



دانشگاه گیلان، دانشکده مهندسی چوب و جنگل

نشریه پژوهش‌های علوم و فناوری چوب و جنگل  
جلد بیست و سوم، شماره سوم، ۱۳۹۵  
<http://jwfst.gau.ac.ir>

## مدل‌سازی حذف مس از محیط آبی توسط خاک اره صنوبر (*Populus nigra*) با استفاده از طرح مرکب مرکزی

\*فرخ اسدزاده<sup>۱</sup> و محسن برین<sup>۱</sup>

<sup>۱</sup>استادیار گروه علوم خاک، دانشگاه ارومیه

تاریخ دریافت: ۱۳۹۴/۱۱/۱۳؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۵/۰۱/۲۱

### چکیده

**سابقه و هدف:** آزاد شدن فلزات سنگین در محیط‌زیست و به‌ویژه به منابع آب از نگرانی‌های مهم زیست‌محیطی در سال‌های اخیر است. مس به‌عنوان یکی از فلزات سنگین پرکاربرد در فعالیت‌های صنعتی و کشاورزی، سهم مهمی در آلودگی منابع آب سطحی و زیرزمینی دارد. از این‌رو حذف مس از محیط آبی به‌عنوان یک چالش مهم در پالایش منابع آب محسوب می‌شود. خاک اره صنوبر به‌عنوان یک جاذب طبیعی ارزان و در دسترس برای فلزات سنگین محسوب می‌شود، که می‌تواند فلزات سنگین از جمله مس را از محیط‌های آبی حذف نماید. بنابراین هدف از مطالعه حاضر مدل‌سازی کمی حذف مس از محیط آبی و تعیین نقش پارامترهای تأثیرگذار بر کارایی حذف مس شامل pH، غلظت مس، مقدار خاک اره و زمان تماس بود.

**مواد و روش‌ها:** در این پژوهش از خاک اره صنوبر با دامنه اندازه ۶۰۰-۲۵۰ میکرومتر به‌عنوان یک جاذب طبیعی در دسترس استفاده شد. قبل از انجام آزمایش‌ها، خاک اره با استفاده از آب مقطر شسته شده و در دمای آزمایشگاه خشک شد. آزمایش‌های جذب مس در شرایط بسته براساس طرح مرکب مرکزی و با دامنه‌ای از غلظت‌های اولیه مس برابر با ۲۵-۱ میلی‌گرم بر لیتر انجام شد. دامنه تغییرات برای سایر متغیرها شامل pH، زمان تماس، مقدار خاک اره به‌ترتیب برابر ۱۰-۲، ۱۸۵-۵ دقیقه و ۲۵-۵

\*مسئول مکاتبه: [f.asadzadeh@urmia.ac.ir](mailto:f.asadzadeh@urmia.ac.ir)

گرم بر لیتر بود. پس از اتمام هر آزمایش، غلظت مس باقیمانده در محلول با استفاده از دستگاه جذب اتمی اندازه‌گیری شده و درصد مس حذف شده از اختلاف بین غلظت اولیه و نهایی تعیین شد. یافته‌ها: نتایج نشان داد که مدل طرح مرکب مرکزی توانایی مطلوبی ( $R^2 = 0/907$ ) و درصد  $3/34$  (RMSE=) در پیش‌بینی حذف مس از محیط آبی را دارد. براساس تحلیل پارتو زمان تماس، مقدار خاک اره، pH و همچنین غلظت مس محیط به ترتیب بیشترین تأثیر را در قابلیت حذف مس از محیط آبی دارند. افزایش pH در محدوده ۲ تا ۷ سبب افزایش کارایی حذف مس شد. همچنین افزایش مقدار خاک اره و زمان تماس نیز نسبت مستقیم با مقدار جذب مس از محیط آبی داشت. در حالی که کارایی حذف با افزایش غلظت مس در محیط آبی کاهش یافت.

نتیجه‌گیری: خاک اره صنوبر به‌عنوان یک جاذب طبیعی مطلوب بوده و کارایی حذف آن به‌ویژه در غلظت‌های کم مس به بیش از ۹۴ درصد ( $0/33 \text{mgg}^{-1}$ ) می‌رسد. تغییر شرایط محیط از جمله تنظیم pH در محدوده ۶ تا ۷ سبب بهبود کارایی حذف مس می‌شود. با توجه به قیمت ارزان و در دسترس بودن خاک اره، استفاده از آن در فرآیند پالایش آب از فلزات سنگین به‌ویژه مس توصیه می‌شود.

واژه‌های کلیدی: آلودگی آب، فلزات سنگین، جاذب طبیعی، مدل‌سازی

## مقدمه

آلودگی منابع آب با فلزات سنگین یکی از چالش‌های جدی زیست محیطی محسوب شده و به ویژه در سال‌های اخیر با گسترش فرآیندهای مرتبط با صنایع، بر نگرانی‌های مربوط به اثرات زیست محیطی فلزات سنگین در پساب‌های واحدهای صنعتی نیز افزوده شده است. مس از جمله فلزات سنگین سمی است که در طبیعت به وفور یافت می‌شود. مس می‌تواند از فعالیت‌های مرتبط با صنایع معدن‌کاوی، رنگرزی، الکتریکی، کودهای شیمیایی، آفت‌کش‌ها و پساب‌های صنعتی و خانگی به محیط زیست افزوده شود (۳). مس همچنین می‌تواند از مواد حفاظتی صنایع چوب نیز به محیط‌زیست و منابع آبی اضافه شود (۲۷، ۲۸). از این رو مس به‌عنوان یک آلاینده مهم برای منابع آب و خاک محسوب می‌شود. سازمان بهداشت جهانی بیشینه غلظت قابل قبول مس در آب آشامیدنی را  $5/1$  میلی‌گرم در لیتر توصیه کرده است. حد مجاز آلاینده مس در تخلیه به آب‌های سطحی ۱ میلی‌گرم در لیتر و در مصارف کشاورزی و آبیاری  $2/0$  میلی‌گرم در لیتر توصیه شده است (۲۳). از این رو ابداع

و استفاده از روش‌های مختلف برای حذف مس، از محیط‌های آبی به‌عنوان یکی از چالش‌های اصلی در سال‌های اخیر محسوب می‌شود.

بررسی منابع نشان می‌دهد که در رابطه با جذب و جداسازی فلزات سنگین از محیط‌های آبی و کاهش اثرات سمی آن‌ها تکنیک‌های مختلفی از جمله روش‌های بیولوژیکی (۱۱)، فرآیندهای غشایی (۶)، الکترودیالیز (۱۹)، تبادل یونی (۸)، ترسیب شیمیایی (۱۰)، اسمز معکوس (۱۶) و استفاده از جاذب‌های طبیعی و مصنوعی (۹) به‌کار برده شده‌اند. به‌رغم تنوع روش‌های مورد استفاده، کاهش هزینه‌های عملیاتی از مهم‌ترین چالش‌های مرتبط با حذف فلزات سنگین از جمله مس از محیط‌های آبی است. این امر سبب شده تا استفاده از جاذب‌های ارزان قیمت و در دسترس به‌منظور جذب فلزات سنگین از پساب‌ها بیش از پیش مورد توجه قرار گیرد (۱۲، ۲). در این بین، استفاده از بقایای مربوط به فعالیت‌های کشاورزی و منابع طبیعی که به‌عنوان جاذب‌های طبیعی شناخته می‌شوند به‌دلیل صرفه اقتصادی، کارایی نسبتاً بالا و در دسترس بودن اهمیت زیادی در حذف فلزات سنگین از محیط آبی دارد (۳۰، ۲۹، ۲۵، ۳). در پژوهش‌های اخیر بسیاری از ضایعات مربوط به فعالیت‌های کشاورزی و منابع طبیعی مانند بقایای ساقه‌های آفتابگردان، کاه و کلش گندم، شلتوک برنج، تفاله چغندر قند، پوست درختان و میوه‌ها، زغال چوب و خاک اره به‌عنوان جاذب‌های طبیعی برای حذف فلزات سنگین از محیط آبی مورد مطالعه قرار گرفته‌اند (۲۰). برای نمونه آلتون و پهلیمان (۲۰۰۷) از پوست درختان گردو، فندق و بادام به‌عنوان جاذب مس از محیط آبی استفاده نموده و بیان کردند که پوست گردو در مقایسه با پوست درختان فندق و بادام توانایی بیشتری در حذف مس از محیط آبی دارد. این پژوهشگران زمان تماس برابر با ۱۲۰ دقیقه و pH معادل با ۶ را به‌عنوان شرایط بهینه برای حذف مس توسط این جاذب‌ها معرفی نموده‌اند (۵). اویدجی و اوسین (۲۰۱۰) نیز پوست نارگیل را به‌عنوان جاذب مس استفاده نموده و کارایی آن را در حذف مس از محیط آبی در دامنه pH بین ۵ تا ۷ برابر با ۹۲ درصد گزارش نموده‌اند (۲۰).

خاک اره از ارزان‌ترین و فراوان‌ترین جاذب‌هایی است که توانایی جذب فلزات سنگین از آب و پساب را دارد (۲۶، ۱۴). همچنین خاک اره به‌طور گسترده از صنایع مرتبط با فرآوری چوب، تولید شده و در دسترس است (۴). خاک اره به‌عنوان یک ماده زیستی شامل ترکیبات سلولز (۵۰-۴۰ درصد)، همی‌سلولز (۴۰-۲۰ درصد) و لیگنین (۴۰-۲۰ درصد) است (۲۲). خاک اره دارای مقدار زیادی گروه‌های فعال فنولی است که توانایی جذب و انباشت فلزات سنگین نظیر مس را دارند (۲۲).

اجمل و همکاران (۱۹۹۸)، خاک اره را به‌عنوان یک جاذب کارا در حذف مس از محیط آبی معرفی نموده و بیان داشتند که خاک اره می‌تواند غلظت مس از محیط آبی را تا ۸۱ درصد کاهش دهد (۳). یو و همکاران (۲۰۰۰ و ۲۰۰۱) قابلیت خاک اره را در حذف مس و سرب از محیط آبی مورد مطالعه قرار داده و اظهار نمودند که شرایط محیطی نظیر غلظت مس در محیط، pH، زمان تماس و همچنین مقدار خاک اره از متغیرهای اصلی تأثیرگذار در کارایی حذف مس از محیط هستند. نتایج آن‌ها نشان داد که با افزایش مقدار خاک اره در محیط، کارایی حذف مس از محیط آبی نیز افزایش می‌یابد. این پژوهشگران زمان تماس معادل با ۳ ساعت را به‌عنوان زمان بهینه برای نیل به حداکثر کارایی حذف مس توسط خاک اره معرفی نمودند (۳۰، ۲۹). لی و همکاران (۲۰۰۷) ظرفیت جذب مس توسط خاک اره صنوبر در pH برابر با ۴ و دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد را برابر با ۶/۵۸ میلی‌گرم بر گرم گزارش نموده‌اند (۱۵). بیسواس و میسرا (۲۰۱۵) نیز از خاک اره تیمار شده با کلرید کلسیم برای حذف مس از محیط آبی استفاده کرده و کارایی حداکثر معادل با ۹۵ درصد را در شرایط بهینه گزارش نمودند (۷). به‌طور کلی مرور منابع نشان می‌دهد که متغیرهایی مانند pH، غلظت مس در محیط آبی، مقدار خاک اره و زمان تماس محلول با خاک اره از اصلی‌ترین پارامترهای تعیین‌کننده حذف مس توسط خاک اره می‌باشد (۳۰، ۲۹، ۲۵، ۲۳). همچنین در اغلب پژوهش‌ها به‌دلیل محدودیت‌های ناشی از افزایش تصاعدی تعداد آزمایش‌ها، برای بررسی اثر یک متغیر (مانند pH) بقیه متغیرها نظیر غلظت خاک اره، غلظت مس و زمان ثابت نگه داشته می‌شوند. این امر سبب شده که تاکنون مدل‌سازی حذف مس از محیط آبی توسط خاک اره به‌صورت جامع و با در نظر گرفتن اثر توأم این متغیرها صورت نگرفته باشد.

روش پاسخ سطح<sup>۱</sup> یک تکنیک ترکیبی از روش‌های آماری و ریاضی به‌منظور طراحی آزمایش‌ها<sup>۲</sup> با هدف ایجاد مدل ریاضی پیش‌بینی‌کننده است که توانایی ارزیابی تأثیر تعدادی عامل به‌عنوان متغیرهای مستقل را بر روی یک پاسخ مطلوب به‌عنوان متغیر وابسته دارد (۱۸). در حقیقت روش پاسخ سطح از اطلاعات کمی حاصل از تعداد مناسبی از آزمایش‌ها به‌طور همزمان استفاده نموده و با تلفیق آن‌ها از طریق تحلیل معادلات چندپارامتری، متغیر پاسخ را پیش‌بینی و یا بهینه‌سازی می‌نماید. روش پاسخ سطح با استفاده از طرح‌های مختلف مانند طرح مرکب مرکزی<sup>۳</sup> انجام‌پذیر است. با توجه

1- Response Surface Methodology (RSM)

2- Design of Experiments (DOE)

3- Central Composite Design (CCD)

به کارایی روش پاسخ سطح، در سال‌های اخیر این روش به‌عنوان ابزاری توانمند در پژوهش‌های مربوط به مدل‌سازی و بهینه‌سازی فرآیند در علوم مهندسی و زیستی مورد استفاده قرار گرفته است (۱۷، ۱). با توجه به تأکید منابع مختلف بر اهمیت خاک اره به‌عنوان یک جاذب طبیعی مناسب، هدف از مطالعه حاضر مدل‌سازی اثر توام متغیرهایی نظیر pH، غلظت مس، مقدار خاک اره و همچنین زمان تماس بر کارایی حذف مس از محیط آبی است.

### مواد و روش‌ها

در این تحقیق از خاک اره صنوبر (*Populus nigra*) به‌عنوان یک جاذب طبیعی ارزان و در دسترس استفاده شد. پس از تهیه خاک اره، نمونه‌ای از آن با دامنه ذرات ۶۰-۳۰ مش (۶۰۰-۲۵۰ میکرومتر) با استفاده از الک‌های آزمایشگاهی آماده شد. نمونه خاک اره پس از الک کردن با استفاده از آب مقطر شستشو داده شده و در دمای آزمایشگاه خشک شد.

متغیرهای مستقل مورد مطالعه در این تحقیق شامل pH، زمان تماس محلول با خاک اره، غلظت اولیه مس در محلول و همچنین مقدار خاک اره بود. دامنه مورد استفاده برای هر یک از این متغیرها در جدول ۱ ارائه شده است. طراحی آزمایش‌ها با ترکیب مقادیر مختلف هر یک از متغیرهای مستقل با استفاده از روش پاسخ سطح و بر مبنای طرح مرکب مرکزی انجام شد. در این روش مقدار هر یک از متغیرهای موردنظر با استفاده از رابطه ۱ کدبندی می‌شود (۱)

$$X_i = \frac{X_i - X_0}{\Delta x} \quad (1)$$

در این رابطه  $X_i$ ،  $X_0$  و  $X_i$  به‌ترتیب نشان دهنده مقدار گذشته متغیر، مقدار واقعی هر متغیر و میانگین دامنه هر متغیر است.  $\Delta x$  نیز مقدار تغییر گام<sup>۱</sup> هر پارامتر است. براساس جدول ۱ مقدار  $X_0$  برای متغیرهای pH، غلظت مس، مقدار خاک اره و همچنین زمان تماس به‌ترتیب برابر با ۶، ۱۳ گرم بر لیتر، ۱۵ میلی‌گرم بر لیتر و ۹۵ دقیقه است. مقدار  $\Delta x$  نیز برای این متغیرها به‌ترتیب برابر با ۲، ۶، ۵ و ۴۵ در نظر گرفته شد. لازم به ذکر است که تجزیه و تحلیل‌های مربوط به طرح مرکب مرکزی با استفاده از نرم-افزار MINITAB 14 انجام شد. بر مبنای طرح مرکب مرکزی در مجموع ۳۱ آزمایش با هفت نقطه مرکزی که معادل با مقادیر میانگین دامنه متغیرهای مورد استفاده است، طراحی و اجرا گردید (جدول ۲).

جدول ۱- دامنه مقادیر آزمایشی متغیرهای مورد استفاده در مدل‌سازی.

Table 1. Range of independent variables used in the modeling processes.

دامنه و مقادیر (Range and values)			فاکتور (Factor)	متغیرهای مستقل (Independent variable)
-2	0	+2	$X_i$	
2	6	10	$x_1$	اسیدیته (pH)
1	13	25	$x_2$	غلظت مس (mg l <sup>-1</sup> ) (Cu concentration)
5	15	25	$x_3$	غلظت خاک اره (gl <sup>-1</sup> ) (Sawdust dosage)
5	95	185	$x_4$	زمان (min) (Time)

به‌منظور تهیه محلول‌های با غلظت‌های مختلف مس، از نمک نترات مس ( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) استفاده شد. تنظیم pH برای هر آزمایش، با استفاده از اسید نیتریک ( $\text{HNO}_3$ ) و هیدروکسید سدیم ( $\text{NaOH}$ ) ۰/۱ مولار انجام شد. برای انجام هر آزمایش حجم ۱۰۰ میلی‌لیتر از محلول مس با غلظت مشخص در یک ارلن ۲۵۰ میلی‌لیتر ریخته شده سپس pH آن تنظیم و خاک اره به آن افزوده شد. در هر آزمایش بسته به زمان تماس مدنظر، سوسپانسیون خاک اره و محلول مس، در شیکر اوربیتالی Thermolab، با دور ۷۰ دور در دقیقه (۲۹، ۳۰) تکان داده شد. پس از اتمام زمان هر آزمایش، محلول تعادلی از طریق سانتریفیوژ کردن (مدل Universal 230) به مدت دو دقیقه با سرعت ۲۰۰۰ دور در دقیقه از خاک اره جدا شده (۲۹، ۳۰) و غلظت مس در محلول با استفاده از دستگاه جذب اتمی نوع شعله‌ای مدل AA-6300-Shimadzu در آزمایشگاه گروه علوم خاک دانشگاه ارومیه تعیین شد. پس از تعیین غلظت مس در محلول نهایی، درصد حذف مس از محلول از طریق رابطه زیر محاسبه شد.

$$R = \left( \frac{C_0 - C_e}{C_0} \right) \times 100 \quad (2)$$

در این رابطه  $R$ ،  $C_0$  و  $C_e$  به ترتیب نشان دهنده درصد حذف مس، غلظت اولیه مس در محلول و غلظت نهایی مس در محلول پس از اتمام هر آزمایش است.

### نتایج و بحث

دامنه تغییرات مقادیر هر کدام از متغیرها برای هر یک از ۳۱ آزمایش طراحی شده بر مبنای مقادیر کد شده در جدول ۲ ارائه شده است. همچنین در این جدول مقادیر مشاهده‌ای درصد حذف مس برای هر آزمایش نیز ارائه شده است.

در مدل‌سازی طرح مرکب مرکزی، از تابع چندجمله‌ای درجه دو کامل (معادله ۳) که شامل برهمکنش بین همه متغیرها است، استفاده شد (۲۴).

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_{0i} X_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} X_i^2 + \sum_{i=1}^{k-1} \sum_{j=2}^k \beta_{ij} X_i X_j + \varepsilon \quad i \neq j \quad (3)$$

در این معادله،  $Y$  متغیر پاسخ (درصد حذف مس)،  $X_1$  و  $X_j$  متغیرهای مستقل کد شده،  $k$  تعداد متغیرهای مستقل،  $\varepsilon$  باقیمانده‌های مدل (اختلاف بین مقادیر مشاهده‌ای و برآورد شده مدل) و  $\beta_0, \beta_i, \beta_{ii}, \beta_{ij}$  نیز به ترتیب نشان دهنده اثر عرض از مبدأ، اثر توابع خطی، درجه دو و برهمکنش بین متغیرها است.

جدول ۲- ماتریس مقادیر متغیرهای کد شده و واقعی\* در مدل‌سازی روش طرح مرکب مرکزی.

Table 2. Central composite design matrix for coded and uncoded\* variables.

حذف مس Cu Removal (درصد)	مقادیر کد شده و واقعی متغیرها (Coded and uncoded variables)				شماره آزمایش Run
	زمان (Tim)	مقدار خاک اره (Sawdust dosage)	غلظت مس (Cu concentration)	pH	
83.08	0 (95)	0 (15)	0 (13)	0 (6)	1
83.08	0 (95)	0 (15)	0 (13)	0 (6)	2
88.06	0 (95)	0 (15)	-2 (1)	0 (6)	3
68.44	-1 (50)	-1 (10)	-1 (7)	1 (8)	4
73.94	0 (95)	0 (15)	2 (25)	0 (6)	5
92.07	2 (185)	0 (15)	0 (13)	0 (6)	6
81.09	1 (140)	1 (20)	1 (19)	-1 (4)	7
65.90	-1 (50)	-1 (10)	-1 (7)	-1 (4)	8
63.52	-2 (5)	0 (15)	0 (13)	0 (6)	9
57.65	-1 (50)	-1 (10)	1 (19)	-1 (4)	10
94.03	0 (95)	2 (25)	0 (13)	0 (6)	11
83.08	0 (95)	0 (15)	0 (13)	0 (6)	12
69.50	1 (140)	-1 (10)	1 (19)	-1 (4)	13
61.13	-1 (50)	-1 (10)	1 (19)	1 (8)	14
84.52	1 (140)	-1 (10)	-1 (7)	1 (8)	15
93.41	1 (140)	1 (20)	-1 (7)	1 (8)	16
73.76	1 (140)	-1 (10)	1 (19)	1 (8)	17
83.08	0 (95)	-2 (5)	0 (13)	0 (6)	18
83.08	0 (95)	0 (15)	0 (13)	0 (6)	19
84.82	-1 (50)	1 (20)	-1 (7)	1 (8)	20
43.59	0 (95)	0 (15)	0 (13)	-2 (2)	21
79.87	-1 (50)	1 (20)	-1 (7)	-1 (4)	22
83.08	0 (95)	0 (15)	0 (13)	0 (6)	23
78.24	-1 (50)	1 (20)	1 (19)	1 (8)	24
86.12	1 (140)	1 (20)	1 (19)	1 (8)	25
83.08	0 (95)	0 (15)	0 (13)	0 (6)	26
79.60	1 (140)	-1 (10)	-1 (7)	-1 (4)	27
79.57	0 (95)	0 (15)	0 (13)	2 (10)	28
87.93	1 (140)	1 (20)	-1 (7)	-1 (4)	29
73.70	-1 (50)	1 (20)	1 (19)	-1 (4)	30
83.08	0 (95)	0 (15)	0 (13)	0 (6)	31

\* اعداد داخل پارانتر برای هر متغیر معادل مقدار واقعی آن متغیر است (غلظت مس،  $\text{mg l}^{-1}$ ; مقدار خاک اره،  $\text{gl}^{-1}$ ; زمان، min)

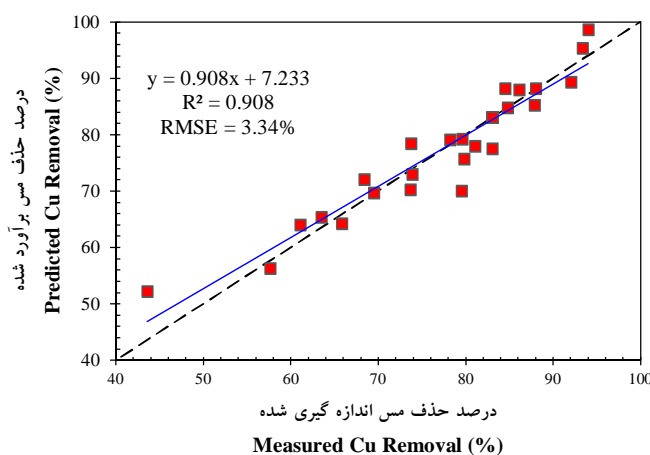
\*Numbers in parenthesis represent the real values of each variable (Cu concentration,  $\text{mg l}^{-1}$ ; Sawdust dosage,  $\text{gl}^{-1}$ ; Time, min)

بر اساس ورودی‌های جدول ۲ برای متغیرهای مستقل (شامل pH، غلظت مس، مقدار جاذب و همچنین زمان تماس) و متغیر پاسخ (درصد حذف مس) معادله ۴ برای پیش‌بینی درصد حذف مس به‌دست آمد.

$$\begin{aligned} \text{Cu Removal (\%)} = & 83.079 + 4.464X_1 - 3.815X_2 + 5.275X_3 + \\ & 5.790X_4 - 5.479X_1^2 - 0.624X_2^2 + 1.026X_3^2 - 1.043X_4^2 - \\ & 0.037X_1X_2 + 0.298X_1X_3 + 0.261X_1X_4 + 2.597X_2X_3 - \\ & 1.418X_2X_4 - 1.395X_3X_4 \end{aligned} \quad (4)$$

$R^2 = 90.8\% \quad R_{adj}^2 = 82.7\%$

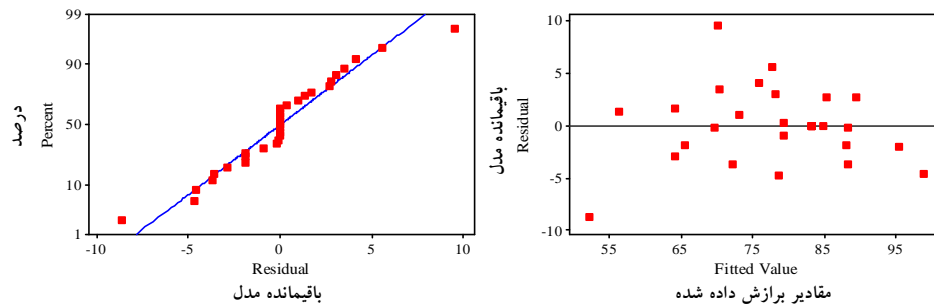
در این معادله  $X_1, X_2, X_3$  و  $X_4$  به‌ترتیب مربوط به مقادیر کد شده pH، غلظت مس، مقدار خاک اره و زمان تماس می‌باشند. در شکل ۱ درصد حذف مس مشاهده شده در آزمایش‌های طرح مرکب مرکزی در مقابل درصد حذف مس محاسبه شده از روی مدل طرح مرکب مرکزی (معادله ۴) ترسیم شده است. مدل طرح مرکب مرکزی به‌طور مطلوبی درصد حذف مس مشاهده شده را برآورد نموده است (شکل ۱). براساس مقدار ضریب تبیین مدل طرح مرکب مرکزی، می‌توان گفت که ۹۰/۸ درصد از تغییرات درصد حذف مس توسط این مدل قابل تبیین است. ریشه میانگین مربعات خطا برای مدل مذکور نیز برابر با ۳/۳۴ درصد است. همچنین براساس شکل ۲ توزیع مقادیر باقیمانده مدل طرح مرکب مرکزی نیز نرمال بوده و براساس علامت (مثبت و یا منفی بودن) مقادیر باقیمانده مدل می‌توان نتیجه گرفت که مدل مذکور فاقد بیش‌برآوردی و یا کم‌برآوردی سیستماتیک بوده و جهت خطای آن تابعی از مقدار درصد حذف مس نبوده و حالت تصادفی دارد.



شکل ۱- مقایسه مقدار اندازه‌گیری شده حذف مس با مقدار پیش‌بینی شده آن با استفاده از مدل طرح مرکب مرکزی.

Figure 1. Comparison between predicted values and experimental results of Cu removal





شکل ۲- توزیع باقیمانده‌های مدل طراحی ترکیبی مرکزی.

Figure 2. Distribution of CCD model residuals.

تجزیه واریانس مربوط به مدل طرح مرکب مرکزی در جدول ۳ ارائه شده است. نتایج جدول ۳ بیانگر این مطلب است که در بخش خطی مدل، اثر تمامی متغیرها بر کارایی حذف مس از محیط آبی معنی‌دار است ( $P < 0/001$ ). در بخش درجه دو مدل نیز تنها اثر pH بر مقدار حذف مس معنی‌دار است ( $P < 0/001$ ). برای برهمکنش بین متغیرها، برهمکنش بین غلظت مس با مقدار جاذب، غلظت مس با زمان و همچنین مقدار خاک اره و زمان معنی‌دار است ( $P < 0/05$ ).

جدول ۳- ضرایب تابع چند جمله طرح مرکب مرکزی برای پیش‌بینی درصد حذف مس.

Table 3. Coefficient of the central composite design full quadratic model for prediction of Cu removal.

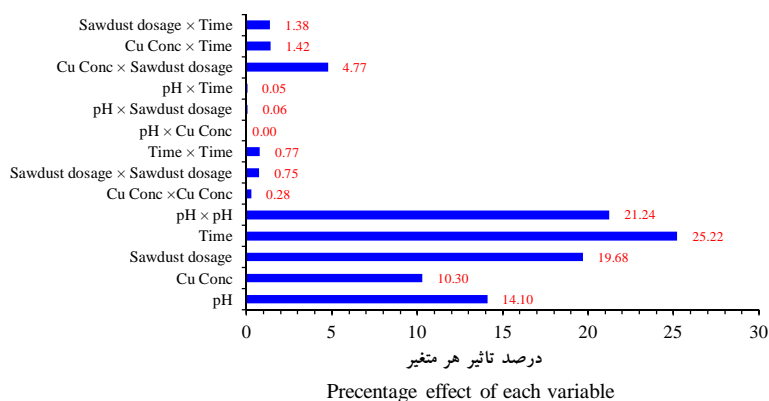
آماره P (P value)	آماره T (T value)	ضرایب (Coefficients)	پارامترهای مدل (Model parameters)	بخش مدل (Part of model)
0.000 ***	47.37	83.079	Constant	.....
0.000 ***	4.713	4.464	pH	.....
0.001 **	-4.028	-3.815	Cu Concentration	خطی (Linear)
0.000 ***	5.569	5.275	Sawdust dosage	
0.000 ***	6.303	5.970	Time	.....
0.000 ***	-6.315	-5.479	pH × pH	درجه دو
0.483 ns	-0.719	-0.624	Cu Concentration × Cu Concentration	
0.164 ns	1.457	1.026	Sawdust dosage × Sawdust dosage	(Square)
0.120 ns	-1.644	-1.043	Time × Time	
0.975 ns	-0.032	-0.037	pH × Cu Concentration	برهمکنش
0.800 ns	0.257	0.298	pH × Sawdust dosage	
0.825 ns	0.225	0.261	pH × Time	
0.009 **	3.514	2.597	Cu Concentration × Sawdust dosage	(Interaction)
0.020 *	-2.360	-1.418	Cu Concentration × Time	
0.021 *	-2.310	-1.395	Sawdust dosage × Time	

در این زمینه به منظور تفسیر بهتر نتایج مدل و رتبه‌بندی اثر پارامترهای مدل طرح مرکب مرکزی (معادله ۳)، درصد اثر هر یک از این پارامترها با استفاده از تحلیل پارتو<sup>۱</sup> و با کاربرد معادله ۵ محاسبه گردید (۲۱).

$$P_i = \left( \frac{\beta_i^2}{\sum \beta_i^2} \right) \times 100 \quad i \neq 0 \quad (5)$$

در این رابطه؛  $P_i$  درصد اثر هر یک از متغیرهای طرح مرکب مرکزی و  $\beta_i$  نیز ضرایب معادله چندجمله‌ای درجه دو (معادله ۴) است. درصد اثر هر یک از پارامترهای مدل طرح مرکب مرکزی در شکل ۳ نشان داده شده است. از بین متغیرهای مستقل بررسی شده به ترتیب زمان، توان دوم pH، مقدار خاک اره، غلظت مس و برهمکنش غلظت مس با مقدار خاک اره بیشترین تأثیر را بر درصد حذف مس دارند (شکل ۳). به طوری که درصد اثر این ۵ متغیر به ترتیب برابر با ۲۵/۲۲، ۲۱/۲۴، ۱۹/۶۸، ۱۴/۱۰، ۱۰/۳۰ و ۴/۷۷ بوده و مجموع درصد اثرات این ۵ متغیر نیز برابر با ۹۵/۳ درصد است. بر این اساس و با توجه به سطح معنی‌داری ارائه شده در جدول ۳ برای ضرایب معادله ۴ می‌توان متغیرهایی را که تأثیر آن‌ها بر حذف مس ناچیز بوده و از نظر آماری نیز معنی‌دار نیست از معادله ۴ حذف نموده و مدل طرح مرکب مرکزی خلاصه شده را به شکل معادله ۶ ارائه داد.

$$\begin{aligned} \text{Cu Removal (\%)} = & 83.079 + 4.464X_1 - 3.815X_2 + 5.275X_3 + \\ & 5.790X_4 - 5.479X_1^2 + 2.597X_2X_3 - \\ & 1.418X_2X_4 - 1.395X_3X_4 \end{aligned} \quad (6)$$

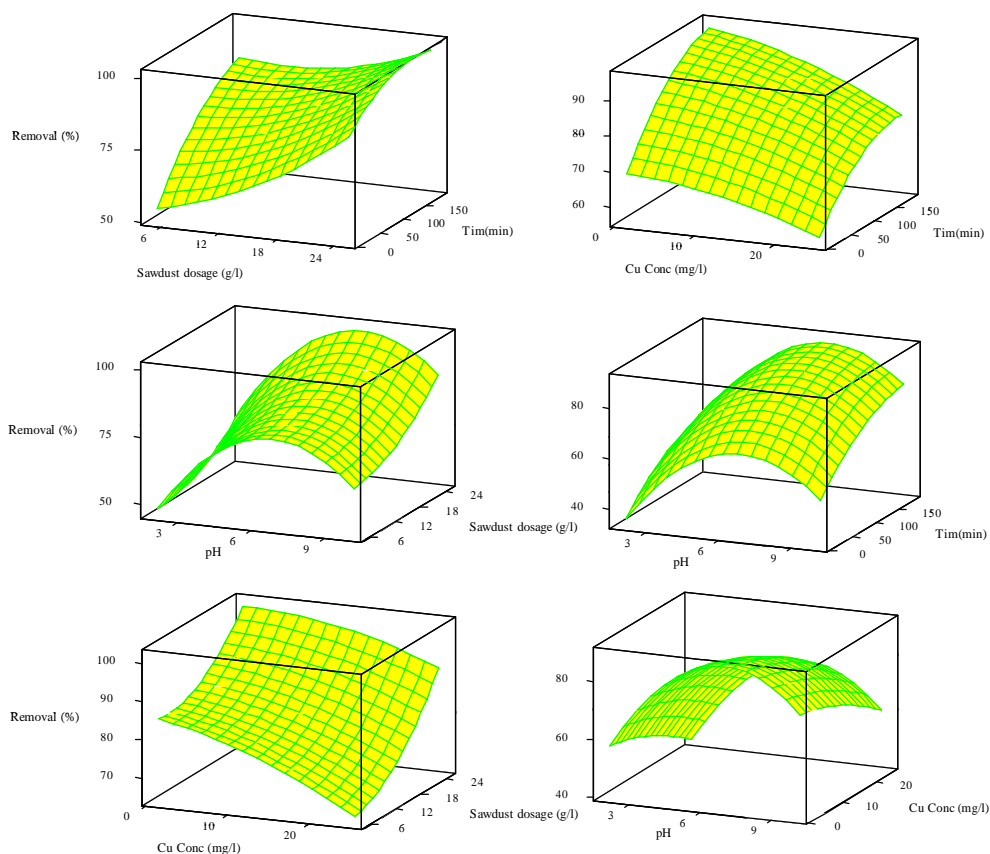


شکل ۳- نتایج تحلیل پارتو برای مقایسه اثر پارامترهای ورودی مدل طرح مرکب مرکزی بر درصد حذف مس.

Figure 3. Pareto graph analysis for independent variables of Cu removal.

#### 1- Pareto analysis

معادله ۴ که بر مبنای نتایج تحلیل آماری ضرایب مدل طرح مرکب مرکزی خلاصه شده است به روشنی بیانگر اثر مثبت افزایش زمان تماس محلول ( $X_4$ ) بر افزایش کارایی حذف مس از محیط آبی است. از سوی دیگر بر مبنای ضرایب معادله ۴ می‌توان نتیجه‌گیری نمود که افزایش غلظت مس در محلول اولیه سبب کاهش کارایی حذف مس از محیط می‌گردد. همچنین براساس این معادله می‌توان بیان نمود که افزایش مقدار خاک اره سبب بهبود کارایی حذف مس از محیط آبی می‌شود. به‌منظور نشان دادن اثر ترکیبی متغیرها شامل pH، زمان تماس، غلظت مس و همچنین مقدار خاک اره نمودار سه بعدی تغییرات درصد حذف مس برای این متغیرها به‌صورت دو به دو و بر اساس مدل طرح مرکب مرکزی ترسیم شده و در شکل ۴ ارائه شده است. براساس این شکل مشاهده می‌شود که با افزایش زمان تماس محلول با خاک اره، ابتدا کارایی حذف مس به سرعت زیاد شده و پس از آن، در زمان‌های بیش از ۱۰۰ دقیقه کارایی جذب با شیب کم‌تری افزایش می‌یابد. به‌نظر می‌رسد که در زمان‌های اولیه آزمایش ظرفیت سطح خاک اره برای جذب مس بالا بوده و با گذشت زمان مکان‌های جذبی به تدریج اشغال می‌شود و در نتیجه کارایی حذف نیز با شیب کم‌تری افزایش می‌یابد. یو و همکاران (۲۰۰۰ و ۲۰۰۱) نیز بیان نموده‌اند که افزایش زمان آزمایش در محدوده ۵ تا ۱۸۰ دقیقه سبب افزایش قابل توجه کارایی حذف مس توسط خاک اره شده و پس از این زمان افزایش جذب مس توسط خاک اره ناچیز است (۲۹، ۳۰). در رابطه با زمان تماس محلول مس با خاک اره، اجمل و همکاران (۱۹۹۸) نیز زمان تقریبی برابر با ۹۰ دقیقه را گزارش نموده‌اند (۳). نتایج بیسواش و میسرا (۲۰۱۵) نیز نشان می‌دهد که زمان تماس برابر با ۱۰۰ دقیقه به‌عنوان محدوده زمانی لازم برای رسیدن به حداکثر کارایی جذب مناسب است و پس از ۱۰۰ دقیقه افزایش حذف مس ناچیز است (۷).



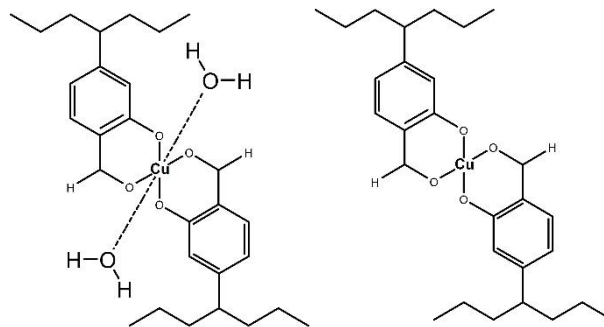
شکل ۴- نمایش سه بعدی تغییرات درصد حذف مس در مقابل متغیرهای ورودی مدل طرح مرکب مرکزی.

pH؛ زمان (Time, min)؛ غلظت خاک اره (Sawdust dosage,  $g\ l^{-1}$ )؛ غلظت مس ( $Conc, mg\ l^{-1}$ )

Figure 6. Response surface plots of the Cu removal as function of pH, contact time (min), Cu concentration ( $mg\ l^{-1}$ ) and sawdust dosage ( $g\ l^{-1}$ ).

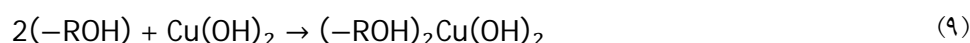
البته نتایج این تحقیق نشان داد که بین زمان تماس و غلظت مس و همچنین مقدار جاذب برهمکنش معنی‌داری وجود دارد (جدول ۳). به عبارت دیگر زمان تماس مطلوب به غلظت اولیه محلول و همچنین مقدار جاذب نیز بستگی دارد. براساس شکل ۴ همچنین مشاهده می‌شود که افزایش غلظت مس در محلول اولیه سبب کاهش کارایی حذف مس از محیط می‌شود. نتایج مشابهی در رابطه با اثر غلظت اولیه مس بر میزان حذف آن از محیط آبی توسط بیسواش و همکاران (۲۰۱۵)، یو و همکاران (۲۰۰۰) برای جذب مس توسط خاک اره مشاهده شده است (۲۹، ۷). با این حال مزیت

نتایج این پژوهش این است که نشان می‌دهد بین غلظت مس و مقدار خاک اره برهمکنش وجود دارد. به طوری که با افزایش غلظت مس در محیط آبی اثر افزایش مقدار جاذب بر حذف مس کم‌تر می‌شود. به احتمال قوی، ارتباط بین مکان‌های جذبی در دسترس و همچنین مقدار مس موجود در محیط عامل اصلی وجود این برهمکنش است (۳۰، ۲۹). اثر افزایش pH بر حذف مس در محدوده ۲ تا ۷ افزایشی است. اثر pH در کنترل فرآیندهای مرتبط با جذب فلزات سنگین توسط محققین مختلف گزارش و مورد تأکید قرار گرفته است (۲۹، ۲۵، ۲۲، ۴). در pH های کم افزایش غلظت یون‌های  $H_3O^+$  سبب بروز رقابت بین این یونها و یون‌های  $Cu^{2+}$  برای جذب بر روی سطح خاک اره شده و در نتیجه کارایی حذف مس، کاهش می‌یابد. با افزایش pH از ۲ تا ۷ جذب مس بر روی خاک اره افزایش یافته و در نتیجه کارایی حذف آن از محیط نیز افزایش می‌یابد. دلیل این امر این است که سطح خاک اره دارای گروه‌های عاملی فعالی است که درصد بالایی از این گروه‌های عاملی نیز از نوع گروه‌های عاملی فنولی است (۲۲) و جذب مس توسط خاک اره با استفاده از رفتار گروه‌های هیدروکسیلی (OH) پلی‌فنول‌ها قابل توجیه است. اکسیژن گروه هیدروکسیل موجود در پلی‌فنول‌ها به دلیل دارا بودن جفت الکترون آزاد به‌عنوان یک باز لوئیس قوی عمل کرده و الکترون‌های آزاد خود را با  $Cu^{2+}$  که کمبود الکترون دارد به اشتراک گذاشته (۲۵) و در نتیجه، مس از طریق تشکیل کمپلکس در سطح خاک اره جذب می‌شود (شکل ۵).



شکل ۵- مکانیسم تشکیل کمپلکس مس با گروه‌های عاملی سطحی خاک اره (به نقل از منبع ۲۵).  
 Figure 5. Formation of metal complexes with the functional groups on the sawdust surface (According to Taty-Costodes et al., 2003).

با افزایش pH گونه‌های مختلفی از مس تشکیل می‌شود به طوری که در pH تقریبی برابر با ۷ که برابر با حداکثر کارایی جذب است، توزیع گونه‌های یونی مس به شکلی است که تنها بخش اندکی از مس به شکل  $\text{Cu}^{2+}$  وجود دارد و بخش قابل توجهی از آن به شکل زوج یون‌های  $\text{CuOH}^+$  و  $\text{Cu(OH)}_2$  است. این گونه‌های یونی هم از طریق مکانیسم تبادل یونی (معادلات ۷ و ۸) و هم از طریق پیوند هیدروژنی (معادله ۹) قابلیت جذب بر روی سطح خاک اره را دارند (۳).



به نظر می‌رسد کاهش کارایی حذف مس از محیط آبی در pHهای بیش از ۷ به دلیل رسوب گونه‌های یونی مس موجود در محلول به دلیل افزایش غلظت یون‌های  $\text{OH}^-$  در محیط باشد (۷).

### نتیجه‌گیری کلی

نتایج کلی این تحقیق بیانگر این واقعیت است که خاک اره صنوبر توانایی مطلوبی در حذف مس از محیط آبی دارد به نحوی که با تغییر عوامل تأثیرگذار، کارایی حذف مس از محیط به ۹۴ درصد ( $0.33 \text{ mgg}^{-1}$ ) می‌رسد بنابراین از آن می‌توان برای پالایش منابع آبی آلوده به مس استفاده نمود. مدل توسعه داده شده با استفاده از روش پاسخ سطح، توانمندی مطلوبی در پیش‌بینی میزان حذف مس از محیط آبی داشته و این روش مدل‌سازی می‌تواند به‌عنوان یک ابزار سودمند برای کاهش تعداد آزمایش‌ها و همچنین بررسی توام اثر چندین متغیر مورد استفاده قرار گیرد. افزایش زمان تماس خاک اره با محلول مس نقش مهمی در ارتقاء حذف مس داشته و زمان تماس تقریبی معادل با ۱۰۰ دقیقه به‌عنوان زمان بهینه برای نیل به حداکثر درصد حذف مس به‌دست آمد. تنظیم pH در محدوده ۷-۶ سبب افزایش قابل توجه کارایی حذف مس از محیط آبی می‌شود.

### تشکر و قدردانی

نویسندگان مقاله از زحمات خانم‌ها قهرمانی و هاشم‌نژاد برای انجام آزمایش‌های مربوطه در آزمایشگاه گروه علوم خاک دانشگاه ارومیه کمال تشکر و قدردانی را دارند.

## منابع

1. Aghaeinejad-Meybodi, A., Ebadi, A., Shafiei, S., Khataee, A., and Rostampour, M. 2015. Degradation of antidepressant drug fluoxetine in aqueous media by ozone/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> system: process optimization using central composite design. *Environmental Technology*, 36(12): 1477-1488.
2. Ahluwalia, S.S., and Goyal, D. 2007. Microbial and plant derived biomass for removal of heavy metals from wastewater, *Bioresource Technology*. 98: 2243–2257.
3. Ajmal, M., Khan, A.H., Ahmad, S., and Ahmad, A. 1998. Role of sawdust in the removal of copper (II) from industrial wastes. *Water Research*, 32(10): 3085-3091.
4. Akunwa, N.K., Muhammad, M.N., and Akunna, J.C. 2014. Treatment of metalcontaminated wastewater: a comparison of low-cost biosorbents. *Journal of Environmental Management*, 146: 517-523.
5. Altun, T., and Pehlivan, E. 2007. Removal of Copper (II) Ions from Aqueous Solutions by Walnut, Hazelnut and Almond Shells. *Clean Soil, Air, Water*, 35(6): 601-606.
6. Arous, O., Gherrou, A., and Kerdjoudj, H. 2004. Removal of Ag(I), Cu(II) and Zn(II) ions with a supported liquid membrane containing cryptands as carriers. *Desalination*, 161: 295–303.
7. Biswas, S., and Mishra, U. 2015. Calcium Pretreated Hevea brasiliensis Sawdust for Copper Removal: Batch and Column Study. *Journal of Chemistry*. Article ID 495257, 9 pages.
8. da Fonseca, M.G., de Oliveora, M.M., and Arakaki, L.N.H. 2005. Natural vermiculite as an exchanger support for heavy cations in aqueous solution. *Journal of Colloid and Interface Science*, 285: 50–55.
9. Davarnejad, R., and Panahi, P. 2016. Cu(II) and Ni(II) removal from aqueous solutions by adsorption on Henna and optimization of effective parameters by using the response surface methodology. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 33: 270–275.
10. Espana, J.S., Pamo, E.L., Pastor, E.S., Andres, J.R., and Rubi, J.A.M. 2006. The removal of dissolved metals by hydroxysulphate precipitates during oxidation and neu-tralization of acid mine waters. *Aquatic Geochemistry*, 12: 269– 298.
11. Hasan, S.H., and Srivastava, P. 2009. Batch and continuous biosorption of Cu<sup>2+</sup> by immobilized biomass of *Arthrobacter* sp. *Journal of Environmental Management*, 90: 3313–3321.
12. Jamali, H., and Shamohammdi, Z. 2010. Effect of concentration on efficiency and adsorption equilibrium time of lead from aqueous solution by rice husk adsorbent. *Journal of Environmental Science and Technology*, 12 (1): 164-173.

13. Jiang, Y., Pang, H., and Liao, B. 2009. Removal of copper(II) ions from aqueous solution by modified bagasse. *Journal of Hazardous Materials*, 164, 1-9.
14. Larous, S., Meniai, A.H., and Bencheikh, L.M. 2005. Experimental study of the removal of copper from aqueous solutions by adsorption using sawdust. *Desalination*, 185: 483-490.
15. Li, Q., Zhai, J., Zhang, W., Wang, M., and Zhou, J. 2007. Kinetic studies of adsorption of Pb (II), Cr (III) and Cu (II) from aqueous solution by sawdust and modified peanut husk. *Journal of Hazardous Materials*, 141(1): 163-167.
16. Mohsen-Nia, M., Montazeri, P., and Modarress, H. 2007. Removal of  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Ni}^{2+}$  from wastewater with a chelating agent and reverse osmosis processes. *Desalination*, 217: 276–281.
17. Mousavi, S.M., Niaei, A., Salari, D., Nakhostin-Panahi, P., and Samandari, M. 2013. Modeling and optimization of Mn/activate carbon nanocatalysts for NO reduction: comparison of RSM and ANN techniques. *Environmental Technology*, 34(11): 1377-84.
18. Myers, R.H., and Montgomery, D.C. 2002. *Response Surface Methodology: Process and Product Optimization using Designed Experiments*, 2nd ed., John Wiley and Sons, UK
19. Ogutveren, U.B., Koparal, S., and Ozel, E. 1997. Electrodialysis for the removal of copper ions from wastewater *Journal of Environmental Science and Health: A*, 32: 749–761.
20. Oyedeji, O.A., and Osinfade G.B. 2010. Removal of copper (II), iron (II) and lead (II) ions from mono-component simulated water effluent by adsorption on coconut husk. *African Journal of Environmental Science and Technology*, 4(6): 382-387.
21. Salari, D., Niaei, A., Amanpour, J., Mousavi, S.M., and Panahi, P. 2013. Optimization of Cu/Activate carbon catalyst in low temperature selective catalytic reduction of NO process using response surface methodology. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 48: 879–886.
22. Salazar-Rabago, J.J., and R., Leyva-Ramos. 2016. Novel biosorbent with high adsorption capacity prepared by chemical modification of white pine (*Pinus durangensis*) sawdust. Adsorption of Pb (II) from aqueous solutions. *Journal of Environmental Management*. 169: 303-312.
23. Shamohammadi, S. 2012. Study of Kinetics of Copper in Aqueous Solution by Sawdust Adsorbent. *Journal of Water and Wastewater (Ab va Fazelab)*, 23(2): 127-133. (In Persian)
24. Sheydaei, M., Aber, S., and Khataee, A.R. 2014. Degradation of amoxicillin in aqueous solution using nanolepidocrocite chips/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV: optimization and kinetics studies. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20(4): 1772–1778.



25. Taty-Costodes, V.C., Fauduet, H., Porte, C., and Delacroix, A. 2003. Removal of Cd (II) and Pb (II) ions, from aqueous solutions, by adsorption onto sawdust of Pinussylvestris. *Journal of Hazardous Materials*, 105(1): 121-142.
26. Titi, O.A., and Bello, O.S. 2015. An Overview of Low Cost Adsorbents for Copper (II) Ions Removal. *Journal of Biotechnology and Biomaterials*, 5(1): 1-13.
27. Townsend, T.G., Solo-Gabriele, H., Tolaymat, T., and Stook, K. 2003. Impact of chromated copper arsenate (CCA) in wood mulch. *Science of the total environment*, 309(1): 173-185.
28. Warner, J.E., and Solomon, K.R. 1990. Acidity as a factor in leaching of copper, chromium and arsenic from CCA-treated dimension lumber. *Environmental Toxicology and chemistry*, 9(11): 1331-1337.
29. Yu, B., Zhang, Y., Shukla, A., Shukla, S.S., and Dorris, K.L. 2000. The removal of heavy metal from aqueous solutions by sawdust adsorption—removal of copper. *Journal of Hazardous Materials*, 80(1): 33-42.
30. Yu, B., Zhang, Y., Shukla, A., Shukla, S.S., and Dorris, K.L. 2001. The removal of heavy metals from aqueous solutions by sawdust adsorption—removal of lead and comparison of its adsorption with copper. *Journal of hazardous materials*, 84(1): 83-94.



Gorgan University of Agricultural  
Sciences and Natural Resources

*J. of Wood & Forest Science and Technology*, Vol. 23 (3), 2016  
<http://jwfst.gau.ac.ir>

## **Modeling of Copper removal from aqueous solution by *Populus nigra* sawdust using central composite design**

**\*F. Asadzadeh<sup>1</sup> and M. Barin<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Assistant Prof., Dept. of Soil Science, Urmia University

Received: ; Accepted:

### **Abstract**

**Background and objectives:** The release of heavy metals into the environment, especially to the water resources is one of the main environmental concerns of the last few years. Copper is a common heavy metal in agricultural and industrial activities which significantly contributes to the pollution of surface and ground water resources. Since copper is a widely used material, its removal from aqueous solutions is a main challenge in water purification. Sawdust as a cost effective and locally available bioadsorbent, is a promising material for the removal of heavy metals especially copper from aqueous solutions. The aim of this study was to quantitative modeling of the effects of pH, copper concentration, sawdust dosage, and contact time on the copper removal from aqueous solutions.

**Materials and methods:** In this study, the sawdust of *Populus nigra* with grain size of 250-600  $\mu\text{m}$ , was used as a bioadsorbent for the removal of copper from synthetic aqueous solution. Sawdust sample was washed with distilled water and dried in the laboratory conditions. The sorption of copper on sawdust has been studied by using the batch technique. The central composite design was carried out with aqueous solution of copper containing various concentrations ranging from 1-25  $\text{mg l}^{-1}$ . The ranges of variation for the other variables including pH, sawdust dosage and contact time are 2-10, 5-25  $\text{g l}^{-1}$ , and 5-185 minutes, respectively. At the end of the each experiment, the equilibrium concentration of the copper was determined by atomic adsorption spectrometer and the removal percentage of the copper was calculated from the difference between the initial and equilibrium concentrations.

**Results:** The results of the central composite design model demonstrated the high efficiency ( $R^2= 0.907$  and  $\text{RMSE}=3.34\%$ ) of the predictive model for copper

---

\*Corresponding author: [f.asadzadeh@urmia.ac.ir](mailto:f.asadzadeh@urmia.ac.ir)

removal by sawdust. Pareto analysis of the central composite design model indicated that, among four variables, contact time, sawdust dosage, pH and initial copper concentration have the highest effects on the copper removal respectively. Increasing of the pH at the range of 2 to 7, leads to the increase of the copper removal. The copper removal was also increased at high contact times and sawdust dosages. There was a negative relationship between the initial copper concentration and the removal percentage of the copper.

**Conclusion:** It has been demonstrated that the *Populus nigra* sawdust can be considered as a suitable bio adsorbent of heavy metals. The efficiency of the copper removal by sawdust may reach up to the 94 percent especially at low initial concentrations of the copper. Adjusting pH of the solution at the range of 6 to 7 leads to the high efficiency of copper removal by sawdust. Considering the low cost and availability of sawdust, it can be recommended as a bio adsorbent for purification of water resources from copper pollution.

**Keywords:** Water pollution, Heavy metals, Bioadsorbent, Modeling

