

CINÉTICA DA BIOSSORÇÃO DA MISTURA Ni^{+2} – Cr^{+3} VIA REDES NEURAIS ARTIFICIAIS

Thamyres Tetsue Choji (Unifesp) E-mail: choji@unifesp.br
Gabriel Yoshiaki Ottaiano (Unifesp) E-mail: ottaiano@unifesp.br
Profa. Dra. Araceli Aparecida Seolatto (UFG) Email: araceliseolatto@gmail.com
Prof. Dr. Edson Antonio da Silva (Unioeste) E-mail: edsondeq@hotmail.com
Prof. Dr. Tiago Dias Martins (Unifesp) - E-mail: tdmartins@unifesp.br

Resumo: A preocupação mundial com o tratamento de efluentes contendo metais pesados oriundos das indústrias é uma realidade. A adsorção/biossorção é um dos processos mais utilizados especialmente em etapas de refino, em que as concentrações dos componentes em questão são baixas e processos convencionais não são eficientes. Entretanto, encontrar a melhor condição para tal tarefa não é simples, pois envolve a definição de um modelo cinético complexo e diversas variáveis independentes. Esse campo ainda é pouco explorado devido à dificuldade na formulação de tais modelos, especialmente para sistemas multicomponentes. Sendo assim, as Redes Neurais Artificiais podem ser uma alternativa viável. Neste trabalho, o objetivo foi obter um modelo neural que descreva a cinética de adsorção da mistura Ni^{2+} - Cr^{3+} pela alga marinha *Sargassum filipendula*, no intuito de suprir as dificuldades encontradas na formulação dos modelos fenomenológicos. Um estudo sistemático foi realizado para se determinar o número de camadas ocultas e de neurônios, tal que fossem suficientes para descrever o fenômeno em questão. As variáveis de entrada foram as concentrações dos íons nos tempos t e $t-1$. A saída da RNA era a concentração no tempo $t+1$. Os métodos Levenberg-Marquardt, Levenberg-Marquardt com Regularização bayesiana, Resilient Back-Propagation e Powell foram utilizados. A RNA que apresentou o resultado mais satisfatório possui estrutura 4-10-10-2, utilizando método de treinamento Levenberg-Marquardt com Regularização Bayesiana e funções de ativação tangente hiperbólica para as camadas intermediárias e de saída. A função objetivo encontrada foi $6,1.10^{-10}$ demonstrando o grande potencial de generalização das redes neurais artificiais e sua potencial aplicação em campos de modelagem cinética.

Palavras-chave: redes neurais artificiais, modelagem cinética, tratamento de efluentes, biossorção.

ADSORPTION KINETICS OF Ni^{+2} – Cr^{+3} MIXTURE USING ARTIFICIAL NEURAL NETWORKS

Abstract: The concern with the treatment of wastewater produced by the industry is real. Adsorption is one of the most used processes, especially in the refining steps, in which the concentrations of the components are low and conventional processes are not efficient. However, finding the best condition for this task is not simple, as it involves the definition of a complex kinetic model and several independent variables. This field is still little explored due to the difficulty to develop such models. Therefore, Artificial Neural Networks can be a viable alternative. In this work, to overcome the difficulties found in the formulation of phenomenological models, the main objective was to obtain a neural model to describe the adsorption kinetics of the Ni^{2+} - Cr^{3+} mixture by the seaweed *Sargassum filipendula*. A systematic study was carried out to determine the number of hidden layers and neurons, such that they would be sufficient to describe the phenomenon in question. The ion concentrations at times t and $t-1$ were the input variables. The RNA output was the concentration at time $t+1$. The Levenberg-Marquardt, Levenberg-Marquardt methods with Bayesian Regularization, Resilient Back-Propagation and Powell were used. The RNA that presented the most satisfactory result has the structure 4-10-10-2. It was obtained by using the Levenberg-Marquardt method with Bayesian Regularization and hyperbolic tangent activation functions for the intermediate and output layers. The objective function found was $6.1.10^{-10}$, which demonstrates the great potential of generalization of artificial neural networks and its potential application in the field of kinetic modeling.

Keywords: artificial neural network, kinetic model, wastewater treatment, biosorption.

1. Introdução

A adsorção é um processo que recebe destaque nas pesquisas que se referem ao tratamento de efluentes, justamente pela sua alta capacidade de remover resíduos de um efluente aquoso. Tal processo consiste na transferência de massa, de um meio líquido para a superfície de um sólido. Quando isso ocorre utilizando um material de origem vegetal, este processo passa a se chamar biossorção. Para que este processo aconteça diversos mecanismos, como complexação, quelação, entre outros, ocorrem simultaneamente, dificultando a modelagem cinética da curva correspondente a cada processo. Além dos mecanismos que envolvem a ligação do adsorvato a parede celular da biomassa, outros parâmetros como pH, temperatura, pressão do meio, entre outros, podem interferir na taxa de adsorção, o que confere complexidade a descrição do problema (BARROS, 2017). Por isso, saber a capacidade de adsorção de um material, e a cinética dessa remoção, é importante para se escolher o adsorvente mais adequado para realizar a purificação desejada (RUTHVEN, 1984).

A cinética de adsorção/biossorção é expressa como a taxa de remoção do soluto na fase fluida em relação ao tempo. No projeto de um sistema de tratamento de efluentes pelo processo de adsorção é importante se conhecer a cinética do sistema para que seja possível determinar o grau de remoção do poluente, o tempo para se atingir o equilíbrio, além de se prever matematicamente o comportamento do processo com base nas variáveis que interferem no sistema. Além disso, um modelo matemático é necessário para a modelagem, dimensionamento de equipamentos e para o controle do processo. Com base neste conhecimento é possível definir de que maneira o processo se torna mais eficiente.

A descrição da cinética da adsorção binária é muito mais complexa do que se comparado à adsorção monocomponente. Justamente devido à complexidade, ela não é tão explorada pelos grupos de pesquisa ao redor do mundo. Poucos são os trabalhos encontrados na literatura. Wang *et al.* (2001) modelaram a cinética de adsorção de hidrocarbonetos usando cinco modelos diferentes. Nesse trabalho, os autores ajustaram os parâmetros dos modelos utilizando dados de adsorção monocomponente e, em seguida, utilizaram as equações na tentativa de prever o comportamento cinético de misturas binárias. Os resultados obtidos mostraram que os modelos são capazes de prever a tendência das curvas nos sistemas binários, mas apresentaram erros de até 13 %.

Zhang *et al.* (2014) estudaram a adsorção competitiva de tungstênio e molibdênio em uma resina macroporosa e observaram que o molibdênio apresentou uma rápida remoção inicialmente, mas que ao longo do tempo, alguns átomos eram dessorvidos e substituídos por tungstênio. Já, o comportamento da remoção do tungstênio era semelhante ao do caso monocomponente. Para modelar essas curvas, os autores aplicaram a equação de pseudo-segunda ordem diretamente para o tungstênio. No entanto, para o molibdênio, dividiram o processo em duas etapas: adsorção e dessorção, e ajustaram com sucesso a equação de pseudo-segunda ordem para cada uma dessas etapas. Apesar dos bons resultados, futuras aplicações com essa estratégia dependem do conhecimento do valor de tempo em que a adsorção de molibdênio é máxima - a partir do qual a equação da etapa da dessorção passa a ser válida - o que usualmente não se conhece *a priori*. Assim, o ideal é que o modelo cinético seja ajustado aos dados experimentais da remoção binária.

Uma alternativa à modelagem fenomenológica são as Redes Neurais Artificiais (RNAs), utilizando um método de aprendizado supervisionado, em que os dados experimentais de entrada e saída são fornecidos a rede e utilizados para ajustar os pesos sinápticos adaptados a esses valores, gerando valores de saída associados a esse aprendizado. A

utilização das RNAs possui grande capacidade de generalização para modelagem não-linear.

Diversos estudos aplicam RNAs na modelagem cinética da adsorção. No estudo de Carvalho *et al.* (2019), as RNAs se mostraram satisfatórias quando utilizadas para modelar as curvas de ruptura de ciclos sucessivos de adsorção de níquel na alga *Sargassum filipendula*. As variáveis de entrada utilizadas foram as concentrações de níquel nos tempos $t-2$, $t-1$ e t , sendo a concentração de níquel no tempo $t+1$ a variável de saída.

Outra aplicação das redes neurais artificiais é para estimar o comportamento de determinado processo em diferentes condições experimentais. O trabalho realizado por Tanzifi *et al.* (2017) utilizou RNAs para modelar a remoção do corante metil laranja (eficiência de remoção) utilizando um nano adsorvente de polianilina. Como entrada, utilizaram pH, temperatura, tempo de adsorção, quantidade de adsorvente na solução e concentração inicial de corante. O estudo mostrou que a estrutura de rede 5-8-1 foi a que melhor representou o processo.

Um estudo recente utilizou as RNA's e incorporou os modelos analíticos de adsorção (modelo híbrido) a fim de melhorar o desempenho dos modelos cinéticos para um processo de adsorção de arsênio à biomassa *Opuntia ficus indica* (RODRIGUEZ-ROMERO *et al.*, 2020). As RNAs foram utilizadas no trabalho para estimar os parâmetros das equações cinéticas a partir dos dados experimentais alimentados na rede combinando com os modelos analíticos. Os resultados da hibridização neste estudo demonstraram-se bastante satisfatórios se comparados aos modelos tradicionais. Em todos os casos, o coeficiente de correlação dos modelos gerados foram mais próximos de 1 e tanto a função objetivo quanto o erro médio são menores que se comparados aos valores obtidos por métodos tradicionais, demonstrando ser uma boa alternativa para modelagem do processo de adsorção.

Apoiado a esses estudos percebe-se que há poucos trabalhos que explorem o potencial das redes neurais como alternativa aos modelos analíticos, aplicadas a adsorção binária (MORENO-PEREZ *et al.*, 2018; FERREIRA *et al.*, 2020). Baseado no que foi exposto, o objetivo deste trabalho foi a obtenção de uma RNA capaz de modelar o perfil cinético de adsorção, pela alga *Sargassum filipendula*, da mistura binária de Ni^{2+} e Cr^{3+} a partir de dados experimentais. A escolha dessa mistura se deu devido à importância que os metais pesados tem tido com relação ao tratamento de efluentes, sendo empregados em diversas indústrias.

As seções seguintes serão apresentadas da seguinte forma: a seção 2 apresenta os conceitos básicos das RNAs. A seção 3 apresentará os métodos envolvidos na obtenção das RNAs e a seção 4, os resultados obtidos. Por fim, nas seções 5 e 6 serão apresentadas as principais conclusões e as referências utilizadas.

2. Redes neurais artificiais

Propostas em 1940, as RNAs foram resultado da parceria entre um médico e um matemático que tinham como objetivo criar uma representação do cérebro humano, que fosse capaz de realizar procedimentos matemáticos sem que fosse necessário o conhecimento prévio do processo em questão. Para que isso fosse possível, eles criaram uma rede unidirecional de processamento simples que podem calcular expressões matemáticas não lineares e associar pesos sinápticos a elas, ou seja, que seja capaz de ponderar os resultados obtidos (BRAGA *et al.*, 2007).

Isso garante que as RNAs tenham capacidade de aprender através de exemplos e, posteriormente generalizar sobre as informações aprendidas. Assim, espera-se que o desempenho de uma modelagem usando as RNAs seja mais (ou tão) eficiente se comparado ao uso de métodos convencionais.

A unidade mínima de qualquer RNA é o neurônio artificial. Ele é interligado a outros neurônios e cria-se uma complexa rede que se assemelha ao cérebro biológico. Os n terminais de entrada representam os dendritos, as camadas intermediárias são como o corpo celular e para concluir, o terminal de saída é o axônio, assim como o ilustrado na Figura 1. O grau de complexidade do problema é o que determina o tamanho da rede e a partir disso, pode-se prever a maneira como a informação é transmitida.

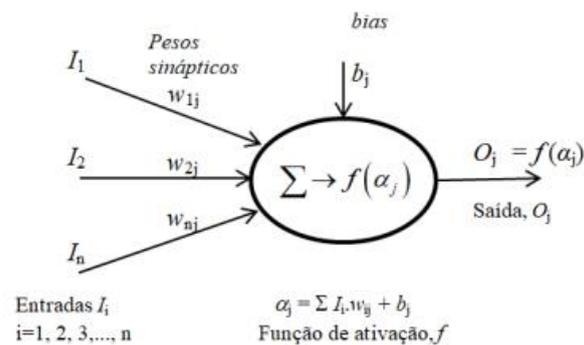


Figura 1: Estrutura de um neurônio artificial. FONTE: Martins (2018)

Para que a informação seja processada no neurônio, são associados pesos sinápticos às variáveis de entrada I_i (w_{ij}), que definem a importância de cada variável na entrada do neurônio. Além disso, cada neurônio é dotado de outro parâmetro chamado bias (b_j), que interfere no sistema, mas não pode ser controlado.

Em seguida, é calculado o coeficiente de ativação (α_j - soma das variáveis de entrada ponderadas pelos pesos sinápticos), e a esse coeficiente se aplica, por fim, a função de ativação do neurônio, gerando a saída (O_j). As funções de ativação podem ser representadas por funções contínuas, tais como: tangente hiperbólica, linear ou sigmoideal.

$$\alpha_j = \sum_{i=1}^Z I_i w_{ij} + b_j \quad (1)$$

Para que uma RNA possa ser utilizada fornecendo seu máximo rendimento, é necessário que seja realizada uma etapa de aprendizado, que constitui o processo de ajustes dos parâmetros. Esse processo faz com que a RNA acumule conhecimento. Posteriormente, o modelo ajustado precisa ser validado para que se saiba a capacidade da rede neural de prever valores não fornecidos previamente (BRAGA *et al.*, 2007).

3. Métodos

Neste trabalho, foram obtidas diversas RNAs para se definir qual a melhor configuração para a modelagem da cinética da adsorção da mistura binária Ni^{2+} - Cr^{3+} pela alga *Sargassum filipendula*.

3.1 Obtenção de dados experimentais

Os dados experimentais empregados neste trabalho foram obtidos de Seolatto *et al* (2014). Naquele trabalho, os autores realizaram a biossorção da mistura Ni^{2+} - Cr^{3+} pela alga

Sargassum filipendula. Foram considerados dados de três experimentos, sendo o primeiro com concentrações iniciais de 50mg/L níquel, 150mg/L de cromo, o segundo 150mg/L níquel, 50mg/L de cromo e o terceiro 100mg/L níquel, 100mg/L de cromo. Outros parâmetros como quantidade de massa seca, pH inicial e agitação foram mantidos constantes.

3.2 Pré-processamento dos dados experimentais

Os dados experimentais foram pré-processados visando-se obter um conjunto mais adequado para o treinamento das RNAs. Além disso, no trabalho de Seolatto *et al.* (2014), os dados experimentais não foram coletados em um intervalo de tempo constante, o que é uma exigência no treinamento de RNAs. Para isso, utilizou-se o software TableCurve 2D para geração de 200 pontos entre 0 e 72 horas, que resultou dados espaçados em um intervalo de aproximadamente 22 minutos. Os dados obtidos deste ajuste foram utilizados para o treinamento das RNAs. Essa é uma prática comum no estudo e obtenção de RNAs para modelagem cinética (BECKER *et al.*, 2002; SILVA e FILETI, 2016; CARVALHO *et al.*, 2019) e tem apresentado resultados bastante confiáveis.

3.3 Variáveis de entrada e saída das RNAs

Para se modelar a curva cinética da bioadsorção binária, foram usadas como as variáveis de entrada: as concentrações de Ni^{2+} e Cr^{3+} , na fase líquida, no tempo t e $t-1$. Como variáveis de saída, foram calculadas as concentrações de Ni^{2+} e Cr^{3+} , na fase líquida, no tempo $t+1$, assim como ilustra a Figura 2. Dessa forma, todas as estruturas treinadas contém 4 variáveis de entrada e 2 variáveis de saída. Essa estratégia possui a vantagem de ser independente do tempo de processo, pois a informação que se deseja que a rede neural aprenda é taxa de adsorção.

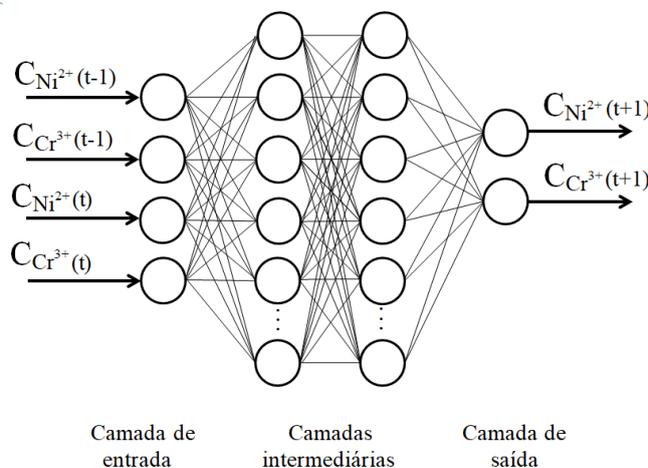


Figura 2: Estrutura geral da Rede Neural Artificial utilizada neste trabalho

3.4 Treinamento das RNAs

Neste trabalho, diversas estruturas de RNAs foram treinadas considerando-se todos os dados experimentais. Os algoritmos de treinamento utilizados foram: Powell (POWELL *et al.* (1964), BEALE (1972) – traincgb), Resilient Backpropagation (BRAUN e RIEDMILLER (1992) – trainrp), Levenberg-Marquart (MARQUARDT (1963) – trainlm), Gradiente descendente (BRAGA *et al.* (1997) – traingd) e Levenberg-Marquart com Regularização Bayesiana (FORESEE e MARTIN (1997) – trainbr), combinados com as funções de transferência do tipo linear (purelin), tangente sigmoide (tansig) e logaritmo sigmoide (logsig) para cada camada. Para a procura da melhor RNA, foram testadas as

mesmas estruturas de RNAs para cada algoritmo de treinamento. Do total de dados, 70% foram utilizados para o treinamento, 15% para o teste e 15% para a validação da RNA. Foram testadas estruturas de RNAs com uma e duas camadas, variando-se o número de neurônios entre 5 e 30 baseado na experiência do grupo liderado pelo Prof. Dr. Tiago Dias Martins, da Universidade Federal de São Paulo.

Os dados de entrada e saída da rede foram normalizados entre -1 e 1 por meio da Equação (2):

$$x_{norm} = \frac{2(x - x_{min})}{x_{max} - x_{min}} - 1 \quad (2)$$

Em que x_{norm} é o valor normalizado, x o valor de concentração a ser normalizado, x_{min} e x_{max} correspondem aos valores mínimo e máximo das concentrações, respectivamente, no conjunto de dados.

Durante o treinamento há análise da função objetivo, que foi a média da diferença quadrática entre o valor experimental e o valor calculado pela rede neural (MSE), dada pela Equação (3):

$$MSE = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^2 \sum_{j=1}^n (h_{i,j,exp} - h_{i,j-RNA})^2 \quad (3)$$

em que h é a concentração de cada metal i no tempo $t+1$, n é o número total de observações e os subscritors exp e RNA se referem aos valores experimentais e os gerados pela rede neural, respectivamente.

As funções objetivo são utilizadas para avaliar o desempenho alcançado pela rede. Em teoria, quanto mais próximas de zero, mais eficiente é a RNA. No entanto, isso pode levar ao problema do sobreajuste, em que a rede se “vicia” nos dados apresentados na etapa de treinamento. Assim, para se averiguar a eficiência das RNAs em uma situação de aplicação real, depois de treinadas, as RNAs foram submetidas a uma etapa de simulação.

Na simulação, foram usados apenas dois pontos iniciais da curva cinética, nos tempos 0 e 22 minutos. Com isso, é possível se obter o perfil da cinética para todo experimento de tempo de 72 horas, retroalimentado a resposta da RNA como entrada para o cálculo dos pontos seguintes. Esse método se assemelha com o que se espera do modelo em uma aplicação prática, na indústria. Apesar de que nessa etapa, as curvas utilizadas serem as mesmas que foram apresentadas no treinamento, mesmo uma RNA com bom desempenho na etapa de treinamento pode não ser capaz de simular adequadamente o perfil cinético a partir da condição inicial do processo. Por fim, o critério de escolha para melhor RNA foi o maior valor do coeficiente de correlação de Pearson (r^2) obtido na etapa de simulação.

4. Resultados e Discussão

As RNAs desenvolvidas no presente trabalho possuem 4 neurônios na camada de entrada, os quais representam as concentrações de Ni^{2+} e Cr^{3+} nos tempos t e $t-1$. O conjunto de dados utilizado para treinar, testar, validar e simular as redes foram 594 pontos gerados a partir de três experimentos apresentados em Seolatto *et al.* (2014). A saída da rede em questão possuía 2 neurônios que indicam as concentrações dos metais Ni^{2+} e Cr^{3+} no tempo $t+1$.

As estruturas foram testadas utilizando-se o software MATLAB R2016b[®]. Na Tabela 1 são apresentadas as estruturas que geraram melhores resultados dentre as 600 estruturas de redes treinadas. Os valores obtidos para função objetivo (F_{OBJ}) das etapas de treino, validação e teste, além dos valores de coeficiente de Pearson (r^2) para cada um dos compostos analisados estão dispostos nessa Tabela.

Tabela 1: Desempenho das melhores redes treinadas

Estrutura	Método de treino	Funções de ativação	MSE Treino	MSE Validação	MSE Teste	r^2 Simul - Cr	r^2 Simul- Ni
4-5-5-2	trainrp	tansig-tansig-tansig	0,75	0,28	0,42	0,9999	0,7552
4-10-10-2	trainrp	tansig-tansig-logsig	304,32	284,26	242,38	0,8894	0,8898
4-10-10-2	trainrp	tansig-tansig-purelin	2,06	1,68	0,73	0,9995	0,9989
4-10-10-2	trainrp	tansig-tansig-tansig	0,20	0,01	0,02	1,0	0,7400
4-10-10-2	trainrp	tansig-tansig-tansig	1,38	2,77	0,90	0,9994	0,9991
4-15-10-2	trainrp	tansig-tansig-tansig	0,50	0,01	0,05	1,0	0,9983
4-15-15-2	trainrp	tansig-tansig-tansig	0,01	0,01	0,01	1,0	0,9992
4-20-10-2	trainrp	tansig-tansig-tansig	0,29	0,09	0,22	0,9999	0,9536
4-30-30-2	trainrp	tansig-tansig-tansig	0,02	0,03	0,03	1,0	0,7399
4-5-5-2	trainlm	tansig-tansig-tansig	8,23E-05	5,78E-04	2,83	0,9991	0,6748
4-10-10-2	trainlm	tansig-tansig-logsig	697,11	680,88	664,40	0,9104	0,9150
4-10-10-2	trainlm	tansig-tansig-purelin	0,02	1,74E-09	1,79E-09	1,0	1,0
4-10-10-2	trainlm	tansig-tansig-tansig	2,15E-07	26,52	2,16E-06	1,0	0,9988
4-15-10-2	trainlm	tansig-tansig-tansig	0,09	4,35E-04	0,13	1,0	0,9890
4-15-15-2	trainlm	tansig-tansig-tansig	433,34	502,11	433,24	0,8853	0,6762
4-20-10-2	trainlm	tansig-tansig-tansig	1396,80	1719,60	1500,50	0,7821	0,6524
4-30-30-2	trainlm	tansig-tansig-tansig	546,18	534,26	451,83	0,9521	0,9388
4-10-10-2	traingd	tansig-tansig-logsig	1024,30	1035,45	1127,04	0,8051	0,7677
4-10-10-2	traingd	tansig-tansig-purelin	5658,94	5737,07	5858,81	0,7497	0,7546
4-10-10-2	traingd	tansig-tansig-tansig	413,87	330,78	432,09	0,9279	0,9401
4-5-5-2	traincgb	tansig-tansig-tansig	1,57	1,58	1,02	0,9993	0,9991
4-10-10-2	traincgb	tansig-tansig-logsig	967,70	1013,91	1027,36	0,8233	0,7911
4-10-10-2	traincgb	tansig-tansig-purelin	0,29	0,01	0,01	1,0	0,9999
4-10-10-2	traincgb	tansig-tansig-tansig	0,04	0,05	0,04	1,0	1,0
4-15-10-2	traincgb	tansig-tansig-tansig	0,40	0,65	0,17	0,9999	0,9997
4-15-15-2	traincgb	tansig-tansig-tansig	0,37	0,08	0,07	1,0	0,9998
4-20-10-2	traincgb	tansig-tansig-tansig	0,19	0,14	3,29	0,9980	0,9996
4-30-10-2	traincgb	tansig-tansig-tansig	0,34	0,16	0,70	0,9996	0,9998
4-30-30-2	traincgb	tansig-tansig-tansig	1,31	0,28	0,14	0,9999	0,9994
4-10-10-2	trainbr	tansig-tansig-logsig	694,78	685,27	676,46	0,9095	0,9150
4-10-10-2	trainbr	tansig-tansig-purelin	7,67E-05	1,39E-09	1,93E-09	1,0	1,0
4-10-10-2	trainbr	tansig-tansig-tansig	1,19E-07	7,61E-07	6,09E-10	1,0	1,0
4-15-10-2	trainbr	tansig-tansig-tansig	9,21E-05	9,46E-05	5,19E-05	1,0	1,0
4-15-15-2	trainbr	tansig-tansig-tansig	0,02	3,38E-06	1,61E-06	1,0	1,0
4-30-30-2	trainbr	tansig-tansig-tansig	1,80E-03	2,23E-05	1,68E-05	1,0	0,9947

Pode-se notar que os melhores resultados foram obtidos com RNAs que possuem 2 camadas intermediárias. Além disso, nota-se que as RNAs com 10 neurônios em cada

camada aparecem repetidas vezes, evidenciando que essa estrutura era uma possível candidata a melhor RNA. Ademais, nota-se também que a combinação ‘tansig-tansig-tansig’ aparece repetidas vezes dentre os melhores resultados, de modo a antecipar que essa combinação de funções de ativação para as camadas intermediária e saída seja adequada para descrever os dados da adsorção binária.

Do ponto de vista do algoritmo de otimização, as RNAs que obtiveram o pior desempenho foi as que utilizaram método *traincgb* por apresentarem a maiores valores de erro. Para este caso, o MSE foi diminuindo conforme se utilizou um maior número de neurônios na camada intermediária, mas não de forma tão significativa quanto para os outros métodos de treinamento. Já os métodos *trainrp* e *trainlm* apresentaram resultados intermediários, para o caso do *trainrp* percebe-se que quando se aumenta os neurônios da camada intermediária há diminuição do MSE. Enquanto isso, com o método *trainlm*, aumentar o número de neurônios das camadas intermediárias não levou a uma melhora considerável nos valores de MSE. Neste caso utilizar a função de ativação *purelin* na camada de saída resultou em uma estratégia mais efetiva para diminuir o MSE. Porém, ainda assim nenhum dos métodos anteriores resultou no mais efetivo.

Os resultados mais satisfatórios do conjunto de redes testadas foram as que utilizaram para treinamento o método de *trainbr*, devido aos erros obtidos serem representativamente menores em relação às demais redes, corroborando com a hipótese de que este método otimização é de grande utilidade para descrição do modelo cinético binário na adsorção.

A utilização de diferentes algoritmos de treinamento é útil para analisar qual dos métodos ajusta os pesos de maneira que melhor descreve o perfil cinético a partir dos valores experimentais. Já o objetivo de utilizar diferentes funções de transferência é conferir não linearidade ao modelo desenvolvido e analisar a sua influência no modelo. A combinação entre algoritmos de treinamentos e funções de transferência nos permite analisar qual delas possui desempenho mais satisfatório ao descrever o problema de adsorção em questão.

Analisando-se os valores do MSE e das correlações de Pearson, a estrutura definida como a que melhor descreve os dados experimentais é estrutura 4-10-10-2 – *trainbr* – *tansig-tansig-tansig*. Essa RNA atingiu valores de MSE bastante baixos e r^2 iguais a 1. Com essa estrutura, foi possível gerar os gráficos de perfil cinético para cada um dos três experimentos considerados, mostrado nas Figuras 3, 4 e 5.

Nas Figuras 3, 4 e 5 é possível observar a partir dos perfis cinéticos que a RNA foi capaz de prever com precisão os valores da concentração em função do tempo. Evidenciando o potencial dessa ferramenta para aplicações práticas. Vale ressaltar, ainda, que a RNA foi capaz de prever, com sucesso, o comportamento de diferentes curvas de adsorção a partir de apenas dois pontos iniciais. O restante do gráfico foi gerado retroalimentando-se a saída da RNA como uma entrada. Esse é um caso que mostra que, se a RNA não tiver bem treinada o erro cumulativo pode gerar um resultado fora do esperado.

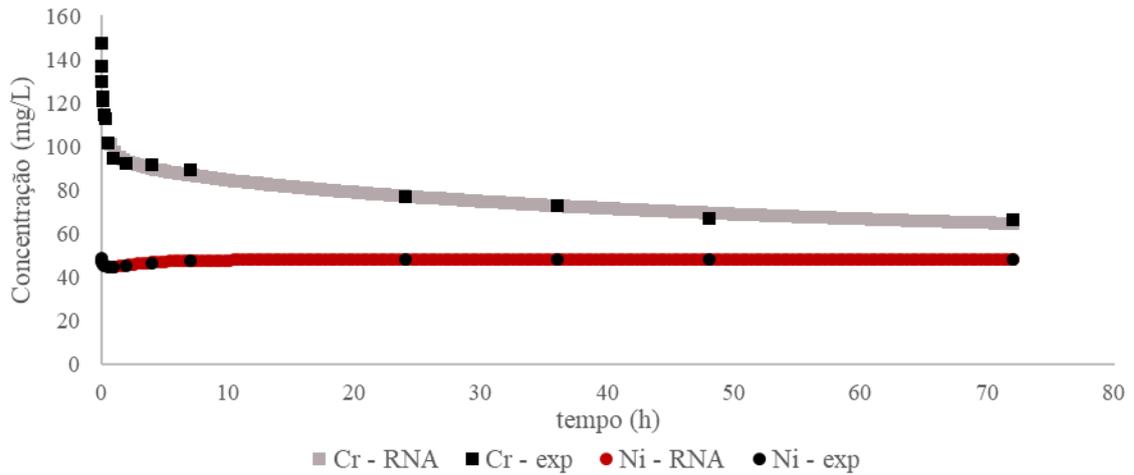


Figura 3: Perfil cinético de adsorção para mistura 150mg/L de Cr^{3+} - 50mg/L de Ni^{2+} utilizando estrutura 4-10-10-2 – trainbr – tansig-tansig-tansig

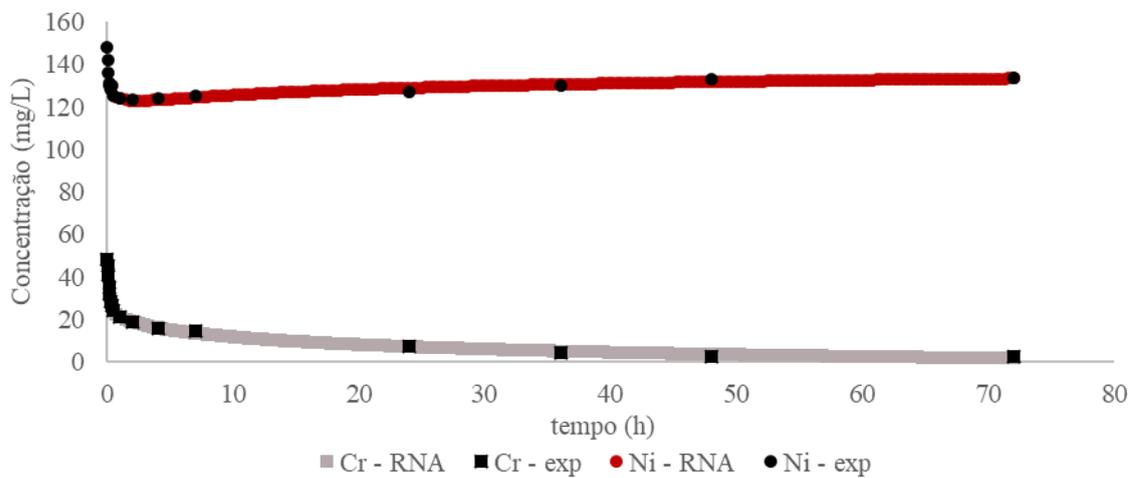


Figura 4: Perfil cinético de adsorção para mistura 50mg/L de Cr^{3+} - 150mg/L de Ni^{2+} utilizando estrutura 4-10-10-2 – trainbr – tansig-tansig-tansig

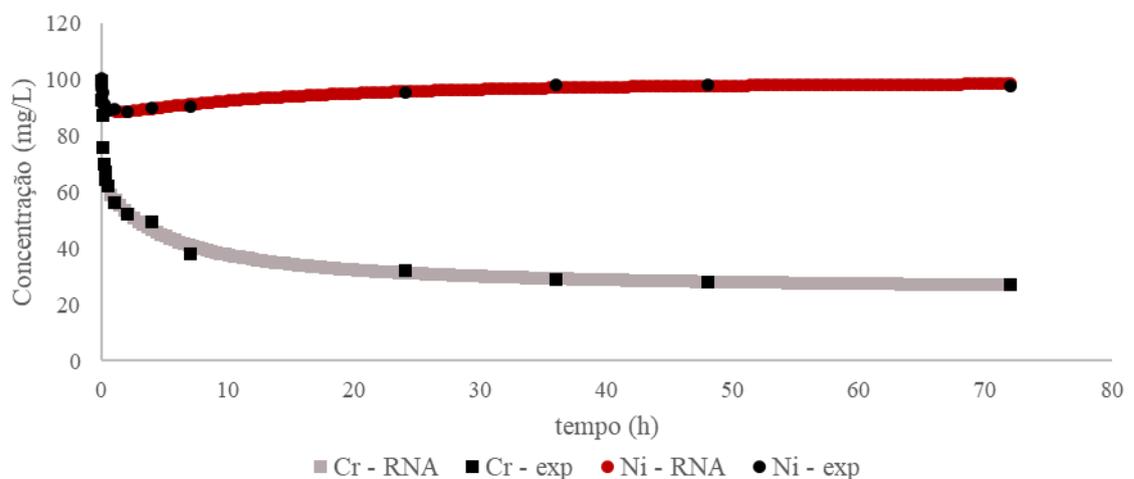


Figura 5: Perfil cinético de adsorção para mistura 100mg/L de Cr^{3+} - 100mg/L de Ni^{2+} utilizando estrutura 4-10-10-2 – trainbr – tansig-tansig-tansig

Em resumo, neste trabalho foi obtida uma RNA que fosse capaz de descrever o perfil cinético da adsorção binária dos metais Cr^{3+} e Ni^{2+} . Os resultados mostraram que é

importante avaliar diferentes combinações entre funções de ativação e algoritmos de otimização para encontrar o melhor resultado. Além disso, também se observou que o comportamento da RNA na etapa de simulação foi crucial para a determinação da melhor estrutura. Por fim, esse trabalho mostrou que as RNAs são uma alternativa bastante interessante na modelagem matemática da cinética de adsorção binária. Trabalhos futuros consistirão na avaliação desta metodologia na modelagem de colunas de adsorção, e para outros sistemas, inclusive aqueles contendo três ou mais componentes.

5. Conclusões

Existem poucos trabalhos que relacionem a modelagem cinética com dados experimentais com a adsorção na parede de uma célula vegetal, assim as redes neurais são uma alternativa bastante viável ao estudo deste sistema. O presente trabalho pode concluir que a utilização de redes neurais artificiais para descrever um fenômeno cinético sobre um processo de adsorção binário é satisfatória, e aportam evidências sobre o grande potencial das RNAs para descrição de problemas fenomenológicos complexos e ainda pouco conhecidos.

Neste trabalho foram obtidas RNAs com desempenho satisfatório para modelagem cinética da adsorção de Cr^{3+} e Ni^{2+} . A rede com estrutura 4-10-10-2 com algoritmo de treinamento Levenberg-Marquardt com Regularização Bayesiana e funções de transferência tangente hiperbólica em todas as camadas. Utilizando-se, como entrada, os valores de concentração experimentais nos tempos t e $t-1$, foi possível calcular os valores de concentração em $t+1$, com alta precisão, utilizando-se apenas os dois primeiros valores da curva de concentração. Essa estrutura foi a que obteve melhor desempenho, apresentando baixos valores de função objetivo e coeficiente de correlação de Pearson igual a 1,0.

Referências

- BARROS, D. C. .; CARVALHO, G. & RIBEIRO, M. A.** *Processo de bioadsorção para remoção de metais pesados por meio de resíduos agroindustriais: uma revisão.* Revista Biotecnologia & ciência, [s. l.], v. 6, p. 1–15, 2017. <https://www.revista.ueg.br/index.php/biociencia/article/view/6161>
- BEALE E.M.L.** *A derivative of conjugate gradients.* In *Numerical Methods for Nonlinear Optimization.* Londres: Academic Press, 1972.
- BECKER T.; ENDERS T. & DELGADO A.** *Dynamic neural networks as a tool for the online optimization of industrial fermentation.* Bioprocess and Biosystems Engineering, 24, 347-354, 2002. <https://link.springer.com/article/10.1007/s004490100242>
- BRAGA, A. de P.; LUDERMIR, T. B.; & CARVALHO, A. C. P. de L. F.** *Redes neurais artificiais: teoria e aplicações.* Rio de Janeiro: Editora LTC, 2007.
- BRAUN, M. & RIEDMILLER H.** *RPROP - A Fast Adaptive Learning Algorithm.* Institut fur Logik, Komplexitat und Deduktionssysteme, Universitat Karlsruhe, Kaiser- strasse 12, 7500 Karlsruhe, FRG, n. 2, p. 1–8, 1992. <http://citeseerx.ist.psu.edu/viewdoc/summary?doi=10.1.1.52.4576>
- CARVALHO, L. P.; SEOLATTO, A. A.; SILVA, E. A. & MARTINS, T. D.** *Kinetic modeling of Ni^{2+} adsorption cycles in fixed bed column using artificial neural networks.* In: I Congresso Brasileiro em Engenharia de Sistemas em Processos - PSE 2019, 2019, Rio de Janeiro. Anais do I Congresso Brasileiro em Engenharia de Sistemas em Processos - PSE 2019, 2019.
- FERREIRA, P. H. N.; SEOLATTO, A. A.; COSSICH, E. S.; TAVARES, C. R. G.; SILVA, E. A. & MARTINS, T. D.** *Neural network modeling of successive Ni^{2+} - Zn^{2+} adsorption cycles by *Sargassum filipendula* in fixed bed column.* In: 13º Encontro Brasileiro Sobre Adsorção - EBA 13 2020, 2020, Fortaleza. Anais do 13º Encontro Brasileiro Sobre Adsorção - EBA 13 2020, 2020.

FORESEE, D. F. & HAGAN, M. T. *Gauss-Newton approximation to bayesian learning*. IEEE International Conference on Neural Networks - Conference Proceedings, v. 3, p. 1930–1935, 1997.

MARTINS, T. D. *Predição da recorrência de tromboembolismo venoso via redes neurais artificiais*. Tese doutoral Universidade Estadual de Campinas, v. 14, n. 3, p. 37–45, 2018. <https://doi.org/10.1109/ICNN.1997.614194>

MARQUARDT, D. W. *An algorithm for least-squares estimation of nonlinear parameters*. J. Soc. Indust. Appl. Math. [s. l.], v. 151, n. 51, p. 2816–2819, 1963. <https://www.jstor.org/stable/2098941>

MORENO-PÉREZ, J.; BONILLA-PETRICIOLET A.; MENDOZA-CASTILLO D.I.; REYNEL-ÁVILA H.E.; VERDE-GÓMEZ Y. & TREJO-VALENCIA R. *Artificial neural network-based surrogate modeling of multi-component dynamic adsorption of heavy metals with a biochar*. Journal of Environmental Chemical Engineering, v. 6, n. 4, p. 5389–5400, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.08.038>

POWELL, J. *An efficient method for finding the minimum of a function of several variables without calculating derivatives*. The Computer Journal, v. 7, p. 155–162, 1964.

RODRÍGUEZ-ROMERO, J. A.; MENDONZA-CASTILLO D. I.; REYNEL-ÁVILA H. E.; DE HARO-DEL RIO D. A.; GONZÁLEZ RODRÍGUEZ L. M.; BONILLA-PETRICIONALET A.; DURAN-VALLE C.J. & CAMACHO-AGUILAR K.I. *Preparation of a new adsorbent for the removal of arsenic and its simulation with artificial neural network-based adsorption models*. Journal of Environmental Chemical Engineering, v. 8, n. 4, 2020. Artigo aceito em março de 2020 para publicação, aguarda impressão.

RUTHVEN, D. M. *Principles of adsorption and adsorption processes*. Nova Iorque: John Wiley and Sons. 1985.

SEOLATTO, A. A.; MARTINS, T. D.; BERGAMASCO, R.; TAVARES, C. R. G.; COSSICH, E. S. & DA SILVA, E. *Biosorption study of Ni²⁺ and Cr³⁺ by Sargassum filipendula: kinetics and equilibrium*. Brazilian Journal of Chemical Engineering, v. 31, n. 1, p. 211–227, 2014. <https://doi.org/10.1590/S0104-66322014000100020>

SILVA, B. G. & FILETI, A. M. F. *Artificial neural networks for modeling the drying process dynamics of schinus terebinthifolia raddi fruit*. Proceedings of the 15th IASTED International Conference on Intelligent Systems and Control, ISC 2016, p. 344–348, 2016.

TANZIFI, M.; SEYYED H.H.; ASIEH D. K.; OLAZAR M.; KARIMPOUR K.; REZAIEMEHR R. & ALI I. *Artificial neural network optimization for methyl orange adsorption onto polyaniline nano-adsorbent: Kinetic, isotherm and thermodynamic studies*. Journal of Molecular Liquids, v. 244, p. 189–200, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.08.122>

WANG K.; QIAO S. & HU X. *Effect of micropore size distribution induced heterogeneity on binary adsorption kinetics of hydrocarbons in activated carbon*. Chemical Engineering Science, v. 55, n. 9, p. 1533–1544, 2000. [https://doi.org/10.1016/S0009-2509\(99\)00427-3](https://doi.org/10.1016/S0009-2509(99)00427-3)

ZHANG, J. LIU X.; CHEN X.; LI J. & ZHAO Z. *Separation of tungsten and molybdenum using macroporous resin: Competitive adsorption kinetics in binary system*. Hydrometallurgy, v. 144–145, p. 77–85, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2013.12.002>