



Available online: <http://ijhe.tums.ac.ir>

مقاله پژوهشی

## کاربرد شبکه‌های عصبی مصنوعی در مدل‌سازی احیاء فتوکاتالیزوری Cr(VI) توسط نانوذرات تیتانیوم دی‌اکسید: بهینه‌سازی ساختار شبکه عصبی مصنوعی

مریم صابونیان، محمدعلی بهنژادی\*

گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، واحد تبریز، دانشگاه آزاد اسلامی، تبریز، ایران

### اطلاعات مقاله:

### چکیده

زمینه و هدف: کروم در بسیاری از پساب‌های صنعتی به فرم‌های Cr(III) و Cr(VI) یافت می‌شود. سمیت Cr(III) به مراتب از Cr(VI) کمتر هست. در این مقاله هدف بهینه‌سازی ساختار شبکه عصبی مصنوعی در مدل‌سازی احیاء فتوکاتالیزوری Cr(VI) توسط نانوذرات  $\text{TiO}_2\text{-P25}$  است. روش بررسی: در این کار شبکه عصبی مصنوعی (ANN) برای مدل‌سازی احیاء فتوکاتالیزوری Cr(VI) به Cr(III) توسط نانوذرات  $\text{TiO}_2\text{-P25}$  مورد استفاده قرار گرفته و ساختار آن بهینه‌سازی شده است. پارامترهای عملیاتی مورد مطالعه عبارتند از: غلظت اولیه کروم، غلظت فتوکاتالیزور، زمان تابش نور فرابنفش و pH. فرایند احیاء درون یک فتوراکتور ناپیوسته صورت گرفته و برای اندازه‌گیری غلظت Cr(VI) از دستگاه اسپکتروفتومتر UV/Vis استفاده شده است. محاسبات ANN با استفاده از نرم‌افزار Matlab 7 و جعبه ابزار ANN انجام شده است. یافته‌ها: نتایج نشان می‌دهد که بهینه‌سازی ساختار ANN و استفاده از الگوریتم و توابع انتقال مناسب می‌تواند کارایی شبکه را بهبود بخشد. نتایج حاصله با توجه به ضریب همبستگی مناسب (۰/۹۸۸۶) و خطای میانگین کوچک (۰/۰۰۰۱۸) نشان می‌دهد که عملکرد شبکه عصبی پیشنهادی برای مدل‌سازی فعالیت نانوذرات  $\text{TiO}_2\text{-P25}$  در احیاء Cr(VI)، قابل قبول است. نتایج نشان می‌دهد که همه پارامترها بر روی احیاء فتوکاتالیزوری Cr(VI) تاثیر دارند، اما تاثیر pH با ۳۴/۱۵ درصد سهم بیشتر از پارامترهای دیگر است. بیشترین احیاء فتوکاتالیزوری Cr(VI) در pH برابر با ۲ رخ می‌دهد و افزایش دو پارامتر مقدار فتوکاتالیزور و زمان تابش نور در محدوده مورد مطالعه سبب افزایش احیاء Cr(VI) می‌شوند. نتیجه‌گیری: ساختار بهینه ANN عبارت است از یک شبکه سه لایه پیش‌خور پس‌انتشار با توپولوژی ۴:۱۰:۱ و مناسب‌ترین الگوریتم، الگوریتم پس‌انتشار گرادیان مزدوج هست.

تاریخ دریافت: ۹۷/۰۱/۲۲  
تاریخ ویرایش: ۹۷/۰۴/۱۳  
تاریخ پذیرش: ۹۷/۰۴/۱۹  
تاریخ انتشار: ۹۷/۰۶/۲۶

واژگان کلیدی: فتوکاتالیز ناهمگن، کروم شش ظرفیتی، نانوذرات تیتانیوم دی‌اکسید، شبکه عصبی مصنوعی، بهینه‌سازی ساختار

پست الکترونیکی نویسنده مسئول:

behnajady@iaut.ac.ir,

behnajady@gmail.com

## مقدمه

از بین آلاینده‌های معدنی کروم یک فلز صنعتی مهم است که توسط سازمان حفاظت محیط زیست به‌عنوان یک آلاینده سمی مهم مطرح است، کروم در بسیاری از پساب‌های صنعتی به فرم‌های Cr(III) و Cr(VI) یافت می‌شود (۱-۳). Cr(VI) پانصد برابر سمی‌تر از Cr(III) است (۴). غلظت Cr(VI) در فاضلاب صنعتی در محدوده ۲۷۰ mg/L - ۰/۵ است (۵). کروم در مقدار ۰/۳ - ۰/۱ mg/day برای رشد طبیعی مورد نیاز است و این مقدار از مواد غذایی و آشامیدنی‌های مختلف تامین می‌شود (۶). در حالی که Cr(VI) مستقیماً برای انسان، حیوان و گیاه مضر است. بالا رفتن غلظت Cr(VI) باعث افزایش بیماری‌های متابولیکی می‌شود، همچنین می‌تواند باعث بیماری‌های روانی، آسیب به کلیه، کبد و معده، سرطان ریه، سوزش و خراش پوست گردد (۷، ۸). حالت شش ظرفیتی ممکن است به صورت اسید کرومیک ( $H_2CrO_4$ )، آنیون دی کرومات ( $Cr_2O_7^{2-}$ )، آنیون هیدروژن کرومات ( $HCrO_4^-$ ) و یا آنیون کرومات ( $CrO_4^{2-}$ ) باشد (۹-۱۱). Cr(VI) یکی از آلاینده‌های مهم در پساب‌ها و فاضلاب‌ها است که از فرایندهای صنعتی نظیر آبکاری الکتریکی، دباغی چرم، رنگ‌سازی (رنگ ساختمانی) (۱۲-۱۴)، رنگ‌رزی، صنایع سیمان، متالوژی (۱۵)، استخراج معدن و فرایندهای پالایش نفت سرچشمه می‌گیرد (۱۶). حذف Cr(VI) از فاضلاب‌ها عموماً با روش‌های شیمیایی و فیزیکی گوناگون نظیر مبادله یون (۱۷)، جذب سطحی (۱۸-۲۳)، فرایندهای غشایی (۲۴)، احیاء شیمیایی (۲۵)، احیاء الکتروشیمیایی (۲۶)، احیاء بیولوژیکی (۲۷)، الکترولیز (۲۸)، احیاء فتوکاتالیزوری (۲۹)، نانوفیلتراسیون (۳۰) و فتوالکتروشیمیایی (۳۱) انجام می‌گیرد. اکثر روش‌های موجود یا پرهزینه بوده و یا به مواد شیمیایی متعددی نیاز دارند و بعضی نیز یک پساب ثانویه ایجاد می‌کنند. فرایندهای فتوکاتالیزوری به‌صورت سوسپانسیون‌های آبی حاوی ترکیبات نیمه‌رسانا از نظر تبدیل انرژی خورشیدی بسیار مورد توجه هستند و برای تصفیه آلودگی‌های محیط زیست راندمان بالایی دارند و به این دلیل نسبت به سایر روش‌ها ارجحیت پیدا

کرده‌اند (۶). از میان فتوکاتالیزورهای نیمه‌رسانا، ثابت شده است که  $TiO_2$  برای کاربردهای زیست محیطی بسیار مناسب است، زیرا از نظر بیولوژیکی و شیمیایی غیرفعال است، در برابر خوردگی شیمیایی و فتوشیمیایی پایدار است، در آب نامحلول و یا فوق‌العاده کم محلول بوده و ارزان قیمت است (۳۲-۳۴). در سال‌های اخیر احیاء نوری Cr(VI) توسط فتوکاتالیزورهایی نظیر  $TiO_2$  و ZnO بررسی شده و کارایی قابل ملاحظه‌ایی برای این ترکیبات نیمه‌رسانا گزارش شده است (۲۹، ۳۵-۳۷). به‌عنوان نمونه در سال ۲۰۱۲ Behnajady و همکاران از ZnO تثبیت شده بر روی صفحات شیشه‌ای در احیاء نوری Cr(VI) بهره برده و گزارش کردند مطلوب‌ترین pH در این فرایند pH برابر با ۳ است، همچنین در این کار یک مدل سینتیکی جامع برای احیاء نوری Cr(VI) ارائه گردید که بطور مناسبی داده‌های تجربی را پوشش می‌داد (۲۹). در سال ۲۰۱۴ نیز Eskandarloo و همکاران از  $TiO_2$  تلفیح شده با نقره و منیزیم در احیاء نوری Cr(VI) بهره برده و شرایط بهینه را به روش روبه پاسخ مشخص نموده و گزارش کردند با بهینه‌سازی فرایند می‌توان بطور قابل توجهی میزان انرژی الکتریکی مورد نیاز فرایند را کاهش داد (۳۸).

شبکه‌های عصبی مصنوعی (Artificial Neural Networks) یک تکنیک مدل‌سازی امیدوارکننده هستند. یکی از ویژگی‌های مدل‌سازی‌های انجام شده با شبکه عصبی این است که برای توصیف پدیده‌ها نیازی به توصیف ریاضی پدیده‌های درگیر در فرایند ندارند، بنابراین شبیه‌سازی سیستم‌های پیچیده بهتر انجام می‌شود (۳۹-۴۱). هر شبکه متشکل از نرون‌های مصنوعی است که به‌وسیله اتصال موازی نسبت به لایه‌های دیگر قرار می‌گیرند. استحکام این اتصال به‌وسیله نیروی وزنی وابسته به آن تعیین می‌شود. اولین لایه یعنی لایه ورودی دربرگیرنده متغیرهای مستقل و لایه آخر یعنی لایه خروجی از متغیرهای وابسته تشکیل شده است. یک یا چند لایه نرون که لایه‌های مخفی هستند می‌توانند بین آنها قرار گیرند (۴۲). تعداد لایه‌ها در لایه مخفی بوسیله دقت مطلوب در پیش‌بینی‌ها تعیین می‌شود. بنابراین می‌تواند

دستگاه اندازه‌گیری شدت تابش نور، دستگاه pH متر، دستگاه سانتریفیوژ، حمام اولتراسونیک با فرکانس ۳۵kHz، ترازوی دیجیتالی با دقت ۰/۰۰۰۱g، اتافک محافظ چوبی به همراه لامپ UV-C به قدرت ۱۵ W با طول موج نشری ۲۵۴ nm، راکتور لوله‌ای از جنس کوارتز به طول ۱۹/۵ cm و شعاع ۲/۵cm، کپسول اکسیژن به همراه فلومتر برای اندازه‌گیری دبی اکسیژن ورودی. در شکل ۱ (الف) نیز شمای فتوراکتور مورد استفاده به طور کامل ارائه شده است.

#### – روش کار:

در این تحقیق از نانوذرات  $TiO_2$ -P25 به حالت دوغابی استفاده شده است. تصویر TEM از نانوذرات  $TiO_2$ -P25 در شکل ۱ (ب) نشان داده شده است. تصویر TEM ناهمگنی گسترده‌ای در اندازه ذرات  $TiO_2$  در محدوده ۵۰-۱۰۰ nm را نشان می‌دهد. ابتدا سوسپانسیونی از نانوذرات  $TiO_2$ -P25 تهیه شده پس از تنظیم pH در محدوده pH اسیدی تحت امواج ماوراء صوت قرار گرفته تا میزان پراکندگی نانوذرات  $TiO_2$  در آب افزایش یابد. تنظیم pH در محدوده pHهای اسیدی ضروری است چرا که واکنش احیاء  $Cr(VI)$  به  $Cr(III)$  فقط در محیط اسیدی انجام می‌شود. شرایط مورد مطالعه عبارتند از: غلظت اولیه  $Cr(VI)$  در محدوده ۳۵-۱۵۰ mg/L، مقدار فتوکاتالیزور در محدوده ۳۰۰-۱۵۰ mg/L، pH در محدوده ۵-۱ و زمان تابش در محدوده ۳۷/۵ min

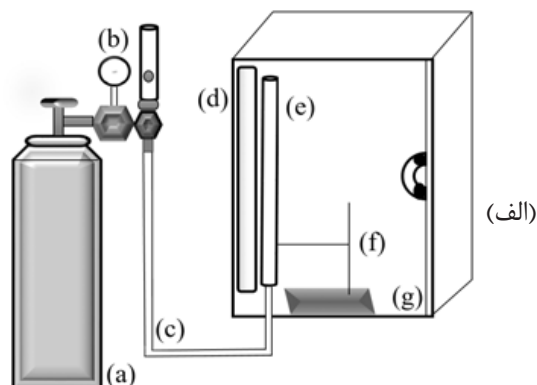
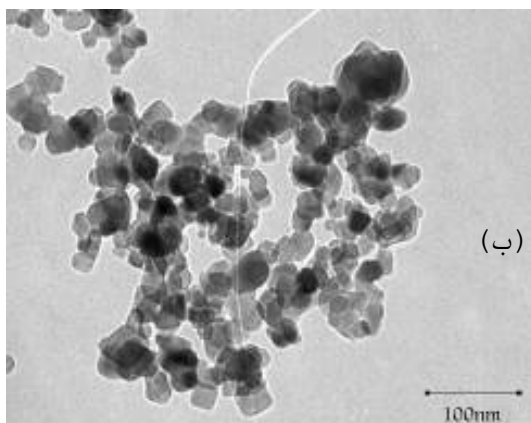
به‌عنوان پارامتری برای طراحی شبکه عصبی در نظر گرفته شود. در شبکه‌های پیش‌خور (Feed Forward Networks) نرون‌های هر لایه سیگنال را از هر لایه به نرون‌های لایه بعد منتقل می‌کنند و در واقع جهت حرکت سیگنال‌ها تنها از سمت ورودی به طرف خروجی است (۴۳). در نتیجه بازخوردی وجود ندارد. الگوریتم پس‌انتشار استاندارد، الگوریتم نزولی گرادیانی است که در آن وزن‌های شبکه در امتداد منفی گرادیان تابع عملکرد حرکت می‌کنند (۴۴).

نتایج جستجو در بانک‌های اطلاعاتی نشان داد که تا به حال بهینه‌سازی ساختار شبکه عصبی مصنوعی در احیاء فتوکاتالیزوری  $Cr(VI)$  توسط نانوذرات  $TiO_2$ -P25 صورت نگرفته است. بنابراین در مقاله حاضر، سعی شده است بهینه‌ترین ساختار شبکه عصبی مصنوعی در این فرایند مشخص شده و کارایی آن کنترل شود.

#### مواد و روش‌ها

##### – تجهیزات:

برای اندازه‌گیری غلظت کروم از دستگاه اسپکتروفتومتر تک شعاعی استفاده شد. روش مورد استفاده، اندازه‌گیری جذب محلول کروم در طول موج جذبی حداکثر آن یعنی ۳۵۰ nm و استفاده از نمودار کالیبراسیون رسم شده در این طول موج است. سایر دستگاه‌های مورد استفاده در این مطالعه عبارتند از:



شکل ۱- شمای فتوراکتور (a) کپسول اکسیژن، (b) مانومتر، (c) شیلنگ، (d) لامپ UV-C، (e) راکتور لوله‌ای کوارتز، (f) پایه، (g) محفظه چوبی (الف) و تصویر TEM از نانوذرات  $TiO_2$  (ب)

الگوریتم گرادیان نزولی با مومنتوم (gradient descent with momentum (gdm)) و الگوریتم لئونبرگ-مارکوآردت ((Levenberg-Marquardt (lm)) نشان می‌دهد.

#### - بهینه‌سازی ساختار ANN:

به منظور تعیین تعداد بهینه نرون‌ها در لایه مخفی توپولوژی‌های مختلف با تعداد نرون ۴ تا ۱۵ نرون بررسی و برای جلوگیری از خطا هر توپولوژی ۳ بار تکرار شده است. میانگین مربعات خطا (MSE) به عنوان تابع نشان‌دهنده خطا در هر توپولوژی بکار رفته است. نمودار ۱، نمودار خطای میانگین بر حسب تعداد نرون‌ها را در لایه مخفی نشان می‌دهد. همانطور که مشخص است با افزایش تعداد نرون‌ها تا ۱۰ مقدار MSE به طور قابل توجهی کاهش می‌یابد در صورتی که در تعداد نرون‌های بالای ۱۰ افزایشی در MSE حاصل می‌شود. در نمودار ۲ نیز میانگین مربعات خطای آموزش، اعتبارسنجی و تست نیز برای الگوریتم scg در تعداد نرون برابر با ۱۰، به همراه نمودار رگرسیون آموزش، اعتبارسنجی، تست و تمام مجموعه نشان داده شده است. همانطور که از نمودار ۲ (الف) برمی‌آید در تعداد تکرار برابر با ۵ حداقل مقدار MSE برای مجموعه اعتبارسنجی حاصل می‌شود، بنابراین وزن‌های به دست آمده برای شبکه در این شرایط در ادامه کار برای تخمین سهم پارامترهای عملیاتی در راندمان احیاء فتوکاتالیزوری Cr(VI) مورد استفاده قرار گرفته‌اند. نتایج نمودار ۲ (ب) نیز بیانگر این مطلب است که مقدار  $R^2$  برای کلیه نمودارهای آموزش، اعتبارسنجی، تست و تمام مجموعه به یک بسیار نزدیک است.

با توجه به نتایج حاصله در بخش بهینه‌سازی ساختار ANN، برای مدل‌سازی نتایج احیاء فتوکاتالیزوری Cr(VI) توسط نانوذرات  $\text{TiO}_2\text{-P25}$  در نهایت یک شبکه عصبی مصنوعی سه لایه پیش‌خور پس‌انتشار با توپولوژی ۱:۱۰:۴ حاصل می‌شود. این شبکه متشکل از ۴ نرون در لایه ورودی، ۱۰ نرون در لایه مخفی و ۱ نرون در لایه خروجی است. ساختار شبکه پس از بهینه‌سازی تمام شرایط در شکل ۲ ارائه شده است.

۷/۵. سایر پارامترهای عملیاتی نظیر شدت تابش نور در کلیه تست‌ها یکسان بوده است. نتایج مطالعه قبلی نویسنده‌ها به روش طراحی تاگوچی محدوده مناسب متغیرها و همچنین مهمترین متغیرها را مشخص نموده است. در این مطالعه تلاش شده است با انتخاب بازه مناسب شرایط پیشنهادی به روش تاگوچی پوشش داده شود (۴۵). سپس سوسپانسیون تهیه شده درون فتوراکتور ناپیوسته که شامل یک لوله کوارتز متصل به کپسول اکسیژن است قرار گرفت. بعد از تعادل، محلول در معرض اکسیژن و نور فرابنفش قرار داده شد. تزریق اکسیژن به منظور هم زدن محلول و اشباع شدن محلول از اکسیژن صورت گرفت. در حد فاصل زمانی معین نمونه‌برداری انجام شده، بعد از سانتیفریوژ نمودن غلظت Cr(VI) باقیمانده در هر لحظه اندازه‌گیری شد. برای این منظور از دستگاه اسپکتروفوتومتر UV/Vis و با استفاده از نمودار کالیبراسیون تهیه شده در طول موج ۳۵۰ nm غلظت باقیمانده Cr(VI) اندازه‌گیری شد (۶). همه محاسبات ANN با استفاده از نرم‌افزار Matlab 7 با استفاده از جعبه ابزار ANN انجام شده است.

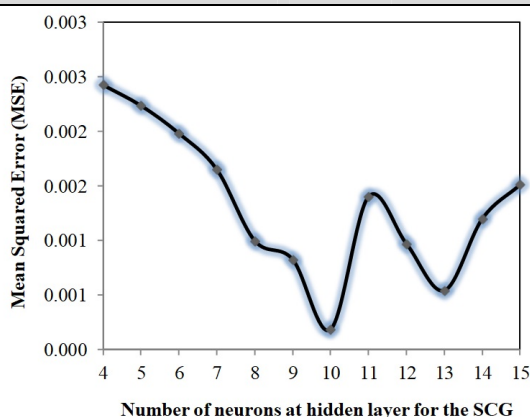
#### یافته‌ها

##### - انتخاب الگوریتم پس‌انتشار (BP):

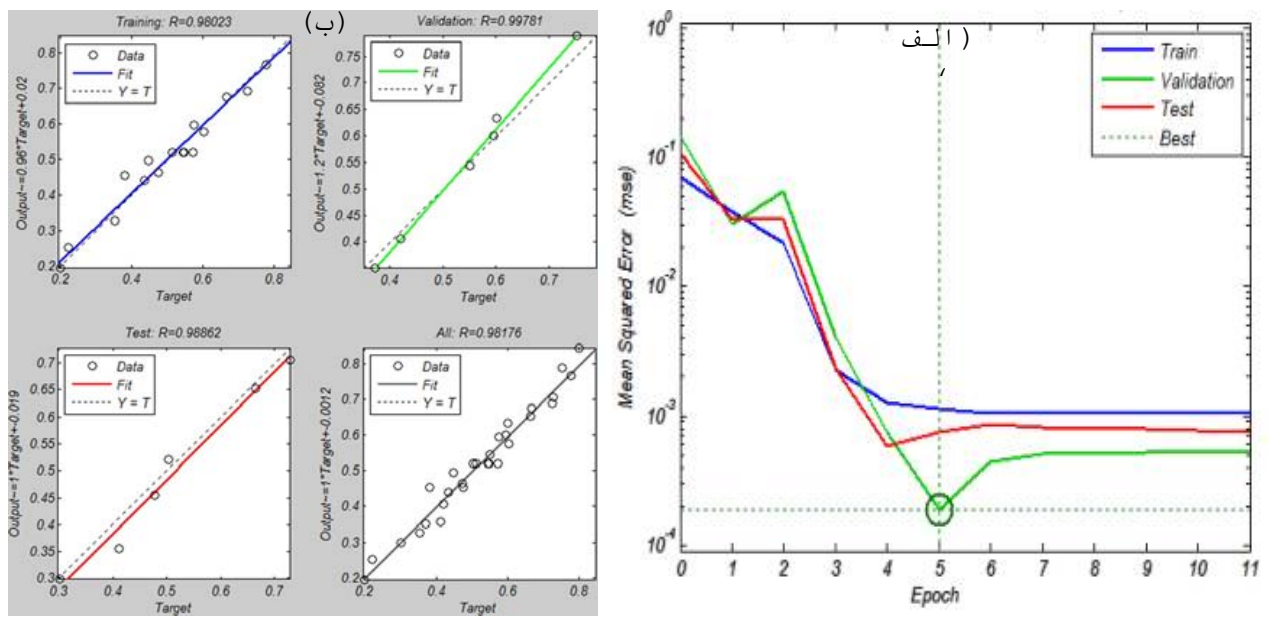
هشت الگوریتم پس‌انتشار برای انتخاب بهترین الگوریتم BP مقایسه شده‌اند. برای همه الگوریتم‌های ANN، BP سه لایه با تابع انتقال خطی (purelin) در لایه خروجی استفاده شده است. به صورت پیش فرض ده نرون در لایه مخفی برای همه الگوریتم‌ها استفاده شده است. تعداد ده نرون در لایه مخفی در کارهای متعددی به عنوان تعداد بهینه گزارش شده است (۴۶). نتایج کلیه الگوریتم‌های مورد استفاده در جدول ۱ ارائه شده است. الگوریتم گرادیان مزدوج (scaled conjugate gradient (scg)) با حداقل میانگین مربعات خطا ((Mean Squared Error (MSE)) به عنوان بهترین الگوریتم پس‌انتشار به دست آمده است این الگوریتم با کمترین تکرار به حداقل مقدار خطا می‌رسد. همچنین خطای میانگین کمتری را در مقایسه با الگوریتم‌های پس‌انتشار دیگر مانند

جدول ۱- مقایسه الگوریتم‌های پس‌انتشار با ۱۰ نرون در لایه مخفی

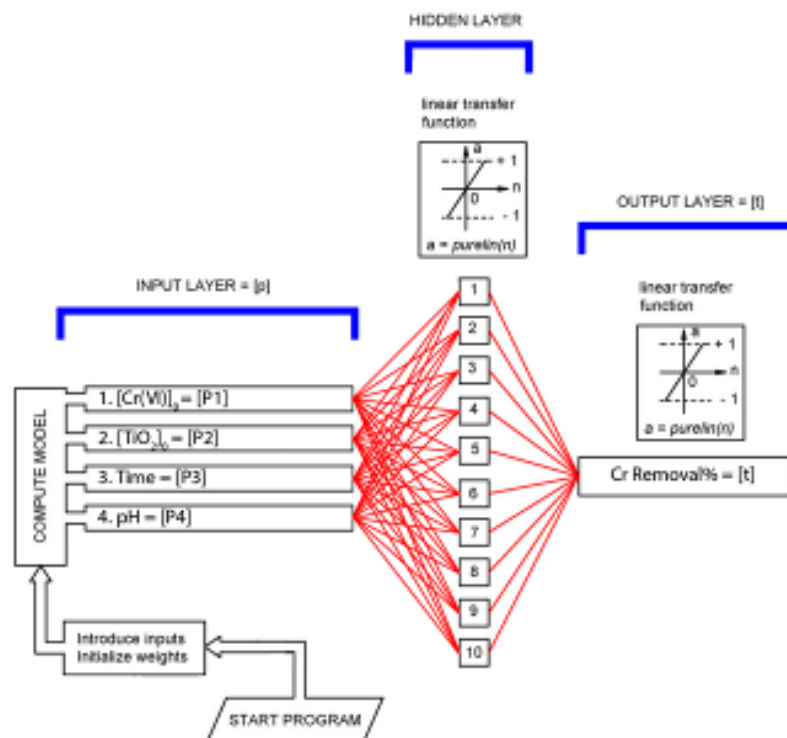
الگوریتم	تابع	تابع انتقال برای لایه مخفی	تابع انتقال برای لایه خروجی	تعداد نرون‌ها	ضریب همبستگی (R <sup>2</sup> ) برای مجموعه تست	میانگین مربعات خطا (MSE)	تعداد تکرار	بهترین معادله خطی برای مجموعه تست
پس‌انتشار	trainbfg	logsig	purelin	۱۰	-	-	-	-
شبه نیوتن BFGS	trainbfg	purelin	purelin	۱۰	-	-	-	-
پس‌انتشار تنظیم Bayesian	trainbr	logsig	purelin	۱۰	۰/۹۸۸۲	۰/۰۰۲۵۳	۱۸	$y = x + ۰/۰۲$
	trainbr	purelin	purelin	۱۰	۰/۹۷۷۳	۰/۰۰۶۲۶	۹۹۶	$y = ۰/۸۷ x + ۰/۰۶۶$
	trainbr	tansig	purelin	۱۰	۰/۹۳۸۲	۰/۰۰۲۹۸	۱۴	$y = ۰/۸۴ x + ۰/۰۷۳$
پس‌انتشار گرادیان نزولی	traingd	logsig	purelin	۱۰	-	-	-	-
	traingd	purelin	purelin	۱۰	۰/۹۶۳۰	۰/۰۰۰۴۹	۱۰۰۰	$y = ۰/۹۵ x + ۰/۰۳۹$
	traingd	tansig	purelin	۱۰	-	-	-	-
گرادیان نزولی با مومنتوم	traingdm	logsig	purelin	۱۰	-	-	-	-
	traingdm	purelin	purelin	۱۰	۰/۹۹۵۸	۰/۰۰۱۲۸	۱۰۰۰	$y = ۰/۸۹ x + ۰/۰۳۳$
	traingdm	tansig	purelin	۱۰	-	-	-	-
گرادیان نزولی با نرخ یادگیری تطبیقی	traingda	logsig	purelin	۱۰	-	-	-	-
	traingda	purelin	purelin	۱۰	۰/۹۸۱۲	۰/۰۰۰۳۷	۹۸	$y = ۰/۹۲ x + ۰/۰۳۹$
	traingda	tansig	purelin	۱۰	۰/۹۷۰۵	۰/۰۰۲۶۵	۱۱۶	$y = ۱/۲ x + ۰/۱۱$
پس‌انتشار لونبرگ-مارکوآردت	trainlm	logsig	purelin	۱۰	-	-	-	-
	trainlm	purelin	purelin	۱۰	۰/۹۸۲۴	۰/۰۰۰۸۲	۴	$y = x + ۰/۰۲۲$
	trainlm	tansig	purelin	۱۰	-	-	-	-
پس‌انتشار انعطاف پذیر	trainrp	logsig	purelin	۱۰	۰/۹۲۶۵	۰/۰۰۱۴۷	۱۴	$y = ۰/۹۳ x + ۰/۰۳۲$
	trainrp	purelin	purelin	۱۰	۰/۹۸۷۷	۰/۰۰۰۳۳	۱۹	$y = x + ۰/۰۱۳$
	trainrp	tansig	purelin	۱۰	-	-	-	-
پس‌انتشار گرادیان مزدوج مقیاس شده	trainscg	logsig	purelin	۱۰	-	-	-	-
	trainscg	purelin	purelin	۱۰	۰/۹۸۸۶	۰/۰۰۰۱۸	۵	$y = x + ۰/۰۱۹$
	trainscg	tansig	purelin	۱۰	-	-	-	-



نمودار ۱- تاثیر تعداد نرون‌های لایه مخفی بر روی عملکرد شبکه عصبی



نمودار ۲- میانگین مربعات خطای آموزش، اعتبارسنجی و تست برای الگوریتم scg در تعداد نرون برابر با ۱۰ (الف) و نمودار رگرسیون آموزش، اعتبارسنجی، تست و تمام مجموعه (ب)



شکل ۲- ساختار بهینه ANN

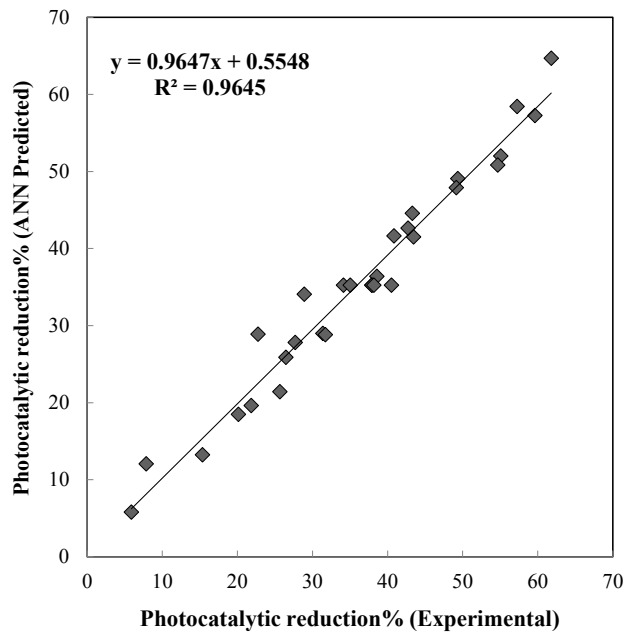
اولیه از کروم و همچنین pH های متفاوت نشان می دهد.

#### - تاثیر مقدار کاتالیزور $TiO_2$ :

نمودار ۴ (ب) تاثیر مقدار فتوکاتالیزور  $TiO_2$  بر روی راندمان احیاء  $Cr(VI)$  در pH های متفاوت را نشان می دهد. نمودار ارائه شده نشانگر این واقعیت است که با افزایش مقدار فتوکاتالیزور، درصد احیاء  $Cr(VI)$  افزایش می یابد. همانطور که در نمودار مشخص است در مقادیر مختلف فتوکاتالیزور نیز مطابقت مناسبی مابین داده های تجربی و مقادیر به دست آمده از مدل ANN با ساختار بهینه وجود دارد.

#### - تاثیر زمان تابش نور:

نمودار ۴ (ج) نیز تاثیر زمان تابش نور را بر روی راندمان احیاء  $Cr(VI)$  توسط نانوذرات  $TiO_2$  در pH های متفاوت را نشان می دهد. نمودار ارائه شده نشانگر این واقعیت است که احیاء فتوکاتالیزوری موثر  $Cr(VI)$  در بالاترین زمان تابش صورت می گیرد. مطابقت مناسب مابین نتایج تجربی و مقادیر به دست آمده از مدل ANN با ساختار بهینه در تعیین مقادیر درصد احیاء  $Cr(VI)$  در زمان های تابش مختلف به خوبی در نمودار ۴ (ج) مشخص هست. لازم به ذکر است که مطابقت مابین نتایج تجربی و مقادیر به دست آمده از مدل ANN فقط در محدوده متغیرهای مورد استفاده در مدل سازی معتبر بوده و مدل ارائه شده در شرایط خارج از محدوده متغیرها قادر به پیش بینی نتایج تجربی نخواهد بود.



نمودار ۳- شبیه سازی داده های تجربی توسط ANN با ساختار بهینه

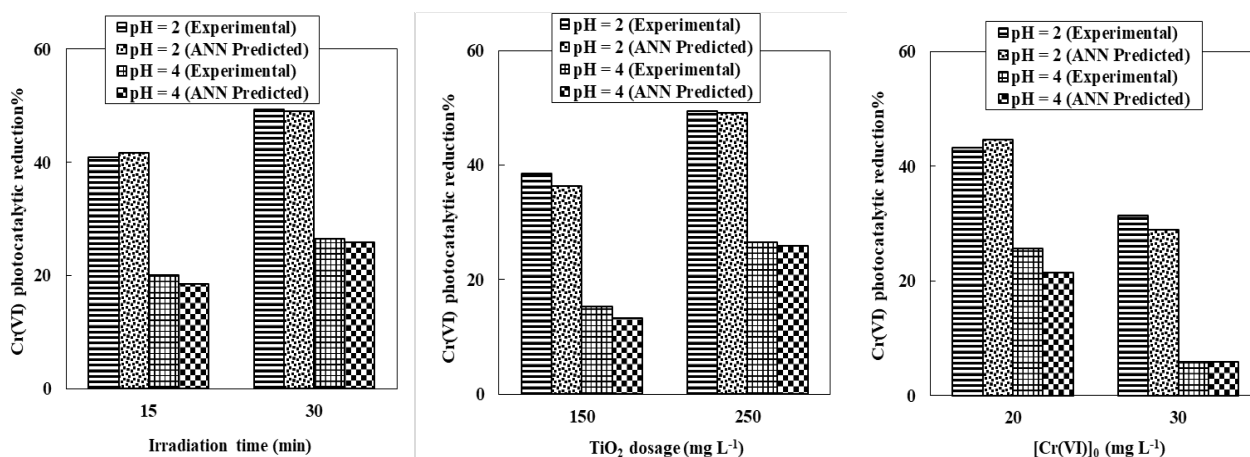
نتایج حاصل از ساختار بهینه ANN در فرایند احیاء فتوکاتالیزوری  $Cr(VI)$  توسط نانوذرات  $TiO_2$ -P25 در نمودار ۳ نشان داده شده است. مقایسه مابین نتایج پیش بینی شده به وسیله مدل ANN با ساختار بهینه و داده های آزمایشگاهی هماهنگی خوبی را نشان می دهد.

#### پارامترهای موثر بر روی احیاء فتوکاتالیزوری $Cr(VI)$ - تاثیر غلظت اولیه $Cr(VI)$ و pH:

در مطالعه قبلی تاثیر پارامترهای عملیاتی در فرایند مذکور به روش طراحی تاگوچی بهینه سازی شده و تاثیر پارامترهای مهم و محدوده متغیرها مشخص شده است (۴۵). نمودار ۴ (الف) تاثیر غلظت اولیه  $Cr(VI)$  و pH محلول را بر روی راندمان احیاء  $Cr(VI)$  نشان می دهد. نمودار ارائه شده نشانگر این واقعیت است که با افزایش غلظت اولیه  $Cr(VI)$  درصد احیاء کاهش می یابد. همچنین از نتایج آزمایشات مشخص است که در pH برابر با ۲ بیشترین راندمان احیاء فتوکاتالیزوری مشاهده می شود. مقایسه درصد احیاء تجربی با درصد احیاء تخمین زده شده توسط ANN نیز مطابقت خوبی را در غلظت های مختلف

#### بحث

علت کاهش درصد احیاء  $Cr(VI)$  با افزایش غلظت اولیه آن در این است که مقدار جذب محلول با افزایش غلظت  $K_2Cr_2O_7$  افزایش می یابد، در نتیجه کسر بالاتری از تابش UV، قبل از اینکه به سطح فتوکاتالیزور برسد توسط محلول  $Cr$  جذب شده و در نتیجه درصد احیاء  $Cr(VI)$  کاهش می یابد (۴۷)، (۴۸). نتایج مشابهی در خصوص کاهش درصد احیاء  $Cr(VI)$  با افزایش غلظت اولیه آن توسط Chakrabarti و همکاران گزارش شده است (۱). آنها نیز کاهش درصد حذف کروم را به جذب بخش بزرگی از نور فرابنفش توسط محلول  $K_2Cr_2O_7$

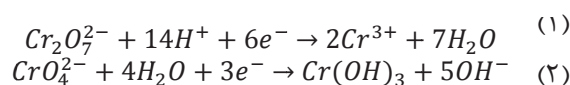


نمودار ۴- تاثیر غلظت اولیه Cr(VI) و pH (الف)، مقدار کاتالیزور  $TiO_2$  و pH (ب) و زمان تابش نور و pH (ج) بر روی درصد احیاء Cr(VI) تحت شرایط  $[Cr(VI)]_0 = 30 \text{ mg/L}$ ,  $Time = 30 \text{ min}$  (ب) و  $[TiO_2]_0 = 150 \text{ mg/L}$ ,  $Time = 15 \text{ min}$  (الف)،  $[Cr(VI)]_0 = 30 \text{ mg/L}$  (ج).

Ku و همکار گزارش نمودند مطابق با اصل لوشاتلیه (قانون تعادل شیمیایی)، احیاء Cr(VI) در محیط اسیدی به مراتب از احیاء آن در محیط قلیایی مطلوب تر بوده و بهتر انجام می‌گیرد (۳۶). علت افزایش درصد احیاء Cr(VI) با افزایش مقدار فتوکاتالیزور به افزایش مراکز فعال در دسترس مربوط می‌شود. با افزایش مقدار فتوکاتالیزور، افزایشی در مساحت سطح کاتالیزور برای جذب سطحی و در نتیجه جذب نور وجود دارد (۵۱). دلیل افزایش درصد احیاء Cr(VI) با افزایش زمان تابش این است که با افزایش زمان تابش الکترون‌های بیشتری در فتوکاتالیزور برانگیخته شده که نهایتاً موجب افزایش در راندمان درصد احیاء Cr(VI) می‌شود (۲). نتایج مشابهی در خصوص افزایش درصد احیاء Cr(VI) با افزایش مقدار فتوکاتالیزور  $TiO_2$  و زمان تابش نور فرابنفش توسط Siboni و Shirzad و همکاران در احیاء Cr(VI) و Ni(II) گزارش شده است (۵۲). آنها گزارش نمودند با افزایش مقدار فتوکاتالیزور  $TiO_2$  تا  $1000 \text{ mg/L}$  و همچنین زمان تابش نور فرابنفش تا  $80 \text{ min}$  احیاء فتوکاتالیزوری Cr(VI) و Ni(II) افزایش می‌یابد.

پس از مطمئن شدن از آموزش مناسب ANN ماتریس وزن‌های شبکه به دست آمده و در جدول ۲ گزارش شده است که در آن  $W_1$  وزن‌های بین لایه‌های ورودی و مخفی و  $W_2$  وزن‌های بین

و کاهش نور رسیده به سطح فتوکاتالیست نسبت دادند. در خصوص افزایش درصد احیاء Cr(VI) با کاهش pH نیز می‌توان گفت که، pH نقطه صفر بار الکتریکی ( $pH_{ZPC}$ ) برای نانوذرات تیتانیوم دی‌اکسید در محدوده  $5/6$  تا  $6/4$  است. بنابراین در pH‌های کمتر از  $pH_{ZPC}$  سطح کاتالیزور حاوی بارهای مثبت و در pH‌های بیشتر از  $pH_{ZPC}$  سطح کاتالیزور حاوی بارهای منفی خواهد بود. همچنین هر اندازه از  $pH_{ZPC}$  دورتر شده و محیط را بیشتر اسیدی نماییم، به همان اندازه بار مثبت در سطح کاتالیزور بیشتر خواهد شد. از این رو در pH برابر با ۲، سطح کاتالیزور در نتیجه جذب قابل توجهی پروتون، بار مثبت قابل ملاحظه‌ای پیدا کرده و آنیون دی‌کرومات که بار منفی دارد بهتر به آن نزدیک شده و می‌تواند راحت تر توسط الکترون‌های برانگیخته احیاء شود (۱، ۴۹). Ku و همکار نیز بطور مشابهی گزارش نمودند با کاهش pH ثابت سرعت احیاء فتوکاتالیزوری Cr(VI) توسط  $TiO_2$  افزایش می‌یابد. آنها در محدوده pH ۲ تا ۱۱ بالاترین ثابت سرعت را برای pH برابر با ۲ گزارش نمودند (۳۶). احیاء Cr(VI) در محیط‌های اسیدی و قلیایی به ترتیب با واکنش‌های ۱ و ۲ انجام می‌گیرد (۵۰):





ورودی و مخفی را نشان می‌دهند و  $W$  بیانگر وزن اتصال هست. علایم 'i', 'h', 'o' به ترتیب مربوط به لایه‌های ورودی، مخفی و خروجی است. اندیس‌های 'k', 'm', 'n' نیز به ترتیب مربوط به نرون‌های ورودی، مخفی و خروجی هستند. نتایج حاصل بیانگر این است که همه پارامترهای ورودی بر روی احیاء فتوکاتالیزوری Cr(VI) تاثیر دارند، اما تاثیر pH با ۳۴/۱۵ درصد بیشتر از پارامترهای دیگر است و پس از آن غلظت اولیه Cr(VI) و مقدار کاتالیزور  $TiO_2$  اهمیت نسبی ۲۷/۳۸ و ۲۳/۷۵ درصد را داشته و زمان تابش با اهمیت نسبی ۱۴/۷۲ درصد کمترین تاثیر را بر روی احیاء فتوکاتالیزوری Cr(VI) نشان می‌دهد.

### نتیجه‌گیری

در این مطالعه، بهینه‌سازی ساختار شبکه عصبی مصنوعی در احیاء فتوکاتالیزوری Cr(VI) توسط نانوذرات  $TiO_2$ -P25 بررسی شده است. مقایسه مابین داده‌های آزمایشگاهی و

لایه‌های مخفی و خروجی هستند. وزن‌ها ضرایب بین نرون‌های مصنوعی هستند که مشابه قدرت سیناپسی بین آکسون و دندریت در نرون‌های بیولوژیکی واقعی عمل می‌کنند. بنابراین هر یک از وزن‌ها تصمیم می‌گیرد که چه نسبت از سیگنال ورودی به بدنه نرون منتقل خواهد شد. در حقیقت با استفاده از ماتریس وزن شبکه‌های عصبی، میزان تاثیر متغیرهای ورودی بر روی متغیر خروجی قابل ارزیابی است. برای ارزیابی اهمیت نسبی متغیرهای ورودی در احیاء فتوکاتالیزوری Cr(VI) از معادله ۱ استفاده شده است (۵۳، ۵۴).

(۱)

$$I_j = \frac{\sum_{m=1}^{m=N_h} (|W_{jm}^{ih}| / \sum_{k=1}^{N_i} |W_{km}^{ih}|) \times |W_{mn}^{ho}|}{\sum_{k=1}^{k=N_i} \{ \sum_{m=1}^{m=N_h} (|W_{km}^{ih}| / \sum_{k=1}^{N_i} |W_{km}^{ih}|) \times |W_{mn}^{ho}| \}}$$

در این معادله  $I_j$  اهمیت نسبی متغیر  $j$  ورودی بر روی متغیر خروجی را نشان می‌دهد،  $N_h$ ،  $N_i$  به ترتیب تعداد نرون‌های

جدول ۲- ماتریس وزن‌ها

نرون	$W_1$				Bias	نرون	وزن
	متغیر						
	[Cr(VI)] <sub>0</sub>	pH	[TiO <sub>2</sub> ] <sub>0</sub>	Time			
۱	-۰/۹۶۲۱	-۰/۹۶۱۰	-۰/۳۰۳۸	۰/۵۱۴۰	۰/۷۰۷۹	۱	۰/۸۲۸۷
۲	-۰/۵۱۹۵	۰/۸۹۶۷	-۱/۰۶۷۰	۰/۵۸۵۴	-۰/۴۸۶۶	۲	۰/۳۸۳۲
۳	-۰/۵۱۲۰	۰/۹۹۵۸	-۰/۶۳۵۵	-۰/۰۱۵۶	۰/۸۳۶۰	۳	۰/۸۸۸۰
۴	۰/۵۵۰۷	۰/۵۸۴۴	۰/۷۲۸۲	-۰/۴۸۶۲	۰/۰۲۹۷	۴	۰/۰۵۱۲
۵	۰/۶۳۵۱	-۰/۵۸۶۸	-۰/۵۹۳۴	۰/۱۶۹۵	۰/۶۲۸۰	۵	-۰/۴۲۱۲
۶	-۰/۱۳۵۳	-۰/۷۴۳۸	۰/۲۴۷۲	۰/۱۶۱۹	-۰/۷۶۲۷	۶	-۰/۵۶۰۴
۷	-۰/۲۷۱۵	-۰/۴۶۸۹	۰/۳۳۸۱	-۰/۳۰۳۶	۰/۲۸۸۷	۷	-۰/۳۶۷۵
۸	-۰/۴۹۳۸	۰/۱۸۲۱	-۰/۷۶۳۲	-۰/۶۳۷۴	-۰/۸۸۰۴	۸	-۰/۲۹۸۲
۹	۰/۷۸۸۳	۰/۸۶۱۷	-۰/۳۲۰۲	۰/۰۷۰۵	-۰/۵۲۹۸	۹	۰/۹۶۹۸
۱۰	-۰/۵۸۱۸	-۰/۰۸۷۶	۰/۵۹۲۲	-۰/۶۹۷۸	۰/۲۰۵۷	۱۰	-۰/۶۹۰۰
						Bias	-۰/۶۳۱۰

صورتی که از کاتالیزور در وضعیت تثبیت شده استفاده شود این فرایند می‌تواند توجیه اقتصادی مناسبی داشته باشد.

### ملاحظات اخلاقی

نویسندگان کلیه نکات اخلاقی شامل عدم سرقت ادبی، انتشار دوگانه، تحریف داده‌ها و داده‌سازی را در این مقاله رعایت کرده‌اند. کد اخلاق IR.IAU.TABRIZ.REC.1396.88 است.

### تشکر و قدردانی

بدینوسیله از معاونت محترم پژوهش و فناوری دانشگاه آزاد اسلامی واحد تبریز و ستاد ویژه توسعه فناوری نانو برای حمایت مالی تشکر و قدردانی می‌شود. این مقاله بخشی از پایان نامه با عنوان "مدل‌سازی احیاء فتوکاتالیزوری Cr(VI) توسط نانوذرات تیتانیوم دی‌اکسید به‌وسیله شبکه‌های عصبی مصنوعی" در مقطع کارشناسی ارشد در سال ۱۳۹۱ است که با حمایت دانشگاه آزاد اسلامی واحد تبریز اجرا شده است.

## References

1. Chakrabarti S, Chaudhuri B, Bhattacharjee S, Ray AK, Dutta BK. Photo-reduction of hexavalent chromium in aqueous solution in the presence of zinc oxide as semiconductor catalyst. *Chemical Engineering Journal*. 2009;153(1-3):86-93.
2. Kaya A, Onac C, Alpoguz HK, Yilmaz A, Atar N. Removal of Cr(VI) through calixarene based polymer inclusion membrane from chrome plating bath water. *Chemical Engineering Journal*. 2016;283:141-49.
3. Yue Z, Bender SE, Wang J, Economy J. Removal of chromium (VI) by low-cost chemically activated carbon materials from water. *Journal of Hazardous Materials*. 2009;166:74-78.
4. Gupta VK, Rastogi A, Nayak A. Adsorption studies on the removal of hexavalent chromium from aqueous solution using a low cost fertilizer industry waste material. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2010;342(1):135-41.
5. Tarangini K, Kumar A, Satpathy G, Sangal VK.

داده‌های به‌دست آمده از مدل از روی مقادیر ضریب همبستگی و MSE به خوبی نشان می‌دهد نوع الگوریتم، تابع انتقال و تعداد نرون‌ها در موفقیت شبکه نقش بسیار مهمی دارند. در مدل‌سازی احیاء فتوکاتالیزوری Cr(VI) توسط نانوذرات TiO<sub>2</sub>-P25 بهترین الگوریتم، الگوریتم scg با تابع انتقال خطی در لایه مخفی هست و در تعداد نرون برابر با ۱۰ کمترین مقدار MSE در تعداد تکرار ۵ حاصل می‌شود. نتایج حاصله از وزن‌های شبکه، pH را مهمترین پارامتر تاثیرگذار در راندمان احیاء فتوکاتالیزوری Cr(VI) توسط نانوذرات TiO<sub>2</sub>-P25 نشان می‌دهد. نتایج بررسی تاثیر پارامترهای عملیاتی بیانگر کاهش درصد احیاء Cr(VI) با افزایش غلظت اولیه آن در نتیجه جذب کسر بالاتری از تابش UV، قبل از رسیدن به سطح فتوکاتالیزور است. مناسب‌ترین pH برای داشتن راندمان احیاء مناسب Cr(VI) برابر با ۲ است. افزایش پارامترهایی نظیر مقدار فتوکاتالیزور و زمان تابش در بازه مورد مطالعه سبب افزایش راندمان احیاء Cr(VI) می‌شود. با توجه به امکان استفاده از نور خورشید در فرایند فتوکاتالیز ناهمگن، در

- Statistical optimization of process parameters for Cr (VI) biosorption onto mixed cultures of *Pseudomonas aeruginosa* and *Bacillus subtilis*. *Clean-Soil, Air, Water*. 2009;37(4-5):319-27.
6. Mohapatra P, Samantaray SK, Parida K. Photocatalytic reduction of hexavalent chromium in aqueous solution over sulphate modified titania. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 2005;170:189-94.
7. Gupta S, Babu B. Removal of toxic metal Cr(VI) from aqueous solutions using sawdust as adsorbent: Equilibrium, kinetics and regeneration studies. *Chemical Engineering Journal*. 2009;150(2-3):352-65.
8. Yoon J, Shim E, Bae S, Joo H. Application of immobilized nanotubular TiO<sub>2</sub> electrode for photocatalytic hydrogen evolution: reduction of hexavalent chromium (Cr (VI)) in water. *Journal of Hazardous*

- Materials. 2009;161(2-3):1069-74.
9. Lin SH, Chen CN, Juang RS. Structure and thermal stability of toxic chromium(VI) species doped onto TiO<sub>2</sub> powders through heat treatment. *Journal of Environmental Management*. 2009;90:1950-55.
  10. Kameda T, Kondo E, Yoshioka T. Preparation of Mg–Al layered double hydroxide doped with Fe<sup>2+</sup> and its application to Cr(VI) removal. *Separation and Purification Technology*. 2014;122:12-16.
  11. Vetrivel V, Jaya Santhi R. Redox polymer as an adsorbent for the removal of chromium (VI) and lead (II) from the tannery effluents. *Water Resources and Industry*. 2015;10:39-52.
  12. Mytych P, Stasicka Z. Photochemical reduction of chromium(VI) by phenol and its halogen derivatives. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2004;52:167-72.
  13. Wang L, Wang N, Zhu L, Yu H, Tang H. Photocatalytic reduction of Cr(VI) over different TiO<sub>2</sub> photocatalysts and the effects of dissolved organic species. *Journal of Hazardous Materials*. 2008;152(1):93-99.
  14. Wang SL, Chen CC, Tzou YM, Hsu CL, Chen JH, Lin CF. A mechanism study of light-induced Cr(VI) reduction in an acidic solution. *Journal of Hazardous Materials*. 2009;164:223-28.
  15. Schrank SG, Jose HJ, Moreira RFPM. Simultaneous photocatalytic Cr(VI) reduction and dye oxidation in a TiO<sub>2</sub> slurry reactor. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 2002;147:71-76.
  16. Rengaraj S, Venkataraj S, Yeon J-W, Kim Y, Li X, Pang G. Preparation, characterization and application of Nd-TiO<sub>2</sub> photocatalyst for the reduction of Cr (VI) under UV light illumination. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2007;77(1-2):157-65.
  17. Wang ZK, Ye CL, Wang XY, Li J. Adsorption and desorption characteristics of imidazole-modified silica for chromium(VI). *Applied Surface Science*. 2013;287:232–41.
  18. Li T, Shen J, Huang S, Li N, Ye M. Hydrothermal carbonization synthesis of a novel montmorillonite supported carbon nanosphere adsorbent for removal of Cr(VI) from waste water. *Applied Clay Science*. 2014;93:48-55.
  19. Mandal S, Mahapatra SS, Patel RK. Neuro fuzzy approach for arsenic (III) and chromium (VI) removal from water. *Journal of Water Process Engineering*. 2015;5:58-75.
  20. Behnajady MA, Bimeghdar S. Synthesis of mesoporous NiO nanoparticles and their application in the adsorption of Cr(VI). *Chemical Engineering Journal*. 2014;239:105-13.
  21. Ghorbani-Khosrowshahi S, Behnajady MA. Chromium (VI) adsorption from aqueous solution by prepared biochar from *Onopordom Heteracanthom*. *International Journal of Environmental Science and Technology*. 2016;13:1803–14.
  22. Sun X, Yang L, Li Q, Liu Z, Dong T, Liu H. Polyethylenimine-functionalized poly(vinyl alcohol) magnetic microspheres as a novel adsorbent for rapid removal of Cr(VI) from aqueous solution. *Chemical Engineering Journal*. 2015;262:101-108.
  23. Mortazavi B, Rasuli L, Kazemian H. Reduction of hexavalent chromium from aqueous solution using modified zeolite cationic surfactant. *Iranian Journal of Health and Environment*. 2010;3(1):37-46 (in Persian).
  24. Li CJ, Li YJ, Wang JN, Cheng J. PA6@Fe<sub>x</sub>O<sub>y</sub> nanofibrous membrane preparation and its strong Cr (VI)-removal performance. *Chemical Engineering Journal*. 2013;220:294–301.
  25. Rahmani A, Norozi R, Samadi M, Afkhami A. Hexavalent chromium removal from aqueous solution by produced iron nanoparticles. *Iranian Journal of Health and Environment*. 2009;1(2):67-74 (in Persian).
  26. Chen Q-Y, Fu R, Fang X-W, Cai W-F, Wang Y-H, Cheng S-A. Cr-methanol fuel cell for efficient Cr (VI) removal and high power production. *Applied Energy*. 2015;138:31-35.
  27. Barrera-Diaz CE, Lugo-Lugo V, Bilyeu B. A review of chemical, electrochemical and biological methods for aqueous Cr(VI) reduction. *Journal of Hazardous Materials*. 2012;223–224:1-12.
  28. Prakasini Das D, Parida K, Ranjan De B. Photocatalytic reduction of hexavalent chromium in aqueous solution over titania pillared zirconium phosphate and titanium phosphate under solar radiation. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2006;245:217-24.
  29. Behnajady MA, Mansoriieh N, Modirshahla N,

- Shokri M. Influence of operational parameters and kinetics analysis on the photocatalytic reduction of Cr(VI) by immobilized ZnO. *Environmental Technology*. 2012;33(3):265-71.
30. Mortazavi B, Barikbin B, Moussavi GR. Survey of nano filtration performance for hexavalent chromium removal from water containing sulfate. *Iranian Journal of Health and Environment*. 2010;3(3):281-90 (in Persian).
31. Litter MI. Heterogeneous photocatalysis transition metal ions in photocatalytic systems. *Applied Catalysis B: Environmental*. 1999;32(2):89-114.
32. Wang Q, Shang J, Zhu T, Zhao F. Efficient photoelectrocatalytic reduction of Cr(VI) using TiO<sub>2</sub> nanotube arrays as the photoanode and a large-area titanium mesh as the photocathode. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2011;335:242-47.
33. Mohamed A, Osman T, Toprak MS, Muhammed M, Yilmaz E, Uheida A. Visible light photocatalytic reduction of Cr (VI) by surface modified CNT/titanium dioxide composites nanofibers. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2016;424:45-53.
34. Lu D, Fang P, Liu X, Zhai S, Li C, Zhao X, et al. A facile one-pot synthesis of TiO<sub>2</sub>-based nanosheets loaded with Mn<sub>x</sub>O<sub>y</sub> nanoparticles with enhanced visible light-driven photocatalytic performance for removal of Cr(VI) or RhB. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2015;179:558-73.
35. Jiang F, Zheng Z, Xu Z, Zheng S, Guo Z, Chen L. Aqueous Cr(VI) photo-reduction catalyzed by TiO<sub>2</sub> and sulfated TiO<sub>2</sub>. *Journal of Hazardous Materials*. 2006;134(1-3):94-103.
36. Ku Y, Jung IL. Photocatalytic reduction of Cr(VI) in aqueous solutions by UV irradiation with the presence of titanium dioxide. *Water Research*. 2001;35(1):135-42.
37. Yang JK, Lee SM. Removal of Cr(VI) and humic acid by using TiO<sub>2</sub> photocatalysis. *Chemosphere*. 2006;63:1677-84.
38. Eskandarloo H, Badieli A, Behnajady M, Mohammadi-Ziarani G. Minimization of electrical energy consumption in the photocatalytic reduction of Cr(VI) by using immobilized Mg, Ag co-impregnated TiO<sub>2</sub> nanoparticles. *RSC Advances*. 2014;4(54):28587-96.
39. Daneshvar N, Khataee AR, Djafarzadeh N. The use of artificial neural networks (ANN) for modeling of decolorization of textile dye solution containing C. I. Basic Yellow 28 by electrocoagulation process. *Journal of Hazardous Materials*. 2006;137(3):1788-95.
40. Göb S, Oliveros E, Bossmann SH, Braun AM, Nascimento CAO, Guardani R. Optimal experimental design and artificial neural networks applied to the photochemically enhanced fenton reaction. *Water Science and Technology*. 2001;44(5):339-45.
41. Khataee AR, Khani A. Modeling of nitrate adsorption on granular activated carbon (GAC) using artificial neural network (ANN). *International Journal of Chemical Reactor Engineering*. 2009;7. doi: <https://doi.org/10.2202/1542-6580.1870>.
42. Salari D, Daneshvar N, Aghazadeh F, Khataee AR. Application of artificial neural networks for modeling of the treatment of wastewater contaminated with methyl tert-butyl ether (MTBE) by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process. *Journal of Hazardous Materials*. 2005;125(1-3):205-10.
43. Khataee AR, Kasiri MB. Modeling of biological water and wastewater treatment processes using artificial neural networks. *Clean-Soil, Air, Water*. 2011;39(8):742-49.
44. Khataee AR, Kasiri MB. Artificial neural networks modeling of contaminated water treatment processes by homogeneous and heterogeneous nanocatalysis. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2010;331:86-100.
45. Sabonian M, Behnajady MA. Specification of the operational parameters contribution in the efficiency of TiO<sub>2</sub>-P25 nanoparticles in the photocatalytic removal of Cr(VI) by taguchi method. *Oriental Journal of Chemistry*. 2014;30(4):1999-2003.
46. Aber S, Amani-Ghadim AR, Mirzajani V. Removal of Cr(VI) from polluted solutions by electrocoagulation: Modeling of experimental results using artificial neural network. *Journal of Hazardous Materials*. 2009;171:484-90.
47. Kaber K, Chaundhary R, Sawhney RL. Treatment of hazardous and inorganic compounds through aqueous-phase photocatalysis: A review. *Industrial and Engineering Chemistry Research*. 2004;43:7683-96.

48. Wang S, Wang Z, Zhuang Q. Photocatalytic reduction of the environmental pollutant Cr(VI) over a cadmium sulphide powder under visible light illumination. *Applied Catalysis B: Environmental*. 1992;1:257-70.
49. Navío JA, Colon G, Trillas Ma, Peral J, Domenech X, Testa JJ, et al. Heterogeneous photocatalytic reactions of nitrite oxidation and Cr(VI) reduction on iron-doped titania prepared by the wet impregnation method. *Applied Catalysis B: Environmental*. 1998;16(2):187-96.
50. Shirzad Siboni M, Samadi M, Yang J, Lee S. Photocatalytic reduction of Cr(VI) and Ni(II) in aqueous solution by synthesized nanoparticle ZnO under ultraviolet light irradiation: a kinetic study. *Environmental Technology*. 2011;32(14):1573-79.
51. Aleboyeh A, Kasiri MB, Olya ME, Aleboyeh H. Prediction of azo dye decolorization by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> using artificial neural networks. *Dyes and Pigments*. 2008;77:288-94.
52. Shirzad Siboni M, Samadi MT, Yang JK, Lee SM. Photocatalytic removal of Cr(VI) and Ni(II) by UV/TiO<sub>2</sub>: kinetic study. *Desalination and Water Treatment* 2012;40:77-83.
53. Garson GD. Interpreting neural-network connection weights. *AI Expert*. 1991;6(4):46-51.
54. Khataee AR, Dehghan G, Zarei M, Ebadi E, Pourhassan M. Neural network modeling of biotreatment of triphenylmethane dye solution by a green macroalgae. *Chemical Engineering Research and Design*. 2011;89:172-78.



Available online: <http://ijhe.tums.ac.ir>

Original Article



## Application of artificial neural networks in the modeling of photocatalytic reduction of Cr(VI) by titanium dioxide nanoparticles: optimization of artificial neural network structure

M Sabonian, MA Behnajady\*

Department of Chemistry, Faculty of Science, Tabriz Branch, Islamic Azad University, Tabriz, Iran

### ARTICLE INFORMATION:

**Received:** 11 April 2018

**Revised:** 4 July 2018

**Accepted:** 10 July 2018

**Published:** 17 September 2018

**Keywords:** Heterogeneous photocatalysis, Chromium(VI), Titanium dioxide nanoparticles, Artificial neural network, Structure optimization

### \*Corresponding Author:

behnajady@iaut.ac.ir,

behnajady@gmail.com

### ABSTRACT

**Background and Objective:** Chromium is present in two oxidation forms of Cr(III) and Cr(VI). Cr(III) is less toxic than Cr(VI). The aim of this article was to optimize an artificial neural network structure in modeling the photocatalytic reduction of Cr(VI) by TiO<sub>2</sub>-P25 nanoparticles.

**Materials and Methods:** In this work, an artificial neural network (ANN) for the modeling photocatalytic reduction Cr(VI) by TiO<sub>2</sub>-P25 nanoparticles were used and its structure was optimized. The operating parameters were initial concentration of chromium, amount of photocatalyst, ultraviolet light irradiation time and pH. All the experiments were conducted in a batch photoreactor. The Cr(VI) concentration was measured with a UV/Vis spectrophotometer. ANN calculations were performed using Matlab 7 software and the ANN toolbox.

**Results:** The results show that the optimization of the ANN structure and the use of an appropriate algorithm and transfer function could significantly improve performance. The proposed neural network in modeling the photoactivity of TiO<sub>2</sub>-P25 nanoparticles in reducing Cr(VI) was acceptable, based on a good correlation coefficient (0.9886) and a small mean square error (0.00018). All the input variables affected the reduction of Cr(VI), however the effect of pH with an impact factor of 34.15 % was more significant than the others. The results indicated that pH = 2 was the best pH for photocatalytic reduction of Cr(VI). Increasing photocatalyst dosage and irradiation time in the investigated range increased Cr(VI) photocatalytic reduction.

**Conclusion:** Optimized structure of the ANN includes a three-layer feed-forward back propagation network with 4:10:1 topology and the most appropriate algorithm is a scaled conjugate gradient backpropagation algorithm.