



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DA PARAÍBA
CAMPUS I – CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
CURSO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL**

SUÊNIO ANDERSON FELICIANO DA SILVA

**MODELAGEM MATEMÁTICA DO PROCESSO DE TRATAMENTO DE ÁGUAS
CONTAMINADAS COM FENOL, USANDO PROCESSOS OXIDATIVOS
AVANÇADOS**

CAMPINA GRANDE - PB

2014

SUÊNIO ANDERSON FELICIANO DA SILVA

**MODELAGEM MATEMÁTICA DO PROCESSO DE TRATAMENTO DE ÁGUAS
CONTAMINADAS COM FENOL, USANDO PROCESSOS OXIDATIVOS
AVANÇADOS**

Monografia apresentado ao Curso de Graduação em Engenharia Sanitária e Ambiental da Universidade Estadual da Paraíba, em cumprimento à exigência para obtenção do grau de Bacharel em Engenharia Sanitária e Ambiental.

Orientador: Prof. Dr. Fernando Fernandes Vieira

CAMPINA GRANDE - PB

2014

É expressamente proibida a comercialização deste documento, tanto na forma impressa como eletrônica. Sua reprodução total ou parcial é permitida exclusivamente para fins acadêmicos e científicos, desde que na reprodução figure a identificação do autor, título, instituição e ano da monografia.

S586m

Silva, Suênio Anderson Feliciano da.

Modelagem matemática do processo de tratamento de águas contaminadas com fenol, usando processos oxidativos avançados [manuscrito] / Suênio Anderson Feliciano da Silva. - 2014.

42 p. : il. color.

Digitado.

Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Sanitária e Ambiental) - Universidade Estadual da Paraíba, Centro de Ciências e Tecnologia, 2014.

“Orientação: Prof. Dr. Fernando Fernandes Vieira, Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental”.

1. Redes neurais artificiais. 2. Redução de fenol. 3. Tratamento de água. 4. Foto-Fenton. I. Título.

21. ed. CDD 628.3

SUÊNIO ANDERSON FELICIANO DA SILVA

**MODELAGEM MATEMÁTICA DO PROCESSO DE TRATAMENTO DE ÁGUAS
CONTAMINADAS COM FENOL, USANDO PROCESSOS OXIDATIVOS
AVANÇADOS**

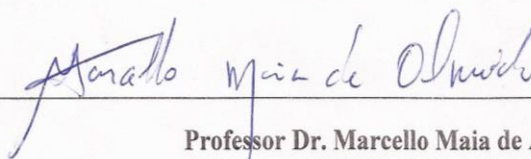
MONOGRAFIA APROVADA EM 12 / 03 / 14.

NOTA 10,0 (DEZ, ZERO).

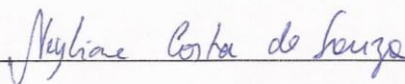
BANCA EXAMINADORA



Professor Dr. Fernando Fernandes Vieira
Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental – CCT/UEPB
Orientador



Professor Dr. Marcello Maia de Almeida
Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental – CCT/UEPB
Examinador



Professora Dra. Neyliane Costa de Souza
Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental – CCT/UEPB
Examinadora

CAMPINA GRANDE – PB

2014

*A Deus pela sua infinita misericórdia e amor, por conceder
força e saúde para chegar até este momento de vitória.*

AGRADECIMENTOS

A Deus pela sua infinita graça irresistível e amor incondicional, pois me orientou e deu forças para superar os obstáculos dessa conquista. A Ele honra, glória e louvor para sempre!

Aos meus pais Maria Rosilda e João José (*in memória*) pelos ensinamentos e cuidado, pois é o alicerce dessa conquista. A minha irmã Suerda, pois contribuiu com seus cuidados e sempre apoiou junto ao seu marido Max André e seu filho Ítalo Max. A minha sogra Mariana Josefa e cunhado Nielson José.

A minha esposa Ana Maria pelo companheirismo e amor, ao meu filho amado João Lucas, motivação para continuar a lutar por conquistas.

Aos familiares e amigos que acreditaram neste sonho e estiveram acompanhando de perto com as suas preocupações para comigo.

Aos mestres, professores Fernando Fernandes Vieira e Marcello Maia de Almeida pela grande oportunidade em participar do grupo de pesquisa como aluno do PIBIC como bolsista por dois anos seguidos, principalmente pelos seus ensinamentos que ficaram marcados. A professora Neyliane Costa de Souza pelo seu apoio e ensinamento. Bem como aos demais mestres do Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental. Deus os abençoe!

Ao Núcleo de Tecnologias Estratégicas em Saúde NUTES/UEPB pelo suporte computacional para o desenvolvimento do trabalho.

Aos meus amigos de turma Marcos Henrique, Cláudio Araújo, George Belmino, Thiago Morais, Rodolfo Hathchwell, Diego Martins, André Augusto, Tássio Henrique, Albiery de Oliveira, Tairone Santiago, Alex Xavier, Leandro Leite e demais sem exceção pelo companheirismo. As amadas amigas Suênia da Silva, Amanda Paiva, Amanda Torquato, Ketyla Karla, Ianina Gonzalez, Michele Laurentino, Yasmim de Lima e Ítala Farias.

Aos meus amigos de Mogeiro e irmãos da igreja pelas orações e conselhos, ao Pastor Cícero Alexandre, José Wilson, Ivanildo e demais.

A todos que contribuíram diretamente com essa conquista!

Então chegaram a Mara; mas não puderam beber das águas de Mara, porque eram amargas; por isso chamou-se o lugar Mara. E o povo murmurou contra Moisés, dizendo: Que havemos de beber? E ele clamou ao Senhor, e o Senhor mostrou-lhe uma árvore, que lançou nas águas, e as águas se tornaram doces. Ali lhes deu estatutos e uma ordenança, e ali os provou.

Êxodo 15:23-25

Hoje, 3.400 anos depois, lançamos na água polímeros naturais, retirados da madeira (diversas espécies vegetais) para a sua clarificação, e chamamos a isto “técnicas modernas”!

Carlos Richter e Azevedo Netto

RESUMO

O objetivo deste trabalho foi utilizar a Inteligência Artificial, mais precisamente as Redes Neurais Artificiais (RNA's), para prever a remoção ou evolução da redução da concentração de Fenol em água contaminada, mediante Processos Oxidativos Avançados (POA's). Utilizou-se o processo oxidativo foto-Fenton, onde foram estudadas as seguintes variáveis no modelo: concentração de ferro (Fe^{2+}), peróxido de oxigênio (H_2O_2), Fenol e tempo, com objetivo de obter o rendimento percentual do processo químico. As melhores arquiteturas encontradas na modelagem dos dados experimentais foram para quinze e vinte neurônios com, respectivamente, as funções de transferência *logsig* e *purelin*. Mostrou-se a eficiência da rede neural artificial como ferramenta na modelagem de processos de tratamento de água contaminado com fenol. Bem como, a eficiência do processo oxidativo avançado foto-Fenton no tratamento de água.

PALAVRAS-CHAVE: Modelagem Matemática, Redes Neurais Artificiais, Processos Oxidativos Avançados.

ABSTRACT

The aim of this study was to employ Artificial Intelligence, more specifically the Artificial Neural Networks (ANNs) to predict the evolution of removing or reducing the concentration of phenol in impure water by Advanced Oxidation Processes (AOP's). Oxidative process photo-Fenton, where the following variables were studied in the model: concentration of iron (Fe^{2+}), oxygen peroxide (H_2O_2), Phenol and time, in order to obtain the income percentual of chemical process. The best architectures found in the modeling of the experimental informations were for fifteen and twenty neurons, respectively, the transference functions logsig and purelin. Proved the efficiency of artificial neural network as a tool for processes modeling for treating of contaminated water with phenol. As well, the efficiency of the advanced process oxidative photo-Fenton in water treatment.

KEYWORDS: Mathematical Modeling, Artificial Neural Networks, Advanced Oxidation Processes.

LISTA DE FIGURA

Figura 1 - Estrutura molecular do fenol.....	14
Figura 2 – Estrutura do neurônio biológico.....	18
Figura 3 - Representação do neurônio matemático.....	19
Figura 4 – Processamento do Algoritmo <i>backpropagation</i>	22
Figura 5 – Interface gráfica.....	27
Figura 6 – Caracterização da RNA.....	28
Figura 7 – Remoção de fenol, simulação com 15 neurônios.....	29
Figura 8 – Remoção de fenol, simulação com 15 neurônios.....	30
Figura 9 – Reprodução do ponto central da análise experimental.....	31
Figura 10 – Simulação entre dados modelados pela RNA e os obtidos nos experimentos com cinco neurônios.....	32
Figura 11 – Simulação entre dados modelados pela RNA e os obtidos nos experimentos com dez neurônios.....	33
Figura 12 – Simulação entre dados modelados pela RNA e os obtidos nos experimentos com 15 neurônios.....	33
Figura 13 – Simulação entre dados modelados pela RNA e os obtidos nos experimentos com vinte neurônios.....	34
Figura 14 – Regressão Linear para o treinamento, validação e teste, para 5 neurônios <i>purelin</i>	40
Figura 15 – Regressão Linear para o treinamento, validação e teste, para 10 neurônios <i>logsig</i>	41
Figura 16 – Regressão Linear para o treinamento, validação e teste, para 15 neurônios <i>logsig</i>	41
Figura 17 – Regressão Linear para o treinamento, validação e teste, para 20 neurônios <i>purelin</i>	42

SUMÁRIO

1.0	INTRODUÇÃO	10
2.0	OBJETIVOS	11
2.1	OBJETIVO GERAL	11
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	11
3.0	REVISÃO DE LITERATURA	12
3.1	PROCESSO FOTO-FENTON.....	12
3.2	CARACTERIZAÇÃO DO FENOL	14
3.3	DEMANDA QUÍMICA DE OXIGÊNIO (DQO)	15
3.4	CARBONO ORGÂNICO TOTAL (COT).....	16
3.5	REDES NEURAIS ARTIFICIAIS	16
3.6	O NEURÔNIO BIOLÓGICO.....	17
3.7	O PROJETO DE UMA REDE NEURAL	19
3.7.1	O <i>perceptron</i>	19
3.7.2	Algoritmo de Aprendizagem do Perceptron	20
3.8	PERCEPTRON DE MÚLTIPLAS CAMADAS	21
3.8.1	Algoritmo de treinamento de uma MLP	22
3.8.2	Retropropagação dos sinais de erro	23
4.0	METODOLOGIA	24
4.1	LOCAL DE REALIZAÇÃO DOS EXPERIMENTOS.....	24
4.2	MATERIAIS UTILIZADOS	24
4.3	DESCRIÇÃO DO PLANEJAMENTO E PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL ..	25
4.4	METODOLOGIA PARA UTILIZAÇÃO DA RNA NO SOFTWARE <i>MATLAB</i> [®] ..	25
4.5	O SOFTWARE <i>MATLAB</i> [®]	26
4.5.1	Interface Gráfica NNTool	27
5.0	RESULTADO E DISCUSSÃO	29
5.1	RESULTADOS EXPERIMENTAIS E SIMULAÇÃO DA RNA NO SOFTWARE <i>MATLAB</i> [®]	29
6.0	CONCLUSÕES	35
7.0	REFERÊNCIAS	36
	APÊNDICE	38

1.0 INTRODUÇÃO

Atualmente, é bem visto o uso do processo da fotólise do peróxido de hidrogênio (H_2O_2) com a radiação ultravioleta (UV) e processo fotoquímico foto-fenton para eliminação de poluentes orgânicos em águas residuárias. Este processo citado acima denomina-se como um Processos Oxidativos Avançados (POA's), onde combina-se a ação da luz com reagentes químicos para mineralização dos compostos orgânicos contidos em efluentes, tal como os compostos fenólicos.

A utilização de POA's tem por finalidade tratar a toxicidade e remover compostos orgânicos não biodegradáveis com vista para o reuso das águas residuárias nos processos industriais, uma vez que a água constitui a essência dos processos industriais sendo requisitada em elevada quantidade. Assim, consistem na produção de intermediários altamente reativos principalmente ao radical hidroxila (OH), que são capazes de oxidar boa parte das moléculas orgânicas.

Nesse sentido, os processos de fotólise são efetuados pela adição de H_2O_2 e irradiação do efluente a ser tratado com luz ultravioleta em comprimento de ondas abaixo de 280 nm que, conseqüentemente, geram radical hidroxila em solução aquosa, bem como radicais hidroperóxido (OH_2).

A reação Fenton consiste na degradação de radicais hidroxilas pela reação entre H_2O_2 e íons Fe^{2+} em meio ácido. Consiste num método simples de obtenção de radicais OH, pelo fato de não requerer aparatos e reagentes especiais, além disso, o ferro constitui-se num elemento abundante na natureza e não tóxico e o H_2O_2 são de fácil manuseio e seguro para utilização.

Portanto, diante da complexidade do sistema de reações e variáveis envolvidas no processo, uma vez que, os parâmetros cinéticos são de difícil determinação levando a incertezas, uma aproximação empírica baseada em Redes Neurais Artificiais (RNA's) para modelar à cinética ou evolução de processos fotoquímicos consiste numa alternativa ideal a ser empregada, pois as RNA's são capazes de aprender a partir de um conjunto de dados experimentais, sem necessitar de conhecimento prévio de natureza físico-química do processo. Este fato é possível devido a não linearidade das RNA's, com isso, podendo, por exemplo, criar um modelo para simular a taxa de degradação de poluente com base em ajustes dos dados experimentais com o processo foto-Fenton ou fenton em diversas configurações.

2.0 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

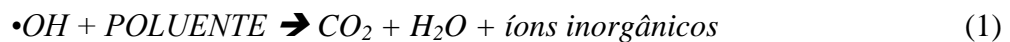
- O objetivo principal deste trabalho consiste em utilizar a Inteligência Artificial, mais precisamente as Redes Neurais Artificiais (RNA's), para prever a remoção ou evolução da Demanda Química de Oxigênio (DQO) em água residuárias contaminada com fenol, mediante Processos Oxidativos Avançados (POA's).

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Construir e validar modelos usando as RNA's, com o objetivo de descrever a cinética da redução de DQO;
- Estudar a taxa de remoção da matéria orgânica de águas contaminadas pelo processo: foto-Fenton, sobre condições operacionais diversas;
- Identificar qual melhor configuração da RNA utilizando metodologia *backpropagation* no software *Matlab*[®], mediante os dados experimentais;
- Averiguar a influência do número de neurônios na camada oculta e as funções de transferência no software *Matlab*[®];
- Verificar a influência das condições operacionais das variáveis de entrada da RNA's: concentração de Fenol (mg/L), concentração de peróxido de hidrogênio (H₂O₂) (mg/L), concentração de ferro (mg/L) e tempo de reação (min), na concentração final DQO.

3.0 REVISÃO DE LITERATURA

Atualmente, um dos processos mais utilizados no tratamento de águas contaminadas com compostos orgânicos não biodegradáveis são os POA's. Dentre os POA's conhecidos, destaca-se o processo Fenton. A história deste processo começa 1894, quando H. J. Fenton relatou que o peróxido de hidrogênio poderia ser ativado por íons ferro na oxidação do ácido tartárico (FENTON, 1894). Desenvolvidos para tratar a toxicidade de águas os POA's consistem na produção de intermediários altamente reativos ao radical hidroxila (OH), assim capazes de oxidar a maioria das moléculas orgânicas. O radical hidroxila tem capacidade de reagir rapidamente e pouco seletivamente com a maioria dos compostos orgânicos e inorgânico do meio aquoso, conseqüentemente, há uma rápida cadeia de reações de oxidação dos contaminantes que são transformados em moléculas menores, sendo completamente mineralizadas em dióxido de carbono, água e íons inorgânicos, conforme equação 1 (LIRA, 2006).



Segundo a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos da América (EPA) (1998), a tecnologia do POA tem sido efetiva para tratamento de águas contaminadas, e suas aplicações incluem:

- Águas subterrâneas;
- Efluentes industriais;
- Esgotos domésticos;
- Água potável;
- Chorume;
- Águas superficiais contaminadas.

3.1 PROCESSO FOTO-FENTON

A reação Fenton consiste na geração do radical hidroxila pela reação entre o peróxido de hidrogênio (H₂O₂) e íons Fe²⁺, conforme apresentado na reação (equação 2):



Conseqüentemente, o íon Fe^{2+} inicia e catalisa a decomposição do H_2O_2 , resultando na geração de radicais $\cdot OH$. Nesse sentido, os radicais hidroxila formados são capazes de oxidar compostos orgânicos por abstração de hidrogênio, gerando radicais orgânicos.

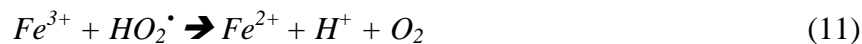
Ou seja, os radicais hidroxila são capazes de rapidamente atacar compostos orgânicos (RH), causando a decomposição química por abstração de H, e adição em ligações insaturadas entre carbonos (equações 3, 4 e 5):



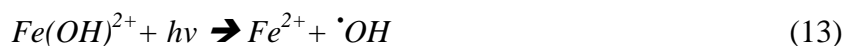
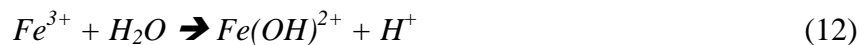
Em seguida ocorrem outras reações envolvendo o íon Fe^{2+} , Fe^{3+} , H_2O_2 , radical hidroxila, que podem ser consumidos reagindo com Fe^{2+} ou H_2O_2 . É fundamental destacar que estas reações são dependentes do baixo valor de pH do meio. Na ausência de um substrato, o radical hidroxila formado pode oxidar outro íon Fe^{2+} como na equação 6:



Na Equação 7, observa-se a formação do radical hidroperoxila ($HO_2\cdot$), caracterizado como indesejável devido seu potencial de redução da espécie química ser menor que da espécie ($\cdot OH$). Conseqüente, há um mecanismo que envolve os radicais hidroxila e hidroperoxila, com a regeneração do Fe^{2+} , equação 9.



No que diz respeito ao processo foto-Fenton, o uso de radiação Ultra Violeta (UV) – $h\nu$ – potencializa a degradação de compostos orgânicos. Portanto, o processo foto-Fenton promove formação adicional de radicais hidroxilas e íons Fe^{2+} por meio da irradiação do aquocomplexo de ferro disponível no meio, observa-se na equação 12 e 13.



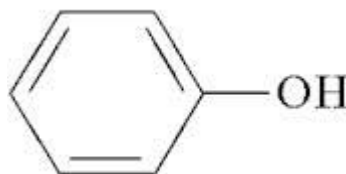
Assim, neste processo supracitado os íons Fe^{2+} produzidos na Equação 13 voltam a ser oxidado na reação de Fenton formando um ciclo $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ o que aumenta a eficiência do POA (GAMA, 2012).

Portanto, configura-se num método simples de obtenção de radicais hidroxilas, uma vez que não requer aparatos e reagentes especiais, além de ser vantajoso, pois o ferro é um elemento abundante e não tóxico, e o H_2O_2 possui fácil manuseio, é sustentável e economicamente viável (ANDREOZZI *et al.*, 1999).

3.2 CARACTERIZAÇÃO DO FENOL

O fenol consiste numa substância química da família dos compostos aromáticos ($\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$), que são caracterizados por apresentar em sua estrutura o anel benzênico e suas ligações ressonantes (Figura 1).

Figura 1 - Estrutura molecular do fenol.



Os efluentes vindos de processos industriais (papel, petroquímicas e farmacêuticas) frequentemente contêm elevados teores de compostos orgânicos, entre eles os compostos fenólicos. Nesse contexto, a resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) nº 357 de 2005, revogou a Resolução CONAMA 20/86, e define como padrão de lançamento para efluentes industriais concentração de 0,5 mg/L de fenóis totais (BRASIL, 2005). O fenol e seus derivados representa uma importante classe de poluentes aquosos, sendo considerados como poluentes prioritários pela EPA. Sendo tóxico para seres humanos, com dose letal 140 mg/kg, ele pode ser absorvido pela pele, por inalação e por ingestão. Devido ao seu efeito degradante sobre as proteínas, ele apresenta um efeito corrosivo em contato com a pele e as mucosas (PERALTA-ZAMORA *et al.*, 1997).

Em decorrência de suas peculiaridades (ponto de fusão e ebulição, respectivamente de 41 e 182 °C), a maioria dos métodos tradicionais de tratamento se mostra ineficaz frente ao fenol, exemplo disso são: a adsorção em carvão ativado não funciona para baixas concentrações. Os processos biológicos podem ser usados em efluentes com baixa concentração de fenol, mas

eventual aumento da concentração desses poluentes especialmente quando ultrapassa 100 mg/L, provoca a desestabilização do reator biológico, resultando em descarga de efluentes parcialmente tratados ou não-tratados.

Neste contexto, supracitado, a solução para essas dificuldades seria o uso de processos físico-químicos como etapa de pré-tratamento do processo biológico. Nesse sentido, os POA's se mostram como alternativa interessante, permitindo a decomposição de fenol e derivados a produtos menos tóxicos ou mais facilmente biodegradáveis, portanto, caracteriza-se como uma tecnologia eficiente para destruir substâncias orgânicas de difícil degradação e muitas vezes em baixas concentrações (DEZOTTI, 2000).

3.3 DEMANDA QUÍMICA DE OXIGÊNIO (DQO)

A DQO consiste na quantidade de oxigênio necessária para oxidação da matéria orgânica de uma amostra por meio de um agente químico forte como o dicromato de potássio $K_2Cr_2O_7$, em meio ácido, sendo como produto desta oxidação o dióxido de carbono e água. Portanto, é a quantidade de O_2 , necessária para a oxidação da matéria orgânica através de um agente químico (MARCÊDO, 2013).

A DQO é um parâmetro indispensável nos estudos de caracterização de esgotos sanitários e de efluentes industriais. A DQO tem demonstrado ser um parâmetro bastante eficiente no controle de sistemas de tratamentos anaeróbios de esgotos sanitários e de efluentes industriais.

Ressaltam-se alguns pontos acerca da análise da DQO (SPERLING, 1998):

- O resultado do teste dá uma indicação do oxigênio requerido para a estabilização da matéria orgânica;
- O teste não é afetado pela nitrificação, dando indicação apenas da oxidação da matéria orgânica carbonácea e não da nitrogenada;

No processo de avaliação da DQO é oxidada, tanto a fração biodegradável, quanto a fração inerte do efluente o que leva a uma superestimação do oxigênio consumido.

3.4 CARBONO ORGÂNICO TOTAL (COT)

O COT consiste na concentração de carbono orgânico oxidado a CO_2 . Existem dois tipos de carbono orgânico no ecossistema aquático: carbono orgânico particulado - COP e carbono orgânico dissolvido - COD. Nesse sentido, a análise de COT considera as parcelas biodegradáveis e não biodegradáveis da matéria orgânica, não sofrendo interferência de outros átomos que estejam ligados à estrutura orgânica, quantificando apenas o carbono presente na amostra (CETESB, 2011).

O carbono orgânico em água doce origina-se da matéria viva e também como componente de vários efluentes e resíduos. O carbono orgânico total na água é um indicador útil do grau de poluição do corpo hídrico. A análise de carbono orgânico total é aplicável especialmente para a determinação de pequenas concentrações de matéria orgânica (CETESB, 2011).

3.5 REDES NEURAIS ARTIFICIAIS

As Redes Neurais Artificiais (RNA's) consistem num instrumento da Inteligência Artificial desenvolvida na década de 40 por Walter Pitts e Warren McCulloch. Teve a princípio o objetivo de fazer uma analogia entre neurônios biológicos e circuitos eletrônicos capazes de simular conexões sinápticas mediante uso de resistores variáveis e amplificadores (LUDWIG JR e COSTA, 2007).

As RNA's são sistemas que possuem camadas nas quais contém 'nós' e neurônios interligados por conexões associadas a pesos, chamados *pesos sinápticos* (w), os quais armazenam o conhecimento representado no modelo e servem para ponderar a entrada recebida por cada neurônio da rede, bem como, estes neurônios utiliza-se de funções matemáticas.

Nesse sentido, as redes neurais oferecem as seguintes propriedades úteis e capacidades segundo Ludwig Jr e Costa (2007); e Haykin (2001):

- *Não-linearidade*, um neurônio artificial pode ser linear ou não-linear distribuída por toda rede.

Mapeamento de entrada-saída, o processo de aprendizado de uma rede neural pode se dar de duas formas: aprendizado supervisionado onde a rede é treinada com pares de conjuntos de entrada e de saída desejada, ou seja, quando apresentada a rede um conjunto de entrada, está retorna com um conjunto de valores de saída, que é

comparado ao conjunto de valores desejado, conseqüentemente, os pesos sinápticos e níveis de *bias* (b_j) são ajustados de forma a minimizar os erros de entre a saída apresentada pela rede e a saída desejada, isto ocorre até o ponto em que a taxa de acerto seja satisfatória considerando um real conjunto de treinamento. O aprendizado não-supervisionado ou auto supervisionado a rede não recebe informações sobre as saídas desejadas, assim a rede é treinada apenas com conjunto de entrada e organiza sua estrutura de modo a fazer a classificação destes valores em grupos (reconhecimento de padrões ou detecção de características em comum).

- *Adaptabilidade*, caracterizada pela capacidade inata de ‘adaptar’ seus pesos sinápticos a modificação do meio ambiente.

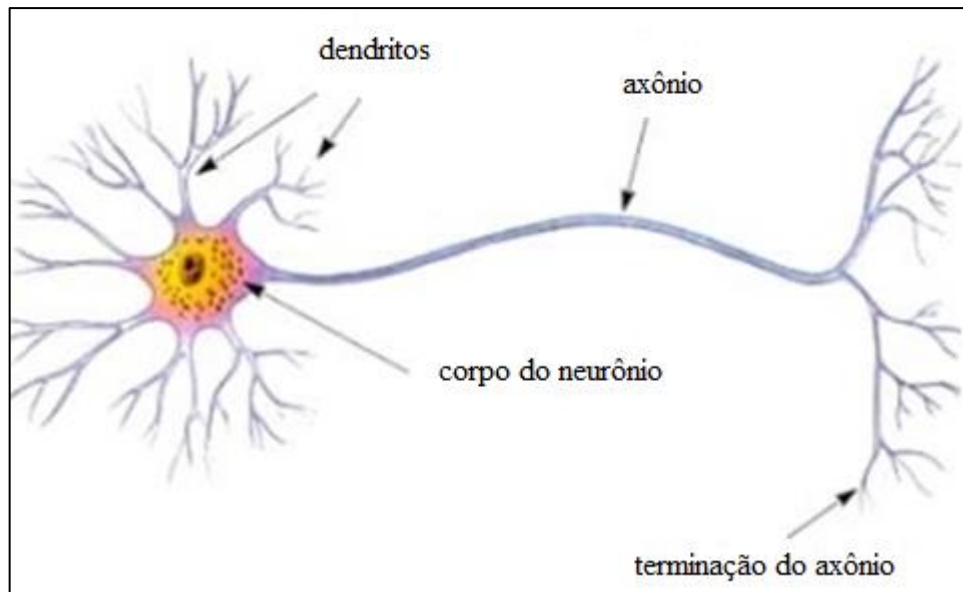
De forma geral, a rede neural possui a seguinte arquitetura:

- Uma camada de entrada ou de distribuição, que não possui nenhum neurônio, apenas um número de nós que equivale ao número de sinais de entrada da rede, nesta etapa não se realiza qualquer procedimento computacional;
- Uma, nenhuma ou várias camadas ocultas, que são constituídas de um ou mais neurônios ocultos;
- Uma camada de saída que contém, necessariamente, um número de neurônios igual ao número de sinais de saída da rede.

3.6 O NEURÔNIO BIOLÓGICO

O projeto de uma rede neural é motivado pela analogia com o cérebro humano, chamada *analogia neurobiológica*. Uma prova viva de que o processamento paralelo tolerante a falhas é não somente possível fisicamente, mas também rápido e poderoso. Assim, para compreender a lógica de funcionamento das RNA's é necessário entender conceitos fundamentais quanto ao funcionamento do cérebro humano e seus componentes.

Figura 2 – Estrutura do neurônio biológico.



Fonte: Braga *et al.* (2007), adaptado.

Os principais componentes dos neurônios biológicos são:

- Os dendritos: têm por função receber os estímulos transmitidos pelos outros neurônios;
- Corpo do neurônio: também chamado de soma, responsável por coletar e combinar informações vindas de outros neurônios;
- O axônio: constituído de uma fibra tubular que pode alcançar até alguns metros e é responsável por transmitir os estímulos para outras células.

Portanto, o neurônio recebe sinais através de inúmeros dendritos, quais são ponderados e enviados para o axônio, podendo ou não seguir adiante chamado *threshold*. Nesse sentido, na passagem por um neurônio, um sinal pode ser amplificado ou atenuado, dependendo neste caso do dendrito de origem, pois a cada condutor está associado um peso (*weight*) no qual o sinal é multiplicado (LUDWIG JR e COSTA, 2007).

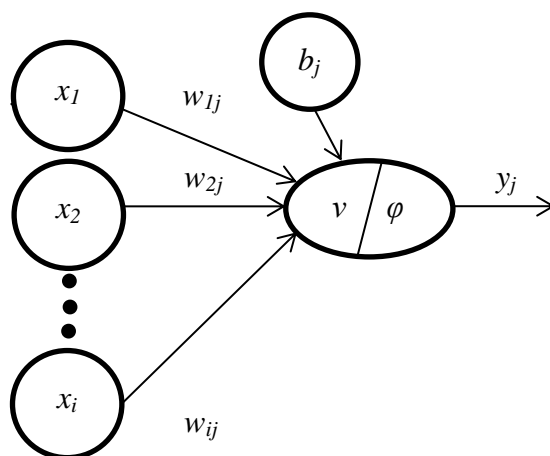
3.7 O PROJETO DE UMA REDE NEURAL

3.7.1 O perceptron

Dentre os tipos de redes neurais existentes, a arquitetura mais simples é a perceptron, a mesma apresenta apenas um conjunto de neurônios de entrada e um conjunto de saída, ou seja, sem haver nenhuma camada de neurônios intermediária. Embora simples este tipo de rede neural apresenta problemas específicos de resoluções simples (LUDWIG JR e COSTA, 2007).

Assim, os elementos da camada de entrada fazem a distribuição de cada sinal de entrada para todos os neurônios da camada de saída. Os neurônios são constituídos por uma função de ativação e uma função de transferência, onde a função de ativação faz a soma ponderada dos sinais de entrada e a função de transferência determina a saída do neurônio, isto em função ponderada.

Figura 3 - Representação do neurônio matemático.



Fonte: Ludwig Jr. e Costa (2007), adaptado.

Na Figura 3, os valores w_{ij} representam os pesos sinápticos das ligações entre os neurônios, elemento i da camada de entrada com o neurônio j da camada de saída. Logo podemos entender que quando as entradas, x , são apresentadas ao neurônio, são multiplicadas pelos pesos sinápticos correspondentes, assim gerando entradas ponderadas conforme representadas nas equações 14 e 15:

$$w_1 x_1, w_2 x_2, \dots, w_n x_n \quad (14)$$

$$v_j = \sum_{i=1}^n w_{ij} x_i \quad (15)$$

A função de transferência está representada pelo símbolo φ , e normalmente, para o perceptron são utilizadas funções de limite ríspido como a função degrau (3), onde φ pode assumir dois valores como mostrado na equação 16:

$$\varphi(v) = \begin{cases} 1, & \text{para } v \geq 0 \\ 0, & \text{para } v < 0 \end{cases} \quad (16)$$

3.7.2 Algoritmo de Aprendizagem do Perceptron

A adaptação por correção de erros procura minimizar a diferença entre a soma ponderada das entradas pelos pesos (saída calculada pela rede) e a saída desejada, ou seja, o erro da resposta atual da rede. Este ajuste é obtido, iterativamente, através de um algoritmo de aprendizado que para o perceptron de uma única camada é a *Regra Delta*, onde o elemento de processamento que utiliza esta regra é chamado de *ADALINE* (*Adaptive Linear Neuron*).

Com isso, a expressão utilizada para alteração dos pesos por correção de erro é apresentada na equação 17:

$$w(i,j)_{T+1} = w(i,j)_T + \eta E(j)_T x(i) \quad (17)$$

Onde:

$w(i,j)_{T+1}$ = valor do peso corrigido;

$w(i,j)_T$ = valor do peso na iteração anterior;

$E(j)_T$ = valor do erro para o neurônio j ;

i = índice do sinal de entrada;

T = iteração;

j = índice do neurônio;

η = taxa de aprendizado;

$x(i)$ = sinal de entrada.

O erro $E(j)$ é a diferença entre o sinal de saída desejado para o neurônio j , aqui representado por $d(j)$, e o sinal de saída calculado pela rede para aquele neurônio, $y(j)$, conforme equação 18:

$$E(j) = d(j) - y(j) \quad (18)$$

O erro médio para todos os neurônios da camada de saída na iteração T será (equação 19):

$$\mathcal{E}(T) = \frac{\sum_{j=1}^n |E(j)|}{n} \quad (19)$$

Onde n é o número de neurônios da camada de saída. Nesse sentido, o erro médio para todo o conjunto de treinamento é representado na equação 20:

$$\mathcal{E}_{med} = \frac{\sum_{T=1}^n \mathcal{E}(T)}{n} \quad (20)$$

3.8 PERCEPTRON DE MÚLTIPLAS CAMADAS

O Perceptron de Múltiplas camadas ou *Multilayer Perceptron* (MPL) consiste numa rede com uma camada de entrada que possui tantos nós de entrada quantos forem os sinais de entrada, uma ou mais camadas ocultas de neurônios e uma camada de saída com um número de neurônios igual ao número de sinais de saída.

Como mostrado, as redes de única camada têm a limitação de resolver satisfatoriamente apenas problemas com características lineares. Assim, como as não linearidades estão presentes na maioria das situações e problemas reais, é bem visto a necessidade de incorporá-las a rede, possível mediante a *função de transferência* (não-lineares) e da composição de sua estrutura com camadas sucessivas (HAYKIN, 2001).

Dentre as funções de transferência utilizadas podem-se destacar (equação 21 a 23):

- Função Linear:

$$\varphi(v) = Av; \text{ onde: } A = \text{constante} \quad (21)$$

- Função sigmóide:

$$\varphi(v) = \frac{1}{1+e^{-v}} \quad (22)$$

- Função tangente hiperbólica:

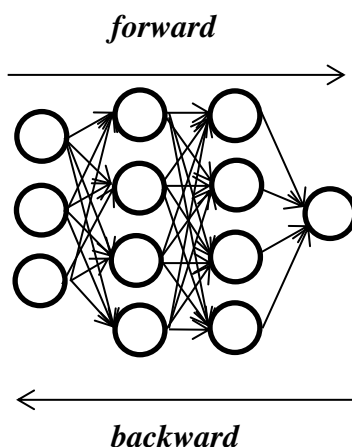
$$\varphi(v) = \tanh(v) \quad (23)$$

No que diz respeito aos estudos realizados na área, a função sigmoide além de ser diferenciável, possui uma região semilinear, que pode ser importante na aproximação de funções contínuas. Sendo apontada como a mais empregada tratando-se da predição e previsão de variáveis de recursos hídricos essa função tem sido usada quase que exclusivamente (BRAGA *et al.*, 2007; HAYKIN, 2001; MAIER e DANDY, 2000).

3.8.1 Algoritmo de treinamento de uma MLP

O treinamento de uma MLP é fundamentado no algoritmo que busca a melhoria do desempenho da rede de acordo com critérios de desvio entre resposta gerada pela RNA e os dados experimentais obtidos como resposta. Ou seja, esse treinamento é chamado de **retropropagação** dos desvios ou *backpropagation* onde na primeira etapa do treinamento os dados seguem da entrada para saída gerando desvios. Consequentemente, os desvios gerados seguem da saída para entrada, isto para obter os ajustes dos pesos sinápticos e bias com as suas devidas correções. Portanto, o treinamento é uma generalização da Regra Delta em redes de neurônios de múltiplas camadas. Essas duas fases citadas (Figura 4) são denominadas de fase *forward* e fase *backward*. A fase *forward* é utilizada para definir uma saída para um dado padrão de entrada, já a fase *backward* utiliza a saída desejada e a saída fornecida pela rede para atualizar os pesos de suas conexões (LUDWIG JUNIOR & COSTA, 2007; BRAGA *et al.*, 2007).

Figura 4 – Processamento do Algoritmo *backpropagation*



No MLP com base no algoritmo *backpropagation*, o sinal de erro do neurônio j (e_j), na iteração n , é definido de acordo com a equação 24:

$$e_j(n) = d_j(n) - y_j(n) \quad (24)$$

Onde:

$d_j(n)$: resposta calculada para o neurônio j ;

$y_j(n)$: resposta desejada para o neurônio.

Logo, o sinal do erro global e instantâneo da rede ($E(n)$), para os J neurônios da camada de saída, na iteração n , é representado pela equação 25:

$$E(n) = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^J e_j^2(n) \quad (25)$$

Assim, o erro global médio (\bar{E}) da rede para todo conjunto de treinamento, ou seja, para um número N de iterações necessárias para apresentar todo um ciclo de treinamento (ou uma *época*) em cada exemplo utilizado, é definido pela média aritmética dos erros globais instantâneos (Equação 25), conforme a expressão da equação 26:

$$\bar{E} = \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N E(n) \quad (26)$$

3.8.2 Retropropagação dos sinais de erro

Os gradientes locais - $\delta_j(n)$ - para todos os neurônios da camada de saída são representados pela equação 27:

$$\delta_j(n) = -e_j(n)\varphi_j'(v_j(n)); \text{ onde, } \varphi_j' = \text{derivada parcial da função de ativação.} \quad (27)$$

Consequente, calculam-se os ajustes para os pesos da camada (Δw_{ij}), bem como dos *bias* (Δb_j), os quais devem ser somados aos valores atuais, equação 28 e 29:

$$\Delta w_{ij} = -\eta \delta_j(n) y_i(n) \quad (28)$$

$$\Delta b_j = -\eta \delta_j(n) \quad (29)$$

O próximo passo consiste no cálculo do gradiente local para os neurônios da penúltima camada oculta de acordo com a equação 30:

$$\delta_j(n) = \varphi_i'(v_i(n)) \sum_{j=1}^J (\delta_j(n) w_{ij}(n)) \quad (30)$$

Calcula-se o ajuste para todos os pesos desta camada, bem como *bias*, os quais devem ser somados aos valores atuais. O processo prossegue de forma idêntica para as demais camadas ocultas, assim como para a camada de entrada. No que diz respeito ao critério de parada, pode ser o número máximo de iterações (T) ou um valor limite para o erro global médio da rede (\bar{E}).

4.0 METODOLOGIA

4.1 LOCAL DE REALIZAÇÃO DOS EXPERIMENTOS

As análises físico-químicas foram realizadas no Laboratório de Pesquisas em Ciências Ambientais (LAPECA) e na Estação Experimental de Tratamento Biológico de Esgotos Sanitários (EXTRABES), do Centro de Ciências e Tecnologia da Universidade Estadual da Paraíba.

Nesse sentido, todos os dados e informações que diz respeito aos procedimentos experimentais e análises físico-químicas estão descritos com maior detalhe no Relatório Final do Programa de Iniciação Científica cota 2011/2012 (VIEIRA, 2012). Uma vez que o objetivo geral deste trabalho foi à aplicação da Modelagem Matemática nos resultados obtidos pelos ensaios experimentais. Por se tratavam de planos de trabalhos e cotas distintas, apenas parte das informações da metodologia experimental estão expostas neste trabalho para melhor compreensão da aplicação da Modelagem Matemática.

4.2 MATERIAIS UTILIZADOS

Utilizou-se dos seguintes reagentes:

- Sulfato de Ferroso heptahidratado ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), como fonte de Fe^{+2} ;
- Peróxido de hidrogênio (H_2O_2 , 30% w/w);
- Ácido Sulfúrico (H_2SO_4) e;
- Fenol ($\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$), usado como poluente.

O sistema experimental consiste num reator tipo tanque operando em batelada, com capacidade de 1L, com o agitador magnético e utilização três lâmpadas de 20 watts de potência. Os experimentos foram realizados usando soluções preparadas pela dissolução do fenol na água de abastecimento de Campina Grande, cuja concentração é apresentada na Tabela 1. Todos os doze ensaios experimentais tiveram tempo de duração de quatro horas, onde foram retiradas alíquotas no intervalo de tempo iguais a sessenta minutos (60 minutos), as quais foram filtradas para realização da caracterização química.

A caracterização química da solução contaminada foi realizada antes e durante o processo de tratamento mediante a determinação da Demanda Química de Oxigênio, usando a metodologia proposta pelo *Standard Methods for Examination of Water and Wastewater*.

4.3 DESCRIÇÃO DO PLANEJAMENTO E PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

O planejamento fatorial utilizado foi da ordem de 2^3 , mais quatro pontos centrais, assim, a Tabela 1 abaixo representa a matriz experimental. Na pesquisa experimental utilizou-se a tecnologia de POA's, mais precisamente o processo foto-Fenton, onde foram estudadas as seguintes variáveis: concentração de ferro (Fe^{2+}), peróxido de oxigênio (H_2O_2), Fenol e tempo (60, 120, 180 e 240 minutos), isto, com objetivo de obter a remoção percentual do processo químico, que consiste na remoção da DQO.

Tabela 1 – Matriz do planejamento experimental.

Variáveis	N° de experimentos								Pontos centrais			
	1	2	3	4	5	6	7	8	1	2	3	4
Fenol (mg/L)	100	300	100	300	100	300	100	300	200	200	200	200
H_2O_2 (mg/L)	100	300	200	600	100	300	200	600	350	350	350	350
Fe^{2+} (mg/L)	20	60	40	120	10	30	20	60	40	40	40	40

4.4 METODOLOGIA PARA UTILIZAÇÃO DA RNA NO SOFTWARE *MATLAB*[®]

Para o desenvolvimento do projeto da RNA, fez-se necessário a utilização dos recursos da tecnologia computacional para estudar os dados obtidos na pesquisa experimental.

Nesse sentido, com um conjunto de dados de doze ensaios experimentais, obteve-se quarenta e oito pontos amostrais, realizou-se o treinamento, validação e teste da RNA,

utilizando-se do *software Matlab*[®], mais especificamente a ferramenta *Toolbox* aplicado a RNA.

A RNA configurou-se da seguinte forma:

- *Input*: concentração de ferro (Fe^{2+}), peróxido de oxigênio (H_2O_2), Fenol e tempo;
- *Output*: remoção percentual da concentração de fenol;
- Número de camadas ocultas: uma camada;
- Número de neurônios na camada oculta: cinco, dez, quinze e vinte neurônios;
- Função de transferência: *purelin* (linear), *logsig* (sigmoide), *tansig* (tangente hiperbólica);
- Tipo de aprendizado: supervisionado e;
- Algoritmo de aprendizagem da RNA: *backpropagation*.

O algoritmo *backpropagation* é basicamente realizado em duas etapas. Na primeira etapa, os dados são propagados pela rede no sentido da entrada para a saída, chamada de fase *forward*, sem que ocorram quaisquer alterações nos pesos. Já na segunda a resposta da rede é comparada com a resposta desejada e os pesos são reajustados de maneira a minimizar o erro, esta chamada de fase *backward*.

Para o treinamento da rede utilizou-se trinta e quatro dados experimentais, para validação sete dados e para o teste da rede neural também sete dados.

A Tabela 2 resume o planejamento da simulação computacional, que mostra a ocorrência de doze simulações, ou cenário de modelos:

Tabela 2 – Planejamento da simulação na RNA.

Função de transferência	Nº de neurônios na camada oculta			
<i>Purelin</i>	5	10	15	20
<i>Logsig</i>	5	10	15	20
<i>Tansig</i>	5	10	15	20

4.5 O SOFTWARE MATLAB[®]

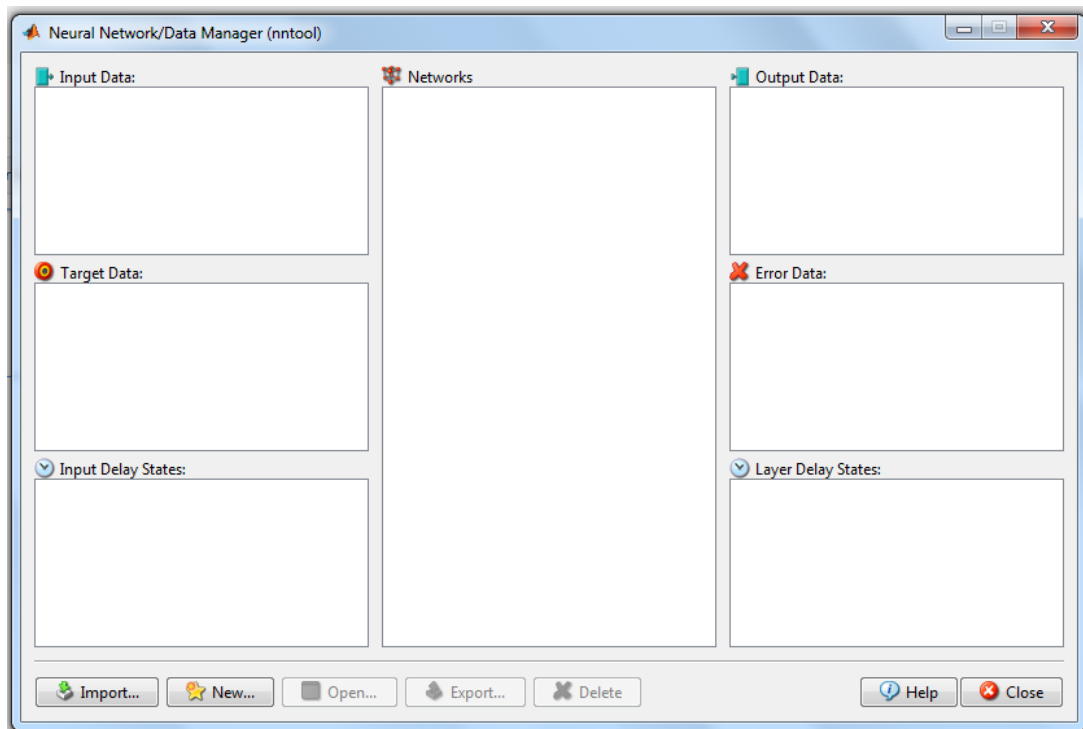
O *MATLAB* (*Matrix Laboratory*) consiste num software desenvolvido pela *The Math Works, Inc*, possui um sistema interativo e linguagem de programação baseados numa matriz, onde as soluções e problemas são expressos em linguagem matemática. Uma das principais vantagens do *software* é a facilidade de escrever e depurar um programa, quando comparado a outras linguagens de programação como C, Basic, Pascal ou Fortran. Bem como, possui diversas funções matemáticas, matriciais e gráficas que simplificam e minimizam a estrutura

do programa. Além disso, dispõe de diversas ferramentas (*toolboxes*) para aplicações específicas, como RNA's, Lógica *Fuzzy*, Otimização de Sistemas, *Wavelets*, Cálculo Simbólico, Processamento de Sinais e outras (MATSUNAGA, 2012).

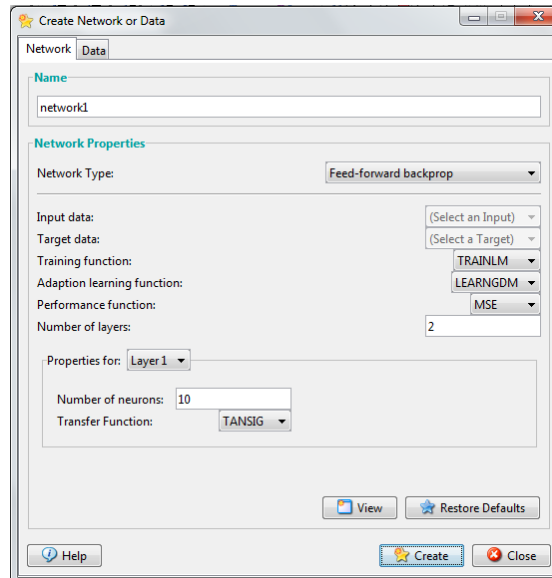
4.5.1 Interface Gráfica NNTool

A interface gráfica NNTool (*Neural Network Toolbox*) permite importar, criar e exportar dados para configuração para uma RNA. O acesso à ferramenta é dado quando digitado *nntool* na janela de comandos do *MATLAB*. Em seguida, surge a Figura 5:

Figura 5 – Interface gráfica.



Conseqüente, a Figura 6 mostra a caracterização da RNA, os padrões, dados de entrada e saída; e a arquitetura da rede. Definem-se também características de treinamento, validação e teste da RNA.

Figura 6 – Caracterização da RNA.

5.0 RESULTADO E DISCUSSÃO

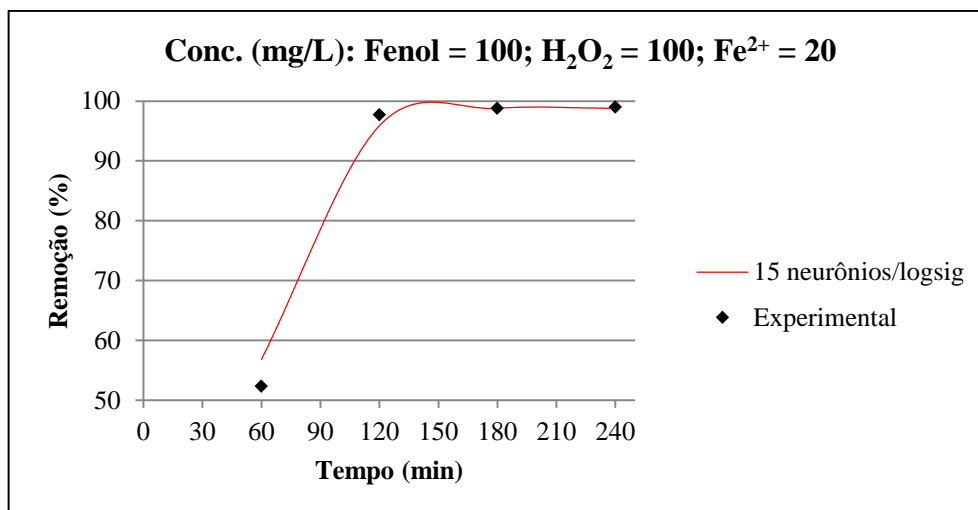
Os resultados das RNA's foram gerados a partir de dados experimentais de entrada (*input*) e saída (*output*) traçados no planejamento experimental. Bem como, de acordo com as funções de transferência utilizada foram realizadas doze simulações no *software* de RNA utilizando o algoritmo *backpropagation*.

5.1 RESULTADOS EXPERIMENTAIS E SIMULAÇÃO DA RNA NO SOFTWARE *MATLAB*[®]

De acordo com os dados experimentais, com referência a remoção de DQO, quando utilizadas baixas concentrações de H_2O_2 e Fe^{2+} , observou-se que nos primeiros 60 minutos a remoção de fenol na água contaminada correspondeu a 52,3%, após duas horas de experimentação verificou-se que essa remoção estava em torno de 97,7%; ao final do processo houve uma remoção de 99%, conforme Figura 7.

Segundo Gulkaya, Surucu e Dilek (2006) o estudo da relação $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{2+}]$ é fundamental para a otimização da reação, já que o principal objetivo é saber a quantidade de ferro necessária a ser adicionada para a máxima produção de $\cdot\text{OH}$.

Figura 7 – Remoção de fenol, simulação com 15 neurônios.



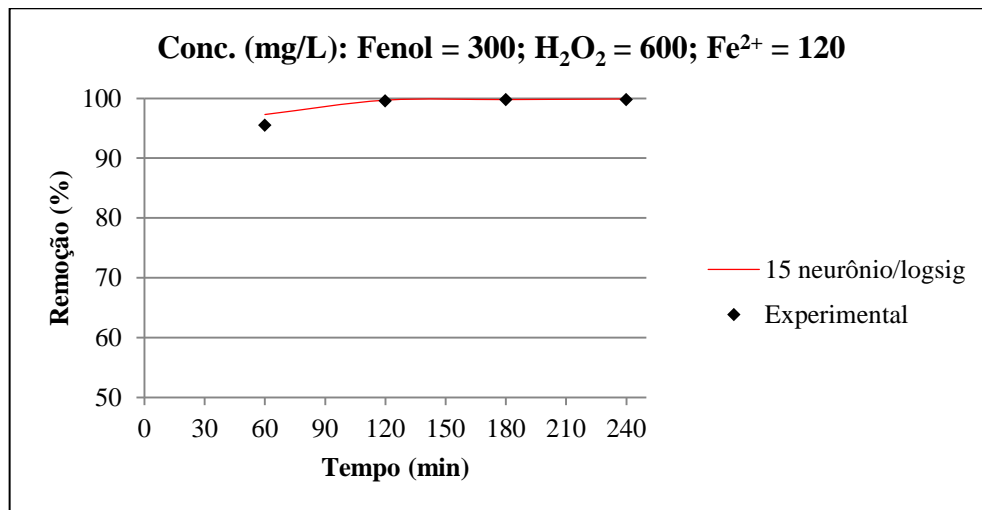
Leonardo *et al.* (2011) ao estudar o processo Fenton aplicado a efluente têxtil sintético contendo o corante *Preto Biozol UC*, observou uma maior eficiência, quando o pH era 3,

chegando a 64,8% a remoção de DQO para $\text{H}_2\text{O}_2 = 1.500 \text{ mg/L}$ e $\text{Fe}^{2+} = 75 \text{ mg/L}$. As maiores remoções de cor em $\text{pH} = 2$ e $\text{pH} = 3$ foram 65,9 e 86,2%, respectivamente.

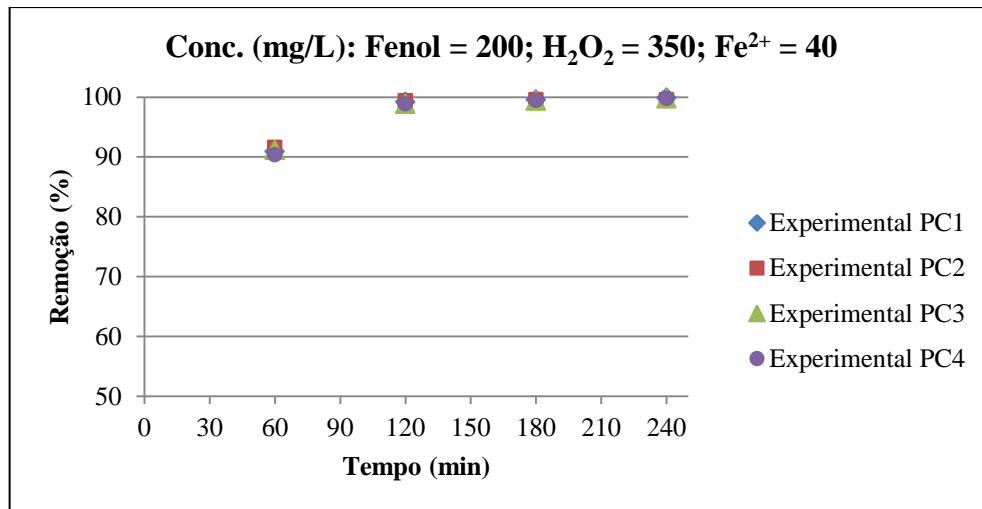
No que diz respeito à simulação da RNA, as Figuras 7 e 8, mostra o excelente ajuste para uma rede com quinze neurônios na camada oculta e função de transferência *logsig*; onde se obteve um ajuste linear de 0,99307 (para todos os pontos experimentais - TPE) conforme ilustrado na Tabela 3.

Mota (2005) ao modelar o tratamento de efluentes fenólicos presentes na indústria de petróleo utilizando RNA com dois, três, quatro, cinco, seis, sete e oito neurônios na camada oculta, verificou que o baixo número de neurônios na camada oculta acarreta grande dispersão nos dados amostrados, onde, por exemplo, dois neurônios não representa bem o comportamento do sistema. Para Mota (2005) os melhores ajustes lineares foram para seis e oito neurônios, respectivamente, 0,988 e 0,990. Para este caso citado, o autor fez uso das mesmas variáveis de entrada e saída deste trabalho.

Figura 8 – Remoção de fenol, simulação com 15 neurônios.



Na Figura 9, há a reprodutibilidade dos dados experimentais, onde a curva permanece praticamente a mesma. Verifica-se que a remoção percentual para essas condições estão acima de 90% para os quatro ensaios experimentais após uma hora de experimentação, este dado reforça a relação importante entre H_2O_2 e Fe^{2+} .

Figura 9 – Reprodução do ponto central da análise experimental.

A Tabela 3 mostra as funções *tansig*, *purelin* e *logsig* respectivamente para cinco, dez, quinze e vinte neurônios na camada oculta, assim, possibilitou obter o ajuste linear para cada simulação.

Tabela 3 – Regressão linear do treinamento, validação e teste em função do número de neurônios e função de transferência.

N° de Neurônios	Função de Transferência	Regressão Linear			
		Treinamento	Validação	Teste	TPE*
5	TANSIG	0,83636	0,94746	0,80533	0,8419
5	PURELIN	0,95605	0,98878	0,8823	0,95733
5	LOGSIG	0,45224	-0,16543	0,63971	0,297
10	TANSIG	0,99957	0,95999	0,5979	0,81273
10	PURELIN	0,95325	0,65792	0,99979	0,9472
10	LOGSIG	0,96534	0,99544	0,96051	0,96194
15	TANSIG	0,27555	0,1788	0,18728	0,24605
15	PURELIN	0,96785	0,48527	0,10844	0,95873
15	LOGSIG	0,99658	0,95725	0,43936	0,99307
20	TANSIG	-0,11778	3,37E-29	0	-0,1003
20	PURELIN	0,96195	0,90977	0,99678	0,96294
20	LOGSIG	0,30403	0,015211	0,99443	0,42867

* TPE: todos os pontos experimentais.

Como observado acima em relação aos valores calculados pelas RNA's e os dados obtidos experimentalmente, percebe-se que os ajustes lineares (TPE) com maior dispersão dos dados deram-se quando a rede era caracterizada por cinco neurônios e função *logsig* com $r^2 = 0,2970$, quinze neurônios e função *tansig* ($r^2 = 0,2460$), e vinte neurônios com função *tansig* e *logsig* (respectivamente, -0,1003 e 0,4287).

Por outro lado, dois terço das simulações mostram que os modelos estão com a regressão linear acima de 0,8, isto pressupõe que os modelos predizem os dados

experimentais. Os melhores ajustes são mostrados nas Figuras 10 a 13, sendo o melhor encontrado com quinze neurônios e função de transferência *logsig*.

Menezes (2011) ao usar RNA na predição da dosagem do sulfato de alumínio e do hidróxido de sódio no processo de coagulação no tratamento de água para abastecimento, encontrou um ajuste equivalente a 0,85 para uma rede com duas camadas ocultas, com dez neurônios na primeira e segunda camada. Para este caso, havia nove *inputs* e um *output*, conseguinte, fez a modelagem também para doze neurônios nas duas camadas e obteve-se $r^2 = 0,86$.

A Figura 10 mostra o fato já comprovado por Mota (2005) onde o baixo número de neurônios na camada oculta influencia na dispersão em parte dos dados amostrados. Neste trabalho, a utilização da função *purelin* foi a melhor dentre as outras quando utilizada uma arquitetura com apenas cinco neurônios, apresentando um ajuste de 0,9573 com 16 iterações.

Figura 10 – Simulação entre dados modelados pela RNA e os obtidos nos experimentos com cinco neurônios.

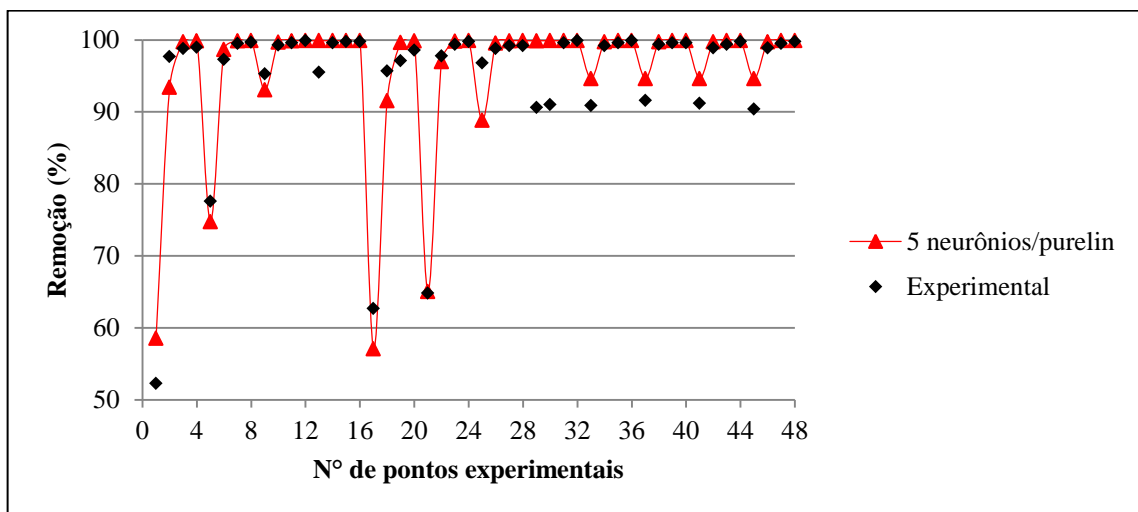


Figura 11 – Simulação entre dados modelados pela RNA e os obtidos nos experimentos com dez neurônios.

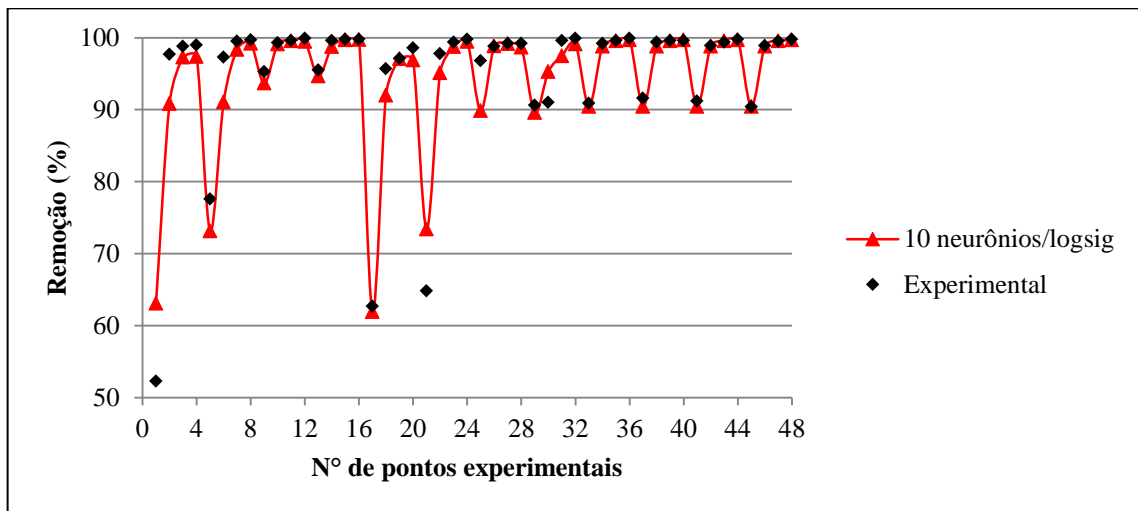


Figura 12 – Simulação entre dados modelados pela RNA e os obtidos nos experimentos com 15 neurônios.

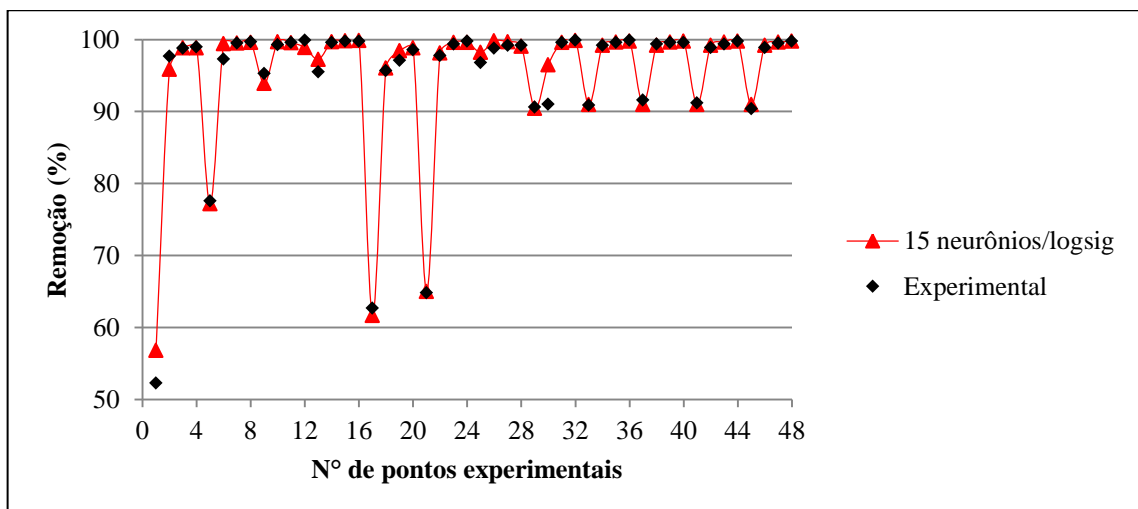
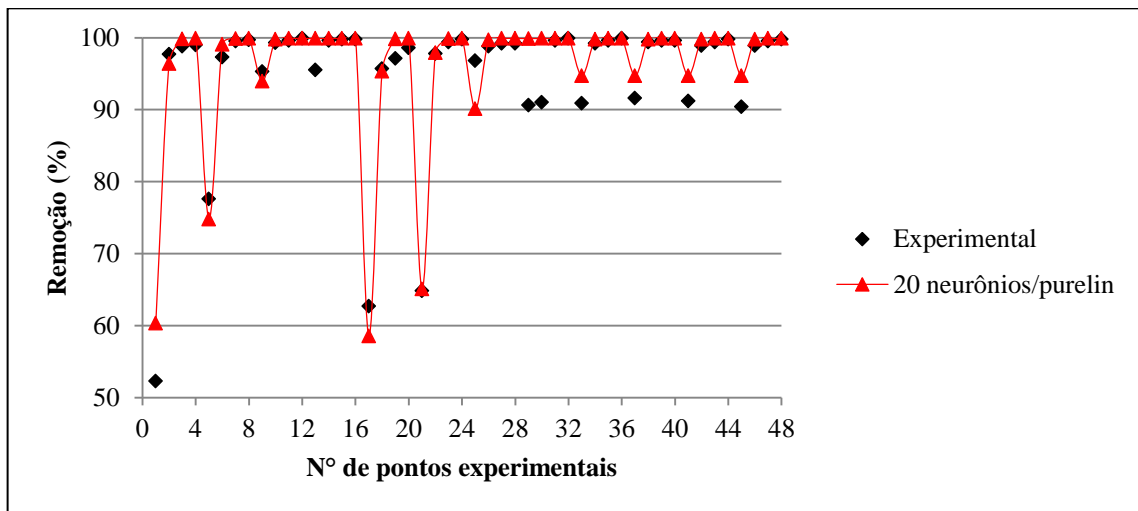


Figura 13 – Simulação entre dados modelados pela RNA e os obtidos nos experimentos com vinte neurônios.



Para os modelos representados nas Figuras de 11 a 13 os resultados do número de iteração foram, respectivamente, nove, quinze e treze iterações.

6.0 CONCLUSÕES

No que diz respeito ao processo foto-Fenton, a remoção de DQO é maior na primeira hora de experimentação quando utilizados concentrações de peróxido de hidrogênio igual a 600 mg/L e 120 mg/L de Fe^{2+} para uma concentração de 300 mg/L de fenol. Por outro lado, a menor remoção, na primeira hora, verificou-se com 100 mg/L de peróxido de hidrogênio e 20 mg/L de Fe^{2+} com concentração de fenol de 100 mg/L.

O POA foto-Fenton mostrou-se eficiente na remoção de contaminantes orgânicos, pois os ensaios experimentais comprovaram remoção igual ou superior a 99% da DQO em quatro horas de experimentação. A relação da concentração de $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ é fundamental para entender o processo, e quais concentrações utilizar.

O uso de um modelo de RNA para descrição da oxidação fotoquímica de águas contaminadas com fenol mostrou resultados promissores pelo fato do modelo ser capaz de prever os dados experimentais.

A melhor arquitetura encontrada das RNA's com uma camada oculta é dada para quinze neurônios com a função de transferência *logsig*, conseguinte, vinte neurônios com função de transferência *purelin* e dez neurônios *logsig*.

A modelagem com RNA consiste numa ferramenta excelente no processo de tratamento de água contaminada com fenol. Pois possibilita modelar o processo de uma maneira abrangente, englobando parâmetros que dificilmente poderiam ser modelados fisicamente.

7.0 REFERÊNCIAS

ANDREOZZI, R. *et. al.* **Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery.** *Catalysis Today*, n.53, p.51-59, 1999.

BRAGA, A. P.; CARVALHO, A. C.; LUDEMIR, T. B. **Redes neurais artificiais: teorias e aplicações.** 2 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2007. Vol. 1. 226p.

BORGES, F. J. **Integração dos processos de eletrodialise e de degradação fotoquímica para o tratamento de efluentes salinos contendo fenol.** São Paulo: Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2009. 143p. Tese.

BRASIL. CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. **Resolução nº 357, de 17 de março de 2005.** Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf>>. Acesso em: 10 dez. 2013.

CETESB - Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. **Carbono Orgânico Dissolvido (COD) e Carbono Orgânico Total (COT).** Disponível em:< http://www.cetesb.sp.gov.br/userfiles/file/agua/aguas-superficiais/aguas-interiores/variaveis/aguas/variaveis_quimicas/carbono_organico_dissolvido_e_carbono_organico_total.pdf>. Acesso em: 28 de fevereiro de 2014.

DEZOTTI, M. **Técnicas de controle ambiental em efluentes líquidos: processos oxidativos avançados – Parte 1.** Rio de Janeiro: PEQ/COPPE/UFRJ, 2000. Cap. 5, 20p. Apostila do Curso.

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (EPA). **Handbook: Advanced Photochemical Oxidation Processes.** Estados Unidos. Cincinnati: Dec. 1998. 97p. (EPA/625/R-98/004).

FENTON, H. J. H. J. Oxidation of tartaric acid in presence of iron. **Jornal da Sociedade Química.** v. 65, p. 899-910, 1894.

GAMA, M. R. Processos Fenton como Alternativa na Remoção de Interferentes Endócrinos e outros Micropoluentes Ambientais. **Revista Virtual de Química.** v. 4, n. 6, p. 777-787, 2012.

GULKAYA, I.; SURUCU, G. A.; DILEK, F. B. Importance of H_2O_2/Fe^{2+} ratio in Fenton's treatment of a carpet dyeing wastewater. **Journal of Hazardous Materials.** v. B136, p. 763-769, 2006.

HAYKIN, S. **Redes neurais: princípios e prática.** Trad. Paulo Martins Engel. 2 ed. Porto Alegre: Bookman, 2001. 893p.

LEONARDO, M. M. et al. Aplicação de Fenton, foto-Fenton e UV/H₂O₂ no tratamento de efluente têxtil sintético contendo o corante Preto Biozol UC. **Engenharia Sanitária e Ambiental**. v.16 n.3, Rio de Janeiro Jul/Set. 2011.

LIRA, D. C. B. **Estudo de degradação fotoquímica para reuso de águas de processo em complexo industrial petroquímico**. São Paulo: Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2006. 156p. Tese.

LUDWIG JR, O.; COSTA, E. M. M. **Redes neurais: fundamentos e aplicações com programas em C**. Rio de Janeiro: Editora Ciência Moderna Ltda., 2007. 125p.

MACÊDO, J. A. B. **Métodos laboratoriais de análises físico-química e microbiológica**. 4 ed. Belo Horizonte: Macêdo, 2013. 1009p.

MATSUNAGA, V. Y. **Curso de redes neurais utilizando o Matlab**. Belém, 2012. 20p.

MOTA, A. L. N. **Desenvolvimento de um reator fotoquímico aplicável no tratamento de efluentes fenólicos presentes na indústria do petróleo**. Natal: Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2005. 99p. Dissertação.

MAIER, H. R.; DANDY, G. C. Neural network based modeling of environmental variables: a systematic approach. **Mathematical and Computer Modelling**, v.33, 669-682, 2001.

MENEZES, F. C. **Uso de redes neurais artificiais na predição da dosagem do sulfato de alumínio e do hidróxido de sódio no processo de coagulação**. Salvador: Escola politécnica da Universidade Federal da Bahia, 2011. 78p. Dissertação.

PERALTA-ZAMORA, P.; *et al.* Remediação de efluentes derivados da indústria de papel e celulose. Tratamento biológico e fotocatalítico. **Química Nova**. V. 20, (2), p. 186-190, 1997.

SPERLING, M. V. **Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos**. Belo Horizonte: SEGRAC, 1998. 241p

VIEIRA, F. F. **Tratamento de águas contaminadas com fenóis, usando Processos Oxidativos Avançados (POA'S)**. Pró-Reitoria de Pós-Graduação e Pesquisa. Programa de Iniciação Científica da UEPB/CNPq. Campina Grande, 2012. 24p.

APÊNDICE

A tabela 4 mostra o planejamento experimental e os valores de remoção da DQO obtidos:

Tabela 4 – Dados experimentais.

Fenol (mg/L)	H ₂ O ₂ (mg/L)	Ferro (mg/L)	Tempo (min)	Percentual de remoção (%)
100	100	20	60	52,3
100	100	20	120	97,7
100	100	20	180	98,8
100	100	20	240	99
300	300	60	60	77,6
300	300	60	120	97,3
300	300	60	180	99,5
300	300	60	240	99,7
100	200	40	60	95,3
100	200	40	120	99,3
100	200	40	180	99,6
100	200	40	240	99,9
300	600	120	60	95,5
300	600	120	120	99,6
300	600	120	180	99,8
300	600	120	240	99,8
100	100	10	60	62,7
100	100	10	120	95,7
100	100	10	180	97,1
100	100	10	240	98,6
300	300	30	60	64,8
300	300	30	120	97,8
300	300	30	180	99,4
300	300	30	240	99,8
100	200	20	60	96,8
100	200	20	120	98,8
100	200	20	180	99,2
100	200	20	240	99,2
300	600	60	60	90,6
300	600	60	120	91
300	600	60	180	99,6
300	600	60	240	99,9
200	300	40	60	90,9
200	300	40	120	99,2
200	300	40	180	99,6
200	300	40	240	99,9
200	350	40	60	91,6
200	350	40	120	99,4
200	350	40	180	99,6
200	350	40	240	99,6
200	350	40	60	91,2
200	350	40	120	98,9
200	350	40	180	99,4
200	350	40	240	99,8
200	350	40	60	90,4
200	350	40	120	98,9
200	350	40	180	99,5
200	350	40	240	99,8

A tabela 5 mostra os valores obtidos pela RNA, de acordo com cada ensaio experimental:

Tabela 5 - Resultados obtidos pela RNA (de acordo com número de neurônio na camada oculta e função de transferência utilizada).

5_tansig	5_purelin	5_logsig	10_tansig	10_purelin	10_logsig	15_tansig	15_purelin	15_logsig	20_tansig	20_purelin	20_logsig
64,7	58,5	99,9	74,7	60,5	63,1	71,7	61,2	56,8	99,9	60,3	98,8
82,6	93,4	99,9	97,7	95,1	90,9	77,7	94,6	95,9	99,9	96,4	98,9
96,6	99,7	99,9	98,3	99,8	97,3	88,1	99,7	98,8	99,9	99,8	97,7
97,7	99,9	99,9	99,0	99,9	97,4	84,0	99,9	98,8	99,9	99,9	94,5
78,3	74,8	52,3	64,6	73,3	73,1	60,8	73,2	77,2	99,9	74,8	76,0
92,4	98,7	52,3	97,3	98,5	91,1	64,7	98,2	99,4	99,9	99,1	95,9
99,2	99,9	52,3	99,7	99,9	98,4	66,7	99,8	99,5	99,9	99,9	98,9
99,7	99,9	99,9	99,8	99,9	99,2	70,2	99,9	99,6	99,9	99,9	99,2
78,5	93,1	96,1	95,3	88,0	93,7	73,0	92,6	93,9	99,9	94,0	99,5
95,0	99,7	99,9	99,6	99,5	99,1	80,8	99,7	99,7	99,9	99,8	99,6
98,9	99,9	99,9	99,6	99,9	99,6	79,3	99,9	99,6	99,9	99,9	98,9
99,1	99,9	99,9	99,6	99,9	99,5	77,8	99,9	98,9	99,9	99,9	98,6
94,4	99,9	95,6	95,5	99,9	94,6	54,2	99,9	97,3	99,9	99,9	93,5
99,4	99,9	99,5	99,6	99,9	98,8	54,1	99,9	99,7	99,9	99,9	96,8
99,7	99,9	99,4	99,8	99,9	99,7	57,6	99,9	99,8	52,3	99,9	97,8
99,7	99,9	99,0	99,8	99,9	99,7	83,7	99,9	99,9	52,3	99,9	99,2
64,7	57,1	99,9	83,3	60,7	61,9	75,1	59,7	61,7	99,9	58,5	98,8
80,6	91,6	99,9	95,7	95,2	92,0	83,2	93,4	96,1	99,9	95,3	98,9
95,8	99,7	99,9	97,1	99,8	97,1	90,7	99,7	98,4	99,9	99,8	98,1
97,2	99,9	99,9	98,6	99,9	96,9	87,3	99,9	98,8	99,9	99,9	95,0
76,2	65,0	52,3	64,8	74,2	73,4	62,0	65,8	65,0	99,9	65,1	86,8
89,3	97,0	52,3	74,5	98,6	95,1	71,1	96,6	98,1	99,9	97,9	97,6
98,8	99,8	99,9	99,4	99,9	98,8	71,2	99,8	99,6	99,9	99,9	99,1
99,7	99,9	99,9	99,7	99,9	99,5	76,6	99,9	99,6	99,9	99,9	99,4
80,2	88,8	99,9	96,8	88,5	89,9	79,4	89,4	98,2	99,9	90,1	99,3
94,7	99,6	99,9	98,8	99,5	98,8	87,6	99,5	99,8	99,9	99,7	99,5
99,0	99,9	99,9	98,8	99,9	99,2	89,4	99,9	99,7	99,9	99,9	99,2
99,2	99,9	99,9	99,3	99,9	98,7	83,4	99,9	99,1	99,9	99,9	99,0
89,1	99,9	89,5	92,3	99,9	89,6	53,0	99,9	90,4	99,9	99,9	89,1
96,5	99,9	90,0	91,0	99,9	95,3	53,6	99,9	96,5	99,9	99,9	93,1
99,2	99,9	99,4	99,6	99,9	97,5	63,6	99,9	99,6	99,9	99,9	97,3
99,5	99,9	99,9	99,8	99,9	99,1	91,4	99,9	99,9	99,9	99,9	99,6
92,8	94,6	52,3	91,0	93,3	90,5	75,0	93,5	91,0	99,9	94,7	94,6
97,9	99,8	99,2	99,1	99,7	98,8	78,1	99,7	99,2	99,9	99,8	97,6
99,4	99,9	99,9	99,7	99,9	99,6	71,4	99,9	99,6	99,9	99,9	99,2
99,5	99,9	99,9	99,8	99,9	99,7	77,2	99,9	99,8	99,9	99,9	99,5
92,8	94,6	52,3	91,0	93,3	90,5	75,0	93,5	91,0	99,9	94,7	94,6
97,9	99,8	99,2	99,1	99,7	98,8	78,1	99,7	99,2	99,9	99,8	97,6
99,4	99,9	99,9	99,7	99,9	99,6	71,4	99,9	99,6	99,9	99,9	99,2
99,5	99,9	99,9	99,8	99,9	99,7	77,2	99,9	99,8	99,9	99,9	99,5
92,8	94,6	52,3	91,0	93,3	90,5	75,0	93,5	91,0	99,9	94,7	94,6
97,9	99,8	99,2	99,1	99,7	98,8	78,1	99,7	99,2	99,9	99,8	97,6
99,4	99,9	99,9	99,7	99,9	99,6	71,4	99,9	99,6	99,9	99,9	99,2
99,5	99,9	99,9	99,8	99,9	99,7	77,2	99,9	99,8	99,9	99,9	99,5
92,8	94,6	52,3	91,0	93,3	90,5	75,0	93,5	91,0	99,9	94,7	94,6
97,9	99,8	99,2	99,1	99,7	98,8	78,1	99,7	99,2	99,9	99,8	97,6
99,4	99,9	99,9	99,7	99,9	99,6	71,4	99,9	99,6	99,9	99,9	99,2
99,5	99,9	99,9	99,8	99,9	99,7	77,2	99,9	99,8	99,9	99,9	99,5
92,8	94,6	52,3	91,0	93,3	90,5	75,0	93,5	91,0	99,9	94,7	94,6
97,9	99,8	99,2	99,1	99,7	98,8	78,1	99,7	99,2	99,9	99,8	97,6
99,4	99,9	99,9	99,7	99,9	99,6	71,4	99,9	99,6	99,9	99,9	99,2
99,5	99,9	99,9	99,8	99,9	99,7	77,2	99,9	99,8	99,9	99,9	99,5
92,8	94,6	52,3	91,0	93,3	90,5	75,0	93,5	91,0	99,9	94,7	94,6
97,9	99,8	99,2	99,1	99,7	98,8	78,1	99,7	99,2	99,9	99,8	97,6
99,4	99,9	99,9	99,7	99,9	99,6	71,4	99,9	99,6	99,9	99,9	99,2
99,5	99,9	99,9	99,8	99,9	99,7	77,2	99,9	99,8	99,9	99,9	99,5

As Figuras 14, 15, 16 e 17 representam as etapas de treinamento, validação e teste da RNA no software Matlab. Como é mostrada, cada etapa possui um coeficiente de determinação, onde o gráfico intitulado de *All* corresponde à simulação de todos os pontos experimentais, após as etapas citadas acima. Nesse sentido, temos os melhores resultados apresentados nas Figuras:

Figura 14 – Regressão Linear para o treinamento, validação e teste, para 5 neurônios *purelin*.

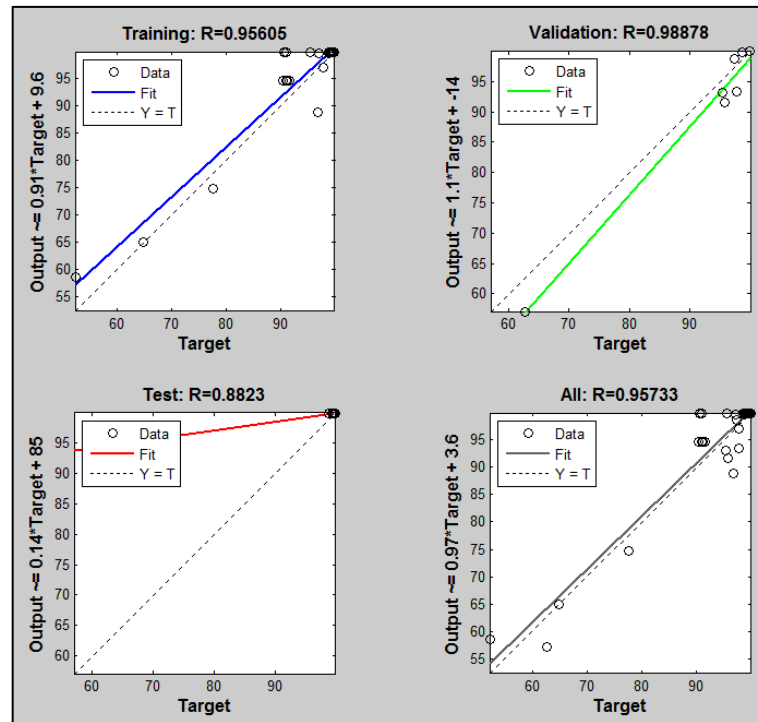


Figura 15 – Regressão Linear para o treinamento, validação e teste, para 10 neurônios *logsig*.

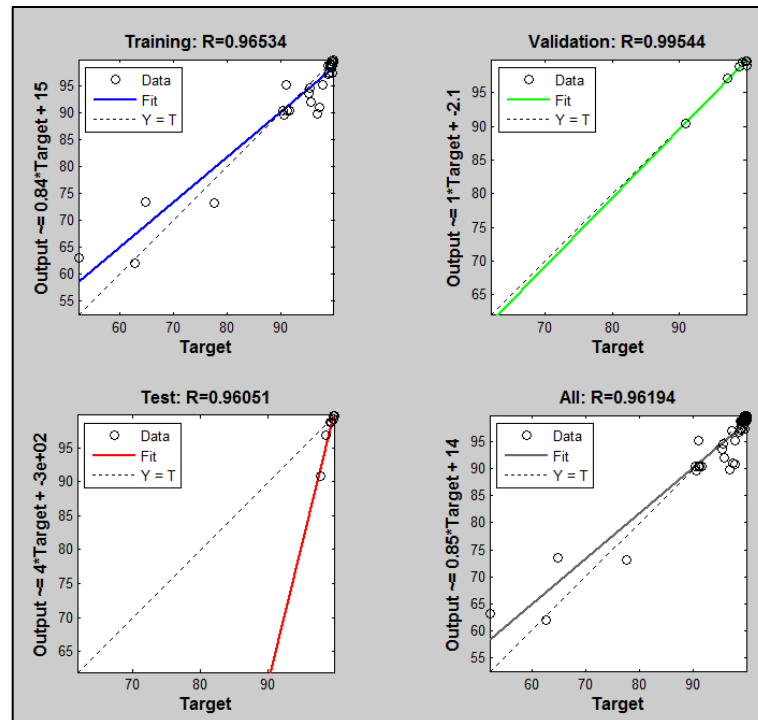


Figura 16 – Regressão Linear para o treinamento, validação e teste, para 15 neurônios *logsig*.

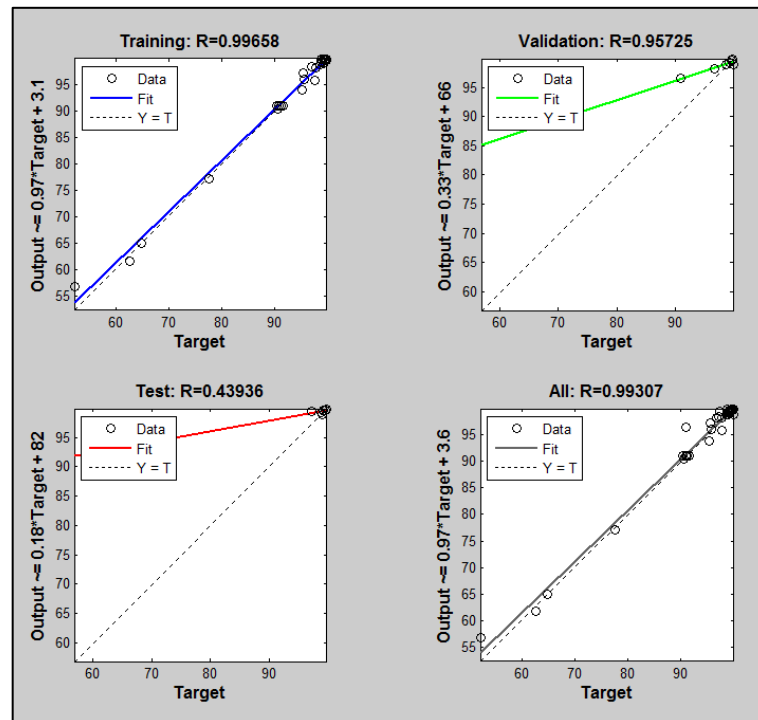


Figura 17 – Regressão Linear para o treinamento, validação e teste, para 20 neurônios *purelin*.

