

# MODELAGEM NEURAL DO PROCESSO DE DESCOLORAÇÃO DE CORANTE AZO ACID ORANGE 52 POR UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

*Chagas, Marta Heloisa Reis<sup>1</sup>, Guimarães, Oswaldo Luiz Cobra<sup>2</sup>, Silva, Messias Borges<sup>3</sup>*

<sup>1</sup>Faculdade de Engenharia Química de Lorena, Departamento Básico,  
Rodovia Itajubá-Lorena, Km 74,5  
martahrc@yahoo.com.br

<sup>2</sup>Faculdade de Engenharia Química de Lorena, Departamento Básico,  
Rodovia Itajubá-Lorena, Km 74,5  
oswaldocobra@debas.faelquil.br

<sup>3</sup>Faculdade de Engenharia Química de Lorena, Departamento de Engenharia Química  
Rodovia Itajubá-Lorena, Km 74,5  
messias@dequi.faelquil.br

## RESUMO

A foto-oxidação do corante azo acid orange 52 foi conduzida na presença de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> utilizando luz UV com o objetivo da modelagem do processo de descoloração e caracterização da influência das variáveis do processo. O processo de descoloração foi modelado pela utilização de redes neurais do tipo feedforward backpropagation, em função do decréscimo de absorvância no comprimento de onda de máxima absorção do corante, processadas em ambiente MatLab. Cada amostra foi caracterizada por 5 variáveis independentes (concentração do corante, pH, volume de peróxido de hidrogênio, temperatura e tempo de operação) e uma variável dependente (absorvância). O modelo neural proporcionou, via método de Coeficientes de Partição de Garson a determinação da ordem de influência das variáveis independentes. Os resultados mostraram que a variável predominante foi o tempo de operação e, a variável de menor influência foi a temperatura do meio reacional.

**Palavras-Chave:** Modelagem Neural, Corantes Azo, Descoloração, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

**Área do Conhecimento:** III - Engenharias

## Introdução

Os mais comuns corantes presentes em águas de indústrias, em particular têxteis, são os corantes azo (60 a 70% da produção mundial) que são definidos como compostos que possuem em sua estrutura uma ou mais ligações -N=N-, conhecidas como estrutura cromófora, que possui a capacidade de propiciar cor pela absorção de energia radiante.

Corantes sintéticos são utilizados não somente na indústria têxtil, mas também em outras indústrias como gráficas, fotográficas e couros.

A presença de pequenas quantidades de corantes, abaixo de 1 ppm é claramente visível e influencia o ambiente aquático, além de ser fonte de poluição visual.

A modelagem do processo de descoloração devido à natureza complexa

dos corantes e sua dependência de muitos fatores ou variáveis, reveste o problema com um alto grau de dificuldade, caracterizando-se como um sistema de análise múltipla. Neste sentido, redes neurais apresentam-se como um método de modelagem de processos de múltiplas variáveis e vem ganhando popularidade na área da Engenharia Química [1]. Os autores [1] realçam a capacidade de reconhecimento e de reprodução das relações de causa-efeito, para sistemas de múltiplas entradas e saídas e, desta forma, pode-se mapear uma relação  $A=f(c,pH,t,V,T)$ , onde A representa a variável dependente absorvância, e c representa a concentração inicial do corante, t indica o tempo de operação, V o volume de peróxido de hidrogênio adicionado e T a temperatura do meio reacional.

Redes neurais podem ser definidas "como um conjunto de métodos

matemáticos e algoritmos computacionais especialmente projetados para simular o processamento de informações e aquisição de conhecimento do cérebro humano” [2].

Na rede feedforward os neurônios são conectados a todos os neurônios da camada posterior, com as informações provenientes de uma camada anterior sofrendo uma ponderação por um peso ( $W_{i,j}$ ) que é enviada a todos os neurônios da camada seguinte [3].

As redes com modelo de treinamento backpropagation referem-se ao modo pelo qual os pesos das conexões são ajustados, também conhecido como Regra Delta Generalizada baseada na otimização do gradiente descendente e tem sido aplicada na maioria dos trabalhos aplicados à processos químicos .

## Materiais e Métodos

Peróxido de Hidrogênio 30% em peso foi utilizado em todos os procedimentos foto-oxidativos e NaOH e  $H_2SO_4$ , ambos, em concentração 0,5 N foram utilizados para a obtenção do pH inicial do meio reacional. Água destilada foi utilizada na composição de todos os processos.

A descoloração foi avaliada em função da absorbância , medida a cada 5 minutos pela retirada de 2ml de amostra, através de espectrofotômetro Femto 600, no comprimento de onda máximo levantado que foi  $\lambda = 463$  nm. A temperatura e pH foram controlados via pHmetro pG2000 Gehaka.

O processo foto-oxidativo foi efetuado em reator plug-flow Germetec GPJ 463-1, emitindo em 254 nm, com fonte de radiação de baixa pressão de 21 W (lâmpada de vapor de mercúrio) e ao final de cada experimento o sistema para fins de lavagem, foi preenchido com solução levemente ácida e recirculado. Após descarte e recirculação com água destilada, o sistema foi desmontado e o reator preenchido com solução de ácido nítrico 10% para fins de limpeza.

A temperatura em cada experimento foi mantida constante através de banho termostático Ophtherm DC1, em  $T_i \pm 2^0 C$  ,

onde  $T_i$  é a temperatura de cada experimento, numa faixa de 22°C a 45°C.

A performance do método indicou resultados irrelevantes na redução de cor nas condições de ausência de peróxido ou ausência de radiação.

Com o objetivo de se verificar a existência de outliers desta matriz, ou pontos solitários do experimento, e afim de se verificar a homogeneidade dos dados foi calculada a “leverage” (fig 1) de cada amostra, que é uma medida de como a amostra influencia a totalidade dos dados, sendo que um valor pequeno identifica pouca influência da amostra na construção do modelo.

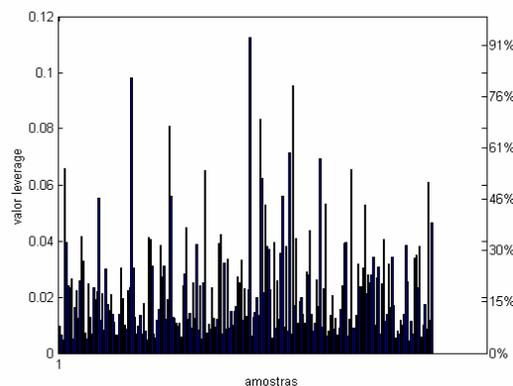


Figura 1. Distribuição de “leverage” das amostras

## Resultados

### Treinamento da Rede Neural

Na tabela 1, são apresentados os melhores resultados com a topologia de uma única camada oculta, com os respectivos coeficientes de correlação linear ( $r_i$ ). Redes neurais com uma camada oculta e com um número suficientemente grande de neurônios podem interpretar qualquer estrutura de entrada-saída e o número de neurônios na camada oculta é determinado em função da precisão requerida [3].

Tabela 1. Coeficientes de Correlação

Neurônios Camada Oculta	$r_1$	$r_2$	$r_3$

8	0.988	0.982	0.979
12	0.976	0.971	0.963
15	0.990	0.980	0.989
16	0,991	0.986	0.981
20	0.990	0.984	0.977

Todas as configurações trabalharam com a mesma taxa de aprendizagem de 0,01, sendo o treinamento realizado em 22 épocas.

As funções utilizadas no algoritmo de treinamento da rede foram as funções tansig e purelin (na linguagem MatLab) e a função atualização dos pesos da rede foi a função Levenberg-Marquardt backpropagation (trainlm na linguagem MatLab). A função de performance do erro foi a função mse, ou erro quadrático médio, e a função de aprendizagem utilizada foi a dos Gradiente descendente (learngdm).

O esquema da rede implementada pode ser visualizado na figura 2, onde apresentam-se 5 neurônios na camada de entrada relativos às 5 variáveis de entrada da rede, a camada oculta com 16 neurônios e a camada de saída com um neurônio correspondendo à variável de saída absorbância.

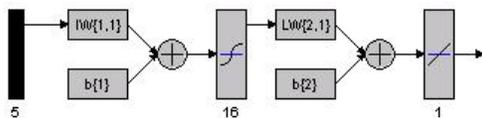


Figura 2. Esquema do Modelo Neural implementado

Em função dos resultados obtidos escolheu-se a configuração com 16 neurônios na camada oculta. Graficamente, os resultados obtidos podem ser visualizados pelas figuras de 3 a 5.

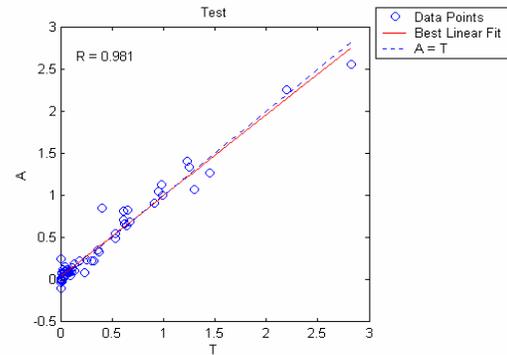


Figura 3. Regressão Linear para Conjunto de teste

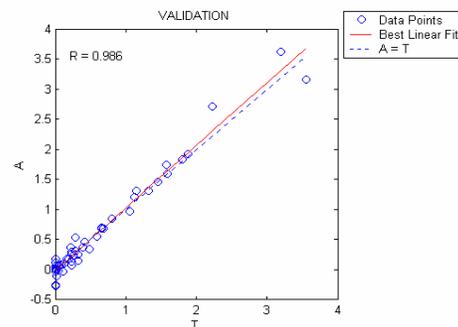


Figura 4. Regressão Linear para conjunto de validação

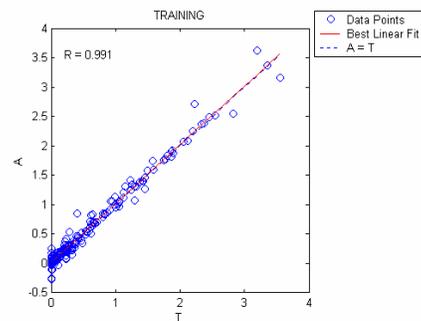


Figura 5. Regressão Linear para Conjunto de Treinamento

#### Interpretação dos pesos Neurais

O grau de influência de cada variável de entrada em relação à variável de saída do problema de modelagem pode ser obtido pela matriz dos pesos neurais Pareek e outros, 2002 utilizaram para este objetivo um algoritmo proposto por Garson [4] baseado na partição dos pesos neurais.

$$I_j = \frac{\sum_{m=1}^{N^h} \left( \frac{|w_{jm}^{ih}|}{\sum_{k=1}^{N^i} |w_{km}^{ih}|} \times |w_{mn}^{h_o}| \right)}{\sum_{k=1}^{N^i} \left\{ \sum_{m=1}^{N^h} \left( \frac{|w_{km}^{ih}|}{\sum_{k=1}^{N^i} |w_{km}^{ih}|} \right) \times |w_{mn}^{h_o}| \right\}}$$

Na relação acima,  $I_j$  é a importância relativa da  $j$ -ésima variável de entrada sobre a variável de saída,  $N^i$  e  $N^h$  são os números de neurônios de entrada e ocultos, respectivamente e,  $w$  representa os pesos neurais, e os sobrescritos  $i, h$  e  $o$  referem-se às camadas de entrada, oculta e de saída. Os subscritos  $k, m$  e  $n$  referem-se às camadas de entrada, oculta e saída respectivamente.

A implementação da fórmula de Garson produz os graus de importância relativa das variáveis de entrada:

Tabela 2. Classificação das Variáveis de Entrada

Variáveis Independentes	Importância (%)
Concentração corante (mg/l)	16,9729
pH inicial	21,4402
tempo de operação (min)	21,4886
Temperatura (°C)	19,1498
Volume Peróxido de Hidrogênio (ml)	20,9485

Como observado na tabela 2, todas as variáveis independentes tem forte influência no processo de descoloração em relação à variável observada (absorbância), sendo as que predominam levemente são o tempo de operação e o pH inicial do meio reacional.

## Conclusões

Um modelo neural para a descoloração do corante Acid Orange 52, com peróxido de hidrogênio, ativado por radiação UV foi avaliado com respeito a cinco fatores. A rede neural foi treinada com 218 amostras e utilizou uma configuração com uma camada oculta e 16 neurônios

nesta camada, apresentando coeficientes de correlação altos para conjuntos de treinamento, validação e teste ( $>0.98$ ) verificando-se a capacidade de predição da rede com alto grau de precisão. A camada de entrada constitui-se de cinco variáveis: concentração do corante, pH inicial, tempo de operação, volume de peróxido de hidrogênio 30% e temperatura.

O estudo do grau de influência das variáveis determinou que as variáveis de entrada que tem influência no processo de descoloração do corante Acid Orange 52 foram tempo de operação, pH inicial e volume de peróxido de hidrogênio utilizado.

## Referências

1. Pareek, V.K., Brungs, M.P., Adesina, A.A., Sharma, R., Artificial neural network modeling of a multiphase photodegradation system, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 149, p. 139-146, 2002;
2. Cerqueira, E. O., Andrade, J. C., Poppi, R. J., Redes Neurais e suas aplicações em calibrações multivariadas, *Química Nova*, vol. 24, 2001;
3. SILVARES, A. F. M., Modelagem matemática de reatores fotoquímicos aplicados ao tratamento de efluentes, Dissertação de Mestrado, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2001;
4. Garson, G.D., *AI Expert*, p.46, 1991;