸۶/۸۳	۸۸/۰۱	۸۸/۴۱	۸۹/۰۰
یون کادمیم	۰	۷۵/۱۹	۸۳/۴۴	۸۶/۹۴	۸۷/۹۷	۸۹/۲۱	۸۹/۴۲
یون کبالت	۰	۷۹/۰۷	۸۷/۱۵	۸۸/۷۷	۹۰/۱۸	۹۱/۸۰	۹۲/۰۰
یون کروم(III)	۰	۵۴/۶۲	۶۰/۴۸	۶۱/۹۰	۶۲/۹۱	۶۳/۷۱	۶۴/۱۲
یون مس	۰	۶۲/۱۸	۶۹/۹۸	۷۱/۳۸	۷۲/۵۸	۷۳/۱۸	۷۳/۵۸
یون آهن(II)	۰	۷۳/۴۹	۸۵/۲۵	۸۶/۴۳	۸۸/۷۸	۸۹/۹۶	۹۰/۳۵
یون آهن(III)	۰	۲۸/۷۸	۳۲/۰۲	۳۵/۴۵	۳۸/۶۸	۴۰/۹۰	۴۱/۱۱
یون جیوه	۰	۸۳/۰۵	۸۸/۹۱	۹۰/۳۳	۹۰/۷۳	۹۰/۹۳	۹۱/۷۴
یون پتاسیم	۰	۷۷/۸۹	۸۸/۹۸	۹۰/۵۶	۹۱/۹۵	۹۲/۷۴	۹۳/۱۴
یون لیتیم	۰	۸۲/۱۲	۹۰/۲۰	۹۲/۶۲	۹۳/۲۳	۹۳/۸۳	۹۴/۰۴
یون منیزیم	۰	۷۹/۰۶	۸۵/۹۳	۸۸/۴۸	۸۹/۸۶	۹۱۳/۰۳	۹۲/۰۱
یون منگنز	۰	۷۹/۴۸	۸۶/۵۷	۸۸/۶۵	۸۹/۹۰	۹۱/۱۵	۹۱/۷۸
یون نیکل	۰	۷۵/۴۹	۸۳/۴۵	۸۷/۱۲	۸۷/۷۳	۸۹/۳۷	۸۹/۹۸
یون روی	۰	۷۸/۱۴	۸۴/۶۷	۸۸/۷۸	۸۹/۷۷	۹۱/۲۰	۹۱/۶۱
یون سدیم	۰	۷۹/۴۴	۸۷/۲۵	۸۹/۹۲	۹۱/۲۵	۹۲/۵۹	۹۳/۳۵
یون نیترات	۰	۸۵/۶۳	۹۱/۰۱	۹۵/۰۵	۹۶/۰۱	۹۶/۴۰	۹۶/۷۸
یون کلرید	۰	۸۰/۸۹	۹۰/۰۳	۹۲/۵۱	۹۴/۲۲	۹۴/۹۹	۹۵/۱۸

جدول ۱۴: تغییرات ظرفیت جذب جاذب بر حسب زمان در حضور یون‌های متفاوت. شرایط: ۴۰ میلی‌گرم جاذب، ۵۰ میلی‌لیتر محلول سرب با غلظت ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر، غلظت سایر یون‌ها ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر، pH=۵/۰، دما ۲۵ °C.

زمان(دقیقه) یون	۰	۱	۳	۵	۷	۱۰	۱۵
بدون مزاحمت	۰	۱۰۶/۹۱	۱۱۳/۳۸	۱۱۸/۱	۱۱۹/۶۵	۱۲۰/۰۳	۱۲۰/۲۲
یون نقره	۰	۱۰۳/۰۹	۱۱۱/۴۲	۱۱۵/۵۹	۱۱۶/۵۷	۱۱۷/۰۶	۱۱۷/۳۱
یون باریم	۰	۸۸/۵۳	۹۸/۳۲	۱۰۳/۲۲	۱۰۵/۰۲	۱۰۶/۰۵	۱۰۶/۳۱
یون کلسیم	۰	۹۴/۹۲	۱۰۵/۰۷	۱۰۸/۵۳	۱۱۰/۰۲	۱۱۰/۵۱	۱۱۱/۲۶
یون کادمیم	۰	۹۳/۹۹	۱۰۴/۳۰	۱۰۸/۶۸	۱۰۹/۹۷	۱۱۱/۵۲	۱۱۱/۷۷
یون کبالت	۰	۹۸/۸۴	۱۰۸/۹۴	۱۱۰/۹۶	۱۱۲/۷۳	۱۱۴/۷۵	۱۱۵/۰۰
یون کروم(III)	۰	۶۸/۲۸	۷۵/۶۰	۷۷/۳۷	۷۸/۶۳	۷۹/۶۴	۸۰/۱۵
یون مس	۰	۷۷/۷۳	۸۷/۴۸	۸۹/۲۳	۹۰/۷۳	۹۱/۴۸	۹۱/۹۸
یون آهن(II)	۰	۹۱/۸۶	۱۰۶/۵۶	۱۰۸/۰۳	۱۱۰/۹۸	۱۱۲/۴۵	۱۱۲/۹۴

یون آهن(III)	۰	۳۵/۹۸	۴۰/۰۲	۴۴/۳۱	۴۸/۳۵	۵۱/۱۳	۵۱/۳۸
یون جیوه	۰	۸۳/۰۵	۸۸/۹۱	۹۰/۳۳	۹۰/۷۳	۹۰/۹۳	۹۱/۷۴
یون پتاسیم	۰	۹۷/۳۶	۱۱۱/۲۲	۱۱۳/۲۰	۱۱۴/۹۴	۱۱۵/۹۳	۱۱۶/۴۲
یون لیتیم	۰	۱۰۲/۶۵	۱۱۲/۷۵	۱۱۵/۷۸	۱۱۶/۵۴	۱۱۷/۲۹	۱۱۷/۵۵
یون منیزیم	۰	۹۸/۸۴	۱۰۷/۴۲	۱۱۰/۶۱	۱۱۲/۳۲	۱۱۳/۷۹	۱۱۵/۰۲
یون منگنز	۰	۹۹/۳۶	۱۰۸/۲۱	۱۱۰/۸۲	۱۱۲/۳۸	۱۱۳/۹۴	۱۱۴/۷۲
یون نیکل	۰	۹۴/۳۶	۱۰۴/۳۱	۱۰۸/۹۰	۱۰۹/۶۷	۱۱۱/۷۱	۱۱۲/۴۷
یون روی	۰	۹۷/۶۷	۱۰۵/۸۴	۱۱۰/۹۴	۱۱۲/۲۱	۱۱۴/۰۰	۱۱۴/۵۱
یون سدیم	۰	۹۹/۳۱	۱۰۹/۰۷	۱۱۲/۴۰	۱۱۴/۰۷	۱۱۵/۷۴	۱۱۶/۶۹
یون نیترات	۰	۱۰۷/۰۴	۱۱۳/۷۷	۱۱۸/۸۲	۱۲۰/۰۲	۱۲۰/۵۰	۱۲۰/۹۸
یون کلرید	۰	۱۰۱/۱۱	۱۱۲/۵۴	۱۱۵/۶۵	۱۱۷/۷۸	۱۱۸/۷۳	۱۱۸/۹۷

جدول ۱۵: تغییرات درصد راندمان حذف و ظرفیت جذب بر حسب زمان در مخلوط کاتیون‌های Ag^+ , Zn^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , K^+ با غلظت ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر. شرایط: ۴۰ میلی‌گرم جاذب، ۵۰ میلی‌لیتر محلول سرب با غلظت ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر، $pH=5/0$ ، دما $25^\circ C$.

زمان(دقیقه)	R	q(mg/g)
۰	۰	۰
۱	۱۶/۶۳۳	۲۰/۷۹
۳	۱۹/۱۰۸	۲۳/۸۸
۵	۲۰/۵۹۵	۲۵/۷۴
۷	۲۲/۵۷۴	۲۸/۲۱
۱۰	۲۳/۵۶۴	۲۹/۴۵
۱۵	۲۳/۵۶۴	۲۹/۴۵

جدول ۱۶: الف تغییرات درصد راندمان حذف ب: ظرفیت جذب بر حسب زمان در آب شهر. شرایط: ۴۰ میلی‌گرم جاذب، ۵۰ میلی‌لیتر محلول سرب با غلظت ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر، $pH=5/0$ ، دما $25^\circ C$.

الف

زمان(دقیقه)	R آب مقطر	R آب شهر
۰	۰	۰
۱	۸۵/۵۲	۷۵/۴۵
۳	۹۱/۰۶	۸۵/۵۲
۵	۹۵/۱	۸۸/۶۵
۷	۹۵/۷۲	۹۰/۳۷
۱۰	۹۵/۰۲	۹۱/۸۱
۱۵	۹۶/۱۸	۹۲/۷۱

ب

زمان (دقیقه)	q آب مقطر	q آب شهر
۰	۰	۰
۱	۱۰۶/۹۱	۹۶/۸۲
۳	۱۱۳/۸۳	۱۰۶/۹
۵	۱۱۸/۷	۱۱۰/۸۲
۷	۱۱۹/۶۵	۱۱۲/۹۶
۱۰	۱۲۰/۰۳	۱۱۴/۷۷
۱۵	۱۲۰/۲۲	۱۱۵/۸۸

جدول ۱۷: اثر تعداد دفعات بازیابی جاذب بر درصد راندمان حذف و ظرفیت جذب جاذب با محلول 2Na-EDTA ۰/۱ مولار. شرایط: ۴۰ میلی گرم جاذب، ۵۰ میلی لیتر محلول سرب با غلظت ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر، pH=۵/۰، دما ۲۵ °C.

تعداد دفعات	۰	۱	۲	۳
R	۹۶/۷۸	۸۴/۱۷	۷۹/۸۱	۷۹/۰۵
q(mg/g)	۱۲۰/۹۸	۱۰۵/۲۱	۱۰۰/۴۷	۹۸/۸۲

جدول ۱۸: اثر تعداد دفعات بازیابی جاذب بر درصد راندمان حذف و ظرفیت جذب جاذب با محلول نیتریک اسید ۰/۱۰ مولار. شرایط: ۴۰ میلی گرم جاذب، ۵۰ میلی لیتر محلول سرب با غلظت ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر، pH=۵/۰، دما ۲۵ °C.

تعداد دفعات	۰	۱	۲	۳
R	۹۶/۷۸	۷۵/۵۸	۷۲/۲	۷۰/۱۸
q(mg/g)	۱۲۰/۹۸	۹۴/۴۸	۹۰/۲۵	۸۷/۳۴

جدول ۱۹: اثر تعداد دفعات بازیابی جاذب بر درصد راندمان حذف و ظرفیت جذب جاذب با محلول هیدروکلریک اسید ۰/۱۰ مولار. شرایط: ۴۰ میلی گرم جاذب، ۵۰ میلی لیتر محلول سرب با غلظت ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر، pH=۵/۰، دما ۲۵ °C.

تعداد دفعات	۰	۱	۲	۳
R	۹۶/۷۸	۷۱/۴۲	۶۹/۵	۶۸/۳
q(mg/g)	۱۲۰/۹۸	۸۹/۲۷	۸۶/۸۷	۸۴/۵۴

جدول ۲۰: نتایج حاصل از آزمایشات مدل‌سازی تکرار اول

شماره آزمایش	pH	dose of Adsorbent	time(min)	Pb ²⁺ (ppm)	% Removal
۱	۳/۵	۰/۰۳	۰	۹۷/۶	۰
۲	۳/۵	۰/۰۳	۱	۳۷/۳	۷۱/۶۲
۳	۳/۵	۰/۰۳	۳	۲۸/۲	۷۱/۷۳
۴	۳/۵	۰/۰۳	۵	۲۴/۴	۷۵/۶۳
۵	۳/۵	۰/۰۴	۰	۹۷/۷	۰
۶	۳/۵	۰/۰۴	۱	۲۳/۲	۷۶/۸۳
۷	۳/۵	۰/۰۴	۳	۱۸/۷	۸۱/۲۶
۸	۳/۵	۰/۰۴	۵	۱۵/۰	۸۴/۹۸
۹	۳/۵	۰/۰۵	۰	۹۷/۴	۰
۱۰	۳/۵	۰/۰۵	۱	۱۷/۰	۸۲/۹۴
۱۱	۳/۵	۰/۰۵	۳	۹/۸۲	۹۰/۱۸
۱۲	۳/۵	۰/۰۵	۵	۷/۵۷	۹۲/۴۲
۱۳	۳/۵	۰/۰۳	۰	۱۴۸/۰	۰
۱۴	۳/۵	۰/۰۳	۱	۷۱/۸	۵۲/۱۱
۱۵	۳/۵	۰/۰۳	۳	۵۹/۹	۶۰/۰۸
۱۶	۳/۵	۰/۰۳	۵	۵۸/۲	۶۱/۲۲
۱۷	۳/۵	۰/۰۴	۰	۱۴۶/۰	۰
۱۸	۳/۵	۰/۰۴	۱	۵۷/۴	۶۱/۷۵
۱۹	۳/۵	۰/۰۴	۳	۴۵/۷	۶۹/۵۱
۲۰	۳/۵	۰/۰۴	۵	۴۲/۷	۷۱/۵۲
۲۱	۳/۵	۰/۰۵	۰	۱۴۷/۰	۰
۲۲	۳/۵	۰/۰۵	۱	۴۱/۱	۷۲/۵۶
۲۳	۳/۵	۰/۰۵	۳	۳۰/۰	۸۰/۰۵
۲۴	۳/۵	۰/۰۵	۵	۲۷/۳	۸۱/۷۹
۲۵	۳/۵	۰/۰۳	۰	۱۹۸/۰	۰
۲۶	۳/۵	۰/۰۳	۱	۹۸/۴	۵۰/۸۰
۲۷	۳/۵	۰/۰۳	۳	۹۷/۹	۵۱/۰۳
۲۸	۳/۵	۰/۰۳	۵	۹۶/۰	۵۱/۹۹
۲۹	۳/۵	۰/۰۴	۰	۱۹۷/۵	۰
۳۰	۳/۵	۰/۰۴	۱	۹۶/۴	۵۱/۸۰
۳۱	۳/۵	۰/۰۴	۳	۹۳/۱	۵۳/۴۴
۳۲	۳/۵	۰/۰۴	۵	۹۱/۷	۵۴/۱۵
۳۳	۳/۵	۰/۰۵	۰	۱۹۷/۷	۰
۳۴	۳/۵	۰/۰۵	۱	۸۰/۹	۵۹/۵۲
۳۵	۳/۵	۰/۰۵	۳	۷۵/۰	۶۲/۵۰
۳۶	۳/۵	۰/۰۵	۵	۶۹/۰	۶۵/۴۹
۳۷	۴/۵	۰/۰۳	۰	۹۸/۷	۰
۳۸	۴/۵	۰/۰۳	۱	۲۷/۹	۷۲/۰۵
۳۹	۴/۵	۰/۰۳	۳	۱۶/۷	۸۳/۲۳
۴۰	۴/۵	۰/۰۳	۵	۱۴/۶	۸۵/۴۰

۴۱	۴/۵	۰/۰۴	۰	۹۷/۸	۰
۴۲	۴/۵	۰/۰۴	۱	۱۹/۹	۸۰/۰۹
۴۳	۴/۵	۰/۰۴	۳	۶/۳۸	۹۳/۶۱
۴۴	۴/۵	۰/۰۴	۵	۵/۶۲	۹۴/۳۸
۴۵	۴/۵	۰/۰۵	۰	۹۸/۶	۰
۴۶	۴/۵	۰/۰۵	۱	۵/۶۶	۹۴/۳۳
۴۷	۴/۵	۰/۰۵	۳	۳/۶۵	۹۶/۳۴
۴۸	۴/۵	۰/۰۵	۵	۲/۵۵	۹۷/۴۴
۴۹	۴/۵	۰/۰۳	۰	۱۴۷/۰	۰
۵۰	۴/۵	۰/۰۳	۱	۷۰/۹	۵۲/۷۴
۵۱	۴/۵	۰/۰۳	۳	۵۹/۶	۶۰/۲۱
۵۲	۴/۵	۰/۰۳	۵	۵۷/۸	۶۱/۴۶
۵۳	۴/۵	۰/۰۴	۰	۱۴۶/۶	۰
۵۴	۴/۵	۰/۰۴	۱	۵۰/۸	۶۶/۰۸
۵۵	۴/۵	۰/۰۴	۳	۴۰/۷	۷۲/۸۱
۵۶	۴/۵	۰/۰۴	۵	۳۷/۵	۷۴/۹۵
۵۷	۴/۵	۰/۰۵	۰	۱۴۸/۷	۰
۵۸	۴/۵	۰/۰۵	۱	۳۳/۶	۷۷/۶۰
۵۹	۴/۵	۰/۰۵	۳	۲۳/۹	۸۴/۰۷
۶۰	۴/۵	۰/۰۵	۵	۲۰/۲	۸۶/۵۴
۶۱	۴/۵	۰/۰۳	۰	۱۹۶/۸	۰
۶۲	۴/۵	۰/۰۳	۱	۹۷/۵	۵۱/۲۶
۶۳	۴/۵	۰/۰۳	۳	۹۴/۶	۵۲/۷۰
۶۴	۴/۵	۰/۰۳	۵	۹۰/۸	۵۴/۶۰
۶۵	۴/۵	۰/۰۴	۰	۱۴۹/۹	۰
۶۶	۴/۵	۰/۰۴	۱	۸۵/۵	۵۷/۲۲
۶۷	۴/۵	۰/۰۴	۳	۷۷/۷	۶۱/۱۲
۶۸	۴/۵	۰/۰۴	۵	۷۶/۴	۶۱/۸۱
۶۹	۴/۵	۰/۰۵	۰	۱۹۷/۲	۰
۷۰	۴/۵	۰/۰۵	۱	۷۲/۳	۶۳/۸۶
۷۱	۴/۵	۰/۰۵	۳	۶۲/۷	۶۸/۶۳
۷۲	۴/۵	۰/۰۵	۵	۶۰/۰	۷۰/۰۰
۷۳	۵/۵	۰/۰۳	۰	۹۵/۸	۰
۷۴	۵/۵	۰/۰۳	۱	۳۲/۶	۶۷/۳۸
۷۵	۵/۵	۰/۰۳	۳	۲۰/۹	۷۹/۰۹
۷۶	۵/۵	۰/۰۳	۵	۱۶/۴	۸۳/۶۰
۷۷	۵/۵	۰/۰۴	۰	۱۰۱/۶	۰
۷۸	۵/۵	۰/۰۴	۱	۱۴/۰	۸۶/۰۱
۷۹	۵/۵	۰/۰۴	۳	۸/۰۰	۹۲/۰۰
۸۰	۵/۵	۰/۰۴	۵	۶/۳۲	۹۳/۶۸
۸۱	۵/۵	۰/۰۵	۰	۱۰۳/۵	۰
۸۲	۵/۵	۰/۰۵	۱	۵/۱۲	۹۴/۸۷
۸۳	۵/۵	۰/۰۵	۳	۱/۴۵	۹۸/۵۴
۸۴	۵/۵	۰/۰۵	۵	۱/۰۸	۹۸/۹۱

۸۵	۵/۵	۰/۰۳	۰	۱۴۹/۶	۰
۸۶	۵/۵	۰/۰۳	۱	۶۱/۱	۵۹/۲۸
۸۷	۵/۵	۰/۰۳	۳	۵۸/۱	۶۱/۲۴
۸۸	۵/۵	۰/۰۳	۵	۵۲/۲	۶۵/۱۶
۸۹	۵/۵	۰/۰۴	۱	۱۵۱/۷	۰
۹۰	۵/۵	۰/۰۴	۱	۴۸/۹	۶۷/۳۸
۹۱	۵/۵	۰/۰۴	۳	۴۰/۱	۷۳/۲۶
۹۲	۵/۵	۰/۰۴	۵	۳۶/۲	۷۵/۸۸
۹۳	۵/۵	۰/۰۵	۰	۱۴۹/۱	۰
۹۴	۵/۵	۰/۰۵	۱	۳۶/۷	۷۵/۵۳
۹۵	۵/۵	۰/۰۵	۳	۲۳/۱	۸۴/۶۰
۹۶	۵/۵	۰/۰۵	۵	۱۹/۷	۸۶/۸۶
۹۷	۵/۵	۰/۰۳	۰	۲۰۲/۵	۰
۹۸	۵/۵	۰/۰۳	۱	۹۸/۱	۵۰/۹۶
۹۹	۵/۵	۰/۰۳	۳	۹۴/۴	۵۲/۸۰
۱۰۰	۵/۵	۰/۰۳	۵	۹۳/۵	۵۳/۲۵
۱۰۱	۵/۵	۰/۰۴	۰	۱۹۷/۳	۰
۱۰۲	۵/۵	۰/۰۴	۱	۸۸/۰	۵۶/۰۰
۱۰۳	۵/۵	۰/۰۴	۳	۷۵/۰	۶۲/۴۷
۱۰۴	۵/۵	۰/۰۴	۵	۷۲/۷	۶۳/۶۳
۱۰۵	۵/۵	۰/۰۵	۰	۲۰۰/۲	۰
۱۰۶	۵/۵	۰/۰۵	۱	۶۵/۵	۶۷/۲۳
۱۰۷	۵/۵	۰/۰۵	۳	۵۹/۷	۷۰/۱۲
۱۰۸	۵/۵	۰/۰۵	۵	۵۶/۴	۷۱/۸۰

جدول ۲۱: آزمایشات مدل سازی تکرار دوم

شماره آزمایش	pH	dose of Adsorbent	time(min)	Pb ²⁺ (ppm)	% removal
۱	۳/۵	۰/۰۳	۰	۹۷/۲۳	۰
۲	۳/۵	۰/۰۳	۱	۳۶/۹۲	۶۳/۰۷
۳	۳/۵	۰/۰۳	۳	۳۰/۱۴	۶۹/۸۵
۴	۳/۵	۰/۰۳	۵	۲۵/۸۵	۷۴/۱۴
۵	۳/۵	۰/۰۴	۰	۹۸/۳۱	۰
۶	۳/۵	۰/۰۴	۱	۲۲/۵	۷۷/۵
۷	۳/۵	۰/۰۴	۳	۱۷/۶۷	۸۲/۳۲
۸	۳/۵	۰/۰۴	۵	۱۴/۸۲	۸۵/۱۷
۹	۳/۵	۰/۰۵	۰	۹۷/۵	۰
۱۰	۳/۵	۰/۰۵	۱	۱۵/۲۰	۸۴/۷۹
۱۱	۳/۵	۰/۰۵	۳	۹/۳۴	۹۰/۶۵۷
۱۲	۳/۵	۰/۰۵	۵	۷/۱۰	۹۳/۸۹
۱۳	۳/۵	۰/۰۳	۰	۱۴۷/۴۷	۰
۱۴	۳/۵	۰/۰۳	۱	۷۳/۳۰	۵۱/۱۳

15	3/5	·/·3	3	66/34	55/76
16	3/5	·/·3	5	59/12	6·/11
17	3/5	·/·4	·	145/6·	·
18	3/5	·/·4	1	59/43	6·/37
19	3/5	·/·4	3	45/64	69/56
20	3/5	·/·4	5	42/19	71/86
21	3/5	·/·5	·	146/98	·
22	3/5	·/·5	1	42/45	71/69
23	3/5	·/·5	3	32/54	78/3·
24	3/5	·/·5	5	28/23	81/17
25	3/5	·/·3	·	198/31	·
26	3/5	·/·3	1	97/75	51/12
27	3/5	·/·3	3	96/82	51/58
28	3/5	·/·3	5	95/42	52/28
29	3/5	·/·4	·	197/·9	·
30	3/5	·/·4	1	97/63	51/18
31	3/5	·/·4	3	96/27	51/86
32	3/5	·/·4	5	94	53
33	3/5	·/·5	·	197/7·	0
34	3/5	·/·5	1	8·/96	59/51
35	3/5	·/·5	3	75	62/5
36	3/5	·/·5	5	71/78	64/1·
37	4/5	·/·3	·	98/95	·
38	4/5	·/·3	1	3·/·5	69/94
39	4/5	·/·3	3	16/72	83/27
40	4/5	·/·3	5	13/48	86/51
41	4/5	·/·4	·	98/16	·
42	4/5	·/·4	1	16/24	83/75
43	4/5	·/·4	3	6/62	93/37
44	4/5	·/·4	5	5/49	94/5·
45	4/5	·/·5	·	98/19	·
46	4/5	·/·5	1	7/·5	92/94
47	4/5	·/·5	3	2/79	97/2·
48	4/5	·/·5	5	2/·5	97/94
49	4/5	·/·3	·	146/94	·
50	4/5	·/·3	1	73/93	5·/7·
51	4/5	·/·3	3	63/28	57/8·
52	4/5	·/·3	5	59/58	6·/27
53	4/5	·/·4	·	146/69	·
54	4/5	·/·4	1	5·/87	66/·8
55	4/5	·/·4	3	4·/77	72/81
56	4/5	·/·4	5	37/56	74/95
57	4/5	·/·5	·	147/72	·
58	4/5	·/·5	1	35/68	76/21

59	4/5	-/0.5	3	22/40	14/39
60	4/5	-/0.5	5	21/13	15/90
61	4/5	-/0.3	0	196/91	0
62	4/5	-/0.3	1	97/52	51/23
63	4/5	-/0.3	3	95/11	52/40
64	4/5	-/0.3	5	93/31	53/34
65	4/5	-/0.4	0	194/11	0
66	4/5	-/0.4	1	90/59	54/70
67	4/5	-/0.4	3	79/22	60/38
68	4/5	-/0.4	5	75/59	62/20
69	4/5	-/0.5	0	191/11	0
70	4/5	-/0.5	1	69/09	65/45
71	4/5	-/0.5	3	60/90	69/54
72	4/5	-/0.5	5	51/63	70/61
73	5/5	-/0.3	0	103/06	0
74	5/5	-/0.3	1	32/61	67/31
75	5/5	-/0.3	3	20/90	79/09
76	5/5	-/0.3	5	16/39	13/60
77	5/5	-/0.4	0	99/52	0
78	5/5	-/0.4	1	15	15
79	5/5	-/0.4	3	7/26	92/73
80	5/5	-/0.4	5	5/37	94/62
81	5/5	-/0.5	0	97/15	0
82	5/5	-/0.5	1	7/60	92/39
83	5/5	-/0.5	3	2/56	97/43
84	5/5	-/0.5	5	1/62	91/37
85	5/5	-/0.3	0	141/41	0
86	5/5	-/0.3	1	60/65	59/56
87	5/5	-/0.3	3	56/44	62/36
88	5/5	-/0.3	5	51/30	65/79
89	5/5	-/0.4	0	144/24	0
90	5/5	-/0.4	1	47/59	61/27
91	5/5	-/0.4	3	31/63	74/24
92	5/5	-/0.4	5	34/31	77/07
93	5/5	-/0.5	0	141/47	0
94	5/5	-/0.5	1	36/14	75/90
95	5/5	-/0.5	3	24/23	13/14
96	5/5	-/0.5	5	19/95	16/69
97	5/5	-/0.3	0	197/12	0
98	5/5	-/0.3	1	96/71	51/64
99	5/5	-/0.3	3	93/93	53/03
100	5/5	-/0.3	5	92/54	53/72
101	5/5	-/0.4	0	196/11	0
102	5/5	-/0.4	1	19/95	55/02

۱۰۳	۵/۵	۰/۰۴	۳	۷۲/۵	۶۳/۷۵
۱۰۴	۵/۵	۰/۰۴	۵	۷۱/۰۸	۶۴/۴۵
۱۰۵	۵/۵	۰/۰۵	۰	۱۹۹/۲۴	۰
۱۰۶	۵/۵	۰/۰۵	۱	۶۵/۱۸	۶۷/۴۰
۱۰۷	۵/۵	۰/۰۵	۳	۶۰	۷۰
۱۰۸	۵/۵	۰/۰۵	۵	۵۵/۷۵	۷۲/۱۲

جدول ۲۲: مقادیر درصد حذف سری آموزش یون سرب (II) در شرایط آزمایشگاهی متفاوت با پوست گردو اصلاح شده

شماره آزمایش	dose (g)	time (min)	C _t	C ₀	% removal
۱	۰/۰۳	۱	۳۷/۲۹	۹۷/۶۵	۶۱/۸۱
۲	۰/۰۳	۵	۲۴/۳۷	۹۷/۶۵	۷۵/۰۴
۳	۰/۰۴	۳	۱۸/۷۴	۹۷/۷۴	۸۰/۸۲
۴	۰/۰۴	۵	۱۵/۰۲	۹۷/۷۴	۸۴/۶۲
۵	۰/۰۵	۱	۱۷/۰۵	۹۷/۳۸	۸۲/۴۸
۶	۰/۰۵	۵	۷/۵۷	۹۷/۳۸	۹۲/۲۲
۷	۰/۰۳	۱	۷۱/۸۳	۱۴۸/۸	۵۱/۷۲
۸	۰/۰۳	۵	۵۸/۱۶	۱۴۸/۸	۶۰/۹۱
۹	۰/۰۴	۱	۵۷/۳۷	۱۴۶/۶	۶۰/۸۷
۱۰	۰/۰۴	۳	۴۵/۷۳	۱۴۶/۶	۶۸/۸۱
۱۱	۰/۰۵	۱	۴۱/۱۲	۱۴۶/۹	۷۲/۰۰
۱۲	۰/۰۵	۳	۲۹/۹۱	۱۴۶/۹	۷۹/۶۳
۱۳	۰/۰۵	۵	۲۷/۳۲	۱۴۶/۹	۸۱/۳۹
۱۴	۰/۰۳	۳	۹۷/۹۲	۱۹۷/۷	۵۰/۴۷
۱۵	۰/۰۳	۵	۹۶/۰۳	۱۹۷/۷	۵۱/۴۳
۱۶	۰/۰۴	۳	۹۳/۱۱	۱۹۷/۵	۵۲/۸۶
۱۷	۰/۰۴	۵	۹۱/۶۹	۱۹۷/۵	۵۳/۵۸
۱۸	۰/۰۵	۱	۸۵/۴۱	۱۹۶/۵	۵۶/۵۳
۱۹	۰/۰۵	۳	۷۸/۹۹	۱۹۶/۵	۵۹/۸۰
۲۰	۰/۰۵	۵	۷۴/۸۶	۱۹۶/۵	۶۱/۹۰
۲۱	۰/۰۳	۱	۲۷/۹۴	۹۸/۷۷	۷۱/۷۱
۲۲	۰/۰۳	۵	۱۴/۶۰	۹۸/۷۷	۸۵/۲۱
۲۳	۰/۰۴	۱	۱۹/۹۰	۹۷/۸۵	۷۹/۶۵
۲۴	۰/۰۴	۵	۵/۶۱	۹۷/۸۵	۹۴/۲۵
۲۵	۰/۰۵	۱	۵/۶۶	۹۸/۵۷	۹۴/۲۴
۲۶	۰/۰۵	۳	۳/۶۵	۹۸/۵۷	۹۶/۲۹
۲۷	۰/۰۵	۵	۲/۵۵	۹۸/۵۷	۹۷/۴۱
۲۸	۰/۰۳	۱	۷۰/۸۸	۱۴۷/۴	۵۱/۹۰
۲۹	۰/۰۳	۳	۵۹/۶۷	۱۴۷/۴	۵۹/۵۱
۳۰	۰/۰۴	۱	۴۶/۷۵	۱۴۴/۰	۶۷/۵۲
۳۱	۰/۰۴	۳	۴۱/۳۵	۱۴۴/۰	۷۱/۲۷
۳۲	۰/۰۵	۱	۳۳/۶۱	۱۴۸/۷	۷۷/۳۹

۳۳	۰/۰۵	۳	۲۳/۸۸	۱۴۸/۷	۸۳/۹۳
۳۴	۰/۰۵	۵	۲۰/۱۸	۱۴۸/۷	۸۶/۴۲
۳۵	۰/۰۳	۱	۹۷/۴۷	۱۹۶/۸	۵۰/۴۸
۳۶	۰/۰۳	۵	۹۰/۸۰	۱۹۶/۸	۵۳/۸۷
۳۷	۰/۰۴	۱	۸۵/۵۵	۱۹۴/۹	۵۶/۱۱
۳۸	۰/۰۴	۵	۷۶/۳۷	۱۹۴/۹	۶۰/۸۲
۳۹	۰/۰۵	۱	۷۲/۲۷	۱۹۷/۲	۶۳/۳۶
۴۰	۰/۰۵	۵	۶۰/۰۰	۱۹۷/۲	۶۹/۵۸
۴۱	۰/۰۳	۱	۳۲/۶۱	۹۵/۸۵	۶۵/۹۷
۴۲	۰/۰۳	۳	۲۰/۹۰	۹۵/۸۵	۷۸/۱۹
۴۳	۰/۰۳	۵	۱۶/۳۹	۹۵/۸۵	۸۲/۸۹
۴۴	۰/۰۴	۱	۱۳/۹۸	۱۰۱/۷	۸۶/۲۵
۴۵	۰/۰۴	۳	۸/۰۰	۱۰۱/۷	۹۲/۱۳
۴۶	۰/۰۴	۵	۶/۳۱	۱۰۱/۷	۹۳/۷۸
۴۷	۰/۰۵	۳	۱/۴۵	۱۰۳/۶	۹۸/۵۹
۴۸	۰/۰۵	۵	۱/۰۸	۱۰۳/۶	۹۸/۹۵
۴۹	۰/۰۳	۱	۶۱/۰۷	۱۴۹/۶	۵۹/۱۷
۵۰	۰/۰۳	۵	۵۲/۲۵	۱۴۹/۶	۶۵/۰۷
۵۱	۰/۰۴	۱	۴۸/۹۲	۱۵۱/۷	۶۷/۷۶
۵۲	۰/۰۴	۳	۴۰/۰۹	۱۵۱/۷	۷۳/۵۷
۵۳	۰/۰۴	۵	۳۶/۱۷	۱۵۱/۷	۷۶/۱۶
۵۴	۰/۰۵	۳	۲۳/۱۰	۱۴۹/۱	۸۴/۵۰
۵۵	۰/۰۵	۵	۱۹/۷۰	۱۴۹/۱	۸۶/۷۸
۵۶	۰/۰۳	۱	۹۸/۰۷	۲۰۲/۵	۵۱/۵۸
۵۷	۰/۰۳	۵	۹۳/۴۸	۲۰۲/۵	۵۳/۸۴
۵۸	۰/۰۴	۱	۸۸/۰۰	۱۹۷/۳	۵۵/۳۹
۵۹	۰/۰۴	۵	۷۲/۷۳	۱۹۷/۳	۶۳/۱۳
۶۰	۰/۰۵	۱	۶۵/۵۲	۲۰۰/۳	۶۷/۲۸
۶۱	۰/۰۵	۵	۵۶/۳۹	۲۰۰/۳	۷۱/۸۴

جدول ۲۳: مقادیر درصد حذف سری تست یون سرب (II) در شرایط آزمایشگاهی متفاوت با پوست گردو اصلاح شده

شماره آزمایش	pH	dose(g)	time(min)	c_t	c_0	% removal
۱	۳/۵	۰/۰۳	۳	۲۸/۲۶	۹۷/۶۵	۷۱/۰۵
۲	۳/۵	۰/۰۴	۱	۲۳/۱۶	۹۷/۷۴	۷۶/۲۹
۳	۳/۵	۰/۰۵	۳	۹/۸۱	۹۷/۳۸	۸۹/۹۱
۴	۳/۵	۰/۰۳	۳	۵۹/۸۷	۱۴۸/۸	۵۹/۷۶
۵	۳/۵	۰/۰۴	۵	۴۲/۷۱	۱۴۶/۶	۷۰/۸۷
۶	۳/۵	۰/۰۳	۱	۹۸/۴۰	۱۹۷/۷	۵۰/۲۳

۷	۳/۵	۰/۰۴	۱	۹۶/۴۱	۱۹۷/۵	۵۱/۱۹
۸	۴/۵	۰/۰۳	۳	۱۶/۷۶	۹۸/۷۷	۸۳/۰۲
۹	۴/۵	۰/۰۴	۳	۶/۳۸	۹۷/۸۵	۹۳/۴۷
۱۰	۴/۵	۰/۰۳	۵	۵۷/۸۰	۱۴۷/۴	۶۰/۷۷
۱۱	۴/۵	۰/۰۴	۵	۳۹/۰۹	۱۴۳/۹	۷۲/۸۴
۱۲	۴/۵	۰/۰۳	۳	۹۴/۶۱	۱۹۶/۸	۵۱/۹۳
۱۳	۴/۵	۰/۰۴	۳	۷۷/۷۵	۱۹۴/۹	۶۰/۱۱
۱۴	۴/۵	۰/۰۵	۳	۶۲/۷۲	۱۹۷/۲	۶۸/۲۰
۱۵	۵/۵	۰/۰۵	۱	۵/۱۲	۱۰۳/۵	۹۵/۰۵
۱۶	۵/۵	۰/۰۳	۳	۵۸/۱۳	۱۴۹/۶	۶۱/۱۴
۱۷	۵/۵	۰/۰۵	۱	۳۶/۶۹	۱۴۹/۱	۷۵/۳۹
۱۸	۵/۵	۰/۰۳	۳	۹۸/۴۰	۲۰۲/۵	۵۳/۳۹
۱۹	۵/۵	۰/۰۴	۳	۷۵/۰۴	۱۹۷/۳	۶۱/۹۶
۲۰	۵/۵	۰/۰۵	۳	۵۹/۷۵	۲۰۰/۲	۷۰/۱۶

جدول ۲۴: مقادیر درصد حذف تجربی و پیش‌بینی شده سری آموزش یون (II) سرب توسط روش‌های خطی و غیر خطی با پوست گردو اصلاح‌شده

شماره آزمایش	R _{EXP}	R _{pred} (ANN)	R _{pred} (MLR)
۱	۶۱/۸۱	۶۳/۸۰	۶۶/۸۷
۲	۷۵/۰۴	۷۴/۷۵	۷۶/۲۶
۳	۸۰/۸۲	۸۱/۲۳	۸۰/۳۸
۴	۸۴/۶۲	۸۵/۵۹	۸۳/۹۹
۵	۸۲/۴۸	۸۵/۰۴	۸۲/۹۴
۶	۹۲/۲۲	۹۳/۷۸	۹۰/۹۸
۷	۵۱/۷۲	۵۲/۹۷	۵۳/۲۶
۸	۶۰/۹۱	۵۸/۹۱	۶۲/۹۵
۹	۶۰/۸۷	۶۰/۲۵	۶۳/۰۱
۱۰	۶۸/۸۱	۶۶/۵۲	۶۹/۷۴
۱۱	۷۲/۰۰	۷۱/۴۱	۷۳/۴۶
۱۲	۷۹/۶۳	۷۸/۴۶	۸۰/۰۳
۱۳	۸۱/۳۹	۸۱/۴۵	۸۳/۲۰
۱۴	۵۰/۴۷	۴۹/۸۰	۴۵/۱۳
۱۵	۵۱/۴۳	۵۱/۲۳	۴۸/۰۲
۱۶	۵۲/۸۶	۵۳/۳۸	۵۱/۰۸
۱۷	۵۳/۵۸	۵۵/۴۴	۵۳/۷۸
۱۸	۵۶/۵۳	۵۷/۳۰	۵۶/۰۱
۱۹	۵۹/۸۰	۶۰/۷۹	۶۰/۶۹
۲۰	۶۱/۹۰	۶۴/۲۳	۶۴/۴۷

۲۱	۷۱/۷۱	۷۰/۱۰	۷۲/۳۷
۲۲	۸۵/۲۱	۸۲/۶۹	۸۱/۹۳
۲۳	۷۹/۶۵	۸۰/۲۷	۷۹/۵۹
۲۴	۹۴/۲۵	۹۲/۸۲	۸۹/۵۲
۲۵	۹۴/۲۴	۹۲/۸۵	۸۹/۲۵
۲۶	۹۶/۲۹	۹۵/۷۲	۹۲/۱۹
۲۷	۹۷/۴۱	۹۷/۶۵	۹۴/۷۸
۲۸	۵۱/۹۰	۵۴/۵۹	۵۵/۴۵
۲۹	۵۹/۵۱	۵۸/۸۰	۶۲/۰۲
۳۰	۶۷/۵۲	۶۶/۲۳	۶۹/۰۱
۳۱	۷۱/۲۷	۷۰/۶۹	۷۳/۲۹
۳۲	۷۷/۳۹	۷۶/۵۴	۷۸/۲۴
۳۳	۸۳/۹۳	۸۳/۰۴	۸۴/۲۲
۳۴	۸۶/۴۲	۸۶/۵۱	۸۷/۸۳
۳۵	۵۰/۴۸	۵۰/۲۴	۴۴/۹۷
۳۶	۵۳/۸۷	۵۳/۰۹	۵۱/۹۰
۳۷	۵۶/۱۱	۵۴/۶۳	۵۳/۷۲
۳۸	۶۰/۸۰	۶۰/۳۹	۶۱/۶۴
۳۹	۶۳/۳۶	۶۲/۳۴	۶۳/۰۱
۴۰	۶۹/۵۸	۶۹/۷۴	۷۲/۱۴
۴۱	۶۵/۹۷	۷۰/۷۳	۷۲/۳۵
۴۲	۷۸/۱۹	۷۹/۰۱	۷۹/۱۱
۴۳	۸۲/۸۹	۸۳/۹۲	۸۳/۰۴
۴۴	۸۶/۲۵	۸۵/۶۶	۸۳/۷۴
۴۵	۹۲/۱۳	۹۱/۱۱	۸۸/۲۵
۴۶	۹۳/۷۸	۹۳/۵۲	۹۱/۰۶
۴۷	۹۸/۵۹	۹۷/۹۳	۹۴/۸۸
۴۸	۹۸/۹۵	۹۹/۵۵	۹۷/۱۷
۴۹	۵۹/۱۷	۵۸/۱۳	۶۱/۱۳
۵۰	۶۵/۰۷	۶۵/۵۱	۶۸/۹۱
۵۱	۶۷/۷۶	۶۷/۴۹	۶۹/۹۷
۵۲	۷۳/۵۷	۷۳/۰۵	۷۵/۶۰
۵۳	۷۶/۱۶	۷۶/۴۹	۷۹/۲۹
۵۴	۸۴/۵۰	۸۴/۷۶	۸۶/۳۴
۵۵	۸۶/۷۸	۸۸/۱۷	۸۹/۸۳
۵۶	۵۱/۵۸	۵۰/۹۲	۴۶/۵۶
۵۷	۵۳/۳۹	۵۲/۵۶	۵۰/۱۵
۵۸	۵۵/۳۹	۵۵/۹۰	۵۴/۵۷
۵۹	۶۳/۱۳	۶۳/۶۵	۶۴/۸۹
۶۰	۶۷/۲۸	۶۷/۱۷	۶۷/۴۸

۶۱	۷۱/۸۴	۷۲/۴۲	۷۵/۳۸
----	-------	-------	-------

جدول ۲۵: مقادیر درصد حذف تجربی و پیش‌بینی شده سری تست یون سرب (II) توسط روش‌های خطی و غیرخطی با پوست گردو اصلاح‌شده

شماره آزمایش	R _{EXP}	R _{pred} (ANN)	R _{pred} (MLR)
۱	۷۱/۰۵	۷۰/۲۹	۷۲/۵۸
۲	۷۶/۲۹	۷۶/۲۴	۷۶/۵۰
۳	۸۹/۹۱	۹۰/۷۱	۸۷/۹۵
۴	۵۹/۷۶	۵۷/۰۰	۶۰/۱۲
۵	۷۰/۸۷	۷۰/۰۵	۷۳/۰۸
۶	۵۰/۲۳	۴۹/۲۲	۴۲/۸۰
۷	۵۱/۱۹	۵۱/۵۸	۴۷/۶۳
۸	۸۳/۰۲	۷۹/۶۳	۷۸/۹۳
۹	۹۳/۴۷	۹۰/۹۹	۸۷/۰۷
۱۰	۶۰/۷۷	۶۱/۳۶	۶۴/۹۱
۱۱	۷۲/۸۴	۷۳/۶۰	۷۶/۳۳
۱۲	۵۱/۹۳	۵۱/۴۱	۴۸/۲۵
۱۳	۶۰/۱۱	۵۸/۳۰	۵۸/۹۵
۱۴	۶۸/۲۰	۶۷/۲۱	۶۸/۹۲
۱۵	۹۵/۰۵	۹۴/۵۴	۹۱/۲۸
۱۶	۶۱/۱۴	۶۱/۳۲	۶۴/۴۴
۱۷	۷۵/۴۰	۷۶/۸۴	۷۸/۸۴
۱۸	۵۳/۸۴	۵۴/۲۶	۵۲/۶۶
۱۹	۶۱/۹۶	۶۱/۰۱	۶۱/۸۳
۲۰	۷۰/۱۶	۶۹/۹۰	۷۱/۹۰

جدول ۲۶: ایزوترم لانگمویر. شرایط: ۴۰ میلی گرم جاذب، ۵۰ میلی لیتر محلول سرب، pH=۵/۰، دما ۲۵ °C

C/q _e	C _e
۰/۰۱۸۰	۱/۹۲
۰/۰۴۷۰	۴/۴۲
۰/۲۰۷	۲۲/۲۸
۰/۲۶۵	۴۵/۱۲
۰/۳۱۷	۵۳/۰۰
۰/۳۶۹	۶۸/۷۲

جدول ۲۷: ایزوترم فروندلیچ. شرایط: ۴۰ میلی گرم جاذب، ۵۰ میلی لیتر محلول سرب، pH=۵/۰، دما ۲۵ °C

ln ce	ln qe
۰/۶۵۲۳	۴/۸۰۸۷

۱/۸۷۱۸	۴/۹۵۲۷
۳/۱۰۹۵	۵/۰۷۱۸
۳/۷۹۳۹	۵/۱۳۲۵
۳/۹۴۴۱	۵/۲۲۲۷
۴/۲۲۷۴	۵/۲۴۳۳

جدول ۲۸: ایزوترم دابینین-رادشکوپیج. شرایط: ۴۰ میلی گرم جاذب، ۵۰ میلی لیتر محلول سرب، pH=۵/۰، دما ۲۵ °C.

q_e^2	$\ln q_e$
۱/۰۶	۴/۸۰۸۷
۰/۱۱۵	۴/۹۷۲۵
۰/۰۱۱۲	۵/۰۷۱۸
۰/۰۰۲۸	۵/۱۳۲۵
۰/۰۰۲۱۱	۵/۲۲۲۷
۰/۰۰۱۱۵	۵/۲۴۳۳

جدول ۲۹: مدل سینتیکی شبه مرتبه اول. شرایط: ۴۰ میلی گرم جاذب، ۵۰ میلی لیتر محلول سرب، pH=۵/۰، دما ۲۵ °C.

$\ln(q_e - q_t)$	۱۰۰ ppm	۱۲۰ ppm	۱۵۰ ppm	۱۸۰ ppm	۲۰۰ ppm	۲۲۰ ppm
زمان (دقیقه)						
۱	۲/۵۵۴۸	۲/۸۸۹۸	۳/۷۶۱۲	۳/۶۱۶۰	۳/۵۵۷	۳/۳۲۴۳
۳	۰/۹۴۴۲	۱/۹۶۱۵	۳/۰۰۵	۲/۵۷۱۰	۲/۶۰۹۰	۲/۶۹۶۶
۵	۰/۱۹۰۶	۱/۱۳۷۸	۲/۰۶۱۷	۱/۹۶۲۹	۱/۷۴۲۲	۲/۰۲۱۵
۷	-۰/۴۳۰۷	۰/۸۱۵۴	۱/۰۸۸	۱/۱۸۴۷	۱/۴۰۶۰	۰/۶۳۶۵
۱۰	-۱/۵۱۴۱	-۰/۵۴۴۷	۰/۳۴۳۶	-۰/۵۴۴	۰/۰۸۶	-۰/۱۹۸۴
۱۵

جدول ۳۰: مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم. شرایط: ۴۰ میلی گرم جاذب، ۵۰ میلی لیتر محلول سرب، pH=۵/۰، دما ۲۵ °C.

t/q _t زمان (دقیقه)	۱۰۰ ppm	۱۲۰ ppm	۱۵۰ ppm	۱۸۰ ppm	۲۰۰ ppm	۲۲۰ ppm
۱	۰/۰۰۹۱	۰/۰۰۸۱	۰/۰۰۸۵	۰/۰۰۷۶	۰/۰۰۶۷	۰/۰۰۶۱
۳	۰/۰۲۴۹	۰/۰۲۲۴	۰/۰۲۱۵	۰/۰۱۹۲	۰/۰۱۷۶	۰/۰۱۷۱
۵	۰/۰۴۱۱	۰/۰۳۶۰	۰/۰۳۲۹	۰/۰۳۰۹	۰/۰۲۸۰	۰/۰۲۷۴
۷	۰/۰۵۷۴	۰/۰۵۰۱	۰/۰۴۴۶	۰/۰۴۲۳	۰/۰۳۸۹	۰/۰۳۷۲
۱۰	۰/۰۸۱۷	۰/۰۷۰۶	۰/۰۶۳۲	۰/۰۵۹۵	۰/۰۵۴۷	۰/۰۵۲۹
۱۵	۰/۱۲۲	۰/۱۰۵۷	۰/۰۹۳۹	۰/۰۸۸۹	۰/۰۸۱۶	۰/۰۷۹۰

جدول ۳۱: مدل سینتیکی نفوذ درون ذره‌ای. شرایط: ۴۰ میلی گرم جاذب، ۵۰ میلی لیتر محلول سرب، pH=۵/۰، دما ۲۵ °C.

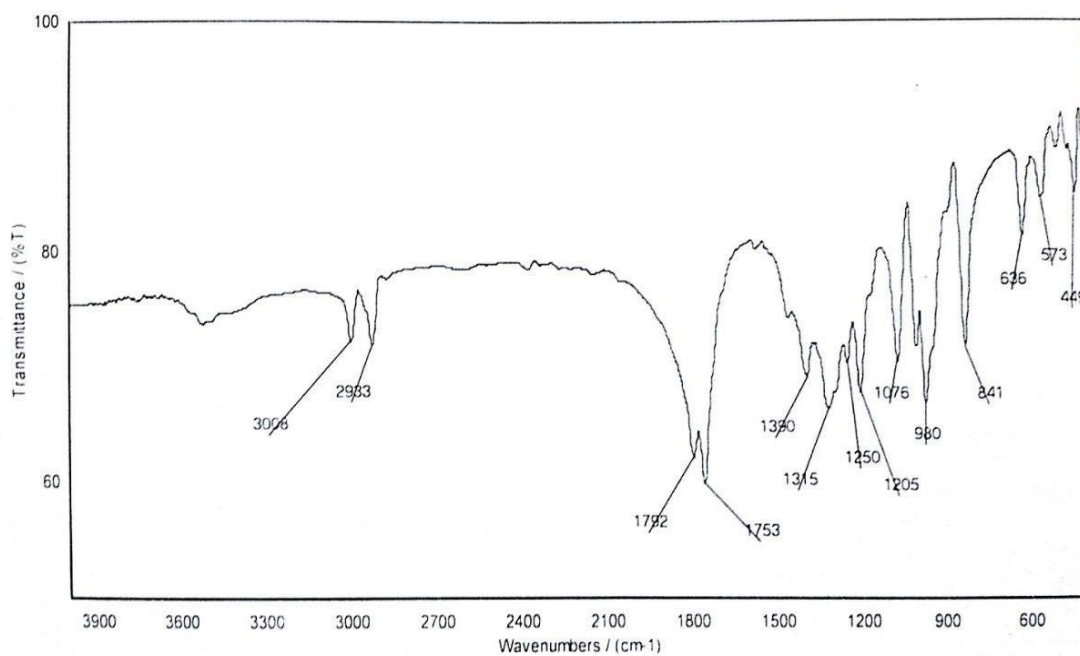
q _t t ^{1/2}	۱۰۰ ppm	۱۲۰ ppm	۱۵۰ ppm	۱۸۰ ppm	۲۰۰ ppm	۲۲۰ ppm
۱	۱۰۹/۷۱	۱۲۲/۶۹	۱۱۶/۶۳	۱۳۱/۳۸	۱۴۸/۶۶	۱۶۱/۸۸
۱/۷۳	۱۲۰/۰۶	۱۳۳/۹۰	۱۳۹/۴۳	۱۵۵/۴۹	۱۷۰/۱۴۵	۱۷۴/۸۳
۲/۲۳	۱۲۱/۳۷	۱۳۸/۸۵	۱۵۱/۷۷	۱۶۱/۴۵	۱۷۸/۰۲	۱۸۲/۱۱
۲/۶۴	۱۲۱/۹۳	۱۳۹/۷۱	۱۵۶/۶۶	۱۶۵/۳	۱۷۹/۶۵	۱۸۷/۷۷
۳/۱۶	۱۲۲/۳۶	۱۴۱/۴۴	۱۵۸/۲۲	۱۶۷/۹۹	۱۸۲/۶۴	۱۸۸/۸۴
۳/۸۷	۱۲۲/۵۸	۱۴۱/۸۷	۱۵۹/۶۳	۱۶۸/۵۷	۱۸۳/۷۳	۱۸۹/۶۶

جدول ۳۲: ln k_{ad} بر حسب $\frac{1}{T}$. شرایط: ۴۰ میلی گرم جاذب، ۵۰ میلی لیتر محلول سرب با غلظت ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر، pH=۵/۰.

1/T	ln k _{ad}
۰/۰۰۳۴۷	۳/۴۶۸۸
۰/۰۰۳۳۵	۳/۸۹۲۰
۰/۰۰۳۲۴	۳/۹۶۶۱
۰/۰۰۳۱۴	۴/۲۳۱۲

جدول ۳۳: $\ln k_{ad}$ بر حسب $\frac{1}{T}$. شرایط: ۴۰ میلی گرم جاذب، ۵۰ میلی لیتر محلول سرب با غلظت ۱۵۰ میلی گرم بر لیتر، pH=۵/۰.

1/T	lnkad
۰/۰۰۳۴۷	۱/۷۶۴۷
۰/۰۰۳۳۵	۱/۸۸۵۵
۰/۰۰۳۲۴	۱/۹۹۷۴
۰/۰۰۳۱۴	۲/۱۲۱۰



شکل ۱: طیف FT-IR ملدارم اسید

Abstract

In the present work, for the first time, a new carboxylate-functionalized walnut shell was prepared via esterification of walnut shell with meltdrum's acid. The characterization of the carboxylate-functionalized walnut shell (CFWNS) by different techniques approved that carboxylic groups were introduced onto the surface of walnut shell. The performance of the modified adsorbent was studied for the removal of Pb^{2+} ions from aqueous solution in a batch adsorption system. The analysis data show that the Langmuire isotherm can satisfactorily explain the equilibrium data, and the maximum adsorption capacity for Pb^{2+} ions was found to be 192.3 mg g^{-1} at 0.8 g L^{-1} of the adsorbent, pH 5.5 and temprature of 298 K. This value is much higher than those reported by some other researchers. The kinetic studies revealed that this bio-sorption is a chemisorption process. Two models, namely Artificial Neural Network (ANN) and multiple linear regression (MLR) model were used to construct an empirical model for prediction the removal percentage of Pb^{2+} ions under different experimental coditions. These models were validated using a test set of 20 data. A comparison between the developed models shows that the ANN model is able to predict the removal percentage of Pb^{2+} ions more accurately. Consequently, the ANN model could be applied for the designing of an automated wastewater remediation plan. Also it has to be noted that the used CFWNS was recovered using 2Na-EDTA, and employed for the removal of Pb^{2+} ions from aqueous solutions.

Keywords: Pb^{2+} , Modeling, wastewater, removal, agricultral bio-sorbent



Shahrood University of Technology

Faculty of Chemistry

M.Sc. Thesis in Analytical Chemistry

**Removal of Pb(II) from aqueous solutions using
functionalized walnut shell**

By: Hadis Borzoi

Supervisor:

Dr. Gh. Bagherian dehaghi

Advistor:

Dr. M. Arab chamjangali

January 2018