

UNIVERSIDADE TIRADENTES – UNIT
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE PROCESSOS - PEP

**APLICAÇÃO DE REDES NEURAS ARTIFICIAIS NA PREDIÇÃO DA
EFICIÊNCIA DE UM PROCESSO DE ADSORÇÃO PARA REMOÇÃO DE
COLESTEROL DO LEITE**

Autor: Gilderlan Rodrigues Oliveira

Orientadores: Prof.^a Dra. Manuela Souza Leite.

Prof.^a Dra. Cleide Mara Faria Soares.

ARACAJU, SE - BRASIL.

Março de 2014

APLICAÇÃO DE REDES NEURAI ARTIFICIAIS NA PREDIÇÃO DA
EFICIÊNCIA DE UM PROCESSO DE ADSORÇÃO PARA REMOÇÃO DE
COLESTEROL DO LEITE

Gilderlan Rodrigues Oliveira

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
ENGENHARIA DE PROCESSOS DA UNIVERSIDADE TIRADENTES COMO PARTE
DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM
ENGENHARIA DE PROCESSOS

Aprovada por:

Prof.^a Dra. Manuela Souza Leite

Prof.^a Dra. Cleide Mara Faria Soares

Prof. Dr. Álvaro Silva Lima

Prof. Dr. Rogério Luz Pagano

ARACAJU, SE - BRASIL

Março de 2014

FICHA CATALOGRÁFICA

O 48a Oliveira, Gilderlan Rodrigues

Aplicação de redes neurais artificiais na perda da eficiência de um processo de adsorção para remoção de colesterol do leite / Gilderlan Rodrigues Oliveira. Orientação [de] Dr^a Manuela Souza Leite, Dr^a Cleide Mara Faria Soares – Aracaju : UNIT, 2014.

107 il.:

Inclui bibliografia.

1. Adsorção. 2. Leite. 3. Redes neurais artificiais. 4. Colesterol. I. Leite, Manuela Souza. (orient.) II. Soares, Cleide Mara Farias. (orient.) III. Universidade Tiradentes. IV. Título.

CDU: 543.062

Agradecimentos

Primeiramente a Deus, por ter me iluminado durante essa trajetória.

A minha esposa Janielly Fernandes pelo apoio incondicional, e por estar sempre presente inclusive nos momentos mais difíceis, sem você nada seria possível.

A minha família que mesmo estando distante sempre transmitia paz, amor e empatia.

As minhas orientadoras Manuela e Cleide por toda orientação e apoio, pois foram agentes transformadores da minha evolução como ser humano, aluno e pesquisador.

Aos colegas do curso que tornaram o mesmo agradável e ao longo desses anos se tornaram grandes amigos, Beto, Sandro, Fernanda e Meirielly.

Ao corpo docente do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos da UNIT pelos ensinamentos e contribuição para o desenvolvimento deste trabalho

Ao ITP por oferecer toda infraestrutura para realização dos experimentos.

Ao aluno de iniciação científica Daniel Siqueira pelo apoio e amizade adquirida ao longo dessa jornada.

Aos Colegas de trabalho Ana Cláudia, Denílson e Iraí pelo incentivo e contribuições em momentos de reflexão ao longo desses anos.

A todos que direto ou indiretamente contribuíram para realização deste trabalho.

Meu muito obrigado!!!

Resumo da Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia de Processos da Universidade Tiradentes como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia de Processos.

APLICAÇÃO DE REDES NEURAI ARTIFICIAIS NA PREDIÇÃO DA
EFICIÊNCIA DE UM PROCESSO DE ADSORÇÃO PARA REMOÇÃO DE
COLESTEROL DO LEITE

Gilderlan Rodrigues Oliveira

Esse estudo teve como objetivo aplicar a técnica de Redes Neurais Artificiais na modelagem de um processo de remoção do colesterol do leite em coluna de adsorção com fluxo contínuo. As variáveis, altura (cm), tempo (h) e vazão (mL/min) foram definidas como padrão de entrada da rede enquanto a remoção (%) foi definida como padrão de saída. Os dados experimentais foram distribuídos em três bancos, nos quais foram avaliados o desempenho do modelo fixando a arquitetura do tipo retro propagação em quadro camadas e variando-se o algoritmos de treinamento (Levenberg-Marquardt, Gradiente descendente e Resiliente propagation), a função de ativação (Linear, Tangente hiperbólica e Sigmoidal) e os números de neurônios (2 a 30) na primeira camada intermediária. Os resultados mostraram que o melhor desempenho da rede ocorreu para o banco composto de dados experimentais e dados semi-impíricos e arquitetura com algoritmo de treinamento Levenberg-Marquardt, função de ativação tangente hiperbólica com um erro médio quadrático de 0,006. O modelo neural obtido apresentou um coeficiente de correlação de 0,98, uma raiz do erro médio quadrático de 3,71 proporcionando um desvio médio de 1,08% que quando comparado com os 8,00% do erro experimental, indica que a técnica de modelagem baseada nas RNAs bastante é promissora na otimização do processo de remoção do colesterol do leite.

Palavras-chave: Adsorção, Leite, Redes Neurais Artificiais, colesterol.

Abstract of Dissertation presented to the Process Engineering Graduate Program of Universidade Tiradentes as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

APPLICATION OF ARTIFICIAL NEURAL NETWORK IN THE PREDICTION OF THE EFFICIENCY OF A CASE OF ADSORPTION REMOVAL OF CHOLESTEROL THE MILK

Gilderlan Rodrigues Oliveira

This study aimed to apply the technique of artificial neural networks for modeling a process of removal of cholesterol from milk in adsorption column with continuous flow. The following variables, height (ft), time (h) and flow rate (mL/min) were defined as standard input network while removal (%) was defined as the default output. The experimental data were divided into three database in which were evaluated the performance of the model by setting the architecture of the backpropagation type in frame layers and varying the training algorithms (Levenberg-Marquardt, Gradient descent and Resilient propagation), the activation function (linear, hyperbolic tangent and sigmoidal) and the numbers of neurons (2 to 30) in the first interlayer. The results showed that the best network performance occurred to the database 3 compound of semi-empirical data and experimental data and architecture with training algorithm Levenberg-Marquardt, hyperbolic tangent activation function with a RMSE of 0.006. The neural model obtained showed a correlation coefficient of 0.98 and a root mean square error of 3.71 giving an average deviation of 1.08% compared to 8.00% with the experimental error, indicating that the technique based on ANN modeling is quite promising in optimizing the process of removal of cholesterol from milk.

Keywords: Adsorption, Milk, Neural Artificial Networks, Cholesterol

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	3
2.1 OBJETIVO GERAL	3
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	3
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
3.1 LEITE.....	4
3.2 TÉCNICAS DE REMOÇÃO DO COLESTEROL	4
3.3 IMPRESSÃO MOLECULAR.....	5
3.4 ADSORÇÃO	6
3.4.1 FATORES QUE INFLUENCIAM ADSORÇÃO	8
3.4.2 CINÉTICA DE ADSORÇÃO	9
3.4.3 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO	10
3.5 ESTUDOS PRÉVIOS DA TÉCNICA DE IMPRESSÃO MOLECULAR	12
3.6 REDES NEURAIIS ARTIFICIAIS.....	13
3.6.2 <i>Principais arquiteturas da rede</i>	16
3.6.2.1 <i>Redes feedforward de camadas simples</i>	16
3.6.2.2 <i>Redes feedforward de camadas múltiplas</i>	17
3.6.3 <i>Aprendizagem</i>	17
3.6.3.1 <i>Aprendizado supervisionado</i>	18
3.6.3.2 <i>Aprendizado não supervisionado</i>	18
3.6.4 <i>Função de ativação</i>	19
3.6.4.1 <i>Função de ativação linear</i>	19
3.6.4.2 <i>Função de ativação sigmoidal</i>	20
3.6.4.3 <i>Função de Ativação tangente hiperbólica</i>	20
3.6.5 <i>Algoritmo backpropagation</i>	21
3.6.6 <i>Redes neurais no processo de adsorção</i>	21
4. MATERIAIS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS	24
4.1. MATERIAIS	24

4.1.1	<i>Reagentes analíticos</i>	24
4.1.2	<i>Leite</i>	24
4.2.	METODOLOGIA EXPERIMENTAL	24
4.2.1	<i>Preparação do adsorvente da coluna de leite fixo</i>	24
4.2.2	<i>Unidade experimental</i>	25
4.2.3	<i>Metodologia da análise quantitativa de colesterol</i>	26
4.2.3.1	<i>Análise do colesterol</i>	26
4.2.4	<i>Construção da rede neural</i>	27
4.2.4.1	<i>Processamento dos dados</i>	28
4.2.4.2	<i>Composição do banco de dados</i>	29
4.2.4.3	<i>Topologia da RNA</i>	31
4.2.4.4	<i>Algoritmos de otimização</i>	32
4.2.4.5	<i>Etapa de treinamento</i>	34
4.2.4.6	<i>Análise de desempenho da RNA</i>	35
4.2.4.7	<i>Validação do modelo</i>	35
5.	RESULTADOS E DISCUSSÕES	37
5.1	DISTRIBUIÇÃO DOS BANCOS DE DADOS	37
5.2	DESEMPENHO DO BANCO DE DADOS 1	37
5.3	DESEMPENHO DO BANCO DE DADOS 2	42
5.4	DESEMPENHO DO BANCO DE DADOS 3	47
5.5	SÍNTESE DOS PARÂMETROS DOS MODELOS NEURAI OBTIDOS	51
5.6	APLICAÇÃO DO MODELO NEURAL NO PROCESSO DE REMOÇÃO DO COLESTEROL DO LEITE	53
	CONCLUSÕES	57
	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	58
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	59
	APÊNDICES	68

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Esquema geral do processo de impressão molecular.....	6
Figura 2: Representação esquemática do processo da adsorção, onde a representa o adsorvato e m(sup.) representa o adsorvente.....	7
Figura 3: Isoterma de adsorção	10
Figura 4: Tipos de isotermas de adsorção.....	10
Figura 5: Modelo de neurônio artificial proposto por mcculloch e pitts.	15
Figura 6: Exemplo de rede feedforward (camada única).....	17
Figura 7: Exemplo de rede feedforward (multicamadas)	17
Figura 8: Aprendizado supervisionado.....	18
Figura 9: Aprendizado não supervisionado.....	19
Figura 10: Unidade experimental usada no processo de remoção do colesterol do leite.	25
Figura 11: Fluxograma da etapa de treinamento da rede neural.....	27
Figura 12: Fluxograma da etapa de teste da rede neural.....	28
Figura 13: Distribuição dos dados experimentais em relação aos subconjuntos de treinamento, validação e teste para: a) bancos de dados 1, b) banco de dados 2 e c) banco de dados 3.....	38
Figura 14: Evolução do erro durante a etapa de treinamento para os algoritmos:a) levenberg marquardt, b) gradiente descendente e c) retropropagação resiliente, aplicados a composição do banco de dados 1	39
Figura 15: Comparação dos algoritmos de treinamento em relação ao número de épocas aplicados a composição do banco de dados 1.	40

Figura 16: Comparação entre valores experimentais e os preditos pelo modelo neural para o algoritmo levenberg aplicado a composição do banco de dados 1.....	41
Figura 17: Comparação entre o erro médio quadrático de treinamento e validação do algoritmo levenberg aplicado a composição do banco de dados 1.....	42
Figura 18: Evolução do erro durante a etapa de treinamento para os algoritmos:a) levenberg-marquardt,b) gradiente descendente e c) retropropagação resiliente, aplicados a composição do banco de dados 2.	43
Figura 19: Comparação dos algoritmos de treinamento em relação ao número de épocas aplicados a composição do banco de dados 2.	45
Figura 20: Comparação entre valores experimentais e os preditos pelo modelo neural para o algoritmo levenberg aplicado a composição do banco de dados 2.....	46
Figura 21: Comparação entre o erro médio quadrático de treinamento e validação do algoritmo levenberg aplicado a composição do banco de dados 2.....	47
Figura 22: Evolução do erro durante a etapa de treinamento para os algoritmos:a) levenberg-marquardt,b) gradiente descendente e c) retropropagação resiliente, aplicados a composição do banco de dados 3	48
Figura 23: Comparação dos algoritmos de treinamento em relação ao número de épocas aplicados a composição do banco de dados 3.	49
Figura 24: Comparação entre valores experimentais e os preditos pelo modelo neural para o algoritmo levenberg aplicado a composição do banco de dados 3.....	51
Figura 25: Comparação entre o erro médio quadrático de treinamento e validação do algoritmo levenberg aplicado a composição do banco de dados 3.....	51
Figura 26: Arquitetura do modelo neural.....	53
Figura 27:Perfis de remoção do colesterol para as alturas 3, 2, e 1 cm respectivamente e vazão 3ml/min.	54

Figura 28: Perfis de remoção do colesterol para as alturas 3, 2, e 1 cm respectivamente e vazão 6ml/min.54

Figura 29: Perfis de remoção do colesterol para as alturas 3, 2, e 1 cm respectivamente e vazão 9ml/min. 55

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Principais características adsorção física e adsorção química.	7
Tabela 2-Condições experimentais para o processo de remoção do colesterol do leite.	26
Tabela 3 - Variáveis de entrada e saída da rna para o.....	29
Tabela 4- Algoritmos das funções de ativação.	34
Tabela 5- Parâmetros de configuração da rna.	35
Tabela 6-Performance das arquiteturas durante a etapa de treinamento aplicadas ao banco de dados 1.	40
Tabela 7-Perfomance das arquiteturas durante a etapa de teste aplicadas ao banco de dados 1.....	41
Tabela 8-Performance das arquiteturas durante a etapa de treinamento aplicadas ao banco de dados 2.	44
Tabela 9-Perfomance das arquiteturas durante a etapa de teste aplicadas ao banco de dados 2.....	45
Tabela 10-Performance das arquiteturas durante a etapa de treinamento aplicadas ao banco de dados 3.	49
Tabela 11-Perfomance das arquiteturas durante a etapa de teste aplicadas ao banco de dados 3.....	50
Tabela 12-Resumo dos modelos e arquiteturas de melhor desempenho.....	52
Tabela 13-Comparação estatística entre a remoção medida e prevista pelo modelo rna.	56

1. INTRODUÇÃO

O colesterol é uma lipoproteína produzida em nosso organismo e presente em diversos alimentos de origem animal (carnes, ovos, leite e seus derivados; queijo, creme de leite iogurte etc.). Os papéis funcionais desta biomolécula em nosso organismo são: a produção de hormônios, vitamina D, ácidos biliares. Entretanto quando presente em altas concentrações no sangue torna-se prejudicial e aumenta o risco de desenvolver várias doenças, principalmente cardiovasculares (LARSE, 2012).

Dentre os alimentos que possuem teores de colesterol, o leite merece uma atenção especial por ser um alimento bastante consumido. Segundo um estudo da Embrapa, Leite Brasil, Confederação Brasileira de Cooperativas de Laticínio (CBCL), o consumo de leite representou um total de 170 litros por habitante ao ano em 2012 (BAUER *et al.*, 2013).

Atualmente existem várias tecnologias disponíveis para a redução do colesterol do leite, como extração supercrítica, destilação, método enzimático e a técnica de adsorção que tem se apresentado como uma solução alternativa em relação às outras técnicas de separação em virtude da sua eficiência (ZHANG *et al.*, 2012).

Apesar da sua eficiência quando aplicada a remoção da biomolécula de colesterol do leite, a adsorção tem se mostrado complexa devido aos inúmeros constituintes presentes no leite como as proteínas (α -, β -, κ -caseína), lipídeos (glicerídeos e esterinas) e açúcares (lactose e oligossacarídeos), etc (OFTEDAL, 2013). Essa dificuldade se deve as interações entre um grande número de variáveis presentes e ao fato das suas relações serem não-lineares (PRAKASH *et al.*, 2008).

Estudos prévios foram realizados pelo grupo do Laboratório de Pesquisas em Alimentos (LPA) quanto ao processo de separação do colesterol do leite nos quais foram avaliados o desempenho de colunas de adsorção recheadas por polímeros impressos molecularmente (PIM). Os PIMs utilizados nas colunas para redução do colesterol foram obtidos a partir da técnica sol-gel (SOARES *et al.*, 2007).

Alguns trabalhos na área de alimentos tem empregado o uso de modelos fenomenológicos para tentar descrever o mecanismo de adsorção, porém o uso desses modelos requer o conhecimento físico dos parâmetros do processo o que dificulta a modelagem. Uma técnica de modelagem bastante empregada e com sucesso em processos de adsorção é a técnica baseada em inteligência artificial, mais precisamente redes neurais

artificiais (RNA), em virtude da sua capacidade de aprender relações complexas sem a necessidade do conhecimento da estrutura do modelo.

A escolha das RNAs para solucionar este tipo de problema baseia-se na capacidade que possuem de assimilar conhecimento a partir de dados fornecidos durante a etapa de aprendizagem e, posteriormente, adaptar-se a situações não vivenciadas anteriormente. A utilização desta técnica permite a otimização de respostas e generaliza situações em problemas de difícil modelagem.

A execução desta habilidade de apreensão e adaptação tem tornado a técnica RNA, ideal para estimar qualquer sistema não linear com um grande grau de precisão. Outra potencialidade das redes neurais é a capacidade de lidar com sistemas multivariáveis, característica que só é possível devido à capacidade que uma RNA tem de processar várias informações de forma paralela e distribuída.

Com isso, a rede neural é capaz de processar várias entradas simultaneamente de forma independente, o que é fundamental na identificação de sistemas de multivariáveis. Portanto, esta característica importante tem contribuído para aplicação desta ferramenta na solução de problemas em diversas áreas da engenharia devido à habilidade que a mesma possui de generalizar o conhecimento adquirido no processo de aprendizagem, possibilitando estimar soluções que eram até então desconhecidas.

A combinação de todas essas características e potencialidades tem tornado a técnica de modelagem baseada em RNAs bastante promissora em processos multicomponentes como, por exemplo, a aplicação desta ferramenta na avaliação da remoção do colesterol do leite utilizando colunas de adsorção recheadas por polímeros impressos molecularmente.

Desta forma o presente trabalho visa com aplicação da técnica de redes neurais, preencher uma lacuna na literatura em relação a um modelo neural que descreva o processo de remoção do colesterol do leite. A importância de se ter um modelo matemático de um sistema esta associada ao fato que o mesmo permite que vários estudos possam ser realizados com o intuito de otimizar condições experimentais e aumentar a eficiência do processo.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

O objetivo deste trabalho é aplicar redes neurais artificiais na predição da eficiência de um processo de adsorção para remoção de colesterol do leite.

2.2 Objetivos Específicos

Como objetivo específico tem-se:

- Estudar o desempenho da RNA para diferentes algoritmos e funções de ativação;
- Demonstrar aplicabilidade da RNA em sistemas não-lineares;
- Modelar a cinética de adsorção;
- Construir o modelo neural para o processo de remoção do colesterol;
- Analisar os desempenhos dos modelos construídos;

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Leite

O Brasil possui um grande potencial na produção de leite bovino, onde sua produção leiteira está presente em todas as regiões, estados e municípios do país, característica esta que difere de outros países (APL, 2008). Essa produção pode ser justificada pelo fato do leite e seus derivados apresentarem um alto valor nutricional, tornando-se alimentos recomendados habitualmente devido aos benefícios causados no organismo (SGARBIERI, 2007).

O leite pode ser caracterizado como um fluido viscoso de cor branca, odor suave e sabor adocicado, o qual é produzido pelas glândulas mamárias das fêmeas dos mamíferos (BAUER *et al.*, 2013). Seus principais constituintes são: a água (87%), a lactose (4,80%), sólidos totais (13%), gordura (3,90%), proteínas (3,40%) e minerais (0,80%) (VENTURINI *et al.*, 2007). Além desses nutrientes naturalmente presentes, algumas empresas desenvolvem o leite enriquecido com ferro, cálcio e vitaminas A, D, B6, B12, C, a fim de proporcionar ao consumidor um alimento rico nesses componentes e com um maior valor nutricional atendendo as necessidades do mercado (CARVALHO e CARNEIRO, 2010).

Apesar de todos esses nutrientes presentes no leite, o Brasil ocupa a posição de quinto lugar em termos de produção no ranking mundial (PELISSARE *et al.*, 2012) com um consumo médio anual por habitante de 170 litros. Esse cenário tende a mudar em virtude da formulação das políticas públicas, dos investimentos no setor e no desenvolvimento de produtos mais atrativos.

Atualmente a mudança dos hábitos alimentares da população tem aumentado a procura por produtos mais saudáveis, com baixo teor de gordura e colesterol. O colesterol na dieta humana tem atraído mais atenção porque é considerado um dos fatores que levam a aterosclerose em seres humanos (LARSEN, 2012). Essa crescente demanda por alimentos saudáveis, associada aos fatores de risco a saúde tem impulsionado a indústria a aperfeiçoar técnicas voltadas para a remoção do colesterol.

3.2 Técnicas de remoção do colesterol

Atualmente, existem várias tecnologias disponíveis para a redução de colesterol em leite, entre elas, a evaporação, a extração com fluido supercrítico, a aplicação de enzimas,

além do uso de complexantes e substitutos de gordura, extração com solventes e o processo de adsorção (ALVIM, 2002).

Essas tecnologias quando aplicadas ao leite geram uma série de limitações, já que alguns métodos impossibilitam a utilização do produto após o tratamento da extração, por exemplo, o leite pode não ser apropriado para a produção de alguns derivados, por não mais ser capaz de coagular. Outro problema é a possibilidade de oxidação do colesterol durante o processo de extração, pois o produto resultante pode conter substâncias tóxicas, impossibilitando o consumo (VALENTE, 2000).

Uma técnica que tem se mostrado bastante promissora nos processos de separação é a adsorção, devido às suas vantagens como o baixo custo e a quantidade de energia empregada no processo. A adsorção constitui um dos métodos mais comumente utilizados pelo fato de ser bastante eficaz na remoção de espécies em soluções líquidas (ZHANG *et al.*, 2012).

A eficiência desta técnica, estar associada a vários fatores, dentre eles a natureza do adsorvente (FONTES, 2010). Este por sua vez pode ter sua seletividade pré-determinada a partir do uso de técnicas específicas como a de impressão molecular.

3.3 Impressão Molecular

A impressão molecular é uma técnica que prepara os polímeros sintéticos com sítios de reconhecimento específicos para a molécula alvo. Esta técnica utiliza moléculas molde (o analíto de interesse) para montar seus próprios locais de reconhecimento interagindo com os grupos funcionais complementares de monômeros apropriados. Neste processo, as moléculas selecionadas dos moldes estabelecem interações obrigatórias com monômeros funcionais em um solvente. O polímero impresso molecularmente (PIM) pode ser usado como adsorvente com seletividade pré-determinada para uma dada substância, ou grupo de análogos estruturais, utilizados em extração de fase sólida para a separação ou limpeza do composto alvo em baixas concentrações ou em matrizes complexas (PUOCI *et al.*, 2009; CIRILLO *et al.*, 2011; GUPTA e KUMAR, 2011).

A obtenção dos PIMs ou polímeros impresso molecularmente ocorre por meio da polimerização de uma molécula molde a ser impressa (o analíto de interesse). Na impressão molecular não covalente, o molde interage com um monômero funcional por meio de ligações de hidrogênio, eletrostáticas ou interações hidrofóbicas (SANTOS, 2012).

A Figura 1 representa o processo de obtenção de um polímero impresso molecularmente descrito por Soares *et al.* (2007) para retenção da molécula molde colesterol e a remoção desta para a produção do molde e subsequente utilização.

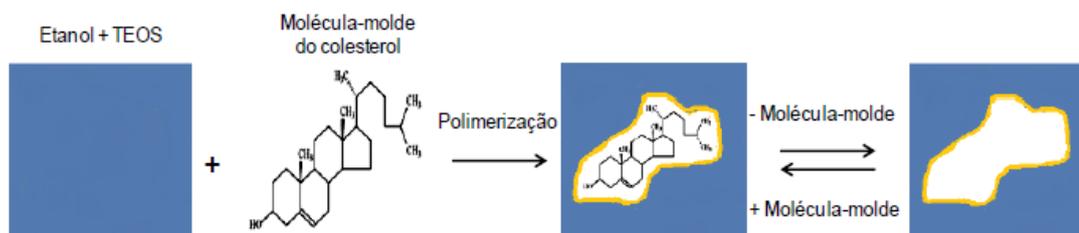


Figura 1: Esquema geral do processo de impressão molecular (Santos, 2012).

A principal vantagem que os PIMs possuem sobre materiais convencionais em extração em fase sólida é a sua especificidade em nível molecular. Os mecanismos de retenção de muitos dos materiais comumente empregados na extração da fase sólida são baseados em interações hidrofóbicas. Estudos realizados por Soares *et al.* (2007), abriram novas perspectivas para a técnica de impressão molecular para remoção de colesterol. Neste estudo avaliou-se a aplicação da técnica de impressão molecular para a remoção de colesterol em produtos lácteos em regime de batelada. Resultados mostraram que a máxima capacidade de adsorção do colesterol em regime em batelada foi de 251 mg/g de matriz pura e 76,5 mg/g de PIM/ β -CD:colesterol.

3.4 Adsorção

A adsorção é um processo de separação no qual certos componentes de uma fase fluida (adsorvatos) migram seletivamente para a superfície de um sólido (adsorvente) (FERRARO *et al.*, 2013).

De acordo com Schneider (2008), quando as moléculas de um fluido (adsorvato) entram em contato com um sólido (adsorvente), uma força de atração entre o sólido e as moléculas do fluido pode provocar sua fixação na superfície do sólido conforme Figura 2.

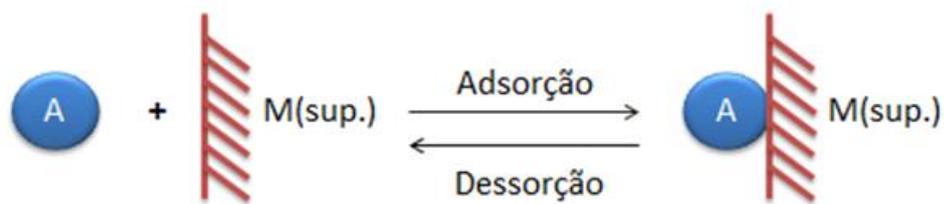


Figura 2: Representação esquemática do processo da adsorção, onde A representa o adsorvato e M(SUP.) representa o adsorvente (PESTANA, 2009).

A intensidade dessas forças depende da natureza do sólido, do tipo das moléculas adsorvidas e do tipo de interação (química ou física) entre adsorvente e adsorvato que classifica o processo de adsorção em dois tipos: adsorção química (quimissorção) e adsorção física (fisissorção) (LI *et al.*, 2013).

A fisissorção é um processo que pode ser caracterizado pela fraca interação das moléculas adsorvidas com a superfície do adsorvente, envolvendo principalmente interações intermoleculares, conhecidas como forças de Van der Waals. É um processo reversível, que ocorre na maioria das vezes em multicamadas (BOPARAI *et al.*, 2011).

Na quimissorção ocorre uma interação química entre o sólido adsorvente e o soluto a ser adsorvido, o adsorvato, ou seja, ocorre transferência de elétrons entre as espécies. Esta ligação química gera a formação de uma monocamada sobre a superfície do adsorvente. A quimissorção é um processo irreversível, já que altera a natureza química do adsorvato (Park *et al.*, 2013). Segundo Ruthven (1984), as principais diferenças entre os processos de quimissorção e fisissorção podem ser listadas conforme a Tabela 1.

Tabela 1- Principais características adsorção física e adsorção química.

Adsorção Física	Adsorção Química
Baixo calor de Adsorção	Calor de Adsorção na ordem de entalpias da reação
Não específica	Altamente específica
Mono ou Multicamadas	Somente Multicamadas
As moléculas adsorvidas não sofrem dissociação	Podem ocorrer dissociação das moléculas
Ocorrem a baixas temperaturas	Ocorrem a altas temperaturas
Não precisa de ativação, é rápida e reversível	Precisa de ativação e pode ser irreversível
Não há transferência de elétrons, mas pode ocorrer a polarização do adsorvato	Há a transferência de elétrons, levando a formação de ligação química

Fonte: Adaptado (RUTHVEN, 1984).

3.4.1 Fatores que influenciam adsorção

De acordo com Fontes (2010), o processo de adsorção depende de vários fatores, tais como:

- Estrutura molecular ou natureza do adsorvente (área superficial, distribuição dos poros, densidade, grupos funcionais presentes na superfície e hidrofobicidade do material).
- Natureza e a concentração do adsorvato (da polaridade, tamanho da molécula, solubilidade, acidez ou basicidade).
- Condições de adsorção (temperatura, pH, velocidade de agitação).

O estudo da natureza do adsorvente possui diversas alternativas como, por exemplo, o uso da técnica de impressão molecular para a modificação da superfície da sílica (SOARES *et al.*, 2007; GUPTA e KUMAR, 2011).

A técnica de impressão molecular é uma aproximação sintética entre a natureza do adsorvato (colesterol) e do adsorvente (sílica) a fim de realizar o reconhecimento da molécula de interesse (colesterol). O polímero impresso molecularmente (PIM) pode ser usado como adsorvente com seletividade pré-determinada para uma dada substância (SOARES, 2007; GUPTA e KUMAR, 2011).

Segundo Sousa *et al.* (2009), os polímeros com capacidade de reconhecimento molecular, apresentam uma estrutura matricial altamente reticulada com locais de ligação formados por uma molécula alvo. É importante salientar que os PIMS são uma categoria de adsorventes que apresentam inúmeras vantagens em processos de remoção de molécula alvo, em função de sua grande afinidade tanto para substâncias hidrofílicas (afinidade de água) quanto lipofílicas (afinidade a solventes não aquosos) (CHEN *et al.*, 2011; WYBRANSKA *et al.*, 2008; LEE *et al.*, 2010).

Baseando-se na influência da natureza do adsorvato, deve-se considerar que para adsorver solutos específicos e assegurar uma separação satisfatória é necessário considerar a natureza química do adsorvente e do adsorvato.

A influência das condições operacionais nos estudos de adsorção do colesterol utilizando soluções sintéticas e adsorventes obtidos pela técnica de impressão molecular foram realizados por Soares *et al.* (2007) e Wybranska *et al.* (2008) em regime em batelada. Estudos realizados por grupo (SOARES *et al.*, 2007), indicaram que a técnica de impressão

molecular para o preparo do PIM obtido pela técnica sol-gel com a finalidade de remover colesterol de uma solução sintética em regime batelada atingiu o máximo de capacidade de adsorção no valor de 76,5 mg/g de PIM.

Wybranska *et al.* (2008) empregaram a técnica de impressão molecular para a obtenção do PIM constituído por hexametileno diisocianato (HMOI) cuja maior capacidade de adsorção de colesterol de solução sintética foi de 0,029 mmol/L por g de PIM. Segundo os autores os PIMs obtidos a partir de HMDI apresentaram tamanho dos poros maiores neste adsorvente, possibilitando uma maior remoção de colesterol.

A partir desta perspectiva obtida pelo grupo, estudos recentes avaliaram a cinética de adsorção do PIM e da matriz pura (MP) no processo de fluxo contínuo, cujas condições operacionais mais eficientes foram 3 cm de altura do recheio do leito do adsorvente PIM e vazão 3 ml/min do leite percolado na coluna de adsorção. A adsorção máxima foi cerca de 51% de remoção de colesterol do leite em 6 h de processo com fluxo contínuo conforme descrito no depósito de pedido de patente com número 000221108562820.

Os valores obtidos na análise experimental foram determinados na tese de doutorado do Engenheiro Alysson Vieira dos Santos do Programa de Pós-graduação em Engenharia de Processos (PEP)

3.4.2 Cinética de adsorção

Estudos cinéticos de adsorção são realizados com o intuito de elucidar a interação adsorvente/adsorvato e de determinar parâmetros de equilíbrio. Esses estudos são necessários para o perfeito planejamento do emprego do adsorvente e para determinar as condições ótimas de operação, com o intuito de garantir a eficiência e minimizar o custo do processo (PARSA, *et al.*, 2007).

Durante o estudo a concentração do adsorvato que permanece na solução decresce ao longo do tempo até atingir um valor constante, momento em que não ocorre mais a remoção no mesmo da solução. A partir desse ponto a quantidade adsorvida pelo adsorvente está em equilíbrio dinâmico com a quantidade que está desorvendo. O tempo necessário para atingir esta condição é chamado de tempo de equilíbrio (EL-SHEIKH *et al.*, 2013).

Uma maneira comumente utilizada para representar esse fenômeno é a construção gráfica da isoterma de equilíbrio conforme Figura 3, que consiste numa curva que relaciona a quantidade de adsorvato por unidade de adsorvente versus a concentração de equilíbrio do adsorvato na solução, a uma temperatura constante (MUHTASEB *et al.*, 2011).

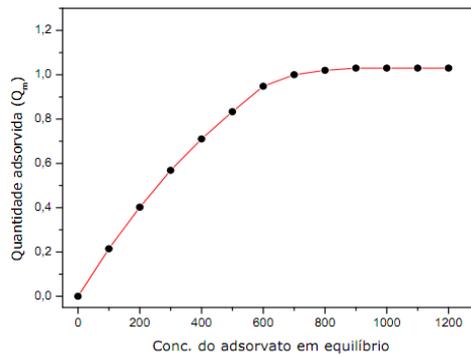


Figura 3: Isoterma de adsorção.(PESTANA, 2009).

3.4.3 Isotermas de adsorção

Segundo Ou *et al.* (2012), isotermas de adsorção são muito importante para a otimização do sistema de adsorção e podem ser utilizada para calcular a capacidade máxima de adsorção. Essas isotermas podem apresentar várias formas como côncava, convexa, linear e irreversível conforme descrito pela Figura 4.

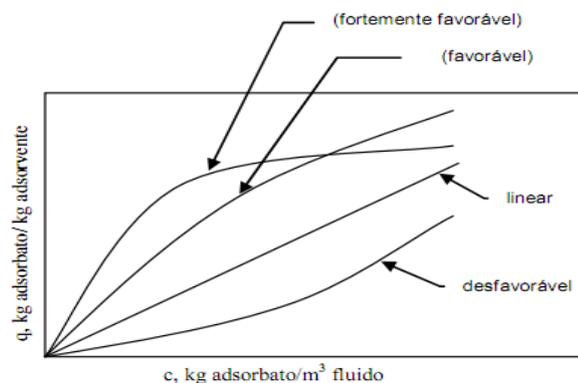


Figura 4: Tipos de isotermas de adsorção Adaptado (TEIXEIRA, 2007).

O formato da curva pode determinar em que condição o processo de adsorção ocorre, a côncava indica um comportamento não favorável à remoção do composto estudado, em virtude de que altas concentrações do fluido são necessárias para baixas concentrações de adsorvato no sólido. Já a forma convexa é favorável porque grandes quantidades absorvidas podem ser obtidas com baixas concentrações de soluto. A linear informa que a quantidade adsorvida é proporcional a concentração do fluido (PIETROBELLI *et al.*, 2009).

Ainda deve se salientar que na remoção do colesterol do leite em fluxo contínuo, que o leite é uma mistura multicomponente. Segundo Subra *et al* (1998) e Arroyo (2000) as curvas

de adsorção refletem um fenômeno da troca sequencial, na qual um soluto mais seletivo consegue remover do sítio um outro soluto anteriormente trocado, que é liberado ao meio líquido para uma mistura multicomponente.

Por fim, é importante se avaliar as isotermas de adsorção pelo menos para a solução sintética a fim de relacionar o equilíbrio da concentração na fase fluida e de concentração nas partículas em uma determinada temperatura. Algumas formas mais comuns de isotermas serão apresentadas isotermas de Langmuir e Freundlich.

O modelo de adsorção proposto por Langmuir apesar de ser considerado um modelo ideal, pode ser usado para descrever vários processos. Ele considera o fenômeno de adsorção em superfície homogênea, com um número fixo de sítios livres disponíveis na superfície, e com a formação de uma camada superficial monomolecular. O modelo também considera que as moléculas adsorvidas não sofrem interação como o meio e nem entre si (GHANIZADEH , *et al.*, 2012).

As curvas das isotermas de Langmuir são obtidas de acordo com as Equações 1.a e 1.b, nas formas normal e linearizada, respectivamente.

$$Q_e = \frac{Q_e K_{ads} C_e}{1 + K_{ads} C_e} \quad (1a)$$

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{Q_{max} K_{ads}} + \frac{C_e}{Q_{max}} \quad (1b)$$

Em que:

Q_e = quantidade adsorvida no equilíbrio;

C_e = é a concentração em solução no equilíbrio;

Q_{max} = quantidade máxima adsorvida;

K_{max} = constante de adsorção;

Em alguns casos curvas referentes a esse modelo (C_e/Q_e versus C_e) apresentam o comportamento de uma equação de reta que será utilizada nos cálculos para obtenção dos valores de Q_{max} e K_{ads} , a partir dos coeficientes linear e angular que estas retas apresentam.

O modelo de adsorção proposto por Freundlich foi um dos primeiros a equacionar a relação entre a quantidade de material adsorvido e a concentração do material na solução. Este

considera adsorção em superfície heterogênea, com sítios com diferentes energias de adsorção e distribuição não uniforme (ARAMI *et al.*, 2007)

As Equações 2.a e 2.b representam a forma linearizada e não linearizada deste modelo, respectivamente.

$$\log Q_e = \log K_{ads} + \frac{1}{n} \log C_e \quad (2a)$$

$$Q_e = K_{ads} C_e^{1/n} \quad (2b)$$

Em que:

n= representa uma constante de adsorção determinada experimentalmente;

Na literatura somente foi verificado um único estudo quanto as isotermas para solução sintética contendo colesterol descrito por Soares *et al.* (2007), contudo para o sistema contínuo utilizando o PIM como adsorvente e o leite como adsorvato não foi realizado devido a limitação do uso do leite (mistura multicomponente).

3.5 Estudos prévios da técnica de impressão molecular

Na fase experimental deste estudo foram realizados em cinco etapas. Na primeira etapa foi avaliada a capacidade de adsorção máxima de três tipos de adsorventes obtidos pela técnica sol-gel, foram eles: matriz pura (MP), polímero impresso molecularmente (PIM) e PIM com β -ciclodextrina (β -CO). Neste estudo, foi identificado o potencial da aplicação destes adsorventes na remoção do colesterol da solução sintética em regime em batelada (SOARES *et al.*, 2007).

Na segunda etapa, foi avaliada a aplicação do MP e do PIM em coluna de adsorção a temperatura ambiente. E observou-se que a maior remoção de colesterol de solução sintética e leite foi utilizando uma coluna de 3 cm de altura (SANTOS, 2012).

Na terceira etapa foi determinada a curva de remoção de colesterol do leite em processo contínuo em temperatura controlada, e foi verificada a remoção com o uso da coluna a 3 cm de altura e vazão 3ml/min do leite percolado na coluna de adsorção conforme descrito no depósito de pedido de patente com número 000221108562820.

Na quarta etapa foi realizado o estudo da ampliação de escala do sistema para avaliação da remoção e dessorção de colesterol no processo de fluxo contínuo com temperatura controlada (SANTOS, 2012).

Na ampliação da escala da coluna a adsorção mais eficiente foi cerca de 51% de remoção do colesterol do leite em 6h de processo e o menor tempo de dessorção do colesterol do leite foi 3L p/ o MIP (SANTOS, 2012).

E na quinta etapa verificou-se a influência da presença de proteína da remoção do colesterol do leite no processo de fluxo contínuo utilizando dois tipos de adsorventes MP ou MIP (SANTOS, 2012).

Baseando-se no uso de uma mistura multicomponente, o leite, pode-se observar que os adsorventes não removem apenas o colesterol mais efetivamente, mas em menores proporções os outros constituintes do leite como, por exemplo, proteínas, lipídeos e minerais (SANTOS, 2012).

Portanto, o sistema de adsorção proposto nestas etapas é baseado em uma combinação de exclusão e partição, por exemplo, as moléculas grandes, tais como proteínas no caso do adsorvente PIM, possivelmente conseguiram penetrar parcialmente nos poros das partículas dos adsorventes induzidos para com molécula de colesterol as quais possuem maior massa molecular (386,65 g/mol e 24 g/mol, colesterol e caseína, respectivamente). E durante o processo de adsorção do leite verificou-se mais de 50% da proteína foi eluída rapidamente enquanto que o colesterol foi aprisionado mais efetivamente nos poros do PIM.

A partir desta fase exploratória verificou-se a possibilidade de empregar RNAS a fim de auxiliar no estudo do uso do leite (mistura multicomponente) em processo contínuo para remoção de colesterol.

3.6 Redes neurais artificiais

O cérebro humano tem motivado pesquisas em todo mundo com o intuito de compreender repostas sobre alguns enigmas relacionados ao seu funcionamento e a sua estrutura. Do que se conhece, pode-se afirmar que o cérebro possui como unidade básica os neurônios, que são células especializadas em transmitir informações, e que o mesmo desenvolve suas regras através da experiência adquirida em situações vividas anteriormente.

Os principais componentes dessas células são: dendritos que tem a função de receber os estímulos de outros neurônios; o corpo do neurônio, também chamado de soma, que é

responsável por combinar informações vindas de outros neurônios; e o axônio responsável por transmitir o estímulo para outras células (LUDWIG e MONTGOMERY, 2007).

Inspirando-se neste modelo do neurônio biológico diversos pesquisadores tentaram simular o funcionamento do cérebro a fim de criar sistemas inteligentes capazes de realizar tarefas como classificação, reconhecimento de padrões, processamento de imagens entre outras. Os resultados dessas pesquisas deram origem ao modelo do neurônio artificial e posteriormente um sistema com vários neurônios interconectados, que passaram a ser conhecidos como Redes Neurais Artificiais (RNAs).

As redes neurais artificiais são sistemas computacionais de processamento baseados no modelo biológico do neurônio ou sistema nervoso, capazes de armazenar conhecimento experimental e torná-lo disponível para o uso, de modo que seja possível realizar inferências sobre novos exemplos (DUTTA *et al.*, 2010).

Para Barakat *et al.* (2011), aprender para uma rede neural trata-se da habilidade de adaptar-se, de acordo com regras pré-existentes, ao seu ambiente, alterando seu desempenho ao longo do tempo.

Essa capacidade de aprender através de exemplos e de generalizar a informação aprendida, mesmo quando esta não é apresentada de forma explícita, tem tornado a RNA bastante atrativa na solução de problemas em que as relações são pouco conhecidas ou muito complexas (LI *et al.*, 2007).

A partir da estrutura e funcionamento do neurônio biológico, pesquisadores tentaram simular este sistema em computador. O modelo mais bem aceito foi proposto por McCulloch e Pitts, conhecido como Perceptron, o qual implementa de maneira simplificada os componentes e o funcionamento de um neurônio (BRAGA *et al.*, 2000).

Neste modelo proposto na Figura 5, os impulsos elétricos provenientes de outros neurônios são representados pelos chamados sinais de entrada, (x_j), dentre os vários estímulos recebidos, alguns excitarão mais e outros menos o neurônio receptor, essa medida de quão excitatório é o estímulo, é representada no modelo de McCulloch e Pitts por meio dos pesos sinápticos, quanto maior o valor do peso, mais excitatório é o estímulo. Os pesos sinápticos são representados por w_{kj} , onde k representa o índice do neurônio em questão e j se refere ao terminal de entrada da sinapse à qual o peso sináptico se refere (ELEMEN *et al.*, 2012).

A soma é representada por uma composição de dois módulos, o primeiro é uma junção aditiva, somatório dos estímulos (sinais de entrada) multiplicado pelo seu fator excitatório (pesos sinápticos), subtraído das bias b_k (responsável por gerar o valor de disparo na direção

de saída do neurônio) e posteriormente uma função de ativação, que definirá com base nas entradas e pesos sinápticos, qual será a saída do neurônio. O axônio é aqui representado pela saída (y_k) obtida pela aplicação da função de ativação (JENA e SAHOO, 2013).

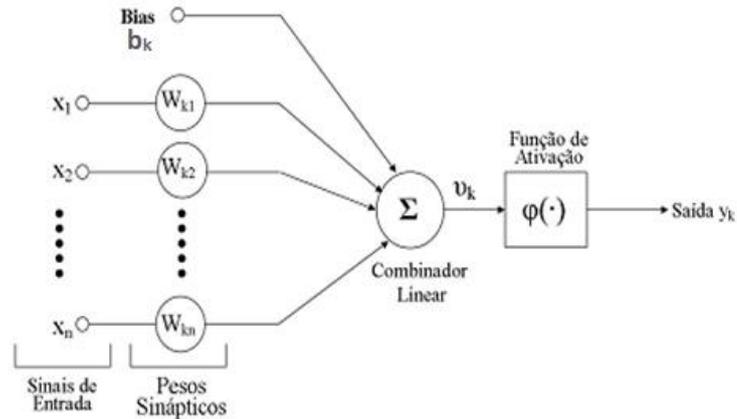


Figura 5: Modelo de neurônio artificial proposto por McCulloch e Pitts Adaptado (BRAGA et al., 2000).

Em termos matemáticos o neurônio artificial i pode ser representado através da Equação 3 que representa a junção dos sinais de entradas com os pesos.

$$V_k = \sum_{j=1}^m W_{kj} x_j - b_j \quad (3)$$

Em que:

V_k = saída do neurônio;

W_{kj} = matriz peso;

x_j =matriz de entrada;

b_j = bias;

m = representa o número de sinais de entrada incidentes no neurônio k .

Já a sua saída é definida através da função de ativação conforme Equação 4:

$$y_k = \delta(V_k) \quad (4)$$

Em que:

y_k =saída da rede;

δ = função de ativação.

3.6.2 Principais arquiteturas da rede

A arquitetura ou topologia de uma rede neural artificial é estabelecida pelo modo como os neurônios artificiais estão interconectados e organizados em camadas. Cada neurônio está ligado aos outros neurônios da camada seguinte, interagindo um com os outros por meio dos pesos (MUKHERJEE *et al.*, 2011).

De acordo com Silva *et al.* (2010), basicamente, uma rede neural artificial pode ser dividida em três partes, denominadas de camadas, as quais podem ser nomeadas da seguinte forma:

- Camadas de entrada
- Camadas escondidas ou intermediárias
- Camada de saída

A camada de entrada é a camada por onde os padrões são inseridos na rede. As camadas intermediárias (ocultas) são responsáveis pela maior parte do processamento e através das conexões ponderadas, elas podem ser consideradas como extratoras de características. A camada de saída apresenta o resultado final.

3.6.2.1 Redes feedforward de camadas simples

A primeira das redes neurais trata apenas uma camada de entrada e uma camada de neurônios que é a própria camada de saída, como apresenta a Figura 6. É aplicada em memória associativa e no reconhecimento de padrões. O Perceptron e o Adaline são exemplos desse tipo de rede (FINOCCHIO, 2010).

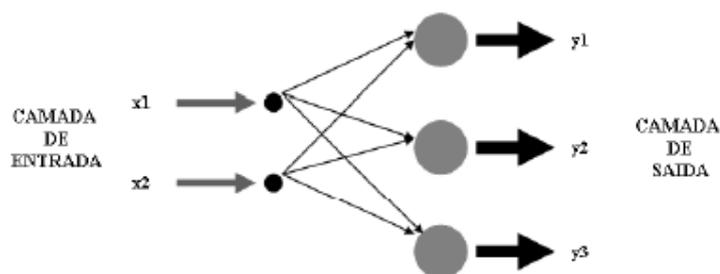


Figura 6: Exemplo de rede feedforward (camada única)(FINOCCHIO, 2010).

3.6.2.2 Redes feedforward de camadas múltiplas

A segunda rede difere da anterior pela presença de uma ou várias camadas escondidas de neurônios. A Figura 7 mostra um exemplo de rede *feedforward* (multicamadas) onde:

- Os neurônios que recebem sinais de excitação do meio externo estão na camada de entrada;
- Os neurônios que estão na saída representam a camada de saída;
- Os neurônios intermediários estão nas camadas escondidas.

Suas aplicações baseiam-se em reconhecimento de padrões, aproximador universal de funções e em controle. O Madaline, o Perceptron Multicamadas e o de Função Base Radial são exemplos deste tipo de rede (FINOCCHIO, 2010).

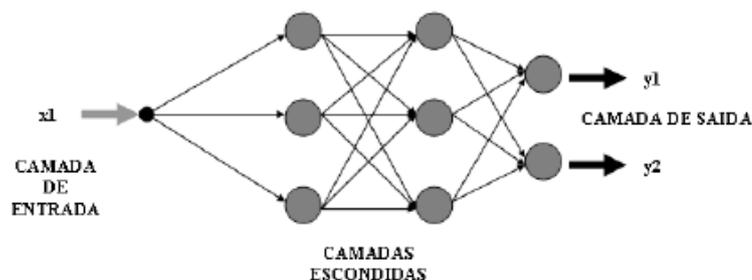


Figura 7: Exemplo de rede feedforward (multicamadas) (FINOCCHIO, 2010).

3.6.3 Aprendizagem

A principal propriedade em uma Rede Neural é a sua capacidade de aprender a partir do meio e de aperfeiçoar o seu desempenho por meio da aprendizagem. A Rede Neural Artificial aprende a respeito do seu ambiente por meio de um processo iterativo de ajustes aplicados a seus pesos sinápticos e níveis de bias. De forma genérica pode-se dizer que aprendizagem é um procedimento onde os parâmetros livres de uma RNA são adaptados através de estímulos

oriundos do ambiente onde a rede está inserida, sendo que o tipo de aprendizagem é determinado pelo modo como ocorre à modificação dos padrões (ASL *et al.*, 2013).

3.6.3.1 Aprendizado supervisionado

É assim chamado porque a entrada e a saída desejadas para a rede são fornecidas por um supervisor externo (um professor ou um exemplo a ser seguido), que indica explicitamente um comportamento bom ou ruim para a rede visando direcionar o processo de treinamento. O objetivo é ajustar os pesos sinápticos em função da minimização do erro entre o sinal desejado (o conjunto de saídas padronizadas) e a resposta de saída da rede neural (quando aplicada o conjunto de entradas padronizadas) (SILVA *et al.*, 2010). A Figura 8 ilustra o mecanismo de treinamento supervisionado.

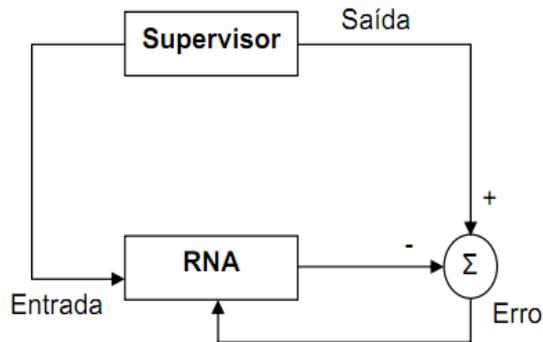


Figura 8: Aprendizado Supervisionado (BRAGA *et al.*, 2000).

3.6.3.2 Aprendizado não supervisionado

No aprendizado não-supervisionado não há um supervisor para acompanhar o processo de aprendizado, neste caso estão disponíveis somente os padrões de entrada da rede, ao contrário do aprendizado supervisionado, cujo conjunto de treinamento possui pares de entrada e saída. A partir do momento em que a rede estabelece um perfil com base nas regularidades estatísticas da entrada de dados, a mesma desenvolve uma habilidade de formar representações internas para codificar características da entrada e criar novas classes ou grupos automaticamente. É importante salientar que este tipo de aprendizado só se torna possível quando existe redundância nos dados de entrada, em virtude de que sem redundância seria impossível encontrar quaisquer padrões ou características dos dados de entrada (SILVA *et al.*, 2010). Para Warlaumon *et al.* (2013) a tarefa de aprendizagem se torna bem mais fácil

com esse método, em situações em que a relação entre entrada e saída é complexa. Essa técnica pode ser representada através do diagrama da Figura 9.

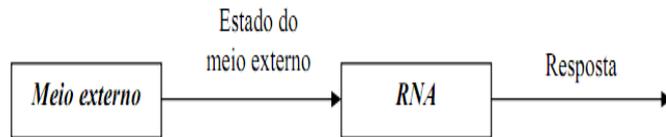


Figura 9: Aprendizado Não Supervisionado (BRAGA *et al.*, 2000).

3.6.4 Função de ativação

A partir do modelo proposto por McCulloch e Pitts, foram derivados vários modelos com diferentes funções de ativação. Essas funções permitem a produção de uma saída do neurônio dentro de uma determinada faixa (SILVA *et al.*, 2010). De acordo com Khajeh e Barkhordar (2013), os tipos de funções de ativação comumente utilizados são: função de ativação linear (purelin), função de ativação sigmoideal (logsig) e função de ativação tangente hiperbólica (tansig).

3.6.4.1 Função de ativação linear

A função de ativação linear é definida pela Equação 5.

$$y = nb \tag{5}$$

Em que:

n = é a entrada da função;

b = é um número real que define a saída linear para os valores de entrada;

y = é a saída da função.

A função linear pode ser restringida para produzir valores constantes em uma faixa $[-y, +y]$, e neste caso a função passa a ser a função rampa como mostra a Equação 6.

$$y = \begin{cases} +y & \text{se } x \geq +y \\ x & \text{se } |x| < +y \\ -y & \text{se } x \leq -y \end{cases} \tag{6}$$

Em que:

x= variável de entrada da função;

+y= limite superior da rampa;

-y= limite inferior da rampa;

y= é a saída da função.

6.4.2 Função de ativação sigmoidal

A função sigmoidal, também conhecida como S-shape, é uma função semi-linear, limitada e monotônica. As funções sigmoidais são encontradas na construção de diversos modelos nas mais variadas áreas, sendo a função logística definida pela Equação 7 uma das mais importantes, cuja a saída varia entre 0 e +1.

$$y(n) = \frac{1}{1 + e^{-an}} \quad (7)$$

Em que:

n= é a entrada da rede para o neurônio;

a= é o parâmetro de inclinação da função sigmoide;

y(n)= é a saída do neurônio.

3.6.4.3 Função de Ativação tangente hiperbólica

Diferentemente da função logística, o resultado da saída da função tangente hiperbólica, expressa pela Equação 8, sempre assumi os valores reais entre -1 e 1.

$$y(n) = \frac{1 - e^{-\beta n}}{1 + e^{-\beta n}} \quad (8)$$

Em que:

n= é a entrada da rede para o neurônio;

β = é uma constante real associada ao nível de inclinação da curva em relação ao ponto de inflexão.

y(n)= é a saída do neurônio;

3.6.5 Algoritmo *backpropagation*

O algoritmo *backpropagation* é um algoritmo supervisionado por conta que trabalha com pares de valores (entrada, saída-desejada). Quando não há o conhecimento a priori da saída desejada para o padrão de entrada, o algoritmo de treinamento é dito não supervisionado (FINOCCHIO, 2010).

Formado por duas etapas bem definidas chamadas de fase *forward* (fase responsável por calcular as saídas de cada nodo para cada padrão de entrada apresentado à rede) e fase *backward* (fase responsável por atualizar os pesos das conexões da rede através da retropropagação do erro cometido pela rede).

Nesse algoritmo, os dados de entrada são repetidamente apresentados para a rede neural. A cada apresentação a saída da rede neural é comparada com a saída desejada e um valor de erro é calculado. O objetivo do algoritmo de *backpropagation* (retropropagação) é reduzir o erro pelo ajuste dos pesos sinápticos da rede, a cada iteração para que o resultado aproxime-se cada vez mais da saída desejada (TAN *et al.*, 2012).

3.6.6 Redes neurais no processo de adsorção

Recentemente vários trabalhos que utilizam o processo de adsorção tem utilizado a técnica de redes neurais artificiais em contrapartida aos métodos paramétricos de modelagem. Pordkodi e Kumar (2009) utilizaram uma RNA com três camadas e arquitetura do tipo *feedforward* para analisar o processo de adsorção sólido-líquido do corante auramina, usando como adsorvente o carbono ativado. A cinética de adsorção da uramina no carbono ativado foi usada para treinar a rede neural artificial (RNA), com o intuito de modelar o sistema de sorção para várias condições operacionais. As variáveis operacionais estudadas nesse processo foram: o tempo de contato, concentração inicial de corante, a velocidade de agitação, temperatura, pH da solução inicial e a massa de carbono. Essas por sua vez foram usadas como a entrada para a rede neural que foi construída para predizer a absorção do corante. Os parâmetros de configuração da rede foram: entrada (tempo, concentração, velocidade, temperatura, pH, massa), saída (capacidade de adsorção), algoritmo de treinamento (*backpropagation*), número de neurônios (2), função de ativação (*tansig*). Os resultados mostraram que a RNA apresentou um resultado satisfatório quando comparado com um modelo de segunda ordem, obtendo um erro médio quadrático sempre inferior a 2% e um coeficiente de correlação de 0,99.

Ersoy e Ogus (2010) estudaram o potencial de adsorção de conchas de girassol para remover os íons de cobre (Cu^{+2}) a partir de uma solução aquosa, utilizando uma coluna de adsorção de leito fixo. Os efeitos da concentração inicial do Cu^{+2} (20-60 mg/L), da vazão de alimentação (9-21 mL/min), altura do leito (5-15 cm), pH da solução inicial (3-5, 6) e tamanho de partícula (0,25-0,5; 0,5-1 e 1 a 2 mm) foram investigados. As influências dessas variáveis foram determinadas a partir de um modelo gerado por uma rede neural artificial, configurada com base nos seguintes parâmetros: entrada (concentração, vazão, altura, pH, tamanho), saída (capacidade de adsorção), números de neurônios (5), algoritmo de treinamento (*backpropagation*). Os resultados mostraram que a maior adsorção ocorreu na concentração inicial de Cu^{+2} 60 mg/L, altura do leito de 5 cm, vazão 5 mL/min, pH de 5,6 e tamanho de partícula de 0,25-0,5 mm. E que o modelo baseado na RNA obteve um erro médio quadrático de 0,018 com o coeficiente de correlação de 0,98.

Katal *et al.* (2013), utilizaram as redes neurais artificiais (RNA) para investigar a percentagem de adsorção na remoção do Cromo Cr (VI) a partir de uma solução aquosa, usando como adsorvente o zeólito. Os parâmetros operacionais tais como pH inicial, a dosagem de adsorvente, tempo de contato e a temperatura foram estudados com o intuito de otimizar as condições para a remoção máxima de íons Cr (VI). Os parâmetros de configuração da rede foram: entrada (variáveis estudadas), saída (eficiência na remoção), algoritmo de treinamento (*backpropagation*), números de neurônios avaliados (4, 5, 6, 7). Resultados mostraram que a máxima remoção alcançada foi de 90 % para as seguintes condições: pH 2, uma dosagem de 0,2 g de adsorvente, a concentração inicial de Cr de 50 mg/L, temperatura de 40,8 °C e tempo de contato de 4 h. E o modelo neural gerado obteve um erro médio quadrático de 0,0002 e um coeficiente de correlação de 0,98.

Demir *et al.* (2011), avaliaram a remoção do corante azul de metileno em uma solução aquosa, usando como adsorvente as folhas da Posidonia oceânica. O estudo foi realizado em uma coluna de leito fixo, onde se avaliou as influências das variáveis: altura da coluna (3-9 cm), vazão (3,64-7,28 mL/min), tempo (49,5-610,5 min). A capacidade de remoção do adsorvente foi avaliada com base em dois modelos, Thomas e outro modelo baseado em redes neurais. Na construção do modelo baseado nas RNAs utilizou-se a seguinte configuração: números de neurônios (3), arquitetura (*feedforward*), entrada (altura, vazão e tempo), saída (capacidade de remoção). Resultados mostraram que a maior remoção de 70,1 % ocorreu para uma vazão de 7,28 mL/min e altura 9 cm. E que o modelo neural apresentou um desempenho

superior ao de Thomas que apresentou um erro médio quadrático de 0,003, quando comparado com RNAs que foi de 0,0006.

Turan *et al.* (2011), utilizaram uma rede neural artificial (RNA) com o intuito de otimizar a eficiência da remoção no processo de adsorção dos íons de Zn (II), usando como biosorvente à avelã. As influências das variáveis como pH, dosagem de adsorvente, tempo de contato e temperatura foram avaliadas com o objetivo de se obter à máxima remoção. O modelo neural utilizado foi construído a partir da seguinte arquitetura: números de camadas (3), números de neurônios por camada (4 na primeira camada intermediária, 8 na segunda camada intermediária e 4 na camada de saída), algoritmo de treinamento (*backpropagation*). Os resultados mostraram que o modelo proposto obteve um coeficiente de correlação de 0,99 e que a máxima remoção obtida foi de 87,52 % nas seguintes condições: pH (6), dosagem de adsorvente (6 g/L), tempo de contato (30 min) e temperatura (30 °C).

Desta forma podemos concluir com base nos resultados apresentados anteriormente que a técnica de modelagem baseada em RNAs tem se mostrado bastante promissora quando aplicada a processos de remoção por adsorção e que a arquitetura do tipo *backpropagation* tem apresentado um ótimo desempenho.

Portanto, a motivação da aplicação de redes neurais possivelmente permitirá o complemento dos estudos prévios fenomenológicos realizados pelo grupo no uso da técnica de impressão molecular no processo de adsorção de colesterol do leite.

4. MATERIAIS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS

Neste capítulo são descritos os materiais e as metodologias usadas na etapa experimental deste trabalho. Todos os estudos experimentais foram realizados no Laboratório de Pesquisa em Alimentos (LPA) do Instituto de Tecnologia e Pesquisa (ITP), situado no campus Aracaju-Farolândia da Universidade Tiradentes.

4.1. Materiais

Os materiais utilizados nos experimentos são descritos conforme as especificações a seguir:

4.1.1 Reagentes analíticos

Os reagentes utilizados foram: Tetraetilortossilicato-TEOS (98%) adquirido da Sigma Aldrich Co (Milwaukee, WI, EUA); Hexano (65%); Hidróxido de Potássio (85%) adquiridos da Fmaia, Isopropanol (99,7%) ; Ácido clorídrico (37%); Hidróxido de Amônia (30%); Etanol (99,8%) adquiridos da Vetec.

4.1.2 Leite

As amostras de leite bovino do tipo C pasteurizado foram obtidas a partir da seleção ao acaso de uma marca comercialmente vendida nos supermercados de Aracaju. As amostras foram acondicionadas em sacos plásticos, mantidas sob refrigeração em caixas térmicas e transportadas ao Laboratório de Pesquisa em Alimentos (LPA) no Instituto de Tecnologia e Pesquisa (ITP), onde ficaram sob congelamento (-20 °C) até o uso.

4.2. Metodologia experimental

4.2.1 Preparação do adsorvente da coluna de leito fixo

O adsorvente impresso molecularmente foi preparado com a solução de colesterol (Polímero impresso molecularmente/PIM) para as colunas de leito fixo a partir da técnica sol-gel, utilizando como precursor o reagente Tetraetilortossilicato – TEOS, que por apresentar características higroscópicas foi manipulado durante as etapas de pesagem e de preparação das soluções, em ambiente de atmosfera inerte, controlada a partir da presença do gás nitrogênio.

A escolha do adsorvente com impressão molecular fundamenta-se no estudo de Santos, (2012) que observou um maior percentual de remoção do colesterol do leite por este adsorvente. Toda metodologia de preparo do adsorvente impresso molecularmente fundamentou-se no procedimento descrito por SOARES *et al.* (2007). Os dados experimentais coletados por Santos (2012) conforme descrito neste item 4.2.1 e nos itens 4.2.2 e 4.2.3 foram utilizados neste estudo para a construção da RNA descrito no item 4.2.4

No preparo do adsorvente PIM, 30 mL de TEOS foram dissolvidos em 36 mL de etanol absoluto sob atmosfera inerte de nitrogênio. Em seguida foram adicionados 0,11 mL de ácido clorídrico diluído em 5 mL de água ultra pura (solução pré-hidrólise), a mistura foi agitada (20 rpm) durante 90 min a 35 °C. Logo após, sem à agitação, adicionou-se 0,51 g de colesterol dissolvido em 10 mL de etanol e 1 mL de hidróxido de amônia diluído em 6 mL de etanol (solução de hidrólise) a mistura, permanecendo por mais 30 min em repouso e em temperatura constante, até ocorrer a gelificação. Após a gelificação, a mistura foi resfriada e mantida em repouso durante 18 horas para efetuar a policondensação a 4 °C. O gel obtido foi lavado com etanol e água a 50 °C e seco sob vácuo à temperatura ambiente. Em seguida foi triturado obtendo um pó, o qual foi passado em peneiras com granulometrias de 60 mesh.

4.2.2 Unidade experimental

A Figura 10 representa a unidade experimental usada para estudar o processo de remoção de colesterol em sílica gel. O estudo foi realizado em fluxo contínuo de leite, através de uma coluna de adsorção de vidro encamisada com diâmetro de 1 cm interno e 10 cm de altura e uma bomba peristáltica nas condições conforme a Tabela 2.

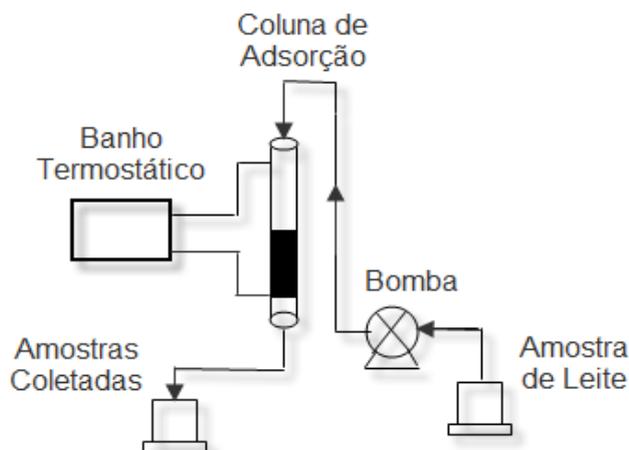


Figura 10: Unidade Experimental usada no processo de remoção do colesterol do leite.

Tabela 2-Condições experimentais para o processo de remoção do colesterol do leite.

Variáveis	-	0	+
Vazão (mL/min)	3	6	9
Altura (cm)	1	2	3

A coluna encamisada foi mantida 42 °C e preenchida manualmente com a massa de sílica, através da qual foi injetado um fluxo contínuo da amostra de leite controlada pela vazão da bomba peristáltica. Na base da coluna utilizou-se uma lã de vidro para impedir que as pequenas partículas de adsorvente passassem para o restante da unidade experimental. Para determinar a concentração e o tempo de equilíbrio frações da fase móvel na saída do leito foram coletadas em um vidro âmbar de 200 mL no tempo 0 e de 5 em 5 minutos até 15 minutos, 15 em 15 minutos até 1 hora e 30 minutos, 30 em 30 minutos até 4 horas e posteriormente de hora em hora até 6 horas de remoção. No teste de dessorção o leito foi lavado com etanol a 50 °C, as amostras foram coletadas seguindo o mesmo procedimento. Em seguida as amostras coletadas foram pesadas e analisadas conforme metodologia enzimática descrita no item 4.3.1.

4.2.3 Metodologia da análise quantitativa de colesterol

4.2.3.1 Análise do colesterol

A dosagem de colesterol das amostras do leite anteriormente analisada nos estudos experimentais prévios foi determinada da seguinte forma: pesou-se 10 gramas da amostra e adicionou 10 mL de solução contendo KOH e etanol (razão molar 1:9), deixando-as por mais 10 minutos a 60 °C e depois adicionou 10 mL de água destilada. Após o resfriamento da amostra, extraiu-se o sobrenadante com 15 mL de n-hexano. Após da separação das fases, a secagem da amostra foi realizada na presença de atmosfera inerte. A amostra foi reconstituída em fase móvel composta de acetonitrila e isopropanol na razão molar (9:1) (SANTOS, 2012).

A dosagem de colesterol foi realizada por cromatografia líquida de alta eficiência utilizando o cromatógrafo Pro Star (Varian), com detector UV-visível (SPD-10 AVvp) e software (Programa Star Integrator Varian versão 4.5) para a obtenção dos dados. A coluna analítica utilizada foi a C18 (150 x 4,6 mm x 5 µ) (Gemini, Phenomenex), mantida a 40°C em forno com temperatura controlada. As amostras derivatizadas foram injetadas no cromatógrafo. A fase-móvel utilizada foi composta de 90 % de acetonitrila e 10 % de isopropanol em fluxo de 1,5 mL/min, sendo o tempo de análise de 20 minutos.

4.2.4 Construção da rede neural

O processo de construção da RNA consiste em definir a sua arquitetura que pode sofrer diferentes variações de acordo com os seguintes parâmetros: número de camadas, números de neurônios em cada camada e funções de ativação (AGAVH *et al.*, 2011). Embora a escolha desses parâmetros ocorra muitas vezes empiricamente de acordo com o tipo de processo em que a RNA é empregada, pode-se dividir o processo de construção em duas etapas, a primeira relacionada ao treinamento e a segunda relacionada ao teste.

A etapa de treinamento da RNA pode ser descrita conforme o fluxograma da Figura 11, que apresenta que os dados experimentais antes de serem apresentados a rede, estes então foram divididos e pré-processados de modo que os valores obtidos possam ser significativos e atenda amplamente o domínio do problema. Para isso adotou-se alguns critérios que segundo Haykin (2001), nos quais são essenciais na etapa de treinamento de uma rede neural tais como:

- Organizar a base de dados levando em consideração todas as informações relevantes;
- Separar estas informações em dois grupos, sendo o primeiro para a fase de aprendizagem e o segundo para fase de teste;
- Fazer as transformações e codificações nas variáveis de modo a servir de entrada e a saída para a rede.

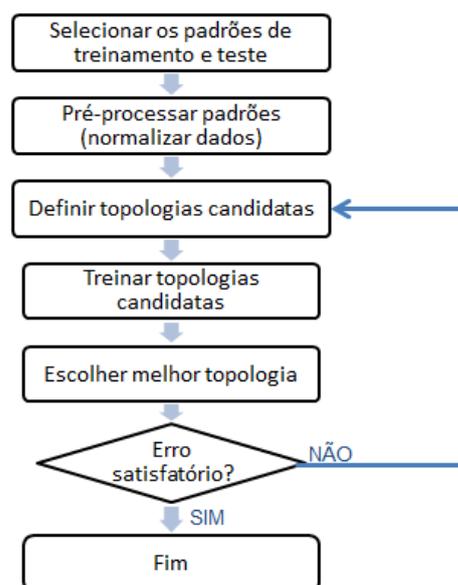


Figura 11: Fluxograma da etapa de treinamento da rede neural.

Após a subdivisão e processamento, foram definidas as topologias candidatas com base nos algoritmos de treinamento, números de neurônios e função de ativação. Em seguida as topologias escolhidas foram treinadas através de um processo iterativo que permitiu atualização dos pesos. O treinamento foi interrompido quando o erro encontrado apresentou um valor satisfatório.

Uma vez treinada a rede, a próxima etapa consistiu na etapa de validação descrita conforme o fluxograma da Figura 12. Durante esse processo os dados foram novamente pré-processados e apresentados à rede já treinada com o intuito de obter as saídas correspondentes. Os resultados obtidos foram desnormalizados e o processo finalizado.

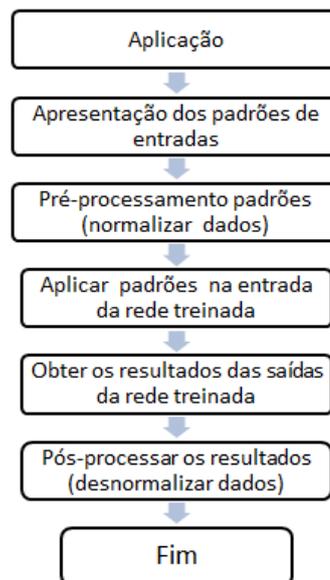


Figura 12: Fluxograma da etapa de teste da rede neural.

4.2.4.1 Processamento dos dados

Para tornar o treinamento mais efetivo e rápido, os dados foram normalizados para evitar que a rede não tenha uma maior consideração pelos valores de grande magnitude, caracterizando uma extrapolação numérica chamada de *overflow* (NASR *et al.*, 2013). Dessa forma, a técnica de normalização elimina esse problema convertendo os dados para intervalos bem definidos. Os resultados obtidos por Santos (2012) foram os selecionados para aplicação da técnica de modelagem por RNAs.

Os dados utilizados na etapa de processamento foram provenientes do estudo da remoção do colesterol do leite em coluna com fluxo contínuo, totalizando um conjunto de 135

dados experimentais. Esses dados foram subdivididos em padrões de entrada e saída de acordo com a Tabela 3. Antes de serem utilizados na etapa de treinamento, passaram por uma normalização no intervalo $[-1,1]$, sendo posteriormente desnormalizados. Para a normalização e desnormalização utilizou-se a Equação 9 através da qual os dados de entrada representados pela matriz (x) tiveram seus valores mínimo e máximo convertidos em $[y_{\min}, y_{\max}]$. Esse procedimento é extremamente útil quando os valores das variáveis de entradas e saídas são dispares, ou seja, possuem uma elevada variância dificultando o processo de aprendizagem da rede.

Tabela 3 - Variáveis de entrada e saída da RNA para o sistema de remoção do colesterol.

Variáveis	Dados
	Faixa
Entradas	
Altura (cm)	1-3
Tempo (h)	0-6
Vazão (mL/min)	3-9
Saídas	
Remoção (%)	0-67,8

$$y = \frac{(y_{\max} - y_{\min})(x - x_{\min})}{(x_{\max} - x_{\min})} + y_{\min} \quad (9)$$

Em que:

x - Matriz de entrada;

y_{\min} - O valor mínimo para cada linha de y (-1);

y_{\max} - O valor máximo para cada linha de y (1).

4.2.4.2 Composição do banco de dados

Após o processamento dos dados, outra importante etapa, consiste em montar o banco de dados de modo que o mesmo seja o mais abrangente possível e possa descrever o processo de remoção do colesterol. A sua construção não deve atingir só as operações normais ou rotineiras, mas também as exceções e condições pertencentes aos limites do domínio do problema (FINOCCHIO, 2010).

Além da distribuição, é necessário uso de um número elevado de dados a fim de que a RNA não perca a capacidade de representação e análise do processo (BRAGA *et al.*, 2000). Essa necessidade muitas vezes se torna um problema quanto o conjunto de dados experimentais não é extenso.

Essa dificuldade pode ser superada a partir da adição de dados semi-empíricos aos dados experimentais para aumentar a extensão do banco. O primeiro indício da geração de dados semi-empíricos foi apresentado por Schubert *et al.*, (1994) citado por Fonseca (1999), que utilizaram este artifício para cobrir regiões sem dados experimentais. Entretanto, a primeira metodologia para a geração de dados semi-empíricos com um embasamento teórico foi apresentada por Tsen *et al.*, (1996) *apud* Junior (2001), utilizando a expansão em série de Taylor para superar o problema da falta de dados na aplicação das redes neurais na simulação e controle do processo de polimerização.

Atualmente outras técnicas vêm sendo empregadas como: a interpolação usada por Turan *et al.*, (2011) para aumentar a extensão do banco usado pela rede neural na modelagem do processo de remoção do zinco e a técnica que usa o desvio padrão experimental sugerindo que os novos dados estejam dentro desse limite de erro (PACIANOTTO, 2003). Desta forma foram construídos modelos com base em três composições distintas de banco, a primeira composta puramente de dados experimentais, a segunda com a geração de dados considerando o erro experimental de cada análise e a terceira com erro geral aproximado de 10% nos dados.

Após a construção do banco, as informações foram inicialmente divididas em dois grupos sendo o primeiro para a fase de aprendizagem da rede e o segundo para fase de teste (HAYKIN, 2001). Essa subdivisão está associada ao fato de verificar se durante aprendizagem a rede aprendeu por generalização e não por memória, pois uns dos grandes problemas das RNAs é a perda da capacidade de generalização associada muitas vezes ao treinamento excessivo.

Essa perda de generalização é conhecida como *overfitting* (KhasheI e Mehdi, 2010), situação em que a rede passa a memorizar as informações contidas no experimento, sendo necessário um monitoramento durante a etapa de aprendizagem.

Piotrowski e Napiorkowski (2013), apresentaram duas maneiras de evitar o sobre ajuste da rede, a primeira consiste em definir um limite mínimo de erro estabelecido que determina quando o treinamento da rede deve ser interrompido, enquanto que a segunda consiste em monitorar o erro de validação em função do erro de treinamento, de modo que quando o erro

do subconjunto de validação começa a crescer, mesmo com o erro de treinamento decrescendo, decide-se por interromper o treinamento .

Nesse momento a rede começa a ficar super-treinada, se tornando muito particularizada à amostra, não sendo capaz de generalizar a população. Para garantir que a rede aprenda por regras ligadas ao processo de remoção do colesterol, os dados experimentais foram distribuídos aleatoriamente a partir de uma rotina elaborada no MATLAB.

Para evitar o problema de sobre ajuste, adotou-se a combinação da segunda técnica (monitoramento do erro de validação) com de validação cruzada, que consiste em dividir os dados experimentais em dois conjuntos o de treinamento (80%) e o de teste (20%). Neste conjunto de dados, o treinamento foi subdividido em dois outros subconjuntos: estimação e validação. Esses subconjuntos tiveram seus erros monitorados e o treinamento foi interrompido quando o erro de validação começou a aumentar (YAGHINI *et al.*, 2012).

Para avaliar a capacidade de generalização da rede, após a etapa de treinamento foram utilizados dados de teste, não utilizados durante a construção do modelo, para que fosse avaliada a sua capacidade de predição. Este procedimento foi realizado para 3 composições de banco: banco 1, composto apenas pelos dados experimentais (135 amostras), o banco 2 composto pelos dados experimentais adicionados de dados semi-empíricos, que foram criados a partir de uma rotina capaz de gerar erros aleatórios numa faixa de $\pm 10\%$ totalizando (405 dados experimentais) e o banco 3 composto de dados experimentais adicionados de dados semi-empíricos criados a partir do desvio padrão experimental de $\pm 8\%$, totalizando (405 dados experimentais).

4.2.4.3 Topologia da RNA

Após o processamento e distribuição dos dados, o próximo passo foi definir os parâmetros de configuração da rede como: números de camadas, números de neurônios, algoritmo de treinamento e funções de ativação (KHEIRKHAH *et al.*, 2013)

Em relação ao número de camadas, em muitas aplicações uma única camada intermediária é suficiente para aproximar qualquer função contínua (FLORES *et al.*, 2013), porém para Haykin (2001) duas camadas intermediárias podem proporcionar melhores resultados e devem ser aplicadas em processos mais complexos. Neste trabalho optou-se então para a configuração de duas camadas intermediárias em virtude de que com apenas uma camada a rede não foi capaz de se ajustar ao processo.

Uma das questões não resolvidas na literatura em relação à técnica de modelagem baseada em redes neurais, diz respeito à quantidade de neurônios, algoritmos de treinamentos e funções de ativação que devem ser usados para um problema dado (TAN *et al.*, 2012). A escolha para esses parâmetros ocorre muitas vezes por meio de testes realizados usando as simulações, em virtude de não existir uma técnica específica para determinar os melhores parâmetros e nem a melhor arquitetura.

Desta forma, o desempenho da RNA foi avaliado fixando a arquitetura do tipo *feedforward* e o número de camadas escondidas em duas camadas, os demais parâmetros como algoritmo de treinamento, números de neurônios nas camadas intermediárias e funções de ativação foram definidos usando simulação. Com relação escolha da arquitetura observa-se que as redes neurais mais utilizadas em identificação de sistemas não lineares são as do tipo *feedforward*, grande parte desse sucesso pode ser atribuído ao algoritmo de treinamento supervisionado e iterativo conhecido por retropropagação do erro (*backpropagation*), relatado por (GANDHIDASAN e MOHANDES, 2011; RANKOVIC e NIKOLIC, 2008).

4.2.4.4 Algoritmos de otimização

As rotinas de otimização paramétricas utilizadas neste trabalho durante a etapa de construção dos modelos neurais foram implementadas a partir de simulações no *software* MATLAB, destacando-se os algoritmos: Levenberg-Marquardt, Gradiente descendente e Resiliente *backpropagation*.

Esses algoritmos são variações do algoritmo *backpropagation* que buscam tornar o processo de convergência mais eficiente, minimizando assim o principal problema encontrado neste tipo de arquitetura que tende a convergir muito lentamente aumentando o esforço computacional (SILVA *et al.*, 2010).

O algoritmo Levenberg-Marquardt é um método de otimização eficiente e aceito para solucionar problemas de minimização de funções não-lineares, que tem como objetivo que a soma dos quadrados das distâncias entre a saída desejada e a resposta do neurônio de saída, sejam a menor possível. A principal característica desse algoritmo consiste em utilizar para o ajuste dos pesos o método de otimização de Newton, baseado na matriz Hessiana (matriz que representa a derivada segunda) usada durante o processo de convergência do erro (MENEZES, 2010).

Outra técnica de otimização é algoritmo Gradiente descendente, que consiste num aperfeiçoamento do algoritmo *backpropagation* a partir da inserção do termo *momentum* de

acordo com a Equação 10, com o objetivo de ponderar o quão as matrizes sinápticas foram alteradas entre duas iterações anteriores e sucessivas. Assim a inserção deste termo torna o processo de convergência da rede é bem mais eficiente em virtude de se levar em consideração o critério de quão está afastada a solução atual da solução final (ótima) (SILVA *et al.*, 2010). Desta forma o termo *momentum* é responsável pela medição dessa variação acelerando o processo de convergência.

$$w_{ji}^{(L)}(t+1) = w_{ji}^{(L)}(t) + \alpha.(w_{ji}^{(L)} - w_{ji}^{(L)}(t-1)) + \eta.\delta_j^{(L)}.Y_i^{(L-1)} \quad (10)$$

Em que:

$w_{ji}^{(L)}(t+1)$ = Matriz peso no instante t+1 da camada L;

$w_{ji}^{(L)}(t)$ = Matriz peso no instante t;

α = Taxa de *momentum*;

$(w_{ji}^{(L)} - w_{ji}^{(L)}(t-1))$ = Termo *momentum*;

η = Taxa de aprendizagem;

$\delta_j^{(L)}$ = Gradiente local;

$Y_i^{(L-1)}$ = Saída do neurônio na camada (L-1).

Por fim outra derivação do algoritmo *backpropagation* consiste no algoritmo *Resiliente backpropagation*, cuja principal diferença em relação ao gradiente descendente é que invés de considerar as variações das magnitudes do gradiente da função erro levará somente a variação do seu sinal conforme a Equação 11. Isso acarreta numa taxa de aprendizagem mais dinâmica pelo fato de quando os sinais do gradiente forem os mesmos, a um novo incremento na taxa de aprendizado pelo fato da saída estar distante do ponto mínimo do erro (SILVA *et al.*, 2010).

$$dX = \Delta X.(\text{sign}(gX)) \quad (11)$$

Em que:

dX = Derivada da matriz peso;

ΔX = Variação da matriz peso;

sign = Função que determina o sinal da variação;
 gX= Gradiente.

4.2.4.5 Etapa de treinamento

Na etapa de treinamento os padrões de entradas (altura, vazão e tempo) e a saída (remoção do colesterol) foram apresentados a rede que teve o seu desempenho avaliado por meio de simulação a partir da modificação dos seguintes parâmetros de configuração: número de neurônios (2 a 30), funções de ativação da primeira camada escondida (linear, tangente hiperbólica e sigmoideal) cujos algoritmos são descritos na Tabela 4 e combinações destas funções com os algoritmos de treinamentos (Levenberg-Marquardt, Gradiente descendente e Resiliente backpropagation) conforme a Tabela 5.

Tabela 4- Algoritmos das Funções de Ativação.

Função de ativação	Algoritmo
Linear	$y(n) = nb$
Tangente Hiperbólica	$y(n) = \frac{1 - e^{-\beta n}}{1 + e^{-\beta n}}$
Sigmoideal	$y(n) = \frac{1}{1 + e^{-an}}$

Em que:

n= é a entrada da rede para o neurônio;

b= é um número real que define a saída linear para os valores de entrada;

a= é o parâmetro de inclinação da função sigmoide;

β = é uma constante real associada ao nível de inclinação da curva em relação ao ponto de inflexão;

y(n)= é a saída do neurônio.

Tabela 5- Parâmetros de configuração da RNA.

Algoritmo de Treinamento	Função de ativação da camada intermediária	Função de ativação da camada de saída
	Linear	
Levenberq-Marquart	Tangente Hiperbólica	Linear
	Sigmoidal	
	Linear	
Gradiente descendente	Tangente Hiperbólica	Linear
	Sigmoidal	
	Linear	
Resiliente backpropagation	Tangente Hiperbólica	Linear
	Sigmoidal	

4.2.4.6 Análise de desempenho da RNA

A análise de desempenho critério para a escolha da melhor configuração de rede neural durante a etapa de treinamento foi baseado no critério do menor erro médio quadrático MSE (*Mean Squared Error*) descrito conforme a Equação 12 e no menor número de interações representadas pela quantidade de épocas.

$$MSE = \frac{\sum_{i=1}^N (a_i - y_i)^2}{N} \quad (12)$$

Em que

N= número de amostras experimentais;

a_i =representa o valor real no instante de tempo t;

y_i =representa o valor previsto no instante t.

4.2.4.7 Validação do modelo

Após a etapa de treinamento, avaliou-se a capacidade de generalização dos modelos que obtiveram o melhor desempenho, a partir de dados não utilizados na etapa de treinamento. Sendo a escolha do melhor modelo foi feita com base nos seguintes critérios: maior coeficiente de correlação de acordo com a Equação 13 e menor raiz do erro médio quadrático RMSE (Root mean Squared error) conforme a Equação 14.

$$R^2 = \frac{\sum_{i=1}^N (a_i - \bar{y}_i)^2}{\sum_{i=1}^N (y_i - \bar{y}_i)^2} \quad (13)$$

Em que:

a_i = quantidades removidas experimentalmente;

y_i = quantidades removidas pelo modelo respectivamente;

N = número de amostras experimentais;

\bar{y}_i = valor médio das amostras.

$$RMSE = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (a_i - y_i)^2}{N}} \quad (14)$$

Em que:

a_i = quantidades removidas experimentalmente;

y_i = quantidades removidas pelo modelo respectivamente;

N = número de amostras experimentais;

\bar{y}_i = valor médio das amostras.

5. Resultados e discussões

Neste tópico serão abordados os resultados e discussões da aplicação das redes neurais artificiais no processo de remoção do colesterol do leite com as seguintes etapas: distribuição do banco de dados, desempenho dos bancos de dados, síntese dos parâmetros dos modelos neurais obtidos, aplicação do modelo neural no processo de remoção do colesterol e relevância das variáveis no processo de remoção do colesterol.

5.1 Distribuição dos bancos de dados

Finocchio (2010) ressaltou a importância da distribuição dos dados de modo que os mesmos sejam representativos e possam abranger o problema em questão. Deste modo, os dados foram separados aleatoriamente em três conjuntos (treinamento, validação e teste) de forma que contemplasse as diferentes faixas de trabalho. Além do banco de dados composto por dados experimentais, foram avaliadas duas outras composições de bancos criadas a partir do acréscimo aos dados experimentais de dados semi-empíricos criados com base no erro aleatório e experimental. Os bancos foram compostos com diferentes quantidades de padrões, a serem definidos nos itens 5.2 a 5.4. Entretanto a configuração dos bancos não foi alterada.

Na Figura 13, pode ser verificada que os dados distribuídos contemplaram as faixas de remoção do colesterol, mediante os bancos de dados utilizados (banco 1, banco 2 e banco 3), durante a construção do modelo neural.

5.2 Desempenho do banco de dados 1

Com o intuito de otimizar a rede e definir a melhor arquitetura, foi verificado o desempenho a partir do banco de dados 1, composto apenas de dados experimentais totalizando 135 dados. Durante essa etapa diferentes composições de bancos de dados foram testadas (90/10, 80/20 e 70/30) de acordo com a distribuição descrita no anexo B₁, B₂ e B₃. Esses dados foram normalizados e divididos aleatoriamente em dois conjuntos: treinamento e teste. Em seguida a rede foi treinada com os algoritmos: Levenberg-Marquardt, Gradiente descendente e Retropropagação resiliente e três funções de ativação (tangente hiperbólica, linear e sigmoideal), avaliando-se o comportamento do erro médio quadrático (MSE) em relação ao número de neurônios da primeira camada intermediária. Os testes mostraram que a rede se mostrou incapaz de aprender para as composições 90/10 e 70/30 sendo então descartados.

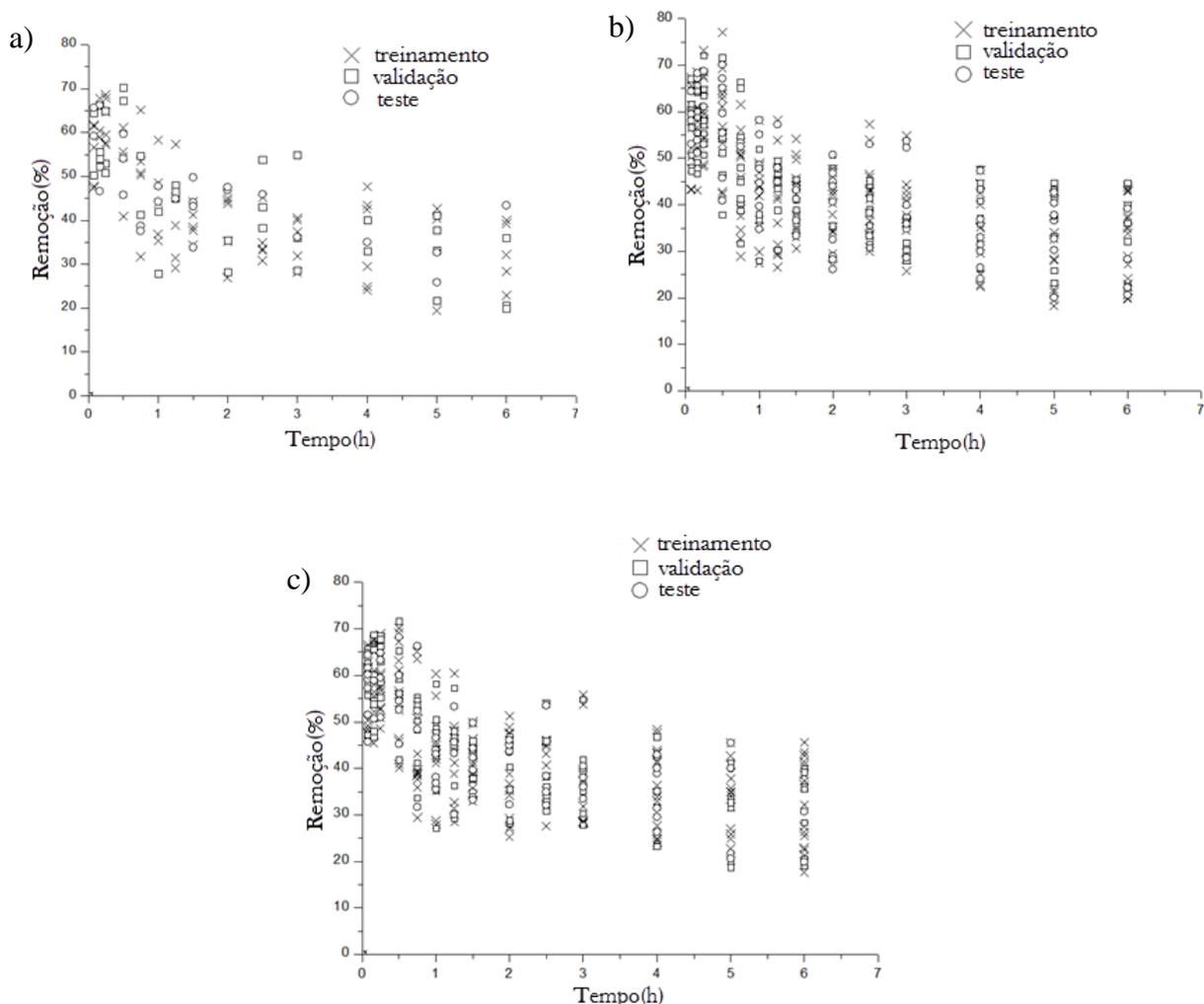


Figura 13: Distribuição dos dados experimentais em relação aos subconjuntos de treinamento, validação e teste para: a) bancos de dados 1, b) banco de dados 2 e c) banco de dados 3.

De acordo com os resultados obtidos para composição 80/20 durante a etapa de treinamento da Figura 14, observa-se que função de ativação linear apresentou um MSE constante de 0,17 independente do número de neurônios e do algoritmo de treinamento. Este comportamento se deve ao fato desta função apresentar um comportamento linear que não condiz com o processo de remoção do colesterol, cuja característica principal é o comportamento não-linear. De acordo com Khayet et al. (2011), essa função deve ser fixada na saída por se comportar como um aproximador universal de funções. Em relação às demais funções analisadas observa-se que a função tangente hiperbólica (tansig) apresentou um desempenho superior ao da função de ativação sigmoideal (logsig) para todos os algoritmos, possuindo o menor valor do MSE de 0,019 e maior coeficiente de correlação durante a validação $R^2 = 0,95$ para o algoritmo de treinamento Levenberg-Marquardt com 11 neurônios

na última camada. Essa performance pode estar condicionada ao fato desta função proporcionar saídas numa faixa de $[-1,1]$, mesma faixa em que os padrões de entrada e a saída foram normalizados, além disso Tan *et al.* (2012) afirma que o fato da mesma possuir um comportamento antissimétrico, pode levar a rede, em geral, a aprender mais rápido (em termos do número de iterações necessárias para treinamento) do que quando ela é não-simétrica (função sigmoideal).

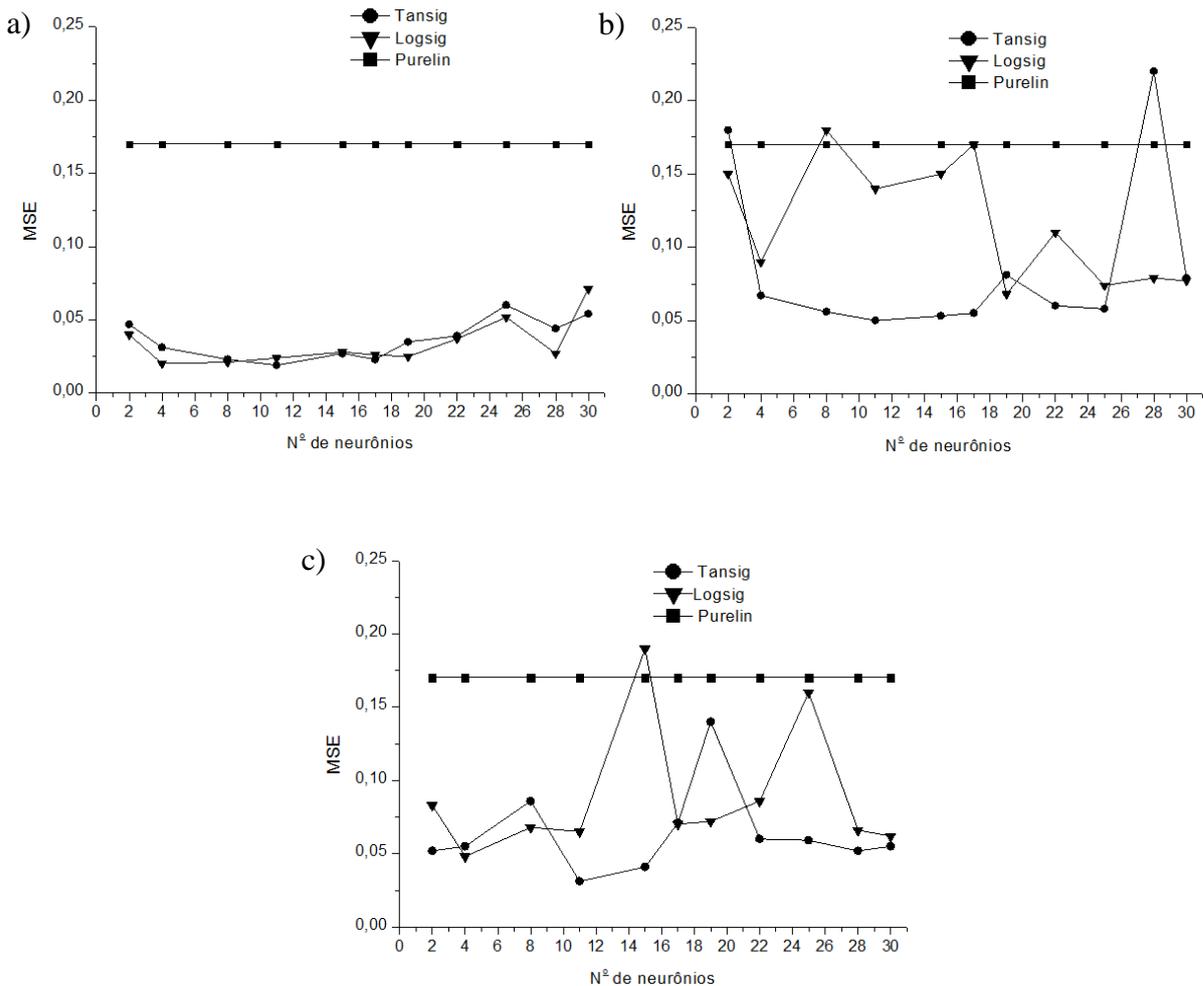


Figura 14: Evolução do erro durante a etapa de treinamento para os algoritmos: a) Levenberg Marquardt, b) Gradiente descendente e c) Retropropagação resiliente, aplicados a composição do banco de dados 1

A Tabela 6 sintetiza as arquiteturas que apresentaram o menor MSE durante a etapa treinamento, cujo parâmetro de desempenho adotado foi o menor erro obtido de 0,019. Além desse critério, as arquiteturas que apresentaram menor MSE foram avaliadas em relação ao número de épocas utilizadas no processo de aprendizagem da rede, estabelecendo o limite

máximo de 500 épocas. A Figura 15 mostra o desempenho dos algoritmos de treinamentos para as arquiteturas selecionadas.

Tabela 6-Performance das arquiteturas durante a etapa de treinamento aplicadas ao banco de dados 1.

Algoritmo	Função de ativação (camada intermediária)	Função de ativação (camada de saída)	MSE	Neurônios (camada intermediária)	$R^2_{\text{Treinamento}}$	$R^2_{\text{Validação}}$
Levenberg Marquardt	Tansig		0,019	11	0,97	0,95
	Logsig	Purelin	0,021	8	0,96	0,95
	Purelin		0,170	-	0,50	0,50
Gradiente Descendente	Tansig		0,052	11	0,90	0,86
	Logsig	Purelin	0,090	4	0,80	0,85
	Purelin		0,170	-	0,30	0,30
Resilient backpropagation	Tansig		0,052	11	0,90	0,86
	Logsig	Purelin	0,090	4	0,80	0,85
	Purelin		0,170	-	0,30	0,30

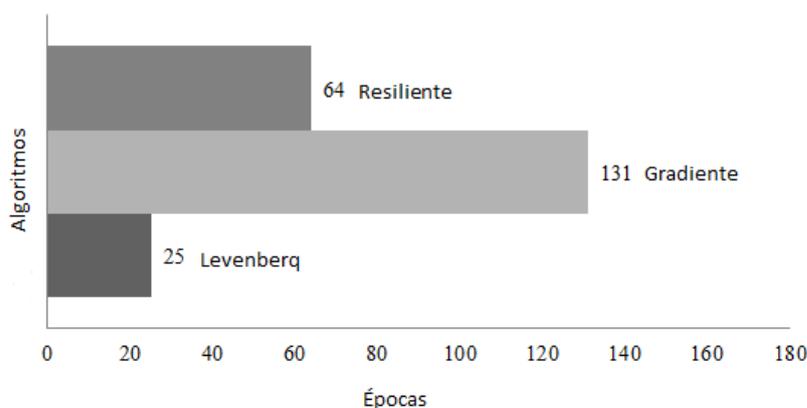


Figura 15: Comparação dos algoritmos de treinamento em relação ao número de épocas aplicados a composição do banco de dados 1.

Apesar de todos os algoritmos convergirem antes do limite máximo estabelecido, o algoritmo Levenberg-Marquardt foi o que convergiu mais rápido atingido apenas 25 épocas, o que significa um menor tempo de processamento (Figura 15). De acordo com Rezakazemi e Mohammadi (2013) esse algoritmo é mais adequado em virtude de apresentar uma maior velocidade de convergência e maior eficiência. Para Silva (2013) o algoritmo Levenberg-

Marquardt é eficiente para solucionar problemas de minimização de funções não-lineares. Após a etapa de treinamento, foram selecionadas as arquiteturas que apresentaram o menor MSE e o menor número de épocas com o intuito de validar o modelo a partir dos dados de teste que não foram apresentados durante a etapa de aprendizagem da rede. Os resultados da validação são descritos conforme a Tabela 7.

Tabela 7-Performance das arquiteturas durante a etapa de teste aplicadas ao banco de dados 1.

Algoritmo	RMSE	MSE	Erro médio (%)	R ²	Equação
Levenberq Marquardt	5,96	2,44	4,20	0,94	RNA=0,94*entrada+2,9
Gradiente descendente	8,56	2,93	8,15	0,90	RNA=0,76*entrada+7,0
Resiliente backpropagation	8,41	2,90	5,38	0,92	RNA=0,68*entrada+14,0

Conforme observado os algoritmos Levenberq Marquardt e Resiliente backpropagation apresentaram erros inferiores aos 8% do erro experimental encontrado, dentre eles Levenberg-Marquardt apresentou um melhor desempenho por possuir um maior coeficiente de correlação de 0,94 e o menor RMSE de 5,96. Apesar do desempenho quando avaliado em relação a sua capacidade de generalização o algoritmo não foi capaz de prever com uma boa precisão o processo de remoção do colesterol, fato que pode ser observado na Figura 16 que indica que os dados preditos pelo modelo não foram tão exatos por estarem distante da linha de ajuste e da reta RNA=Exp.

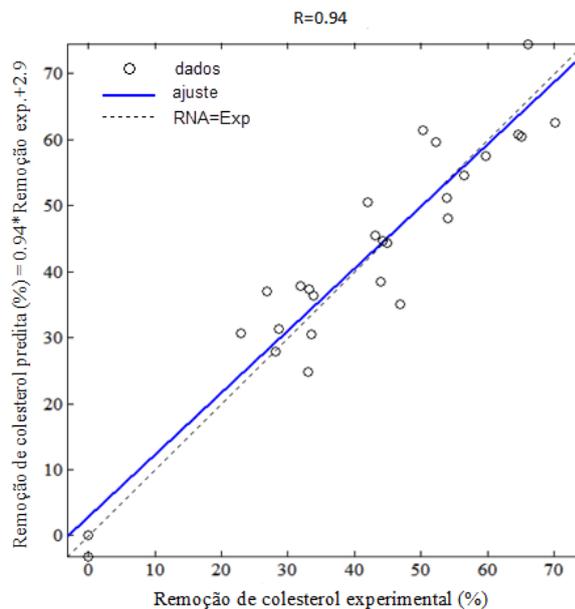


Figura 16: Comparação entre valores experimentais e os preditos pelo modelo neural para o algoritmo Levenberg aplicado a composição do banco de dados 1.

Para verificar se o desempenho do modelo não está associado ao treinamento excessivo, avaliou-se o comportamento do erro de treinamento em relação ao erro de validação conforme a Figura 17. Como foi observado não houve um aumento significativo do erro de validação em relação ao erro de treinamento, de forma que o processo de treinamento foi interrompido a partir da época 25, momento no qual o erro de validação começou a crescer, o que significa que o modelo selecionado não apresentou *overfitting*. Essa situação foi constatada por Kumar *et al.*, (2008) quando o erro de validação durante a etapa de treinamento começou a crescer em relação ao erro de treinamento para uma determinada quantidade de épocas. Desta forma pode-se concluir que para a configuração do banco de dados 1 o modelo mais eficiente possui a arquitetura do tipo: Algoritmo de treinamento (Levenberg-Marquardt), números de neurônios na camada intermediária (11) e função de ativação na camada intermediária (tansig).

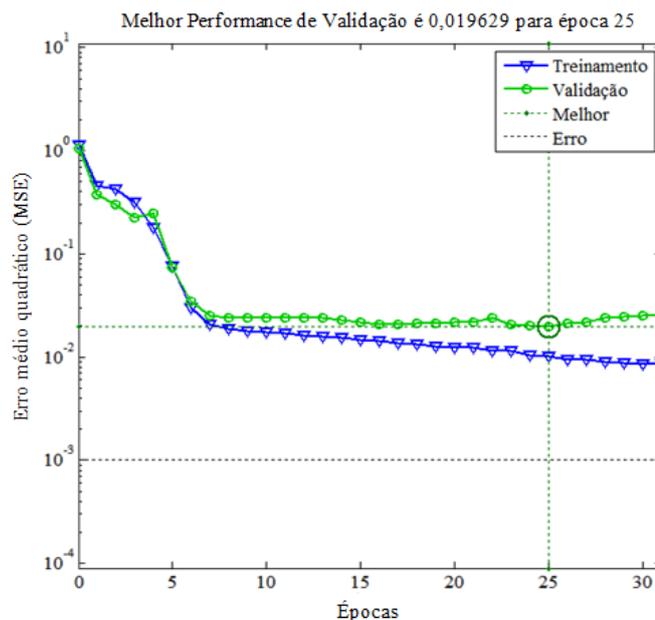


Figura 17: Comparação entre o erro médio quadrático de treinamento e validação do algoritmo Levenberg aplicado a composição do banco de dados 1.

5.3 Desempenho do banco de dados 2

Com o intuito de melhorar o desempenho da rede, foram testadas outras composições de banco, criadas a partir do aumento da quantidade de dados. Para aumentar a extensão utilizou-se uma rotina para gerar erros aleatórios numa faixa de mais ou menos 10 % com o intuito de preservar as características experimentais.

O novo banco de dados passou a ter 405 amostras que foram subdivididas em dois subconjuntos: treinamento 80% (324 dados experimentais) e teste 20% (81 dados experimentais) conforme a distribuição do anexo C. Os testes foram conduzidos nas mesmas condições do banco anterior. A partir da nova extensão do banco de dados, a rede foi novamente treinada e durante essa etapa avaliou-se o desempenho do erro médio quadrático MSE em função do número de neurônios de acordo com a Figura 18.

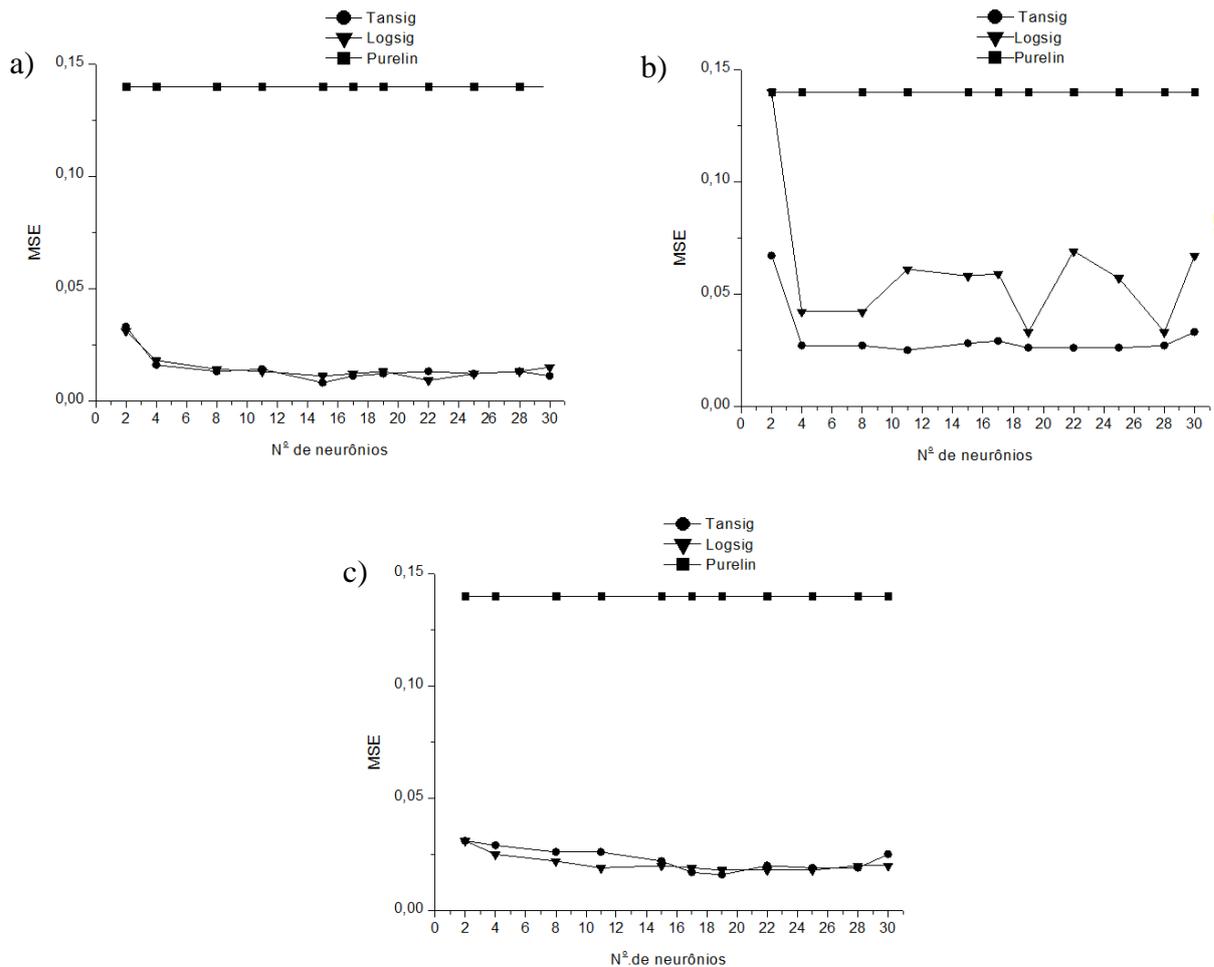


Figura 18: Evolução do erro durante a etapa de treinamento para os algoritmos: a) Levenberg-Marquardt, b) Gradiente descendente e c) Retropropagação resiliente, aplicados a composição do banco de dados 2.

Comparando os resultados com o do banco de dados 1, verifica-se que as funções de ativação preseveram as suas características, sendo que a função linear (purelin) permaneceu com o valor de erro constante com MSE de 0,14 e em todos os algoritmos a função tangente hiperbólica (tansig) apresentou um melhor desempenho em relações as demais, em virtude do valor do MSE ter apresentado uma redução para 0,008 quando comparado com o melhor

resultado do banco de dados 1 que foi de 0,019, fato também comprovado pelo aumento do coeficiente de correlação para $R^2=0,97$.

A explicação para essa redução do erro está associada ao fato de que o aumento da quantidade de dados do banco, proporcionou uma melhor eficiência no processo de aprendizagem devido á uma maior quantidade de exemplos apresentados a rede. Este mesmo fato foi observado nos estudos realizados por Turan *et al.* (2011) onde verificou o aumento da quantidade de dados obtidos no processo de adsorção do Zn(II) a partir da técnica de interpolação. Neste estudo como as arquiteturas convergiram antes do limite máximo de 500 épocas, foi adotado como o critério de parada o menor MSE e os resultados das arquiteturas que apresentaram os melhores resultados são descritos na Tabela 8.

Tabela 8-Performance das arquiteturas durante a etapa de treinamento aplicadas ao banco de dados 2.

Algoritmo	Função de ativação (camada intermediária)	Função de ativação (camada de saída)	MSE	Neurônios (camada intermediária)	$R^2_{\text{Treinamento}}$	$R^2_{\text{Validação}}$
Levenberg Marquardt	Tansig		0,008	15	0,97	0,97
	Logsig	Purelin	0,011	15	0,90	0,90
	Purelin		0,140	-	0,60	0,60
Gradiente Descendente	Tansig		0,025	11	0,93	0,93
	Logsig	Purelin	0,033	19	0,85	0,80
	Purelin		0,140	-	0,60	0,60
Resilient backpropagation	Tansig		0,016	19	0,95	0,96
	Logsig	Purelin	0,018	19	0,90	0,90
	Purelin		0,140	-	0,50	0,47

Comparando os resultados com os da melhores arquiteturas do banco de dados 1, verifica-se que o fato de aumentar a quantidade de dados proporcionou uma redução do erro em todas as configurações selecionadas anteriormente. Para verificar se essa redução do erro não causou um aumento na capacidade de processamento da rede, as arquiteturas também foram avaliadas em relação ao número de épocas de acordo com a Figura 19.

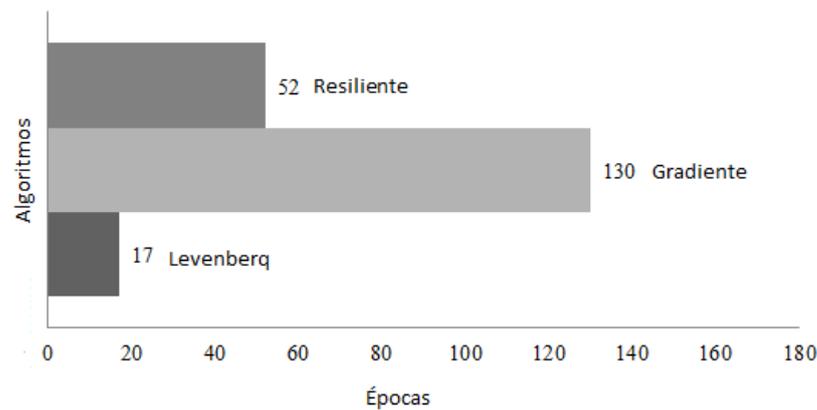


Figura 19: Comparação dos algoritmos de treinamento em relação ao número de épocas aplicados a composição do banco de dados 2.

Em relação aos algoritmos de treinamento observa-se que apesar de ter aumentado a quantidade de dados o número de épocas reduziu para todos algoritmos quando comparado ao banco de dados 1, principalmente para o algoritmo Levenberg-Marquadt que passou a ter apenas 17 épocas tornando-se ainda mais eficiente com uma maior velocidade de convergência em relação aos demais algoritmos (Figura 19). Para verificar se a redução do erro não está associada uma aprendizagem por memória oriunda de um treinamento excessivo, as arquiteturas foram novamente validadas a partir dos dados de testes.

Observa-se que em relação aos parâmetros obtidos quando foram utilizados os dados do banco 1 (Tabela 9), houve uma redução no erro médio para todos os algoritmos de treinamento.

Tabela 9-Perfomance das arquiteturas durante a etapa de teste aplicadas ao banco de dados 2.

Algoritmo	RMSE	MSE	Erro médio (%)	R ²	Equação
Levenberg Marquardt	4,53	2,13	2,25	0,95	RNA=0,91*entrada+3,6
Gradiente descendente	6,96	2,64	7,68	0,87	RNA=0,76*entrada+7,0
Resiliente backpropagation	5,59	2,36	2,72	0,94	RNA=0,90*entrada+3,3

Desta forma o modelo proposto anteriormente a partir do algoritmo Levenberg Marquardt apresentou com o aumento do banco de dados um erro ainda menor de 2,25% quando comparado com o erro experimental de 8%. Essa melhoria também proporcionou um aumento na capacidade de generalização do modelo que pode ser comprovada pela redução

do RMSE de 5,96 para 4,53 e pelo aumento do coeficiente de correlação de 0,94 para $R^2=0,95$.

Esse aumento na capacidade de generalização também pode ser observado no gráfico de correlação da Figura 20 que mostra que houve uma maior proximidade entre os valores experimentais e os preditos pelo modelo, diminuindo assim os valores dos resíduos encontrados anteriormente.

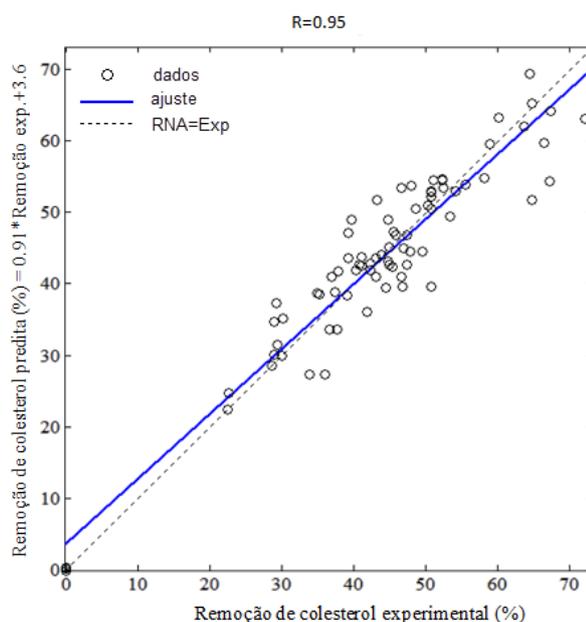


Figura 20: Comparação entre valores experimentais e os preditos pelo modelo neural para o algoritmo Levenberg aplicado a composição do banco de dados 2.

O modelo também foi avaliado quanto a presença ou não do *overfitting* a partir do gráfico da Figura 21, pode-se notar que inicialmente os erros das etapas de treinamento e validação diminuem bruscamente até atingirem um valor a partir do qual ficam praticamente constantes.

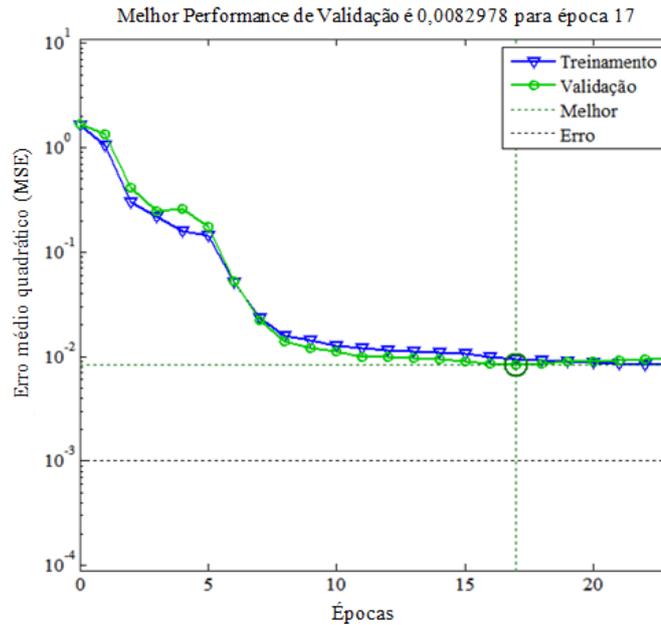


Figura 21: Comparação entre o erro médio quadrático de treinamento e validação do algoritmo Levenberg aplicado a composição do banco de dados 2.

Os resultados obtidos a partir do aumento da quantidade de dados, mostraram que houve uma melhoria na capacidade de generalização do modelo que pode ser comprovada pela redução do RMSE de 6,96 para 4,53 e devido o aumento do coeficiente de correlação de 0,87 para 0,95 quando comparado ao melhor modelo do banco de dados 1. Esses resultados impulsionaram a avaliação do desempenho da rede em relação a uma nova configuração de banco com a mesma extensão para efeitos de comparação.

5.4 Desempenho do banco de dados 3

O banco de dados 3 foi criado a partir da geração de dados baseados no próprio erro dos dados fornecidos pelas análises experimentais de remoção de colesterol do leite por cromatografia líquida. O erro experimental aleatório, criado anteriormente, pode seguir uma distribuição diferente do erro real encontrado no experimento que poderia interferir na capacidade de generalização da RNA.

A adição dos novos pontos numéricos resultou num total de 405 dados, que também foram divididos em dois conjuntos: treinamento e teste mantendo as mesmas proporções do banco de dados 2 para efeitos de comparação. A Figura 22 mostra a nova performance do erro MSE na etapa de treinamento para o banco de dados 3.

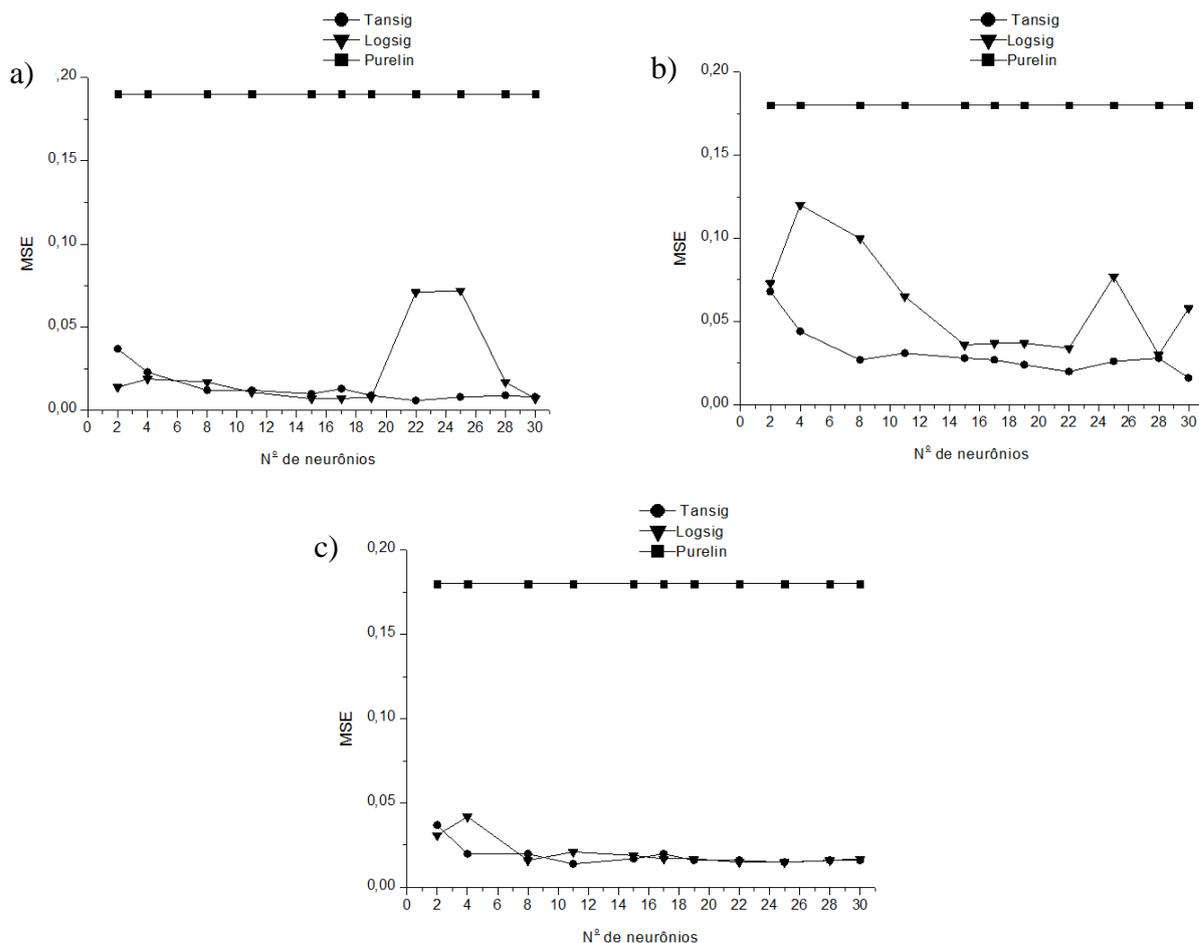


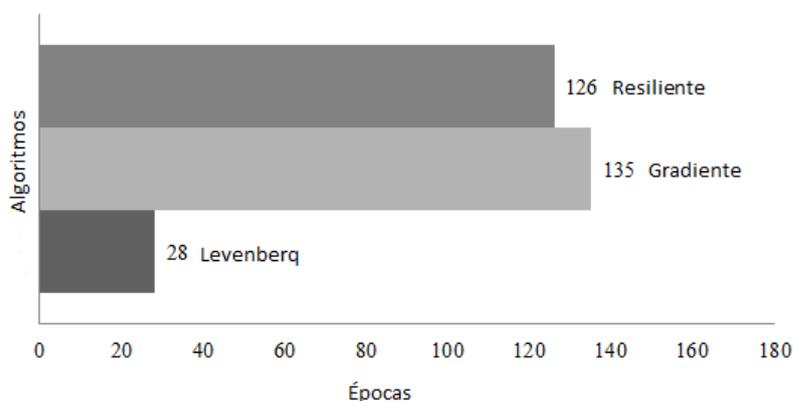
Figura 22: Evolução do erro durante a etapa de treinamento para os algoritmos: a) Levenberg-Marquardt, b) Gradiente descendente e c) Retropropagação resiliente, aplicados a composição do banco de dados 3.

Esta modelagem proporcionou menores valores de erros do modelo e maior coeficiente de correlação entre os dados experimentais e preditos. A Tabela 10 sintetiza as arquiteturas que obtiveram melhor desempenho. Esses resultados mostraram que o algoritmo de treinamento Levenberg-Marquardt continuou apresentando um melhor desempenho em relação aos outros algoritmos, com um erro médio quadrático ainda menor de 0,006 e com o maior coeficiente de correlação de R^2 de 0,98 durante as etapas de treinamento e validação. Em relação a eficiência das funções de ativação usadas na camada intermediária, a função de ativação tangente hiperbólica (tansig) continuou apresentando os melhores resultados quando comparada com o desempenho das funções de ativação sigmoidal (logsig) e linear (purelin), independente do algoritmo de treinamento.

Tabela 10-Performance das arquiteturas durante a etapa de treinamento aplicadas ao banco de dados 3.

Algoritmo	Função de ativação (camada intermediária)	Função de ativação (camada de saída)	MSE	Neurônios (camada intermediária)	$R^2_{\text{Treinamento}}$	$R^2_{\text{Validação}}$
Levenberq Marquardt	Tansig		0,006	22	0,98	0,98
	Logsig	Purelin	0,007	15	0,98	0,97
	Purelin		0,190	-	0,40	0,40
Gradiente Descendente	Tansig		0,020	22	0,95	0,94
	Logsig	Purelin	0,030	28	0,93	0,92
	Purelin		0,180	-	0,23	0,21
Resilient backpropagation	Tansig		0,014	11	0,94	0,96
	Logsig	Purelin	0,015	22	0,96	0,95
	Purelin		0,180	-	0,42	0,37

Para verificar se essa melhoria foi realmente significativa analisou-se o impacto gerado no processamento da rede e na sua capacidade de generalização. A Figura 23 descreve a nova quantidades de épocas para o banco de dados 3.

**Figura 23:** Comparação dos algoritmos de treinamento em relação ao número de épocas aplicados a composição do banco de dados 3.

Como pode-se observar a melhoria no valor do MSE na etapa de treinamento ocasionou um aumento do números de épocas em todos os algoritmos de treinamento quando comparado com o banco de dados 2, o que reflete num pequeno aumento na capacidade de processamento, também justificado pelo aumento do número de neurônios que aumentou para 22 no caso do algoritmo Levenberq que proporcionou o melhor desempenho (Tabela 10).

Apesar da quantidade de épocas terem aumentado, esta quantidade não excedeu o limite máximo estabelecido de 500 épocas e o algoritmo Levenberg continuou proporcionando mais rápida convergência, seguido do algoritmo Gradiente descendente que necessitou de um maior número de épocas para convergir. Essa diferença de épocas pode ser explicada pelo fato do primeiro usar as informações da segunda derivada para atualizar os pesos enquanto que o segundo usa apenas a primeira derivada, o que faz com que os algoritmos possuam diferentes velocidades de convergência (WERLE, 2012).

Os resultados mostraram que essa diferença de velocidade ocorreu em todas as composições de bancos. Em relação ao algoritmo Resiliente constatou-se em todos os casos uma necessidade de um maior número de épocas do que os outros algoritmos, que é justificado pelo fato do tamanho da atualização dos pesos do mesmo depender apenas da troca de sinais das derivadas parciais e não da magnitude, o que torna o algoritmo rápido com um maior número de épocas (SILVA *et al.*, 2010).

Por fim avaliou-se o comportamento das arquiteturas em função da capacidade de generalização, a partir da apresentação dos dados de testes a rede neural, os resultados obtidos durante a validação são apresentados na Tabela 11.

Tabela 11-Performace das arquiteturas durante a etapa de teste aplicadas ao banco de dados 3.

Algoritmo	RMSE	MSE	Erro médio (%)	R ²	Equação
Levenberq Marquardt	3,71	1,93	1,08	0,98	RNA=0,96*entrada+1,7
Gradiente descendente	6,96	2,64	8,07	0,94	RNA=0,76*entrada+6,5
Resiliente backpropagation	5,01	2,24	2,98	0,96	RNA=0,95*entrada+3,1

Os dados mostraram que o houve uma redução do erro do algoritmo Levenberg para aproximadamente 1%, além de uma melhoria na capacidade de generalização da rede ocasionada pelo aumento do coeficiente de correlação de 0,84 para 0,98 e pela redução do RMSE de 6,96 para 3,71 que juntos configuraram os melhores valores encontrados quando comparados com os resultados obtidos das arquiteturas anteriores. Essa melhoria pode ser constatada por meio da Figura 24 que mostra que os dados preditos pelo modelo neural estão muito próximos dos valores experimentais. Essa proximidade pode ser justificada pelo fato do modelo neural obtido ter apresentado o menor MSE de 1,93 quando comparado aos modelos obtidos anteriormente.

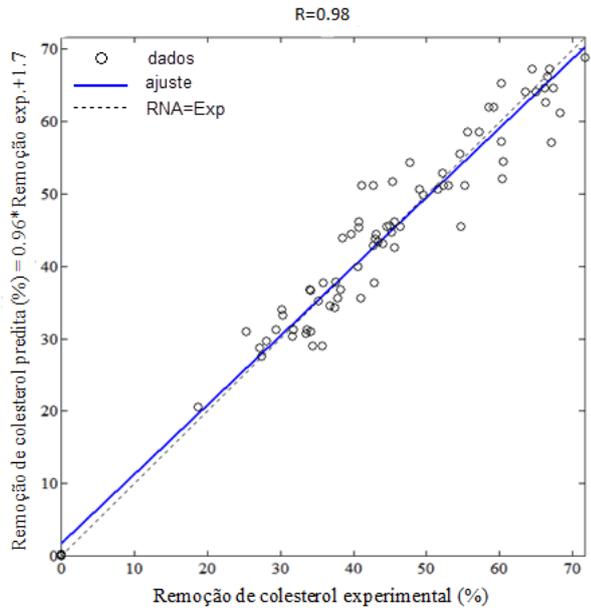


Figura 24: Comparação entre valores experimentais e os preditos pelo modelo neural para o algoritmo Levenberg aplicado a composição do banco de dados 3.

O modelo neural encontrado para essa nova configuração de banco, também não apresentou durante a etapa de treinamento um crescimento do erro de validação em relação ao erro de treinamento conforme observado na Figura 25.

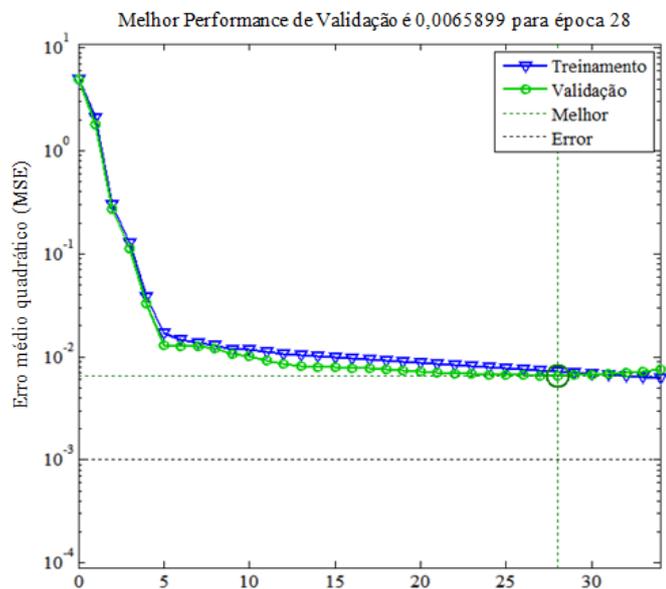


Figura 25: Comparação entre o erro médio quadrático de treinamento e validação do algoritmo Levenberg aplicado a composição do banco de dados 2.

Pode-se notar os erros tiveram durante essa etapa valores muito próximos, atingindo o menor valor de 0,006 para época 28, o que comprova que a melhoria na sua performance não

está associada a um aprendizado por memória e sim por generalização. Para o estudo do efeito comparativo das 3 configurações utilizadas no desenvolvimento dos modelos será avaliado no item 5.5 a análise de desempenho durante as etapas de treinamento e validação com a avaliação dos modelos e arquiteturas de melhor desempenho.

5.5 Síntese dos parâmetros dos modelos neurais obtidos

Os melhores resultados foram obtidos quando o banco de dados utilizado foi composto pelos dados experimentais acrescentados dos dados gerados pelo erro padrão obtido. Além disso, na arquitetura da rede foi utilizada a função de ativação tangente hiperbólica na camada intermediária com 22 neurônios e algoritmo de otimização de Levenberg-Marquardt. Esta configuração modelo 3 (M₃) proporcionou maior coeficiente de correlação (0,98) entre os dados experimentais e os dados preditos pelo modelo neural, além do menor erro de modelagem (RMSE= 3,71) conforme dados sintetizados na Tabela 12.

Tabela 12-Resumo dos modelos e arquiteturas de melhor desempenho.

Modelo	Banco	Neurônios	R ²	RMSE
				Validação
M ₁	Banco 1	11	0,94	5,96
M ₂	Banco 2	15	0,95	4,53
M ₃	Banco 3	22	0,98	3,71

Observa-se na Tabela 12 que para o modelo 3 (M₃), que apesar do número de neurônios ter aumentado de 11 para 22, nota-se que a melhoria proporcionada pelos parâmetros de desempenho foram superiores aos modelos M₁ e M₂. Portanto verificou-se uma melhoria dos parâmetros de desempenho conforme descrito anteriormente: coeficiente de correlação de 0,94 para 0,98 e redução significativa do RMSE de 5,96 para 3,71.

A arquitetura dos modelos neurais desenvolvidos é apresentada na Figura 26, composta por: 3 neurônios na camada de entrada, representados pelos dados de processo: altura do leite em (cm), vazão do leite na coluna em (mL/min) e tempo de contato em (min); 1 camada intermediária e uma camada de saída composta por um único neurônio ativado por uma função linear e apresentado pela variável de remoção em (%) de colesterol do leite pelo processo de adsorção.

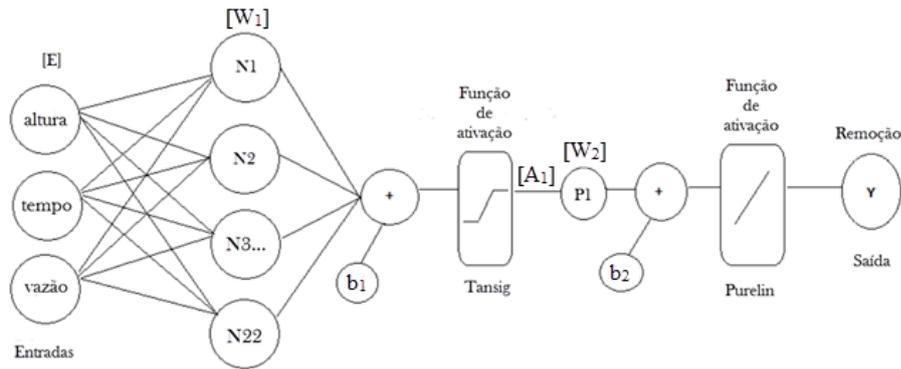


Figura 26: Arquitetura do modelo neural.

As equações 15 e 16 representam os modelos matemáticos neurais obtidos para o processo de adsorção. Os valores relacionados aos pesos e bias para a composição dos modelos neurais (M_1 , M_2 e M_3) obtidos estão apresentados nos Apêndices A_1 , A_2 e A_3 .

$$A_1 = \text{Tansig}(W_1 \cdot E + b_1) \quad (15)$$

$$Y = \text{Purelin}(W_2 \cdot A_1 + b_2) \quad (16)$$

Em que:

A_1 = saída da camada intermediária;

$W_{1[22 \times 3]}$ = matriz dos pesos da camada intermediária;

$E_{[3 \times 1]}$ = matriz de entrada;

$b_{1[10 \times 1]}$ = as bias da camada intermediária;

$W_{2[1 \times 22]}$ = a matriz dos pesos da camada de saída;

$b_{2[1 \times 1]}$ = bias da camada de saída.

A partir da seleção do modelo considerado mais satisfatório dentre os testes realizados (modelo M_3) o mesmo foi validado para a predição da eficiência de um processo de adsorção para a remoção do colesterol do leite, conforme item 5.6 a seguir.

5.6 Aplicação do modelo neural no processo de remoção do colesterol do leite

Após a seleção do modelo neural desenvolvido, avaliou-se o desempenho do mesmo em relação a capacidade de predição quanto aos perfis de remoção do colesterol do leite nas condições experimentais estudadas de acordo com as Figuras 27, 28 e 29.

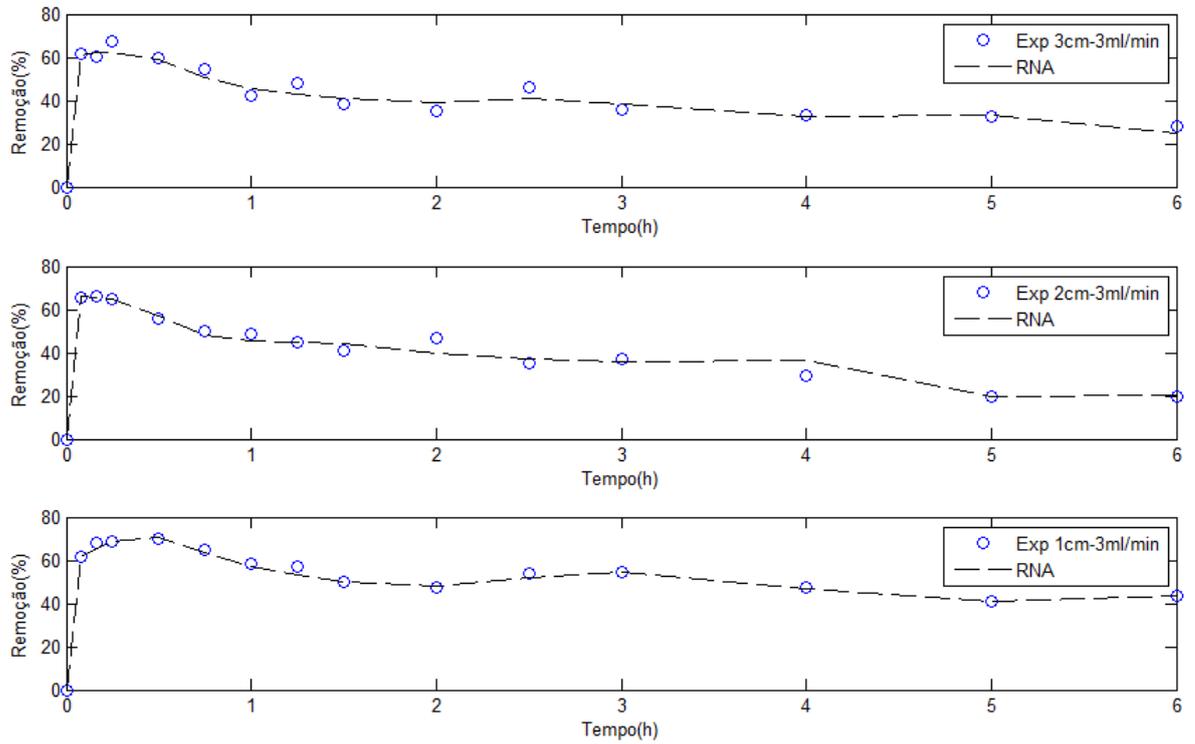


Figura 27:Perfis de remoção do colesterol para as alturas 3, 2, e 1 cm respectivamente e vazão 3mL/min.

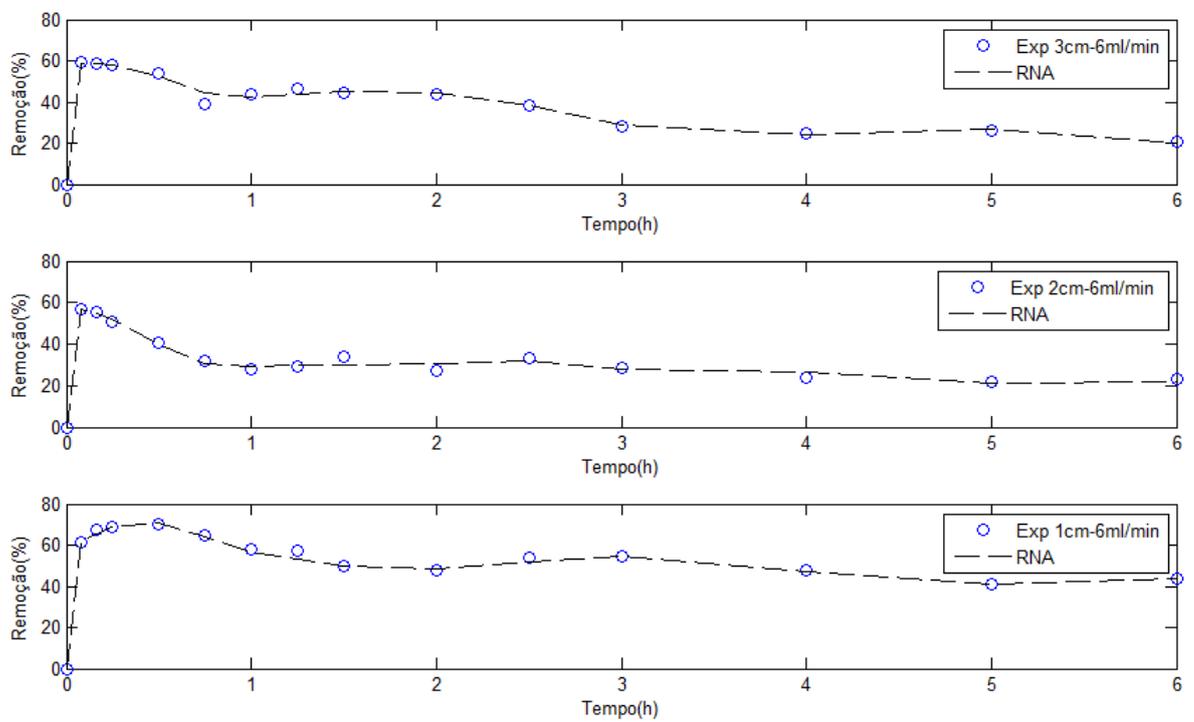


Figura 28:Perfis de remoção do colesterol para as alturas 3, 2, e 1 cm respectivamente e vazão 6mL/min.

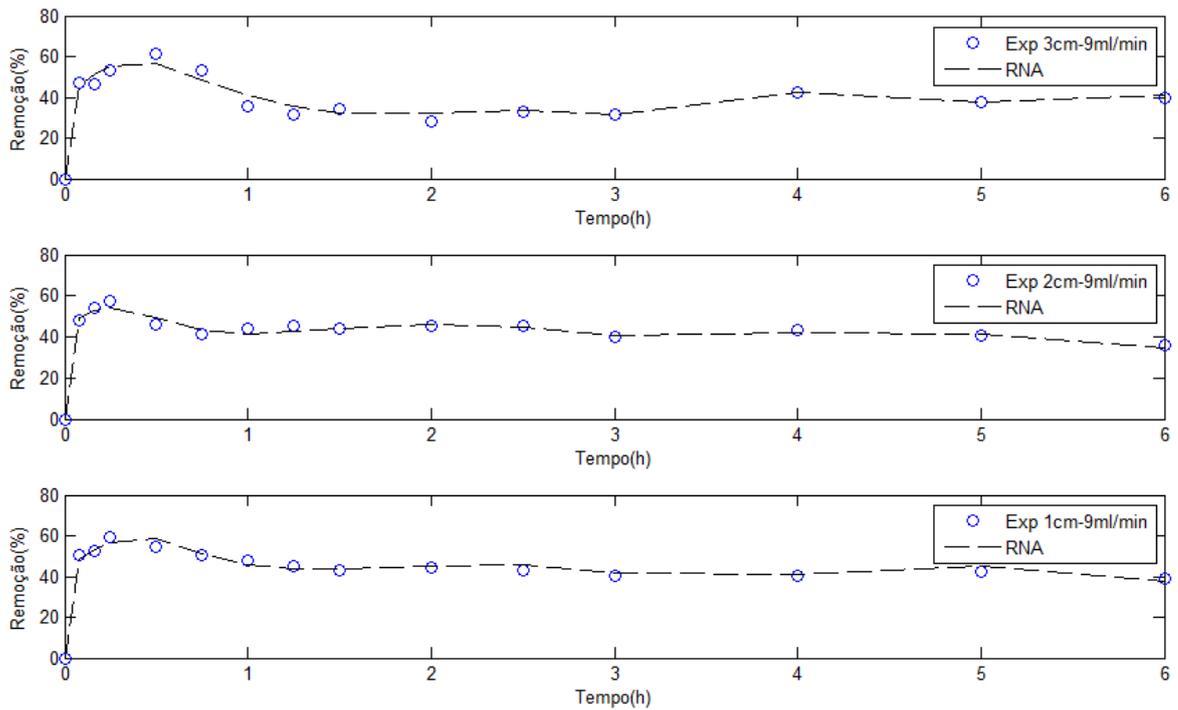


Figura 29: Perfis de remoção do colesterol para as alturas 3, 2, e 1 cm respectivamente e vazão 9mL/min.

Conforme foi observado nas Figuras 27 a 28, as curvas de remoção de colesterol e o modelo neural selecionado apresentaram perfis similares para as três vazões estudadas, o pico de remoção do colesterol foi 0,25h.

Observou-se também nos perfis experimentais e do modelo expresso pelas Figuras 27-29, uma variação na remoção do colesterol do leite durante o processo, possivelmente ocasionada pela formação de uma película composta de sólidos solúveis ou partícula do polímero impresso molecularmente, dificultando assim a remoção. Além da proteína, o monômero de colesterol no polímero impresso molecularmente pode interagir com a molécula de colesterol de uma forma semelhante promovendo a saturação do polímero para a adsorção seletiva da ligação de colesterol (WYBRAŃSKA *et al.*, 2008).

Segundo Zhang *et al.* (2012) a rápida cinética de adsorção do adsorvente pode ser uma boa vantagem para sua aplicação na extração de substâncias de interesse na fase sólida, fato que pode ser observado nas Figuras 27-29, que mostram que a maior remoção de colesterol do leite no leito recheado de adsorvente PIM foi verificada próximo a 0,25 h.

Essa variação dos perfis de remoção do colesterol também se deve a presença de outros constituintes como lipídeos, substâncias aromáticas, entre outros (SUBRA, 1998; ARROYO 2000).

O fato de que o modelo neural desenvolvido ter a capacidade de prever essas variações no processo de remoção do colesterol mostrou que o mesmo foi bastante eficiente apesar do processo ser multicomponente

De acordo com os dados da Tabela 13 observa-se pela predição do modelo que o desvio obtido foi inferior ao erro experimental, isto mostra que o modelo pode ser usado para fins preditivos quanto à eficiência de remoção de colesterol do leite no processo de adsorção com fluxo contínuo em coluna.

Tabela 13- Comparação estatística entre a remoção medida e prevista pelo modelo RNA.

Valores	Remoção medida (%)	Remoção prevista pela RNA (%)	Valor médio	Desvio padrão RNA (%)	Desvio padrão experimental (%)
Valor mínimo	19,42	19,99	19,70	1,44	8,00
Valor máximo	68,53	68,50	68,20	0,02	8,00

Além disso foi verificado que o modelo se ajustou bem independente da condição experimental analisada, o que comprova a sua boa capacidade de generalização. Uma outra característica importante do modelo neural em contrapartida aos modelos fenomenológicos, é que não foi necessário para sua construção o conhecimento de todos os parâmetros físicos para descrever o processo de remoção do colesterol. Desta forma pode-se concluir que técnica de modelagem baseada em Redes Neurais Artificiais é bastante promissora para descrever a dinâmica de remoção do colesterol do leite.

Conclusões

Neste trabalho a modelagem da eficiência da remoção do colesterol em leite, utilizando processo de adsorção foi realizada por redes neurais artificiais. Os dados experimentais foram realizados em uma coluna de adsorção em fluxo contínuo utilizando como material adsorvente polímero molecularmente impresso. A eficiência da remoção do colesterol foi avaliada a partir da variação de parâmetros operacionais tais como: tempo de contato (h), altura da coluna (cm) e vazão (mL/min).

O modelo neural obtido foi capaz de prever a eficiência da remoção do colesterol em leite para diferentes condições experimentais do processo. Foi proposta uma rede do tipo *feed-forward*, utilizando algoritmo de aprendizagem de Levenberg-Marquadt, com três camadas em sua arquitetura (camada de entrada, camada intermediária e camada de saída), com a função de transferência tangente sigmoideal na camada intermediária e a função de transferência linear na camada de saída. A partir da relação entre dados preditos e observados, o modelo RNA proposto apresentou uma precisa e efetiva predição dos dados experimentais, com satisfatório valor de RMSE (3,71) e alto coeficiente de correlação R^2 (0,98).

Em relação ao modelo proposto para descrever a cinética de adsorção do colesterol, observou-se que o mesmo se ajustou bem aos dados experimentais independente da condição operacional utilizada, o que mostra que a rede foi capaz de extrair durante a aprendizagem características relevantes do processo, com boa capacidade de generalização. Em contrapartida aos modelos fenomenológicos, o modelo neural obtido apresentou algumas vantagens como o fato de não necessitar do conhecimento de todos os parâmetros físicos do processo e nem do uso de cálculos matemáticos mais elaborados, tornando-se assim uma ferramenta rápida e de fácil acesso. Pode-se concluir que em virtude do ótimo desempenho obtido pelo modelo neural proposto que a técnica de modelagem baseada em redes neurais artificiais constitui uma ótima ferramenta de modelagem para descrever as características dinâmicas associadas ao processo de remoção do colesterol do leite.

Sugestões para trabalhos futuros

Como sugestão de trabalhos futuros sugere-se:

1. Validar experimentalmente o modelo obtido com o intuito de melhorar a eficiência do processo de remoção do colesterol do leite.
2. Testar diferentes condições experimentais de modo a obter condições de remoção com o menor custo possível.
3. Implementar um modelo de dessorção que poderá prever condições operacionais na recuperação da biomolécula de colesterol.
4. Realizar a modelagem híbrida, modelo fenomenológico + modelo Neural de modo que a rede possa estimar os parâmetros do modelo fenomenológico a partir de informações do processo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALVIM, C. T. **Redução in Vitro do teor de colesterol de óleo de manteiga utilizando farelos de trigo aveia e soja.** Tese de Doutorado, Universidade Federal de Viçosa, Minas Gerais 2012.

APL'S – NÚCLEO ESTADUAL DE ARRANJOS PRODUTIVOS LOCAIS. Plano de desenvolvimento do arranjo produtivo de pecuária de leite e derivados do alto sertão sergipano, 2008.

AGHAV, R. M.; KUMAR, S.; MUKHERJEE, S. N. Artificial neural network modeling in competitive adsorption of phenol and resorcinol from water environment using some carbonaceous adsorbents, *Journal of Hazardous Materials*, 188, p. 67–77, 2011.

ARAMI, M.; NOROOZI, B.; SORIAL, G.; BAHRAMI, H. Equilibrium and kinetic adsorption study of a cationic dye by a natural adsorbent—Silkworm pupa, *Journal of Hazardous Materials*, B139, p. 167–174, 2007.

ARROYO, P. A.; BARROS, M. A. S. D.; QUERINO, M. V.; FERREIRA JR., I. A.; SOUSA AGUIAR, E. F. Troca multicomponente dinâmica em sistemas zeolíticos, *Revista Tecnológica*, Ed. Especial, p. 31-38, 2000.

ASL, S. H.; AHMADI, M.; GHIASVAND, M.; TARDAST, A.; KATAL, Z. Artificial neural network (ANN) approach for modeling of Cr(VI) adsorption from aqueous solution by zeolite prepared from raw fly ash (ZFA), *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 19., p. 1044–1055, 2013.

BAUER, L. C.; LACERDA, E. C. Q.; DAMASIO, J. M. A.; SANTOS, M. H. O.; SANTANA, D. A.; SIMIONATO, J. I. Análise de colesterol em queijo Minas frescal processado a partir de leite de vacas alimentadas com níveis crescentes de orégano (*Origanum vulgare* L.) desidratado, *Higiene Alimentar*, 27, p. 1031, 2013.

BARAKAT, M.; EL BADAOU, M.; GUILLET, F.; Hard competitive growing neural network for the diagnosis of small bearing faults, *Mechanical Systems and Signal Processing*, 37, p. 276-292, 2011.

BOPARAI, H. K.; JOSEPH, M.; O'CARROLL, H. Kinetics and thermodynamics of cadmium ion removal by adsorption onto nano zero valent iron particles, *Journal of Hazardous Materials*, 186, p. 458-465, 2011

BRAGA, A. P.; LUDERMIR, T. B.; CARVALHO, A. C. P. L. F. **Redes Neurais Artificiais: teoria e aplicações**. 2 edição. Editora LTC: Rio de Janeiro, 2000.

CARVALHO, G. R.; CARNEIRO A. V. Principais indicadores leite e derivados: boletim eletrônico mensal. Coordenadores, Juiz de Fora: Embrapa Gado de Leite, v. 3, n. 26, 13 ago. 2010. Disponível em :<http://www.cileite.com.br/>. Acesso em: 15. 09. 2012.

CASTRO, H. F. Molecular imprinting of B-cyclodextrin/cholesterol template into a silica polymer for cholesterol separation, *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry*, 57, p.79-82, 2007.

CHEN, L.; XU, S.; LI, J. Recent advances in molecular imprinting technology: current status, challenges and highlighted applications, *Chemical. Society. Reviews*, 40, p. 2922-2942, 2011.

CIRILLO, G.; CURCIO, M.; PARISI, O. I.; PUOCI, F.; LEMMA, F.; SPIZZIRRI, U. G.; RESTUCCIA, D.; PICCI, N. Molecularly imprinted polymers for the selective extraction of glycyrrhizic acid from liquorice roots, *Food Chemistry*, 125, p. 1058-1963, 2011.

DUTTA, S.; SIMON, S. A.; BHATTAACHARJEE, C. Development of an artificial neural network model for adsorption and photocatalysis of reactive dye on TiO₂ surface, *Expert Systems with Applications*, 37, p. 8634–8638, 2010.

ELEMEN, S; KUMBASAR, E. A.; YAPAR S. Modeling the adsorption of textile dye on organoclay using an artificial neural network, *Dyes and Pigments*, 95, p.102-111, 2012.

EI-SHEIKH, A. H.; NEWMAN, A. P.; SAID, A. J.; ALZAWAHREH, A. M.; ABU-HELAL, M. M. Improving the adsorption efficiency of phenolic compounds into olive wood biosorbents by pre-washing with organic solvents: Equilibrium, kinetic and thermodynamic aspects, *Journal of Environmental Management*, 118, p. 1-10, 2013.

ERSOY, M.; OGUZ, E. Removal of Cu^{+2} from aqueous solution by adsorption in a fixed bed column and Neural Network Modelling, *Chemical Engineering Journal*, 164, p. 56–62, 2010.

FERRARO, V.; CRUZ, I. B.; JORGE, R. F.; PINTADO, M. E.; CASTRO, M. L. Effects of Physical Parameters onto Adsorption of the Borderline Amino Acids Glycine, Lysine, Taurine, and Tryptophan upon Amberlite XAD16 Resin, *Journal of Chemical & Engineering Data*, 58, p. 707–717, 2013.

FINOCCHIO, M. A. F. **Determinação da temperatura de enrolamentos de transformadores a seco e de suas perdas totais baseado em redes neurais artificiais.** Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Londrina, Londrina-PR, 2010.

FLORES, J. M. B.; LEDESMA, S. E.; GARCIA, M. G.; RUIZ, J.; MUÑOZ J. L. R. Analysis of a variable speed vapor compression system using artificial neural network, *Expert Systems with Applications*, 40, p. 4362–4369, 2013.

FONTES, V. A. **Estudo de adsorvente obtido de terras diatomáceas para a remoção de metais pesados em águas produzidas: processamento, caracterização e dinâmica em leito fixo.** Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal – RN, 2010.

GANDHIDASAN, P.; MOHANDES; M. A. Artificial neural network analysis of liquid desiccant dehumidification system, *Energy*, 36, p.1180-1186, 2011.

GUPTA, R.; KUMAR, A. Synthesis and characterization of sol-gel-derived molecular imprinted polymeric materials for cholesterol recognition, *Journal Sol-Gel Science Technology*, 58, p. 182-194, 2011.

HAYKIN, S., **Neural Networks A Comprehensive Foundation**. Macmillan College Publishing Co., New York, USA, 2001.

JENA, S.; SAHOO, A. ANN modeling for diffusivity of mushroom and vegetables using a fluidized bed dryer, *Particuology*, 11, p. 607– 613, 2013.

JUNIOR, L. B. C. **Modelagem híbrido-neural da extração líquido-líquido das Proteínas Do soro de queijo com sistemas aquosos bifásicos em extrator graesser**. Tese de Doutorado, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa-MG, 2001.

KATAL, R.; ASL, S. H.; AHMADI, M; GHIASVAND, M. Artificial neural network (ANN) approach for modeling of Cr(VI) adsorption from aqueous solution by zeolite prepared from raw fly ash (ZFA), *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 19, p. 1044–1055, 2013.

KHAJEH, M.; BARKHORDAR, A. Modelling of solid-phase tea waste extraction for the removal of manganese from food samples by using artificial neural network approach. *Food Chemistry*, 141, p. 712–717, 2013.

KHASHEI, M., BIJARI, M. An artificial neural network model for time series forecasting, *Expert Systems with Applications*, 37, p. 479–489, 2010.

KHAYET, M.; COJOCARU, C; ESSALHI, M.. Artificial neural network modeling and response surface methodology of desalination by reverse osmosis. *Journal of Membrane*, 368, p. 202-214, 2011.

KHEIRKHAH, A.; AZADEH, A.; SABERI, M.; AZARON, A.; SHAKOURI, H. Improved estimation of electricity demand function by using of artificial neural network, principal component analysis and data envelopment analysis, *Computers & Industrial Engineering*, 64, p. 425–441, 2013.

KUMAR, K.V.; PORKODI, K.; RONDON, R. L. A.; ROCHA, L. Neural network modeling and simulation of the solid/liquid adsorption process, *Industrial. Engineering Chemistry*, 47, p. 486–490, 2008.

Larsen, T., Enzymatic–fluorometric quantification of cholesterol in bovine milk, *Food Chemistry*, 135, p. 1261–1267, 2012.

LEE, S. C.; CHUANG, F. L.; TSAI, Y. L.; CHEN, H. Studies on the preparation and properties of sol-gel molecularly imprinted polymer based on tetraethoxysilane for recognizing sulfonamides, *Journal of. Polymer Research*, 17, p. 737-744, 2010.

LI, J.; FANG, M.; HE, H.; SHAO, J.; LI, Z. Influence of adsorption kinetics on stress evolution in magnetron-sputtered SiO₂ and SiN_x films, *Journal of Applied Physics*, 114, p. 635-742, 2013.

LI, Y.; DU, X.; YUAN, Q.; ZHAO, J. Comparison of general rate model with a new model artificial neural network model in describing chromatographic kinetics of solanesol adsorption in packed column by macroporous resins, *Journal of Chromatography*, 1145, p. 165–174, 2007.

LUDWIG J. R.; O.; MONTGOMERY, E. **Redes Neurais: Fundamentos e Aplicações com Programa em C**. 1. ed. Rio de Janeiro: Ciência Moderna, 2007.

MENEZES, M. M. **Ajuste de Parâmetros de Controladores Suplementares (POD) Através de Redes Neurais Artificiais em Dispositivos FACTS TCSC e SSSC**. Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira – SP, 2010.

MUHTASEB, A.; YOUSEF, R. I.; ESWED, B. E.; H, A. Adsorption characteristics of natural zeolites as solid adsorbents for phenol removal from aqueous solutions: Kinetics, mechanism and studies, *Chemical Engineering Journal*, 171, p. 1143–1150, 2011

MUKHERJEE, S.N; AGHAV, R.M; KUMAR, SUNIL. Artificial neural network modeling in competitive adsorption of phenol and resorcinol from water environment using some carbonaceous adsorbents, *Journal of Hazardous Materials*, 188, p. 67–77, 2011.

NASR, N.; HAFEZ, H.; NAGGAR, M. H. E.; NAKHLA, G. Application of artificial neural networks for modeling of biohydrogen production, *International journal of hydrogen energy*, 38, p. 3189-3195, 2013.

OFTEDAL, O. T., Origin and evolution of the major constituents of milk, *Advanced dairy chemistry*, 1A, p. 1-42, 2013.

OU, L.; ZHOU, Q.; ZHANG, J. Kinetic, Isotherm, and Thermodynamic Studies of the Adsorption of Methyl Orange from Aqueous Solution by Chitosan/Alumina Composite, *Journal of Chemical & Engineering Data*, 57, p. 412–419, 2012.

OZGONENEL, O.; TURAN, N. G.; MESCI, B. Artificial neural network (ANN) approach for modeling Zn(II) adsorption from leachate using a new biosorbent, *Chemical Engineering Journal*, 173, p. 98–105, 2011.

PACIANOTTO, T. A. **Aplicação de redes neurais para o ajuste operacional do período final de sopro de um processo de aciaria a oxigênio.** Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas, CAMPINAS, 2003.

PARK, J. H.; ROYER, J. E.; CHAGAROV, E.; KAUFMAN-OSBORN, T.; EDMONDS, M., KENT, T; KUMMEL, A. C. Atomic Imaging of the Irreversible Sensing Mechanism of NO₂ Adsorption on Copper Phthalocyanine., *Journal of the American Chemical Society*, 135, p. 14600-14609, 2013.

PARSA, J. B.; AZIZIAN, S.; HAERIFAR, M. Extended geometric method: A simple approach to derive adsorption rate constants of Langmuir–Freundlich kinetics, *Chemosphere*, 68, p. 2040–2046, 2007.

PELLISSARI, C.; DECEZARO, S. T.; SEZERINO, P. H.; BENTO, A. P.; CARVALHO JUNIOR, O.; WOLFF, D. B. Comportamento inicial de wetlands construídos empregados no tratamento de efluentes da bovinocultura de leite, *Engenharia Ambiental*, v. 9, p. 190-204, 2012.

PIETROBELLI, JULIANA M. T. DE A.; MÓDENES, APARECIDO N.; FAGUNDES-KLEN, MÁRCIA R.; ESPINOZA-QUIÑONES, FERNANDO R. Cadmium, Copper and Zinc Biosorption Study by Non-Living *Egeria densa* Biomass. *Water, Air and Soil Pollution*, 202, p. 385-392, 2009

PIOTROWSKI, A. P.; NAPIORKOWSKI, J. J. A comparison of methods to avoid overfitting in neural networks training in the case of catchment runoff modelling, *Journal of Hydrology*, 476, p. 97–111, 2013.

PORKODI, K.; KUMAR, V. Modelling the solid–liquid adsorption processes using artificial neural networks trained by pseudo second order kinetics, *Chemical Engineering Journal*, 148, p. 20–25, 2009.

PRAKASH, N., MANIKANDAN, S., & GOVINDARAJAN, L. Prediction of biosorption efficiency for the removal of copper(II) using artificial neural networks, *Journal of Hazardous Materials*, 152, p. 1268–1275, 2008.

PUOCI, F.; LEMMA, F.; CIRILLO, G.; CURCIO, M.; PARISI, O. I.; SPIZZIRRI, G.; PICCI, N. New restricted Access materials combined to molecularly imprinted polymers for selective recognition/release in water media, *European Polymer Journal*, 45, p. 1634-1640, 2009.

RANKOVIC, V. M.; NIKOLIC, I. Z. Identification of Nonlinear Models with Feedforward Neural Network and Digital Recurrent Network, *FME Transactions*, 36, p. 87-92, 2008.

REZAKAZEMI, M.; MOHAMMADI, T. Gas sorption in H₂-selective mixed matrix membranes: Experimental and neural network modeling, *International journal of hydrogen energy*, 38, p. 14035-14041, 2013.

RUTHVEN, D. M. **Principles of adsorption and adsorption processes**. New York:Wiley, 1984.

SANTOS, A.V. **Desenvolvimento de produtos lácteos fermentados por grãos de kefir com teor de colesterol reduzido e saborizados com frutas tropicais.** Tese de Doutorado, Universidade Tiradentes, Aracaju - SE, 2012.

SCHNEIDER, E. L. **Adsorção de compostos fenólicos sobre carvão ativado.** Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo – PR, 2008.

SGARBIERI, V. C.; Caracterização físico-química do isolado protéico do soro de leite e gelatina de origem bovina, *Brazilian Journal of Food Technology*, 10, p. 137-143, 2007.

SILVA, I. N. DA, SPATTI, D. H. E FLAUZINO, R. A. **Redes Neurais Artificiais: Para engenharia e ciências aplicadas,** São Paulo: Artliber, 2010.

SILVA, N. N. F., **Um modelo híbrido para a previsão de curvas de produção de petróleo,** Dissertação de mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal-RN, 2013.

SOARES, C. M. F.; ZANIN, G. M.; MORAES, F. F.; SANTOS, O. A. A.; CASTRO, H. F. Molecular imprinting of B-cyclodextrin/cholesterol template into a silica polymer for cholesterol separation, *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry*, 57, p.79-82, 2007.

SOUSA, M. D.; BARBOSA, C. M. Polímeros com capacidade de reconhecimento molecular no controle da liberação de fármacos parte 1: Síntese e caracterização, *Química Nova*, 32, p. 1609-1619, 2009.

SUBRA, P.; VEGA-BANCEL, A.; REVERCHON, E. Breakthrough curves and adsorption isotherms of terpene mixtures in supercritical carbon dioxide, *The Journal of Supercritical Fluids*, 12, p. 43-57, 1998.

TAN, M.; HE, G.; LI, X. ; LIU, Y.; DONG,C. ; FEND, J. Improved estimation of electricity demand function by using of artificial neural network, principal component analysis and data envelopment analysis, *Separation and Purification Technology*, 89, p. 142–146, 2012.

TURAN, N. G.; MESCI, B.; OZGONENEL, O. Artificial neural network (ANN) approach for modeling Zn(II) adsorption from leachate using a new biosorbent, *Chemical Engineering Journal*, 173, p. 98-105, 2011.

VALENTE, G. F. S. **Remoção de colesterol da gordura do leite por adsorção em Sílica Gel**. Dissertação de mestrado Universidade Federal de Viçosa, 2000.

VENTURINI, K. S., SARCINELLI, M.F. SILVA, L.C. Características do Leite. Universidade Federal do Espírito Santo - UFES PIE-UFES:01007 , 2007 Disponível em: http://www.agais.com/telomc/b01007_caracteristicas_leite.pdf Acessado em 11/11/2012.

WARLAUMONT, A. S.; WESTERMANN, G.; BUDER, E. H., OLLER, D. K; Prespeech motor learning in a neural network using reinforcement, *Neural Networks*, 38, p. 64-75, 2013.

WERLE, L. O. **Analísadores virtuais baseados em modelo neural para monitoramento e controle de colunas de destilação com aquecimento distribuído**. Tese de doutorado, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2012.

WYBRAŃSKA, K.; SZCZUBIALKA, K.; NOWAKOWSKA, M. Photochemical molecular imprinting of cholesterol, *Journal of Inclusion Phenomena Macrocycl Chemistry*, 61, p. 147-151, 2008.

YAGHINI, M.; KHOSHRAFTAR, M. M.; FALLAHI, M. A hybrid algorithm for artificial neural network training, *Engineering Applications of Artificial Intelligence*, 6, p. 1-23, 2012.

ZHANG, H.; WEI, Y.; ZHOU, J.; XU, Z.; TIAN, S.; HUANG, H.; HE, J. Preparation and Application of a Molecular Imprinting Matrix Solid Phase Dispersion Extraction for the Determination of Olaquinox in Chicken by High Performance Liquid Chromatography, *Food Anal. Methods*, 12, p. 161-168, 2012.

ZHANG, J., ZHOU, Q., LAILIANG, O., J. Kinetic, Isotherm, and Thermodynamic Studies of the Adsorption of Methyl Orange. from Aqueous Solution by Chitosan/Alumina Composite, *Journal of Chemical & Engineering*, 57, p. 412-419, 2012.

APÊNDICES

APÊNDICE A₁

Os dados reproduzidos neste tópico são referentes a matriz dos pesos ($W_{1[11 \times 3]}$) e bias ($b_{1[11 \times 1]}$) da camada intermediária; matriz dos pesos ($W_{2[1 \times 11]}$) e bias (b_2) da camada de saída, obtidos durante a etapa de treinamento para o modelo neural M_1 .

$W_{1[11 \times 3]}$			$b_{1[11 \times 1]}$	$[W_{2[1 \times 11]}]^T$	b_2
5,009622	-3,34454	4,098642	-4,08118	-0,32442	-0,64619
0,129922	1,722632	1,30524	-3,24149	0,33336	
-1,20969	-3,08819	2,068419	0,894127	-0,11898	
0,763308	-1,77964	-5,56823	-0,96511	0,11414	
0,857066	-1,27506	-0,11087	-0,96383	1,1644	
-4,78026	-5,38661	0,260386	-3,09501	-2,18033	
-1,65545	4,601657	-2,6046	1,83663	-0,28525	
-2,9181	-3,26764	0,356461	-1,97178	2,62326	
-3,167	1,70727	-2,51838	-2,14029	0,17361	
-0,24238	5,276656	-0,05085	0,860765	0,4308	
-0,10976	0,939681	3,308942	4,20322	1,99751	

APÊNDICE A₂

Os dados reproduzidos neste tópico são referentes a matriz dos pesos ($W_{1[15 \times 3]}$) e bias ($b_{1[15 \times 1]}$) da camada intermediária; matriz dos pesos ($W_{2[1 \times 15]}$) e bias (b_2) da camada de saída, obtidos durante a etapa de treinamento para o modelo neural M_2 .

$W_{1[15 \times 3]}$			$b_{1[15 \times 1]}$	$[W_{2[1 \times 15]}]^T$	b_2
-4,53409	2,274399	3,812357	1,407962	-1,27178	-0,10894
0,057951	-3,00536	-0,69183	-0,73692	-0,49971	
-0,20925	0,249284	4,080987	3,171715	0,53889	
3,621831	-2,67345	-3,56452	-0,26289	-1,42799	
-3,0388	-0,84642	-3,35887	2,662758	0,51605	
3,380202	-1,83177	3,074759	-0,70023	1,38145	
-0,21938	3,136033	2,55037	0,906984	-0,37947	
-0,62735	-0,25748	0,541779	0,299344	2,43846	
4,008861	-0,86398	-1,05242	-0,40818	0,68477	
-3,53106	2,264	-2,21272	-0,17545	1,53207	
-4,35667	3,012815	-0,92143	-1,94784	-0,66144	
-1,58559	-4,25791	-1,94762	-1,64618	0,12599	
2,978943	-2,55099	-2,93086	0,264165	0,76147	
0,123561	-1,10202	0,693367	1,329976	-2,22808	
2,287841	-2,33338	0,601882	4,346365	0,86292	

APÊNDICE A₃

Os dados reproduzidos neste tópico são referentes a matriz dos pesos ($W_{1[22 \times 3]}$) e bias ($b_{1[22 \times 1]}$) da camada intermediária; matriz dos pesos ($W_{2[1 \times 22]}$) e bias (b_2) da camada de saída, obtidos durante a etapa de treinamento para o modelo neural M_3 selecionado

$W_{1[22 \times 3]}$			$b_{1[22 \times 1]}$	$[W_{2[1 \times 22]}]^T$	b_2
3,625348	3,817355	0,982648	-3,34387	-0,61947	0,209995
-0,14857	4,418857	5,530228	5,203325	-1,33356	
-1,36928	-0,86064	-3,33528	3,410156	-0,41049	
-0,07791	-2,87482	0,512001	1,228207	0,72544	
-0,08156	4,439078	1,463909	2,128358	-0,59907	
3,507784	0,408427	1,205911	-1,27143	0,33886	
-3,67941	-4,48375	-1,17774	2,876223	-0,45294	
-1,08552	3,361794	-4,24267	1,172888	0,38017	
4,201991	3,231787	-1,47628	0,849297	-0,71597	
-0,40912	1,15883	-5,06987	-0,98639	1,38902	
-2,16799	-2,52819	3,015459	0,647247	-0,43606	
-0,41154	-0,24227	-4,93313	-0,75986	-1,48458	
-2,9686	-0,75657	-2,03962	-1,11026	-0,45209	
1,09513	0,55561	4,827722	0,57328	0,00811	
0,083906	-0,09004	0,167533	1,49499	-0,37579	
-1,21613	-0,23289	-0,77573	-0,17829	0,47449	
4,212174	4,927449	0,172656	3,692151	-1,70795	
4,471678	5,385703	0,401488	3,546874	1,59374	
-0,77478	1,209307	-2,28613	-4,77368	0,85379	
0,184125	1,458024	3,449953	3,306976	3,02094	
3,497196	-3,13446	-3,34897	4,571512	-0,37134	
-4,33015	-2,91458	5,201326	-3,48436	-0,49823	

APÊNDICE B₁

Os dados reproduzidos neste tópico são referentes à distribuição do banco de dados 1 para a composição de 90% para treinamento e 10% para teste.

Treinamento				Teste			
2	1,5	3	37,69	1	0,08	3	50,26
3	0,25	6	67,72	2	0	0	0
1	0	0	0	3	3	6	36,08
1	0,5	9	45,78	1	1	6	35,33
3	1,25	9	44,96	3	3	9	37,37
3	0,25	3	68,53	1	1,25	6	31,35
3	2	9	46,82	2	0,75	3	37,61
1	4	6	42,45	1	0	0	0
2	1,25	6	46,44	2	1	6	43,94
3	0,75	9	50,24	3	0,08	6	61,41
3	4	3	47,65	1	1,25	9	45,2
3	0	0	0	2	2	3	35,42
1	2	3	44,43	3	6	9	19,92
1	0,25	3	59,45	2	0,08	6	59,18
1	0,16	6	46,65				
2	2,5	9	33,46				
2	6	6	20,63				
2	0,5	6	54,08				
1	0,25	9	57,19				
1	5	3	42,66				
2	1,25	3	38,84				
1	0	0	0				
2	3	6	28,09				
2	2,5	3	30,75				
2	3	3	36,18				
2	0	0	0				
1	3	9	39,96				
3	1,25	3	57,25				
2	2,5	6	38,28				
3	0,08	9	65,57				
2	1	9	27,93				
2	4	9	24,13				
2	0,25	9	50,73				
1	6	9	36,03				
2	5	3	33,26				
1	0,08	6	47,29				
1	6	6	39,96				

	Treinamento		Teste
1	0,16	9	53,86
3	1	3	58,18
2	1,5	9	33,82
3	5	9	19,42
3	1	6	41,97
2	0,16	6	58,9
2	0,25	3	64,87
3	0,16	9	66,18
2	1,25	9	29,16
3	5	6	32,71
3	0,16	3	67,78
1	6	3	39,21
3	1,5	9	41,29
3	0,5	9	55,56
1	0,25	6	53
2	5	6	25,87
2	5	9	21,76
3	2	3	47,56
1	1	3	47,8
3	0,5	6	59,66
2	1,5	6	44,23
1	2,5	6	33,13
3	0,25	9	64,58
3	2,5	3	53,78
2	0,16	9	55,54
1	0,5	6	61,08
3	2	6	35,25
3	0	0	0
2	0,5	9	40,91
2	0,5	3	67,14
2	0,75	6	38,73
3	6	6	28,33
3	2,5	6	45,96
2	4	3	35,06
3	1,25	6	47,99
3	0,75	6	54,65
2	0,08	9	56,49
1	1,25	3	44,92
1	2	9	45,05
1	1	9	44,27
3	3	3	54,82
1	0,16	3	52,22
2	0,75	9	31,67

Treinamento			Teste
3	1	9	48,56
1	2,5	3	43,08
3	1,5	6	38,41
2	2	9	26,91
1	4	3	40,04
2	6	9	22,88
3	1,5	3	49,73
1	0,75	6	53,43
2	0,25	6	57,66
1	5	6	37,81
1	0,08	9	47,76
2	6	3	32,16
1	3	3	40,53
3	0	0	0
2	4	6	24,86
3	4	6	33,03
3	5	3	41,1
2	0	0	0
1	4	9	43,4
1	0,75	3	50,78
2	2	6	43,74
2	1	3	36,79
2	0,16	3	66,14
1	2	6	28,28
1	3	6	31,84
2	3	9	28,55
2	0,08	3	64,4
3	0,16	6	60,37
3	4	9	29,56
1	2,5	9	45,19
1	5	9	40,37
3	0,75	3	65,04
1	1,5	6	34,4
3	0,5	3	70,11
1	1,5	9	44,12
3	6	3	43,4
3	0,08	3	61,63
1	0,5	3	54,48
1	0,75	9	41,26
3	2,5	9	34,9
1	1,5	3	43,17

APÊNDICE B₂

Os dados reproduzidos neste tópico são referentes à distribuição do banco de dados 1 para a composição de 80% para treinamento e 20% para teste.

Treinamento				Teste			
1	4	9	43,4	2	0,16	3	66,14
2	3	9	28,55	1	1,25	3	44,92
2	6	3	32,16	1	1,5	9	44,12
2	0,25	6	57,66	2	3	3	36,18
1	0,25	6	53	2	1,5	9	33,82
2	0,08	9	56,49	2	4	3	35,06
2	2,5	3	30,75	3	0,5	6	59,66
2	5	3	33,26	3	0,08	9	65,57
1	0,75	6	53,43	2	0,5	6	54,08
3	2,5	9	34,9	1	1,5	3	43,17
1	5	6	37,81	1	0,5	9	45,78
3	0,16	6	60,37	2	0,75	6	38,73
2	2,5	9	33,46	3	5	6	32,71
3	0,75	6	54,65	3	2,5	6	45,96
3	1,25	3	57,25	2	0,75	3	37,61
1	6	3	39,21	1	1	9	44,27
2	0,5	3	67,14	1	0	0	0
3	0,25	9	64,58	3	1,5	3	49,73
2	1	3	36,79	3	0	0	0
1	2	6	28,28	2	5	6	25,87
1	0	0	0	2	0,08	6	59,18
2	3	6	28,09	3	2	9	46,82
2	6	6	20,63	3	2	3	47,56
3	0,75	9	50,24	1	1	3	47,8
1	0,25	9	57,19	1	0,16	6	46,65
1	0,16	9	53,86	1	0	0	0
1	2	9	45,05	3	6	3	43,4
3	0,75	3	65,04				
3	0,16	9	66,18				
2	4	9	24,13				
3	1	3	58,18				
2	2,5	6	38,28				
1	3	3	40,53				
1	3	6	31,84				
3	2,5	3	53,78				
1	1	6	35,33				
3	1,5	6	38,41				

	Treinamento		Teste
2	0	0	0
2	2	6	43,74
2	1,25	9	29,16
2	2	3	35,42
1	0,08	6	47,29
3	0,16	3	67,78
3	1,25	6	47,99
1	5	3	42,66
1	0,5	6	61,08
2	1	9	27,93
2	0	0	0
3	4	3	47,65
1	4	3	40,04
1	0,5	3	54,48
1	3	9	39,96
3	4	6	33,03
1	5	9	40,37
1	2	3	44,43
2	0,25	3	64,87
3	1	9	48,56
1	2,5	6	33,13
3	5	3	41,1
3	0,5	9	55,56
3	0	0	0
1	2,5	3	43,08
2	1,25	3	38,84
3	5	9	19,42
3	3	6	36,08
1	0,25	3	59,45
3	0,08	3	61,63
3	1	6	41,97
1	1,25	9	45,2
3	0,25	3	68,53
2	0,16	9	55,54
2	1,5	3	37,69
2	6	9	22,88
1	0,16	3	52,22
3	0	0	0
1	0,08	9	47,76
3	1,25	9	44,96
2	4	6	24,86
2	0,16	6	58,9
2	0,25	9	50,73

	Treinamento		Teste
2	0,75	9	31,67
1	6	6	39,96
3	3	3	54,82
3	2	6	35,25
2	2	9	26,91
1	6	9	36,03
3	6	6	28,33
1	1,5	6	34,4
1	0,08	3	50,26
2	0,5	9	40,91
1	2,5	9	45,19
3	0,5	3	70,11
2	1	6	43,94
3	0,25	6	67,72
2	0,08	3	64,4
1	4	6	42,45
3	3	9	37,37
2	5	9	21,76
1	1,25	6	31,35
3	1,5	9	41,29
3	6	9	19,92
1	0,75	3	50,78
3	0,08	6	61,41
2	1,25	6	46,44
2	0	0	0
3	4	9	29,56
1	0,75	9	41,26
2	1,5	6	44,23

APÊNDICE B₃

Os dados reproduzidos neste tópico são referentes à distribuição do banco de dados 1 para a composição de 70% para treinamento e 30% para teste.

Treinamento				Teste			
2	6	6	20,63	3	0	0	0
1	6	6	39,96	3	6	9	19,92
3	2,5	3	53,78	2	2	6	43,74
3	0,75	6	54,65	3	0,5	9	55,56
2	1,5	3	37,69	3	0,5	6	59,66
2	6	9	22,88	1	6	3	39,21
2	5	9	21,76	3	0,25	3	68,53
3	2,5	6	45,96	1	0,16	3	52,22
2	0,08	3	64,4	2	1	9	27,93
2	4	9	24,13	2	0	0	0
2	5	3	33,26	3	0,75	9	50,24
2	1,25	3	38,84	2	5	6	25,87
2	2	3	35,42	3	0	0	0
1	0,5	3	54,48	3	5	3	41,1
3	1,25	9	44,96	3	1,5	9	41,29
1	0	0	0	3	1,5	3	49,73
1	1,5	3	43,17	2	3	9	28,55
2	0,25	6	57,66	1	5	9	40,37
2	0,08	6	59,18	1	1,25	9	45,2
3	5	9	19,42	3	0,25	9	64,58
1	1	6	35,33	2	1,25	9	29,16
3	0,25	6	67,72	1	2	9	45,05
1	0,5	6	61,08	1	2,5	6	33,13
3	3	9	37,37	3	0	0	0
2	0,75	9	31,67	1	0,08	3	50,26
2	0,5	3	67,14	1	1	3	47,8
1	6	9	36,03	1	2,5	3	43,08
3	2,5	9	34,9	3	1	3	58,18
3	4	3	47,65	1	0,25	6	53
3	3	3	54,82	3	5	6	32,71
2	0,25	9	50,73	3	0,5	3	70,11
3	6	6	28,33	2	1	3	36,79
1	1,5	9	44,12	3	0,16	6	60,37
2	0,25	3	64,87	1	0,5	9	45,78
3	2	6	35,25	3	0,08	9	65,57
1	4	3	40,04	2	0,75	6	38,73
3	1,25	6	47,99	1	0,08	6	47,29

Treinamento				Teste			
1	0,16	6	46,65	2	0,16	6	58,9
1	0,25	9	57,19	3	4	6	33,03
1	3	6	31,84	1	4	9	43,4
3	2	3	47,56	1	2	6	28,28
3	4	9	29,56				
3	2	9	46,82				
1	3	9	39,96				
2	1,25	6	46,44				
2	2,5	6	38,28				
2	4	3	35,06				
2	1	6	43,94				
3	3	6	36,08				
2	2,5	9	33,46				
1	1,25	3	44,92				
2	1,5	9	33,82				
1	3	3	40,53				
3	1	9	48,56				
3	0,08	3	61,63				
1	0	0	0				
1	4	6	42,45				
1	0,75	6	53,43				
2	3	6	28,09				
2	2,5	3	30,75				
2	2	9	26,91				
3	1	6	41,97				
2	0	0	0				
1	1	9	44,27				
1	2,5	9	45,19				
1	0,25	3	59,45				
1	0	0	0				
2	6	3	32,16				
3	1,25	3	57,25				
1	5	3	42,66				
2	4	6	24,86				
2	0,75	3	37,61				
2	0,08	9	56,49				
1	2	3	44,43				
1	1,5	6	34,4				
1	1,25	6	31,35				
2	0,16	3	66,14				
1	0,75	3	50,78				
3	0,08	6	61,41				
3	6	3	43,4				

	Treinamento		Teste
2	0,5	6	54,08
2	3	3	36,18
1	5	6	37,81
2	1,5	6	44,23
3	1,5	6	38,41
2	0	0	0
1	0,75	9	41,26
3	0,16	3	67,78
1	0,08	9	47,76
3	0,16	9	66,18
1	0,16	9	53,86
2	0,16	9	55,54
3	0,75	3	65,04
2	0,5	9	40,91

APÊNDICE C

Os dados reproduzidos neste tópico são referentes à distribuição do banco de dados 2 para a composição de 80% para treinamento e 20% para teste.

Treinamento				Teste			
1	0,5	3	54,48	3	1	6	39,6406
2	5	6	25,87	1	0,16	3	51,10293
1	0	0	0	3	2,5	3	53,03027
3	5	6	32,59331	1	1	6	34,7311
1	5	3	41,64506	2	4	9	26,47889
2	6	9	24,10917	1	2	9	45,05
2	3	6	28,15883	1	0,16	9	53,86
1	0,25	9	57,19	1	0	0	0
1	3	9	37,64294	1	6	3	39,21
3	0,16	9	61,04843	1	0,5	9	45,78
3	1	9	51,99971	2	0,08	9	53,07209
1	1,5	3	42,33202	1	0,25	6	53
2	0	0	0	1	5	9	40,37
2	1	3	36,79	2	2,5	6	38,29932
3	2	6	35,25	2	0	0	0
3	0,75	3	61,5044	3	4	9	31,40522
2	0	0	0	1	5	6	36,67552
3	0	0	0	1	1,5	3	43,17
2	5	6	28,22894	2	0,5	9	40,91
1	2	3	44,43	3	0,5	6	65,15305
2	3	3	36,18	2	2	9	28,96815
1	1	3	48,96067	3	1,25	3	57,25
1	3	6	31,84	3	2	6	32,52252
3	1,5	9	43,45431	3	1	9	48,56
3	6	3	39,77669	3	4	9	30,01332
3	1,25	9	49,44805	2	6	6	22,16845
3	0,75	9	45,83165	2	0,08	3	66,99098
2	6	3	35,23896	2	2	9	26,13059
2	0,5	6	54,08	1	0,75	3	53,37817
2	5	9	21,22601	1	4	3	36,92934
1	6	3	42,85077	2	5	3	36,57641
2	1,5	9	36,00163	1	3	9	39,96
1	0,25	3	58,39895	2	1,5	9	33,82
3	0,75	6	56,11126	2	0,08	3	64,4
1	5	9	42,28037	3	5	9	20,03855
3	0,16	9	66,18	1	1	3	47,8
2	2,5	3	29,96033	3	0,75	6	52,50263

Treinamento				Teste			
3	0,75	3	66,33804	3	3	6	34,84664
2	0,08	9	56,49	3	0,16	3	67,19331
2	5	6	28,01014	2	4	9	24,13
1	0,16	6	46,65	3	1	3	55,09441
3	6	9	19,92	1	5	6	37,62603
2	1,5	9	30,56771	3	0,5	6	59,66
2	1,5	6	43,77863	2	0,5	3	67,14
2	1,5	6	44,23	3	3	3	53,75713
2	0,75	3	37,61	3	5	6	32,71
3	0,5	9	51,13023	3	0,25	6	61,12522
1	0,75	6	51,64163	3	3	6	36,18531
1	3	6	29,70357	2	2,5	3	33,32037
3	2	9	50,67925	3	4	6	33,03
1	0,5	9	42,70465	2	0,16	3	68,27954
1	0,25	9	53,35002	3	0,5	9	55,41151
1	1,25	9	45,2	3	0,08	9	59,45275
3	6	9	20,6206	2	0,08	6	58,10575
2	0,75	6	39,89218	2	0	0	0
3	0,75	3	65,04	3	5	3	43,12961
3	0,25	9	60,15087	1	2	6	28,28
1	0,25	6	57,29272	2	0,25	3	68,71587
2	2,5	6	39,03983	1	5	6	37,81
3	5	6	34,02636	2	1,5	3	36,62872
2	0,75	9	32,66124	2	6	6	20,63
1	4	6	44,64699	3	1	3	58,18
3	0	0	0	3	3	3	52,3159
2	0,25	6	57,66	2	5	3	30,26451
3	0	0	0	2	0	0	0
3	0,5	3	63,70382	1	1,25	3	44,92
1	3	3	44,29348	3	4	3	47,32133
1	1	6	37,9811	3	2	3	46,74632
2	2,5	9	33,73254	3	1,25	6	47,9751
3	0	0	0	3	1,5	9	41,29
1	0,16	6	49,16401	2	2	6	44,03452
3	0	0	0	3	6	6	28,33
3	0,25	3	68,53	1	5	3	42,66
1	2	6	28,66138	1	1,5	6	33,38557
1	0,16	3	55,94773	3	0,5	3	70,11
1	0,25	3	59,45	3	0	0	0
2	0,5	3	71,68697	3	3	9	35,90178
1	4	9	47,4087	3	2	3	50,78992
1	1,25	3	47,01834	2	2	6	40,6847
2	6	3	32,16	2	3	9	28,65351

Treinamento				Teste			
1	0,16	3	52,22	3	1	6	44,73489
3	1,25	6	44,47393				
2	5	9	23,2534				
3	1	9	45,49654				
3	6	6	27,17825				
1	4	9	40,80235				
2	0,75	6	39,21919				
2	1,25	9	29,16				
1	0,25	3	53,58914				
2	0	0	0				
1	1,25	6	29,23538				
1	2,5	6	31,44971				
3	0,25	6	67,72				
2	3	3	34,41174				
1	2,5	3	41,50303				
1	0,75	6	52,43179				
2	2	9	26,91				
3	4	6	35,88039				
1	1,5	9	44,96486				
2	4	6	24,86				
1	1,25	6	30,29926				
2	2,5	6	38,28				
2	3	3	36,5422				
2	0,16	6	58,9				
2	2	3	37,90191				
1	3	3	40,53				
2	5	3	33,26				
3	5	9	19,42				
2	1	6	46,9066				
3	0,16	6	65,57572				
3	0,08	6	66,77293				
3	0,08	9	65,57				
2	0,16	6	64,23449				
1	0,25	6	54,32218				
3	0	0	0				
2	1,25	6	46,74237				
1	3	3	42,91023				
2	6	9	21,55164				
2	3	6	30,59357				
1	1,5	9	45,69876				
2	4	6	22,37877				
2	1	9	27,93				
3	0,08	9	64,68095				

Treinamento			Teste
3	3	3	54,82
2	6	6	22,41014
3	0,25	3	67,33926
2	1	6	43,94
1	0,08	6	50,69613
2	1	3	35,26277
3	1	6	41,97
2	1,5	3	38,55881
3	2	9	46,82
1	6	9	37,59587
1	4	9	43,4
2	1	3	36,73045
1	2,5	9	41,06593
3	3	9	37,37
2	0,5	6	53,25093
2	4	3	35,06
2	0,75	6	38,73
2	1	6	41,77556
1	1	9	43,86791
1	2,5	9	44,27786
2	0,25	6	53,30748
3	5	3	41,1
3	0	0	0
3	0,75	9	50,24
3	2	6	34,46723
1	2,5	9	45,19
1	0,5	6	62,87723
3	1	3	58,01651
1	2	3	47,91618
1	0	0	0
2	0,25	9	48,14218
1	5	9	44,00608
3	4	6	32,8739
3	4	3	44,59048
1	1,25	9	43,48776
1	6	3	43,06045
3	1,25	6	47,99
1	2	9	47,42128
1	2	3	40,36198
2	1	9	29,94142
1	6	9	36,03
2	0,08	6	59,81147
2	0,75	3	34,51603

	Treinamento		Teste
2	0	0	0
3	1,25	9	44,96
3	0,08	6	61,41
2	3	6	28,09
3	2	9	42,88751
2	0,08	9	59,50214
2	0,25	9	50,73
3	2,5	6	45,96
2	6	9	22,88
2	0	0	0
3	2	3	47,56
3	0,5	3	77,0374
1	1,5	6	34,4
2	0	0	0
1	2,5	6	33,13
2	0,16	9	51,52535
1	1	9	45,48785
3	5	9	18,18963
3	1,25	9	47,78002
1	3	9	41,98291
1	2,5	3	43,08
1	2,5	6	35,51252
1	0	0	0
1	1	6	35,33
3	0,75	9	48,01218
3	2,5	9	36,57141
1	0,08	3	52,21833
2	0,25	6	63,39227
1	0,08	9	43,29881
2	0,25	3	60,20282
1	0,08	3	48,00221
1	0	0	0
3	3	6	36,08
2	0,5	6	54,41118
2	1,5	3	37,69
3	6	6	28,86585
1	0	0	0
3	2,5	9	37,82135
3	0,16	6	60,37
3	6	3	44,76245
2	0,16	6	57,86816
1	0,5	6	64,70299
2	4	3	37,21509

Treinamento			Teste
3	4	9	29,56
2	0,5	9	42,22153
2	2	3	35,42
1	0,16	6	43,10732
2	4	3	35,24668
3	0,25	9	58,14309
3	1,5	3	49,73
2	2,5	3	30,75
2	4	6	26,19987
3	1,5	3	54,14166
2	6	3	34,84102
1	0,75	9	45,31691
1	1,5	6	33,00869
3	0,25	3	73,15904
1	0	0	0
1	0,08	9	43,25451
1	6	6	37,10629
2	2,5	9	30,80385
3	6	3	43,4
1	0,75	3	50,78
1	0,75	9	44,97541
3	6	9	19,75614
2	0,16	3	66,14
3	0,25	6	72,01135
1	1,25	3	49,31937
3	2,5	9	34,9
3	1,5	9	45,39167
3	0,08	3	60,31005
2	0,16	3	68,55785
2	0,75	3	40,33241
2	4	9	22,7169
2	3	9	28,55
1	0,75	9	41,26
1	4	6	42,45
1	4	3	40,04
1	0,08	6	47,29
3	1,5	3	50,77372
2	0,25	9	48,57888
1	5	3	44,81575
1	6	6	43,87902
1	1,25	6	31,35
1	6	6	39,96
1	1,5	3	42,22843

Treinamento			Teste
2	0,08	3	60,3268
3	0,08	6	56,65334
2	2,5	9	33,46
3	0,5	6	56,83028
1	0,08	6	50,69056
1	0,75	6	53,43
3	2,5	3	53,78
3	1,5	6	38,41
2	5	9	21,76
1	0,16	9	48,72967
1	0,5	9	46,51307
1	0,5	6	61,08
2	2	3	34,0293
3	0,16	9	60,05977
3	2,5	3	57,28188
1	2	6	29,44931
3	0,16	3	64,5056
3	2,5	6	43,52199
1	0,5	3	51,50486
1	0	0	0
2	0,16	9	56,61131
1	1	9	44,27
3	1,5	6	37,34405
3	2,5	6	42,68638
1	4	6	44,39343
3	0,08	3	61,63
3	0,08	3	67,31147
2	1,25	9	26,5871
1	0,25	9	55,31605
1	1,5	9	44,12
2	2	6	43,74
2	0,25	3	64,87
1	2	9	42,28906
3	3	9	40,93209
2	0,5	9	37,86035
2	1,25	3	36,07064
2	1,25	3	41,7879
3	0,75	6	54,65
2	1,25	9	29,77511
2	0,5	3	69,28333
2	1,25	3	38,84
2	1	9	27,30243
1	0,08	3	50,26

Treinamento			Teste
2	0,08	6	59,18
1	0,16	9	58,9049
1	0	0	0
2	0,75	9	31,67
1	0,5	3	55,20564
1	0,08	9	47,76
2	1,5	6	41,03825
3	0	0	0
2	0,75	9	28,89815
1	3	6	30,23671
3	0,5	9	55,56
2	1,25	6	45,29952
2	0,16	9	55,54
1	0,75	3	50,64556
3	0,25	9	64,58
3	5	3	37,04423
3	1,25	3	53,8919
3	1,25	3	58,15445
3	4	3	47,65
1	1	3	48,47535
1	6	9	33,82049
3	0,16	3	67,78
1	2,5	3	46,56962
2	3	9	25,83169
3	1,5	6	38,97773
3	0,16	6	60,78044
2	1,25	6	46,44
1	4	3	36,94659
1	1,25	9	41,19578

APÊNDICE D

Os dados reproduzidos neste tópico são referentes à distribuição do banco de dados 3 para a composição de 80% para treinamento e 20% para teste.

Treinamento				Teste			
1	0,16	9	53,86	3	0,08	9	65,57
1	1,5	3	43,17	3	2	9	46,82
3	1,5	9	42,76	3	0,25	9	64,58
2	0,16	6	59,82453	3	2,5	3	54,01528
1	0,75	9	43,06774	2	2	3	32,26233
3	1,5	6	38,96752	1	1	6	35,33
1	0,25	6	50,98549	1	0	0	0
3	2,5	3	53,47878	1	6	6	41,41412
1	0	0	0	1	0	0	0
3	1	6	41,97	3	0	0	0
1	0,75	9	39,66044	3	0	0	0
3	0,16	9	67,40698	1	2,5	3	43,08
3	2	9	47,47334	2	0,75	3	39,21991
3	0,08	6	61,15955	3	2	3	51,19703
2	4	6	23,2766	2	6	3	32,16
1	0,08	3	50,26	2	1	9	28,68394
3	0	0	0	1	5	6	34,84053
3	0,5	9	55,09294	3	1	6	41,09692
2	2	3	38,84191	1	0,25	3	58,46672
3	0,25	9	66,33038	2	0,75	3	37,61
1	0	0	0	3	0,16	9	66,18
1	5	6	37,81	3	1	3	58,18
2	0,25	3	66,52123	2	0,75	9	29,4177
1	1	9	44,27	2	5	9	21,76
1	0	0	0	1	0,25	6	55,18147
1	3	9	40,51801	2	1	3	35,32733
3	6	6	30,72895	1	0,16	9	53,84402
3	0,75	9	52,36269	3	5	6	31,54839
3	0,5	9	55,56	1	0,5	3	52,57418
3	0,75	3	65,04	3	0,08	6	61,41
1	2	9	44,50797	1	5	3	39,96633
2	0,75	6	39,06642	1	1	9	45,62109
3	0	0	0	2	4	9	24,75537
1	0,16	3	50,69986	3	2,5	9	34,9
3	2	6	34,13662	1	0,08	3	49,07816
1	2,5	3	40,672	3	6	6	25,52975
2	2	3	35,42	3	5	3	35,74212

Treinamento				Teste			
3	4	3	48,32432	2	4	3	33,92143
3	0,16	3	67,78	1	1	6	35,12395
2	4	9	23,4214	1	6	6	38,6178
1	0,75	3	50,78	2	1,5	6	46,29771
2	0,5	3	69,1183	3	2	6	36,557
1	5	9	40,64595	2	2,5	3	30,75
2	1,25	6	46,44	2	0,16	6	58,9
3	0	0	0	2	0,08	6	59,82927
3	0,5	3	71,64564	2	1,5	6	42,33375
1	6	9	36,03	1	3	6	31,84
2	1,5	6	44,23	2	1,5	9	34,82714
3	2	9	46,07843	3	1,25	3	57,25
1	2	6	28,28	2	1,5	9	33,82
1	1,5	3	45,82059	2	4	6	26,30282
3	2,5	3	53,78	2	5	6	24,85104
1	1,5	9	43,90635	1	0	0	0
2	1,5	3	37,69	3	5	9	18,72047
1	6	3	39,21	2	5	3	34,95694
2	0,5	6	55,81642	1	0,25	3	60,49006
3	2,5	6	46,10282	3	2	6	35,25
3	2,5	9	33,86077	1	0,08	9	47,2349
2	1,25	9	29,75997	2	1	3	36,79
2	6	9	19,018	1	4	9	42,91885
3	6	6	28,33	2	2	9	28,81608
2	0,75	3	35,86115	3	4	6	34,83698
2	3	9	28,4034	1	6	9	36,46319
1	2	9	45,66276	3	3	3	53,65281
1	4	9	43,4	1	0,5	6	61,08
3	0,75	6	54,05839	2	0,5	3	67,14
3	5	3	45,37191	2	3	3	35,10191
2	5	9	22,7711	1	1,5	9	44,31547
3	6	9	19,92	3	6	9	22,4927
2	0,25	3	63,34375	1	0,16	9	53,87373
1	0,5	3	56,49811	1	2,5	6	33,13
1	4	3	41,28086	3	0,75	3	66,28192
2	0,75	9	33,64163	3	1	3	55,59476
2	0,08	9	56,49	3	1,25	6	47,83045
2	1,25	6	49,02873	3	6	3	40,71074
2	0	0	0	2	3	9	28,68182
1	2	3	40,34531	2	2,5	6	38,22143
1	0,16	6	48,01701	3	1,5	3	49,73
2	1,5	9	32,93698	2	0,75	6	38,73
1	1,25	6	31,35	3	2	3	47,56

Treinamento				Teste			
2	0,25	9	52,63449	3	3	3	54,82
3	0,75	9	48,35711				
1	1,5	6	33,21412				
3	3	3	55,75518				
3	6	3	45,53795				
3	4	6	31,48642				
2	5	6	25,87				
2	0,16	9	55,54				
1	0,75	6	54,7129				
2	3	6	28,09				
2	0,08	6	59,18				
2	2	6	43,74				
1	1,5	9	44,12				
1	0,25	9	56,55524				
1	2,5	9	44,73999				
1	1	3	49,00955				
1	0,08	6	45,66797				
1	0,08	6	47,29				
1	5	9	40,37				
1	1,5	6	35,68854				
2	6	6	19,92576				
2	2,5	9	33,46				
1	1	6	35,55873				
2	0	0	0				
2	0,08	3	62,93672				
1	3	3	39,31361				
2	0,08	9	57,23785				
2	0	0	0				
2	2,5	9	32,0651				
1	4	3	40,04				
1	1,25	9	45,51748				
3	1,25	9	44,96				
1	4	3	38,86686				
3	1,25	3	53,31527				
1	3	9	39,46098				
1	2	3	44,43				
3	1	6	42,7071				
2	2	6	44,00781				
2	4	3	35,06				
1	4	6	43,28816				
2	0	0	0				
2	2	6	43,49735				
3	1,25	3	60,38869				

Treinamento			Teste
2	0,75	9	31,67
3	1	9	46,90864
1	0,25	9	57,74486
2	1	3	38,13177
1	0,75	3	53,46587
3	1,5	6	37,92549
2	1	6	44,95098
1	3	3	41,81569
2	1	6	43,01077
3	3	9	37,37
3	3	6	35,5462
3	4	6	33,03
2	2,5	3	34,16933
1	1,25	9	45,2
3	2	3	44,66348
2	4	3	36,30082
3	0	0	0
2	0,25	9	48,54242
2	0	0	0
1	2,5	9	45,70746
1	5	3	45,50483
1	2,5	9	45,19
2	0,08	6	58,48091
2	0,08	3	65,98147
2	2	9	25,24548
2	5	3	31,68995
1	6	6	39,96
2	0,08	3	64,4
2	6	3	27,46459
1	0,75	6	53,43
3	6	9	17,63274
2	0	0	0
1	2	6	27,42866
1	1	3	46,51193
1	1,25	3	44,92
2	0,16	9	56,45221
1	5	9	40,057
2	0,5	9	40,91
1	6	3	42,81308
3	5	3	41,1
3	0,75	6	55,16047
2	0	0	0
3	0,5	6	60,0325

Treinamento			Teste
3	0,16	3	66,54264
3	4	3	46,80007
3	5	6	34,07068
1	6	3	35,80509
2	0,16	6	58,05153
3	1,5	3	49,52199
3	3	9	36,63599
1	4	6	41,68217
3	0,5	9	56,08884
2	3	3	37,35822
1	5	3	42,66
1	0,16	3	52,22
1	3	6	30,31633
2	0	0	0
2	1	6	43,94
2	0,08	9	55,62836
3	0,25	3	68,90013
1	0,08	3	51,5193
2	6	9	22,88
1	1	3	47,8
3	0,25	9	63,02349
3	0,5	6	59,22159
1	1,25	6	30,08419
3	0,16	3	68,7609
1	0,5	6	63,16471
1	5	6	41,0221
2	1,25	9	29,16
2	5	3	33,26
2	6	6	21,26741
1	0,08	6	49,04149
1	0,5	9	46,38479
1	0,75	3	48,24267
1	4	9	43,94163
1	0	0	0
1	1,25	3	43,21894
3	0	0	0
2	0,25	9	50,73
1	1,25	6	32,71757
3	0,08	6	61,69586
3	1	3	60,23284
2	1,25	3	41,21328
2	6	3	37,26662
3	0,5	3	70,11

Treinamento			Teste
2	0,75	6	38,42983
1	2,5	3	45,63659
2	0,16	3	66,14
3	5	9	20,20881
3	3	9	38,01527
3	0,08	3	60,20483
1	0,16	6	46,65
2	1,25	3	38,84
3	5	6	32,71
3	0,75	6	54,65
3	2,5	9	36,07067
2	1,25	9	28,46516
2	2,5	9	35,04969
3	0,08	9	66,51268
2	0,5	3	65,32194
1	0,25	6	53
3	1	9	48,56
1	6	9	35,54823
3	1,5	3	49,99857
2	0,25	6	57,66
2	1	9	27,06396
3	0	0	0
2	0,25	3	64,87
1	1,5	3	40,66205
3	0,5	3	68,17524
3	1,5	9	39,63429
1	3	6	33,48674
1	0,75	6	52,24156
3	4	9	27,67097
2	5	6	26,9728
3	3	6	36,08
2	0,16	3	65,55407
2	0	0	0
2	4	9	24,13
2	3	9	28,55
3	2,5	6	45,96
3	4	9	29,56
1	0,25	9	57,19
3	0,25	3	68,06763
1	0,25	3	59,45
2	1,5	3	37,87944
3	2,5	6	45,83132
3	0,25	6	67,72

Treinamento			Teste
1	3	3	40,53
2	0,5	6	52,48157
3	5	9	19,42
1	2	9	45,05
3	6	3	43,4
1	0,16	6	45,38653
2	1,5	3	37,47753
3	0,25	6	68,25938
2	1,25	6	44,07383
2	4	6	24,86
3	0	0	0
1	0,5	9	45,78
3	1,25	9	45,65879
2	0,25	6	55,53757
3	1	9	50,41616
3	1,25	9	44,34559
3	0,75	9	50,24
1	2	6	29,20815
2	0,16	3	66,77213
2	1	9	27,93
2	1,25	3	36,26347
2	2,5	6	38,28
2	0,5	9	40,14785
3	1,25	6	47,99
1	2	3	48,75738
3	0,16	6	60,9012
1	0,75	9	41,26
3	0,08	3	62,77214
2	3	6	28,36221
1	0,08	9	48,36209
1	0,16	3	53,83921
1	1	9	43,08138
3	1,25	6	48,18415
2	0,5	6	54,08
3	0,16	6	59,91532
3	0,75	3	63,47267
2	6	9	26,2497
3	0,08	3	61,63
1	0	0	0
1	3	9	39,96
1	1,25	9	44,92303
1	1,5	6	34,4
3	0,25	3	68,53

Treinamento			Teste
3	0,16	6	60,37
2	2	9	26,91
2	3	6	27,78951
1	0,5	6	59,14123
2	6	6	20,63
2	2,5	3	27,59753
3	1,5	6	38,41
1	0,5	3	54,48
3	0,08	9	64,72854
2	0,16	9	54,49977
3	0,25	6	67,2682
3	1,5	9	41,29
2	2,5	6	38,35391
3	0,16	9	65,09276
3	4	3	47,65
3	0,5	6	59,66
2	3	3	36,18
1	0,08	9	47,76
1	2,5	6	32,38027
3	4	9	31,69263
3	3	6	36,70309
1	0	0	0
1	1,25	3	46,71843
1	2,5	6	33,93061
2	0,5	9	41,78453
2	0,25	6	59,97934
1	0,5	9	45,24122
1	4	6	42,45
2	5	9	20,60371