

مدل سازی جذب سطحی متیلن بلو بر روی تفاله چای اصلاح شده با سورفکتانت با استفاده از شبکه عصبی مصنوعی

فاطمه اسماعیلی خلیل سرایی*، آزاده ابراهیمیان پیربازاری، ندا اساسیان کلور*، امین سهرابی

دانشکده فنی فومن، پردیس دانشکده های فنی دانشگاه تهران، فومن، ایران

چکیده

مدل سازی جذب سطحی رنگ دانه متیلن بلو (MB^+) روی تفاله چای (TW) اصلاح شده با سورفکتانت آنیونی (SDS) با استفاده از شبکه عصبی مصنوعی انجام شد. آزمون های FTIR و EDS برای بررسی حضور SDS بر سطح جاذب استفاده و مشخص شد که آنیون های SO_3^- از طریق مکانیسم تبادل یونی به جذب MB^+ کمک می کنند. نتایج ایزوترم جذب با معادلات ایزوترم لانگمویر و فرندلیچ تطبیق داده شد و ظرفیت جذب لانگمویر (Q_{max})، به ترتیب برابر $124/3$ و $156/2$ میلی گرم بر گرم برای TW و STW محاسبه گردید. مشاهده شد که سینتیک جذب متیلن بلو از مدل سینتیکی شبه درجه دوم پیروی می کند. نتایج این بررسی پیشنهاد می کند که جذب فیزیکی نیز در کنترل سرعت جذب متیلن بلو نقش دارد. مدل شبکه عصبی مصنوعی پیش خور با ۵ پارامتر ورودی و یک لایه پنهان دارای ۱۵ نورون برای پیش بینی رفتار جذبی طراحی و مشاهده شد که مدل با R^2 بسیار بالایی (>0.97) قادر به پیش بینی درصد حذف MB برای مجموعه داده های آزمایش است.

مشخصات مقاله

تاریخچه مقاله:
دریافت: ۶ شهریور ۱۳۹۷
دریافت پس از اصلاح: ۱۵ آذر ۱۳۹۷
پذیرش نهایی: ۱۱ اسفند ۱۳۹۷

کلمات کلیدی:

تفاله چای
سورفکتانت آنیونی
جذب متیلن بلو
مدل سازی
شبکه عصبی مصنوعی

۱- مقدمه

یکی از مشکلات زیست‌محیطی و چالش‌های پیش‌روی جهان امروز مواجهه با حجم قابل توجهی از پساب‌های آلوده به انواع رنگ‌دانه‌های سنتزی به دلیل استفاده آن‌ها در صنعت رنگرزی است. رنگ‌دانه متیلن‌بلو (تترا متیل تیونین کلراید) یک رنگ‌دانه کاتیونی پرکاربرد، ارزان‌قیمت، با ساختار شیمیایی آروماتیک هتروسیکلیک، و درعین حال بسیار سمی است [۱]. مقایسه انواع روش‌های سنتی و جدید برای حذف رنگ‌دانه‌ها از پساب نشان داده است که جذب سطحی و به‌طور خاص جذب توسط انواع زیست‌توده‌ها از برتری اقتصادی و عملکرد قابل توجهی در مقایسه با سایر روش‌ها برخوردار است. ضایعات، تفاله‌ها و باقیمانده‌های کشاورزی و گیاهی از جمله زیست‌توده‌هایی هستند که به سبب در دسترس بودن در حجم زیاد، هزینه ناچیز، عدم نیاز به مواد مغذی برای رشد در حین جذب و عدم نیاز به اعمال فرایندهای بازیافت بعد از اشباع شدن، نسبت به انواع دیگر زیست‌توده‌ها و جاذب‌های تجاری برتری دارند [۲]. تفاله چای یکی از انواع ضایعاتی است که عملکرد آن برای جذب آلاینده‌های مختلف از محلول‌های آبی توسط تعدادی از محققان مورد مطالعه قرار گرفته است [۳، ۴]. معمولاً به‌منظور بهبود ظرفیت جذب جاذب‌های زیستی ارزان‌قیمت و رساندن بهره‌وری آن‌ها در حدی قابل‌مقایسه با انواع جاذب‌های تجاری از انواع فرایندهای اصلاح سطح استفاده می‌شود [۲، ۵]. از میان انواع مواد شیمیایی، سورفکتانت‌ها یا مواد فعال سطحی به‌عنوان یکی از متداول‌ترین مواد برای اصلاح سطح به شمار می‌روند [۶]. در کار حاضر عملکرد تفاله چای پس از اصلاح با سورفکتانت آنیونی سدیم دودسیل سولفات (SDS) برای جذب متیلن‌بلو بررسی می‌شود.

راندمان فرایند جذب زیستی همانند جذب سطحی، تحت تأثیر فاکتورهای عملیاتی متنوعی است. تعدد فاکتورهای دخیل و گستردگی سطوح موردبررسی در هر مورد و برهمکنش‌های موجود بین فاکتورهای مختلف، سبب شده است که ارائه مدل‌های تجربی و ریاضی در این زمینه دشوار باشد. بدین جهت در سال‌های اخیر، استفاده از مدل‌سازی با شبکه عصبی مصنوعی (ANN) برای توصیف فرایند جذب بسیار مورد توجه قرار گرفته است [۷]. ANN یک تکنیک هوش مصنوعی است که از شبکه عصبی بیولوژیکی مغز انسان در فرایندهای حل مسئله تقلید می‌کند. مدل‌سازی فرایند جذب سطحی انواع آلاینده‌ها با استفاده از شبکه عصبی

مصنوعی انجام شده است [۹، ۸]. همچنین جذب رنگ‌دانه متیلن‌بلو نیز توسط شبکه عصبی مصنوعی مدل‌سازی شده است [۱۲-۱۰]. کریمی و قائدی در سال ۲۰۱۴، از مدل‌سازی ANN برای پیش‌بینی درصد حذف رنگ‌دانه متیلن‌بلو توسط کربن فعال استفاده کردند. آن‌ها یک شبکه عصبی سه لایه با تابع انتقال تانژانت حلقوی در لایه پنهان و یک تابع انتقال خطی در لایه خروجی ایجاد کردند. این شبکه دارای پنج نورون در لایه ورودی از جمله مقدار اولیه جاذب، زمان تماس، pH اولیه، غلظت اولیه رنگ‌دانه و سرعت هم‌زدن بود. طبقه‌بندی داده‌ها برای مدل با در نظر گرفتن ۷۰ داده به‌عنوان مجموعه آموزشی، ۱۱ داده به‌عنوان مجموعه اعتبارسنجی و ۲۷ داده برای مجموعه آزمایش انجام گرفت. با آزمایش و خطا تعداد بهینه نورون‌های لایه پنهان برای مدل طراحی شده برابر پنج به دست آمد. شبکه ۱-۵-۵ حاصل، درصد حذف رنگ‌دانه را با R^2 و درصد انحراف میانگین مطلق به ترتیب برابر ۰/۹۹۸ و ۱/۶۵ پیش‌بینی نمود [۱۰]. نتایج ارائه‌شده توسط بابایی و همکارانش در سال ۲۰۱۶ نیز تأیید کرد که مدل‌سازی ANN روش خوبی برای پیش‌بینی داده‌های تجربی حذف رنگ‌دانه متیلن‌بلو از محلول‌های آبی در یک سیستم ناپیوسته است. این بار ANN با ساختار بهینه ۱-۱-۵، درصد حذف رنگ‌دانه را با مقدار R^2 برابر ۰/۹۹۹ برای مجموعه داده‌های آزمایش پیش‌بینی نمود. اهمیت نسبی هر یک از پارامترهای ورودی بر بازدهی حذف رنگ‌دانه نیز محاسبه و مشاهده شد که اهمیت نسبی زمان، مقدار جاذب، غلظت رنگ، pH و دما بر راندمان حذف رنگ‌دانه، به ترتیب ۳۵/۴۴، ۳۰/۰۳، ۱۴/۱۰، ۱۰/۹۶ و ۹/۴۷ درصد است [۱۱]. زینعلی و همکاران نیز در سال ۲۰۱۴ یک مدل شبکه عصبی مصنوعی را برای جذب هم‌زمان دو رنگ‌دانه متیلن‌بلو و سبز درخشان بر روی اکسید گرافیت بکار بردند. شبکه طراحی شده یک مدل شبکه عصبی پیش‌خور سه لایه با الگوریتم پس-انتشار لونیگ-مارکوارت با ۱۰۰۰ تکرار، و دارای سه نورون در لایه ورودی، یک تابع انتقال تانژانت حلقوی در لایه پنهان و یک تابع انتقال خطی در لایه خروجی بود. تمام داده‌های آزمایشگاهی به‌صورت تصادفی به دو زیرمجموعه آموزش (۱۰۰ داده) و آزمایش (۴۴ داده) تقسیم شدند و بهینه‌سازی شبکه برای هر دو رنگ‌دانه به یک پیکربندی یکسان به‌صورت ۱-۱۰-۳ منجر شد [۱۲]. هدف از کار حاضر، مدل‌سازی فرایند جذب سطحی رنگ‌دانه متیلن‌بلو بر روی جاذب‌های تفاله چای و تفاله چای اصلاح‌شده با سورفکتانت آنیونی توسط شبکه

عصبی مصنوعی و پیش‌بینی درصد حذف رنگ‌دانه تحت شرایط عملیاتی مختلف است. همچنین پارامترهای تعادلی و سینتیکی جذب متیلن‌بلو نیز محاسبه خواهد شد.

۲- روش و مراحل تحقیق

۲-۱- آماده‌سازی و اصلاح تفاله چای

تفاله چای جمع‌آوری‌شده از کافه‌تریای دانشکده فنی فومن ابتدا با آب داغ و سپس آب مقطر برای حذف هرگونه آلودگی شست‌وشو داده شد و در دمای 60°C به مدت ۴۸ h خشک شد. بعد از آسیاب کردن و سایزبندی با اندازه ذرات بین $500-100\ \mu\text{m}$ تحت عنوان TW مورد استفاده قرار گرفت. برای تهیه تفاله چای اصلاح‌شده با سورفکتانت آنیونی سدیم دو دسیل سولفات (SDS)، از روش گزارش‌شده در مرجع [۱۳] استفاده شد. بدین منظور ۱۰۰ mL محلول SDS با غلظت $0.02\ \text{M}$ تهیه و با ۱۰ g از TW در دمای 30°C به مدت ۳ h هم زده شد. در پایان مدت‌زمان واکنش، تفاله چای اصلاح‌شده از طریق فیلتر کردن جدا و پس از شست‌وشو با آب مقطر در دمای 100°C خشک شد. این نمونه به‌عنوان STW نام‌گذاری شد.

۲-۲- مشخصه یابی جاذب‌های تهیه‌شده

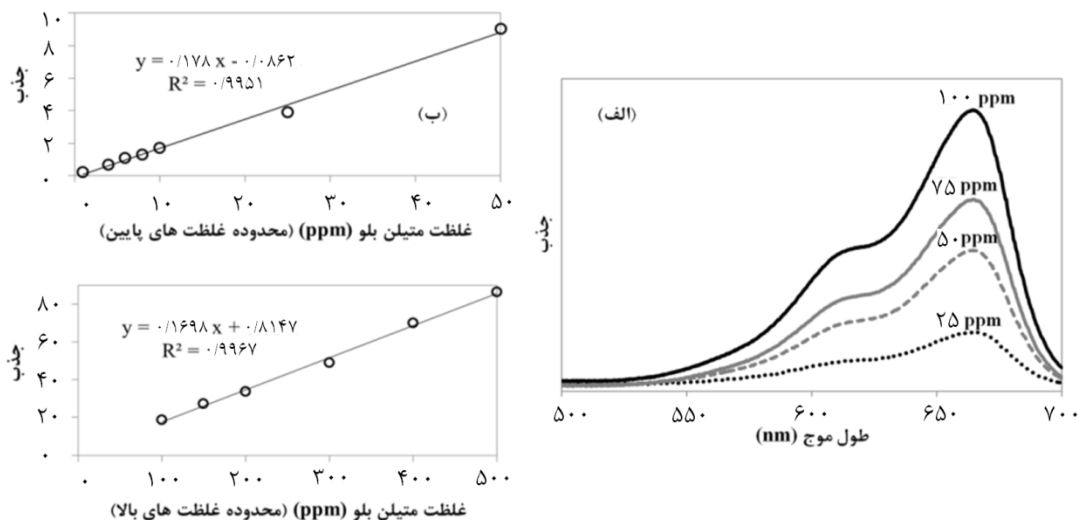
آنالیز توزیع انرژی پرتوایکس (EDS) برای بررسی ترکیب شیمیایی سطحی جاذب‌های سنتز شده انجام گرفت. آنالیز حجم‌سنجی با استفاده از تکنیک جذب/اجذب فیزیکی نیتروژن مایع در دمای 196°C به دنبال گاز زدایی نمونه در دمای 100°C در فشار ۵ mbar با دستگاه QUANTACHROME AUTOSORB-1-MP انجام شد. آنالیز طیف‌بینی مادون‌قرمز تبدیل فوریه (FTIR) با دستگاه JASCO 4600 برای بررسی گروه‌های عاملی سطحی جاذب‌ها بکار رفت. به‌منظور تعیین توزیع بار سطحی جاذب‌های زیستی موردبررسی، آزمایش نقطه بار صفر (PZC) انجام گرفت. در این آزمایش، نمونه‌هایی به حجم ۵۰ mL از محلول NaCl با غلظت $0.01\ \text{M}$ درون ۶ ارلن ریخته و pH محلول‌ها با اضافه کردن محلول‌های HCl و $0.01\ \text{M}$ NaOH در مقادیری بین ۲ تا ۱۱ تنظیم شد. در مرحله بعد به هر نمونه، مقدار $0.1\ \text{g}$ جاذب افزوده و بعد از ۷۲ h تماس، pH محلول‌ها مجدداً اندازه‌گیری شد. با رسم نمودار pH نهایی برحسب pH اولیه و تعیین محل تلاقی آن با نیم‌ساز ربع اول نقطه pH_{PZC} به دست آمد.

۲-۳- آزمایش‌های جذب سطحی متیلن‌بلو (MB)

به‌منظور بررسی عملکرد جاذب‌های تهیه‌شده در حذف رنگ‌دانه متیلن‌بلو، آزمایش‌های جذب به‌صورت ناپیوسته تحت شرایط مختلف انجام شدند (جدول ۱). جذب اولیه و نهایی محلول‌های متیلن‌بلو قبل و پس از تماس با جاذب، با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتر (RAYLEIGH مدل UV-2601)، در طول موج ماکزیمم ۶۶۸ نانومتر اندازه‌گیری شد. شکل ۱-الف، طیف جذبی UV-vis محلول آبی متیلن‌بلو را در غلظت‌های اولیه مختلف برحسب طول‌موج، و شکل ۱-ب، منحنی‌های کالیبراسیون و معادله‌های خط مورد استفاده را در محدوده‌های پایین و بالای غلظت نشان می‌دهد. با استفاده از منحنی‌های کالیبراسیون، مقادیر جذب اندازه‌گیری شده به غلظت متیلن‌بلو تبدیل شد. لازم به ذکر است که تمامی آزمایش‌های جذب دو بار تکرار شدند، و مقادیر متوسط آن‌ها گزارش‌شده است. داده‌ها با استفاده از آنالیز واریانس یک‌طرفه در نرم‌افزار اکسل مورد تحلیل قرار گرفتند. سطح معنی‌دار $p < 0.05$ در نظر گرفته شد و در نتیجه درصد اطمینان داده‌ها بالاتر از ۹۵٪ به دست آمد.

۳- مدل‌سازی

هیچ فرمول دقیقی در رابطه با انتخاب معماری ANN و الگوریتم یادگیری برای حل یک مسئله موجود نیست و دستیابی به بهترین راه‌حل معمولاً از طریق حدس و خطا میسر است. در این تحقیق، برای پیش‌بینی درصد حذف رنگ‌دانه متیلن‌بلو کد شبکه عصبی نرم‌افزار MATLAB R 2015a مورد استفاده قرار گرفت و یک شبکه عصبی پیش‌خور با سه لایه اصلی ورودی، پنهان، و خروجی طراحی شد. در تحقیق حاضر، توابع انتقال لایه‌های پنهان و خروجی به ترتیب توابع تانژانت حلقوی (tansig) و خطی (purlin) انتخاب شدند و الگوریتم لونیگ-مارکوارت (LMA: Levenberg-Marquart algorithm) نیز به‌عنوان متداول‌ترین و سریع‌ترین انواع الگوریتم از نظر پاسخگویی، برای یادگیری شبکه بکار رفت [۹، ۱۴]. ساختار شبکه‌های عصبی مصنوعی را می‌توان به‌صورت L-M-N نشان داد که L عبارت است از تعداد نورون‌های حاضر در لایه ورودی یا تعداد ورودی‌های شبکه، که در کار حاضر ۵ عامل ورودی می‌باشند که بر میزان جذب تأثیر می‌گذارند.



شکل (۱) نمودار طیف جذبی محلول آبی متیلن بلو با غلظت‌های مختلف (ب) نمودارهای کالیبراسیون

جدول (۱) شرایط عملیاتی مورد استفاده در مجموعه آزمایش‌های جذب متیلن بلو توسط جاذب‌های TW و STW

دمای محلول	pH اولیه محلول	مدت زمان اختلاط (min)	غلظت اولیه (ppm)	جرم جاذب به ازای هر ۱۰۰ mL از محلول	سری آزمایش‌های ...
دمای محیط ۲۰°C	۷	۱۲۰	۱۰۰	۰/۰۵-۰/۵ g/۱۰۰ mL (۶ نمونه)	بررسی اثر مقدار جاذب
دمای محیط	۲-۱۲ (۶ نمونه)	۱۲۰	۱۰۰	مقدار بهینه	بررسی اثر pH
دمای محیط	مقدار بهینه	۳-۱۲۰ (۱۱ نمونه)	۵۰، ۲۰۰، ۱۰۰	مقدار بهینه	تعیین اثر زمان تماس، بررسی سینتیکی و بررسی اثر غلظت اولیه به‌طور هم‌زمان
۲۰، ۳۰، ۴۰ °C	مقدار بهینه	۱۲۰ (زمان تعادل)	۲۵-۵۰۰ (۹ نمونه)	مقدار بهینه	آزمایش‌های تعادلی و بررسی اثر دما به‌طور هم‌زمان

دو جاذب TW و STW به بهترین نتایج منجر شد. تعداد کل آزمایش‌های موجود برای توسعه مدل شبکه عصبی برابر ۷۲ بود؛ محدوده مقادیر این داده‌ها برای هر دو جاذب در جدول ۲ نشان داده شده است. به‌صورت تصادفی، ۷۰٪ کل داده‌ها جهت آموزش (۵۰ داده)، ۱۵٪ برای اعتبارسنجی (۱۱ داده) و ۱۵٪ هم برای آزمایش شبکه (۱۱ داده) تخصیص داده شد. از داده‌های آموزش برای تعیین وزن‌ها استفاده می‌شود. داده‌های اعتبارسنجی در تعیین وزن‌ها نقش مستقیمی ندارند، ولی حین آموزش مورد استفاده قرار می‌گیرند. وظیفه این داده‌ها، نظارت بر قابلیت تعمیم شبکه و آموزش آن است. به‌منظور جلوگیری از سرریز عددی ناشی از وزن‌های خیلی بزرگ یا کوچک، تمام داده‌ها طبق معادله (۱) بین ۰ تا ۱ نرمال شدند.

این عوامل عبارت‌اند از غلظت اولیه، pH اولیه محلول، زمان تماس، دما و مقدار جاذب. M تعداد نورون‌های لایه پنهان است که در طول آزمایش بهینه‌سازی می‌شود، و N تعداد نورون‌های لایه خروجی که دقیقاً برابر است با تعداد خروجی‌های مطلوب مسئله. N در کار حاضر برابر ۱ و نشان‌دهنده درصد حذف رنگ‌دانه متیلن‌بلو است. یکی از عوامل مهم تعیین‌کننده دقت مدل‌سازی ANN، تعداد نورون‌های لایه پنهان است که تعیین آن نیاز به بهینه‌سازی دارد. بدین منظور، در کار حاضر برای هر سیستم جذب به ازای مقادیر متفاوت نورون‌ها در لایه پنهان، مدل طراحی و اجرا شد و تعداد بهینه نورون‌های پنهان از طریق دستیابی به بیشترین ضریب همبستگی (R^2) و کمترین MSE به دست آمد. با این توضیحات، ساختار بهینه (۱-۱۵-۵) برای هر

آزمایشگاهی و با تعیین مقادیر تابع خطای MSE (معادله ۲) و ضریب همبستگی (R^2) سنجیده می شود.

$$MSE = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (Y_{i,predict} - Y_{i,exp})^2 \quad (2)$$

که N تعداد داده ها، $Y_{i,predict}$ مقادیر پیش بینی شده توسط مدل و $Y_{i,exp}$ مقادیر آزمایشگاهی برای i امین داده است.

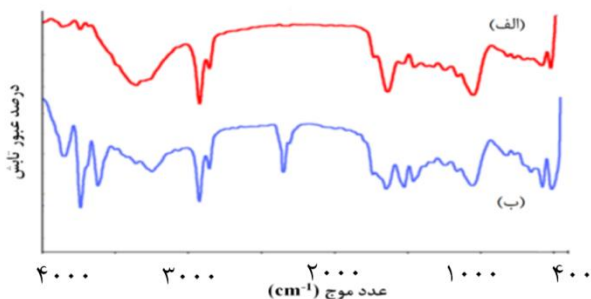
$$y = \frac{x_i - x_{min}}{x_{max} - x_{min}} \quad (1)$$

در این معادله، Y مقدار نرمال شده x_i ، و x_{min} و x_{max} به ترتیب مقادیر ماکزیمم و مینیمم x_i هستند. پس از تعیین ساختار بهینه از داده های مجموعه آزمایش برای بررسی عملکرد مدل استفاده می شود. عملکرد مدل بر اساس میزان همخوانی مقادیر پیش بینی شده توسط مدل با نتایج

جدول (۲) شرایط آزمایشگاهی جذب متیلن بلو بر روی TW و STW در طراحی مدل شبکه عصبی

متغیرهای ورودی		محدوده		متوسط، درصد حذف		انحراف استاندارد، درصد حذف	
		STW	TW	STW	TW	STW	TW
غلظت اولیه (ppm)		۲۵-۵۰۰		۹۴/۲۴۴	۹۵/۱۴۴	۵/۲۵۲	۳/۷۲۹
pH		۲-۱۲		۹۲/۴۲۸	۹۲/۴۱	۴/۶۲۷	۵/۸۵۴
زمان تماس (min)		۳-۱۲۰		۸۱/۸۰۷	۸۸/۷۴۷	۱۱/۹۷۵	۱۰/۴۴۴
درجه حرارت (°C)		۲۰-۴۰		۹۴/۲۴۴	۹۵/۱۴۴	۵/۲۵۲	۳/۷۲۹
مقدار جاذب به ازای واحد حجم محلول		۰/۰۵-۰/۵		۸۶/۴۸۹	۸۳/۷۳۹	۱۷/۵۹	۲۰/۳۰۱

شکل ۳ الگوهای آنالیز عنصری سطحی حاصل از آزمون EDS را برای جاذب های تهیه شده نشان می دهد. نتایج به دست آمده، حضور اتم های کربن و اکسیژن را در هر دو جاذب و حضور اتم گوگرد را در نمونه STW تأیید می کند. بررسی های کمی مشخص می کند که نمونه TW در سطح خود ۷۷/۷٪ و ۲۳/۳٪ وزنی کربن و اکسیژن دارد. بعد از اصلاح با سورفکتانت SDS، مقدار کربن تا ۷۰/۹۶٪ وزنی کاهش می یابد، مقدار اکسیژن به ۲۸/۳۴٪ وزنی و مقدار گوگرد تا ۰/۷٪ وزنی افزایش می یابد. به این ترتیب نتایج آزمون EDS بار دیگر حضور مولکول های سورفکتانت SDS را در نمونه STW تأیید می کند.



شکل (۲) طیف تبدیل فوریه مادون قرمز نمونه های TW (الف) و STW (ب)

مقایسه ایزوترم های جذب-واجذب نیتروژن مربوط به نمونه های TW و STW (شکل ۴) با طبقه بندی شش گانه

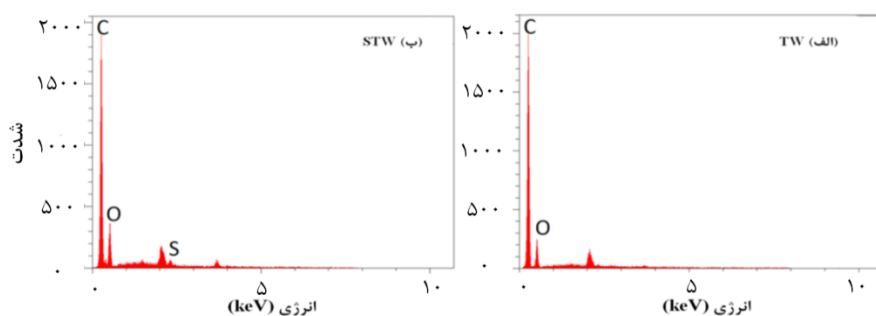
۴- نتایج و بحث

۴-۱- مقایسه خواص جاذب قبل و بعد از اصلاح با SDS

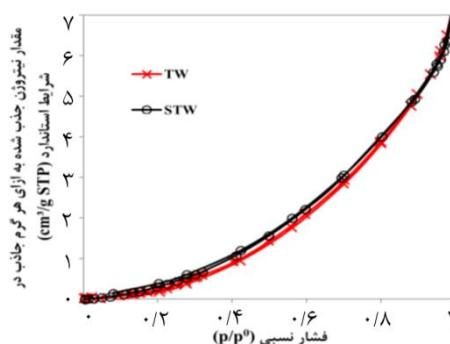
در طیف FTIR نمونه های TW و STW (شکل ۲)، پیک های پهن با شدت زیاد در 3400 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی گروه عاملی O-H در الکل، فنل و اسیدهای کربوکسیلیک می باشند [۱۵]. همچنین ارتعاش 2929 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی متقارن و نامتقارن C-H در اسیدهای آلیفاتیک و ارتعاش در 1709 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی $C=O$ ناشی از گروه های آلدئید است [۱۶]. پیک جذبی در 1624 cm^{-1} به ارتعاش کششی نامتقارن $C=O$ و پیک های جذبی در 1514 cm^{-1} و 1449 cm^{-1} به ارتعاش پیوند $C=C$ حلقه های آروماتیک نسبت داده می شوند. ارتعاش مربوط به $C-H$ الکل ها در محدوده $1000-600 \text{ cm}^{-1}$ قابل مشاهده است. در طیف FTIR نمونه STW، علاوه بر پیک های فوق الذکر، مشاهده می شود که شدت ارتعاش در 2400 cm^{-1} نسبت به شدت این ارتعاش در نمونه TW افزایش یافته است، که مربوط به گروه $-CH_2-$ مولکول های سورفکتانت SDS است. همچنین ارتعاش کششی مربوط به گروه عاملی SO_3^- سورفکتانت در محدوده $1600-1300 \text{ cm}^{-1}$ قابل مشاهده است. حضور این ارتعاشات در طیف FTIR نمونه STW، تأیید می کند که مولکول های سورفکتانت به طور موفقیت آمیزی روی سطح TW قرار گرفته اند.

مشاهده می‌شود که نمودارهای مربوط به هر دو جاذب تقریباً دو نمونه برابر صفر به دست آمد. حجم کل حفره برای هر دو جاذب نیز برابر $0.1 \text{ cm}^3/\text{g}$ بود که در مقایسه با حجم حفره‌های مربوط به جاذب‌های متداول و متخلخل تجاری بسیار ناچیز است.

IUPAC نشان داد که هر دو نمونه در گروه مواد ماکرو متخلخل با سطح ویژه ناچیز قرار می‌گیرند [۱۷]. همچنین بر هم منطبق می‌باشند و قرار گرفتن مولکول‌های سورفکتانت SDS روی تفاله چای سبب مسدود شدن دهانه حفره‌ها و کاهش مساحت سطح جاذب نشده است. با بکار بردن معادله BET در محدوده فشارهای نسبی $0.03-0.3$ ، سطح ویژه هر



شکل (۳) الگوهای آنالیز عنصری سطحی برای نمونه‌های الف (TW) و ب (STW)



شکل (۴) ایزوترم‌های جذب-واحد نیتروژن در ۲۷۳ K برای نمونه‌های TW و STW

۴-۲- مدل‌سازی با استفاده از شبکه عصبی مصنوعی

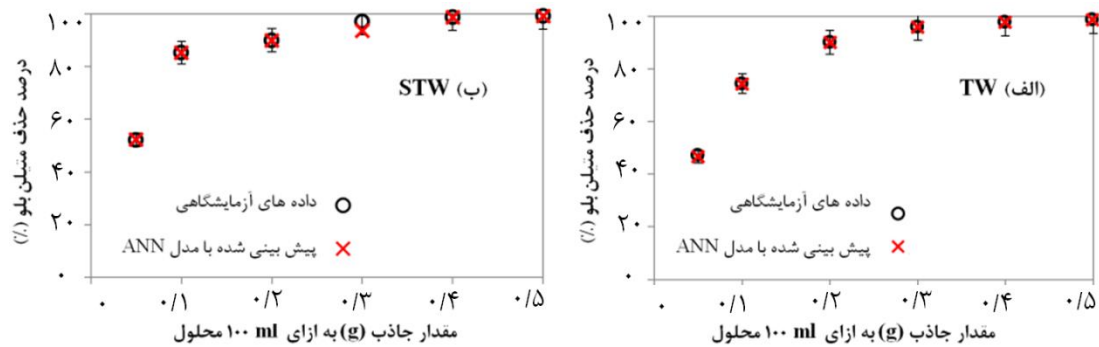
شکل ۵ (الف) و (ب) مقایسه نتایج آزمایشگاهی مربوط به تأثیر مقدار جاذب بر درصد حذف متیلن‌بلو را با نتایج پیش‌بینی‌شده توسط مدل ANN نشان می‌دهد. با افزایش مقدار جاذب درصد حذف متیلن‌بلو افزایش می‌یابد، ولی افزایش بیشتر مقدار جاذب تأثیری در درصد حذف متیلن‌بلو ندارد. افزایش درصد حذف را می‌توان به افزایش تعداد مفرهای موجود بر روی جاذب برای جذب متیلن‌بلو نسبت داد. مقدار بهینه جاذب برای هر دو نمونه TW و STW برابر 0.3 g به ازای هر 100 mL محلول انتخاب شد. با بکار بردن مقدار بهینه جاذب تحت شرایط عملیاتی ذکرشده در جدول ۱، درصد حذف متیلن‌بلو به بیش از ۹۹٪ رسید. همچنین نتایج آزمایشگاهی با نتایج پیش‌بینی‌شده توسط شبکه عصبی مصنوعی تطابق خوبی را نشان می‌دهند که مربوط به عملکرد بسیار مناسب این شبکه است. شکل ۶ نتایج آزمایشگاهی و

داده‌های پیش‌بینی‌شده توسط مدل ANN مربوط به آزمایش-های تعیین اثر pH بر جذب متیلن‌بلو را نشان می‌دهد. درصد حذف متیلن‌بلو توسط هر دو جاذب با افزایش pH از ۲ تا ۶ روند افزایشی نشان داده است. در pH بالاتر درصد حذف متیلن‌بلو ثابت شده است. درصد پایین حذف متیلن‌بلو در مقادیر pH اسیدی را می‌توان به رقابت شدید بین کاتیون‌های H^+ و MB^+ برای قرار گرفتن بر روی مکان‌های فعال جاذب نسبت داد. عامل تأثیرگذار دیگر که سبب افزایش درصد جذب در pH قلیایی و کاهش آن در شرایط اسیدی می‌شود، pH نقطه بار صفر (pH_{pzc}) جاذب‌ها است. مقدار عددی این پارامتر برای TW و STW به ترتیب برابر $5/6$ و $5/9$ به دست آمده است. با توجه به مثبت بودن بار سطحی جاذب در $\text{pH} < \text{pH}_{\text{pzc}}$ و منفی بودن آن در $\text{pH} > \text{pH}_{\text{pzc}}$ می‌توان انتظار داشت که

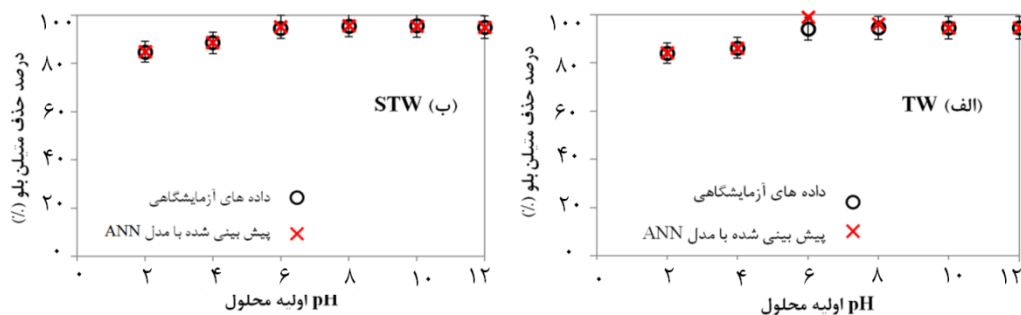
مدل‌سازی جذب سطحی متیلن‌بلو بر روی تفاله چای اصلاح‌شده با سورفکتانت با استفاده از شبکه عصبی مصنوعی

جذب گونه‌های کاتیونی از جمله MB^+ در شرایط قلیایی بهتر

انجام شود.

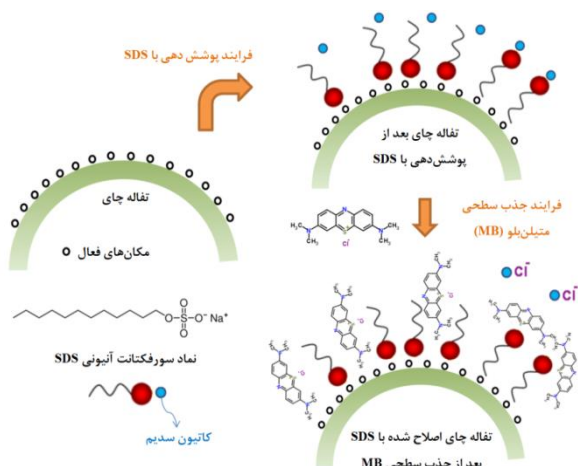


شکل (۵) نتایج آزمایشگاهی و پیش‌بینی‌شده مربوط به بررسی تأثیر مقدار جاذب بر درصد حذف متیلن‌بلو (الف) TW و (ب) STW



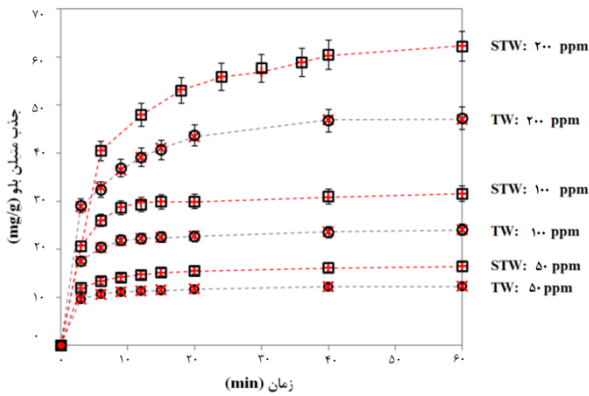
شکل (۶) نتایج آزمایشگاهی و پیش‌بینی‌شده مربوط به بررسی تأثیر pH اولیه محلول بر درصد حذف متیلن‌بلو (الف) TW و (ب) STW

شکل ۸ تأثیر زمان تماس را بر مقدار جذب متیلن‌بلو برای غلظت‌های اولیه مختلف از آن در حضور نمونه‌های TW و STW نشان می‌دهد. با افزایش غلظت اولیه متیلن‌بلو (از ۵۰ تا ۲۰۰ ppm) میزان جذب آن افزایش می‌یابد، زیرا افزایش غلظت اولیه منجر به تقویت نیروی محرکه می‌شود که برای غلبه بر تمام مقاومت‌های موجود در برابر انتقال جرم از فاز آبی به سطح جاذب لازم است [۴].



شکل (۷) طرح اصلاح سطح TW با سورفکتانت SDS و مکانیسم جذب متیلن‌بلو بر روی نمونه STW (با اقتباس از مرجع [۱۹])

الگوی از فرایند اصلاح تفاله چای با سورفکتانت SDS و مکانیسم پیشنهادی جذب رنگ‌دانه متیلن‌بلو بر روی نمونه STW در شکل ۷ نشان داده شده است. اتصال مولکول‌های سورفکتانت SDS به مراکز فعال روی سطح تفاله چای از هر دو طرف (سر قطبی و دنباله غیر قطبی) سورفکتانت امکان‌پذیر است. اتصال از سر قطبی ($-SO_3^-$) از طریق مکانیسم تبادل یونی و با آزادسازی کاتیون سدیم انجام می‌شود، در این شرایط یک همی (شبه) میسل در سطح جاذب ایجاد می‌شود. درحالی‌که اتصال از طریق دنباله غیر قطبی به واسطه پیوندهای آب‌گریز منجر به تشکیل آد میسل می‌شود. سورفکتانت‌ها در هر دو حالت فوق می‌توانند به‌عنوان مفرهای جذب سطحی عمل کنند [۱۸]. در حالت دوم، بار سطحی جاذب به واسطه اضافه شدن گروه‌های SO_3^- بیشتر شده و شرایط جذب الکترواستاتیکی MB^+ توسط SO_3^- تقویت می‌شود. علاوه بر این، جذب ممکن است از طریق نیروهای واندروالسی بین متیلن‌بلو و زنجیره هیدروکربنی سورفکتانت نیز انجام شود؛ ضمن اینکه همچنان مفرهای فعال در قسمت‌های اصلاح‌نشده با مکانیسم تشکیل کمپلکس با گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار موجود در سطح قادر به جذب رنگ‌دانه متیلن‌بلو هستند.



شکل (۸) داده‌های سینتیکی جذب در غلظت‌های اولیه متفاوت متیلن‌بلو توسط STW و TW (مقادیر جذب شده آزمایشگاهی برای TW: ○ و STW: □ و مقادیر پیش‌بینی شده توسط مدل شبکه عصبی مصنوعی برای TW: × و STW: + نشان داده شده‌اند.)

در ادامه از دو مدل سینتیکی شبه درجه اول و شبه درجه دوم برای به دست آوردن پارامترهای سینتیکی جذب متیلن‌بلو استفاده شد (جدول ۳). داده‌های آزمایشگاهی با مدل سینتیکی شبه درجه اول با توجه به مقادیر R^2 انطباق خوبی را نشان نداد. درحالی‌که مدل سینتیکی شبه درجه دوم برای توصیف رفتار سینتیکی جذب MB بر روی TW و STW بسیار مناسب است. با افزایش غلظت اولیه متیلن‌بلو به دلیل افزایش نیروی محرکه انتقال جرم مقادیر سرعت جذب در لحظات اولیه تماس (h) افزایش می‌یابد. همچنین مقادیر h برای نمونه‌های TW و STW، به دلیل یکسان بودن پارامترهای سطحی و تخلخلی تفاوت چشمگیری را نشان نمی‌دهند (جدول ۳).

جدول (۳) پارامترهای سینتیکی جذب متیلن‌بلو بر روی جاذب‌های TW و STW

مدل شبه درجه دوم ($t/q_t = 1/k_2 q_e^2 + t/q_e$)				مدل شبه درجه اول ($\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t$)			$q_{e, exp}$ (mg/g)	غلظت اولیه (mg/L)	جاذب
R^2	$h = k_2 \cdot q_e \cdot Cal^2$ (mg/g.min)	q_e, Cal (mg/g)	k_2 (g/mg.min)	R^2	q_e, Cal (mg/g)	k_1 (L/min)			
۰/۹۹۹۹	۱۱/۰۳۴	۱۲/۴۸۴	۰/۰۷۰۸	۰/۹۸۰۴	۲/۳۷۸	۰/۰۶۳۳	۱۲/۳۲۵	TW	
۰/۹۹۹۹	۱۹/۱۲۸	۲۴/۴۴۹	۰/۰۳۲۰	۰/۸۸۷۱	۴/۷۲۱	۰/۰۳۷۴	۲۴/۶۲۶		
۰/۹۹۹۵	۱۶/۸۳۱	۴۹/۷۵۱	۰/۰۰۶۸	۰/۹۳۵۴	۱۷/۷۴۸	۰/۰۴۷۳	۴۸/۷۰۱		
۰/۹۹۹۹	۱۰/۷۰۴	۱۶/۸۰۶	۰/۰۳۷۹	۰/۹۷۴۱	۴/۰۴۳	۰/۰۵۸۰	۱۶/۵۴۱	STW	
۰/۹۹۹۹	۲۳/۳۰۸	۳۲/۲۵۸	۰/۰۲۲۴	۰/۷۸۲۲	۶/۶۱۷	۰/۰۳۴۴	۳۲/۵۸۱		
۰/۹۹۹۷	۱۴/۶۶۶	۶۶/۶۶۶	۰/۰۰۳۳	۰/۹۹۴۷	۳۰/۲۳۱	۰/۰۵۷۱	۶۳/۲۳۸		

بالتر، MB تمایل بیشتری برای جذب به صورت چندلایه دارد. بزرگی مقادیر n در مدل فرندلیچ ($n > 1$) نشان‌دهنده تمایل جذب‌شونده برای جذب روی جاذب است، که در کار حاضر در تمام دماها مقادیر به‌دست‌آمده n بزرگ‌تر از ۱ است. همچنین مقادیر n با افزایش دما افزایش می‌یابد که نشان‌دهنده تشکیل پیوندهای قوی‌تر بین جذب‌شونده و جاذب در دمای بالاتر است.

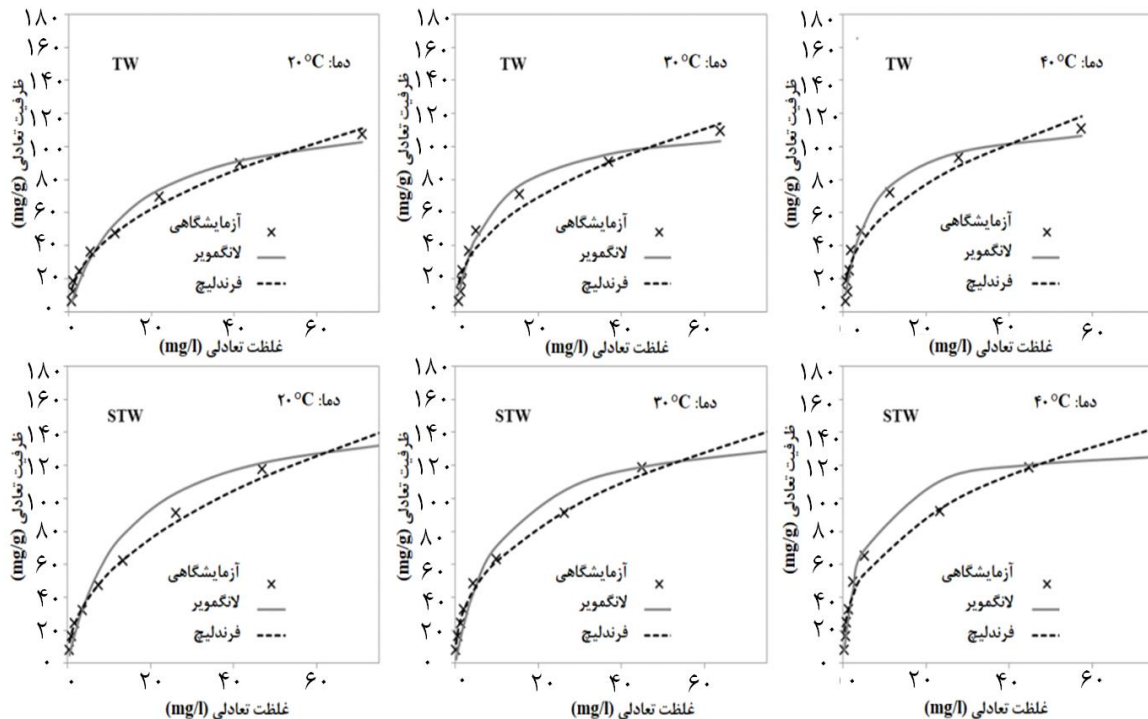
تغییرات انرژی آزاد گیبس (ΔG^0)، تغییرات انتالپی (ΔH^0)، و تغییرات انتروپی (ΔS^0) برای جذب متیلن‌بلو با استفاده از رابطه ترمودینامیکی وانتیهوف (زیرنویس جدول ۵) [۲۱] محاسبه شد. در این رابطه، ضریب توزیع (K_D) نسبت بدون بعد بار تعادلی به غلظت تعادلی، R ثابت عمومی گازها بدون بعد (8.314 J/mol.K) و T درجه حرارت مطلق (K) است. مقادیر منفی ΔG^0 در تمام دماها نشان‌دهنده خودبه‌خودی بودن فرایند جذب است و مقادیر مثبت ΔH^0 نشان می‌دهد که فرایند جذب در مجموع به‌صورت گرماگیر انجام می‌شود. انتظار

مطالعات تعادلی جذب متیلن‌بلو با بررسی میزان انطباق داده‌های آزمایشگاهی با فرم غیرخطی دو مدل ایزوترم لانگمویر و ایزوترم فرندلیچ انجام شد (شکل ۹ و جدول ۴). داده‌های آزمایشگاهی برای هر دو جاذب و در تمام دماها با هر دو مدل ایزوترم لانگمویر و فرندلیچ با توجه به مقادیر ضریب همبستگی (R^2) تطابق خوبی را نشان می‌دهند. ماکزیمم ظرفیت جذب (Q_{max}) در دماهای مختلف بر اساس ایزوترم لانگمویر محاسبه و مشاهده شد که این پارامتر برای هر دو نمونه با افزایش دما کاهش یافته است. اصلاح سطح TW با سورفکتانت باعث افزایش ماکزیمم ظرفیت جذب (Q_{max}) شده است. پارامتر دیگر مدل لانگمویر (K_L) نیز حاصل تقسیم ثابت سرعت جذب به ثابت سرعت واجذب بوده و نشان‌دهنده شدت و قدرت جذب است که با افزایش دما افزایش یافته است [۲۰]. ثابت ایزوترم فرندلیچ K_F ، معیاری از جذب به‌صورت چندلایه است که با افزایش دما افزایش یافته است؛ مقایسه نحوه تغییرات Q_{max} و K_F با دما نشان می‌دهد که در دمای

مدل‌سازی جذب سطحی متیلن‌بلو بر روی تفال‌ه‌ چای اصلاح‌شده با سورفکتانت با استفاده از شبکه عصبی مصنوعی

میزان انطباق داده‌های آزمایشگاهی و پیش‌بینی‌شده توسط مدل ANN برای مقادیر نرمال شده درصد حذف مربوط به داده‌های مجموعه آزمایش در شکل ۱۰ نشان داده شده است. مقدار R^2 برای جاذب‌های TW و STW به ترتیب برابر ۰/۹۷۹۵۸ و ۰/۹۷۷۵۴ به دست آمد و پراکندگی خوب داده‌ها اطراف نیمساز ربع اول نشان‌دهنده موفقیت مدل در پیش‌بینی است.

می‌رود با افزایش دما مقدار جذب بیشتر شود ولی مقادیر کوچک این پارامتر تأیید می‌کند که در کار حاضر جذب متیلن‌بلو متأثر از دما نیست. مقدار مثبت ΔS^0 نشان می‌دهد که درجه آزادی متیلن‌بلو به دلیل جذب روی سطح جاذب محدود نشده است و جذب فیزیکی چندلایه را در فرایند جذب تأیید می‌کند.



شکل (۹) منحنی‌های تعادلی جذب متیلن‌بلو توسط TW و STW با استفاده از فرم غیرخطی مدل‌های لانگمویر و فرندلیچ

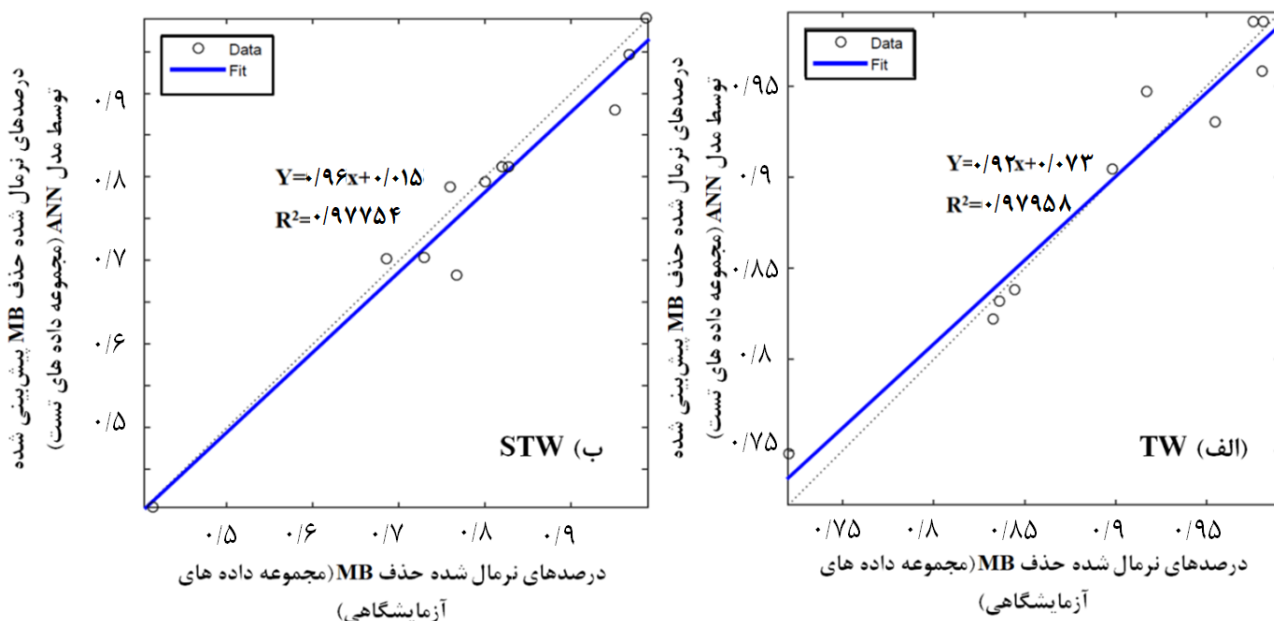
جدول (۴) پارامترهای تعادلی مربوط به جذب متیلن‌بلو بر روی جاذب‌های TW و STW

R^2	K_L (L/mg)	Q_{max} (mg/g)	دما ($^{\circ}C$)	نمونه جاذب	مدل‌های تعادلی
۰/۹۷۵۷	۰/۰۶۶۹	۱۲۴/۳	۲۰	TW	مدل لانگمویر $q_e = (Q_{max}K_L C_e)/(1+K_L C_e)$
۰/۹۸۲۹	۰/۱۲۴۲	۱۱۶/۲	۳۰		
۰/۹۷۷۶	۰/۱۶۱۵	۱۱۷/۹	۴۰		
۰/۹۷۲۸	۰/۰۷۴۴	۱۵۶/۲	۲۰	STW	
۰/۹۶۳۶	۰/۰۹۴۲	۱۴۷/۱	۳۰		
۰/۹۶۰۷	۰/۲۰۸۷	۱۳۳/۱	۴۰		
R^2	K_F (mg/g).(L/mg) ^{1/n}	n			
۰/۹۸۶۵	۱۵/۶۹	۲/۱۷۵	۲۰	TW	مدل فرندلیچ $q_e = K_F C_e^{1/n}$
۰/۹۵۴۳	۱۹/۵۲	۲/۳۵۶	۳۰		
۰/۹۳۸۵	۲۲/۹۷	۲/۴۷۲	۴۰		
۰/۹۹۳۰	۱۸/۷۴	۲/۱۴۶	۲۰	STW	
۰/۹۹۵۰	۲۴/۳۰	۲/۴۵۹	۳۰		
۰/۹۷۸۸	۳۰/۱۸	۲/۷۸۲	۴۰		

جدول (۵) داده‌های ترمودینامیکی حاصل از معادله وانتهوف* در دماهای مختلف

جاذب‌ها	درجه حرارت (K)	ΔG^0 (kJ/mol)	ΔH^0 (kJ/mol)	ΔS^0 (J/mol.K)
TW	۲۹۳	-۱/۰۰۸	۹/۲۲	۳۴/۹۰
	۳۰۳	-۱/۳۴۹		
	۳۱۳	-۱/۷۰۷		
STW	۲۹۳	-۱/۳۲۵	۲/۷۹	۱۴/۰۳
	۳۰۳	-۱/۴۴۴		
	۳۱۳	-۱/۶۰۶		

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_D; \ln K_D = -\Delta H^0/R \times (1/T) + \Delta S^0/R$$



شکل (۱۰) تطابق نتایج آزمایشگاهی و پیش‌بینی شده درصد حذف نرمال متیلن بلو مربوط به مجموعه داده‌های آزمایش TW (الف) و STW (ب)

ضریب همبستگی بالایی بین مقادیر پیش‌بینی شده توسط مدل و نتایج آزمایشگاهی به دست آمد.

تشکر و قدردانی

نویسندگان این مقاله قدردانی خود را بابت بهره‌گیری از حمایت‌های مالی دانشگاه تهران و ستاد ویژه توسعه فناوری نانو (INIC) (شماره پژوهانه: ۱۲۱۸۳۳) اعلام می‌دارند.

مراجع

- [1] C. Nunez, A. S. Garcez, I. T. Kato, T. M. Yoshimura, L. Gomes, M. S. Baptista, M. S. Ribeiro (2014) "Effects of ionic strength on the antimicrobial photodynamic efficiency of methylene blue", *Photochemical and Photobiological Sciences*, 13, 595–602.
- [2] V. K. Gupta, S., suhas (2009) "Application of low-cost adsorbents for dye removal: A review", *Journal of Environmental Management*, 90, 2313–2342.

۵- جمع‌بندی

نتایج به دست آمده نشان می‌دهد که اصلاح تفاله چای با سورفکتانت آنیونی SDS سبب اضافه شدن گروه عاملی SO_3^- بر سطح آن شده و ظرفیت جذب آن را افزایش می‌دهد. مولکول‌های متیلن‌بلو از طریق جاذبه الکترواستاتیکی، نیروهای واندروالسی و تشکیل کمپلکس جذب‌شده و این فرایند به صورت خودبه‌خودی و چندلایه انجام می‌شود. با افزایش pH محلول از ۲ به ۶، درصد جذب افزایش یافت و در pH خنثی به ماکزیمم مقدار خود رسید و پس از آن ثابت ماند. هرچند دما تأثیر چندانی بر میزان جذب متیلن‌بلو نداشت، اما توانست قدرت پیوندهای تشکیل‌شده در فرایند جذب را افزایش دهد. شبکه عصبی پس‌انتشار پیش‌خور برای پیش‌بینی میزان جذب متیلن‌بلو بر روی جاذب‌های TW و STW طراحی شد و

- [13] A. Ebrahimian Pirbazari, B. Fakhari Kisom, M. Ghamangiz Khararoodi (2015) "Anionic surfactant-modified rice straw for removal of methylene blue from aqueous solution", *Desalination and Water Treatment*, 65, 1-15.
- [14] N. G. Turan, B. Mesci, O. Ozgonenel (2011) "Artificial neural network (ANN) approach for modeling Zn(II) adsorption from leachate using a new biosorbent", *Chemical Engineering Journal*, 173, 98-105.
- [15] R. Gnanasambandam, A. Protor (2000) "Determination of pectin degree of esterification by diffuse reflectance Fourier transform infrared spectroscopy - quantitative evaluation of uronic acid and acetamidodeoxyhexose moieties", *Food Chemistry*, 68, 327-332.
- [16] D. Sidiras, F. Batzias, E. Schroeder, R. Ranjan, M. Tsapatsis (2011) "Dye adsorption on autohydrolyzed pine sawdust in batch and fixed-bed system", *Chemical Engineering Journal*, 171, 883-896.
- [17] K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti (1985) "Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity", *Pure and Applied Chemistry*, 57, 603-619.
- [18] A. Ariapad, M. A. Zanjanchi, M. Arvand (2012) "Efficient removal of anionic surfactant using partial template-containing MCM-41", *Desalination*, 284, 142-149.
- [19] A. Ebrahimian Pirbazari, N. Ramazani Pargami, N. Ashja, MS. Emami (2015) "Surfactant-coated Tea Waste: Preparation, Characterization and its Application for Methylene Blue Adsorption from Aqueous Solution", *Journal of Environmental & Analytical Toxicology*, 5, 1-11.
- [20] N. Asasian, T. Kaghazchi (2012) "Comparison of dimethyl disulfide and carbon disulfide in sulfurization of activated carbons for producing mercury adsorbents", *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 51, 12046-12057.
- [21] L. Bulgariu, M. Răţoi, D. Bulgariu, M. Macoveanu (2008) "Equilibrium study of Pb(II) and Hg(II) sorption from aqueous solution by moss peat", *Environmental and Engineering Management Journal*, 7, 511-516.
- [3] B. H. Hameed (2009) "Spent tea leaves: A new non-conventional and low-cost adsorbent for removal of basic dye from aqueous solutions", *Journal of Hazardous Materials*, 161, 753-759.
- [4] N. Nasuha, B. H. Hameed, A. T. Mohd Din (2010) "Rejected tea as a potential low-cost adsorbent for the removal of methylene blue", *Journal of Hazardous Materials*, 175, 126-132.
- [5] S. Hokkanen, A. Bhatnagar, M. Sillanpää (2016) "A review on modification methods to cellulose-based adsorbents to improve adsorption capacity", *Water Research*, 91, 156-173.
- [6] M. T. Yagub, T. K. Sen, S. Afroze, H. M. Ang (2014) "Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review", *Advances in Colloid and Interface Science*, 209, 172-184.
- [7] A. M. Ghaedi, A. Vafaei (2017) "Applications of artificial neural networks for adsorption removal of dyes from aqueous solution: A review", *Advances in Colloid and Interface Science*, 245, 20-39.
- [8] M. Tanzifi, S. H. Hosseini, A. Dehghani Kiadehi, M. Olazar, K. Karimipour, R. Rezaeiemehr, I. Ali (2017) "Artificial neural network optimization formethyl orange adsorption onto polyaniline nano-adsorbent: Kinetic, isotherm and thermodynamic studies", *Journal of Molecular Liquids*, 244, 189-200.
- [9] P. Assefi, M. Ghaedi, A. Ansari, M. H. Habibi, M. S. Momeni (2014) "Artificial neural network optimization for removal of hazardous dye Eosin Y from aqueous solution using Co₂O₃-NP-AC: Isotherm and kinetics study", *Journal of Industrial Engineering Chemistry*, 20, 2905-2913.
- [10] 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.
- [11] A. A. Babaei, A. Khataee, E. Ahmadpour, M. Sheydaei, B. Kakavandi, Z. Alaei (2016) "Optimization of cationic dye adsorption on activated spent tea: equilibrium, kinetics, thermodynamic and artificial neural network modeling", *Korean Journal of Chemical Engineering*, 33:1352-1361.
- [12] N. Zeinali, M. Ghaedi, G. Shafie (2014) "Competitive adsorption of methylene blue and brilliant green onto graphite oxide nano particle following: derivative spectrophotometric and principal component-artificial neural network model methods for their simultaneous determination", *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20:3550-3558.

Modeling of Methylene Blue Adsorption on the Surfactant-Modified Tea Waste by the Artificial Neural Network

Fatemeh Esmaeili Khalil Saraei *, Azadeh Ebrahimian Pirbazari, Neda Asasian Kolur *, Amin Sohrabi

Fouman Faculty of Engineering, College of Engineering, University of Tehran, Fouman, Iran

ABSTRACT

The adsorption modeling of Methylene Blue dye (MB⁺) on the modified tea waste (TW) with anionic surfactant (SDS) was performed by the artificial neural network. The FTIR and EDS analyses were used to investigate the presence of SDS on the adsorbent surface and it was determined that the SO₃⁻ anions help to MB⁺ adsorption by the ion exchange mechanism. The adsorption isotherm data were fitted to Langmuir and Freundlich isotherm equations and the Langmuir adsorption capacity (Q_{max}) was calculated respectively, equal to 124.3 and 156.2 mg/g for TW and STW. It was observed that the adsorption kinetics of MB follows the pseudo-second-order kinetic model. The findings of this investigation suggest that physical adsorption also plays a role in controlling the sorption rate of MB. The feedforward ANN model with 5 input parameters and one hidden layer having 15 neurons was designed to predict the adsorptive behavior of sorbents, and it was observed that the model is able to predict the MB removal percentage for the test data series with great R²>0.97.

ARTICLE INFO

Article history:

Received: August 28, 2018

Received in revised form: December 6, 2018

Accepted: March 2, 2019

Key words:

Tea waste

Anionic Surfactant

Methylene Blue Adsorption

Modeling

Artificial Neural Network

* Corresponding author

n.asasian@ut.ac.ir

f.esmaeili.kh@ut.ac.ir

All right reserved.