

## Modeling of Adsorption Process of Acid Blue 62 Dye on Metal-Organic Framework Containing Aluminum using Artificial Neural Network, Multiple Linear and Nonlinear Regression Methods

### Mana Abazari

Ph.D Student, Department of Textile Engineering, Qaemshahr Branch, Islamic Azad University, Qaemshahr, Iran.

### Habib-Allah Tayebi

\* Associate Professor, Department of Textile Engineering, Qaemshahr Branch, Islamic Azad University, Qaemshahr, Iran.

Tayebi\_h@yahoo.com

### Khadijeh Aghajani

Assistant Professor, Department of Computer Engineering, University of Mazandaran, Babolsar, Iran.

Received: 2022/04/22

Accepted: 2022/06/29

**Document Type:** Research article

### ABSTRACT

**Background and Purpose:** the investigation of the adsorption of pollutants from aquatic environments with the least number of experiments, is one of the concerns of researchers. In the present study, the aim is to model the adsorption process of acid dye 62 by a metal-organic framework containing aluminum (MIL-53(Al)-NH<sub>2</sub>).

**Materials and Methods:** In this study, MIL-53(Al)-NH<sub>2</sub> was synthesized from the raw material of 2-amino terephthalic acid and aluminum nitrate. After examining the effective parameters on dye adsorption, artificial neural network (ANN), multiple linear regression (MLR) and multiple nonlinear regression (MNL) have been used to predict the amount of dye adsorption.

**Results:** The results of XRD, FE-SEM and FTIR analyzes indicated the appropriate synthesis of MIL-53(Al)-NH<sub>2</sub>. The optimal conditions are: pH=2, time 60 minutes, adsorbent dosage 0.02g and temperature 25°C. According to the results, in the comparison between the three used methods, the neural network model has the highest prediction accuracy. The output of this model has the lowest root mean square error (RMSE) and the highest correlation coefficient (CC) with true data in comparison with multiple linear and non-linear regression models.

**Conclusion:** According to the results, it can be seen that the MIL-53(Al)-NH<sub>2</sub> is an efficient compound and in addition, due to the high efficiency of the artificial neural network model, this model can be used to ensure the results of dye removal and reduce costs by reducing the number of experiments.

**Keywords:** Adsorption Process, MIL-53(Al)-NH<sub>2</sub>, Artificial Neural Network (ANN), Multiple Linear Regression (MLR), Multiple Nonlinear Regression (MNL).

► **Citation:** Abazari M, Tayebi H, Aghajani Kh. Modeling of Adsorption Process of Acid Blue 62 Dye on Metal-Organic Framework Containing Aluminum using Artificial Neural Network, Multiple Linear and Nonlinear Regression Methods. *Journal of Research in Environmental Health*. Autumn 2022; 8(3): 267-279.

## مدل سازی فرآیند جذب رنگزای اسیدی آبی ۶۲ از محیط های آبی با ترکیب آلی-فلزی حاوی آلومینیوم با استفاده از روش های شبکه عصبی مصنوعی، رگرسیون خطی و غیرخطی چندگانه

### چکیده

**زمینه و هدف:** مدل سازی جذب ترکیبات آلاینده از محیط های آبی با کم ترین تعداد آزمایشات، یکی از دغدغه های محققین می باشد. مطالعه حاضر با هدف مدل سازی فرآیند جذب رنگزای اسیدی آبی ۶۲ با ترکیب آلی-فلزی حاوی آلومینیوم (MIL-53(Al)-NH<sub>2</sub>) انجام شد.

**مواد و روش ها:** در این پژوهش، MIL-53(Al)-NH<sub>2</sub> از ماده اولیه ۲- آمینو ترفتالیک اسید و نیترات آلومینیوم سنتز شد. پس از بررسی پارامترهای مؤثر بر جذب رنگزا، از روش های شبکه عصبی مصنوعی (ANN)، رگرسیون خطی چندگانه (MLR) و رگرسیون غیرخطی چندگانه (MNLR) برای پیش بینی میزان جذب رنگزا استفاده شد.

**یافته ها:** نتایج به دست آمده از آنالیز پراش اشعه ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبهرشی گسیل میدانی (FE-SEM) و طیف سنج مادون قرمز تبدیل فوریه سنتز مناسب MIL-53(Al)-NH<sub>2</sub> را نشان داد. شرایط بهینه به صورت pH=۲، زمان ۶۰ دقیقه، میزان جاذب ۰/۰۲ گرم و دمای ۲۵ درجه سانتی گراد می باشد. بر اساس نتایج، در مقایسه بین سه روش استفاده شده، مدل شبکه عصبی از بالاترین دقت پیش بینی برخوردار است. خروجی ایجاد شده با استفاده از این مدل در قیاس با مدل های رگرسیون خطی و غیرخطی چندگانه، کمترین جذر میانگین مربعات خطا (RMSE) و بیشترین مقدار ضریب همبستگی (CC) با داده های واقعی را دارا می باشد.

**نتیجه گیری:** با توجه به نتایج می توان دریافت که MIL-53(Al)-NH<sub>2</sub> یک جاذب کارآمد بوده و در ضمن با توجه به کارایی بالای مدل شبکه عصبی مصنوعی، می توان از این مدل جهت حصول اطمینان از نتایج حذف رنگزا و کاهش هزینه به واسطه کاهش تعداد آزمایشات استفاده کرد.

**کلید واژه ها:** رگرسیون خطی چندگانه، رگرسیون غیرخطی چندگانه، فرآیند جذب، مدل شبکه عصبی مصنوعی، MIL-53(Al)-NH<sub>2</sub>

مانا اباذری

دانشجوی دکتری، گروه مهندسی نساجی، واحد قانمشهر،  
دانشگاه آزاد اسلامی، قانمشهر، ایران.

حبيب الله طيبي

\* دانشیار، گروه مهندسی نساجی، واحد قانمشهر،  
دانشگاه آزاد اسلامی، قانمشهر، ایران. (نویسنده مسئول):  
Tayebi\_h@yahoo.com

خديجه آقاجانی

استادیار، گروه مهندسی کامپیوتر، دانشکده فنی و  
مهندسی، دانشگاه مازندران، بابلسر، ایران.

تاریخ دریافت: ۱۴۰۱/۰۲/۰۲

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۱/۰۴/۰۸

نوع مقاله: پژوهشی

◀ استناد: اباذری م، طیبی ح، آقاجانی خ. مدل سازی فرآیند جذب رنگزای اسیدی آبی ۶۲ از محیط های آبی با ترکیب آلی-فلزی حاوی آلومینیوم با استفاده از روش های شبکه عصبی مصنوعی، رگرسیون خطی و غیرخطی چندگانه. فصلنامه پژوهش در بهداشت محیط. پاییز ۱۴۰۱؛ ۸(۳): ۲۶۷-۲۷۹.

## مقدمه

با توجه به گسترش فزاینده صنعت، سلامت محیط زیست در شرایط خطرناکی قرار گرفته است. در دنیای امروزه، ترکیبات آلاینده رنگی به اشکال مختلفی در صنعت نساجی، کاغذ، چاپ، صنایع دارویی، غذا، مواد آرایشی و رنگ های خانگی موجب آلودگی منابع آب می شوند (۱). رنگ ها با دارا بودن ترکیبات آروماتیک، در اجزای مولکولی خود پایدار بوده و در برابر نور، حرارت و عوامل اکسند مقاوم هستند (۲)، در نتیجه پساب های حاصل از صنایع نساجی و صنایع دیگر قبل از آن که وارد جریان آبی شوند، باید مورد تصفیه مناسب قرار گیرند. چندین روش برای حذف ترکیبات آلاینده آلی مانند رنگ ها از پساب ها گزارش شده است که در حالت کلی آن ها را می توان به سه دسته اصلی روش های بیولوژیکی، شیمیایی و فیزیکی تقسیم نمود (۳). این روش ها شامل: انعقاد، لخته سازی، تخریب زیستی، جداسازی غشایی، تبادل یون، اکسیداسیون، اکسیداسیون پیشرفته، استفاده از فتوکاتالیست ها و جذب سطحی می باشند (۴). به دلیل هزینه زیاد و کارایی اندک، بسیاری از این روش ها برای حذف رنگ از پساب های نساجی در حجم زیاد قابل اجرا نیستند، ولی فرآیند جذب سطحی، یک روش ارزان و مقرون به صرفه بوده که مورد توجه پژوهشگران قرار گرفته است (۵).

در روش جذب سطحی، از یک جاذب با سطح مؤثر بالا و گروه های عاملی مناسب برای انجام فرآیند جذب استفاده می شود. انواع نانوجاذب های کامپوزیتی مانند اکسید آهن/ پلی آنیلین (۶)، کربن فعال/ پلی آنیلین (۷)، SBA-15/ پلی پیرول (۸)، SBA-15/ پلی اکریلیک اسید (۹)، ترکیب سیلیکاتی میان حفره شش وجهی (HMS) اصلاح سطح شده با تانن (۱۰) و MCM-۴۱/ پلی آنیلین (۱۱) برای حذف یون فلزات سنگین و رنگ از محیط های آبی به کار گرفته شده اند. محققین اخیراً از جاذب هایی با قابلیت جذب بالا برای حذف ترکیبات آلاینده استفاده کرده اند که

معروف ترین آن ها شامل: مشتقات ترکیبات آلی-فلزی (MOF) مانند CuBTC<sup>۶</sup> (۱۲)، ZIF-۸<sup>۵</sup> (۱۳) و MOF-5<sup>۶</sup> (۱۴) می باشند. این ترکیبات به علت داشتن سطح مؤثر بالا، حجم حفرات مناسب و پایداری حرارتی بالا، برای جذب آلاینده ها مناسب هستند.

MOF ها یا ساختارهای آلی فلزی به وسیله کنار هم قرار گرفتن یون ها یا کلاسترهای فلزی به عنوان مراکز کئوردیناسیونی و لیگاند های آلی به عنوان اتصال دهنده یون های فلزی شکل می گیرند (۱۴). با تحقیقات صورت گرفته بر روی ترکیباتی که به عنوان پایه جاذب استفاده می شوند، مشخص شد که ترکیباتی که دارای بیشترین تخلخل بر سطح خود هستند، برای این منظور مناسب اند؛ از این رو، MOF ها به خاطر دارا بودن سطح مؤثر بالا (۴۰۰۰-۱۰۰۰ متر مربع بر گرم بهترین گزینه برای این منظور خواهند بود. این ترکیبات در ساختار خود، دارای گروه های عاملی فعالی هستند که قادر به جذب مولکول های رنگ در این گروه ها می باشند. در مواردی که این ترکیبات دارای گروه های عاملی مناسب برای این منظور نباشند، قابلیت اصلاح سطح با گروه های عاملی مناسب را دارا خواهند بود (۱۵).

با توسعه روش های مبتنی بر هوش مصنوعی، این روش ها امروزه جهت شبیه سازی فرآیند جذب رنگ از محیط های آبی (۱۶-۱۸) و کاربردهای مختلف دیگر مورد استفاده قرار می گیرند (۱۹-۲۵). استفاده از شبکه عصبی مصنوعی (ANN<sup>۷</sup>) روش سطح پاسخ (RSM<sup>۸</sup>) و سیستم استنتاج عصبی فازی تطبیقی (ANFIS<sup>۹</sup>) در مدل سازی جذب رنگ (EBT<sup>۱۰</sup>) از محلول آبی با استفاده از خاک رس در مطالعه اونو و همکاران (۱۹) بررسی شده است. از بین این سه مدل، مدل ANFIS از دقت بالاتری برخوردار است. در مطالعه قوش و همکاران (۲۰) از روش

3. Metal Organic Framework

4. Copper Benzene-1,3,5-Tricarboxylate

5. Zeolitic Imidazolate Framework

6. Metal Organic Framework-5

7. Artificial Neural Network

8. Response surface Methodology

9. Adaptive neuro fuzzy inference system

10. Eriochrome black-T

1. Hexagonal Mesoporous Silicate

2. Mobil Composition of Matter No.41

منجر به کاهش هزینه می‌شود. برای ارزیابی کمی مدل‌ها از پارامترهایی نظیر مجذور میانگین مربع خطا<sup>۴</sup> (RMSE) و ضریب همبستگی<sup>۵</sup> (CC) استفاده شد. این پارامترها هر کدام به نحوی به مقایسه خروجی مدل و خروجی واقعی می‌پردازد. در نهایت بر اساس این معیارها، مقایسه بین این سه مدل در شرایط یکسان انجام شد.

## روش کار

### مواد و دستگاه‌های مورد استفاده

برای ساخت  $MIL-53(Al)-NH_2$  از نیترات آلومینیوم نه آبه، ۲- آمینو ترفتالیک اسید و دی کلرومتان به عنوان حلال استفاده شد. همچنین از رنگزای اسیدی آبی ۶۲ به عنوان جذب شونده استفاده شد که تماماً از شرکت مرک آلمان خریداری و بدون هیچ گونه عملیات خالص سازی استفاده شد. برای اندازه گیری pH محلول‌ها از دستگاه pH متر محصول شرکت Metrohm مدل ۷۷۴ ساخت کشور سوئیس، جهت جداسازی جاذب از محلول‌های رنگی مورد آزمایش از سانتریفوژ ساخت شرکت Kokusan مدل H-11n، برای اندازه گیری جذب رنگزای آبی اسیدی ۶۲ محلول‌های مورد بررسی (قبل و بعد از فرآیند جذب سطحی) از دستگاه اسپکتروفوتومتر جذبی Jenway مدل ۵۶۶۱ با طول موج ماکزیمم (۶۲۰ نانومتر)، برای بررسی مورفولوژی سطحی و تأیید ساختار ذرات MIL53-Al از میکروسکوپ الکترونی روبشی Leo Electron LEO 440i، و از طیف سنج مادون قرمز تبایل فوریه Shimadzu مدل Japan4100 استفاده گردید.

### سنتر جاذب به روش فراصوت

ابتدا به میزان ۰/۱۸ گرم از پیش ماده ترفتالیک اسید با ۲۰ میلی لیتر دی کلرومتان به عنوان حلال در ارلن ۵۰ میلی لیتر ترکیب شد و در دستگاه فراصوت به مدت ۱۵ دقیقه هم خورد. سپس ۰/۳۷۵ گرم نیترات آلومینیوم نه آبه به همراه ۲۰ میلی لیتر آب مقطر در ارلن ۵۰ میلی لیتری با یکدیگر ترکیب و روی هم زن به مدت ۵ دقیقه تحت اختلاط قرار گرفت. سپس این دو محلول

رگرسین چند جمله ای برای حذف رنگ با استفاده از جاذب‌های مختلف همراه با بهینه سازی مبتنی بر الگوریتم ژنتیک استفاده شده است. در مطالعه تاووفیک و همکاران (۲۱) از یک مدل پیش بینی چندمتغیره بر اساس روش سطح پاسخ برای پیش بینی حذف سالیسیلیک اسید استفاده شده است. همچنین مقایسه ای بین این مدل و مدل شبکه عصبی مصنوعی انجام شده که نتایج نشان داد هر دو مدل قادر به پیش بینی حذف SA هستند، در حالی که مدل ANN در پیش بینی‌ها در مقایسه با مدل RSM کمی دقیق تر است.

در مطالعه چپو و همکاران که از شبکه عصبی مصنوعی و روش سطح پاسخ برای تجزیه و تحلیل جذب بستر ثابت رنگ Red ۴۰ بر روی فوم پلی اورتان/کیتوسان استفاده کردند، مشاهده نمودند که شبکه عصبی با ۱۰ نورون در لایه پنهان همراه با تابع فعال ساز سیگموئید مماس هیپربولیک در لایه میانی و تابع فعال ساز خطی در لایه خروجی، از دقت بالاتری نسبت به مدل سطح پاسخ برخوردار است (۲۲). مطالعه تطبیقی چپو و همکاران که مدل‌های پرسپترون چند لایه<sup>(۱)</sup> (MLP)، تابع پایه شعاعی<sup>(۲)</sup> (RBF) و ماشین بردار پشتیبان<sup>(۳)</sup> (SVM) در پیش بینی جریان رودخانه انجام شد، نشان داد که مدل‌های MLP و RBF بهتر از مدل SVM در آن کاربرد عمل می‌کنند (۲۳). چاکرابورتی و گوسوامی از ANN و MLR در پیش بینی عامل ایمنی شیب‌ها استفاده کردند (۲۴). قانیدی و همکاران از مدل ANN برای تخمین حذف رنگ زرد غروب آفتاب توسط کربن فعال تهیه شده از چوب درخت پرتقال استفاده کردند (۲۵).

در این پژوهش  $MIL-53(Al)-NH_2$  سنتز و از آن جهت حذف رنگزای اسیدی آبی ۶۲ از محیط آبی استفاده شد. با توجه به پارامترهای ورودی از قبیل میزان جاذب (دوز)، غلظت، دما، زمان و pH، میزان جذب با استفاده از روش‌هایی نظیر شبکه‌های عصبی مصنوعی، مدل رگرسین خطی چندگانه و مدل رگرسین غیرخطی چندگانه مدل سازی شد. هدف از انجام مدل سازی، پیش بینی مقدار میزان جذب بدون نیاز به انجام آزمایش با توجه به مقادیر پارامترهای ورودی است که این امر

4. Root mean squared error  
5. Correlation coefficient

1. Multi layer perceptron  
2. Radial Basis Function  
3. Support vector machine

شده برحسب میلی گرم بر گرم می‌باشد.

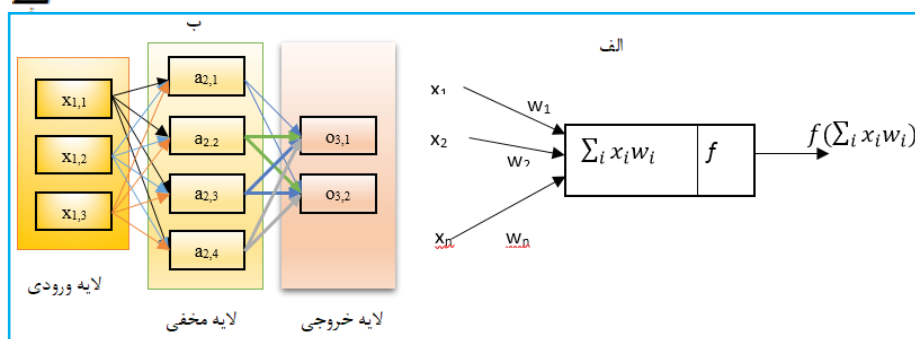
### مدل‌سازی فرآیند جذب با استفاده از روش‌های مبتنی بر یادگیری ماشین

امروزه در کاربردهای بسیاری، از روش‌های مبتنی بر یادگیری ماشین جهت مدل‌سازی استفاده می‌شود که هدف آن، استخراج اطلاعات مخفی و ارتباط بین آن‌ها از داده‌های مشاهده شده آزمایشگاهی و استفاده از آن‌ها برای پیش‌بینی فرآیندهاست. در این مقاله از روش‌های MLR، ANN و MNLR جهت مدل‌سازی میزان جذب استفاده شد. در این بخش به‌طور خلاصه توصیف مختصری از این روش‌ها پرداخته می‌شود.

### شبکه‌های عصبی مصنوعی

این روش، یکی از شناخته شده‌ترین و رایج‌ترین روش‌ها در زمینه مدل‌سازی و سایر کاربردهای هوش مصنوعی است. در این روش، مجموعه‌ای از گره‌ها تحت عنوان نرون با اتصالاتی تحت عنوان سیناپس به هم متصل می‌شوند. با اتصال گره‌ها از هر لایه به لایه بعدی می‌توان توابع پیچیده‌ای را مدل‌سازی نمود. در شکل ۱، معماری یک شبکه عصبی ساده با ۳ ورودی و یک خروجی نمایش داده شده است. در هر گره، ارتباط بین ورودی خروجی به صورت رابطه (۳) است که در آن  $x_i$  ورودی و  $w_i$  وزن  $b$  بایاس است. لازم به ذکر است در طول فرآیند آموزش که با استفاده از داده‌های مشاهده شده انجام می‌شود، پارامترهای شبکه (مقادیر مربوط به  $w_i$  و  $b$ ) تخمین زده می‌شود (۲۶). خروجی گره‌های هر لایه با گذر از تابع فعال‌ساز به عنوان ورودی وارد گره‌های لایه بعدی می‌شود.

$$\sum_i w_{ij} x_i + b_j = y_j \quad \text{رابطه (۳)}$$



شکل ۱. الف) نرون مصنوعی پایه. ب) یک شبکه عصبی پیش‌خور با یک لایه پنهان

در ارلن ۲۵۰ میلی‌لیتری ترکیب و مخلوط حاصل در اتوکلاو در دمای ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۵ ساعت قرار داده شد. بعد از این مدت، ترکیب حاصل با استفاده از کاغذ صافی، صاف و سپس با آب مقطر و دی کلرومتان شسته و سپس درون آون در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۱۲ ساعت خشک گردید.

### مطالعات جذب

آزمایشات جذب با مقادیر متفاوتی از جاذب (۰/۰۷-۰/۰۱ گرم) با ۱۰۰ میلی‌لیتر محلول از رنگزای اسیدی آبی ۶۲ با غلظت‌های اولیه مختلف (۴۰-۶۰۰ ppm) در دمای ۲۵، ۳۵ و ۴۵ درجه سانتی‌گراد و pH متفاوت (۲-۱۲) انجام شد. ارلن‌های حاوی محلول جاذب و رنگ جهت انجام فرآیند جذب سطحی در دستگاه تکان‌دهنده با شدت ۲۰۰ rpm برای بازه‌های زمانی (۱۲۰-۵ دقیقه) منتقل شدند. پس از اتمام فرآیند جداسازی جاذب با استفاده از دستگاه سانتریفیوژ با دور ۶۰۰۰ rpm به مدت ۱۰ دقیقه صورت گرفت. غلظت رنگ در محلول قبل و بعد از فرآیند جذب توسط دستگاه اسپکتروفتومتر Vis-UV اندازه‌گیری شد. میزان رنگزای جذب شده توسط جاذب در زمان  $t$  بر حسب میلی گرم بر گرم و میزان درصد حذف رنگ  $R\%$  توسط روابط ۱ و ۲ محاسبه گردید.

$$R\% = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \quad \text{رابطه (۱)}$$

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t) \times V}{W} \quad \text{رابطه (۲)}$$

که در این روابط  $C_0$ ،  $C_t$ ،  $R\%$ ،  $V$ ،  $W$  و  $q_t$  به ترتیب غلظت اولیه و نهایی رنگزای بر حسب میلی گرم بر لیتر، درصد حذف رنگ، حجم بر حسب لیتر، جرم جاذب بر حسب گرم و میزان رنگزای جذب

### رگرسیون خطی چندگانه (MLR)

به طور کلی، رگرسیون به عنوان ابزاری برای برازش یک مدل خاص بر روی مجموعه‌ای از داده‌ها تعریف می‌شود. مدل خطی، یکی از روش‌های رایج برای انجام این عملیات است. در واقع، فرض بر این است که خروجی را می‌توان با استفاده از ترکیب خطی، مقادیر ورودی به دست آورد. اصطلاح چندخطی زمانی استفاده می‌شود که تعداد متغیرهای ورودی، بیش از ۱ باشد. در ادامه رابطه کلی این مدل ارائه شده است (رابطه ۴) که ارتباط بین ورودی‌ها و خروجی‌ها را نشان می‌دهد (۱۸).

رابطه (۴)

$$Y = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \dots + \beta_p X_p + \beta \varepsilon$$

که در این رابطه،  $Y$  خروجی سیستم؛  $X_i, i=1, \dots, p$  متغیرهای مستقل (متغیرهای تجربی) و  $i=1, \dots, p$  پارامترهای مدل هستند که باید با توجه به داده‌های مشاهده شده آموزش داده شوند.  $\varepsilon$  خطایی است که در نظر گرفته می‌شود و دارای توزیع گاوسی میانگین صفر است. برآورد ضرایب با به حداقل رساندن مجموع مجذور اختلاف مقادیر مشاهده شده و پیش‌بینی شده، انجام می‌شود. این می‌تواند مدل خوبی برای سیستم‌های خطی باشد. با این حال، اگر رابطه بین ورودی‌ها و خروجی‌ها از ساختار پیچیده‌ای پیروی کند، این مدل عملکرد خوبی ارائه نمی‌دهد.

### رگرسیون غیرخطی چندگانه (MNLR)

در مدل‌های رگرسیون غیرخطی، رابطه بین ورودی‌ها و خروجی‌های سیستم غیرخطی فرض می‌شود. برای مدل‌سازی MNLR، رابطه ورودی-خروجی دلخواه را می‌توان به صورت رابطه ۵ فرض کرد (۱۷).

رابطه (۵)

$$Y = a_0 X_1^{a_1} X_2^{a_2} \dots X_p^{a_p}$$

که در آن پارامترهای مدل در طول فرآیند آموزش با توجه به داده‌های مشاهده شده تخمین زده می‌شوند. از آنجایی که در این تحقیق، ورودی‌ها و خروجی‌ها بزرگ‌تر از صفر هستند، رابطه (۵)

با استفاده از تبدیل لگاریتمی به صورت رابطه ۶ بازنویسی می‌شود:

رابطه (۶)

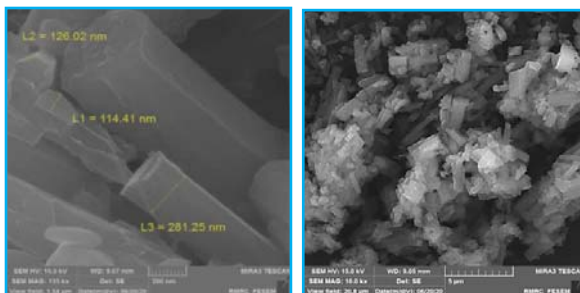
$$\log(Y) = \log(a_0) + a_1 \log(x_1) + a_2 \log(x_2) + \dots + a_p \log(x_p)$$

در این حالت، ضرایب مجهول را می‌توان به راحتی با به حداقل رساندن مجموع مجذور اختلاف بین مقادیر پیش‌بینی شده و مقادیر مشاهده شده تخمین زد.

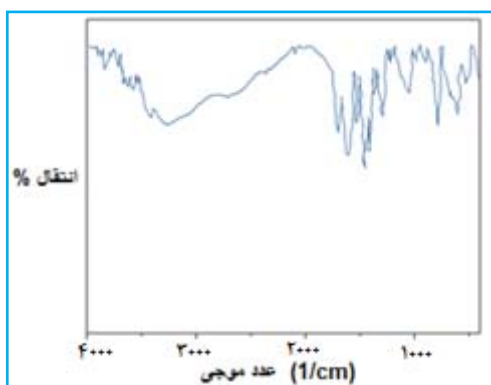
### یافته‌ها

#### تعیین مشخصات جاذب سنتز شده

به منظور شناسایی مورفولوژی سطح  $MIL-53(Al)-NH_2$  از دستگاه آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی استفاده شد. توزیع اندازه ذرات  $MIL53-(Al)-NH_2$  در اندازه‌های مختلف از محدوده ۴۰۰-۱۰۰ نانومتر مورد بررسی قرار گرفت. همان گونه که در شکل ۲-الف مشاهده می‌شود، مورفولوژی ترکیب سنتز شده مشابه مطالعات پیشین بود (۲۷).  $MIL53-(Al)-NH_2$  به صورت میله‌های متحدالشکل به شکل تجمعات صفحه‌ای مشاهده شد.

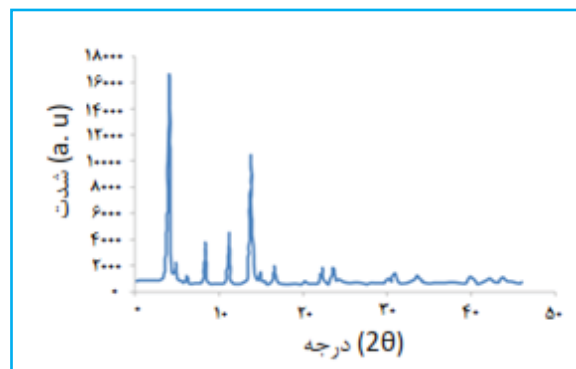


(الف)



(ب)

تا ۱۲ برای ذرات جاذب انجام شد. بر اساس نتایج بررسی ها که در نمودار ۱- الف مشاهده می شود،  $pH=2$  به عنوان  $pH$  بهینه برای فرآیند جذب می باشد. این امر نیز به دلیل پروتونیزه شدن گروه های آمین موجود در سطح جاذب اتفاق می افتد. در محیط قلیایی، کاهش جذب برای ذرات جاذب مشاهده می شود که به علت تولید یون های هیدروکسید با بار منفی در محیط و ایجاد بار منفی بر روی جاذب و در نهایت دافعه بین جاذب و رنگزای اسیدی آبی ۶۲ که یک رنگزای آنیونیک می باشد، است که باعث کاهش میزان جذب می گردد. بنابراین بر این اساس می توان مکانیسم پیشنهادی جذب را به صورت روابط (I, II, III) نشان داد؛ بدین صورت که ابتدا مولکول های رنگزای اسیدی آبی ۶۲ در محیط آبی یون های سولفونیک با بار منفی ایجاد کرده و سپس در محیط اسیدی سطح  $MIL53-(Al)-NH_2$  پروتونیزه شده و گروه های آمین با بار مثبت تشکیل می گردد که موجب ایجاد تمایل به رنگزا با بار منفی و تشکیل پیوند می گردد. برای تعیین اثر میزان جاذب در حذف رنگزای آبی اسیدی ۶۲ از میزان مقادیر متفاوت جاذب (۰/۰۷-۰/۰۱) در فرآیند جذب سطحی استفاده گردید. مطابق نمودار ۱- ب، میزان جذب در مقدار ۰/۰۲ گرم جاذب، بیشترین مقدار بود، زیرا با افزایش میزان جاذب، سطح تماس افزایش پیدا کرده و سایت های بیشتری برای قرارگیری مولکول رنگ در آن ایجاد می شود و در نتیجه رنگ بیشتری جذب گردید، ولی در مقادیر بیشتر از ۰/۰۲ گرم جاذب، جذب بیشتر رنگ متوقف گردید و نمودار سیر صعودی را طی نکرد. علت این امر، تجمع ذرات جاذب با یکدیگر و ثابت ماندن سطح مؤثر می باشد (۹). در نتیجه با میزان ۰/۰۲ گرم جاذب، بیشترین میزان جذب حاصل گردید و از این مقدار برای مطالعات بعدی استفاده شد.



ج

شکل ۲. الف) تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی؛ ب) نمودار طیف سنج مادون قرمز تبدیل فوریه؛ ج) طیف پراش اشعه ایکس از  $MIL53-(Al)-NH_2$  تهیه شده

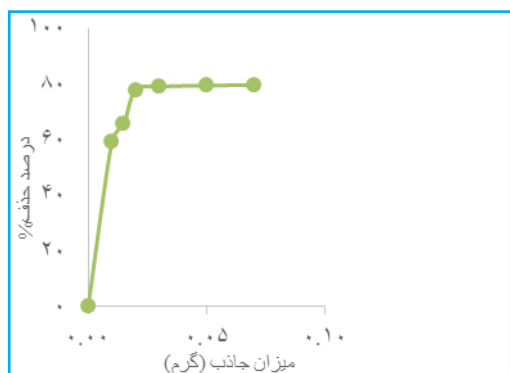
به منظور شناسایی جاذب سنتز شده، از دستگاه طیف سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه در محدوده ۴۰۰-۴۰۰۰ سانتی متر بر گرم فارسی شوند) استفاده شد که نتیجه آن در شکل ۲- ب نشان داده شده است. پیک های شاخص ۱۵۷۳، ۱۵۰۰ و ۱۴۳۲ سانتی متر بر گرم نشان دهنده گروه های مرتبط با ساختار  $MIL53-(Al)-NH_2$  بود. پیک های دیگر ۱۶۷۰ و ۱۶۹۰ سانتی متر بر گرم مرتبط با مولکول های ترفتالیک اسید آزاد بودند که منطبق بر مطالعات پیشین می باشد (۲۷).

برای تعیین ساختار کریستالی جاذب سنتز شده، از تکنیک پراش اشعه ایکس استفاده گردید. همان طور که در شکل ۲- ج مشاهده می شود، این نتایج با گزارش های قبلی متناسب و نشان دهنده تأیید ساختار جاذب سنتز شده می باشد (۲۷). اولین مجموعه پیک ها در  $2\theta$  ۸/۵، ۹ و ۱۰ مشاهده شد که پیک تیز آن در  $2\theta=9$  بود. همچنین مجموعه پیک هایی در  $2\theta$  ۱۲/۴، ۱۴، ۱۵ و ۱۷ درجه مشاهده شد که بلندترین آن مربوط به  $2\theta=17$  بود. همچنین پیک شاخص دیگری در  $2\theta=26/2$  مشاهده شد که نشان دهنده ساختار کریستالی تأیید شده  $MIL53-(Al)-NH_2$  بود.

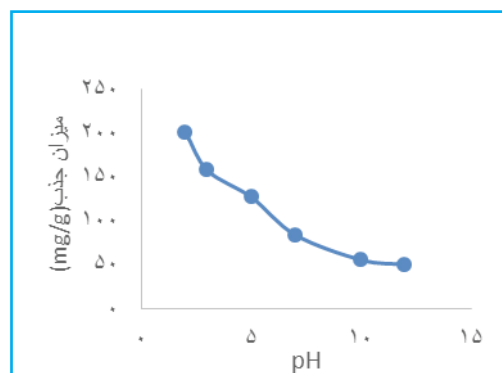
تأثیر پارامترهای مؤثر بر فرآیند جذب

بررسی اثر  $pH$  و میزان جاذب

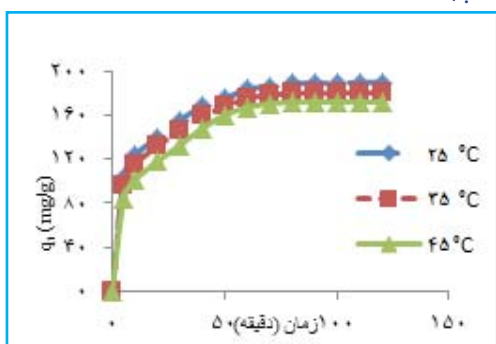
$pH$  یک عامل مهم در فرآیند جذب می باشد. این آزمایش در بازه ۲



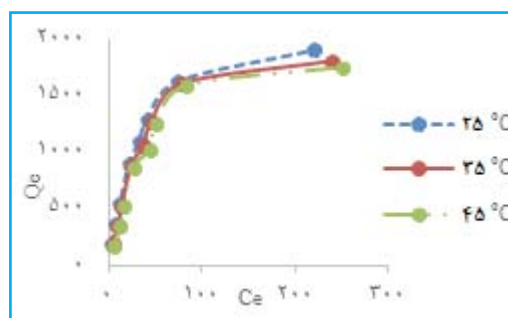
(ب)



(الف)

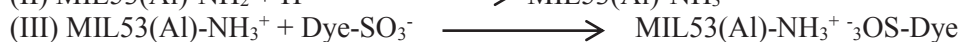


(د)



(ج)

نمودار ۱. الف- تأثیر pH، ب: تأثیر میزان جاذب، ج: تأثیر غلظت رنگزا، د: تأثیر زمان و دما بر جذب رنگزای اسیدی آبی ۶۲ روی ذرات جاذب



### بررسی اثر زمان تماس، غلظت و دما بر حذف رنگزا

تعیین زمان تعادل، یکی از عوامل مؤثر در مطالعات جذب است. جهت مطالعه تأثیر زمان تماس بر جذب رنگزا بر روی جاذب MIL-53(Al)-NH<sub>2</sub>، محدوده زمانی ۵ تا ۱۲۰ دقیقه در نظر گرفته شد. همان گونه که در نمودار ۱- ج مشاهده می شود، با افزایش زمان تماس تا ۶۰ دقیقه، جذب با شیب نسبتاً تند افزایش یافته و پس از آن میزان جذب متوقف شد، بنابراین از زمان ۶۰ دقیقه به عنوان زمان تعادل در ادامه مطالعات جذب استفاده شد.

برای مطالعه اثر غلظت و دما بر جذب رنگزا به وسیله جاذب MIL-53(Al)-NH<sub>2</sub> از محدوده غلظت ۴۰-۶۰۰ ppm و محدوده دمایی ۲۵-۴۵ درجه سانتی گراد استفاده گردید. با توجه به نمودار ۱- د، با افزایش دما از ۲۵ درجه سانتی گراد به ۴۵ درجه سانتی گراد،

از میزان جذب رنگزا توسط جاذب کاسته شد که این امر نشان دهنده ماهیت گرمازا بودن جذب سطحی رنگزای اسیدی آبی ۶۲ بر روی جاذب سنتز شده می باشد. همچنین در مورد تأثیر غلظت می توان این گونه نظر داد که در غلظت های پایین، حذف اولیه رنگزا سریع انجام می پذیرد، ولی هرچه بر میزان غلظت افزوده می شود میزان حذف رنگزا به مرور کاهش می یابد تا در میزان ثابتی پایدار شود. علت امر این است که در غلظت های بالاتر، مکان های جذب اشباع شده و سایت های در دسترس برای جذب کم می شود و عملاً جذب متوقف می گردد.

### نتایج مدل سازی فرآیند جذب

در این بخش، عملکرد مدل های ANN، MLR و MNLR در کاربرد

به‌ترتیب خروجی مدل، میانگین خروجی مدل، خروجی واقعی، میانگین خروجی واقعی و تعداد نقاط می‌باشد. با توجه به انتخاب تصادفی داده‌های آموزشی، آزمایش‌ها ۱۰۰ بار انجام شد. مقادیر میانگین و انحراف از معیار معیارهای ذکر شده برای هر مدل در جدول ۱ گزارش شده است. معیارهای آماری گزارش شده در جدول ۱ نشان داد که مدل ANN بهتر از دو روش دیگر است. مقادیر بالای RMSE در مدل MLR، وجود یک رابطه ورودی-خروجی غیرخطی را تأیید می‌کند.

در نمودار ۲- الف، نمایشی از داده‌های واقعی همراه با مقدار خروجی مدل‌های ANN، MLR و MNLR در داده‌های آزمایش و آموزش به‌ترتیب ارائه شده است. همچنین نمودارهای پراکندگی مقادیر مشاهده شده و پیش‌بینی شده به‌دست آمده با استفاده از مدل‌های مختلف در داده‌های آزمایشی و آموزشی به‌ترتیب در نمودار ۲- ج نشان داده شده‌اند. همان‌طور که مشاهده می‌شود، در مقایسه با دو روش دیگر، خروجی مدل ANN به خروجی واقعی نزدیک‌تر است. برای مقایسه کمی این سه روش در جدول ۱ مقادیر مطلوب‌تر معیارها (خطای کمتر و همبستگی بالاتر) به‌صورت برجسته نشان داده شده است. همان‌طور که می‌توان مشاهده نمود، در داده‌های آزمایش و آموزش، میزان خطای RMSE مدل ANN از دو مدل دیگر پایین‌تر است، این در حالی است که از معیار همبستگی بالاتری نسبت به دو مدل دیگر برخوردار است.

با توجه به تعداد پارامترهای ورودی (۵ پارامتر) نمی‌توان ارتباط ورودی و خروجی را به‌راحتی با استفاده از یک نمودار نمایش داد. در اینجا یک بار تأثیر پارامترهای pH و غلظت بر میزان جذب در نمودار ۲- ب و همچنین تأثیر پارامترهای زمان و دما بر میزان جذب در نمودار ۲- د، با استفاده از مدل‌های مختلف نشان داده شده است. در این دو حالت، مقادیر دیگر پارامترها ثابت فرض شده است. با استفاده از این نمودارها می‌توان تأثیر پارامترهای ورودی بر میزان جذب را در شرایط مختلف تحلیل نمود؛ برای مثال همان‌طور که در این شکل‌ها مشاهده می‌شود، می‌توان با کاهش pH و افزایش غلظت، سرعت جذب را بهبود بخشید. همچنین با افزایش زمان و

پیش‌بینی میزان جذب به‌صورت آماری مورد ارزیابی قرار گرفت. برای مدل ANN از جعبه ابزار شبکه عصبی نرم‌افزار (۲۰۱۷) Matlab استفاده شد. مدل استفاده شده، یک MLP سه‌لایه‌ای همراه با تابع فعال‌ساز سیگموئید در لایه میانی و تابع فعال‌ساز خطی در لایه خروجی است. این مدل بر اساس طرح انتشار عقب لونبرگ مارکوارت (LM) با ۱۰۰۰ تکرار آموخته شد. همچنین از دستور regress در Matlab برای یادگیری مدل‌های MLR و MNLR استفاده شد.

ارزیابی کمی مدل‌های مذکور در پیش‌بینی به شرح زیر انجام شد. ابتدا کل داده‌های مشاهده شده به‌طور تصادفی به دو بخش آزمون و آموزش تقسیم شدند. برای انجام این کار، ۸۰٪ داده‌ها به‌صورت تصادفی از کل داده‌ها به‌عنوان داده‌های آموزشی انتخاب شدند و بقیه داده‌ها به داده‌های آزمون اختصاص یافتند. مدل‌های استفاده شده برای پیش‌بینی میزان جذب بر اساس ورودی‌های مستقل از جمله pH، دوز، دما، زمان و غلظت با استفاده از داده‌های آموزشی، آموزش داده شدند. سپس هر مدل توسط داده‌های آزمون ارزیابی شد. ارزیابی کمی مدل با استفاده از معیارهای آماری مانند RMSE و CC انجام شد. در زیر معیارهای ذکر شده معرفی می‌گردد. CC نشان‌دهنده میزان همبستگی بین مشاهدات و خروجی‌های مدل است و می‌توان آن را در داده‌های آزمون و آموزش با استفاده از رابطه ۷ محاسبه کرد:

رابطه (۷)

$$CC = \frac{\sum (y_{\text{predicted}} - \bar{y}_{\text{predicted}})(y_{\text{observed}} - \bar{y}_{\text{observed}})}{\sqrt{\sum (y_{\text{predicted}} - \bar{y}_{\text{predicted}})^2 \sum (y_{\text{observed}} - \bar{y}_{\text{observed}})^2}}$$

خطای جذر میانگین مربع‌ها را می‌توان از رابطه ۸ به‌دست آورد:

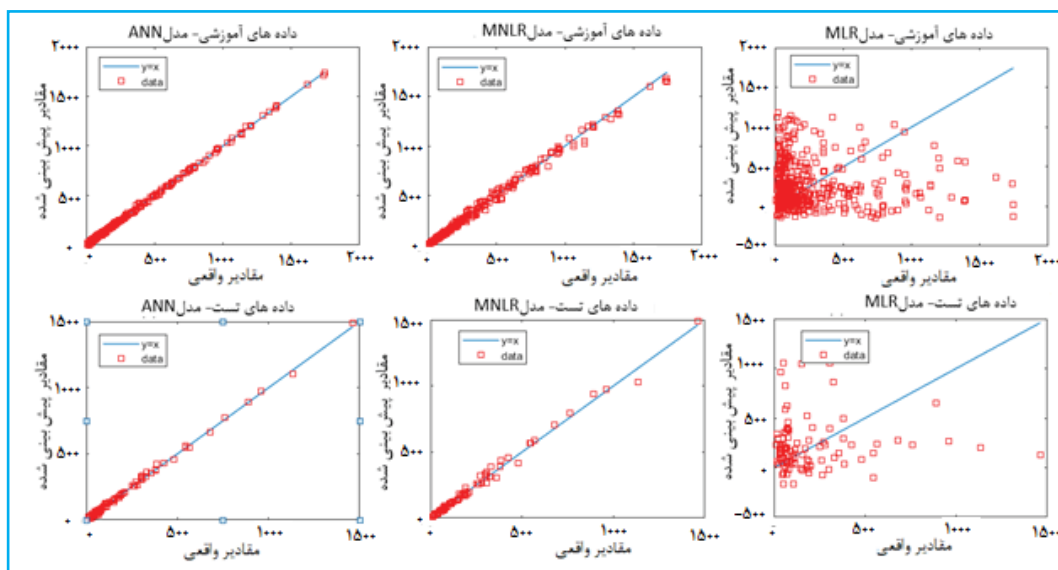
$$RMSE = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (y_{\text{predicted}} - y_{\text{observed}})^2} \quad \text{رابطه (۸)}$$

در این روابط  $y_{\text{predicted}}$ ،  $y_{\text{observed}}$ ،  $\bar{y}_{\text{predicted}}$  و  $\bar{y}_{\text{observed}}$

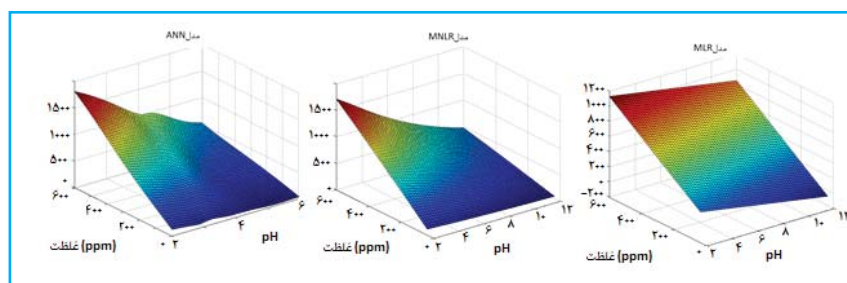
کاهش دما، میزان جذب افزایش می‌یابد. (۲۹). نتیجه استفاده از این مدل در نمودار نمودار ۳ نمایش داده شده است. همان‌طور که در این نمودار قابل مشاهده است، pH بالاترین تأثیر و در مکان بعدی، دوز (میزان جاذب)، تأثیر بالایی بر شود (۲۸). در اینجا از معادله گارسون برای انجام این امر استفاده خروجی دارد.

جدول ۱. ارزیابی مدل‌های ANN، MNLR و MLR در آزمایش‌های مختلف. میانگین و انحراف استاندارد پارامترهای CC، RMSE پس از ۱۰۰ بار اجرا در داده‌های آموزشی و آزمایشی به‌دست آمده است.

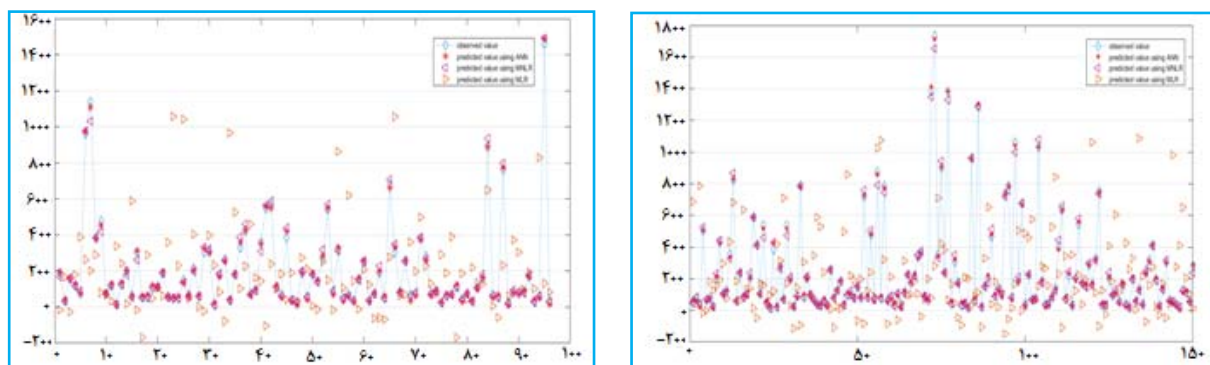
|          | RMSE     |          | CC       |          |                 |
|----------|----------|----------|----------|----------|-----------------|
|          | تست      | آموزش    | تست      | آموزش    |                 |
| مدل ANN  | ۱۶/۰۲۷۶۴ | ۱۰/۰۳۳۱۶ | ۰/۹۹۸۶۱۶ | ۰/۹۹۹۴۳۹ | میانگین         |
|          | ۴/۱۵۲۰۵  | ۲/۳۱۶۰۷۶ | ۰/۰۰۰۸۲۱ | ۰/۰۰۰۲۹۴ | انحراف از معیار |
| مدل MNLR | ۴۶/۰۷۴۴۷ | ۴۲/۷۱۱۵۳ | ۰/۹۸۸۵۲۵ | ۰/۹۹۰۳۹۲ | میانگین         |
|          | ۶/۴۵۷۲۰۸ | ۲/۵۲۰۱۲۴ | ۰/۰۰۳۷۸۲ | ۰/۰۰۱۲۶۶ | انحراف از معیار |
| مدل MLR  | ۹۰/۲۰۴۵۳ | ۸۵/۳۴۰۳۱ | ۰/۹۲۶۲۴۱ | ۰/۹۴۰۱۳۲ | میانگین         |
|          | ۱۱/۵۱۰۴۲ | ۳/۴۵۳۲۱۱ | ۰/۰۰۴۲۰۳ | ۰/۰۰۲۱۰۱ | انحراف از معیار |



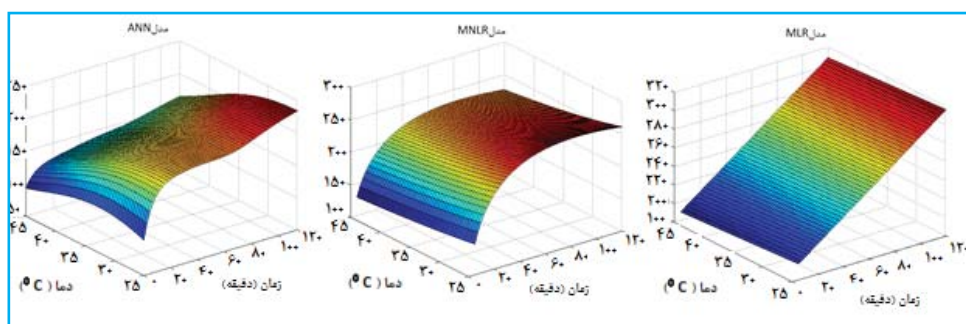
(الف)



(ب)

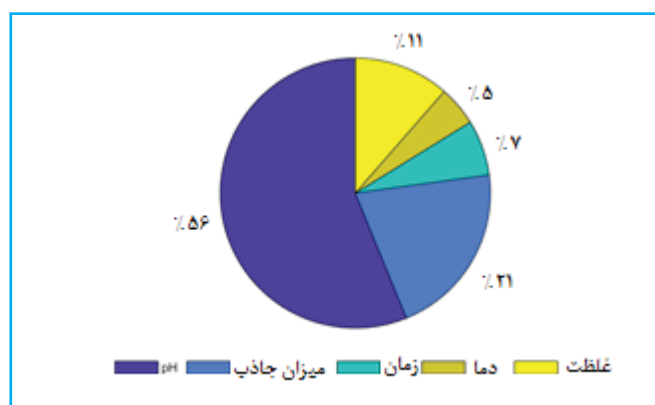


ج



د

نمودار ۲. الف- نمودارهای پراکندگی مقادیر مشاهده شده در مقابل مقادیر پیش‌بینی شده در داده‌های آزمایشی و آموزشی با استفاده از مدل‌های ANN، MNLR و MLR؛ ب) نمودار سطح به‌عنوان تابعی از pH و غلظت در میزان جاذب ۰/۰۳۲ گرم، زمان ۶۱/۵۲ دقیقه و دمای ۳۲/۱۹ درجه سانتی‌گراد با استفاده از مدل‌های ANN، MNLR و MLR؛ ج) توزیع مقادیر مشاهده شده و مقادیر پیش‌بینی شده با استفاده از مدل‌های ANN، MNLR و MLR در داده‌های آزمایشی و داده‌های آموزش؛ د) نمودار سطح تابعی از زمان و دما در pH=۶/۹۵، میزان جاذب ۰/۰۳۲ گرم و غلظت ۱۵۵/۷۳ ppm با استفاده از مدل‌های ANN، MNLR و MLR



نمودار ۳. نمودار تحلیل حساسیت مدل شبکه عصبی مصنوعی

### نتیجه‌گیری

در این تحقیق پس از سنتز  $\text{MIL-53(Al)-NH}_2$  و استفاده از آن در جذب رنگزای اسیدی آبی ۶۲ و مطالعه تأثیر پارامترهای مؤثر بر روی فرآیند جذب (شرایط بهینه به‌دست آمده شامل: pH=۲، زمان ۶۰ دقیقه و میزان جاذب ۰/۰۲ گرم و دمای ۲۵

همچنین هرگونه تضاد منافع حقیقی یا مادی که ممکن است بر نتایج یا تفسیر مقاله تأثیر بگذارد را رد می‌کنند.

### تشکر و قدردانی

این مقاله بخشی از رساله دکتری با کد ۱۶۲۲۹۴۳۲۴ در رشته مهندسی نساجی با گرایش شیمی نساجی و علوم الیاف در دانشگاه آزاد اسلامی واحد قائم‌شهر می‌باشد. بدین وسیله از همکاری به عمل آمده در این پژوهش توسط مسئولین محترم دانشگاه آزاد اسلامی واحد قائم‌شهر، تشکر و قدردانی می‌شود.

### References

- Shabandokht M. Binaeian E. Tayebi H A. Adsorption of food dye Acid red 18 onto polyaniline-modified rice husk composite: isotherm and kinetic analysis. *Desalination and Water Treatment* 2016; 57: 27638-27650.
- Torabinejad A. Nasirizadeh N. Tayebi H A. Synthesize and characterization of Aminosilane functionalized MCM-41 for removal of anionic dye: Kinetic and thermodynamic stud. *International Journal of Nano Dimension* 2005 7; 4: 295-307.
- Akbartabar I. Yazdanshenas M. Tayebi H A. Physical chemistry studie of Acid Dye Removal from aqueous Media by Mesoporous Nano Composite Adsorption Isotherm, kinetic and thermodynamic studies. *Physical Chemistry Research* 2017; 5: 659-679.
- Golshan A. Rashidi A. Tayebi H A. Yazdanshenas M E. Comparison of different kinetic models for adsorption of acid blue 62 as an environmental pollutant from aqueous solution onto mesoporous Silicate SBA-15 modified by Tannic acid. *International Journal of Nano Dimension* 2018; 9 : 79-88.
- Mirzaie M. Rashidi A. Tayebi H A. Optimized removal of acid blue 62 from textile waste water by SBA-15/PAMAM dendrimer hybrid using response surface methodology. *Journal of Polymer and the Environment* 2018; 26: 1831-1843.
- Tayebi H A. Dalirandeh Z. Shokuhi Rad A. Synthesis of polyaniline/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> magnetic nanoparticles for removal of reactive red 198 from textile waste water: kinetic, isotherm, and thermodynamic studies. *Desalination and Water Treatment* 2016; 57: 22551-22563.
- Zareyee D. Tayebi H A. Javadi S H. Preparation of polyaniline/activated carbon composite for removal of reactive red 198 from aqueous solution. *Iranian Journal of Organic Chemistry* 2012; 4(1): 799-802. (Persian)
- Shafiabadi M. Dashti A. Tayebi H A. Removal of Hg (II) from aqueous solution using polypyrrole/SBA-15 nanocomposite experimental and modeling. *Synthetic Metals* 2016; 212: 154-160.
- Tayebi H A. Ghanei M. Aghajani K. Modeling of reactive orange 16 dye removal from aqueous media by mesoporous silica/crosslinked polymer hybrid using RBF, MLP and GMDH neural network models. *Journal of Molecular Structure*. 2019; 1178: 523-514.
- Binaeian E. Seghatoleslami N. Tayebi H A. Preparation of titanium dioxide nanoparticles supported on hexagonal mesoporous silicate (HMS) modified by oak gall tannin and its photocatalytic performance in degradation of azo dye. *Advanced Powder Technology* 2016; 27(4): 1047-1055.
- Torabinejad A. Yazdanshenas M E. Tayebi H A. Synthesis of conductive polymer-coated mesoporous MCM-41 for textile dye removal from aqueous media. *Journal of Nanostructure in Chemistry* 2017; 7: 217-229.
- Eren M. Arslanoglu H. Production of microporous Cu-doped BTC (Cu-BTC) metal-organic framework composite materials, superior adsorbents for the removal of methylene blue (Basic Blue 9). *Journal of Environmental Chemical Engineering* 2020; 8(5): 104247.
- Tayebi H A. Sadeghi M. Moradian M. Synthesis of SBA-15/ZIF-8 nanocomposite for removal of reactive red 198 from textile waste water. *Journal of Textile Science and Technology* In Press 2021. (Persian)
- catalyst for organic dye removal *Separation and Purification Technology*. 2021; 267: 118620.
- Binaeian E. Li Y. Tayebi H A. et al. Enhancing toxic gas uptake performance of Zr-based MOF through uncoordinated carboxylate and copper insertion ammonia adsorption. *Journal of Hazardous Materials* 2021; 416: 125933.
- Aghajani K. Tayebi H A. Synthesis of SBA-15/PAni mesoporous composite for adsorption of reactive dye from aqueous media: RBF and MLP networks predicting models. *Fibers and Polymers* 2017; 18 3: 465-475.
- Aghajani K. Tayebi H A. Adaptive neuro-fuzzy inference

- system analysis on adsorption studies of reactive red 198 from aqueous solution by SBA-15/CTAB composite. *Spectrochimica Acta part: A Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 2017; 171: 439-448.
18. Tayebi H A. Using RBF and MLP models in predicting Reactive Red 198 removal from aqueous solution by SBA-15/CTAB composite. *Desalination and Water Treatment* 2017; 66: 263-273.
  19. Onu C E. Nwabanne J T. Ohale P E. Comparative analysis of RSM, ANN and ANFIS and the mechanistic modeling in eriochrome black-T dye adsorption using modified clay. *South African Journal of Chemical Engineering* 2021; 36: 24.
  20. Ghosh I. Kar S. Chatterjee T. et al. Adsorptive removal of Safranin-O dye from aqueous medium using coconut coir and its acid-treated forms Adsorption study scale-up design MPR and GA-ANN modeling. *Sustainable Chemistry and Pharmacy* 2021; 19: 100374.
  21. Taoufik N. Elmchaouri A. El Mahmoudi S. et al. Comparative analysis study by response surface methodology and artificial neural network on salicylic acid adsorption optimization using activated carbon. *Environmental Nanotechnology Monitoring & Management* 2021; 15: 100448.
  22. Schio R. Salau N. Mallmann E. Dotto G L. Modeling of fixed-bed dye adsorption using response surface methodology and artificial neural network. *Chemical Engineering Communications* 2021; 208 8: 1081.
  23. Ghorbani M A. Ahmad Zadeh H. Isazadeh M. A comparative study of artificial neural network (MLP, RBF) and support vector machine models for river flow prediction. *Environmental Earth Sciences* 2016; 75(6): 476.
  24. Chakraborty A. Diganta G. Prediction of slope stability using multiple linear regression (MLR) and artificial neural network (ANN). *Arabian Journal of Geosciences* 2017; 10 17: 385.
  25. Ghaedi A. Ghaedi M M. Karami P. Comparison of ultrasonic with stirrer performance for removal of sunset yellow (SY) by activated carbon prepared from wood of orange tree artificial neural network modeling. *Spectrochimica Acta Part A Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 2015; 138: 789-799.
  26. Karimiyan A. Egdernezhad A. Simulation of Groundwater Level and Salinity in Ramhormoz Plain Using Artificial Neural Network Model and Optimized Artificial Neural Network Model. *Iranian Journal of Research in Environmental Health* 2021; 7 1: 17-26.
  27. Samy M. Ibrahim M G. Alalm M G. et al. MIL-53 (Al)/ZnO coated plates with high photocatalytic activity for extended degradation of trimethoprim via novel photocatalytic reactor. *Separation and Purification Technology* 2020; 249: 117173.
  28. Marill KA. *Advanced Statistics Linear Regression Part II. Multiple Linear Regression*. 2004; 111: 94-102.
  29. Garson GD. Interpreting neural-network connection weights. *Artificial Intelligence Expert*. 1991; 6 4: 46-51.