

## تهیه نانو کامپوزیت پلی پیرویل/نانوسیلیکا جهت حذف رنگزای اسیدی آبی ۶۲ از محیط‌های آبی: مدل سازی با استفاده از سیستم استنباط فازی-عصبی تطبیقی

خدیجه آقاجانی<sup>۱</sup> و حبیب اله طیبی<sup>۲\*</sup>

۱- گروه مهندسی کامپیوتر، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه مازندران، بابلسر، ایران

۲- گروه مهندسی نساجی، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد قائمشهر، قائمشهر، ایران

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۹۵/۰۷/۲۴، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۵/۰۹/۲۷، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۹۵/۱۰/۲۹

### چکیده

در این مطالعه نانوذرات سیلیکا از پیش ماده تترائیل ارتوسیلیکات سنتز شده و سپس نانو کامپوزیت آن با پلیمر پلی پیرویل تهیه و به منظور حذف رنگزای اسیدی آبی ۶۲ استفاده گردید. پراش اشعه ایکس به منظور تایید سنتز نانوسیلیکا، میکروسکوپ الکترونی روبشی برای تعیین مورفولوژی سطح، میکروسکوپ الکترونی عبوری برای اندازه گیری ذرات نانوسیلیکا سنتز شده و همچنین طیف سنج مادون قرمز تبدیل فوریه به منظور تایید و عامل دار شدن نانوذرات سیلیکا با پلیمر پلی پیرویل استفاده شد. پارامترهای موثر بر حذف رنگزا از جمله pH، مقدار جاذب، زمان، دما و غلظت بررسی و بهینه شدند. دستگاه اسپکتروفتومتر جذبی به منظور تعیین مقدار ماده رنگزا در محلول استفاده شد. در این مقاله علاوه بر انجام آزمایشات عملی از مدل سیستم استنباط فازی-عصبی تطبیقی (ANFIS) برای پیش بینی خروجی بر حسب ورودی استفاده شده است. خروجی در این مدل میزان جذب و ورودی‌ها شامل ۵ پارامتر دما، میزان جاذب، غلظت، زمان و pH می‌باشند. برای ارزیابی مدل از سه معیار ضریب همبستگی (CC)، مجذور میانگین مربع خطا (RMSE) و میانگین قدرمطلق درصد خطا (MAPE) استفاده شده است. آزمایشات انجام شده و نتایج به دست آمده نمایانگر دقت بالای مدل پیشنهادی در فرآیند پیش بینی است که این مساله کاهش میزان هزینه را به دنبال خواهد داشت، زیرا با وجود مدلی جهت پیش بینی، نیازی به انجام تمام آزمایشات به ازای تمام ترکیبات ورودی نخواهد بود.

**واژه‌های کلیدی:** نانو کامپوزیت، نانوسیلیکا، رنگزای اسیدی آبی ۶۲، مدل سیستم استنباط فازی-عصبی تطبیقی.

### ۱- مقدمه

نکرده بلکه به مراحل بسیار خطرناکی نزدیک شده است. رنگ‌های سنتزی یک گروه بسیار بزرگی از آلاینده‌های آلی هستند که به صورت گسترده‌ای توسط صنایع مختلف همچون نساجی، کاغذ و چاپ، صنایع دارویی، غذا، مواد

امروزه به رغم توسعه روز افزون صنایع شیمیایی و صنایع وابسته به آن، نه تنها مسئله آلودگی محیط زیست بهبود پیدا

\* عهده‌دار مکاتبات: حبیب اله طیبی

نشانی: قائمشهر، دانشگاه آزاد اسلامی واحد قائمشهر، گروه مهندسی نساجی

تلفن: ۰۱۱-۳۲۵۳۵۱۰۴، دورنگار: ۰۱۱-۳۲۵۳۵۱۰۴، پست الکترونیکی: tayebi\_h@yahoo.com

هر دو خاصیت بالا می‌باشند، برای حذف ترکیبات آلاینده استفاده نموده‌اند. جاذب‌هایی همچون کامپوزیت پلی آنیلین/کربن فعال [۹]، نانو کامپوزیت مغناطیسی پلی آنیلین/اکسید آهن [۱۰] و کامپوزیت پلی پیرول/ میان حفره سیلیکاتی [۸] از جمله این ترکیبات می‌باشند. استفاده از شبیه‌سازی به محققان کمک می‌کند تا بتوانند راحت‌تر اثر پارامترهای ورودی مختلف را بر خروجی فرآیند که همان میزان جذب می‌باشد، بررسی نمایند. این مساله منجر به کاهش هزینه به دلیل عدم نیاز به انجام آزمایشات متعدد می‌باشد [۱۱]. مدل استفاده شده در این مقاله مدلی مبتنی بر سیستم استنباط فازی-عصبی تطبیقی است. از این مدل در مطالعات مختلف جهت بهینه‌سازی فرآیند استفاده شده است [۱۲]. در پژوهشی، سیستم استنباط فازی-عصبی تطبیقی به عنوان یک مدل بسیار مناسب در زمینه‌های مختلف مهندسی محیط زیست معرفی شد [۱۳]. سیستم استنباط فازی-عصبی تطبیقی در زمینه‌های مختلف دیگر نظیر ارزیابی کیفی پارامترهای تأثیرگذار بر پرزینگی پارچه‌ها [۱۴]، پیش‌بینی میزان جذب آب روی پلیمرهای معدنی [۱۵] و پیش‌بینی میزان جذب [۱۶] نیز استفاده شده است. در مقاله kahkha و همکارانش [۱۷] از سیستم استنباط فازی-عصبی تطبیقی و شبکه‌های عصبی برای پیش‌بینی میزان تخریب فوتوکاتالیستی رنگزای راکتیو استفاده شده است. در این مقاله مقایسه‌ای با توجه به این دو مدل انجام شده است و با توجه به بررسی‌های انجام شده در پژوهش مذکور مشخص گردید که سیستم استنباط فازی-عصبی تطبیقی خطای کمتری را ایجاد می‌نماید. با توجه به مطالب یاد شده در این پژوهش، کامپوزیت پلی پیرول/نانوسیلیکا سنتز و از آن به منظور حذف رنگزای اسیدی آبی ۶۲ از محیط‌های آبی استفاده گردید. همچنین به منظور بررسی پارامترهای تأثیرگذار بر فرآیند جذب و کاهش آزمایشات از سیستم استنباط فازی-عصبی تطبیقی استفاده شد. ضمناً مقایسه‌ای بین کارایی سیستم استنباط فازی-عصبی تطبیقی و مدل شبکه‌های عصبی در پیش‌بینی خروجی انجام شده است که با توجه به آزمایشات انجام شده و پارامترهای خطاهای به دست آمده

آرایشی و رنگ‌های خانگی مورد استفاده قرار می‌گیرند. بر اساس آنچه گزارش شده، بیش از ۱۰۰۰۰۰ نوع رنگ تجاری به میزان بیش از ۷ میلیون تن در سال تولید می‌شود [۱]. قسمت اعظم این ترکیبات رنگزا به آب‌های سطحی وارد می‌شوند که با کاهش نفوذ نور خورشید در آب مانع فعالیت فتوسنتزی در زندگی موجودات آبی می‌شوند و یا به علت دارا بودن مواد سمی همچون ترکیبات آروماتیک و فلزات سنگین بر موجودات آبی و به طبع آن بر انسان تأثیرات جبران ناپذیری دارند [۲]. رنگ‌ها به علت دارا بودن کمپلکس‌های آروماتیک در ساختار مولکولی خود پایدار بوده و در برابر نور، حرارت و عوامل اکسندنده پایدار و از نظر بیولوژیکی غیرقابل تجزیه هستند. بنابراین پساب‌های حاصل از صنایع نساجی و صنایع دیگر قبل از آن که وارد جریان آبی شوند باید مورد تصفیه مناسب قرار گیرند [۳]. چندین روش برای حذف ترکیبات آلاینده آلی مانند رنگ‌ها از پساب‌ها گزارش شده است که در حالت کلی آنها را می‌توان به سه دسته اصلی روش‌های بیولوژیکی، شیمیایی و فیزیکی تقسیم نمود [۴]. این روش‌ها عبارتند از: انعقاد، لخته‌سازی، تخریب زیستی، جداسازی غشایی، تبادل یون، روش اکسیداسیون، اکسیداسیون پیشرفته، استفاده از روش فوتوکاتالیست‌ها و جذب سطحی [۴،۵]. به دلیل هزینه زیاد و کارایی اندک، بسیاری از این روش‌ها برای تصفیه رنگ از پساب‌های نساجی به طور گسترده و در مقیاس وسیع قابل کاربرد نیستند [۶]. در میان روش‌های ذکر شده در مورد حذف رنگ، فرآیند جذب سطحی یک روش ارزان و موثر می‌باشد و به عنوان یک روش آسان و اقتصادی مورد توجه پژوهشگران قرار گرفته است [۷]. در این فرآیند طیف گسترده‌ای از آلودگی‌های آلی و معدنی را می‌توان از پساب صنایع مختلف زدود و توانایی آن برای حذف رنگ نیز مورد بررسی و پژوهش فراوان قرار گرفته است [۸]. در روش جذب سطحی از یک جاذب برای انجام فرآیند استفاده می‌شود. یک جاذب سطحی کارآمد باید دارای سطح موثر بالا و گروه‌های عاملی مناسب باشد [۶]. بر این اساس پژوهشگران از جاذب‌های سطحی متفاوتی که دارای

از دستگاه اسپکتروفوتومتر جذبی Jenway مدل ۶۵۵۰ (با طول موج ماکزیمم ۶۲۰ nm)، برای تعیین اندازه ذرات نانوسیلیکای تولیدی از میکروسکوپ الکترونی عبوری (Hitachi, Europe GmbH, Germany)، برای بررسی مورفولوژی سطحی ذرات نانوسیلیکا قبل و بعد از کامپوزیت شدن با پلی پیروول از میکروسکوپ الکترونی روبشی (LEO 440i, Leo Cambridge, England) و برای بررسی و تأیید اصلاح سطح نانوسیلیکا با پلی پیروول از طیف سنج مادون قرمز تبدیل فوریه FT-IR (مدل Shimadzu model 4100, Japan) استفاده گردید.

### ۲-۲- روش تهیه نانوسیلیکا

در این مرحله از تترا اتیل ارتوسیلیکات (TEOS) به عنوان ماده اولیه و از آمونیاک به عنوان کاتالیزور برای انجام سریع واکنش هیدرولیز استفاده شد. ابتدا ۷۳/۷۲ میلی لیتر تترا اتوکسی سیلان با ۵۱۳ میلی لیتر اتانول به عنوان محلول شماره ۱ و ۱۷۹/۸۲ میلی لیتر آب مقطر به همراه ۲۴۶/۶ میلی لیتر آمونیاک به عنوان محلول شماره ۲ تهیه شدند. سپس محلول شماره ۱ قطره قطره به محلول ۲ اضافه گردید که این فرآیند روی هیتر در دمای ۵۰ °C انجام شد. در طی این فرآیند نانوذرات سیلیکا شکل گرفت. کنترل اندازه نانوذرات با تنظیم سرعت افزایش مواد اولیه صورت گرفت و تا شکل گیری کامل ذرات، مواد داخل ظرف توسط یک همزن یکنواخت شد. سپس نمونه مورد نظر سانتریفیوژ شده و پس از شستشو با آب مقطر و استن، به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۱۱۰ °C خشک گردید. در انتها نمونه مورد نظر به منظور کلسینه شدن به مدت ۵ ساعت در کوره با دمای ۵۵۰ °C قرار داده شد.

### ۳-۲- روش تهیه نانو کامپوزیت پلی پیروول / نانوسیلیکا

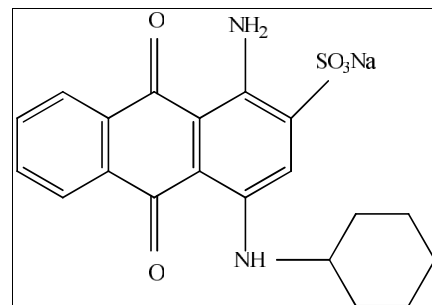
برای تهیه نانو کامپوزیت پلی پیروول / نانوسیلیکا ابتدا ۵/۴ گرم از کلرید آهن (III) به ۱۰۰ میلی لیتر آب مقطر اضافه شده و محلول به مدت ۲۰ دقیقه توسط همزن مغناطیسی یکنواخت

سیستم استنباط فازی-عصبی تطبیقی مدل مناسب تری برای پیش بینی خروجی بر حسب ورودی ها پیشنهاد می شود.

## ۲- فعالیت های تجربی

### ۲-۱- مواد و تجهیزات

پیروول که برای تهیه پلیمر مربوطه به کار برده می شود، یک آمین آروماتیک بوده و از شرکت مرک تهیه شد. رنگزای اسیدی آبی ۶۲ که از شرکت دای استار تهیه شد و بدون هیچ عملیات خالص سازی و با همان خلوص تجاری مورد استفاده قرار گرفت (شکل ۱ و جدول ۱).



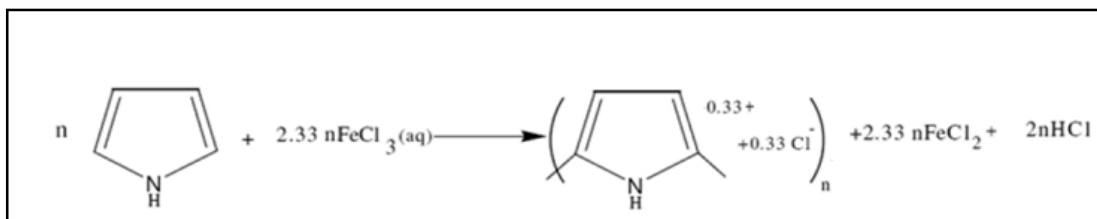
شکل ۱: ساختار شیمیایی رنگزای اسیدی آبی ۶۲.

جدول ۱: مشخصات رنگزای اسیدی آبی ۶۲.

CAS N.	I.N. C.	فرمول مولکولی	وزن مولکولی g/mol	$\lambda_{max}$ (nm)
۴۳۶۸۵۶۳	۶۲۰۴۵	C <sub>20</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> S	۴۲۲/۴۳	۶۲۰

تترا اتیل ارتو سیلیکات (TEOS) که به عنوان پیش ماده برای تهیه نانوسیلیکا استفاده گردید، کلرید آهن (III) و سایر ترکیبات شیمیایی مورد مصرف، همگی از شرکت مرک تهیه شدند.

به منظور اندازه گیری pH محلول ها از دستگاه pH متر محصول شرکت Metrohm مدل ۷۷۴ ساخت کشور سوئیس، جهت جداسازی جاذب از محلول های رنگی مورد آزمایش از سانتریفیوژ ساخت شرکت Kokusan مدل H-11n، برای اندازه گیری جذب رنگزای اسیدی آبی ۶۲ در محلول های مورد بررسی (قبل و بعد از فرآیند جذب سطحی)



شکل ۲: واکنش تهیه پلی پیرول.

که در این روابط  $A_1$  میزان جذب اولیه از محلول رنگ،  $A_2$  میزان جذب نهایی از محلول رنگ،  $R\%$  درصد حذف رنگ،  $C_0$  و  $C_e$  غلظت اولیه و غلظت نهایی رنگ (mg/l)،  $V$  حجم محلول (l)،  $W$  جرم جاذب (g) و  $q_e$  میزان رنگزای جذب شده توسط جاذب (mg/g) می باشد.

## ۲-۵- سیستم فازی

مدل سازی فازی (Fuzzy modelling) یکی از روش های رایج در به دست آوردن ارتباط بین ورودی ها و خروجی در سیستم های غیرخطی پیچیده است. استفاده از متدولوژی فازی ما را قادر می سازد این ارتباط بر اساس محاسبات تقریباً ساده روی عبارات زبانی (Linguistic terms) به جای محاسبات پیچیده روی ورودی ها تعریف شود. اصولاً یک سیستم فازی از چهار بخش شامل فازی سازی، موتور استنتاج فازی (Fuzzy Inference Engine)، قوانین فازی و غیرفازی سازی تشکیل می شود. بخش فازی سازی، تبدیل هر مقدار ورودی  $x$  به یک عبارت زبانی است که این عمل با تعیین درجه عضویت که متعلق به بازه  $[0,1]$  است انجام می شود. این عمل با اعمال تابع عضویت (Membership function) بر روی داده ورودی  $x$ ،  $\mu_A(x)$ ، انجام می پذیرد. از توابع عضویت رایج در سیستم های فازی می توان به توابع گوسی، دوزنقه ای، مثلثی و ... اشاره نمود که بر اساس نوع کاربرد و نوع متغیرهای ورودی می توان از هر کدام از این توابع استفاده نمود.

قوانین فازی (Fuzzy rules) شامل تمام قوانین و ارتباط ممکن بین ورودی ها و خروجی است. این ارتباط به صورت عبارات if ... then تعریف می شود. در حالت کلی هر قانون فازی به صورت if  $x$  is  $A$  then  $y$  is  $B$  است که در آن  $A$  و

شد. سپس ماده حاصل توسط کاغذ صافی صاف شده و در نهایت به محلول صاف شده ۱ گرم نانوسیلیکا و ۱ میلی لیتر مونومر پیرول تقطیر شده اضافه شد. واکنش طبق شکل ۲ روی همزن مغناطیسی و در مدت ۵ ساعت در دمای محیط انجام شد. در نهایت محصول بدست آمده صاف و از ناخالصی ها جدا گردید. نانوکامپوزیت بدست آمده چندین بار با آب مقطر و استون شستشو داده شده و در آون با دمای  $60^\circ\text{C}$  به مدت ۲۴ ساعت خشک گردید.

## ۲-۴- روش سنجش خاصیت آنتی باکتریال

آزمایشات جذب از طریق تماس مقادیر متفاوت از جاذب ( $2-3\text{ g/l}$ ) با  $100$  میلی لیتر محلول از رنگزای اسیدی آبی  $62$  با غلظت های اولیه مختلف ( $20-300\text{ ppm}$ ) در شرایط دمایی  $35$ ،  $45$  و  $55^\circ\text{C}$  و pH متفاوت ( $2-12$ ) انجام شد. pH محلول توسط محلول های  $0.1\text{ N}$  از کلریدریک اسید و سدیم هیدروکسید در محدوده  $2$  تا  $12$  تنظیم شد. محفظه های آزمایش برای انجام فرآیند جذب سطحی به دستگاه تکان دهنده با شدت  $200\text{ rpm}$  برای بازه های زمانی مختلف ( $5-120$  دقیقه) منتقل شدند. پس از اتمام فرآیند، با استفاده از دستگاه سانتریفیوژ با دور  $4000\text{ rpm}$  به مدت  $20$  دقیقه جاذب جداسازی شد. غلظت رنگ در محلول قبل و بعد از فرآیند جذب توسط دستگاه اسپکتروفوتومتر UV-Vis اندازه گیری شد. مقدار رنگزای جذب شده توسط جاذب ( $q_e$ ) و میزان درصد حذف رنگ ( $R\%$ ) توسط روابط ۱ و ۲ محاسبه گردید.

$$R\% = \frac{(A_1 - A_2)}{A_1} \times 100 \quad (1)$$

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{W} \quad (2)$$

عصبی (Artificial Neural Networks) است که عملیات آموزش با استفاده از الگوریتم‌های بهینه‌سازی در جهت کمینه کردن میزان خطا بر اساس داده‌های مشاهده شده (observed) امکان پذیر می‌باشد. بطور کلی قوانین مورد استفاده در یک مدل سیستم استنباط فازی-عصبی تطبیقی دو ورودی (مطابق با شکل ۳) به صورت زیر است:

$$\text{If } (x \text{ is } A_1 \text{ and } y \text{ is } B_1); \text{ then } f_1 = p_1x + q_1y + r_1 \quad (۳)$$

$$\text{If } (x \text{ is } A_2 \text{ and } y \text{ is } B_2); \text{ then } f_2 = p_2x + q_2y + r_2 \quad (۴)$$

که در آن  $x$  و  $y$  ورودی‌ها،  $A_i$  و  $B_i$ ها مجموعه فازی و  $f_i$  خروجی مطلوب در هر منطقه فازی (Fuzzy region) مشخص شده با قانون فازی مناسب است.  $p_i$ ،  $q_i$  و  $r_i$  نیز پارامترهایی است که در طول فرآیند آموزش تعیین می‌شود. در زیر به بررسی عملکرد لایه‌های مختلف می‌پردازیم. در ابتدا فرض کنید که خروجی هر گره را به صورت  $O_i^j$  نشان می‌دهیم که در آن منظور از  $i$  شماره گره در لایه  $j$ ام است. لایه اول لایه فازی است که در این لایه نگاشت متغیرهای ورودی به مقدار میزان عضویت انجام می‌شود. برای مثال خروجی گره شماره ۱ لایه اول (طبق شکل ۳) به صورت زیر است.

$$O_i^j = \mu_{A_i}(x) \quad (۵)$$

در این تحقیق از توابع گوسی به عنوان تابع عضویت استفاده نموده‌ایم که رابطه‌اش به صورت زیر است:

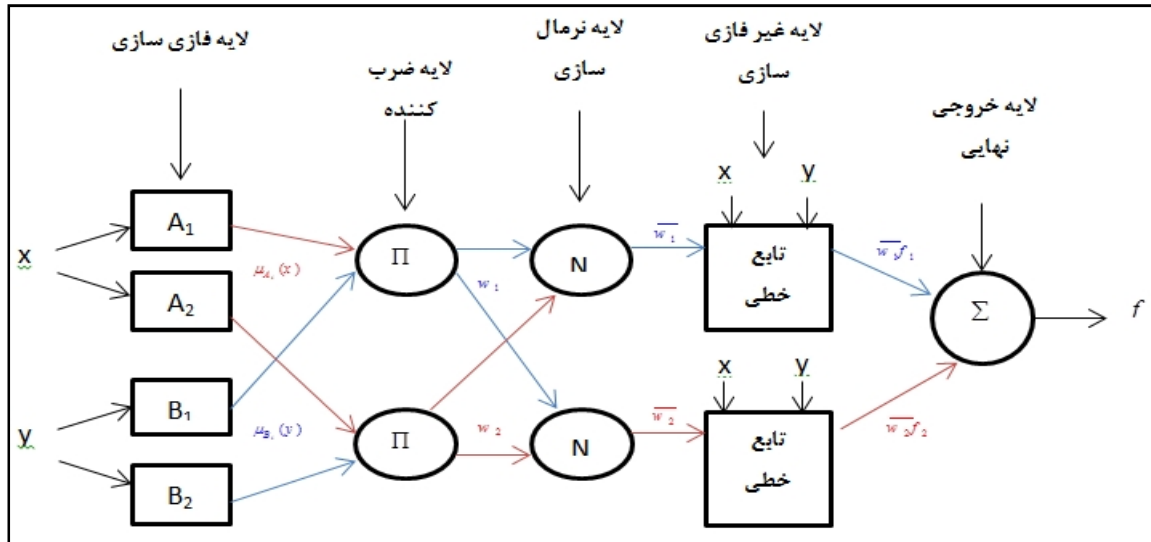
$$\mu_{A_i}(x) = \exp\left(-\left(\frac{x-c_i}{\sigma_i}\right)^2\right) \quad (۶)$$

که در آن  $c_i$  و  $\sigma_i$  به ترتیب میانگین و واریانس تابع مذکورند. این پارامترها تحت عنوان پارامترهای فرضی (Premise parameters) (پارامترهای مقدم) می‌باشند. لایه دوم لایه ضرب کننده است که شامل گره‌های ثابت است.

$B$  دو مقدار زبانی هستند که به کمک مجموعه‌های فازی در فضای  $x$  و  $y$  تعریف می‌شود. اصطلاحاً قسمت شامل "اگر" قوانین فازی را مقدم (Antecedent) و قسمت "آنگاه" را نتیجه (Consequent) می‌نامیم. وظیفه موتور استنباط فازی در نظر گرفتن تمام قوانین در پایگاه قوانین فازی و دستیابی به خروجی مطلوب بر اساس ورودی‌هاست. اگر قسمت مقدم شامل چند عبارت باشد می‌توان از عملگرهای منطقی فازی مناسب جهت نگاشت مقدم به یک عدد متعلق به بازه  $[0,1]$  استفاده نمود. اجتماع (Aggregation)، فرآیند ترکیب خروجی قوانین مختلف در راستای رسیدن به یک مجموعه فازی به عنوان خروجی است. از متدهای رایج مورد استفاده در این بخش می‌توان به توابع  $\max$ ،  $\text{or}$  و  $\text{sum}$  اشاره نمود. آخرین مرحله در یک سیستم فازی جهت رسیدن به خروجی مطلوب، غیرفازی‌سازی است که در این بخش، خروجی زبانی حاصل از اعمال قوانین و اجتماع به یک مقدار قطعی تبدیل می‌شود. سیستم‌های استنتاج فازی (FISها) اصولاً به دو دسته ممدانی و تاکاگی-سوگنو تقسیم می‌شود. خروجی قوانین مدل ممدانی مجموعه‌های فازی هستند، این در حالی است که در مدل تاکاگی سوگنو خروجی به صورت توابع خطی و ثابت است.

## ۲-۶- سیستم استنباط فازی-عصبی تطبیقی (ANFIS)

سیستم استنباط فازی-عصبی تطبیقی یک سیستم فازی از نوع سوگنو است که در آن هدف تولید قوانین فازی بر اساس ورودی و خروجی‌های مشاهده شده در یک سیستم می‌باشد. ساختار سیستم استنباط فازی-عصبی تطبیقی مشابه با شکل ۳ است و شامل پنج لایه به نام‌های لایه فازی کننده، لایه ضرب کننده، لایه نرمالیزه کننده، لایه غیرفازی کننده و لایه خروجی نهایی است. لایه‌های شماره اول و چهارم (طبق شکل ۳) شامل گره‌های وقفی و گره‌های دوم، سوم و پنجم گره‌های ثابت می‌باشند. منظور از وقفی بودن گره‌های لایه‌های اول و چهارم این است که برخی پارامترهای مورد استفاده در این گره‌ها طی فرآیند آموزش تخمین زده می‌شوند. عملیات آموزش مانند آموزش در ساختار شبکه

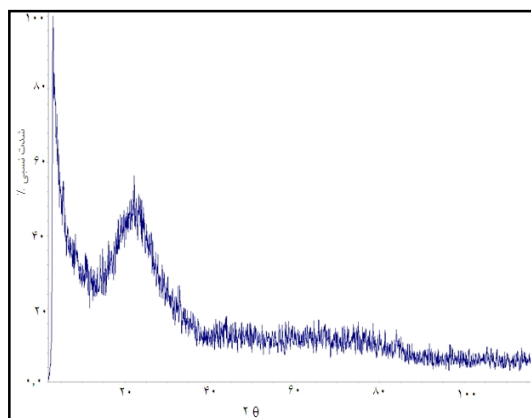


شکل ۳: ساختار سیستم استنباط فازی-عصبی تطبیقی.

### ۳- نتایج و بحث

#### ۳-۱- ساختارشناسی

به منظور تأیید سنتز نانوذرات سیلیکا از دستگاه پراش اشعه ایکس استفاده گردید. پیک پهن در محدوده  $2\theta = 20$  نشان دهنده وجود ذرات نانوسیلیکا می باشد که در شکل ۴ دیده می شود. مورفولوژی سطح نانوسیلیکا، قبل و بعد از نشانیدن پلی پیروول توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی مورد بررسی قرار گرفت. طبق شکل ۵ مشاهده می گردد که نانوذرات سیلیکا تولید شده کاملاً کروی بوده و از نظر اندازه در محدوده ۱۰۰-۱ نانومتر قرار می گیرند که این امر کارآمد بودن روش تهیه نانوسیلیکا را تأیید می کند. ضمناً با



شکل ۴: طیف پراش اشعه ایکس از نانوسیلیکا تهیه شده.

که در آن خروجی هر گره، حاصل ضرب ورودی های آن گره است. اصطلاحاً هر خروجی نشان دهنده قدرت آتش شدن (Firing strength) هر قانون می باشد. برای مثال با توجه به شکل ۳ می توان  $O_i^2$  را از طریق رابطه زیر به دست آورد.

$$O_i^2 = \mu_{A_i}(x)\mu_{B_i}(y) \quad i = 1,2 \quad (7)$$

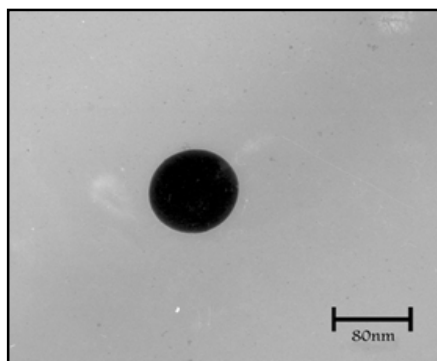
$$O_i^3 = \frac{w_i}{w_1+w_2} \quad (8)$$

گره های لایه چهارم که لایه غیر فازی سازی نام دارد به صورت وقفی است. رابطه خروجی هر گره  $i$  در این لایه بر حسب ورودی های آن به صورت رابطه زیر است. در این لایه پارامترهای خطی  $p_i, q_i, r_i$  پارامترهایی هستند که در طی فرآیند آموزش تنظیم می شوند.

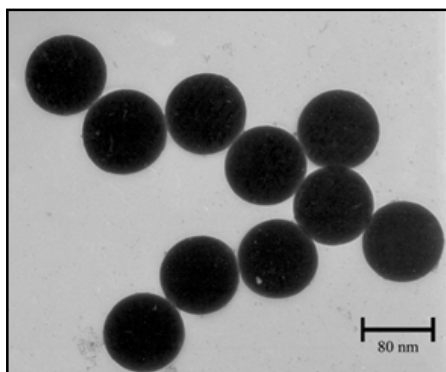
$$O_i^4 = \sum_i \bar{w}_i(p_i x + q_i y + r_i) \quad i = 1,2 \quad (9)$$

نهایتاً لایه آخر مجموع سیگنال های ورودی است که نتیجه نهایی را نشان می دهد. خروجی این لایه به صورت زیر است:

$$output = O_i^5 = \sum_i \bar{w}_i f_i = \frac{\sum_i w_i f_i}{\sum_i w_i} \quad (10)$$

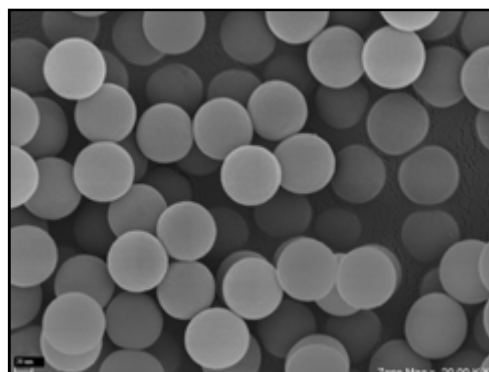


(الف)

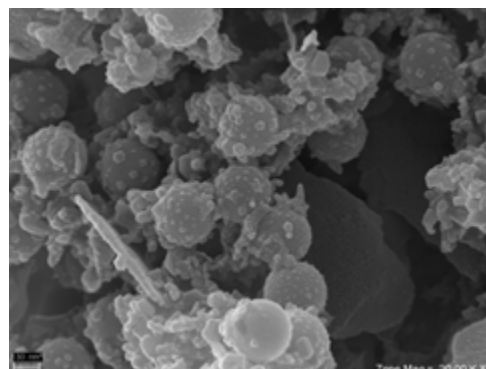


(ب)

شکل ۶: تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری از نانوسیلیکا تهیه شده.



(الف)



(ب)

شکل ۵: تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی، الف) نانوسیلیکا و ب) کامپوزیت پلی پیرول / نانوسیلیکا.

شکل ۲ دیده می شود [۸]. در ضمن، پیک شاخص مرتبط با نانوسیلیکا در شکل ۷ ( $1072 \text{ cm}^{-1}$ ) که مربوط به ارتعاشات کششی پیوند Si-O-Si می باشد) در شکل ۸ که مرتبط با کامپوزیت می باشد نیز رویت می شود [۸] که همه این موارد دال بر شکل گیری نانو کامپوزیت پلی پیرول / سیلیکا می باشد.

### ۲-۳- بهینه سازی پارامترهای موثر بر فرآیند

#### ۱-۲-۳ بررسی اثر pH

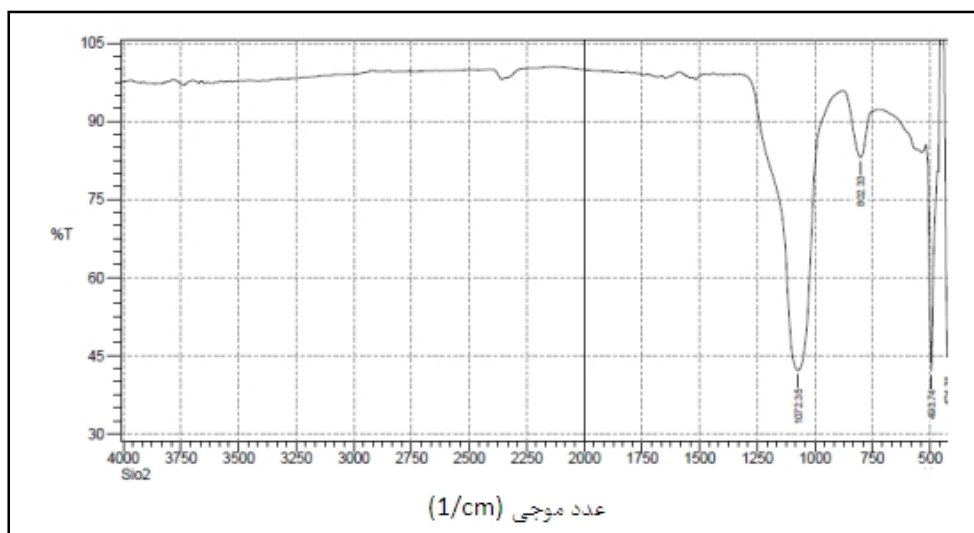
pH یک عامل مهم در فرآیند جذب می باشد. این آزمایش در بازه ۲ تا ۱۲ برای ذرات جاذب (نانوذرات سیلیکا و کامپوزیت پلی پیرول / نانوسیلیکا) انجام شد. بررسی ها، همانطور که در شکل ۹ مشاهده می شود، نشان دهنده  $\text{pH}=2$  به عنوان بهترین pH برای این فرآیند جذب می باشد. این امر نیز به دلیل پروتونیزه شدن سطح جاذب می باشد. در محیط قلیایی با توجه به شکل ۹ با کاهش جذب برای نانوذرات

پوشش دهی ذرات نانوسیلیکا با پلیمر پلی پیرول مشاهده می شود که پلی پیرول به طور یکنواخت روی سطح نانوسیلیکا قرار گرفته است. به منظور تعیین اندازه نانوذرات سیلیکا تولید شده از دستگاه میکروسکوپ الکترونی عبوری استفاده شد. همانطور که در شکل ۶ مشاهده می شود، ذرات کاملاً بصورت کروی بوده و اندازه ذرات در محدوده ۱۰۰-۱ نانومتر می باشند که در تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نیز این مورد مشاهده گردید.

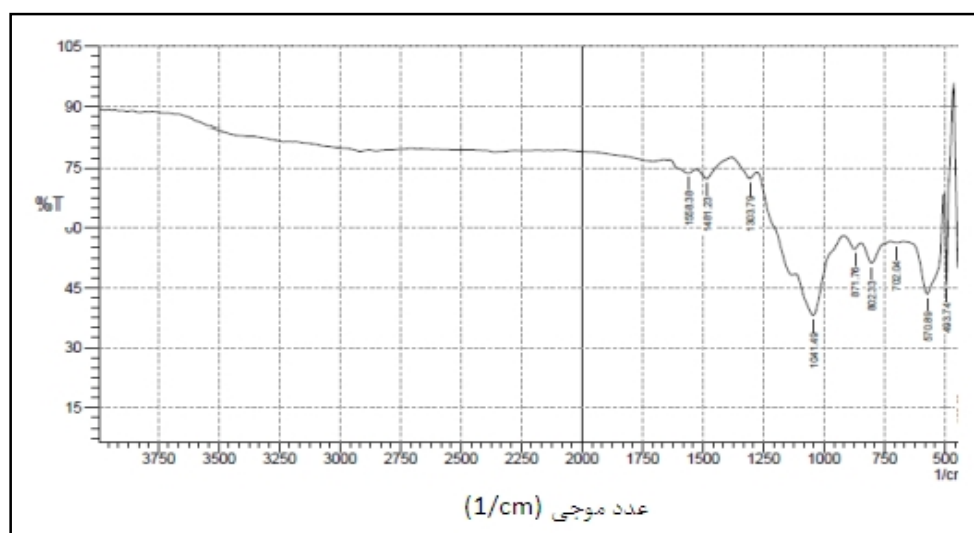
بدلیل تایید بر شکل گیری نانو کامپوزیت پلی پیرول / نانوسیلیکا، از دستگاه طیف سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه در محدوده  $400-4000 \text{ cm}^{-1}$  استفاده شد. با توجه به شکل ۸، پیک ها در  $1568 \text{ cm}^{-1}$  (بدلیل وجود حلقه پیرول) و  $1481 \text{ cm}^{-1}$  (بدلیل ارتعاشات کششی پیوند N-C) مشاهده می شوند که همه این موارد اثباتی بر شکل گیری زنجیره های پلیمری پلی پیرول می باشد که زنجیر پلیمری پلی پیرول در



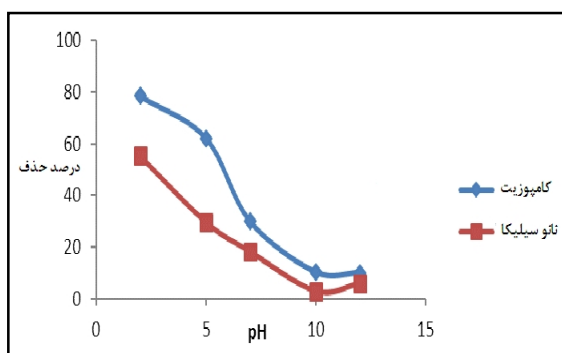




شکل ۷: طیف مادون قرمز تبدیل فوریه از نانوسیلیکا تهیه شده.



شکل ۸: طیف مادون قرمز تبدیل فوریه از نانوکامپوزیت پلی پیرول / نانوسیلیکا.

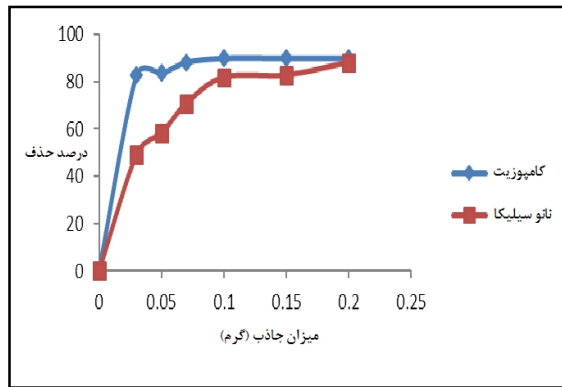


شکل ۹: تاثیر pH بر جذب رنگزای اسیدی آبی ۶۲ روی ذرات جاذب (نانوذرات سیلیکا و کامپوزیت پلی پیرول / نانوسیلیکا).

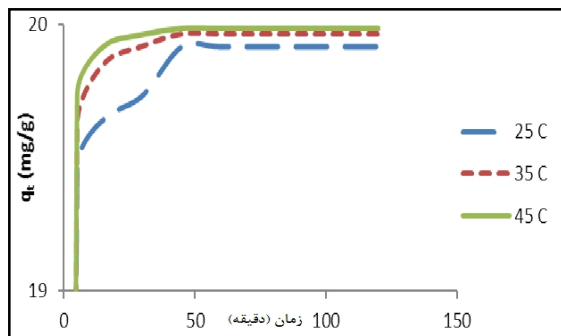
### ۳-۲-۲- بررسی اثر میزان جاذب

به منظور بهینه کردن میزان جاذب مصرفی در مطالعات، از

سیلیکا و نانوکامپوزیت تهیه شده مواجهیم که این امر بدلیل تولید یون‌های هیدروکسیل با بار منفی در محیط و ایجاد شارژ منفی روی جاذب و در نهایت دافعه بین جاذب و رنگزای اسیدی آبی ۶۲ (که یک رنگزای آنیونیک می‌باشد) و کاهش میزان جذب می‌گردد. در مقایسه بین دو جاذب مصرفی، می‌توان مشاهده نمود که نانوکامپوزیت پلی پیرول / نانوسیلیکا دارای جذب رنگ بیشتر به نسبت نانوسیلیکا می‌باشد که این امر بدلیل وجود گروه‌های آمین موجود در پلی پیرول است که در محیط‌های اسیدی پروتونیزه شده و تمایل جذب آن به رنگزای اسیدی آبی ۶۲ که یک رنگزای آنیونیک است، افزایش می‌یابد.



شکل ۱۰: تأثیر میزان جاذب بر جذب رنگزای اسیدی آبی ۶۲.



شکل ۱۱: تأثیر زمان تماس بر جذب رنگزای اسیدی آبی ۶۲ بر نانو کامپوزیت پلی پیرول / نانوسیلیکا.

قبلا ذکر شد در فرآیند آموزش، تخمین پارامترهای توابع عضویت به ازای هر ورودی تعیین می‌شود. در شکل ۱۳ توابع عضویت به ازای ورودی غلظت نمایش داده شده است. قوانین یاد گرفته شده در این سیستم نیز در شکل ۱۴ نمایش داده شده است. در این شکل می‌توان نحوه عملکرد این سیستم را در لایه‌های مختلف مشاهده نمود. نمودار تغییرات خروجی سیستم همراه با مقدار مشاهده شده در داده‌های آموزش و تست نیز در شکل ۱۵ نمایش داده شده است.

جهت ارزیابی پارامتریک مدل از سه معیار ضریب همبستگی (CC)، مجذور میانگین مربع خطا (RMSE) و میانگین قدر مطلق درصد خطا (MAPE) استفاده شد. ضریب همبستگی میزان همبستگی خروجی مشاهده شده و خروجی پیش‌بینی شده توسط مدل است. مقدار این معیار داخل هر شکل در تصویر ۱۵ نمایش داده شده است. این پارامتر در داده‌های آموزش و ارزیابی به کمک رابطه زیر به

جاذب (نانوذرات سیلیکا و کامپوزیت پلی پیرول/ نانوسیلیکا) به میزان  $2-0.3$  g/l استفاده شده است. نتایج (شکل ۱۰) نشان دهنده افزایش میزان جذب ماده رنگزا روی جاذب تا میزان ۱ g/l جاذب می‌باشد. این امر بدلیل افزایش سایت‌های پذیرنده رنگ می‌باشد. اما با افزایش بیشتر جاذب همانطور که در شکل رویت می‌شود، جذب افزایش نمی‌یابد که این امر بدلیل تجمع ذرات جاذب با یکدیگر است. بنابراین میزان بهینه مصرفی جاذب ۱ g/l تعیین گردید. در ضمن همانند بخش قبل جذب رنگ توسط نانو کامپوزیت بیشتر از نانوذرات سیلیکا می‌باشد.

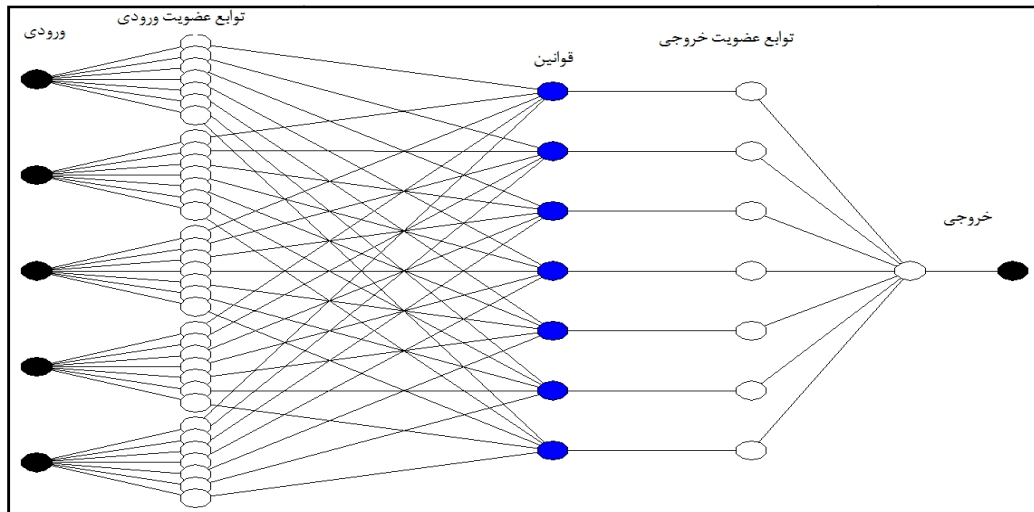
### ۳-۲-۳- بررسی اثر زمان تماس

برای بررسی تاثیر زمان بر جذب رنگزا از محدوده زمانی ۵ تا ۱۲۰ دقیقه استفاده شد. همانطور که در شکل ۱۱ مشاهده می‌شود زمان ۶۰ دقیقه زمان بهینه قرار گرفت، این فرآیند در محدوده دمایی (۲۵، ۳۵ و ۴۵ °C) انجام شد. همانطور که در شکل ۱۱ مشاهده می‌شود با افزایش دما جذب نیز افزایش یافته است، که این امر نشان دهنده گرماگیر بودن فرآیند جذب می‌باشد.

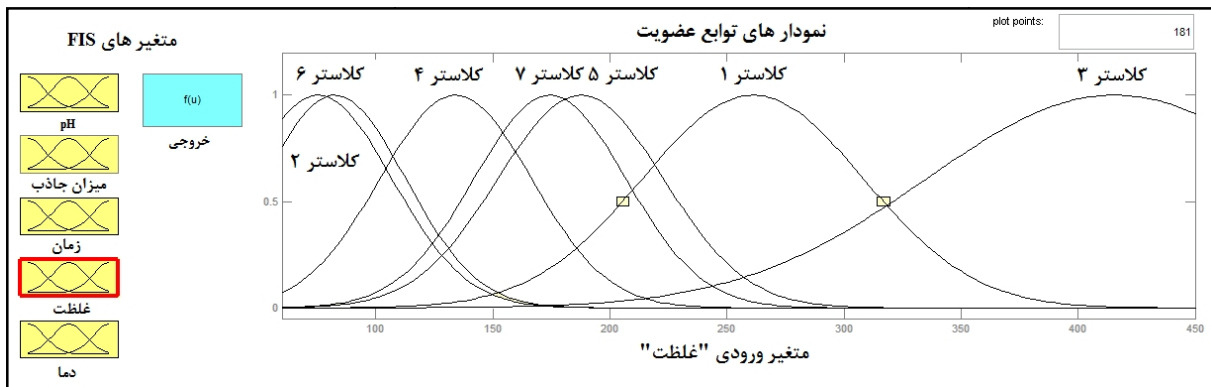
### ۳-۳- پیاده‌سازی سیستم استنباط فازی-عصبی

#### تطبیقی

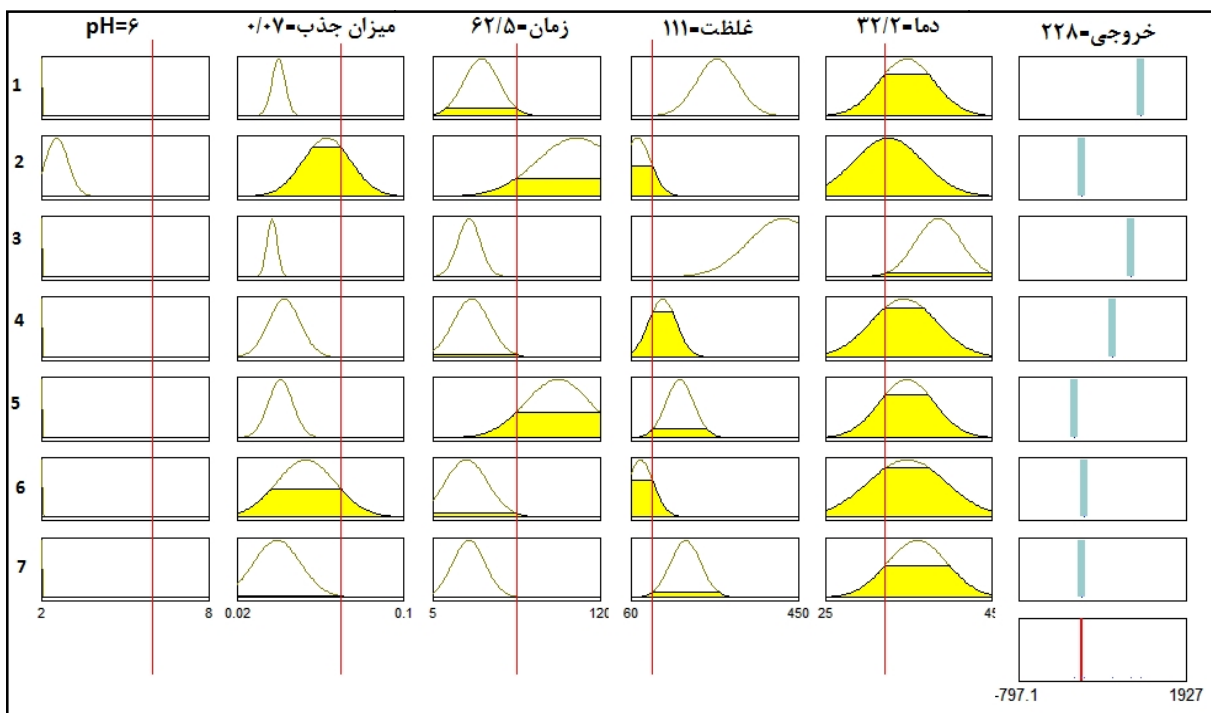
پیاده‌سازی انجام شده در این بخش در محیط Matlab انجام شده است. ایجاد و آموزش سیستم استنباط فازی-عصبی تطبیقی با استفاده از روش مبتنی بر کلاسترینگ انجام شده است. در روش‌های مبتنی بر کلاسترینگ، داده‌ها بر اساس مقادیر بررسی می‌شوند. با توجه به طرز چیدمان داده‌های مشاهده شده نسبت به هم، کلاسترها تعیین و از روی آنها توابع عضویت و نهایتاً قوانین متناسب با هر کلاستر طی فرآیند آموزش تعیین می‌شود. در این مقاله از روش مبتنی بر Fuzzy-CMean جهت انجام کلاسترینگ استفاده شده است. فرآیند آموزش و ارزیابی سیستم توسط داده‌های مشاهده شده انجام شده است. هر رکورد داده شامل خروجی، میزان جذب، همراه با ورودی‌های همانطور که



شکل ۱۲: مدل سیستم استنباط فازی- عصبی تطبیقی به دست آمده، شامل ۵ ورودی.



شکل ۱۳: تابع عضویت آموزش یافته شده به ازای ورودی غلظت.



شکل ۱۴: نمایشی از قوانین فازی پس از آموزش مدل.

$$RMSE = \sqrt{\frac{\sum_i (y_i - O_i)^2}{N}} \quad (12)$$

$$MAPE = \frac{100}{N} \sqrt{\frac{\sum_i |y_i - O_i|}{\bar{y}}} \quad (13)$$

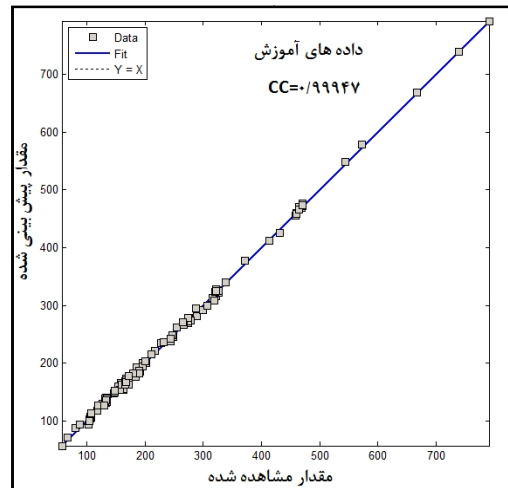
که در این رابطه  $N$  تعداد داده‌هاست. در شکل ۱۶ نمودار داده‌ها (داده‌های پیش‌بینی شده و مشاهده شده) و نمودار اختلاف آنها در مجموعه‌های آموزشی و تست ترسیم شده است. محور  $x$  در این نمودارها شماره داده و محور عمودی مقدار داده‌هاست. در تصاویر (پ) و (ت) میزان اختلاف مقادیر مشاهده شده و مقادیر پیش‌بینی شده در داده‌های

تست و آزمایش ترسیم شده است. همچنین در این شکل میزان خطای، مجذور میانگین مربع خطا (RMSE) و میانگین قدر مطلق درصد خطا (MAPE) که نمایانگر میزان دقت مدل آموزش داده شده در پیش‌بینی میزان جذب بر حسب ورودی‌هاست نمایش داده شده است.

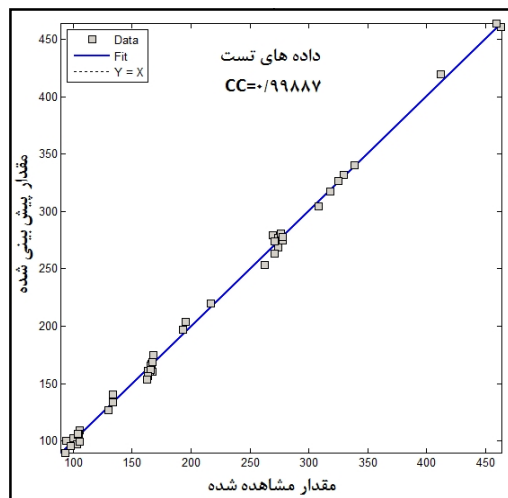
همان گونه که قبلاً به آن اشاره شد داده‌های آموزش و تست به صورت کاملاً تصادفی از مجموعه کل داده‌ها انتخاب می‌شود. (ابتدا داده‌های آموزش به صورت تصادفی انتخاب و باقیمانده داده‌ها رو به تست اختصاص می‌دهیم). مسلماً هر انتخاب تصادفی منجر به بدست آمدن سیستم‌هایی با تفاوت جزئی و پارامترهای ارزیابی متفاوتی خواهد شد. نتایج سیستم‌های نمایش داده شده در شکل‌های ۱۵ و ۱۶ مربوط به انجام یک آزمایش است. برای بررسی واقع بینانه

تراز سیستم پیشنهادی، فرآیند آموزش و تست ۵۰ بار اجرا و پارامترهای ارزیابی به ازای هر آزمایش به دست آورده شده است. جدول ۲ و ۳ به ترتیب نشان دهنده میانگین و انحراف از معیار پارامترهای ضریب همبستگی، میانگین قدر مطلق درصد خطا و مجذور میانگین مربع خطا به دست آمده پس از انجام آزمایشات در مجموعه‌های آموزش و تست است.

یکی دیگر از روش‌های رایج در مدل‌سازی و رگرسیون، شبکه‌های عصبی است. در این مقاله، دقت مدل سیستم استنباط فازی-عصبی تطبیقی در پیش‌بینی خروجی بر حسب ورودی‌ها با ابزار شبکه‌های عصبی مقایسه شده است. آزمایشات فوق به صورت مشابه بر شبکه‌های عصبی هم



(الف)



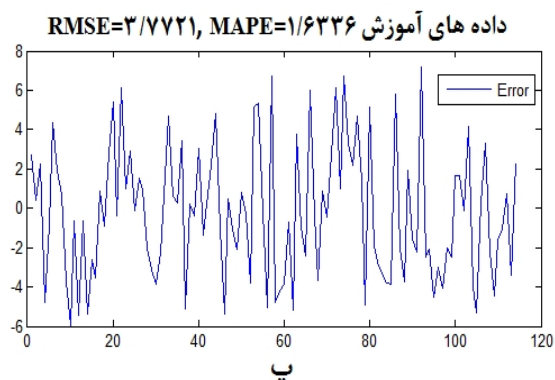
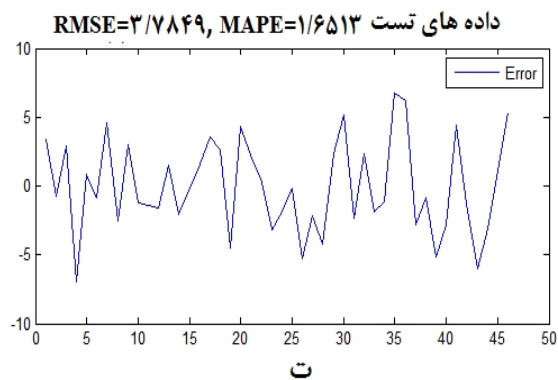
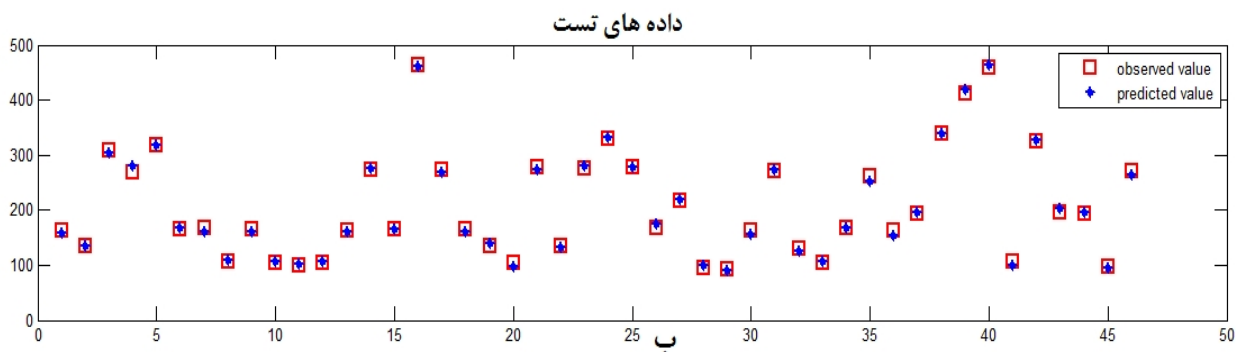
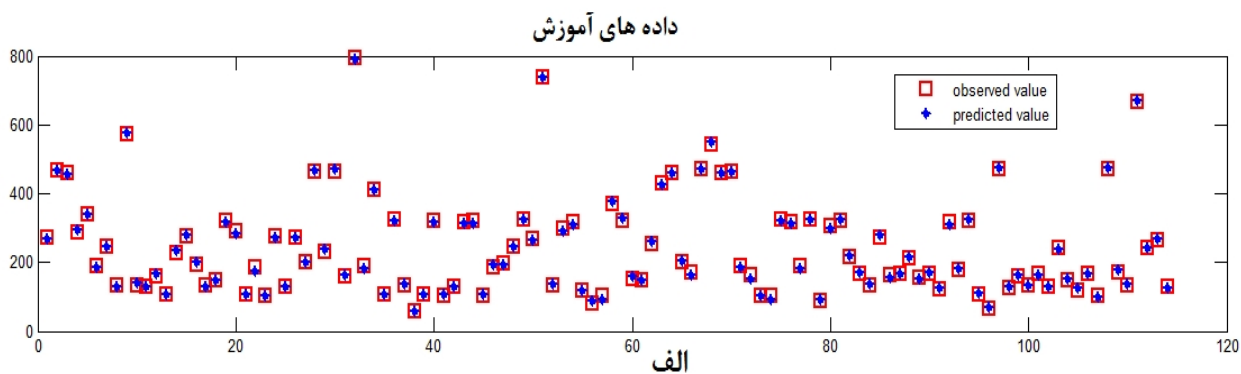
(ب)

شکل ۱۵: (الف) و (ب) به ترتیب نمودار مقادیر مشاهده شده بر حسب مقادیر پیش‌بینی شده در داده‌های آموزش و تست. مقدار ضریب همبستگی (CC) نیز در داخل تصاویر نمایش داده شده است.

دست می‌آید.

$$CC = \frac{\sum_i (y_i - \bar{y})(O_i - \bar{O})}{\sqrt{\sum_i (y_i - \bar{y})^2 \sum_i (O_i - \bar{O})^2}} \quad (11)$$

که در این رابطه،  $y_i$  مقادیر پیش‌بینی شده و  $O_i$  مقادیر مشاهده شده می‌باشند. همچنین  $\bar{y}$  و  $\bar{O}$  به ترتیب میانگین مقادیر پیش‌بینی شده و مقادیر مشاهده شده می‌باشد. از پارامترهای دیگر جهت ارزیابی مدل می‌توان به مجذور میانگین مربع خطا (RMSE) و میانگین قدر مطلق درصد خطا (MAPE) اشاره نمود که توسط روابط زیر در مجموعه داده‌های آموزش و تست محاسبه می‌شود:



شکل ۱۶: الف) و ب) به ترتیب، نحوه تغییرات مقادیر مشاهده شده و مقادیر پیش‌بینی شده در داده‌های آموزشی تست. پ) و ت) به ترتیب، میزان خطای بین مقادیر مشاهده شده و مقادیر پیش‌بینی شده در داده‌های آموزش و تست. مقادیر، مجذور میانگین مربع خطا (RMSE) و میانگین قدرمطلق درصد خطا (MAPE) نیز در تصاویر پ) و ت) نمایش داده شده است.

جدول ۲: بررسی و مقایسه کارایی مدل پیش‌بینی سیستم استنباط فازی-عصبی تطبیقی و شبکه‌های عصبی. میانگین و انحراف از معیار پارامترهای مجذور میانگین مربع خطا، میانگین قدر مطلق درصد خطا و ضریب همبستگی در مجموعه آموزش، پس از انجام ۵۰ بار آزمایش در داده‌های آموزش و تست.

ضریب همبستگی		میانگین قدر مطلق درصد خطا		مجذور میانگین مربع خطا		داده‌های آموزش
انحراف از معیار	میانگین	انحراف از معیار	میانگین	انحراف از معیار	میانگین	
۰/۰۰۰۲۵	۰/۹۹۹۱	۰/۱۳۱	۱/۵۷۴	۰/۲۸۴	۴/۴۲۴	ANFIS
۰/۰۰۰۲۶	۰/۹۹۸۶	۰/۱۹۱	۲/۶۴۳	۰/۳۴۲	۵/۷۲۴	شبکه عصبی

جدول ۳: بررسی و مقایسه کارایی مدل پیش‌بینی سیستم استنباط فازی-عصبی تطبیقی و شبکه‌های عصبی. میانگین و انحراف از معیار پارامترهای مجذور میانگین مربع خطا، میانگین قدرمطلق درصد خطا و ضریب همبستگی در مجموعه تست، پس از انجام ۵۰ بار آزمایش در داده‌های آموزش و تست.

ضریب همبستگی		میانگین قدر مطلق درصد خطا		مجذور میانگین مربع خطا		داده‌های
انحراف از معیار	میانگین	انحراف از معیار	میانگین	انحراف از معیار	میانگین	تست
۰/۰۰۰۳۱	۰/۹۹۸۹	۰/۲۲۰	۱/۶۸۷	۰/۳۷۹	۴/۴۸۹	ANFIS
۰/۰۰۰۴۲	۰/۹۹۸۱	۰/۳۴۰	۳/۰۳۲	۰/۴۷۵	۵/۸۹۷	شبکه عصبی

که انجام آزمایش هزینه‌بر است صرفه‌جویی در هزینه را به دنبال داشته باشد.

مدل سیستم استنباط فازی-عصبی تطبیقی با روش مبتنی بر کلاسترینگ (Fuzzy-CMean) ایجاد و آموزش داده شده است. تعداد کلاسترها ۷ در نظر گرفته شده است. جهت ارزیابی مدل پیشنهادی از پارامترهای مبتنی بر آمار شامل ضریب همبستگی، مجذور میانگین مربع خطا و میانگین قدرمطلق درصد خطا استفاده شده است. این پارامترها هر کدام به نوعی میزان نزدیک بودن خروجی مدل پیشنهادی و مقادیر مشاهده شده را اندازه‌گیری می‌کنند. مقادیر بالای ضریب همبستگی و مقادیر پایین مجذور میانگین مربع خطا و میانگین قدرمطلق درصد خطا نشان از قدرت بالای مدل در پیش‌بینی میزان جذب بر حسب ورودی‌های ذکر شده است. مقایسه کارایی مدل سیستم استنباط فازی-عصبی تطبیقی با مدل شبکه‌های عصبی انجام شده است. شبکه عصبی استفاده شده در این بخش شامل سه لایه و تابع فعال‌ساز سیگموئید است. آزمایشات انجام شده نشان دهنده کارایی بالای این دو مدل در پیش‌بینی خروجی بر حسب ورودی‌های سیستم است. این در حالی است که به نظر می‌رسد مدل سیستم استنباط فازی-عصبی تطبیقی با میزان خطای کمتر، روش مناسب‌تری نسبت به شبکه‌های عصبی در این کاربرد است.

## مراجع

- [1] N. Abidi, E. Errais, J. Duplay, A. Berez, A. Jrad, G. Schafer, M. Ghazi, K. Semhi, M. Trabelsi-Ayadi, *Journal of Cleaner Production*, **86**, 2015, 432.  
 [2] M. Singh, H.S. Dosanjh, H. Singh, *Journal of Water Process Engineering*, **11**, 2016, 152.

انجام شده است. شبکه عصبی استفاده شده در این بخش شامل سه لایه همراه با تابع فعال‌ساز سیگموئید است. تعداد گره‌ها در لایه مخفی آن ۱۰ در نظر گرفته شده است. در هر جدول پارامترهای به دست آمده با استفاده از این دو مدل نمایش داده شده است. اعداد این جدول نشان دهنده دقت بیشتر سیستم استنباط فازی-عصبی تطبیقی نسبت به شبکه‌های عصبی در پیش‌بینی نتایج آزمایشات است.

## ۴- نتیجه‌گیری

در این مطالعه با استفاده از تتراتیل ارتو سیلیکات، نانوسیلیکا سنتز شد. در ادامه نانو کامپوزیت پلی پیرول/نانوسیلیکا سنتز و به عنوان جاذب برای جذب رنگزای اسیدی آبی ۶۲ از محیط‌های آبی بکار گرفته شد. خصوصیات ساختاری جاذب تهیه شده با پراش اشعه ایکس، میکروسکوپ الکترونی روبشی، میکروسکوپ الکترونی عبوری و طیف‌سنج مادون قرمز تبدیل فوریه بررسی شد. نتایج بدست آمده از این بخش نشان دهنده تهیه نانو کامپوزیتی یکنواخت می‌باشد. پارامترهای موثر روی فرآیند جذب مانند: اثر pH، اثر زمان، اثر دما و اثر میزان جاذب مورد بررسی قرار گرفتند. نتایج نشان دهنده کارآمدی جاذب تهیه شده می‌باشد. شرایط بهینه به دست آمده عبارت است از: pH = ۲، زمان ۶۰ دقیقه و میزان جاذب ۰/۱ گرم می‌باشد. همچنین در این تحقیق، از مدل سیستم استنباط فازی-عصبی تطبیقی برای پیش‌بینی میزان جذب بر حسب پارامترهای ورودی شامل دما، دوز، غلظت، زمان و pH استفاده شده است. این امر می‌تواند در شرایطی

- [10] H.A. Tayebi, Z. Dalirandeh, A. Shokuhi-Rad, A. Mirabi, E. Binaeian, *Desalination and Water Treatment*, **48**, 2016, 264.
- [11] S. Mandal, S. Mahapatra, R.K. Patel, *Journal of Water Process Engineering*, **5**, 2015, 58.
- [12] S. Rashidi, A. Ahmadpour, N. Jahanshahi, M. Darabi, H. Rashidi, *Separation Science and Technology*, **50**, 2015, 110.
- [13] K. Yetilmezsoy, O. Bestamin, M. Cakmakci, *Neural Network World*, **3**, 2011, 193.
- [14] M. Eldessouki, H. Mounir, *Expert Systems with Applications*, **42**, 2015, 2098.
- [15] A. Nazari, S. Riahi, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **358**, 2012, 40.
- [16] K. Aghjani, H.A. Tayebi, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **171**, 2017, 439.
- [17] M.R. Kahkha, J. Piri, *Technical Journal of Engineering and Applied Sciences*, **6**, 2016, 39.
- [3] H. Sadegh, K. Zare, B. Maazinejad, R. Shahryari-Ghoshekandi, I. Tyagi, S. Agarwal, V.K. Gupta, *Journal of Molecular Liquids*, **215**, 2016, 221.
- [4] L. Yao, L. Zhang, R. Wang, S. Chou, Z. Dong, *Journal of hazardous materials*, **301**, 2016, 462.
- [5] K.B. Fontana, E.S. Chaves, J.D. Sanchez, E.R. Watanabe, J.M. Pietrobelli, G.G. Lenzi, *Ecotoxicology and environmental safety*, **124**, 2016, 329.
- [6] D. Zareyee, H.A. Tayebi, H. Javadi, *Iranian Journal of Organic Chemistry*, **4**, 2012, 799.
- [7] H. Javadian, F. Ghorbani, H.A. Tayebi, S.M. Hosseini Asl, *Arabian Journal of Chemistry*, **8**, 2015, 837.
- [8] M. Shafiabadi, A. Dashti, H.A. Tayebi, *Synthetic Metals*, **212**, 2016, 154.
- [9] M. Shabandokht, E. Binaeian, H.A. Tayebi, *Desalination and Water Treatment*, **57**, 2016, 26.