

II-121 - APLICAÇÃO DAS REDES NEURAIS ARTIFICIAIS (RNA) NA MODELAGEM DO PROCESSO DE TRATAMENTO DE ÁGUAS RESIDUÁRIAS CONTAMINADAS COM FENOL

Aristóteles Santos de Lira⁽¹⁾

Graduando em Engenharia Sanitária e Ambiental - DESA/CCT/UEPB.

Hélder de Carvalho da Silva Fernandes

Engenheiro Químico (UFCG). Mestre em Engenharia Química (UFCG). Doutorando em Engenharia Química na UFCG.

Clarissa Câmara de Freitas

Engenheira Sanitarista e Ambiental pela Universidade Estadual da Paraíba (UEPB). Mestre em Engenharia Civil e Ambiental (UFCG). Doutoranda em Hidráulica e Saneamento (USP)

Fernando Fernandes Vieira

Engenheiro Químico (UFCG). Mestre em Engenharia Química (UFCG). Doutor em Engenharia Mecânica (UEPB).

Endereço⁽¹⁾: Rua Cerâmica, 246 – Santa Rosa – Campina Grande – PB - CEP: 58.416 - 480- Brasil - Tel: (83) – 9964-1769 - e-mail: aristoteles.lira@hotmail.com

RESUMO

Os efluentes de diversos processos industriais frequentemente contêm elevados teores de compostos orgânicos, entre eles os compostos fenólicos. A toxicidade destes compostos, em ambientes aquáticos, tem sido bastante estudada e está bem estabelecido que a presença destes contaminantes, em níveis de miligramas por litro (mg/L), afeta significativamente a qualidade da água. O fenol é encontrado em efluentes líquidos de diversos processos industriais como os de celulose e papel, petroquímicas, farmacêuticas entre outros. O fenol, além dos seus derivados, representa uma importante classe de poluentes aquosos, sendo considerados como poluentes prioritários pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos da América (USEPA). O fenol é tóxico para os seres humanos (dose letal 140 mg/kg), ele pode ser absorvido pela pele, por inalação e por ingestão. A maioria dos métodos tradicionais de tratamento se mostra ineficaz frente ao fenol. Por exemplo, a adsorção em carvão ativado não funciona para baixas concentrações. Diante disso os processos biológicos podem ser usados em efluentes com baixa concentração de fenol. Entretanto um 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. Uma solução para essas dificuldades seria o uso de processos físico-químicos como etapa de pré-tratamento do processo biológico. Nesse sentido, os Processos Oxidativos Avançados (POA's) se mostram como alternativa interessante, permitindo a decomposição de fenol e derivados a produtos menos tóxicos ou mais facilmente biodegradáveis. Sendo assim, o presente trabalho vem relatar a utilização de Redes Neurais Artificiais (RNA's), para prever a remoção da Demanda Química de Oxigênio (DQO) em águas residuárias contaminadas com Fenol, mediante a utilização de Processos Oxidativos Avançados (POA's).

O experimento realizado utilizou o processo foto-Fenton, onde foram estudadas as seguintes variáveis: concentração de ferro (Fe^{+2}), peróxido de oxigênio (H_2O_2), Fenol e tempo, isto, com o objetivo de obter o rendimento percentual do processo de tratamento. Analisando os resultados, verificamos que a melhor arquitetura das RNA's com uma camada oculta foi dada para cinco e vinte neurônios com as funções de ativação LOGSIG e TANSIG. E também mostrou-se a eficiência da RNA como ferramenta na modelagem de processos de tratamento de águas residuárias contaminadas com fenol.

PALAVRAS-CHAVE: Águas residuárias, Processos Oxidativos Avançados, Redes Neurais Artificiais.

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 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 (BORGES, 2009).

A utilização de POA's tem por finalidade tratar a toxidade 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 (ESPLUGAS et al., 2002).

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, consequentemente, geram radical hidroxila em solução aquosa, bem como radicais hidroperóxido (OH_2). Bem como, 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 (PACHECO, 2004).

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 a 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 em diversas configurações. (BRAGA et al., 200; HAYKIN, 1994)

MATERIAIS E MÉTODOS

Os experimentos foram realizados no Laboratório de Pesquisas em Ciências Ambientais (LAPECA) do Centro de Ciências e Tecnologia (CCT) da Universidade Estadual da Paraíba – UEPB. Para a realização dos experimentos foi necessária a aquisição dos seguintes reagentes: Sulfato de Ferroso heptahidratado ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$), peróxido de hidrogênio (H_2O_2 , 30%), Ácido Sulfúrico (H_2SO_4) e Fenol (C_6H_5OH), que foi usado como poluente modelo.

Foi feito um planejamento experimental, cujo objetivo será determinar o número de experimentos a serem realizados, para que seja possível avaliar a influência dos diversos parâmetros operacionais, sobre o desempenho do tratamento. Os fatores estudados são: Concentração de $FeSO_4 \cdot 7H_2O$; Concentração de H_2O_2 ; Tempo; pH e Taxa de Radiação Incidente

O sistema experimental possui de um reator tipo tanque operando em batelada, com capacidade de 1000 mL, uma câmara com três lâmpadas germicidas (fonte radiação ultravioleta) e um agitador magnético. A taxa de incidência de radiação sobre a mistura reacional poderá ser modificada de acordo com o número de lâmpadas acionada e será medida com um radiômetro ($\lambda = 254$ nm).

Os experimentos foram realizados usando soluções preparadas pela dissolução do fenol na água de abastecimento de Campina Grande, cuja concentração será definida pelo planejamento experimental, e o ajuste do pH será feito mediante a adição de um ácido ou base, conforme o necessário, para cada tipo de processo. As quantidades de $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ e H_2O_2 serão modificadas de acordo com o planejamento experimental. Todos os experimentos tiveram tempo de duração de quatro horas e foram retiradas alíquotas a intervalos de tempo iguais a trinta minutos regulares, as quais foram centrifugadas e/ou filtradas para que seja feita sua caracterização química. A caracterização do efluente antes e após os processos de tratamentos foi feita mediante a determinação da Demanda Química de Oxigênio (DQO).

Para o desenvolvimento do projeto da RNA, foram utilizados os recursos da tecnologia computacional para estudar os dados obtidos na pesquisa experimental. Nesse sentido, dividimos o conjunto de dados experimentais para realizar o treinamento, validação e teste da RNA.

DESCRIÇÃO DO PLANEJAMENTO

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 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	Nº de experimentos								Pc
	1	2	3	4	5	6	7	8	
Fenol (mg/L)	100	300	100	300	100	300	100	300	200
H_2O_2 (mg/L)	100	300	200	600	100	300	200	600	350
Fe^{2+} (mg/L)	20	60	40	120	10	30	20	60	40

Pc: Ponto central

A caracterização química da solução contaminada foi realizada antes e após os processos de tratamentos mediante a determinação da Demanda Química de Oxigênio, Carbono Orgânico Total e Concentração de Fenol, usando a metodologia proposta pelo *Standard Methods for Examination of Water and Wastewater*.

METODOLOGIA PARA UTILIZAÇÃO DA RNA NO 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, consequentemente 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 e vinte neurônios;
- Função de transferência: *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.

Ft	Nº de neurônios na camada oculta		
<i>logsig</i>	5	10	20
<i>logsig</i>	5	10	20
<i>tansig</i>	5	10	20

Ft: Função de transferência.

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).

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 ***nn*tool** na janela de comandos do **MATLAB**. Em seguida, surge a Figura 1:

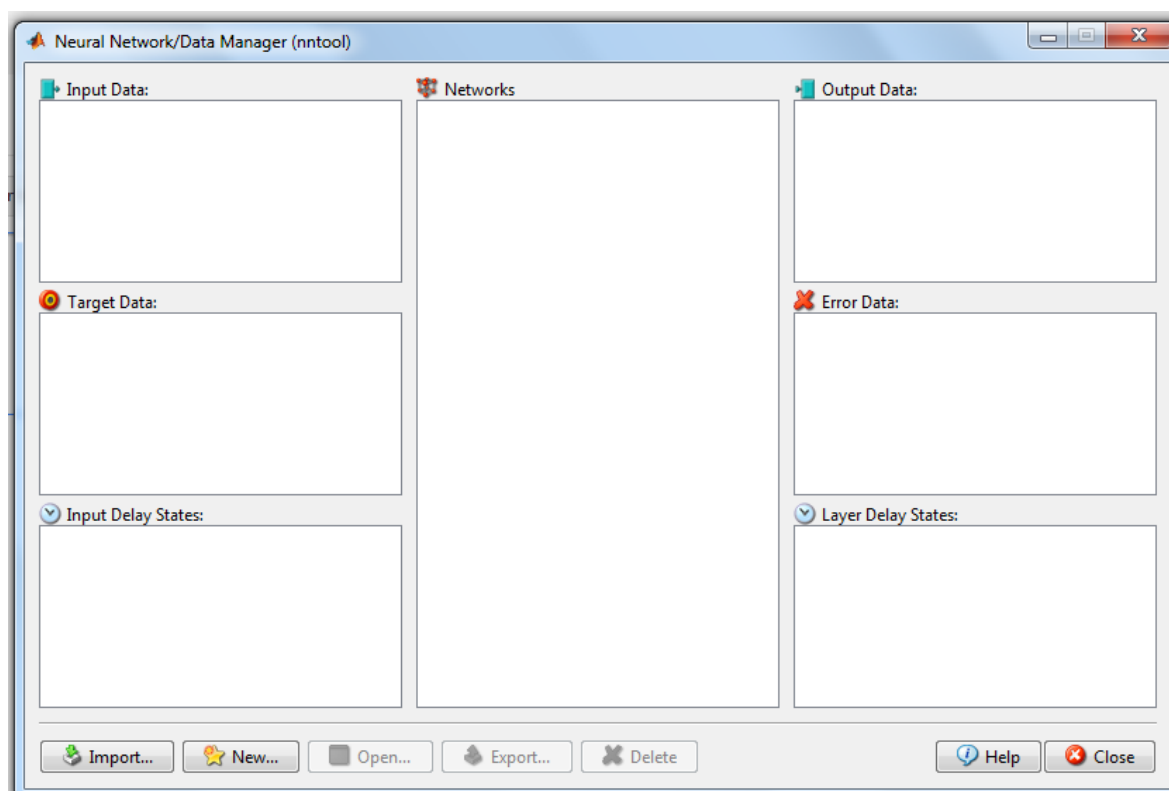


Figura 1: Interface gráfica da ferramenta NNTool do software MATLAB.

Posteriormente, a Figura 2 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. O acesso a opção de caracterização da RNA é dado ao clicar no botão **New...** que está localizado na parte inferior esquerda da figura 1.

Figura 3: Caracterização da RNA dentro da ferramenta NNTool.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados das RNA's foram gerados a partir dos dados de entrada e saída experimental, traçados no planejamento experimental. Bem como, mediante a função de transferência utilizada. Nesse sentido, foram realizadas dezoito simulações no *software* de RNA utilizando o algoritmo *backpropagation*.

Como pode ser observado na Tabela 3, utilizou-se as funções tansig e logsig respectivamente para 5, 10 e 20 neurônios na camada oculta, as simulações foram feitas em triplicata afim de evitar eventuais erros do software, assim, foi possível 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	T.V.T*
5	LOGSIG	0,99942	0,99962	0,91835	0,93901
5	LOGSIG	0,98555	0,98054	0,99751	0,93901
5	LOGSIG	0,8874	0,99997	0,99506	0,93901
5	TANSIG	0,5375	0,71969	0,94006	0,56479
5	TANSIG	0,6978	0,99568	0,88869	0,65348
5	TANSIG	0,87743	0,55432	0,97441	0,87805
10	LOGSIG	0,95268	0,98856	0,92459	0,94467
10	LOGSIG	0,98727	0,96586	0,33696	0,76168
10	LOGSIG	0,91578	0,74583	0,28474	0,84501
10	TANSIG	0,46732	0,97896	0,22135	0,39145
10	TANSIG	0,97837	0,90991	0,55909	0,97774
10	TANSIG	0,99522	0,95581	0,94346	0,9895
20	LOGSIG	0,51836	0,42481	0,78182	0,35652
20	LOGSIG	0,4033	0,082294	0,56824	0,35652
20	LOGSIG	0,71078	-0,39348	0,87792	0,52362
20	TANSIG	0,99344	0,98991	0,91385	0,98672
20	TANSIG	0,99445	0,99722	0,99896	0,9887
20	TANSIG	0,99704	0,99726	0,97547	0,9887

* T.V.T: correlação dos ajustes linear do treinamento, validação e teste.

Como podemos observar acima em relação aos valores calculados pelas RNA's e os dados obtidos experimentalmente, percebe-se que os piores ajustes linear deram-se quando a rede era caracterizada por cinco neurônios e função tansig e com vinte neurônios e função logsig.

Por outro lado, podemos ver que os melhores ajustes linear são mostrados quando a rede está caracterizada com cinco neurônios e função logsig e com vinte neurônios e função tansig. Portanto podemos perceber claramente que em relação a função logsig, o aumento do número de neurônios irá ocasionar em uma piora nos ajustes lineares, em contra partida, na função tansig percebemos que ocorre o oposto, o aumento do número de neurônios mostra melhores ajustes lineares.

Podemos observar também que, 3/5 das simulações mostram que os modelos estão com regressão linear acima 0,9, isto significa que 90% da variável dependente consegue ser explicada pelos regressores presentes no modelo.

Os melhores ajustes encontrados são com a funções tansig quando está configurada com vinte neurônios, mas levando em consideração a parcimônia do modelo avaliamos a função logsig como sendo a mais adequada para esse tipo de dado. Pois como a configuração da função logsig é de cinco neurônios, isso irá acarretar em uma menor quantidade de parâmetros a serem analisados, configurando assim um modelo mais simples que o construído com a função tansig, que estaria com vinte neurônios.

CONCLUSÕES

O uso de um modelo de RNA para descrição da oxidação fotoquímica dos efluentes mostrou promissores resultados pelo fato do modelo ser capaz de descrever o comportamento de um sistema complexo de reações numa faixa de condições adotada. A melhor arquitetura das RNA's com uma camada oculta é dada para dez e quinze neurônios com as funções de ativação logsig e purelin. Mostrou-se a eficiência da RNA como ferramenta na modelagem de processos de tratamento de esgotos industriais contaminados com fenol. Além do potencial desta ferramenta na possibilidade de modelagem do processo de uma maneira abrangente, englobando parâmetros que dificilmente poderiam ser modelados fisicamente.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. BORGES, F.J. *Integração dos processos de Eletrodíálise e de Degradação Fotoquímica para o Tratamento de Efluentes Salinos contendo Fenol*. Tese de Doutorado. São Paulo, 2009.
2. BRAGA, A.P.; CARVALHO, FERREIRA A. P. L.; LUDERMIR, T.B., *Redes Neurais Artificiais: Teoria e Aplicações*. Rio de Janeiro: LTC, 2000.
3. ESPLUGAS, S., GIMENEZ, J., CONTRERAS, S., PASCUAL, E., RODRIGUEZ, M. *Comparison of different advanced oxidative process for phenol degradation*. Water Research, v.36, p. 1034-1042, 2002.
4. HAYKIN, S. *Redes neurais: princípios e prática*. Trad. Paulo Martins Engel. 2.ed. Porto Alegre:Bookman., 1994.
5. PACHECO J. R., *Estudo de certas potencialidades de Processos Oxidativos Avançado para o tratamento de percolado de aterro sanitário*. Dissertação de mestrado, Universidade Federal do Paraná. 2004.