

Prediction of the Adsorption Amount of Azo Dyes Pollutants from Wastewater Using Porous Metal-organic Framework Adsorbents

Jafar Abdi

Faculty of Chemical and Material Engineering, Shahrood University of Technology, P.O. Box: 3619995161, Shahrood, Iran

ARTICLE INFO

Article history:

Received: 14-11-2021

Accepted: 22-02-2022

Available online: 11-12-2022

Print ISSN: 1735-8779

Online ISSN: 2383-2169

DOR: 20.1001.1.17358779.1401.16.3.7.3

Keywords:

Metal-organic framework

Wastewater treatment

Azo dyes

Intelligent models

Sensitivity analysis

ABSTRACT

In this project, the potential capability of intelligent machine learning methods such as LS-SVM, RBFNN, MLPNN, and ANFIS was investigated for estimating the efficiency of azo dyes removal from wastewater. To this aim, a huge data bank of azo dyes adsorption by metal-organic frameworks as porous adsorbents were collected under different conditions, including adsorbent dosage, initial dye concentration, solution pH, specific surface area, temperature, and contact time. Assessing different statistical parameters and comparing the models showed that LS-SVM approach had the minimum error and, therefore, it conferred the most accurate prediction for the efficiency of azo dyes removal by MOFs among other models. The values of AARE (%), R^2 , STD, and RMSE were calculated 1.844 %, 0.9899, 0.0213, and 18.511, respectively for LS-SVM. Also, this model illustrated precise compatibility with adsorption trends by variation of initial dye concentration, pH, and temperature. The sensitivity analysis presented that adsorbent surface area and adsorbent dosage had a positive impact and initial concentration and pH negatively influenced estimating the removal of dyes.



پیش‌بینی میزان جذب آلاینده‌های رنگی آزو از پساب با استفاده از جاذب‌های متخلخل چارچوب‌های فلز-آلی

جعفر عبدی

استادیار، گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی شیمی و مواد، دانشگاه صنعتی شاهرود، شاهرود، ایران، صندوق پستی: ۳۶۱۹۹۵۱۶۱

چکیده

در پژوهش حاضر، توانایی بالقوه روش‌های یادگیری ماشینی هوشمند از قبیل *LS-SVM*، *MLPNN*، *RBFNN* و *ANFIS* برای پیش‌بینی بازده حذف رنگزاهای آزو از پساب مورد بررسی قرار گرفت. به این منظور، بانک بزرگی از داده‌های مربوط به جذب سطحی رنگزاهای آزو بوسیله چارچوب‌های فلز-آلی گوناگون به عنوان جاذب‌های متخلخل تحت شرایط مختلف از قبیل مقدار جاذب، غلظت اولیه رنگزاهای *pH* محلول، مساحت سطح ویژه جاذب، دما و زمان تماس جمع‌آوری شدند. بررسی متغیرهای مختلف آماری و مقایسه مدل‌های مختلف نشان داد که مدل *LS-SVM* کمترین خطا و در نتیجه دقیق‌ترین پیش‌بینی را برای میزان جذب آلاینده‌های رنگی در بین سایر مدل‌ها ارائه می‌دهد که در آن مقادیر $(\%)$ *AARE*، *R2*، *STD* و *RMSE* به ترتیب برابر با ۱،۸۴۴، ۰،۹۸۹۹، ۰،۰۲۱۳ و ۱۸،۵۱۱ درصد به دست آمدند. همچنین، این الگوریتم سازگاری دقیق‌تری با روند فرآیند جذب سطحی رنگزاهای آزو با تغییرات غلظت اولیه رنگزاهای *pH* محلول و دما نشان داد. آنالیز حساسیت نشان داد که سطح ویژه و مقدار جاذب متخلخل تاثیر مثبت و عواملی مانند غلظت اولیه و *pH* اثر منفی بر روی بازده جذب دارند.

اطلاعات مقاله

تاریخچه مقاله:
تاریخ دریافت: ۱۴۰۰/۸/۲۳
تاریخ پذیرش: ۱۴۰۰/۱۲/۳
در دسترس به صورت الکترونیکی: ۱۴۰۱/۹/۲۰
شاپا چاپی: ۱۷۳۵-۸۷۷۹
شاپا الکترونیکی: ۲۳۸۳-۲۱۶۹

DOR: 20.1001.1.17358779.1401.16.3.7.3

واژه‌های کلیدی:

چارچوب‌های فلز-آلی
تصفیه پساب
رنگ‌های آزو
مدل‌های هوشمند
آنالیز حساسیت



۱- مقدمه

بخش عمده‌ای از منابع آبی در سطح جهان در معرض خطر آلودگی‌های صنعتی، شهری و مصارف انسانی قرار داشته و این آلودگی به صورت روزافزون در حال افزایش است [۱، ۲]. صنایع نساجی در سراسر جهان بیش از ده هزار تن در سال از مواد رنگزا استفاده می‌کنند و حدود ۵۰۰۰ تن از این رنگزها و ۳۶۰۰ تن از مواد زائد دیگر که غلظت بالایی دارند در جریان‌های آبی تخلیه می‌شوند [۳، ۴]. پساب خروجی از این صنایع حاوی مقادیر زیادی از رنگزهای سنتزی بوده و برای محیط زیست زیان‌آور هستند. رنگزهای آزو دسته مهمی از آلاینده‌های موجود در پساب‌های خروجی از صنایع نساجی، غذایی، چرم، کاغذ، پلاستیک، و آرایشی و بهداشتی هستند. بیشتر رنگ‌های صنعتی سمی و سرطان‌زا بوده و تخلیه حجم عظیمی از این رنگ‌ها به زیست‌بوم بسیار خطرناک می‌باشد [۵]. این گروه از رنگ‌ها شامل بزرگترین و مهم‌ترین دسته رنگ‌ها هستند. مشخص‌ترین ویژگی این مواد داشتن یک یا چند گروه آزو $N=N$ است که بین دو قسمت آلی رنگ به عنوان پل عمل می‌کنند که حداقل یکی از این گروه‌ها آروماتیک است. رنگ‌های آزو از جمله آلاینده‌های پایدار بوده و در نتیجه قابلیت تجزیه آن‌ها به طرق مختلف مشکل است و به همان شکل به همراه پساب تصفیه شده یا فاضلاب صنایع مختلف به محیط زیست وارد می‌شوند [۶، ۷]. از این رو، نیاز ضروری به توسعه فرآیندهای توانمند، دوست‌دار محیط‌زیست و عملیاتی بودن از نظر اقتصادی به منظور حذف این آلاینده‌ها وجود دارد. در این رابطه، روش‌های تصفیه فیزیکی-شیمیایی مختلفی جهت کنترل و کاهش آلودگی آب از رنگزهای آزو گزارش شده است [۸-۱۵]. روش‌هایی از قبیل جذب سطحی، انعقادسازی، اکسید شدن پیشرفته، و جداسازی غشایی برای حذف رنگزها از پساب خروجی صنایع مختلف مورد استفاده قرار گرفته‌اند [۱۶]. فرآیند جذب سطحی به دلیل آسان بودن اجرا و راندمان بالا یکی از موثرترین روش‌های تصفیه پیشرفته برای حذف آلاینده‌های آلی و معدنی در پساب خروجی می‌باشد [۱۷، ۱۸]. در زمینه توسعه جاذب‌های با بازده بیشتر، مواد متخلخل توجه محققین را جلب کرده‌اند. یکی از انواع جاذب‌های متخلخل چارچوب‌های فلز-آلی^۱ هستند.

چارچوب‌های فلز-آلی مواد بلوری سه بعدی با قابلیت نفوذپذیری هستند که از طریق پیوند کئوردیناسیون بین لیگاندهای چندعاملی و اجزا یون فلزی ساخته می‌شوند [۱۹، ۲۰]. این مواد ویژگی‌های منحصربفردی از قبیل تنوع ساختاری، پایداری مکانیکی و حرارتی بالا، تخلخل تنظیم‌پذیر، مساحت سطح بالا و مکان‌های فلزی با قابلیت بازترکیبی دارند. چارچوب‌های فلز-آلی دارای سطح ویژه استثنایی در محدوده ۱۰۰۰ تا $10000 \text{ m}^2/\text{g}$ هستند که به مراتب

بالاتر از سطح ویژه مواد سنتی بر پایه کربن می‌باشد. اخیراً این ویژگی‌ها موجب استفاده از چارچوب‌های فلز-آلی در فرآیندهای کاتالیستی [۲۳-۲۱]، ذخیره و بازیابی گاز [۲۴]، زیست‌فناوری [۲۵]، سنسور و جذب و جداسازی مواد [۲۶] شده‌اند. از بین موارد ذکر شده مهم‌ترین کاربرد برای این مواد متخلخل ردیابی و جذب سطحی آلاینده‌ها می‌باشد. همچنین چارچوب‌های فلز-آلی به عنوان جاذب برای آلاینده‌های آلی در استخراج فاز مایع، فاز جامد، کروماتوگرافی مایع بازده بالا، پیش تغلیظ و ردیابی یون‌های فلزی به کار رفته‌اند [۲۷-۲۹].

تحلیل‌های آماری پیشنهاد می‌کنند که چارچوب‌های فلز-آلی و مشتقات آن‌ها پتانسیل بالایی در فرآیند جذب سطحی جهت حذف آلاینده‌های آلی از پساب دارند. با این حال یکپارچگی چارچوب‌های فلز-آلی در بسیاری از کاربردهای عملی نیازمند حل برخی از موانع چالش‌زا می‌باشد. انجام آزمایش در بررسی بازده چارچوب‌های فلز-آلی پرهزینه‌ترین مرحله و بسیار زمان‌بر می‌باشد. مشکل بعدی، چالش در افزایش مقیاس فرآیندهای ناپیوسته تصفیه آلاینده‌ها برای کاربردهای صنعتی می‌باشد. این موانع مربوط به تعیین زمان حذف دینامیکی برای فرآیندهای با مقیاس واقعی می‌باشند؛ به طوری که متغیرهای عملیاتی محدودکننده برای شرایط مختلف عملیاتی قابل بهینه‌سازی نیستند. بررسی این موارد با بکارگیری مدل‌های ریاضی خاص، یکی از اولین تلاش‌های محققان برای حل این مشکلات می‌باشد. با این حال، زمانی که سیستم‌های پیچیده شبیه‌سازی می‌شوند، مدل‌های ریاضی به طور فزاینده‌ای منجر به مصرف واحد پردازش مرکزی^۲ سیستم شده و زمان محاسبات به طور چشم‌گیری افزایش می‌یابد. خوشبختانه، روش‌های جایگزین مختلفی از قبیل هوش مصنوعی^۳ برای حل مشکلات ذکر شده توسعه یافته‌اند. این روش‌های پیش‌بینی‌کننده قدرتمند قادر به حل مسائل پیچیده بدون نیاز به حل رابطه‌های تئوری هستند. قابلیت اطمینان، توانایی حل مسئله، و قدرت محاسباتی بالا از مزایای این روش‌ها می‌باشند [۳۱-۳۰]. هر یک از مدل‌های هوشمند ویژگی خاص خود را داشته و برای زمینه‌های مختلف تحقیقاتی از جمله تصفیه پساب بکار می‌روند. هدف اصلی و نوآوری این پژوهش بکارگیری مدل‌های مختلف هوشمند و مقایسه آن‌ها برای تخمین میزان جذب سطحی رنگزهای آزو تحت شرایط عملیاتی مختلف می‌باشد. بر اساس بررسی‌های انجام شده، تاکنون پژوهشی در این رابطه انجام نشده است. در این مطالعه، بانک بزرگی از داده‌های مربوط به جذب سطحی آلاینده‌های آلی رنگزهای آزو بوسیله چارچوب‌های فلز-آلی گوناگون به عنوان جاذب‌های متخلخل تحت شرایط مختلف از قبیل مقدار جاذب، غلظت اولیه رنگزها، pH محلول، مساحت سطح ویژه جاذب، دما و

2- Central processing unit (CPU)

3- Artificial intelligence (AI)

1- Metal-organic framework

مدل با ترکیب خطاهای حداقل مربعات و خطای انتشار برگشتی^۶ براساس گرادبان نزولی^۷ قابل بهینه‌سازی می‌باشند. مدل ANFIS یک متغیر خروجی (f) و دو متغیر ورودی (x₁, x₂) دارد. با استفاده از قواعد فازی از نوع تاکاجی-سوگنو که در روابط زیر نشان داده شده است، این مدل ورودی‌ها و خروجی را به یکدیگر متصل می‌کند.

قاعده اول: اگر x₁ برابر با A₁ و x₂ برابر با B₁ باشد؛ آنگاه

$$f_1 = p_1 x_1 + q_1 x_2 + r_1$$

قاعده دوم: اگر x₁ برابر با A₂ و x₂ برابر با B₂ باشد؛ آنگاه

$$f_2 = p_2 x_1 + q_2 x_2 + r_2$$

ساختار سیستم ANFIS متشکل از پنج لایه فازی‌سازی، قواعد، نرمال‌سازی، فازی‌زدایی و خروجی می‌باشد [۳۴]. در لایه اول، هر گره (i) یک گره تطبیقی با یک تابع گره می‌باشد (رابطه ۱).

$$O_{1,i} = \mu_{A_i}(x) \quad \text{for } i=1,2 \quad (1)$$

در رابطه فوق، O_{1,i} نشان دهنده خروجی گره آم و μ_{A_i} تابع عضویت A_i می‌باشد. معمولاً ورودی تابع عضویت از نوع گوسین^۸ انتخاب می‌شود. رابطه زیر این تابع را نشان می‌دهد که در آن a_i, b_i و c_i عوامل منطقی هستند (رابطه ۲).

$$\mu_{A_i}(x) = e^{-\left[\frac{(x-a_i)^2}{b_i}\right]} \quad \text{for } i=1,2 \quad (2)$$

- 1- Adaptive neuro-fuzzy inference system
- 2- Multilayer perceptron neural network
- 3- Radial basis function neural network
- 4- Jang
- 5- Takagi-Sugeno
- 6- Back propagation
- 7- Gradient descent
- 8- Gaussian

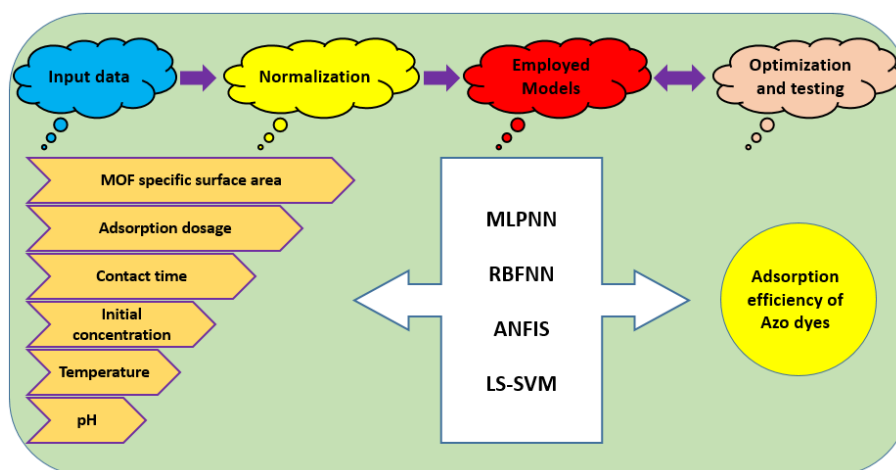
زمان تماس از منابع موجود جمع‌آوری شده‌اند. سپس روش‌های قدرتمند هوش مصنوعی از قبیل LS-SVM، RBFNN، MLPNN، و ANFIS برای مدل‌سازی بازده حذف آلاینده‌های رنگی بکار گرفته می‌شوند. همچنین اثر عوامل مختلف فرآیندی بر روی فرآیند جذب مورد بررسی قرار می‌گیرد.

۲- مدل‌سازی

در این پژوهش با استفاده از نرم‌افزار متلب مدل‌های مختلف هوش مصنوعی از قبیل سیستم استنتاج فازی عصبی - تطبیقی^۱ (ANFIS) شبکه عصبی پرسپترون چندلایه^۲ (MLPNN)، شبکه عصبی تابع پایه شعاعی^۳ (RBFNN) و ماشین بردار پشتیبان حداقل مربعات (LS-SVM) به منظور تخمین میزان جذب آلاینده‌های رنگی آزو از پساب توسط جاذب‌های متخلخل چارچوب فلز-آلی به کار گرفته شدند. در ادامه توضیح مختصری از هر یک از مدل‌های فوق ارائه می‌شود. شکل ۱ شمایی از خلاصه مدل‌سازی بکار رفته در این مقاله برای پیش‌بینی بازده حذف رنگ‌زها را نشان می‌دهد.

۲-۱- سیستم استنتاج فازی عصبی - تطبیقی (ANFIS)

مدل سیستم استنتاج فازی عصبی - تطبیقی ترکیبی از شبکه عصبی مصنوعی و مفهوم منطق فازی برای ساده‌سازی فرآیند یادگیری می‌باشد که برای اولین بار توسط جانگ^۴ در سال ۱۹۹۳ توسعه داده شد [۳۲]. با بکارگیری شبکه عصبی تطبیقی، قواعد سیستم فازی که براساس "اگر-آنگاه" می‌باشند، به دست آمده و عوامل بهینه‌سازی می‌شوند [۳۳]. مدل مرسوم در این زمینه سیستم استنتاج فازی تاکاجی-سوگنو^۵ با یک خروجی خطی می‌باشد که پارامترهای این



شکل ۱: شمایی از مدل‌سازی بکار رفته برای پیش‌بینی میزان جذب آلاینده‌های رنگی آزو.

Figure 1: Schematic illustration of the implemented modeling for predicting the amount of adsorption of azo dyes pollutants.

انتقال، W_{ijk} وزن، B_{ik} بایاس و N تعداد ورودی هر لایه را نشان می‌دهد. وزن‌ها و بایاس با استفاده از دسته داده‌های یادگیری و کمینه کردن خطای بین خروجی‌های واقعی و محاسبه شده قابل تعیین هستند. فرآیند یادگیری معمولاً بوسیله الگوریتم‌های مختلف از جمله لونیگ-مارکوارت^۱، گرادیان نزولی، گرادیان مزدوج و الگوریتم انتشار برگشتی انجام می‌شود.

۲-۳- شبکه عصبی تابع پایه شعاعی (RBFNN)

تابع پایه شعاعی یک شبکه عصبی پیشرو با سه لایه ورودی، پنهان و خروجی می‌باشد. همانطور که از نام این مدل پیداست، از یک تابع شعاعی غیرخطی به عنوان تابع انتقال برای گره‌های لایه پنهان استفاده می‌شود. با استفاده از یک مکانیسم بهینه‌سازی خطی، مدل RBFNN نتایج دقیق بر اساس حداقل خطای میانگین مربعات ۲ (MSE) بدست می‌دهد. علی‌رغم تمام شباهت‌هایی که بین ساختار مدل‌های MLPNN و RBFNN وجود دارد، مدل RBFNN از یک تابع پیچیده پایه شعاعی برای لایه پنهان استفاده می‌کند [۳۵]. معمولاً تابع گوسین به عنوان تابع پایه شعاعی انتخاب می‌شود [۳۲]:

$$\phi(x-x_k) = \exp[-\beta(x-x_k)^2] \quad (۸)$$

خروجی مدل نیز با استفاده از رابطه ۹ محاسبه می‌شود.

$$y_i(x) = \sum_{k=1}^n w_{ki} \phi(x-x_k) \quad (۹)$$

در رابطه ۹ x_k بردار مرکزی نورون k ، تابع انتقال، w_{ki} وزن مربوط به واحد پنهان k ام به خروجی i ام و $(x - x_k)$ فاصله اقلیدسی می‌باشد.

مرحله بعدی تعیین وزن‌ها و مشخصه‌های مرکزی می‌باشد. پارامترها به صورت تصادفی می‌توانند انتخاب شوند. برای تعیین وزن‌ها مشابه مدل MLP با استفاده از مجموعه داده‌های یادگیری می‌توان وزن‌ها را بهینه کرد. فرآیند یادگیری برای مدل RBF نسبت به مدل شبکه عصبی MLP سریع‌تر است.

۲-۴- ماشین بردار پشتیبان حداقل مربعات (LS-SVM)

ماشین بردار پشتیبان (SVM) یک مدل هوشمند از زمینه یادگیری ماشین می‌باشد که در موارد زیادی هم برای طبقه‌بندی و هم تحلیل رگرسیون مورد مطالعه قرار گرفته است. یکی از اشکالات اصلی روش SVM ضرورت حل مسئله برنامه‌نویسی درجه دوم با مقیاس بزرگ

در لایه دوم، هر گره یک نقطه ساکن می‌باشد که Q نامیده شده و تمام سیگنال‌های ورودی را در هم ضرب کرده و خروجی را می‌دهد (رابطه ۳).

$$w_i = \mu_{Ai}(x) \times \mu_{Bi}(x) \quad \text{for } i=1,2 \quad (۳)$$

در لایه سوم، گره i ام در این لایه وزن‌های w_i را نرمال‌سازی می‌کند. نسبت درجه تطابق یا درجه وزن قاعده i ام (ω_i) به مجموع درجه تطابق قواعد ورودی براساس رابطه ۴ محاسبه می‌شود.

$$O_{3,i} = \bar{\omega}_i = \frac{\omega_i}{\omega_1 + \omega_2} \quad \text{for } i=1,2 \quad (۴)$$

در رابطه فوق ω_i وزن نرمال شده و $O_{3,i}$ خروجی لایه سوم می‌باشد.

در لایه چهارم، خروجی برابر با $O_{4,i}$ می‌باشد که حاصل رابطه ۵ شامل درجه تطابق نرمال شده و یک رابطه چندجمله‌ای درجه اول می‌باشد:

$$O_{4,i} = \bar{\omega}_i f_i = \bar{\omega}_i (p_i x + q_i y + r_i) \quad \text{for } i=1,2 \quad (۵)$$

در رابطه فوق p_i ، q_i ، r_i پارامترهای خطی هستند.

در لایه پنجم، خروجی کلی ($O_{5,i}$) برابر با حاصل جمع تمام ورودی‌ها می‌باشد و با استفاده از رابطه ۶ محاسبه می‌شود.

$$O_{5,i} = \sum_i \bar{\omega}_i f_i = \frac{\sum_i \omega_i f_i}{\sum_i \omega_i} = \text{نهایی خروجی} \quad \text{for } i=1,2 \quad (۶)$$

۲-۲- شبکه عصبی پرسپترون چند لایه (MLPNN)

مدل MLP یک شبکه عصبی مصنوعی می‌باشد که در آن سیستم با استفاده از ترکیب توابع ساده در لایه‌هایی با نورون‌ها (مشابه شبکه سلول مغزی) مدل می‌شود. داده‌های ورودی وارد لایه ورودی شده و با استفاده از یک تابع مناسب پردازش می‌شوند و نتایج به لایه‌های پنهان و در نهایت به لایه خروجی منتقل می‌شوند [۳۲]. تعداد نورون‌ها در لایه‌های ورودی و خروجی به تعداد ورودی و خروجی‌ها بستگی دارد. عملکرد این مدل متکی به تعداد لایه‌ها، نورون‌ها و نوع توابع انتقال است. برای لایه‌های پنهان و خروجی، توابع مختلف انتقال شامل توابع خطی، گوسین، سیگموئید دوتایی، سیگموئید دوقطبی، و تابع همانی قابل استفاده هستند. خروجی هر نورون با رابطه زیر تعریف می‌شود [۳۲].

$$Y_{jk} = F_k \left(\sum_{i=1}^{N_{k-1}} W_{ijk} Y_{i(k-1)} + B_{ik} \right) \quad (۷)$$

در رابطه ۷ شکل خروجی نورون k ام، F_k تابع

1- Levenberg-Marquardt
2- Mean square error

که در آن، I_N یک ماتریس $N \times N$ و $\Omega \in R^{N \times N}$ ماتریس کرنل می‌باشد که به صورت رابطه ۱۶ تعریف می‌شود [۳۷].

$$\Omega_{ij} = \Phi(x_i)\Phi(x_j) = K(x_i, x_j) \quad i, j = 1, \dots, N \quad (16)$$

انواع مختلفی از توابع کرنل از جمله خطی، چندجمله‌ای، تابع پایه شعاعی (RBF) و سیگموئید برای مدل LS-SVM وجود دارند؛ از این میان، تابع RBF بیشترین کاربرد را دارد [۳۷].

$$K(x_i, x_j) = \exp(-\|x_i - x_j\|^2 / \sigma^2) \quad (17)$$

در رابطه ۱۷، σ^2 مربع واریانس تابع گوسین می‌باشد. علاوه بر این، در پژوهش حاضر از تابع کرنل RBF به منظور ارزیابی دقت پیش‌بینی هر مدل استفاده شده است. همچنین الگوریتم CSA^۲ به عنوان بهینه‌سازی خارجی، جهت بهینه‌سازی مقادیر مشخصه‌های مدل LS-SVM (γ و σ^2) از طریق کمینه کردن خطای میانگین مربعات (MSE) بکار گرفته شد.

۳- تحلیل مقدماتی داده‌های تجربی

۳-۱- جمع‌آوری داده‌ها

تعداد ۸۴۹ داده آزمایشگاهی جذب رنگ‌های آزو از قبیل زایلنون نارنجی، مالاشیت سبز، متیل نارنجی، متیلن آبی، کونگو قرمز، اورانین، و نارنجی II توسط چارچوب‌های فلز-آلی MIL-101(Fe)، MIL-100(Fe)، MIL-53(Fe)، MOF-235، MOF-5، Fe(BTC)، TMU-8، NH₂-MIL-101(Al) و MIL-101(Cr)، UiO-66، ZIF-8، TMU-9 از منابع مختلفی جمع‌آوری شد [۴۷-۳۸، ۱۹]. ورودی‌های مدل‌ها شامل سطح ویژه جاذب (مترمربع بر گرم)، مقدار جاذب (گرم)، زمان تماس (دقیقه)، غلظت اولیه رنگزا (میلی‌گرم بر لیتر)، pH محلول و حضور نمک‌های مختلف به عنوان عامل بازدارنده در جذب آلاینده و خروجی مدل‌ها راندمان جذب سطحی رنگزا هستند. به جهت توسعه دقیق‌تر و صحیح‌تر مدل‌ها، داده‌های تجربی بطور تصادفی به دو دسته یادگیری (۸۰ درصد داده‌ها) و آزمودن (۲۰ درصد داده‌ها) تفکیک شدند. دسته داده‌های آزمون برای تحلیل دقت و اعتبارسنجی مدل‌ها به کار می‌روند. برای این منظور، چهار نوع مشخصه آماری از قبیل انحراف معیار^۳ (STD)، ضریب تعیین^۴ (R²)، خطای جذر میانگین مربعات^۵ (RMSE) و میانگین قدرمطلق خطای نسبی^۶ (AARE %) استفاده شدند. روابط مربوط به هر یک از خطاهای فوق عبارتند از:

می‌باشد. جهت غلبه به این مشکل، سایکنس و واندوال^۱ نسخه اصلاح شده‌ای از SVM سنتی به نام ماشین بردار پشتیبان حداقل مربعات را پیشنهاد دادند. این مدل سریع‌تر و جایگزین مناسب و دقیقی جهت حل رابطه‌های خطی بجای مسائل درجه دوم بود [۳۶]. با فرض اینکه دسته داده‌های ورودی به صورت خطی قابل تفکیک هستند، معادله اولیه الگوریتم SVM به صورت یک تابع غیرخطی تعریف می‌شود [۳۷].

$$f(x) = w^T \Phi(x) + b \quad (10)$$

در رابطه ۱۰ w^T بردار انتقال لایه خروجی، $\Phi(x)$ تابع خطی که جهت تعیین رگرسیون به کار می‌رود، x یک بردار بعد n و b نیز ترم بایاس می‌باشد.

بهینه‌سازی مدل LS-SVM برای تخمین تابع به وسیله رابطه ۱۱ فرموله می‌شود [۳۷].

$$\min_{w, b, e} I(w, e) = \frac{1}{2} \|w\|^2 + \frac{1}{2} \gamma \sum_{k=1}^N e_k^2 \quad (11)$$

بطوری که:

$$y_k = w^T \Phi(x_k) + e_k + b, \quad k = 1, \dots, N \quad (12)$$

که در آن $e_k \in R$ و $\gamma \geq 0$ به ترتیب عوامل قابل تنظیم و متغیر خطا هستند. به منظور حل این مسئله بهینه‌سازی، تابع لاگرانژ به صورت زیر بیان می‌شود [۳۷]:

$$L_{LS-SVM}(w, b, e, a) = \frac{1}{2} \|w\|^2 + \frac{1}{2} \gamma \sum_{k=1}^N e_k^2 - \sum_{k=1}^N a_k (w^T \Phi(x_k) + b + e_k - y_k) \quad (13)$$

که در آن $e_k \in R$ ضرایب لاگرانژ هستند. در ادامه برای حل مسئله، مشتقات رابطه ۱۳ را نسبت به w ، b ، e_k و a_k برابر با صفر قرار می‌دهیم [۳۷].

$$\begin{aligned} \frac{\partial L_{LS-SVM}}{\partial w} = 0 &\Rightarrow w = \sum_{k=1}^N a_k y_k \Phi(x_k) \\ \frac{\partial L_{LS-SVM}}{\partial b} = 0 &\Rightarrow \sum_{k=1}^N a_k = 0 \\ \frac{\partial L_{LS-SVM}}{\partial e_k} = 0 &\Rightarrow a_k = \gamma e_k \\ \frac{\partial L_{LS-SVM}}{\partial a_k} = 0 &\Rightarrow w^T \Phi(x_k) + b + e_k - y_k = 0 \end{aligned} \quad (14)$$

با تعریف $\alpha = [1; \dots; 1]$ ، $Y = [y_1; \dots; y_N]$ و $[a_1; \dots; a_N]$ و حذف e مسئله بهینه‌سازی به شکل رابطه ۱۵ تبدیل می‌شود [۳۷].

$$\begin{bmatrix} 0 & I_N^T \\ I_N & \Omega + \gamma^{-1} I_N \end{bmatrix} \begin{bmatrix} b \\ a \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ Y \end{bmatrix} \quad (15)$$

1- Suykens and Vandewalle

- 2- Coupled simulating annealing
- 3- Standard deviation
- 4- Coefficient of determination
- 5- Root mean-square error
- 6- Average absolute relative error

برای این دسته از داده‌ها نیز ارزیابی شدند. همان‌طور که در جدول ۱ مشاهده می‌شود، مدل LS-SVM کم‌ترین خطا و در نتیجه دقیق‌ترین پیش‌بینی را برای میزان جذب آلاینده رنگی در بین سایر مدل‌ها ارائه می‌دهد که در آن مقادیر (AARE (%), R2, STD, RMSE) به ترتیب برابر با ۱,۸۴۴, ۰,۹۸۹۹, ۰,۰۲۱۳ و ۱۸,۵۱۱ درصد می‌باشند.

جدول ۱: مشخصه‌های آماری برای مدل‌های مورد استفاده در این مطالعه.

Table 1: Statistical parameters for the implemented models in this study.

Model		Statistical parameters			
		RMSE	STD	R ²	AARE %
LS-SVM	Train	17.942	0.0249	0.9757	1.907
	Test	19.359	0.0264	0.9745	2.089
	Total	18.511	0.0213	0.9911	1.844
RBFNN	Train	16.513	0.0204	0.9813	1.592
	Test	34.482	0.0489	0.9192	3.696
	Total	21.122	0.0285	0.9689	2.014
MLPNN	Train	15.890	0.0205	0.9829	1.687
	Test	35.980	0.0499	0.9122	3.798
	Total	21.473	0.0289	0.9688	2.111
ANFIS	Train	18.151	0.0245	0.9779	1.915
	Test	34.598	0.0517	0.9188	3.771
	Total	22.430	0.0322	0.9659	2.287

علاوه بر این، به دلیل اهمیت اعتبار و دقیق بودن مدل‌های بکار رفته، از مشخصه‌های گرافیکی مختلفی برای ارزیابی آن‌ها استفاده شد. همان‌طور که در شکل ۲ نشان داده شده است، داده‌های محاسبه شده بر حسب داده‌های تجربی مربوط به میزان بازده جذب سطحی با نمودارهای رگرسیون ارائه شده‌اند. بهترین خط برازش برای تمام مدل‌های بکار رفته بر حسب ضریب تعیین (R2) بیشتر از مقدار ۰,۹۶ می‌باشد و همچنین تقاطع مناسب با خط ۴۵° نشان دهنده دقت خوب مدل‌ها در پیش‌بینی داده‌های واقعی است. در حقیقت هرچه داده‌های محاسبه شده و واقعی به این خط منطبق بوده و ضریب همبستگی نیز به عدد ۱ نزدیک‌تر باشد، مدل مورد نظر اعتبار و دقت بالاتری دارد. از این میان، مدل LS-SVM بهترین برازش و انطباق بین داده‌های تجربی و پیش‌بینی شده با ضریب R2 برابر با ۰,۹۹۱۱ را نشان می‌دهد. شکل ۳ انحراف نسبی یا پراکندگی خطا بین داده‌های واقعی جذب رنگزا با داده‌های محاسباتی برای تمام مدل‌ها را نشان می‌دهد. این نمودار معیاری از درجه اعتبارسنجی

$$STD = \sqrt{\sum_{i=1}^n \left(\frac{(x(i)^{Pred} - x_m)^2}{n} \right)} \quad (18)$$

$$RMSE = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x(i)^{Pred} - x(i)^{Exp})^2}{n}} \quad (19)$$

$$AARE(\%) = \frac{100}{n} \sum_{i=1}^n \left| \frac{x(i)^{Pred} - x(i)^{Exp}}{x(i)^{Exp}} \right| \quad (20)$$

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n (x(i)^{Pred} - x(i)^{Exp})^2}{\sum_{i=1}^n (x(i)^{Pred} - x_m)^2}, \quad x_m = \frac{\sum_{i=1}^n x(i)^{Exp}}{n} \quad (21)$$

۳-۲- تشخیص داده‌های پرت

برخی از داده‌ها رفتار متناقض و متفاوتی نسبت به سایر داده‌ها از خود نشان می‌دهند که به عنوان داده‌های مشکوک تلقی می‌شوند. لذا تشخیص و حذف این داده‌ها از مجموعه بانک داده‌های مورد مطالعه امری ضروری است؛ چرا که موجب پیش‌بینی نادرست مدل‌های مورد استفاده و بروز خطاهای تجربی می‌شوند. از این رو، برای یافتن این داده‌های مشکوک یا پرت و بهبود کیفیت بانک داده‌ها، از روش اهرم^۱ استفاده می‌شود. در این روش، ماتریس Hat و محدوده بحرانی اهرم (H*) برای تعیین داده‌های مشکوک به کار گرفته می‌شوند که عبارتند از:

$$H = U(U^T U)^{-1} U^T \quad (22)$$

$$H^* = \frac{3j}{i+1} \quad (23)$$

در روابط فوق U، i و j به ترتیب یک ماتریس با ابعاد j*، تعداد مشخصه‌های مدل و تعداد داده‌های یادگیری می‌باشند.

۴- نتایج و بحث

۴-۱- نتایج مدل‌سازی

پس از مدل‌سازی فرآیند جذب سطحی آلاینده‌های رنگی آرزو توسط چهار مدل استفاده شده در این مطالعه، به منظور ارزیابی دقت مدل‌های پیشنهادی، مشخصه‌های آماری تطبیقی برای تعیین انطباق بین مقادیر تجربی و پیش‌بینی شده راندمان جذب به کار گرفته شدند. این مشخصه‌ها در جدول ۱ تعیین و ارائه شده‌اند. مقادیر خطاهای (AARE(%), R2, STD, RMSE) برای دسته داده‌های یادگیری^۲ نشان می‌دهند که مدل‌های پیشنهادی با دقت خوبی قادر به آموزش داده‌ها هستند. علاوه بر دقت پیش‌بینی داده‌های یادگیری، توانایی مدل‌های به کار رفته در تخمین داده‌های مربوط به دسته آزمون^۳ نیز بسیار مهم و ضروری است. بنابراین، مدل‌های پیشنهادی

1- Leverage method

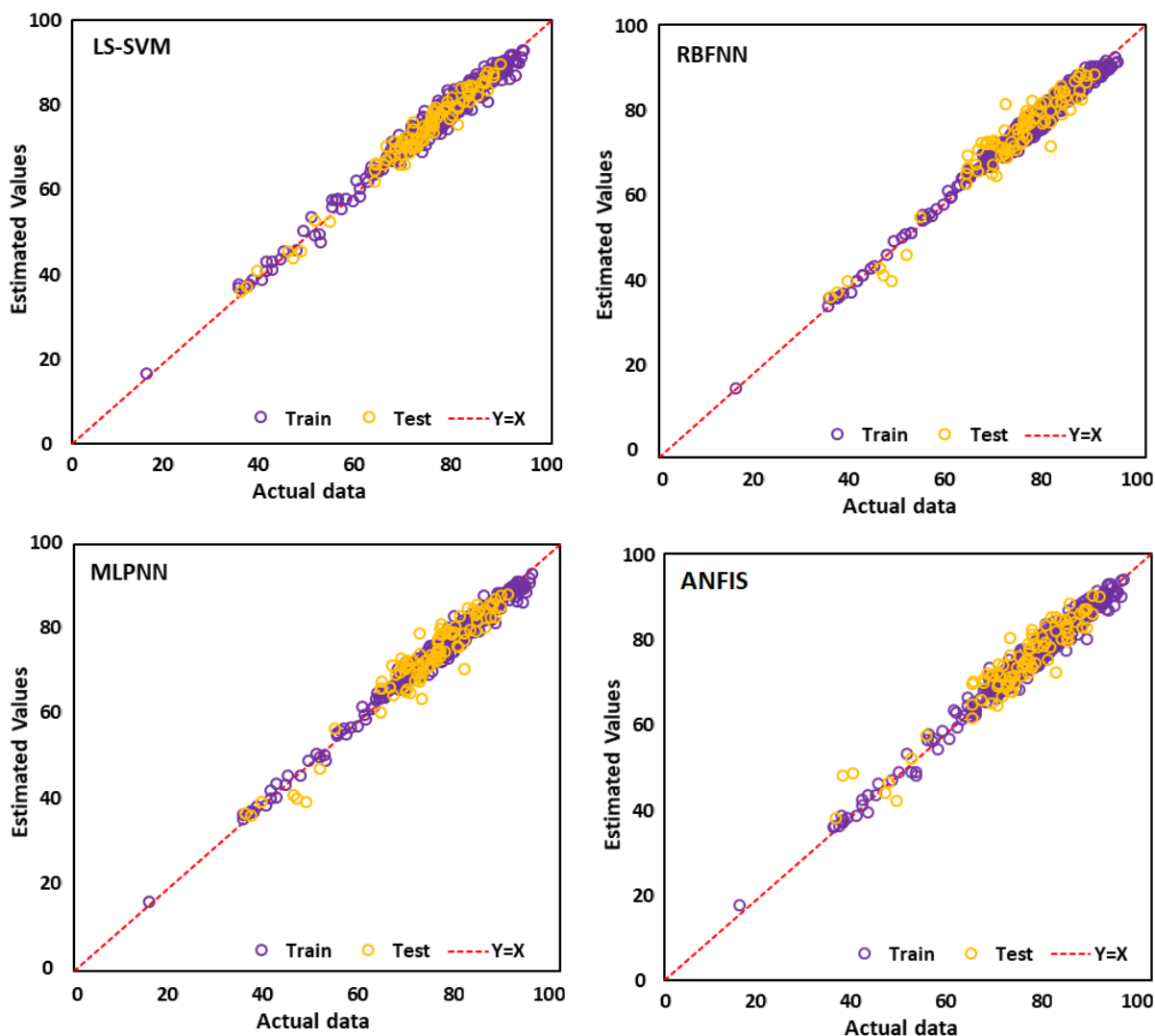
2- Training data

3- Testing data

مدل بالاترین دقت را برای پیش‌بینی میزان راندمان حذف رنگ‌زاهای آزو دارد. در این شکل، دقیق‌ترین مدل، منحنی نزدیک به محور عمودی می‌باشد. بر این اساس، زمانی که از مدل LS-SVM استفاده می‌شود، تقریباً ۸۰ درصد داده‌ها با خطاهای نسبی کمتر از یک درصد پیش‌بینی می‌شوند. با این حال، کمتر از ۲۵ درصد داده‌ها با خطای کمتر از یک درصد بوسیله مدل ANFIS تخمین زده می‌شوند. بنابراین، مدل LS-SVM دارای بیشترین دقت و مدل ANFIS دارای کمترین دقت در میان مدل‌های استفاده شده در این مطالعه هستند.

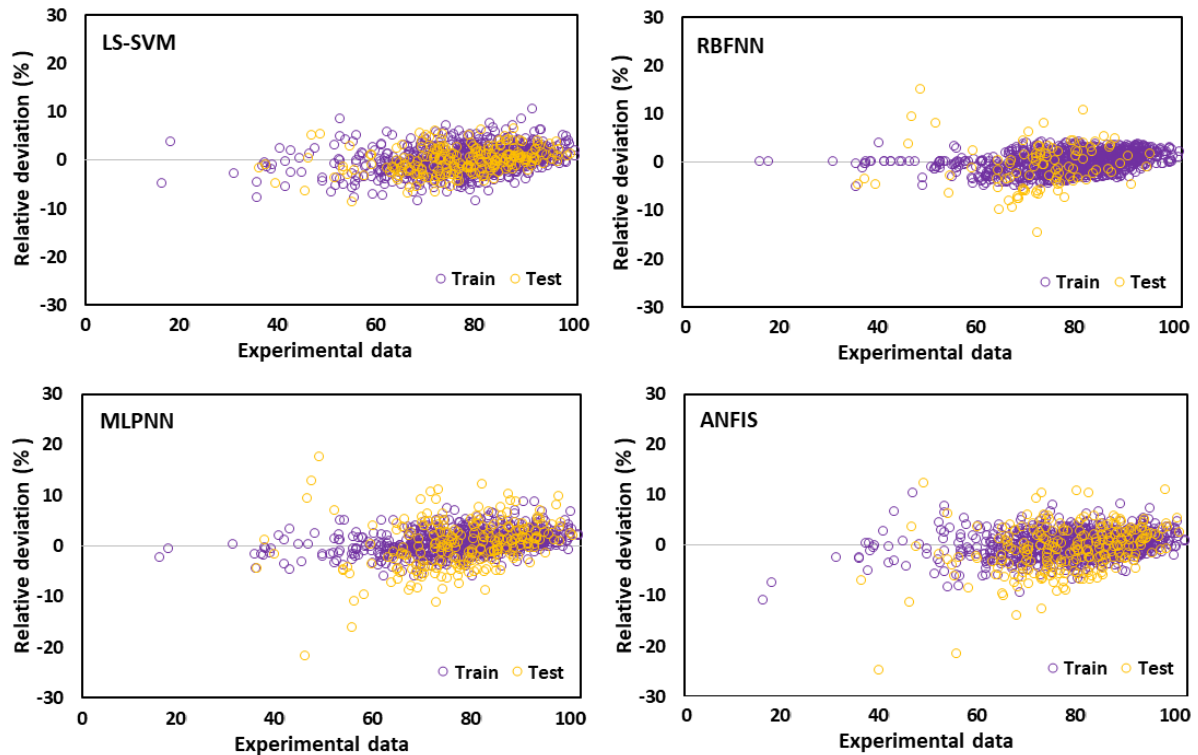
برای مدل‌های مورد مطالعه می‌باشد. همانطور که ملاحظه می‌شود، در هر مدل داده‌ها با یک انحراف نسبی پیرامون خط انحراف صفر فشرده شده‌اند. بیشترین مقدار انحراف نسبی برای مدل‌های LS-SVM، RBFNN، MLPNN و ANFIS به ترتیب برابر با ۱۲،۵، ۳۰،۵۵، ۲۱،۲۵ و ۲۸،۴۵ بوده و نتیجتاً انحراف نسبی مدل LS-SVM بهتر از سایر مدل‌ها می‌باشد.

فراوانی تجمعی داده‌ها بر حسب قدرمطلق خطای نسبی در شکل ۴ نشان داده شده است. طبق این نمودار می‌توان دریافت که کدام



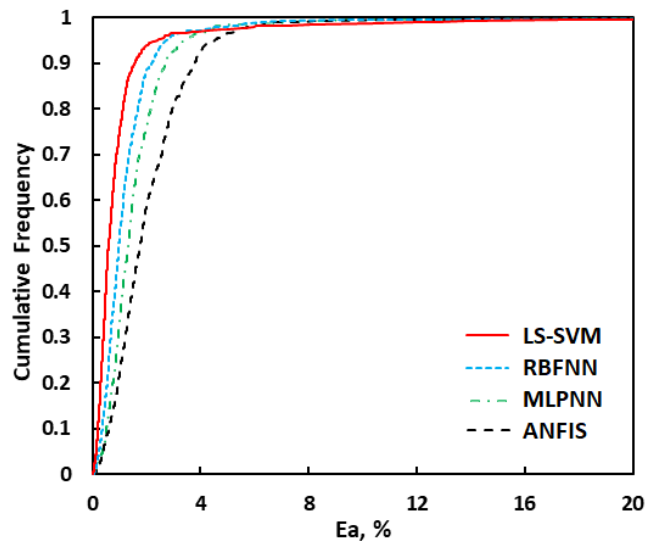
شکل ۲: نمودار رگرسیون مدل‌های مختلف برای جذب رنگ‌زاهای آزو توسط چارچوب‌های فلز-آلی.

Figure 2: The regression plots of different models for the adsorption of azo dyes by metal-organic frameworks.



شکل ۳: انحراف نسبی میزان جذب پیش‌بینی شده برای داده‌های یادگیری و آزمون به وسیله مدل‌های مختلف.

Figure 3: Error distribution plot of the predicted amount of adsorption for train and test data using different models.



شکل ۴: نمودار فراوانی تجمعی برای مدل‌های پیش‌بینی کننده.

Figure 4: The cumulative frequency plot for the implemented predictive models.

۲-۴- آنالیز حساسیت

برای پیشنهاد یک مدل دقیق، تعیین اثر مشخصه‌های ورودی بر روی میزان جذب آلاینده‌های رنگی آزو توسط چارچوب‌های فلز-آلی ضروری می‌باشد. آنالیز حساسیت روش مورد نیاز برای بدست آوردن

فاکتور ارتباط^۱ هر یک از مشخصه‌های ورودی می‌باشد که با رابطه

۲۴ محاسبه می‌شود:

$$\Gamma_i = \frac{\sum_{k=1}^n (M_{i,k} - \bar{M}_i)(N_k - \bar{N})}{\sqrt{\sum_{k=1}^n (M_{i,k} - \bar{M}_i)^2 \sum_{k=1}^n (N_k - \bar{N})^2}} \quad (24)$$

1- Relevancy factor



شکل ۵: آنالیز حساسیت برای مدل LS-SVM و وابستگی آن به هر یک از پارامترهای ورودی.

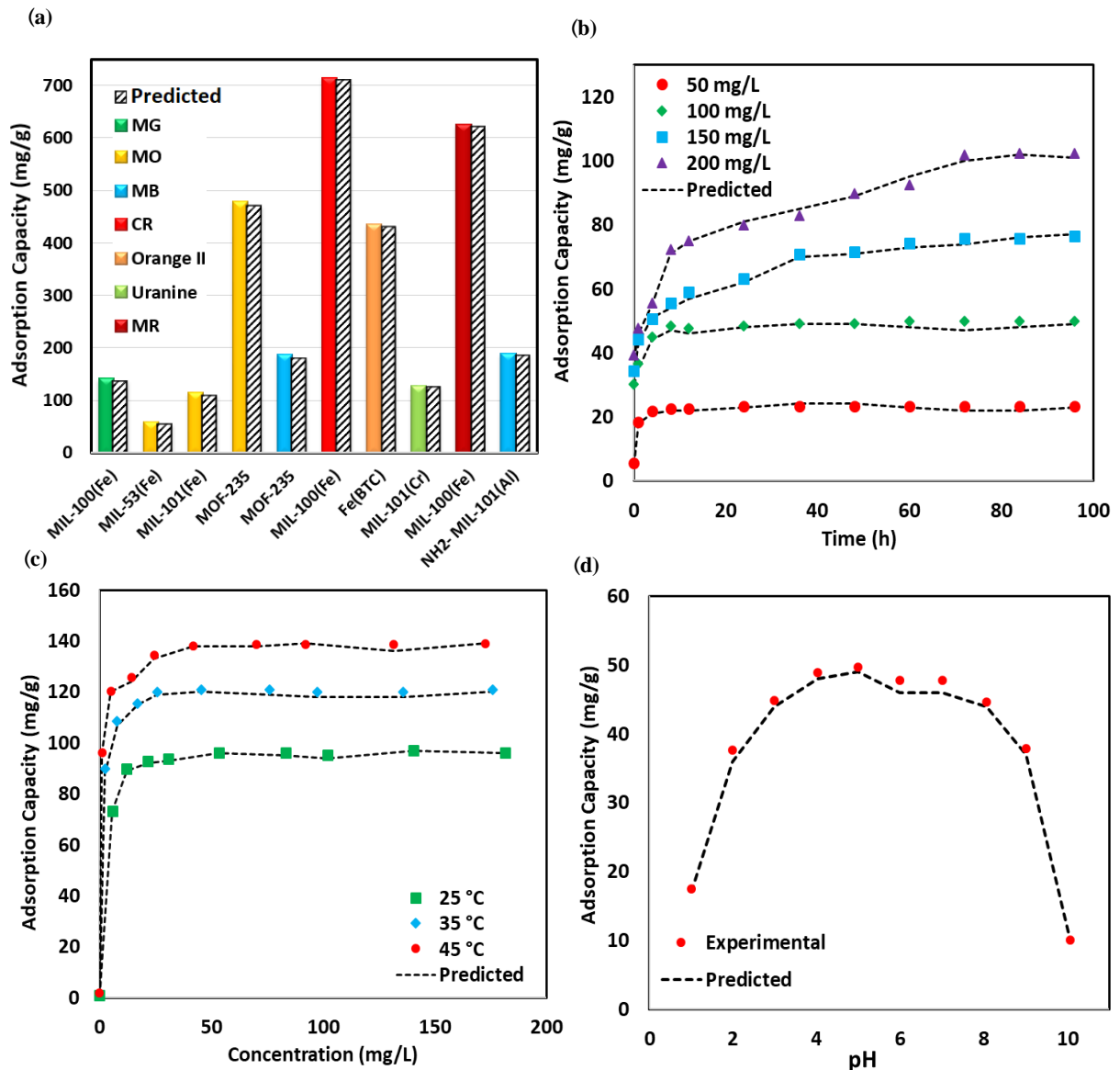
Figure 5: Sensitivity analysis for the LS-SVM model and its dependence to each input parameters.

برای مثال، بررسی فرآیند جذب رنگزای مالاشیت سبز بر روی MIL-100(Fe) نشان داده است که ظرفیت جذب با افزایش مقدار pH از ۱ تا ۴ افزایش می‌یابد و سپس می‌تواند تا مقادیر ۷ تغییر نکند. پس از آن با افزایش بیشتر pH از ۷ تا ۱۰، بازده و میزان جذب کاهش می‌یابد [۵]. در مقادیر پایین pH، بارهای منفی بر روی سطح چارچوب فلز-آلی با افزایش pH افزایش یافته و زاپتانسیل منفی بیشتر شده و از طریق برهم‌کنش الکترواستاتیکی منجر به جذب رنگزاهای آزو با بار مثبت می‌شود. از طرفی، در مقادیر بالای pH به علت کاهش بارهای منفی روی جاذب متخلخل چارچوب فلز-آلی، ظرفیت جذب رنگزا کاهش می‌یابد. همان‌طور که در شکل ۶ c نشان داده شده است، مدل LS-SVM به خوبی این روند را برای جذب رنگزای مالاشیت سبز به وسیله MIL-101(Fe) پیش‌بینی می‌کند. بررسی اثر مشخصه دما بر روی جذب رنگزای متیل نارنجی به وسیله MIL-101(Cr) در شکل ۶ d نشان می‌دهد که میزان ظرفیت جذب با افزایش دما افزایش می‌یابد که بیانگر گرماگیر بودن فرآیند جذب سطحی می‌باشد. همچنین بر اساس برآزش منحنی مدل لانگمویر، فرض می‌شود که جاذب‌های چارچوب‌های فلز-آلی از نظر ساختاری همگن بوده و فرآیند جذب رنگزاهای آزو به صورت تک لایه بر روی سطح جاذب صورت می‌گیرد [۴۸]. نتایج مدل‌سازی نیز حاکی از تخمین دقیق داده‌های محاسبه شده و داده‌های تجربی دارد. بنابراین می‌توان گفت که مدل LS-SVM در پیش‌بینی اثر مشخصه‌های مختلف بر روی فرآیند جذب آلاینده‌های رنگی آزو دقت خوبی داشته و می‌توان از آن برای مطالعات جامع استفاده کرد.

در رابطه فوق \bar{M}_i ، $M_{i,k}$ ، N_k و \bar{N} به ترتیب نامین ورودی، میانگین ورودی، k امین خروجی، میانگین خروجی و تعداد داده‌ها می‌باشند. مقدار r_i بین ۱- تا ۱ قرار دارد و مقادیر بزرگتر آن برای هر پارامتر به معنی تاثیر بالای آن بر روی بازده حذف آلاینده رنگی می‌باشد و برعکس. اثر متغیرهای ورودی بر روی میزان جذب برای مدل LS-SVM در شکل ۵ نشان داده شده است. آنالیز حساسیت حاکی از آن است که سطح ویژه جاذب متخلخل و مقدار جاذب با مقادیر r برابر با ۰.۵۶ و ۰.۴۵، بیشترین تاثیر را بر روی تخمین میزان جذب رنگزا دارند. این مشخصه‌ها ارتباط مستقیم با فرآیند جذب مولکول‌های رنگزا دارند. همچنین افزایش زمان تماس منجر به افزایش بازده جذب می‌شود. از طرفی، مشخصه‌های غلظت اولیه رنگزا و pH محلول اثر منفی بر روی بازده جذب دارند که از این بین، اثر پارامتر pH با مقدار r برابر با ۰.۲۸-، تاثیر بیشتری دارد.

۳-۴- بررسی اثر مشخصه‌های عملکردی

به منظور مقایسه عملکرد جاذب‌های مختلف در جذب آلاینده‌های رنگی آزو، چارچوب‌های فلز-آلی مختلفی به عنوان جاذب با یکدیگر مقایسه شدند. همان‌طور که در شکل ۶ a نشان داده شده است، چارچوب‌های فلز-آلی MIL-101(Fe)، MIL-53(Fe)، MIL-100(Fe)، MIL-101(Cr)، MOF-235، Fe(BTC)، MIL-100(Fe) دارای ظرفیت جذب مختلف برای حذف رنگزاهای مختلف آزو هستند. همچنین نتایج مربوط به مدل LS-SVM نشان می‌دهد که مقادیر پیش‌بینی شده برای میزان جذب توسط این مدل با مقادیر تجربی سازگاری بالایی دارد. علاوه بر این جهت بررسی تاثیر مشخصه‌های مختلف بر روی میزان راندمان جذب آلاینده‌های رنگی، اثر pH محلول، غلظت اولیه رنگزا، و دمای محلول مورد مطالعه قرار گرفت. شکل ۶ b اثر غلظت اولیه رنگزای مالاشیت سبز بر حسب زمان تماس با جاذب متخلخل MIL-100(Fe) را نشان می‌دهد. میزان ظرفیت جذب به طور قابل‌توجهی با افزایش غلظت رنگزا افزایش می‌یابد. علت این امر افزایش تعداد مولکول‌های رنگزا نسبت به مکان‌های فعال در دسترس جاذب می‌باشد که موجب افزایش نیرومحرکه و اختلاف پتانسیل شده و در نتیجه میزان انتقال جرم از توده مایع به سطح جاذب افزایش می‌یابد [۳۹]. مدل هوشمند LS-SVM به خوبی قادر به پیش‌بینی روند تغییرات ذکر شده می‌باشد. یکی از مهم‌ترین پارامترهای تاثیرگذار بر روی عملکرد جاذب در جذب سطحی رنگزا مقدار pH محلول می‌باشد که ممکن است درجه یونیزه شدن مولکول جذب شونده، مشخصات سطح جاذب، گسستگی گروه‌های عاملی روی مکان‌های فعال جاذب و ساختار رنگ را تحت تاثیر قرار دهد [۵]. مقدار pH بهینه برای حذف بسیاری از رنگزاهای آزو با چارچوب‌های فلز-آلی در محدوده ۵ تا ۷ می‌باشد.



شکل ۶: (a) عملکرد چارچوب‌های فلز-آلی مختلف بر روی جذب سطحی رنگزاهای آزو، (b) اثر زمان تماس بر روی جذب رنگزای مالاخیت سبز به وسیله MIL-100(Fe) در غلظت‌های مختلف رنگزا (pH=5)، (c) اثر pH محلول بر روی جذب رنگزای مالاخیت سبز بوسیله ۱۰ میلی‌گرم MIL-101(Fe) و اثر دما بر روی میزان جذب رنگزای متیل نارنجی بوسیله MIL-101(Cr).

Figure 6: a) The performance of different MOFs on the adsorption of azo dyes, b) Effect of contact time on the adsorption of Malachite green by MIL-100(Fe) at various dye concentration (pH=5), c) Effect of solution pH on the adsorption of Malachite green by 10 mg of MIL-101(Fe) and d) Effect of temperature on the adsorption of Methyl orange by MIL-101(Cr).

محدوده اهرم ($0 \leq H \leq 0.063$) و باقی‌مانده‌های استاندارد شده از ۳- تا ۳ ناحیه معتبر و قابل اطمینان می‌باشد. همانطور که ملاحظه می‌شود بجز سه داده، بقیه داده‌های تجربی مورد استفاده در این پژوهش معتبر هستند. بنابراین، به دلیل تاثیر ناچیز این تعداد داده در دقت محاسبات، مجموعه داده‌های جمع‌آوری شده برای مدل‌های یادگیری و آزمون توسط الگوریتم LS-SVM جهت پیش‌بینی بازده حذف آلاینده رنگی بسیار مناسب هستند.

۴-۴- قابلیت اجرایی مدل LS-SVM و تعیین داده‌های مشکوک

برای بررسی دقت بانک داده‌های جذب سطحی آلاینده رنگی از پساب، باقی‌مانده‌های استاندارد شده بر حسب مقادیر Hat که نمودار ویلیام^۱ نام دارد، در شکل ۷ ارائه شده است. ناحیه محصور شده بین

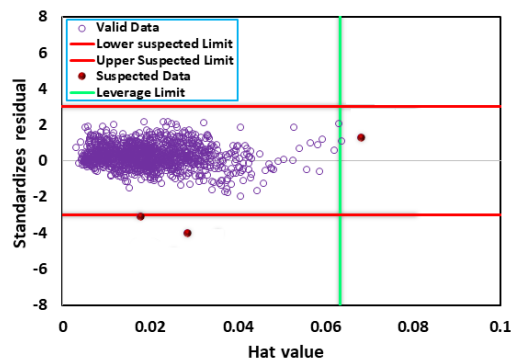
1- William's plot

بدست آمدند. در بین مدل‌های مطالعه شده، الگوریتم LS-SVM بهترین نتایج را ارائه کرد و با انحراف نسبی برابر با ۱۲٫۵ کمترین خطا را داشت. همچنین نتایج به دست آمده نشان دادند زمانی که از مدل LS-SVM استفاده می‌شود، تقریباً ۸۰ درصد داده‌ها با خطاهای نسبی کمتر از یک درصد پیش‌بینی می‌شوند. با این حال، کمتر از ۲۵ درصد داده‌ها با خطای کمتر از یک درصد به وسیله مدل ANFIS تخمین زده می‌شوند. بنابراین، مدل LS-SVM دارای بیشترین دقت و مدل ANFIS دارای کمترین دقت در میان مدل‌های استفاده شده در این مطالعه هستند. تعیین داده‌های مشکوک با استفاده از روش اهرم برای مدل LS-SVM نشان داد که تقریباً تمامی داده‌های آزمایشگاهی مورد استفاده در مدل‌سازی، در محدوده معتبر نمودار ویلیام قرار دارند. همچنین بررسی مشخصه‌های مختلف عملیاتی نشان داد که مدل LS-SVM توانایی فوق‌العاده‌ای در تخمین فرآیند جذب سطحی آلاینده‌های رنگی آزو توسط چارچوب‌های فلز-آلی دارد.

در این مقاله هیچگونه تعارض منافی توسط نویسنده گزارش نشده است.

تشکر و قدردانی

نویسنده از دانشگاه صنعتی شاهرود که همکاری لازم جهت پیشبرد این تحقیق را داشته تشکر و قدردانی می‌نماید.



شکل ۷: تعیین داده‌های مشکوک و معتبر با استفاده از روش اهرم برای مدل LS-SVM.

Figure 7: Detecting outlier/valid data by Williams plot for the proposed LS-SVM model.

۵- نتیجه‌گیری

در مطالعه حاضر، مدل‌های هوش مصنوعی قدرتمند از قبیل LS-SVM، RBFNN، MLPNN و ANFIS برای پیش‌بینی بازده حذف آلاینده‌های رنگی آزو از پساب مورد بررسی قرار گرفتند. برای این کار، تعداد ۸۴۹ داده آزمایشگاهی از منابع مختلف جمع‌آوری شد. معیارهای آماری مختلفی برای ارزیابی مدل‌های مورد نظر به کار گرفته شد و نتایج نشان داد که مقادیر R^2 و AARE برابر با ۱٫۸۴۴ و ۰٫۹۶۵۹، ۲٫۰۱۴ و ۰٫۹۶۸۹، ۲٫۱۱۱ و ۰٫۹۶۸۸ و ۲٫۲۸۷ و ۰٫۹۶۵۹ به ترتیب برای مدل‌های LS-SVM، RBFNN، MLPNN و ANFIS

۵- مراجع

1. A. Saravanan, P. S. Kumar, P. Yaashikaa, S. Karishma, S. Jeevanantham, S. Swetha, Mixed biosorbent of agro waste and bacterial biomass for the separation of Pb (II) ions from water system. *Chemosphere*. 277(2021), 130236.
2. M. I. Khan, M. Mubashir, D. Zaini, M. H. Mahnashi, B.A. Alyami, A.O. Alqarni, P. L. Show, Cumulative impact assessment of hazardous ionic liquids towards aquatic species using risk assessment methods. *J. Hazard. Mater*. 415(2021), 125364.
3. A. Murugesan, M. Loganathan, P. S. Kumar, D.-V. N. Vo, Cobalt and nickel oxides supported activated carbon as an effective photocatalysts for the degradation Methylene Blue dye from aquatic environment. *Sustainable Chem. Pharm*. 21(2021), 100406.
4. A. A. Renita, K. H. Vardhan, P. S. Kumar, P. T. Ngeuegni, A. Abilarasu, S. Nath, P. Kumari, R. Saravanan, Effective removal of malachite green dye from aqueous solution in hybrid system utilizing agricultural waste as particle electrodes. *Chemosphere*. 273(2021), 129634.
5. M. T. Yagub, T. K. Sen, S. Afroze, H. M. Ang, Dye and its removal from aqueous solution by adsorption a review. *Adv. Colloid Interface Sci*. 209(2014), 172-184.
6. A. Ayati, M. N. Shahrak, B. Tanhaei, M. Sillanpää, Emerging adsorptive removal of azo dye by metal-organic frameworks. *Chemosphere*. 160(2016), 30-44.
7. A. Shamsi Kasmaei, M. K. Rofouei, M. E. Olya, S. Ahmed, Kinetic and thermodynamic studies on the reactivity of hydroxyl radicals in wastewater treatment by advanced oxidation processes. *Prog. Color, Colorants Coat*. 13(2020), 1(2020), 1-10.
8. A. Ayati, A. Ahmadpour, F. F. Bamoharram, B. Tanhaei, M. Mänttari, M. Sillanpää, A review on catalytic applications of Au/TiO₂ nanoparticles in the removal of water pollutant, *Chemosphere*. 107(2014), 163-174.
9. J. Abdi, Synthesis of zeolitic imidazolate framework-8 based magnetic nanocomposite incorporated with silver nanoparticles for efficient removal of organic pollutants from wastewater. *J. Sep. Sci. Eng*. 12(2021), 81-93.
10. J. Abdi, A. J. Sisi, M. Hadipoor, A. Khataee, State of the art on the ultrasonic-assisted removal of environmental pollutants using metal-organic frameworks. *J. Hazard. Mater*. 424(2022), 127558.
11. R. L. Singh, P. K. Singh, R. P. Singh, Enzymatic decolorization and degradation of azo dyes-A review. *Int. Biodeterior. Biodegrad*. 104(2015), 21-31.
12. S. Kashefi, S. M. Borghei, N. M. Mahmoodi, Application of

- face-centered central composite design (fccc) in optimization of enzymatic decolorization of two azo dyes: a modeling vs. empirical comparison. *Prog. Color, Colorants Coat.* 12(2019), 179-190.
- 13.Z. Karimi, A. Allahverdi, F. Oshani, Investigation on the removal of dyes from wastewater using alumina composite nano adsorbent. *J. Stud. Color World.* 10(2020), 41-59.
- 14.E. Jalilnejad, M. Alizadeh, S. Fakhraddin fakhriazar, Application of biological methods in decolorization of azo dye containing wastewaters. *J. Stud. Color World.* 8(2018), 27-40.
- 15.A. Vakili Tajareh, H. Ganjidoost, B. Ayati. Photocatalytic removal of azo dye acid red 14 from water by magnetic nanocomposite $TiO_2/Fe_3O_4/CNT$. *J. Color Sci. Tech.* 13(2019), 75-87.
- 16.S. Wong, N. A. Ghafar, N. Ngadi, F. A. Razmi, I. M. Inuwa, R. Mat, N. A. SS Amin, Effective removal of anionic textile dyes using adsorbent synthesized from coffee waste. *Sci. Rep.* 10(2020), 1-13.
- 17.M. Abhinaya, R. Parthiban, P. S. Kumar, D. V. N. Vo, A review on cleaner strategies for extraction of chitosan and its application in toxic pollutant removal. *Environ. Res.* (2021), 110996.
- 18.S. Ullah, A.G. Al-Sehemi, M. Mubashir, A. Mukhtar, S. Saqib, M.A. Bustam, C. K. Cheng, M. Ibrahim, P. L. Show, Adsorption behavior of mercury over hydrated lime: Experimental investigation and adsorption process characteristic study. *Chemosphere.* 271(2021), 129504.
- 19.J. Abdi, M. Vossoughi, N. M. Mahmoodi, I. Alemzadeh, Synthesis of metal-organic framework hybrid nanocomposites based on GO and CNT with high adsorption capacity for dye removal. *Chem. Eng. J.* 326(2017), 1145-1158.
- 20.K. Y. Zou, Z. X. Li, "Controllable Syntheses of MOF-Derived Materials, *Chem.-A Eur. J.* 24(2018), 6506-6518.
- 21.Y.-S. Kang, Y. Lu, K. Chen, Y. Zhao, P. Wang, W.-Y. Sun, Metal-organic frameworks with catalytic centers: from synthesis to catalytic application. *Coord. Chem. Rev.* 378(2019), 262-280.
22. R. Nivetha, P. Kollu, K. Chandar, S. Pitchaimuthu, S. K. Jeong, A. N. Grace, Role of MIL-53(Fe)/hydrated-dehydrated MOF catalyst for electrochemical hydrogen evolution reaction (HER) in alkaline medium and photocatalysis. *RSC Adv.* 9(2019), 3215-3223.
- 23.J. Abdi, F. Banisharif, A. Khataee, Amine-functionalized Zr-MOF/CNTs nanocomposite as an efficient and reusable photocatalyst for removing organic contaminants. *J. Mol. Liq.* 334(2021), 116129.
- 24.L. Heinke, C. Wöll, Surface-mounted metal-organic frameworks: crystalline and porous molecular assemblies for fundamental insights and advanced applications. *Adv. Mater.* 31(2019), 1806324.
- 25.C. Doonan, R. Riccò, K. Liang, D. Bradshaw, P. Falcaro, Metal-organic frameworks at the biointerface: synthetic strategies and applications. *Acc. Chem. Res.* 50(2017), 1423-1432.
- 26.K. S. Lin, Y. G. Lin, H. W. Cheng, Y. H. Haung, Preparation and characterization of V-Loaded titania nanotubes for adsorption/photocatalysis of basic dye and environmental hormone contaminated wastewaters. *Catal. Today.* 307(2018), 119-130.
- 27.M. J. Uddin, R. E. Ampiaiw, W. Lee, Adsorptive removal of dyes from wastewater using a metal-organic framework: A review, *Chemosphere.* (2021), 131314.
- 28.M. Heydari, M. Gharagozlou, M. Ghahari, Synthesis and application of nanocomposite containing metal-organic framework and magnetic nanoparticles in silica matrix for decolorization of methylene blue. *J. Color Sci. Tech.* 15(2021), 103-115.
- 29.S. M. Seyed Ahmadian, A. R. Amani-Ghadim, F. Bipir, Synthesize of metal organic frameworks based on the titanium and investigations of its activity in photocatalytic Removal of reactive blue 19 dye from aqueous solution. *J. Color Sci. Tech.* 13(2019), 253-265.
- 30.J. Abdi, M. Hadipoor, F. Hadavimoghaddam, A. Hemmati-Sarapardeh, Estimation of tetracycline antibiotic photodegradation from wastewater by heterogeneous metal-organic frameworks photocatalysts. *Chemosphere.* 287(2022), 132135.
- 31.N. M. Mahmoodi, J. Abdi, Surface Modified Cobalt Ferrite Nanoparticles with Cationic Surfactant: Synthesis, Multicomponent Dye Removal Modeling and Selectivity Analysis. *Prog. Color, Colorants Coat.* 12(2019), 163-177.
- 32.F. Talebkeikhah, S. Rasam, M. Talebkeikhah, M. Torkashvand, A. Salimi, M. K. Moraveji, "Investigation of effective processes parameters on lead (II) adsorption from wastewater by biochar in mild air oxidation pyrolysis process. *Int. J. Environ. Anal. Chem.* (2020), 1-21.
- 33.E. Soroush, M. Mesbah, N. Hajilary, M. Rezakazemi, ANFIS modeling for prediction of CO2 solubility in potassium and sodium based amino acid Salt solutions. *J. Environ. Chem. Eng.* 7(2019), 102925.
- 34.K. H Lee, *First course on fuzzy theory and applications.* Springer Science & Business Media, 2004.
- 35.E. Keybondorian, H. Zambouri, A. Bemani, T. Hamule, Application of MLP-ANN strategy to predict higher heating value of biomass in terms of proximate analysis. *Energy Sources. Part A.* 39(2017), 2105-2111.
- 36.J. A. Suykens, J. Vandewalle, Least squares support vector machine classifiers. *Neural Process. Lett.* 9(1999), 293-300.
- 37.J. Abdi, D. Bastani, J. Abdi, N. M. Mahmoodi, A. Shokrollahi, A. H. Mohammadi, Assessment of competitive dye removal using a reliable method. *J. Environ. Chem. Eng.* 2(2014), 1672-1683.
- 38.C. Chen, M. Zhang, Q. Guan, W. Li, Kinetic and thermodynamic studies on the adsorption of xylenol orange onto MIL-101 (Cr). *Chem. Eng. J.* 183(2012), 60-67.
- 39.S.-H. Huo, X.-P. Yan, Metal-organic framework MIL-100 (Fe) for the adsorption of malachite green from aqueous solution. *J. Mater. Chem.* 22(2012), 7449-7455.
- 40.E. Haque, N. A. Khan, J. H. Park, S. H. Jung, Synthesis of a metal-organic framework material, iron terephthalate, by ultrasound, microwave, and conventional electric heating: a kinetic study. *Chem.-A Eur. J.* 16(2010), 1046-1052.
- 41.E. Haque, J. W. Jun, S. H. Jung, Adsorptive removal of methyl orange and methylene blue from aqueous solution with a metal-organic framework material, iron terephthalate (MOF-235). *J. Hazard. Mater.* 185(2011), 507-511.
- 42.S. Moradi, S. Dadfarnia, A. Haji Shabani, S. Emami, Removal of congo red from aqueous solution by its sorption onto the metal organic framework MIL-100 (Fe): equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *Desalin. Water Treat.* 56(2015), 709-721.
- 43.S. Khanjani, A. Morsali, Ultrasound-promoted coating of MOF-5 on silk fiber and study of adsorptive removal and recovery of hazardous anionic dye "congo red". *Ultrason. sonochem.* 21(2014), 1424-1429.

44. E. R. García, R. L. Medina, M. M. Lozano, I. Hernández Pérez, M. J. Valero, A. M. M. Franco, Adsorption of azo-dye orange II from aqueous solutions using a metal-organic framework material: iron-benzenetricarboxylate. *Mater.* 7(2014), 8037-8057.
45. M. Y. Masoomi, A. Morsali, P. C. Junk, Rapid mechanochemical synthesis of two new Cd (II)-based metal-organic frameworks with high removal efficiency of Congo red. *Cryst. Eng. Comm.* 17(2015), 686-692.
46. F. Leng, W. Wang, X. J. Zhao, X. L. Hu, Y. F. Li, Adsorption interaction between a metal-organic framework of chromium-benzenedicarboxylates and uranine in aqueous solution. *Colloid. Surf. A.* 441(2014), 164-169.
47. E. Haque, V. Lo, A. I. Minett, A. T. Harris, T. L. Church, Dichotomous adsorption behaviour of dyes on an amino-functionalised metal-organic framework, amino-MIL-101 (Al). *J. Mater. Chem. A.* 2(2014), 193-203.
48. B. Tanhaei, A. Ayati, M. Lahtinen, M. Sillanpää, Preparation and characterization of a novel chitosan /Al₂O₃/magnetite nanoparticles composite adsorbent for kinetic, thermodynamic and isotherm studies of Methyl Orange adsorption. *Chem. Eng. J.* 259(2015), 1-10.

How to cite this article:

Jafar Abdi, Prediction of the Adsorption Amount of Azo Dyes Pollutants from wastewater Using Porous Metal-organic Framework Adsorbents. *J. Color Sci. Tech.* 16, 3(2022), 267-280.

DOR: 20.1001.1.17358779.1401.16.3.7.3