

آنالیز توابع خطا در روش غیرخطی برآورد پارامترهای مدل‌های جذب سینتیکی و تعادلی

فرناز خرمی^۱، علی مهدوی مزده^{۲*}

۱. دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه مهندسی آب، دانشگاه بین‌المللی امام خمینی (ره)، قزوین

۲. استادیار، گروه مهندسی آب، دانشگاه بین‌المللی امام خمینی (ره)، قزوین

(تاریخ دریافت: ۱۳۹۵/۴/۱۸ - تاریخ بازنگری: ۱۳۹۵/۹/۱۱ - تاریخ تصویب: ۱۳۹۵/۹/۱۶)

چکیده

تعیین مدل حاکم در زمینه مدل‌سازی جذب سینتیک و تعادلی نیازمند روشی مطمئن برای برآورد پارامترها می‌باشد. در روش غیرخطی، پارامترها بر اساس سعی و خطا با هدف مینیمم کردن خطا برآورد می‌گردند. در این مطالعه اثر توابع خطای مختلف بر پارامترهای برآورد شده مدل‌های سینتیکی شبه مرتبه اول و دوم و مدل‌های تعادلی لانگمویر و فروندلیچ مورد بررسی قرار گرفت. بهترین تابع بر اساس ۲۳۹ سری داده سینتیکی و ۱۲۹ سری داده تعادلی مستخرج از ۱۰۰ مطالعه قبلی تعیین گردید. استفاده از توابع مختلف تغییرات زیادی در پارامترهای برآورد شده نشان داد، به گونه‌ای که بیشترین درصد تغییرات پارامترها به ۱۰۰٪ نیز می‌رسد. به کمک روش نرمال‌سازی خطا بر اساس داده‌های آزمایشگاهی بهترین توابع خطا به ترتیب Hybrd، Errsq و Mpsd با متوسط خطای نرمال ۳ و ۳/۴ و ۳/۶ می‌باشند. روش‌های Ef و Crm نیز با توجه به داده‌های آزمایشگاهی دارای بیشترین خطا می‌باشند.

واژه‌های کلیدی: مدل‌سازی جذب، خطای نرمال، درصد تغییرات، رگرسیون غیرخطی

مقدمه

امروزه آلودگی منابع آب یکی از مشکلات اساسی سراسر دنیا به شمار می‌رود. از انواع آلاینده‌ها می‌توان به فلزات سنگین، ترکیبات رادیواکتیو، ترکیبات آلی و غیرآلی اشاره کرد. حال آنکه یافتن راهی مقرون به صرفه برای تصفیه و جداسازی این مواد آلوده و فلزات سنگین از آب بسیار حائز اهمیت می‌باشد. در طی سالیان روش‌های مختلفی مانند تبادل یونی، اسمز معکوس، رسوب الکتروشیمیایی، تعویض یونی، فرآیندهای غشایی، تبخیر، استخراج با حلال و جذب برای حذف یون‌های فلزات سنگین از محلول‌های آبی استفاده شده‌اند (Ho, 2005). از آنجایی که این روش‌ها مقرون به صرفه نمی‌باشند و همچنین در غلظت‌های پایین راندمان بالایی ندارند، باید به دنبال راهی مقرون به صرفه برای حذف این فلزات سنگین بود. از میان این روش‌ها، در سال‌های اخیر روش جذب به دلیل اینکه روشی ساده، کم‌هزینه و مؤثر برای حذف یون‌های فلزات سنگین و آلودگی است، مورد توجه پژوهشگران آب و خاک قرار گرفته است. فرآیند جذب در حقیقت فرآیندی است که طی آن مواد محلول با جذب شدن به یک جاذب از فاز محلول خارج شده و وارد فاز جامد می‌شوند. از آنجایی که بعضی از انواع آلودگی‌ها به خصوص فلزات سنگین

تمایل زیادی به جذب شدن به ذرات خاک و رسوب را دارند، بنابراین پدیده جذب می‌تواند نقش مهمی در فرآیند انتقال و انتشار آلودگی در آب‌های سطحی و زیرزمینی نیز داشته باشد. بنابراین لازم است در مدل‌سازی انتقال و انتشار آلودگی نیز در نظر گرفته شود. حال مهمترین مسئله در مدل‌سازی انتقال و انتشار آلودگی و همچنین سیستم‌های تصفیه، یافتن معادله حاکم بر پدیده جذب در شرایط مختلف می‌باشد.

در زمینه پدیده جذب می‌توان دو نوع مدل‌سازی، جذب سینتیک و جذب تعادلی را معرفی نمود. در سینتیک به بررسی تغییرات زمانی جذب پرداخته می‌شود، حال آنکه در مدل‌سازی تعادلی حالت نهایی جذب پس از رسیدن به تعادل مورد بررسی قرار می‌گیرد. در زمینه جذب سینتیک و تعادلی مدل‌های متعددی معرفی و به کار برده شده‌اند (هو، لاگرگرن، دابینین-رادشکوچ، تمکین، لانگمویر، فروندلیچ، ردلیچ پترسون و...). پارامترهای موجود در این مدل‌ها به کمک داده‌های آزمایشگاهی و به یکی از روش‌های خطی یا غیرخطی برآورد خواهد شد که در این تحقیق روش غیرخطی مورد بررسی قرار خواهد گرفت (Mahdavi et al, 2010; Ho et al, 2005).

محققان در روش غیرخطی از توابع خطای مختلفی به عنوان تابع هدف استفاده نموده‌اند. برای مثال: (Ho, 2005; Cheung et al., 2001) در مطالعات خود تنها از تابع خطای مجموع مربعات خطا استفاده کرده‌اند. در حالی که محققانی از

* نویسنده مسئول: al.mahdavi@gmail.com

جذب سینتیک و تعادلی به روش غیرخطی، از (۲۳۹) سری داده‌های آزمایشگاهی سینتیک و (۱۲۹) سری داده‌های آزمایشگاهی تعادلی مربوط به جذب آلودگی توسط جاذب‌های مختلف، بدست آمده از نمودارهای تعداد ۱۰۰ مقاله مرتبط استفاده گردید. در قسمت مراجع مقالات مورد استفاده برای استخراج داده‌ها با خطوط مشخص شده‌اند. داده‌های مورد استفاده در این مقاله از منابع ستاره دار در قسمت منابع مورد استفاده استخراج شده است.

مدل‌های سینتیک و تعادلی مورد استفاده

تا کنون چندین مدل سینتیک برای توضیح فرآیند جذب سطحی معرفی و به کار برده شده است که معروف‌ترین آنها مدل سینتیک شبه مرتبه یک و دو می‌باشد. مدل شبه مرتبه اول در سال ۱۸۹۸ توسط Lagergerm پیشنهاد شد و به طور گسترده‌ای در چهار دهه اخیر برای توصیف فرآیند جذب سطحی مورد استفاده قرار گرفته است (Ho, 2004).

$$q = q_e(1 - q^{-k_1 t}) \quad (\text{رابطه ۱})$$

فرم‌های مختلفی از معادله شبه مرتبه دو تحت عناوین مختلفی مورد استفاده قرار گرفته‌اند، (Mahdavi et al, 2010) به صورت تئوری نشان دادند که در حقیقت همه معادلات از لحاظ ریاضی از یک معادله اصلی غیرخطی (شبه مرتبه دو) نشأت گرفته‌اند و در واقع فرم‌های مختلف خطی‌سازی این معادله می‌باشند، این معادله به فرم زیر می‌باشد.

$$q = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + q_e k_2 t} \quad (\text{رابطه ۲})$$

که در آن q_e ، مقدار ماده جذب شده در واحد جرم جاذب در زمان t ، k_1 و k_2 ثابت سرعت شبه مرتبه اول و دوم می‌باشند. همانند سینتیک روابط متفاوتی برای بررسی ایزوترم ارائه شده‌اند که معروف‌ترین آن‌ها لانگمویر و فروندلیچ می‌باشند (Ho et al. 2002). ایزوترم لانگمویر با رابطه زیر نشان داده می‌شود:

$$q_e = \frac{q_m K}{1 + K c_e} \quad (\text{رابطه ۳})$$

در این رابطه q_e (mg/g)، نشان‌دهنده میزان ماده جذب شده و c_e (mg/lit)، اشاره به غلظت محلول در حالت تعادل دارد. K و q_m ثابت‌های لانگمویر هستند که به ترتیب به سرعت جذب و ظرفیت جذب اشاره دارند. ایزوترم فروندلیچ بر اساس جذب تک لایه‌ای بر روی مکان‌های جذب ناهمگن و دارای انرژی نابرابر و غیر همسان بنا نهاده شده است و به شکل رابطه زیر می‌باشد.

$$q_e = k c_e^n \quad (\text{رابطه ۴})$$

جمله (Ho et al, 2001; Chen, 2013; Hana et al, 2009) از (Errsq^۱) از توابع خطای دیگری نظیر تابع مرکب از خطاهای جز به جز (Hybrd^۲)، خطای برگرفته از درصد انحرافات استاندارد (Mspd^۳)، متوسط خطای نسبی (ARE^۴)، استفاده کرده‌اند. این در صورتی است که هیچ‌گونه مقایسه‌ای بین توابع خطای به کار برده شده انجام ندادند. تا به حال مطالعات زیادی در زمینه توابع خطای حاکم و قابل اعتماد برای جذب صورت نگرفته است. مقایسه بین توابع مختلف خطا به کمک تعداد محدودی داده‌های آزمایشگاهی، نشان داد که تابع (Hybrd) بهترین نتیجه را در بردارد (Ho et al, 2002). مطالعات گذشته معمولاً به عنوان بخشی از یک مطالعه با هدف دیگر (معمولاً حذف آلاینده‌ها) انجام می‌شده است. در نتیجه معمولاً تعداد داده‌های آنها برای تعمیم و تصمیم‌گیری کلی محدود بوده است. با توجه به مطالب فوق در این تحقیق، از تعداد زیادی داده‌های به دست آمده از آزمایش‌های جذب تعادلی و سینتیک استفاده شد، همچنین توابع مختلف خطا برای هر دو روش سینتیک و تعادلی مورد بررسی قرار گرفت تا بتوان قابل اطمینان‌ترین تابع خطا را پیشنهاد نمود.

مواد و روش‌ها

در مطالعات سینتیک مقدار مشخصی از جاذب را در چند فلاسک با غلظت‌های مساوی از ماده آلاینده قرار داده و آن‌ها را روی شیکر قرار می‌دهند. سپس هر ظرف را در زمان مشخص باز کرده و با توجه به غلظت اولیه و نهایی آلاینده، داده‌های آزمایشگاهی میزان جذب نسبت به زمان بدست می‌آید. در مطالعات تعادلی مقدار مشخصی از جاذب را در چند فلاسک با غلظت‌های متفاوتی از ماده آلاینده قرار می‌دهند و به آن‌ها زمان کافی می‌دهند تا حداکثر جذب اتفاق بیفتد. در نهایت با توجه به غلظت اولیه و نهایی، تغییرات میزان جذب نهایی در مقابل غلظت نهایی محلول بدست می‌آید که به آن ایزوترم گفته می‌شود. از روی این نمودار می‌توان بر حسب غلظت محلول میزان جذب را تعیین نمود. در مطالعات سینتیک و تعادلی مدل‌های مختلف موجود به این داده‌های اندازه‌گیری شده برازش داده می‌شود و بهترین آنها به عنوان معادله حاکم انتخاب می‌گردد.

در این مطالعه به منظور بررسی اثر تابع خطا بر پارامترهای

1. Sum of the square errors
2. Composite fractional error function
3. Marquardt's Percent Standard Deviation
4. Average relative error

۶. راندمان مدل سازی (EF^۲):
(رابطه ۱۰)

$$EF = \frac{\sum_{i=1}^P (q_{e, meas} - q_{e, calc})_i^2}{\sum_{i=1}^P [(q_{e, meas})_i - q_{e, meas}]^2}$$

۷. ضریب جرم مانده (CRM^۲):
(رابطه ۱۱)

$$CRM = \frac{\sum_{i=1}^P (q_{e, meas})_i - \sum_{i=1}^P (q_{e, calc})_i}{\sum_{i=1}^P (q_{e, meas})_i}$$

به منظور مقایسه بین توابع مختلف خطا از روش خطای نرمال استفاده شد. در نتیجه هر تابع خطا که کمترین مقدار خطای نرمال را داشته باشد، روش بهتری خواهد بود. میزان خطای نرمال برای هر سری از داده‌ها به صورت زیر محاسبه می‌شود (Ho et al, 2002).

۱. یک مدل غیرخطی انتخاب شده و سپس با کمک روش آزمون و خطا و حداقل شدن تابع خطا پارامترهای مدل تعیین شود.

۲. یک تابع خطا به عنوان تابع مبنا انتخاب شد و پس از تعیین پارامترها به کمک آن، به کمک مقادیر مربوط به پارامتر-های بدست آمده، مقادیر مربوط به سایر توابع خطا بدست آورده شود. (اعداد موجود در هر ستون برای توابع خطا در جدول ۱).

۳. پس از انجام عملیات برای کلیه توابع خطا مقادیر مربوط به هر یک از توابع خطا در هر سطر جدول (۱)، بزرگترین مقدار موجود در هر سطر تقسیم شود.

۴. اعداد بدست آمده در هر خانه برای هر ستون جدول (۱) با هم جمع شوند.

2. Modeling Efficiency
3. Coefficient of residual mass

که در آن k و n ثابت‌های فروندلیچ هستند، به ترتیب مربوط به ظرفیت و شدت جذب جاذب می‌باشند.

نحوه برآورد پارامترها به روش غیرخطی

در این مطالعه پارامترهای معادله (۱) (K_۱ و q_e)، معادله (۲) (k_۲ و q_e)، معادله (۳) (K و q_m)، معادله (۴) (k و n) برای هر سری از داده‌ها به کمک آزمون و خطای ابزار solver نرم افزار اکسل برآورد گردید. تابع هدف در ابزار solver مینیمم شدن خطای میزان جذب برآورد شده و اندازه‌گیری شده بود. به منظور بررسی اثر نوع تابع خطا بر میزان پارامتر برآورد شده این کار برای توابع خطای مختلف تکرار گردید. در این تحقیق هفت نوع تابع خطا به شرح زیر مورد استفاده قرار گرفت (Esmailian et al 2015 al 2002):

۱. مجموع مربعات خطا (ERRSQ):

$$ERRSQ = \sum_{i=1}^P (q_{e, meas} - q_{e, calc})_i^2 \quad (\text{رابطه ۵})$$

۲. تابع مرکب از خطاهای جز به جز (HYBRD):

$$HYBRD = \sum_{i=1}^P \left[\frac{(q_{e, meas} - q_{e, calc})_i^2}{q_{e, meas}} \right] \quad (\text{رابطه ۶})$$

۳. خطای برگرفته از درصد انحرافات استاندارد (MPSD):

$$MPSD = \sum_{i=1}^P \left[\frac{q_{e, meas} - q_{e, calc}}{q_{e, meas}} \right]^2 \quad (\text{رابطه ۷})$$

۴. متوسط خطای نسبی (ARE):

$$ARE = \sum_{i=1}^P \left| \frac{q_{e, meas} - q_{e, calc}}{q_{e, meas}} \right| \quad (\text{رابطه ۸})$$

۵. مجموع خطاهای مطلق (EABS^۱):

$$EABS = \sum_{i=1}^P |q_{e, meas} - q_{e, calc}| \quad (\text{رابطه ۹})$$

1. Sum of absolute errors

جدول ۱. شیوه محاسبه خطای نرمال برای یک سری از داده‌های مربوط به مدل شبه مرتبه دوم

شبه مرتبه دوم	Errsq	Hybrd	Mpsd	Are	Eabs	Ef	Crm
k	۰/۱۱۸	۰/۱۰۸	۰/۰۹۹	۰/۰۸۵	۰/۱۸۶	۰/۱۳۸	۰/۱۸۶
q _e	۱/۷۶۹	۱/۷۶۶	۰/۷۸۳	۱/۷۷۱	۱/۷۱۶	۱/۷۵۹	۱/۷۰۱
Errsq	۰/۱۱۷	۰/۱۱۹	۰/۱۲۵	۰/۱۶۶	۰/۱۴۵	۰/۱۲۳	۰/۱۴۳
Hybrd	۰/۰۷۸	۰/۰۷۷	۰/۰۷۸	۰/۱۰۰	۰/۱۱۰	۰/۰۸۸	۰/۱۰۶
Mpsd	۰/۰۵۴	۰/۰۵۱	۰/۰۵۰	۰/۰۶۰	۰/۰۵۷	۰/۰۶۶	۰/۰۸۱
Are	۰/۵۱۲	۰/۵۰۵	۰/۵۰۰	۰/۴۶۷	۰/۶۱۵	۰/۵۴۳	۰/۶۱۵
Eabs	۰/۰۳۳	۰/۰۵۷	۰/۰۴۲	۰/۰۲۵	۰/۰۰۹	۰/۰۲۷	۰/۰۲۵
Ef	۹/۱۳۹	۹/۱۴۸	۹/۱۶۰	۹/۲۱۹	۹/۱۴۵	۹/۳۳۴	۹/۱۵۰
Crm	۰/۰۰۰۴	۰/۰۰۵	۰/۰۱۱	۰/۰۳۷	۰/۰۱۰	۰/۰۱۰	۰/۰۰۰۱
مجموع خطاهای نرمال	۴/۴۸۲	۴/۹۹۱	۴/۸۸۴	۷/۶۷۶	۱۰/۹۳۶	۱۱/۶۲۴	۷/۲۵۰

نتایج و بحث

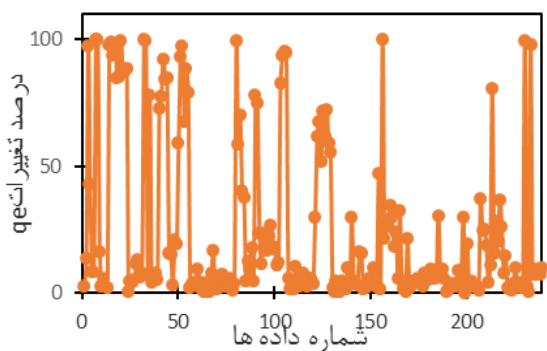
بررسی اثر توابع مختلف بر پارامترهای برآورد شده در معادلات سینتیک و تعادلی

همان‌طور که ذکر شد در مطالعات مربوط به جذب برای برآورد پارامترها به روش غیرخطی از توابع خطای مختلفی به‌عنوان تابع هدف می‌توان استفاده نمود. در این قسمت اثر استفاده از توابع مختلف خطا بر مقادیر برآوردشده پارامترها مورد بررسی قرار خواهد گرفت. بدین منظور درصد تغییرات پارامترهای برآورد شده توسط توابع مختلف خطا برای هر یک از مدل‌های سینتیکی و تعادلی محاسبه و مورد بررسی قرار گرفت. شکل‌های (۱ و ۲) درصد تغییرات k_1 ، k_2 و q_e را در اثر برآورد شدن توسط توابع خطای مختلف برای ۲۳۹ سری داده سینتیکی نشان می‌دهد. شکل (۱) مربوط به مدل شبه مرتبه ۲ و شکل (۲) مربوط به مدل شبه مرتبه یک می‌باشد.

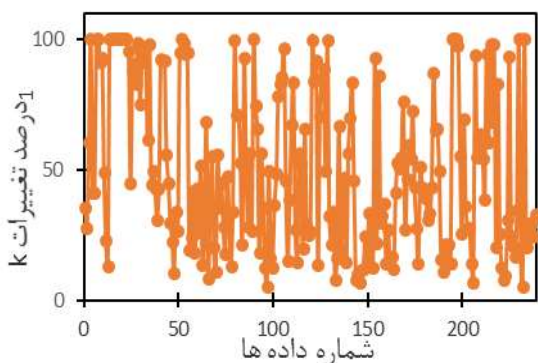
می‌باشد. مینیمم، متوسط و ماکزیمم درصد تغییرات پارامتر q_e در مدل شبه مرتبه دو با توجه به شکل (۱-ب) به ترتیب ۰/۳، ۲۴/۸ و ۱۰۰ درصد می‌باشد؛ بنابراین استفاده از توابع مختلف خطا تأثیر زیادی بر نتیجه برآورد پارامترها در مدل سینتیک شبه مرتبه دو خواهد گذاشت.

در مورد سینتیک شبه مرتبه یک نیز که نتایج آن در شکل‌های (۲. الف و ب) نشان داده شده است درصد تغییرات مشابه شبه مرتبه دو است. به‌طوری که مینیمم، متوسط و ماکزیمم برای k_1 به ترتیب ۵/۱، ۵۰/۲ و ۱۰۰ درصد می‌باشد. به همین ترتیب درصد تغییرات q_e با متوسط ۲۴/۵ بین ۰/۳ تا ۱۰۰ درصد تغییر می‌کند. این تغییرات نیز نشان‌دهنده اثر زیاد توابع خطا بر پارامترهای برآورد شده می‌باشد.

در مورد معادلات تعادلی توجه به معادله لانگمویر و فروندلیچ (معادله‌های ۳ و ۴) نشان می‌دهد که برای معادله لانگمویر بایستی پارامترهای K و q_m و برای معادله فروندلیچ بایستی پارامترهای k و n تعیین گردد. در این بخش نیز اثر استفاده از توابع مختلف خطا در برآورد K ، q_m ، k و n به صورت درصد تغییرات آنها، برای ۱۲۹ سری داده تعادلی محاسبه و در شکل‌های (۳ و ۴) نشان داده شده است.

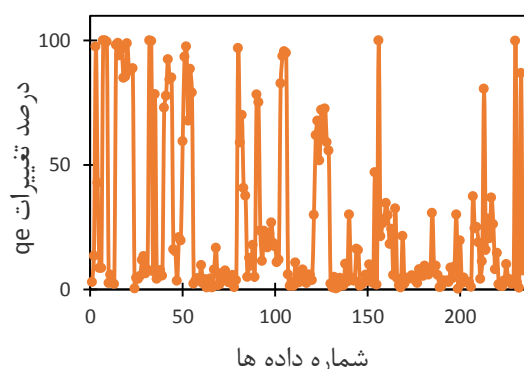


(الف)

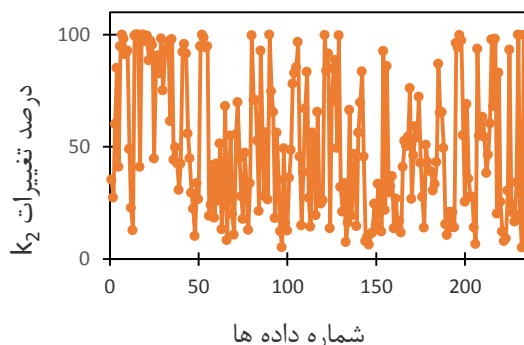


(ب)

شکل ۱. الف. درصد تغییرات پارامتر k_1 ، مدل سینتیک شبه مرتبه اول. ب. درصد تغییرات پارامتر q_e ، مدل سینتیک شبه مرتبه اول



(الف)



(ب)

شکل ۱. الف. درصد تغییرات پارامتر k_2 ، مدل سینتیک شبه مرتبه دوم. ب. درصد تغییرات پارامتر q_e ، مدل سینتیک شبه مرتبه دوم

با توجه به شکل (۱-الف) متوسط درصد تغییرات پارامتر k_2 برای مدل سینتیک شبه مرتبه دوم برای ۲۳۹ سری داده ۵۰ درصد می‌باشد. مینیمم آن ۵ و ماکزیمم آن ۱۰۰ درصد

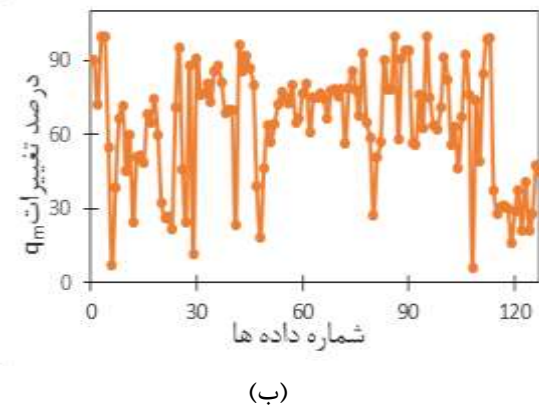
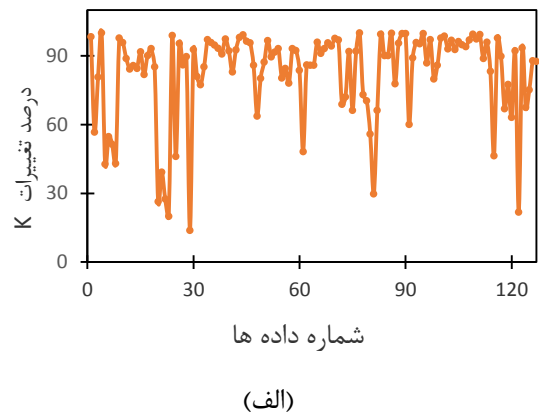
با توجه به شکل (۳. الف) کمترین درصد تغییرات در K مدل لانگمویر در اثر استفاده از توابع مختلف خطا $۱۳/۸$ درصد می‌باشد. متوسط و ماکزیمم آن نیز به ترتیب $۸۲/۷$ و ۱۰۰ درصد می‌باشد. به همین ترتیب با توجه به شکل (۳. ب) مینیمم، متوسط و ماکزیمم درصد تغییرات برای q_m در مدل لانگمویر به ترتیب $۶۳/۳$ ، $۶۳/۶$ و $۹۹/۸$ درصد می‌باشد.

k مدل فروندلیچ نیز با توجه به شکل (۴. الف) دارای درصد تغییرات متوسط $۶۴/۲$ می‌باشد که مینیمم و ماکزیمم درصد تغییرات آن بین $۷/۸$ تا $۹۹/۵$ درصد می‌باشد. به همین ترتیب مینیمم، متوسط و ماکزیمم n با توجه به شکل (۴. ب) ۲ ، $۴۹/۴$ و ۱۰۰ درصد می‌باشد. بنابراین مشاهده می‌شود که استفاده از توابع مختلف خطا می‌تواند باعث تفاوت زیادی در برآورد پارامترها شود. لذا در قسمت بعد به کمک روش نرمال‌سازی خطا به انتخاب بهترین نوع تابع خطا پرداخته خواهد شد.

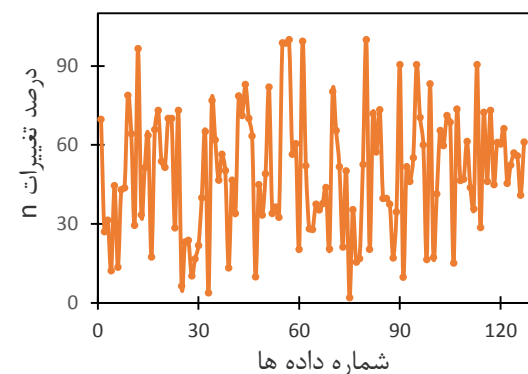
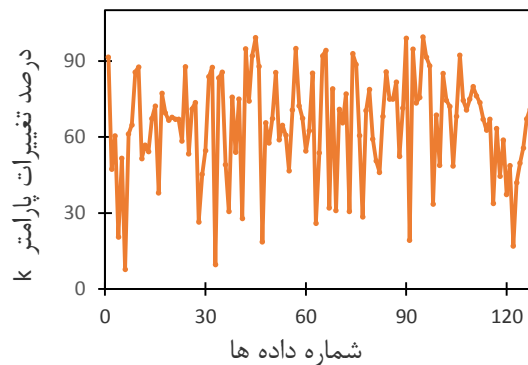
یافتن بهترین تابع خطا در معادلات سینتیک

در این مطالعه مبنای مقایسه بین توابع خطای به‌کاررفته، استفاده از روش خطای نرمال می‌باشد. در قسمت سینتیکی برای ۲۳۹ سری داده سینتیکی خطای نرمال برای هر یک از توابع خطا محاسبه شد و نتیجه آن در شکل (۵) برای سینتیک شبه مرتبه دوم و در شکل (۶) برای سینتیک شبه مرتبه اول آورده شده است. تابعی که همواره خطای نرمال شده کمتری داشته باشد، تابع خطای مناسب در نظر گرفته خواهد شد. همان‌طور که در شکل (۵) دیده می‌شود میزان خطای نرمال محاسبه‌شده برای تابع (Errsq) تقریباً در تمامی موارد کمتر از توابع خطای دیگر بوده ولی در تعداد اندکی از نقاط این تابع دارای خطایی نزدیک به خطای نرمال تابع (Hybrd) بوده است. برای مقایسه دقیق‌تر این توابع و برداشت نتیجه بهتر، به محاسبه مقادیر مربوط به کمترین و بیشترین و میانگین خطای نرمال پرداخته شد و در جدول (۳) آورده شد. مطابق جدول مشاهده می‌شود که تابع (Errsq) با میانگین خطای $۳/۸$ از بقیه توابع، میانگین خطای کمتری دارد. پس از آن تابع (Hybrd) و Mpsd با میانگین به ترتیب $۴/۳$ و $۴/۵$ و ماکزیمم حدود ۱۴ در رده بعدی می‌باشند.

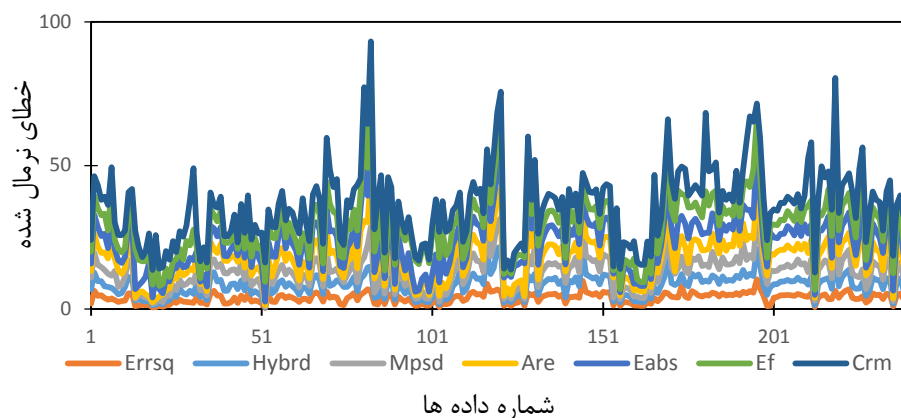
شکل (۶) و جدول (۴) نتایج مشابهی را برای سینتیک شبه مرتبه یک نشان می‌دهد. بدین صورت که تابع Errsq با میانگین $۲/۱$ بهترین و پس از آن تابع Hybrd و Mpsd با میانگین خطای نرمال شده به ترتیب $۲/۶$ و $۲/۹$ رتبه دوم را دارند.



شکل ۳. الف. درصد تغییرات پارامتر K ، مدل تعادلی لانگمویر ب. درصد تغییرات پارامتر q_m ، مدل تعادلی لانگمویر



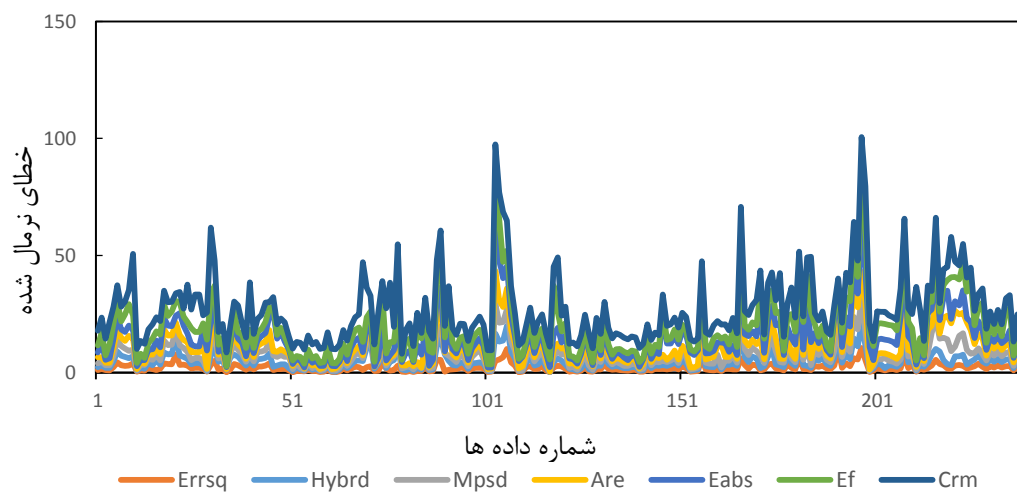
شکل ۴. الف. درصد تغییرات پارامتر k ، مدل تعادلی فروندلیچ. ب. درصد تغییرات پارامتر n ، مدل تعادلی فروندلیچ



شکل ۵. مقایسه توابع خطا برای مدل سینتیک شبه مرتبه دوم

جدول ۳. مقادیر میانگین و حداکثر و حداقل مربوط به هر کدام از توابع خطای مدل سینتیک شبه مرتبه دوم

شبه مرتبه دوم	Errsq	Hybrd	Mpsd	Are	Eabs	EF	Crn
ماکزیمم	۹/۸۵۰	۱۴/۴۸۶	۱۳/۸۸۸	۱۹/۲۴۸	۱۷/۲۹۴	۱۶/۷۶۵	۱۷/۳۹۶
میانگین	۳/۸۲۸	۴/۳۲۷	۴/۵۵۵	۵/۰۶۹	۵/۳۵۸	۶/۰۱۰	۶/۴۱۳
مینیمم	۰/۳۱۶	۰/۳۱۹	۰/۳۲۱	۰/۳۱۸	۰/۴۵۷	۱/۱۰۹	۱/۱۹۰



شکل ۶- مقایسه توابع خطا برای مدل سینتیک شبه مرتبه اول

جدول ۴. مقادیر میانگین و حداکثر و حداقل مربوط به هر کدام از توابع خطای مدل سینتیک شبه مرتبه اول

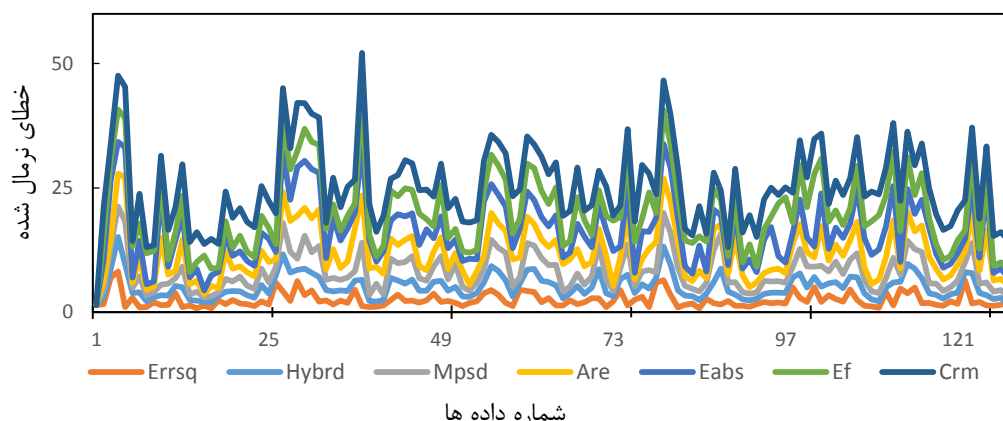
شبه مرتبه اول	Errsq	Hybrd	Mpsd	Are	Eabs	EF	Crn
ماکزیمم	۱۰/۵۸۶	۱۱/۶۴۷	۱۳/۲۲۰	۱۷/۲۷۴	۱۹/۶۱۳	۲۰/۹۸۵	۲۶/۲۳۹
میانگین	۲/۱۴۷	۲/۶۱۸	۲/۸۷۸	۳/۲۹۳	۴/۰۷۲	۴/۷۷۹	۶/۶۵۳
مینیمم	۰/۰۷۵	۰/۱۰۰	۰/۱۰۵	۰/۰۹۶	۰/۲۵۲	۰/۳۰۳	۱/۷۸۵

یک از توابع در جداول (۵) و (۶) به ترتیب برای لانگمویر و فروندلیچ نشان داده شده است. دقت در شکل‌های (۷) و (۸) نشان می‌دهد که در مدل‌های تعادلی نیز همواره تابع Errsq است که دارای خطای نرمال کمتری نسبت به سایر توابع

یافتن بهترین تابع خطا در معادلات بخش تعادلی در مورد بخش تعادلی نیز همانند بخش سینتیکی، خطای نرمال برای هر یک از توابع خطا محاسبه شد و نتایج آن در شکل‌های (۷) و (۸) برای معادلات لانگمویر و فروندلیچ نشان داده شده است. همچنین مقادیر مینیمم، متوسط و ماکزیمم خطا برای هر

تابع Hybrd تابع حاکم می‌باشد. دلیل این مسئله را به این صورت می‌توان توضیح داد که هو و همکاران در مقاله خود تنها هشت سری داده آزمایشی مربوط به یک آزمایش با شرایط خاص را مورد بررسی قرار داده بود اما در تحقیق حاضر در مطالعه سینتیکی ۲۳۹ و در مطالعه تعادلی ۱۲۹ سری داده بررسی گردید. همان‌طور که مشاهده شد در تعداد اندکی از سری‌ها روش Hybrd نتایج بهتری داشت که سری مورد استفاده در آزمایش (Ho et al. 2002) در بین همین نقاط اندک بوده است.

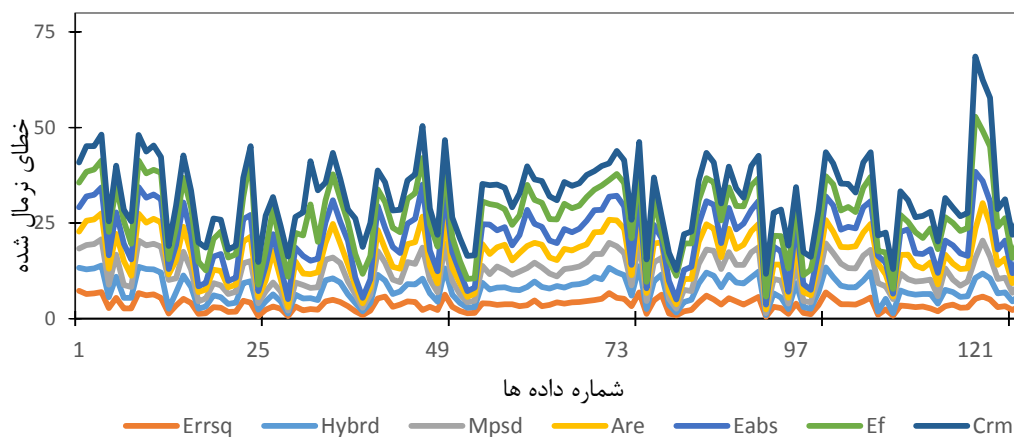
خطاست. با توجه به جدول (۵) در مدل لانگمویر به ترتیب توابع خطای Errsq, Hybrd و Mpsd با میانگین خطاهای نرمال ۲/۵، ۲/۸ و ۳ بهترین توابع خطا می‌باشند. با توجه به جدول (۶) برای مدل فروندلیچ نیز همین توابع خطا به ترتیب با میانگین خطای نرمال ۴، ۳/۶ و ۴/۳ بهترین توابع خطا می‌باشند. در نتیجه چه در مدل‌های سینتیکی و چه در مدل‌های تعادلی بهترین توابع خطا به ترتیب Errsq, Hybrd و Mpsd می‌باشد. این نتیجه در حالی است که (Ho et al. 2002) در مطالعه خود بر روی مدل‌های تعادلی به این نتیجه رسید که



شکل ۷. مقایسه توابع خطا برای مدل تعادلی لانگمویر

جدول ۵. مقادیر میانگین و ماکزیمم و مینیمم مربوط به هر کدام از توابع خطای مدل تعادلی لانگمویر

لانگمویر	Errsq	Hybrd	Mpsd	Are	Eabs	EF	Crm
ماکزیمم	۸/۱۷۲	۸/۶۲۳	۸/۶۶۴	۱۰/۵۱۷	۱۱/۷۵۴	۱۴/۶۳۵	۱۰/۸۳۲
میانگین	۲/۴۶۲	۲/۷۵۸	۳/۰۰۷	۳/۸۰۴	۴/۳۲۰	۴/۰۴۵	۵/۱۹۵
مینیمم	۰/۷۶۱	۰/۷۶۳	۰/۷۶۴	۰/۷۶۵	۰/۷۶۵	۰/۸۱۲	۱/۰۲۵



شکل ۸. مقایسه توابع خطا برای مدل تعادلی فروندلیچ

جدول ۶. مقادیر میانگین و ماکزیمم مربوط به هر کدام از توابع خطای مدل تعادلی فروندلیچ

فروندلیچ	Errsq	Hybrd	Mpsd	Are	Eabs	EF	Crm
ماکزیمم	۷/۲۲۶	۸/۲۱۵	۸/۶۷۷	۹/۷۸۴	۱۵/۰۹۷	۱۵/۱۹۰	۱۵/۷۶۶
میانگین	۳/۶۰۴	۴/۰۱۵	۴/۲۹۹	۴/۵۰۱	۴/۵۲۳	۵/۷۱۸	۵/۴۸۹
مینیمم	۰/۴۶۷	۰/۴۳۸	۰/۵۱۶	۰/۶۹۷	۰/۶۹۸	۱/۲۵۳	۱/۴۹۰

نتیجه‌گیری

در این مطالعه به کمک ۲۳۹ سری داده سینتیک و ۱۲۹ سری داده تعادلی که از ۱۰۰ مقاله به دست آمده بود، اثر توابع خطای مختلف بر روی برآورد پارامترها در روش غیرخطی مورد بررسی قرار گرفت. در این مورد از هفت تابع مختلف خطا استفاده گردید و برای انتخاب تابع خطای قابل اطمینان از مجموع خطا-های نرمال استفاده شد. برای این کار مجموع خطای نرمال برای تمامی توابع خطا بدست آمد. نتایج نشان دادند که:

در هر چهار مدل مورد بررسی (سینتیک شبه مرتبه یک و دو، مدل‌های تعادلی لانگمویر و فروندلیچ) استفاده از توابع خطا مختلف می‌تواند تا صد در صد تفاوت در برآورد هر یک از پارامترها ایجاد کند.

در سینتیک شبه مرتبه یک متوسط تغییرات در برآورد k_1 و q_e به ترتیب ۵۰/۲ و ۲۴/۵ درصد می‌باشد و در سینتیک

شبه مرتبه دو متوسط درصد تغییرات برای k_2 و q_e به ترتیب ۵۰ و ۲۴/۸ درصد می‌باشد.

در مدل لانگمویر استفاده از توابع خطای مختلف به‌طور متوسط موجب می‌شود K و q_m با ۸۲/۷ و ۶۳/۶ درصد تغییرات برآورد گردد. همچنین k و n در مدل فروندلیچ نیز به‌طور متوسط ۶۴/۲ و ۴۹/۴ درصد تغییرات خواهند داشت.

استفاده از روش خطای نرمال شده نشان داد که همواره به ترتیب توابع خطای Errsq، Hybrd، Mpsd و بهترین توابع خطا می‌باشند.

با توجه به نتایج ضعیف توابع Ef و Crm، استفاده از آن‌ها توصیه نمی‌گردد.

مقادیر خطای نرمال شده Erssq برای سینتیک شبه مرتبه یک، دو، لانگمویر و فروندلیچ به ترتیب ۲/۲، ۳/۸، ۲/۵ و ۳/۶ می‌باشد.

REFERENCES

- * Abd Ed-Latif, MM. Elkady, M.F. (2010) Equilibrium isotherms for harmful ions sorption using nano zirconium vanadate ion exchanger, *Desalination*, 255 (1–3) 21–43.
- * Abdul Mujeeb, V. Alikutty, M. Muraleedharan, P. Synthesis, K. (2014) characterization and vanadium (V) sorption studies on some chitosan derivatives, *Journal of Water Process Engineering* (4), 143–148.
- * Alistair, B. Boxall, A. Blackwell, P. Cavallo, R. Kay, P. Tolls, J. (2002) The sorption and transport of a sulphamide antibiotic in soil systems, *Toxicology Letters* 131(1–2) 19–28.
- * Alkan, M. Demirbas, O. z, Celikapa, S. Dogan, M. (2004) Sorption of acid red 57 from aqueous solution onto sepiolite, *Journal of Hazardous Materials* (116), 135–145.
- * Arvind, K. Prasad, B. Mishra, I.M. (2014) Adsorption of acrylonitrile from aqueous solution using bagasse fly ash, *Journal of Water Process Engineering* (2), 129–133.
- * Benaïssa, H. (2010) Influence of ionic strength on methylene blue removal by sorption from synthetic aqueous solution using almond peel as a sorbent Material *bnaiissa.jtusc*. (4), 40–47.
- * Bhatt, R. R., & Shah, B. A. (2015). Sorption studies of heavy metal ions by salicylic acid–formaldehyde–catechol terpolymeric resin: Isotherm, kinetic and thermodynamics. *Arabian Journal of Chemistry*, 8(3), 414–426.
- * Cataldo, S. Gianguzza, A. Pettignano, A. (2014) Sorption of Pd (II) ion by calcium alginate gel beads at different chloride concentrations and pH. A kinetic and equilibrium study, *Arabian Journal of Chemistry*.
- Chen, Ch. (2013) Evaluation of Equilibrium Sorption Isotherm Equations, *Chemical Engineering Journal*, (7), 24–44.
- Cheung, C.W. Porter, J. F and Mckay, G. (2001). Sorption kinetic analysis for the removal of cadmium ions from effluents using bone, *Wat. Res.*, 35(3), 605–612.
- * Chip, A and Lena, Ma. (2002). Concentration, pH, and Surface Charge Effects on Cadmium and Lead Sorption in Three Tropical Soils, *Published in J. Environ. Qual.* (31), 581–589.
- * Chowdhury, Sh. Saha, P D. (2011). Biosorption kinetics, thermodynamics and isosteric heat of sorption of Cu(II) onto Tamarindus indica seed powder, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* (88) 697–705.
- * Dada, A.O. Olalekan, A.P. Olatunya, A.M. DADA, O. (2012) Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin–Radushkevich Isotherms Studies of Equilibrium Sorption of Zn²⁺ Unto Phosphoric Acid Modified Rice Husk, 38–45.
- * Degs, AL. KHraisheh, Y. M. A. M and Tutunji, M F. (2001) Sorption of lead ions on diatomite and

- manganese oxides modified diatomite, *Water Research*, 35 (15) 3724-3728
- * Degs, A.L. Yahya, S. El-Barghouthia, M. Majeda Khraisheh, I. Walkerc, A. Gavin, M. (2006). Sorption of Zn(II), Pb(II), and Co(II) using natural sorbents: Equilibrium and kinetic studies, *Water Research* (40), 2645 – 2658.
- * Deliyanni, E.A. Bakoyannakis, D.N. Zouboulis, A.I. Matis, K.A. (2003) Sorption of As(V) ions by akagan_eite-type nanocrystals, *Chemosphere* (50), 155–163.
- * Escudero, C., Fiol, N., Villaescusa, I., & Bollinger, J. C. (2013). Effect of chromium speciation on its sorption mechanism onto grape stalks entrapped into alginate beads. *Arabian Journal of Chemistry*, published online.
- * Esmailian, A. Mahdavi Mazdeh, A. Ghaforian, H. & Liaghat, A. M. (2015) A novel nanopore biopolymer multi adsorbent for simultaneous removal of anionic and cationic mixtures, *Desalination and Water Treatment*, 53 (8), 2235–2248.
- * Fan, Q.H. Tan, X.L. Wang, X.K. Montavon, G. (2006). Sorption of Eu(III) on Attapulgitite Studied by Batch, XPS and EXAFS Techniques. *Applied Radiation and Isotopes* 67(9) 1600-1608.
- * Feng, N.F.Z. (2013) Untreated Chinese ephedra residue as biosorbents for the removal of Pb²⁺ ions from aqueous solutions, *Procedia Environmental Sciences* (18), 794 – 799.
- * Foo, K.Y. Hameed, B.H. (2010) Insights into the modeling of adsorption isotherm systems, *Chemical Engineering Journal* (156), 2–10.
- * Fytianos, K. Voudrias, E. Kokkalis, E. (2000). Sorption-desorption behavior of 2,4-dichlorophenol by marine sediments, *Chemosphere* 40(1) 3-6.
- * Gürses, A. Karaca, S. Doğar, Ç. Bayrak, R. Açıkyıldız, M. and Yalçın, M. (2004). Determination of adsorptive properties of clay/water system: methylene blue sorption, *Journal of Colloid and Interface Science*, (269), 310–314.
- Hana, R. Zhang, J. Yuanfeng Wang, P. Zhao, Zh. Tanga, M. (2009). Study of equilibrium, kinetic and thermodynamic parameters about methylene blue adsorption onto natural zeolite, *Chemical Engineering Journal*, (145), 496–504.
- * Hanna, R. uomikoski, S. Teija Kangas, U. Kuokkanen, T. (2014). Chemically activated carbon residue from biomass gasification as a sorbent for iron(II), copper(II) and nickel(II) ions, *Journal of Water Process Engineering* (4), 12–24.
- * Ho, Y.S. (2004) Selection of optimum sorption isotherm, Letters to the Editor, *Carbon*, 42, 2113–2130.
- * Ho, Y. S. (2006). Isotherms for the sorption of lead onto peat: comparison of linear and non-linear methods. *Polish Journal of Environmental Studies*, 15(1), 81-86.
- * Ho, Y. S., & Chiang, C. C. (2001). Sorption studies of acid dye by mixed sorbents. *Adsorption*, 7(2), 139-147.
- * Ho, Y. S., & McKay, G. (1998). A comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents. *Process Safety and Environmental Protection*, 76(4), 332-340.
- * Ho, Y. S., & McKay, G. (1998). A two-stage batch sorption optimized design for dye removal to minimize contact time. *Process Safety and Environmental Protection*, 76(4), 313-318.
- * Ho, Y. S., & McKay, G. (1999). Pseudo-second order model for sorption processes. *Process biochemistry*, 34(5), 451-465.
- * Ho, Y. S. and McKay, G. (1999). The sorption of lead (II) ions on peat, *Wat. Res.*, 33(2), 578-584.
- Ho, Y.S and McKay, G. (2001) Removal of lead (II) from effluents by sorption on peat using second-order kinetics, *Separation science and techlogy*, 36 (2) 241–261.
- * Ho, Y.S. and McKay, G. (2002) Application of Kinetic Models to the Sorption of Copper(II) on to Peat, *Adsorption Science & Technology* (20) No. 8.
- * Ho, Y.S. McKay, G. (2003) Sorption of dyes and copper ions onto biosorbents, *Process Biochemistry*, (38), 1047-1061.
- * Ho, Y. S., McKay, G., Wase, D. A. J., & Forster, C. F. (2000). Study of the sorption of divalent metal ions on to peat. *Adsorption Science & Technology*, 18(7), 639-650.
- Ho, Y. S., Chiang, C. C., & Hsu, Y. C. (2001). Sorption kinetics for dye removal from aqueous solution using activated clay. *Separation Science and Technology*, 36(11), 2473-2488.
- * Ho, Y.S, Chiu, W.Ta. Wang, Ch. Ch. (2005). Regression analysis for the sorption isotherms of basic dyes on sugarcane dust, *Bioresource Technology*, 96 (11), 1285-1291.
- * Ho, Y.S. Huang, C. T. Huang, H. W. (2002) Equilibrium sorption isotherm for metal ions on tree fern, *Process Biochemistry* (37), 1421_1430.
- * Ho, Y.S. Porter, J.F and McKay, G. (2002). Equilibrium isotherm studies for the sorption of divalent metal ions onto peat : copper, nickel and lead single component systems, *Water, Air, and Soil Pollution*, (141), 1–33.
- Ho, Y. S., and Ofomaja, A. E. (2005). Kinetics and thermodynamics of lead ion sorption on palm kernel fibre from aqueous solution. *Process biochemistry*, 40(11), 3455-3461.
- Ho, Y.S. Ta Chiub, Wen. Hsub, C. S. Huang, C. T. (2004) Sorption of lead ions from aqueous solution using tree fern as a sorbent, *Hydrometallurgy* (73), 55–61.
- * Ho, Y.S. Wang, C. C. (2004) Pseudo-isotherms for the sorption of cadmium ion onto tree fern, *Process Biochemistry* (39), 759–763.
- * Jansson, ch. Gubal, M. Rossy, E. Delanche, J.B. and Leclaire, P. (1996) Vanadium(IV) Sorption by chitosan: kinetic and equilibrium, *Wat. Res.* 30 (2) 465-475.
- * Javadian, H., Ghorbani, F., Tayebi, H. A., & Asl, S. H. (2015). Study of the adsorption of Cd (II) from

- aqueous solution using zeolite-based geopolymer, synthesized from coal fly ash; kinetic, isotherm and thermodynamic studies. *Arabian Journal of Chemistry*, 8(6), 837-849.
- * Javier, G. Mar'ia, M. Joan de, P. Miquel, R. Lara, D. (2007) Arsenic sorption onto natural hematite, magnetite, and goethite, *Journal of Hazardous Materials* 141, 575-580.
- * Jiangxi, Xu. Junfeng, Niu. Zhang, S. (2013) Sorption of perfluorooctane sulfonate (PFOS) on electrospun fiber membranes, *Procedia Environmental Sciences* (18), 472 - 477.
- * Khamsa Guechi, El. Hamdaoui, O. (2016) Sorption of malachite green from aqueous solution by potato peel: Kinetics and equilibrium modeling using non-linear analysis method, *Arabian Journal of Chemistry*, 9(1), 416-424.
- * Kumar, M. Tamilarasan, R. (2013) Kinetics, equilibrium data and modeling studies for the sorption of chromium by Prosopis juliflora bark carbon, *Arabian Journal of Chemistry*, published online.
- Lagergerm, S. Sven, k. (1898), Comment on "Removal of copper from aqueous solution by aminated and protonated mesoporous aluminas, *Journal of Colloid and Interface Science* (276), 255-258.
- Mahdavi Mazdeh, A. Omid, M.H and Kashefipour, M. (2010). Theoretical and experimental study of linearization methods for second order kinetic equation, *Journal of Soil and Water Research*, 41(2), 265-272. (In Farsi).
- * Mahdavi, A. Esmailian, A. Mokhtari. M. (2009) Comparison of different methods for estimating the parameters of linear and nonlinear absorption equilibrium, *Ninth international seminar on river engineering*. (In Farsi)
- * Moradi, M., Soltanian, M., Pirsahab, M., Sharafi, K., Soltanian, S., & Mozafari, A. (2014). The Efficiency Study of Pumice Powder to Lead Removal from the Aquatic Environment: Isotherms and Kinetics of the Reaction. *Journal of Mazandaran University of Medical Sciences (JMUMS)*, 1(23), 65-75 (In Farsi).
- * Nadeem, M. Mahmood, A. Shahid, S.A. Shah, S.S. Khalid, A.M. and McKay, G. (2006) Sorption of lead from aqueous solution by chemically modified carbon adsorbents *Journal of Hazardous Materials* 138(3) 604-613
- * Nagy, B. Maicaneanu, A. Indolean, C. Manzatu, S.D, Carmen, L. Majdik, C. (2013). Comparative study of Cd(II) biosorption on cultivated *Agaricus bisporus* and wild *Lactarius piperatus* based biocomposites. Linear and nonlinear equilibrium modelling and kinetics. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 45(3), 921-929.
- * Nagy, B. Szilagy, B. Majdik, C. Katona, G. Indolean, C and Maicaneanu, Andrada, (2013). Cd (II) and Zn (II) Biosorption on *Lactarius piperatus* Macrofungus: Equilibrium Isotherm and Kinetic Studies *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 45(3) 921-929.
- * Nastasovi, A. Sandi, Z. Suru'ci, L.j. Maksin, D. Jakovljevi, O.D.A. (2009) Kinetics of hexavalent chromium sorption on amino-functionalized macroporous glycidyl methacrylate copolymer, *Journal of Hazardous Materials*, (171), 153-159.
- * Ncibi, M.C. Mahjoub, B. Seffen, M. Brouers, F. Gaspard, S. (2009). Sorption dynamic investigation of chromium(VI) onto *Posidonia oceanica* fibres: Kinetic modelling using new generalized fractal equation, *Biochemical Engineering Journal*, (46), 141-146.
- * Ng, J.C.Y. Cheung, W.H. McKay, G. (2003). Equilibrium studies for the sorption of lead from effluents using chitosan, *Chemosphere*, (52), 1021-1030.
- * Onoja, M. Akpa, E. Unuabonah, I. Small-Sample Corrected Akaike Information Criterion: (2011) An appropriate statistical tool for ranking of adsorption isotherm models, *Desalination* 272 20-26.
- * Özacar, M.A. Sengil, I. (2005) A kinetic study of metal complex dye sorption onto pine sawdust, *Process Biochemistry* (40), 565-572.
- * Pathaka, K. Tripathia, S.C. Singhb, K.K. Mahtelea, Manmohan Kumarb, A.K. Gandhi, P.M. (2014) Removal of americium from aqueous nitrate solutions by sorption onto PC88A Impregnated macroporous polymeric beads, *Journal of Hazardous Materials* (278), 464-473.
- * Quek, S. Y., Wase, D. A. J., & Forster, C. F. (1998). The use of sago waste for the sorption of lead and copper. *Water Sa*, 24(3), 251-256.
- * Reyad, A. Shawabkeha, M. Tutunji, F. (2003). Experimental study and modeling of basic dye sorption by diatomaceous clay, *Applied Clay Science*, (24), 111 - 120.
- * Ruiza, M. Sastreb, A. Guibalc, M. (2000). Eric. Palladium sorption on glutaraldehyde-crosslinked chitosan, *Reactive & Functional Polymers* (45), 155-173.
- * Saad, R. Radovic-Hrapovic, Z. Ahvazi, B. Thiboutot, S. Ampleman, G. Hawari, J (2012). Sorption of 2,4-dinitroanisole (DNAN) on lignin, *Journal of Environmental Sciences*, 24(5) 808-813.
- * Saran, A. Kumar, H and Shrivastava, P. (2013) Performance Assessment of Sawdust as Adsorbent for Cr (VI) Removal from Aqueous Solutions: a Kinetic Modeling, *Middle-East Journal of Scientific Research* 17 (7): 936-940.
- * Shahwan, T. (2014). Sorption kinetics: Obtaining a pseudo-second order rate equation based on a mass balance approach, *Journal of Environmental Chemical Engineering* 2(2), 1001-1006.
- * Shin Juang, R and Yin Chung, J. (2004). Equilibrium sorption of heavy metals and phosphate from single and binary-sorbate solutions on goethite, *Journal of Colloid and Interface Science* (275), 53-60.
- * Shuichi, I. Masanori, H. Bakul, W. (2005) Effects of resin hydrophilicity on water sorption and changes in modulus of

- elasticity, *Biomaterials*(26),6449–6459.
- * Washington, J.B.R. aida, J.o. ignattelo, jp , (2003). Sorption Hysteresis of Benzene in Charcoal Particles, American Chemical Society.
 - * Yaneva, Z.L. Koumanova, B.K and Georgieva, N.V. (2012) Linear and Nonlinear Regression Methods for Equilibrium Modelling of *pp*-Nitrophenol Biosorption by *Rhizopus oryzae*: Comparison of Error Analysis Criteria, *Journal of Chemistry*, 2013, 1-11.
 - * Zafar, I. Khalid, S. Daud, N.M and Mirza, M.L. (2015) Kinetic Studies of the Adsorption of Thorium Ions onto Rice Husk from Aqueous Media: Linear and Nonlinear Approach, *The Nucleus* 52, No. 1 14-19.
 - * Zamouch, M. Hamdaoui, O. (2012). A use of cedar cone for the removal of a cationic dye from aqueous solutions by sorption, *Energy Procedia* (18), 1047 – 1058.
 - * Zamouche, M. Hamdaoui, O. (2012). Sorption of Rhodamine B by cedar cone: effect of pH and ionic strength, *Energy Procedia*, (18), 1228 – 1239.
 - * Zilg, C. Diestche, F. Hoffmann, B. Diertich, C. Mulhaupt, M. Symp, R. (2001). *Recent Advances in Polymer Nanocomposites*. 16965.