

# Mesterséges neurális hálózatok alkalmazása adszorpció vizsgálatokban. Esettanulmány

## Application of Artificial Neural Networks in Adsorption Studies. A case study

Mihály Norbert-Botond,<sup>1</sup> Csavdári Alexandra<sup>2</sup>

*Babeş-Bolyai Tudományegyetem, Kémia és Vegyészmérnöki Kar, Kolozsvár, Románia,*

<sup>1</sup> [norbert.mihaly@ubbcluj.ro](mailto:norbert.mihaly@ubbcluj.ro)

<sup>2</sup> [alexandra.csavdari@ubbcluj.ro](mailto:alexandra.csavdari@ubbcluj.ro)

---

### Abstract

The work focuses on the development of an artificial neural network (ANN) based model that can describe the adsorption of benzalkonium chloride from aqueous solutions onto commercially available kitchen paper. Various ANN architectures were tested in order to find the most suitable one in terms of overlapping between calculated and measured output data (coefficient of determination and mean absolute percentage error), as well as correctly interpolating outputs when using inputs from inside the experimental training range. The networks all had 4 inputs and 1 output, as well as a single hidden layer. Optimal ANN design was sought by varying both the number of neurons in the hidden layer and the type of transfer function towards it. The best find was employed in assessing the relative importance of input parameter values in the output, as well as the model's suitability for predictions outside the training range.

**Keywords:** *benzalkonium chloride, adsorption, modelling, artificial neural networks.*

### Összefoglalás

Jelen tanulmány egy mesterséges neurális hálózaton (MNH) alapuló modell kifejlesztésére összpontosít, amely leírja a benzalkónium-klorid vizes oldatokból a kereskedelemben kapható konyhai papírra való adszorpcióját. Különböző MNH-architektúrákat teszteltünk annak érdekében, hogy megtaláljuk a legmegfelelőbbet a számított és mért kimeneti adatok (meghatározási együttható és átlagos abszolút százalékos hiba) átfedése, valamint a kísérleti betanítási tartományon belüli bemenetek használatakor a kimenetek helyes interpolálása szempontjából. Az összes kipróbált hálózatnak 4 bemenete és 1 kimenete, valamint egyetlen rejtett rétege volt. Az optimális MNH-szerkezetet kerestük a rejtett rétegben lévő neuronok számának és a felé irányuló átviteli függvény típusának változtatásával. A legjobb eredményű hálózatot a bemeneti paraméterértékek relatív fontosságának értékelésére használtuk a kimeneti paraméterben, valamint a modell alkalmasságát teszteltük a képzési tartományon kívüli előrejelzésekre.

**Kulcsszavak:** *benzalkónium-klorid, adszorpció, modellezés, mesterséges neurális hálózatok.*

---

## 1. Bevezetés

A közelmúltbeli járvány miatt a figyelem a fertőtlenítő hatóanyagok tanulmányozására terelődött. Antibakteriális hatása miatt a benzalkóni-

um-kloridot (BAK) tartalmazó kézfertőtlenítő szereket javasolta a Centers for Disease Control and Prevention (CDC) és a WHO (World Health Organization (WHO) az alkoholalapú termékek alternatívájaként [1–3].

A BAK-termékek intenzív használata kockázatos, például a különböző környezetekben való felhalmozódása károsíthatja ezeket. A BAK nagy koncentrációja hatással van a vízi ökoszisztémákra a halak endokrin zavara miatt, míg a hosszú távú következmények még további kutatások tárgyát képezik [4]. A BAK a talajban is befolyásolja a mikroorganizmusok aktivitását, így azok nitrogénátalakító képességét [5], míg növényekben tápanyaghiányt idézhet elő [6]. Bár a BAK-koncentráció szintje szabályozott, ez a vegyi anyag továbbra is aggályokat vet fel, mivel csak korlátozott ismeretekkel rendelkezünk hosszú távú hatásairól [7].

Az adszorpciót általában a szennyező anyagok vizes oldatokból történő eltávolítására használják. Adsorbensekről, például természetes anya-gokról [8, 9] és polietilén mikroműanyagokról [10] számoltak be. A jelenlegi tanulmány egy általános háztartási cikket (papírt) alkalmaz módosíthatlan adszorbens anyagként.

Az adszorpció folyamat összetettsége és több tényezőtől való függése, mint például: az adszorbens típusa, a hőmérséklet, a keverési sebesség, az adszorbeált fajták és az adszorbens tömegaránya modellezését kihívást jelentő feladattá változtatja. A folyamatok hagyományos matematikai leírásának alternatívája az adatvezérelt modellek, például a mesterséges neurális hálózatok (MNH) használata. A metilénkék [11], valamint a naplentesárga [12] esetében az adszorpció modellezésében sikeres alkalmazásukról számoltak be. Mindkét esetben a MNH-modellek pontos előrejelzéseket nyújtottak, ezek a kísérleti adatpontok között voltak találhatóak. Más tanulmányok hálózatokat használtak vagy ciklikus adszorpció folyamatok tervezésére és optimalizálására [13], vagy különböző ionok adszorpciója termodinamikai paramétereinek meghatározására [14].

A jelen tanulmány célja a BAK törlőpapíron való adszorpciójának modellezése, így a vizes oldatokból való eltávolításának leírása megfelelő MNH kifejlesztésével. A szerzők legjobb tudomása szerint ezt a fajta modellezést még nem alkalmazták sem a BAK-adszorpcióra, sem egy ilyen könnyen hozzáférhető adszorbens anyag használatára. A MNH-hálózat használatának előnyei: elősegítheti a BAK eltávolításának optimalizálását adszorpció segítségével, tovább használható előrejelzésre, illetve a mögöttes folyamatok jobb megértését eredményezheti.

## 2. Anyagok és eljárások

### 2.1. Kísérleti adatbázis

A MNH kifejlesztéséhez használt kísérleti adatokat a BAK kereskedelmi papírtörlőkön történő laboratóriumi méretű adszorpciója során gyűjtötték be. A vizes BAK és papír keverékek abszorbanciáját 262 nm-en mérték, így 0,162 és 1,164 közötti értékeket kaptak. A kísérletek különböző hőmérsékleteken (18–45 °C), a vizes oldat kezdeti BAK-koncentrációja (0,25–1,00 g/L) és a tömegarány értéke (25–100 mg/g) változtatásával készültek.

### 2.2. Mesterséges neurális hálózatok

Ennek a konkrét adszorpció folyamatnak a modellezéséhez egy előreccsatolt mesterséges neurális hálózati architektúrát vettünk figyelembe. Többretegű perceptron (MLP) néven is ismert. A bemeneti adatokat a teljes folyadék-szilárd anyag érintkezési idő, hőmérséklet, kezdeti BAK-koncentráció és tömegarány kísérleti értékei szolgáltatták, míg a modell kimenete a kísérleti abszorbancia értékének felelt meg. A pontos modell kidolgozása érdekében az MLP optimális architektúráját a rejtett rétegben lévő neuronok számának, valamint a rejtett rétegbe való átviteli függvény típusának változtatásával kerestük. Az első 5 és 15 között változott. Az utóbbi vagy logaritmus szigmoid függvény (*logsig*), vagy tangens szigmoid függvény (*tansig*). A kimeneti réteg felé irányuló átviteli funkciók mindig lineáris (*purelin*) típusúak voltak.

A hálózatokat a Levenberg–Marquardt-féle tanító algoritmus segítségével tanítottuk be. Az adatbázist a következőképpen osztottuk fel: 60% képzési célra, 20% és 20% validálásra és tesztesre. A neuronszámok és az átviteli függvények összes kombinációját kidolgoztuk, és a modelleket két kritérium alapján értékeltük: az egyenlet által leírt determinációs együttható  $R^2$  értéke (1) és az átlagos abszolút százalékos hiba  $MAPE$  (2) értéke alapján.

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^N (y_i - x_i)^2}{\sum_{i=1}^N (y_i - \bar{y})^2} \quad (1)$$

$$MAPE = \frac{\sum_{i=1}^N \frac{|y_i - x_i|}{y_i}}{N} \cdot 100 \quad (2)$$

$N$  az adatpontok száma,  $y_i$  a kívánt kimenet az  $i$  adatpontban,  $x_i$  a MNH-modell kimenete (előrejelzés) az  $i$  adatpontban, és  $\bar{y}$  az  $(y_i)$  értékek átlaga ( $y_i$  és  $x_i$  nem normalizált értékek).

Azokat a modelleket, amelyeknél az  $R^2$  az 1-hez közelít és a  $MAPE$ -értéke kisebb 3-nál, megfelelő pontosságúnak tartottuk további alkalmazásokhoz.

### 3. Eredmények és ezek kiértékelése

#### 3.1. A MNH-modell kifejlesztése

Az összesen 297 adatpontból 177-et képzésre, 60-at validálásra, 60-at pedig tesztelésre használtunk. Az egyes architektúrák betanítását 5-ször megismételtük, hogy csökkentsük a hálózati súlyok véletlenszerű inicializálásának hatását. Az említett kritériumok értékeit a tesztelési adatkészleten az **1. táblázat** mutatja be az öt ismétlés közül a legjobb hálózatra. Itt logsig átviteli függvényt használunk. A **2. táblázat** ugyanazokat az információkat tartalmazza, de a *tansig* átviteli függvényt alkalmazó hálózatokra vonatkozóan.

A legjobbnak ítélt eredményeket kiemeltük a táblázatokban. Minden modell jó és némileg összehasonlítható  $R^2$  értékeket mutat, míg a 9 neuronból álló *logsig* architektúra (**1. táblázat**)

**1. táblázat.** A *logsig* függvényt alkalmazó MNH-mo-dellek értékelési kritériumai

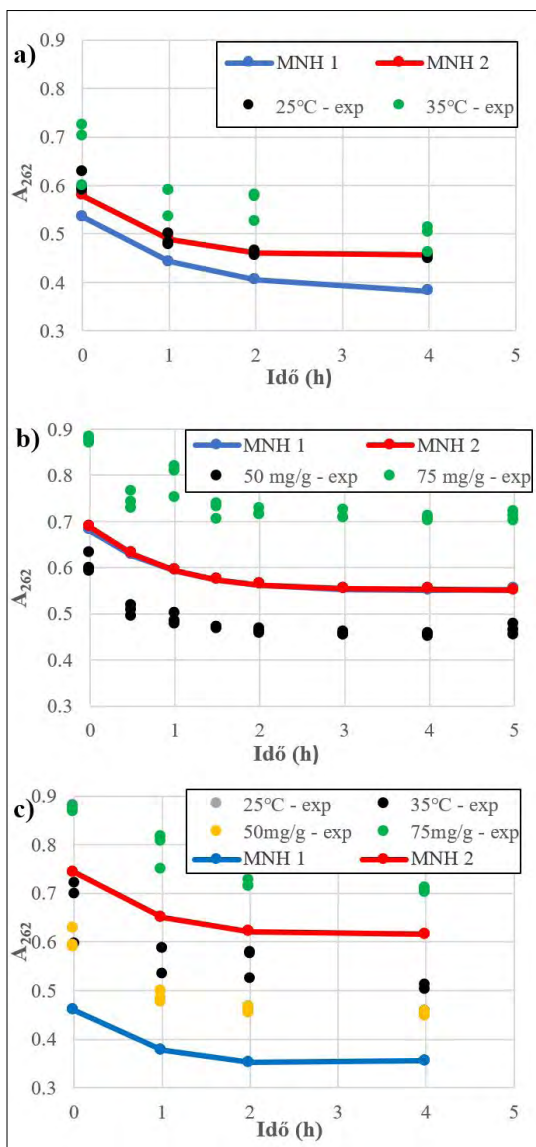
Rejtett neuronok	MAPE	$R^2$
5	3,40	0,991
6	3,24	0,993
7	4,03	0,988
8	3,32	0,991
9	<b>2,82</b>	<b>0,994</b>
10	4,08	0,990
11	3,79	0,989
12	4,50	0,985
13	4,65	0,980
14	3,74	0,987
15	5,04	0,983

**2. táblázat.** A *tansig* függvényt alkalmazó MNH-mo-dellek értékelési kritériumai

Rejtett neuronok	MAPE	$R^2$
5	3,81	0,987
6	3,72	0,992
7	3,66	0,987
8	3,82	0,987
9	3,28	0,995
10	<b>3,00</b>	<b>0,990</b>
11	5,29	0,976
12	3,58	0,991
13	3,12	0,993
14	3,42	0,990
15	3,08	0,987

és egy 10 rejtett neuront használó *tansig* architektúra (**2. táblázat**) eredményezte a legalacsonyabb MAPE-értékeket.

Annak érdekében, hogy meghatározzuk, melyik modell használható további szimulációkhoz, a két kidolgozott MNH interpolációs képességét teszteltük. A *logsig* átviteli függvényt tartalmazó modellt MNH 1-nek, míg a *tansig* átviteli függvényt MNH 2-nek nevezzük.



**1. ábra.** A két MNH-modell interpolációs eredményei: a) hőmérséklet-interpoláció; b) BAK/adszorbens tömegarány-interpoláció; c) mind a hőmérséklet, mind a BAK/adszorbens tömegarány-interpolációja

Az **1a)–1c) ábrák** az interpoláció eredményeit szemléltetik. A kísérleti adatokat szórásorokként, míg a MNH interpolált sorozatokat vonalakkal összekapcsolt szórás pontokként ábrázoltuk. Ez utóbbi két kísérleti bemeneti adat átlagával számított kimeneti adatnak felel meg. Fontos megemlíteni, hogy csak az interpolációra szánt paramétereket változtattuk a bemenetnél.

Megfigyelhető, hogy a MNH 2 jobb teljesítményt mutat az a) esetben a hőmérsékleti interpolációnál, valamint a c) esetben, amikor mind a hőmérséklet, mind a tömegarány interpolációját tanulmányoztuk. A MNH 1 mindkét esetben alulbecsüli az abszorbanciaértékeket, tehát nem teljesít megfelelően. Emiatt a további alkalmazásokhoz az ANN 2-t választottuk.

### 3.2. A MNH-modell felhasználása

A MNH 2 architektúrájának és interpolációs kapacitásának megfelelő modellt használtuk a bemeneti paraméterek relatív súlyának (jelentőségének) vizsgálatára annak kimeneti értékében, valamint a modell előrejelző képességének tesztelésére a betanítási (kísérleti) adatok tartományán kívül.

#### 3.2.1. A bemeneti adatok relatív jelentősége

A bemeneti változók relatív súlyát (jelentőségét) Gevrey és munkatársai által leírt módszerrel számítottuk ki [15]. Ez az eljárás a MNH-modell kapcsolati súlyait használja. A kapott eredményeket a **3. táblázat** tartalmazza.

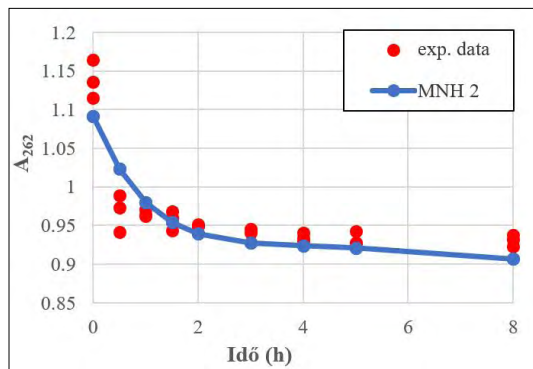
Az eredmények azt mutatják, hogy a folyadék és az adszorbens közötti teljes érintkezési idő a legbefolyásosabb paraméter a vizsgált folyamatra, a vártak megfelelően. A második legerősebb kimenet befolyásoló változó a BAK és az adszorbens tömegaránya. Tehát a tömegarány változtatása jobban befolyásolja ezt az adszorpció folyamatot, mint a vizes oldat kezdeti BAK-koncentrációjának változtatása. Mindeközben a hőmérséklet bizonyult a legkevésbé befolyásolónak.

#### 3.2.2. Előrejelzési képesség a tanítási adatok tartományán kívül

A MNH 2 modellt használták a kimeneti adatok előrejelzésére, amikor olyan bemenetekkel táplálták, amelyek meghaladták az egyik paraméter kísérleti tartományát (az értékek a betanítási adatok tartományán kívül helyezkednek el). A cél annak tesztelése volt, hogy az előrejelzés megbízható-e, és a kidolgozott modell továbbra is alkalmas a 120 mg/g BAK és adszorbens tömegarányára. A szimulált eredményeket összehasonlítottuk

**3. táblázat.** A bemeneti paraméterek relatív jelentősége a modell kimeneti értékében

Modell	Idő (h)	Hőmérséklet (°C)	Kezdeti BAK-koncentráció (g/L)	BAK/adszorbens tömegarány (mg/g)
MNH 2	34,0 %	15,7 %	22,9 %	27,4 %



**2. ábra.** Az előre jelzett 120 mg/g tömegarány (MNH 2) idősorozata a 100 mg/g-s tömegarány kísérleti sorozataihoz képest (exp. data)

a 100 mg/g kísérleti értékeivel (lásd **2. ábra**). Az eredmények jó egyezést mutatnak a kísérleti adatokkal az abszorbancia időbeni változása tekintetében, azonban a szimulált értékek valódi validálásához új kísérlet sorozatra lenne szükség. Mivel a szimulált sorozat nem haladja meg a kísérleti adatokat, ami az **1b) ábrán** is látható trend alapján várható, az ilyen előrejelzésekkel óvatosan kell bánni.

### 4. Következtetések

Mesterséges neurális hálózat alapú modelleket fejlesztettünk ki a BAK törlopapíron való adszorpciójának leírására. Megfelelő hálózatokat kapunk, amelyek MAPE értéke 3 (vagy alacsonyabb), az  $R^2$  értéke pedig közel 1. A legjobb architektúramodellt választottuk ki, nemcsak a két teljesítménykritérium alapján, de figyelembe véve annak interpolációs képességét is a betanítási adatok tartományán belül. A kiválasztott modellt tovább alkalmaztuk a bemeneti változók relatív jelentőségének meghatározására az adszorpció folyamat hatékonyságában. Ez utóbbit egy vizes BAK és papír keverék folyadék fázisának abszorbanciájaként értékeltük.

Az időn kívül a legfontosabb változók a BAK és az adszorbens tömegaránya voltak, míg a hőmérséklet volt a legkevésbé befolyásoló paraméter. Az abszorbancia előrejelzését a beta-

nítási tartományon kívüli bemeneti adatok felhasználásával a felső határ mindössze 20%-át meghaladó értékekre kíséreltük meg, és meglehetősen jó átfedés volt az előre jelzett és a meglévő kísérleti eredmények között.

Ebből kifolyólag az általunk kidolgozott modell alkalmasnak tűnik további szimulációk készítésére, mint például: ismeretlen forgatókönyvek előrejelzésére és/vagy a kérdéses adszorpciók folyamat optimalizálására, de csak a betanítási (kísérleti) adatok tartományán belül.

### Szakirodalmi hivatkozások

- [1] Herdt B. L., Black E. P., Zhou S. S., Wilde C. J.: *Inactivation of SARS-CoV-2 by 2 commercially available Benzalkonium chloride-based hand sanitizers in comparison with an 80% ethanol-based hand sanitizer*. Infection Prevention in Practice, 3. (2021) 100191.  
<https://doi.org/10.1016/j.infpip.2021.100191>
- [2] Aodah A. H., Bakr A. A., Booq R. Y., Rahman M. J., Alzahrani D. A., Alsulami K. A., Alshaya H. A., Alsuabeyl M. S., Alyamani E. J., Tawfik E. A.: *Preparation and evaluation of benzalkonium chloride hand sanitizer as a potential alternative for alcohol-based hand gels*. Saudi Pharmaceutical Journal, 29. (2021) 807–814.  
<https://doi.org/10.1016/j.jsps.2021.06.002>
- [3] Ogilvie B. H., Solis-Leal A., Lopez J. B., Poole B. D., Robison R. A., Berges B. K.: *Alcohol-free hand sanitizer and other quaternary ammonium disinfectants quickly and effectively inactivate SARS-CoV-2*. Journal of Hospital Infection, 108. (2021) 142–145.  
<https://doi.org/10.1016/j.jhin.2020.11.023>
- [4] Kim S., Ji K., Shin H., Park S., Kho Y., Park K., Kim K., Choi K.: *Occurrences of benzalkonium chloride in streams near a pharmaceutical manufacturing complex in Korea and associated ecological risk*. Chemosphere, 256. (2020) 127084.  
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.127084>
- [5] Yang R., Zhou S., Zhang L., Qin C.: *Pronounced temporal changes in soil microbial community and nitrogen transformation caused by benzalkonium chloride*. Journal of Environmental Sciences, (2022).  
<https://doi.org/10.1016/j.jes.2022.04.004>
- [6] Khan A. H., Libby M., Winnick D., Palmer J., Sumarah M., Ray M. B., Macfie S. M.: *Uptake and phytotoxic effect of benzalkonium chlorides in Lepidium sativum and Lactuca sativa*. Journal of Environmental Management, 206. (2018) 490–497.  
<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.10.077>
- [7] Pereira B. M. P., Tagkopoulos I.: *Benzalkonium chlorides: Uses, regulatory status, and microbial resistance*. Applied and Environmental Microbiology, 85. (2019) 1–27.  
<https://doi.org/10.1128/AEM.00377-19>
- [8] Zanini G. P., Ovesen R. G., Hansen H. C. B., Strobel B. W.: *Adsorption of the disinfectant benzalkonium chloride on montmorillonite. Synergistic effect in mixture of molecules with different chain lengths*. Journal of Environmental Management, 128. (2013) 100–105.  
<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2013.04.056>
- [9] Ndabambi M., Kwon J. H.: *Benzalkonium ion sorption to peat and clays: Relative contributions of ion exchange and van der Waals interactions*. Chemosphere, 247. (2020) 125924.  
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.125924>
- [10] Kim T. K., Jang M., Hwang Y. S.: *Adsorption of benzalkonium chlorides onto polyethylene microplastics: Mechanism and toxicity evaluation*. Journal of Hazardous Materials, 426. (2022) 128076.  
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.128076>
- [11] Ghosh I., Kar S., Chatterjee T., Bar N., Das S. K.: *Removal of methylene blue from aqueous solution using Lathyrus sativus husk: Adsorption study, MPR and ANN modelling*. Process Safety and Environmental Protection, 149. (2021) 345–361.  
<https://doi.org/10.1016/j.psep.2020.11.003>
- [12] Ahmad Z. U., Yao L., Lian Q., Islam F., Zappi M. E., Gang D. D.: *The use of artificial neural network (ANN) for modeling adsorption of sunset yellow onto neodymium modified ordered mesoporous carbon*. Chemosphere, 256. (2020) 127081.  
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.127081>
- [13] Pai K. N., Nguyen T. T. T., Prasad V., Rajendran A.: *Experimental validation of an adsorbent-agnostic artificial neural network (ANN) framework for the design and optimization of cyclic adsorption processes*. Separation and Purification Technology, (2022) 120783.  
<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2022.120783>
- [14] Fagundez J. L. S., Netto M. S., Dotto G. L., Salau N. P. G.: *A new method of developing ANN-isotherm hybrid models for the determination of thermodynamic parameters in the adsorption of ions Ag<sup>+</sup>, Co<sup>2+</sup> and Cu<sup>2+</sup> onto zeolites ZSM-5, HY, and 4A*. Journal of Environmental Chemical Engineering, 9. (2021) 106126.  
<https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.106126>
- [15] Gevrey M., Dimopoulos I., Lek S.: *Review and comparison of methods to study the contribution of variables in artificial neural network models*. Ecological Modelling, 160. (2003) 249–264.  
[https://doi.org/10.1016/S0304-3800\(02\)00257-0](https://doi.org/10.1016/S0304-3800(02)00257-0)