UNIVERSIDADE TIRADENTES – UNIT

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE PROCESSOS - PEP

REMOÇÃO ELETROQUÍMICA DO CORANTE TÊXTIL REATIVO PRETO 5 UTILIZANDO MODELAGEM POR SUPERFÍCIES DE RESPOSTAS E REDES NEURAIS ARTIFICIAIS

Autor: Danilo Fernandes Viana.

Orientadores: Profª. Manuela Souza Leite, D. Sc.

Prof. Giancarlo Richard Salazar-Banda, D. Sc.

ARACAJU, SE - BRASIL

JULHO DE 2017

REMOÇÃO ELETROQUÍMICA DO CORANTE TÊXTIL REATIVO PRETO 5 UTILIZANDO MODELAGEM POR SUPERFÍCIES DE RESPOSTAS E REDES NEURAIS ARTIFICIAIS

Danilo Fernandes Viana

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:

Manuela Souza Leite, D. Sc.

Giancarlo Richard Salazar-Banda, D. Sc.

Vanessa Moura Vasconcelos, D. Sc.

Luiz Fernando Romanholo Ferreira, D. Sc.

Eliana Midori Sussuchi, D. Sc.

ARACAJU, SE - BRASIL

JULHO DE 2017

Viana, Danilo Fernandes

V614r Remoção eletroquímica do corante têxtil reativo preto 5 utilizando modelagem por superfícies de respostas e redes neurais artificiais. / Danilo Fernandes Viana; orientação [de] Profª. D. Sc. Manuela Souza Leite , Prof. D.Sc. Giancarlo Richard Salazar-Banda. – Aracaju: UNIT, 2017.

110 p: il.

Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processo) - Universidade Tiradentes, 2017.

Inclui bibliografia.

1. Oxidação eletroquímica. 2. Ânodo dimensionalmente estável. 3. Reativo preto 5. 4. Rede neural artificial. I. Leite, Manuela Souza. (orient.). II. Salazar-Banda, Giancarlo Richard. (orient.). III. Universidade Tiradentes. IV. Título.

CDU: 544.6:66.098

“Tudo posso naquele que me fortalece.”

Filipenses 4:13

Agradecimentos

Chegando ao fim desta caminhada, é hora de agradecer a todos que fizeram parte deste momento.

Agradeço primeiramente a Deus por ter me concedido saúde e discernimento para que essa etapa fosse concluída. A Nossa Senhora Aparecida que sempre alimentou a Fé da minha família, permanecendo unida em todos os momentos.

Aos meus pais, Ito e Vera dedico essa vitória por sempre acreditarem em mim, vocês sempre foram e continuarão sendo minha inspiração para toda vida. Um amor incondicional.

Agradeço ao meu irmão por ter dividido comigo vários momentos desta etapa.

Um obrigado a minha namorada, Amanda, pelo amor e contribuição para a realização desta obra.

Agradeço aos amigos do LEN pelos momentos de atenção e descontração vividos. Em especial aqueles que me ajudaram diretamente neste trabalho, Belle, Marília, Géssica, Aline, Tatá, Vanessa, Caio e Edmundo.

Aos amigos do LCEM, em especial a Yago, Mateus e Paulo foram grandes parceiros nesta jornada.

Agradeço a todos os professores do PEP que contribuíram para o meu conhecimento e experiências vividas durante o curso.

É com muito entusiasmo que agradeço aos meus orientadores Prof.ª D.Sc Manuela Souza Leite e Prof. D.Sc Giancarlo Richard Salazar Banda, pelos ensinamentos, paciência e dedicação a mim concedido.

Por fim, agradeço a Universidade Tiradentes pelo apoio financeiro e ao ITP pela estrutura disponível.

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.

REMOÇÃO ELETROQUÍMICA DO CORANTE TÊXTIL REATIVO PRETO 5 UTILIZANDO MODELAGEM POR SUPERFÍCIES DE RESPOSTAS E REDES NEURAIS ARTIFICIAIS

Danilo Fernandes Viana

A indústria têxtil é considerada responsável pelos maiores índices de consumo de água em processos produtivos, consequentemente grande parte do descarte ilegal dos efluentes contaminados com diversos tipos de corantes são descartados nos corpos hídricos colocando em risco a biota existente. A necessidade de novos métodos de tratamento de efluentes é crucial para a preservação do meio ambiente. O tratamento de efluentes via processos oxidativos eletroquímicos avançados tem ganhado muita atenção nos últimos anos, pois é uma alternativa limpa, na qual seu principal reagente é o elétron. Deste modo, neste trabalho são utilizadas técnicas estatísticas e de modelagem via rede neural artificial (RNA) para a otimização de um sistema eletroquímico da degradação do corante Reativo Preto 5 (RP5) utilizando ânodo dimensionalmente estável com composição de Ti/$(RuO_2)_{0,8}$-$(Sb_2O_3)_{0,2}$. Um delineamento experimental 2^3, com pontos axiais e repetições no ponto central, empregado com método de superfície de resposta (RSM) para analisar a influência das variaveis concentração do corante (26,4 – 93,6 ppm), concentração do eletrólito suporte NaCl (0,0062 – 0,1238 mol L^{-1}) e corrente (1,24 – 24,76 mA cm^{-2}), num sistema batelada. Obteve-se até 100% da remoção da cor e redução de até 76,67% da demanda química de oxigênio, em 180 minutos com consumo máximo de 2,01 KWm^{-3} de energia. Foi utilizado algoritmo de otimização por enxame de partículas para determinar a arquitetura final da rede, caracterizada com arquitetura 4-8-3, função de transferência logarítmica sigmóide entre a camada de entrada e a camada oculta e função linear entre a camada oculta e a de saída, apresentando coeficiente de correlação (R^2) igual a 0,98 e *mean squared error (*MSE) de 0,0146, demonstrando um desempenho satisfatório do modelo empírico de RNA para predição e otimização do processo de eletrólise.

Palavras-chave: Oxidação eletroquímica, ânodo dimensionalmente estável, reativo preto 5, rede neural artificial.

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).

ELECTROCHEMICAL REMOVAL OF TEXTILE DYE M BLACK 5 WITH SURFACE RESPONSE AND ARTIFICIAL NEURAL NETWORKS OPTIMIZATION MODELS

Danilo Fernandes Viana

Textile industry is considered responsible for the highest rates of water consumption in productive processes, generating therefore a huge amount of wastewater which when illegally discharged in the environment can cause damage to the ecosystem. The need for new wastewater treatment methods is crucial to ensure environment preservation. Wastewater treatment by electrochemical advanced oxidation process has gained attention in the last years, since it is a clean technology, based on the electron as a reagent. Therefore, this work uses statistical and artificial neural network (ANN) modeling are used to optimize electrochemical degradation for Reactive Black 5 (RB5) removal using a mixed metal oxide composed of $Ti/(RuO_2)_{0.8}$-$(Sb_2O_3)_{0.2}$. Experimental design of 2^3, with axial points and central repetition point, was used applying surface response methodology (SRM) to analyze the influence of dye concentration (26.4 – 93.6 ppm), electrolyte concentration (NaCl (0.0062 – 0.1238 mol L^{-1}) and current density (0.62 – 12.38 mA cm^{-2}) in a batch treatment system. A total removal of color and decrease in up to 76.67 % of chemical oxygen demand within 180 minutes of treatment with maximal energy consumption of 2.01 KWm^{-3} was obtained. Particle swarm optimization algorithm was used to determine the final network architecture, characterized by a 4-8-3 architecture, sigmoid logarithmic transference function between the entry layer and the hidden layer and the linear function between the hidden layer and the exit, presenting correlation coefficient (R^2) of 0.98 and mean square error (MSE) of 0.0146 demonstrating a satisfactory performance of the empiric model of ANN for prediction and optimization of electrolysis.

Key-words: electrochemical oxidation, dimensionally stable anodes, reactive balck 5, artificial neural network.

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1 ..... ***1***

1. INTRODUÇÃO ***1***

2. OBJETIVOS ***4***

2.1. OBJETIVO GERAL 4
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS 4

CAPÍTULO 2 ..... ***5***

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA ***5***

2.1. INDÚSTRIA TÊXTIL E CORANTES 5
2.2. CLASSIFICAÇÃO DOS CORANTES 6
2.2.1 Corante Reativo Preto 5 10
2.3 EFLUENTES TÊXTEIS E MEIO AMBIENTE 11
2.4 TRATAMENTOS DE EFLUENTES TÊXTEIS 13
2.4.1 Processos oxidativos avançados 13
2.4.2 Processos oxidativos eletroquímicos avançados 14
2.4.2.1 Eletrólise da água 15
2.5 ÂNODOS DIMENSIONALMENTE ESTÁVEIS (ADEs) 17
2.5.1 Reação de desprendimento de oxigênio (RDO) 18
2.5.2 Eletrodos revestidos 19
2.5.3 Líquidos iônicos 20
2.6 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL 21
2.7 MODELAGEM DE PROCESSOS QUÍMICOS POR REDES NEURAIS 23
2.7.1 Neurônios biológicos 23
2.7.2 Neurônio artificial 24
2.7.2.1 Função de ativação 25
2.7.3 Redes neurais artificiais 26
2.7.4 Treinamento de redes neurais artificiais 30
2.7.5 Otimização por enxame de partículas 31
2.7.6 Aplicabilidade das redes neurais artificiais 33

CAPÍTULO 3 ..... ***36***

3. MATERIAIS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS ***36***

3.1 PREPARAÇÃO E MODIFICAÇÃO DOS ELETRODOS 36
3.2 REAGENTES E SOLUÇÕES 37
3.3 VOLTAMETRIA CÍCLICA 37
3.4 CÉLULA ELETROQUÍMICA 38
3.5 ELETRÓLISE 39
3.6 ESPECTROSCOPIA ELETRÔNICA DE UV-vis 39
3.6.1 Curva de calibração do RB5 40
3.7 DEMANDA QUÍMICA DE OXIGÊNIO 40
3.7.1 Curva de calibração da DQO 40
3.8 CONSUMO ENERGÉTICO 41
3.9 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL 41
3.10 DESENVOLVIMENTO DA MODELAGEM 43

3.10.1 Construção do modelo da RNA 44
CAPÍTULO 4 ..... ***47***
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO ***47***
4.1 ANÁLISE DA EFICIÊNCIA DO ELETRODO 47
4.2 CURVA DE CALIBRAÇÃO 48
4.2.1 Curva de calibração para análise de remoção de cor 48
4.2.2 Curva de calibração para análise da DQO 49
4.3 REMOÇÃO DE COR E O CONSUMO ENERGÉTICO 49
4.4 DQO E O CONSUMO ENERGÉTICO 51
4.5 ANÁLISES ESTATÍSTICA 53
4.5.1 Gráfico de Pareto 54
4.5.2 Análises de variância (ANOVA) 57
4.5.3 Modelo matemático 58
4.5.4 Predição do modelo estatístico 59
4.5.5 Superfícies de resposta 60
4.6 DESENVOLVIMENTO DO MODELO 63
4.6.1 Performance dos modelos 64
4.6.2 Topologia da RNA através do algoritmo de otimização 68
4.6.3 Performance do modelo neural otimizado 70
4.7 EFEITOS DAS VARIÁVEIS NA CINÉTICA DE REMOÇÃO DE COR 73
4.7.1 Analise da reprodutibilidade do sistema 73
4.7.2 Efeito da concentração do corante na cinética de remoção de cor 74
4.7.3 Efeito da concentração do eletrólito na cinética de remoção de cor 76
4.7.4 Efeito da densidade de corrente na cinética de remoção de cor 77
4.8 EFEITOS DAS VARIÁVEIS NA CINÉTICA DE REDUÇÃO DA DQO 79
4.8.1 Analise da reprodutibilidade do sistema 79
4.8.2 Efeito da concentração do corante na cinética de redução da DQO 80
4.8.3 Efeito da concentração do eletrólito na cinética de redução da DQO 81
4.8.4 Efeito da densidade de corrente na cinética de redução da DQO 82
4.9 EFICIÊNCIA ENERGÉTICA DO PROCESSO 84
CAPÍTULO 5 ..... ***86***
5. CONCLUSÕES ***86***
CAPÍTULO 6 ..... ***87***
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS ***87***

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1: LIGAÇÃO IÔNICA ENTRE UM AGRUPAMENTO AMINO DA FIBRA TÊXTIL LÃ E UM CORANTE (D). 7

FIGURA 2: LIGAÇÃO COVALENTE ENTRE UM CORANTE REATIVO E OS GRUPOS HIDROXILA EXISTENTES NA CELULOSE DA FIBRA DE ALGODÃO. 7

FIGURA 3: LIGAÇÃO DE HIDROGÊNIO ENTRE UM CORANTE SULFONADO COM OS GRUPOS CARBOXILA EXISTENTES NA FIBRA DE LÃ. 8

FIGURA 4: ESTRUTURA MOLECULAR DO CORANTE REATIVO BLACK 5. 10

FIGURA 5: FLUXOGRAMA DO PROCESSO DE BENEFICIAMENTO DA INDÚSTRIA TÊXTIL, EM DESTAQUE TODAS AS ETAPAS QUE UTILIZAM ÁGUA E CONSEQUENTEMENTE GERAM EFLUENTES. 12

FIGURA 6: REPRESENTAÇÃO DA OXIDAÇÃO DIRETA E INDIRETA, "R" CORRESPONDE AO REAGENTE. 14

FIGURA 7: ESQUEMA DE UMA ELETRÓLISE DA ÁGUA. 15

FIGURA 8: REPRESENTAÇÃO ESTRUTURAL DOS CÁTIONS NOS LÍQUIDOS IÔNICOS, ONDE R1, R2, R3 E R4 REPRESENTAM CADEIAS ALQUÍLICAS. 20

FIGURA 9: REPRESENTAÇÃO DE UM NEURÔNIO BIOLÓGICO 23

FIGURA 10: REPRESENTAÇÃO DO MODELO DE UM NEURÔNIO ARTIFICIAL COM SINAIS DE ENTRADA (X), PESOS (W), FUNÇÃO INCORPORADORA (∑), INICIADOR DE ATIVAÇÃO (Θ), POTENCIAL DE ATIVAÇÃO (U), FUNÇÃO DE ATIVAÇÃO (G(.)) E SINAL DE SAÍDA (Y). 24

FIGURA 11: ESQUEMA DE UMA REDE FEED-FORWARD MULTICAMADAS COM SUAS DEVIDAS CONEXÕES. 28

FIGURA 12: REDE AUTO-ORGANIZÁVEL DE TEUVO KOHONEN, PROPOSTA EM 1984, COMPOSTA POR "N" ENTRADAS E 16 NEURÔNIOS. 29

FIGURA 13: REDE RECORRENTE COMPOSTA POR "N" ENTRADAS, "N1" NEURÔNIOS NA CAMADA INTERMEDIÁRIA E "M" NEURÔNIOS NA CAMADA DE SAÍDA. 29

FIGURA 14: REPRESENTAÇÃO DO SUPORTE DE TITÂNIO COM ESPESSURA DE 1MM UTILIZADO PARA SÍNTESE DOS ELETRODOS. 36

FIGURA 15: REPRESENTAÇÃO DA CÉLULA ELETROQUÍMICA CONTENDO UMA ENTRADA DE GÁS, UM ELETRODO DE REFERÊNCIA (RE), UM CONTRA ELETRODO (CE) E UM ELETRODO DE TRABALHO (WE). 38

FIGURA 16: FLUXOGRAMA PARA CONSTRUÇÃO DE UM MODELO DE RNA. 44

FIGURA 17: VOLTAMETRIA CÍCLICA DO ELETRODO TI/(RUO_2)$_{0.8}$-(SB_2O_3)$_{0.2}$ EM JANELA DE POTENCIAL VOLTAMÉTRICO ENTRE 0,2 E 1,2V, EM SOLUÇÃO DE NACL 0,5 MOL L^{-1} E UMA VELOCIDADE DE VARREDURA DE 20MV S^{-1}. 47

FIGURA 18: CURVA DE CALIBRAÇÃO DO CORANTE BLACK 5. 48

FIGURA 19: CURVA DE CALIBRAÇÃO DO BIFTALATO DE POTÁSSIO. 49

FIGURA 20: GRÁFICO DE PARETO PARA VARIÁVEL REMOÇÃO DE COR AO FINAL DE 30 MINUTOS DO PROCESSO. 54

FIGURA 21: GRÁFICO DE PARETO PARA VARIÁVEL DQO AO FINAL DO PROCESSO. 55

FIGURA 22: GRÁFICO DE PARETO PARA VARIÁVEL CONSUMO ENERGÉTICO AO FINAL DO PROCESSO. 56

FIGURA 23: VALORES EXPERIMENTAIS VERSUS PREDITOS PELO MODELO MATEMÁTICO PARA RESPOSTA REMOÇÃO DE COR. 59

FIGURA 24: VALORES EXPERIMENTAIS VERSUS PREDITOS PELO MODELO MATEMÁTICO PARA RESPOSTA DQO. 60

FIGURA 25: SUPERFÍCIES DE RESPOSTA PARA AS VARIÁVEIS CONCENTRAÇÃO DO CORANTE, CONCENTRAÇÃO DO ELETRÓLITO E DENSIDADE DE CORRENTE, ANALISANDO A VARIÁVEL RESPOSTA REMOÇÃO DE COR. 61

FIGURA 26: SUPERFÍCIES DE RESPOSTA PARA AS VARIÁVEIS CONCENTRAÇÃO DO CORANTE, CONCENTRAÇÃO DO ELETRÓLITO E DENSIDADE DE CORRENTE, ANALISANDO A VARIÁVEL RESPOSTA DQO. 62

FIGURA 27: VALORES ADQUIRIDO PELO MSE ATRAVÉS DA VARIAÇÃO DO NÚMERO DE NEURÔNIOS PARA AS REDES COM TAXA DE APRENDIZAGEM FIXA EM 0,9. 65

FIGURA 28: COEFICIENTES DE REGRESSÕES LINEARES PARA ETAPAS DE TREINAMENTO E VALIDAÇÃO DOS DADOS EXPERIMENTAIS E PREDITOS, PARA O MODELO COM ARQUITETURA 4-9-3 E FUNÇÃO DE TRANSFERÊNCIA LOGSIG (A), TANSIG (B) E PURELIN (C). 67

FIGURA 29: ESTRUTURA DA RNA OTIMIZADA PELO ALGORITMO PSO. 70

FIGURA 30: PERFORMANCE DO MODELO RNA OBTIDA PELO PSO, ANALISANDO O MSE EM FUNÇÃO DO NÚMERO DE ÉPOCAS. 71

FIGURA 31: COEFICIENTES DE REGRESSÕES LINEARES PARA ETAPAS DE TREINAMENTO, VALIDAÇÃO E TESTE DOS DADOS EXPERIMENTAIS E PREDITOS, PARA O MODELO OTIMIZADO PELO ALGORITMO PSO. 72

FIGURA 32: CINÉTICA DE REMOÇÃO DE COR DOS ENSAIOS 15, 16, 17 E 18, OS QUAIS POSSUEM VALORES DOS PARÂMETROS EXPERIMENTAIS LOCADOS NOS PONTOS CENTRAIS DAS FAIXAS E PREDIÇÃO DO MODELO NEURAL PARA CADA ENSAIO. ... 74

FIGURA 33: CINÉTICA DE REMOÇÃO DE COR PARA OS ENSAIOS 5, 6, 9, 10 E 18, OS QUAIS POSSUEM A CONCENTRAÇÃO DO CORANTE VARIANDO EM 40,0; 80,0; 26,4; 93,6 E 60,0 PPM, RESPECTIVAMENTE E PREDIÇÃO DO MODELO NEURAL PARA CADA ENSAIO. 75

FIGURA 34: CINÉTICA DE REMOÇÃO DE COR PARA OS ENSAIOS 2, 4, 11, 12 E 18, OS QUAIS POSSUEM A CONCENTRAÇÃO DO ELETRÓLITO VARIANDO EM 0,03; 0,1; 0,0062; 0,1238 E 0,065 MOL L^{-1}, RESPECTIVAMENTE E PREDIÇÃO DO MODELO NEURAL PARA CADA ENSAIO. 76

FIGURA 35: CINÉTICA DE REMOÇÃO DE COR PARA OS ENSAIOS 3, 7, 13, 14 E 18, OS QUAIS POSSUEM A DENSIDADE DE CORRENTE VARIANDO EM 3,0; 10,0; 0,62; 12,38 E 6,5 MA CM^{-2}, RESPECTIVAMENTE E PREDIÇÃO DO MODELO NEURAL PARA CADA ENSAIO. 78

FIGURA 36: CINÉTICA DE REDUÇÃO DA DQO DOS ENSAIOS 15, 16, 17 E 18, OS QUAIS POSSUEM PARÂMETROS EXPERIMENTAIS LOCADOS NOS PONTOS CENTRAIS DAS FAIXAS E PREDIÇÃO DO MODELO NEURAL PARA CADA ENSAIO..... 79

FIGURA 37: CINÉTICA DE REDUÇÃO DA DQO PARA OS ENSAIOS 5, 6, 9, 10 E 18, OS QUAIS POSSUEM A CONCENTRAÇÃO DO CORANTE VARIANDO EM 40,0; 80,0; 26,4; 93,6 E 60,0 PPM, RESPECTIVAMENTE E PREDIÇÃO DO MODELO NEURAL PARA CADA ENSAIO. 80

FIGURA 38: CINÉTICA DA REDUÇÃO DA DQO PARA OS ENSAIOS 2, 4, 11, 12 E 18, OS QUAIS POSSUEM A CONCENTRAÇÃO DO ELETRÓLITO VARIANDO EM 0,03; 0,1; 0,0062; 0,1238 E 0,065 MOL L^{-1}, RESPECTIVAMENTE E PREDIÇÃO DO MODELO NEURAL PARA CADA ENSAIO. 82

FIGURA 39: CINÉTICA DE REDUÇÃO DA DQO PARA OS ENSAIOS 3, 7, 13, 14 E 18, OS QUAIS POSSUEM A DENSIDADE DE CORRENTE VARIANDO EM 3,0; 10,0; 0,62; 12,38 E 6,5 MA CM^{-2}, RESPECTIVAMENTE E PREDIÇÃO DO MODELO NEURAL PARA CADA ENSAIO. 83

FIGURA 40: CONSUMO ENERGÉTICO DE CADA ENSAIO EXPERIMENTAL E PREDITO PELO MODELO NEURAL PARA 180 MINUTOS DE PROCESSO, O GRÁFICO INTERNO REPRESENTA OS VALORES DE REMOÇÃO DE COR UTILIZADOS EM 30 MINUTOS DE PROCESSO. 85

LISTA DE TABELAS

TABELA 1: ESPECIFICAÇÃO DO CORANTE, CARACTERÍSTICAS DOS MESMOS, RELAÇÃO COM A FIBRA E PERDAS EM EFLUENTES.....9

TABELA 2: CARACTERÍSTICAS DO CORANTE REATIVO BLACK 5.....10

TABELA 3: DEGRADAÇÃO DO RB5 UTILIZANDO POAS E MÉTODOS ELETROQUÍMICOS, E SEUS RESPECTIVOS RESULTADOS.....16

TABELA 4: VALORES RELACIONADOS AO COMPORTAMENTO DA HIDROXILA JUNTO A SUPERFÍCIE DOS DIVERSOS TIPOS DE ELETRODO. 19

TABELA 5: REPRESENTAÇÃO DOS NOMES E ABREVIAÇÕES DOS ÂNIONS QUE PODEM COMPOR OS LÍQUIDOS IÔNICOS. 21

TABELA 6: EXEMPLOS DE FUNÇÕES DE ATIVAÇÃO UTILIZADAS EM RNAS. 25

TABELA 7: VARIÁVEIS DESCODIFICADAS UTILIZADAS NO PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL. 42

TABELA 8: REPRESENTAÇÃO DO PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL. 43

TABELA 9: RESPOSTAS DO PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL PARA A REMOÇÃO DE COR E CONSUMO ENERGÉTICO, NOS RESPECTIVOS TEMPOS E MEIO ELETROLÍTICO NACL. 50

TABELA 10: RESPOSTAS DO PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL PARA A RESPOSTA DQO E CONSUMO ENERGÉTICO, NOS RESPECTIVOS TEMPOS E MEIO ELETROLÍTICO NACL. 52

TABELA 11: ANOVA PARA RESPOSTA REMOÇÃO DE COR, CONSIDERANDO TODOS OS FATORES SIGNIFICATIVOS. 57

TABELA 12: ANOVA PARA RESPOSTA DQO, CONSIDERANDO TODOS OS FATORES SIGNIFICATIVOS. 58

TABELA 13: CONFIGURAÇÕES E PERFORMANCES OBTIDAS PARA DIFERENTES MODELOS NEURAIS DESENVOLVIDOS.....64

TABELA 14: VALORES UTILIZADOS COMO FAIXA PARA O ALGORITMO DE OTIMIZAÇÃO E A MELHOR CONFIGURAÇÃO ENCONTRADA.....69

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

ADE: Ânodo dimensionalmente estável

COT: Carbono orgânico total

DBO: Demanda bioquímica de oxigênio

DDB: Diamante dopado com boro

DQO: Demanda química de oxigênio

•OH: Radical hidroxila

POA: Processo oxidativo avançado

POEA: Processo oxidativo eletroquímico avançado

PSO: Particle Swarm Optimization

RP5: Reativo Preto 5

e^-: Elétron

A: Ampére

LI: Líquido Iônico

nm: Nanômetro

mol L^{-1}: Molar

mA cm^{-2}: Miliampére por centímetro quadrado

ppm: Parte por milhão

RNA: Rede neural artificial

R^2: Coeficiente de correlação

MSE: Mean squared error

RMSE: Root mean squared error

$F_{cal.}$: F-calculado

$F_{tab.}$: F-tabelado

Logsig: Logarítmica sigmoide

Tansig: Tangente hiperbólica

Purelin: Linear

Capítulo 1

1. INTRODUÇÃO

O desenvolvimento das atividades industriais tem proporcionado conforto e preocupação à sociedade atual. Com intuito de oferecer maior comodidade as pessoas, a tecnologia em expansão atrela-se a um consumo exuberante dos recursos naturais renováveis, porém não acompanham a intensidade de utilização, o que se torna um fator de grande relevância e competitividade entre empresas e órgãos competentes de fiscalização (NUNES; MATIAS; CATALÃO, 2015).

O aumento da demanda de água doce para atender o consumo industrial, humano e agrícola, fez com que surgissem novas estratégias para racionalizar a utilização desse recurso e controlar os impactos causados ao meio ambiente. Concretizando-se como uma meta para as indústrias, os processos que envolvem tecnologias sustentáveis estão sendo cada vez mais exigidos, buscando minimizar ou eliminar as fontes geradoras de resíduos tóxicos (FARRELLY; BROWN, 2011; SHELDON, 2016).

Em comparação com outras atividades, a indústria têxtil está classificada com um dos índices mais elevados de consumo de água em seus processos. A dificuldade no tratamento dos efluentes oriundos desse tipo de indústria se dá por conta das altas concentrações de carga orgânica não biodegradável, estima-se que a quantidade de corante perdido durante o processo de tingimento seja em torno de 60% (ROSA et al., 2015). Assim, o caráter não destrutivo dos tratamentos convencionais evidencia graves problemas no setor, estimulando o desenvolvimento de novos métodos capazes de garantir a qualidade do efluente para reuso ou descarte (ALKAYA; DEMIRER, 2014).

Métodos alternativos de tratamentos de efluentes foram se aprimorando à medida que a necessidade fez parte da rotina das indústrias. Algumas técnicas se destacam pela sua alta economia e eficiência (ABIDI et al., 2015). Os processos oxidativos avançados (POAs) foram alvos de grandes estudos voltados para tratamento de efluentes, uma vez que, a base desse processo é a formação de radicais hidroxilas, esses por sua vez são responsáveis por mineralizar os compostos orgânicos. Os processos oxidativos eletroquímicos avançados (POEA’s) também mostraram-se eficazes em diversos tratamentos de efluentes, o grande diferencial desse método está no fato do principal reagente ser o elétron, sendo então

classificado como uma alternativa limpa (MARTÍNEZ-HUITLE; BRILLAS, 2009). Na literatura, diversos processos eletroquímicos obtiveram êxito em tratamentos de efluentes têxteis, dentre eles, eletro-fenton e processos com H_2O_2 eletrogerado (VASCONCELOS et al., 2015); eletro-fenton (ÇELEBI et al., 2015); eletrocoagulação (ELNENAY et al., 2016); fotoeletrocatálise (FERRAZ et al., 2013) dentre outros.

A eletroquímica foi considerada por muitos anos uma ciência limitada pela imobilidade dos eletrodos, pois estes eram constituído comumente por carbono. Porém, com avanço tecnológico nesta área, desenvolveu-se o Ânodo Dimensionalmente Estável (ADE), o qual é constituído por uma haste de metal, normalmente titânio, e recoberto por uma síntese de óxido metálico através de um processo anódico, é esse recobrimento que vai fornecer ao ADE suas características de cinética e potencial de degradação da matéria orgânica (DEVILLIERS; MAHÉ, 2010; ZERADJANIN et al., 2012).

Diante da necessidade de conhecer o comportamento do sistema e otimizar as condições em análise para que reduzam as perdas nos processos, a execução de modelos fenomenológicos a partir de simulações da atuação do sistema é de grande relevância no estudo da degradação de efluentes (KUSIC et al., 2011).

A modelagem matemática vem ganhando cada vez mais destaque quando o problema é a complexidade de resolução do sistema. Desde o desempenho até sua previsão de resultados, os modelos são utilizados como facilitadores de interpretações nos processos industriais.

A rede neural artificial (RNA), consiste em uma técnica de inteligência artificial, na qual é capaz de obter boas relações com sistemas não lineares, através de algoritmos que relacionam os sinais de entrada e saída com uma determinada função (MOHANRAJ; JAYARAJ; MURALEEDHARAN, 2015). Alguns autores evidenciam a utilização de RNA com estudos para predição da degradação de efluentes têxteis por tratamento eletroquímico (SALARI et al., 2009; VAHIDIAN; SOLEYMANI; PARSA, 2015; ZAREI et al., 2010). Entretanto, a aplicação de redes neurais artificiais para um sistema eletroquímico em reator tipo batelada utilizando ADE para degradação de corantes têxtis, tendo em vista aplicação no campo industrial, necessitam ser modelados baseados em dados experimentais para ter seus requisitos otimizados e melhorados.

Neste contexto, o presente trabalho busca promover a degradação do corante reativo preto 5 em reator tipo batelada, utilizando processo de eletrólise. O sistema foi modelado e otimizado por técnicas de redes neurais artificiais, para potencializar a remoção de cor e redução da demanda química de oxigênio, através de melhores condições de operação associadas ao tempo de reação, concentrações iniciais de corante, eletrólito suporte e da densidade de corrente.

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GERAL

Modelar um sistema eletroquímico baseado em redes neurais artificiais para predição da remoção de cor e degradação do corante reativo preto 5 contido em efluentes têxteis.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Elaborar um planejamento experimental para avaliar a influência das variáveis concentração de corante, concentração de eletrólito e densidade de corrente sob o processo de eletrólise;
- Compor um banco de dados para construção do modelo matemático, treinamento e validação da rede;
- Modelar a cinética eletroquímica do sistema através das Redes Neurais Artificiais para diferentes condições;
- Desenvolver modelo matemático por redes neurais para o processo eletroquímico;

Capítulo 2

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. INDÚSTRIA TÊXTIL E CORANTES

Na escala econômica mundial, a indústria têxtil ocupa uma das maiores posições relacionadas ao quesito econômico, a mesma é responsável por US$ 450 bilhões de vendas/ano (RESTA et al., 2016). Com a competitividade ativa das empresas, surgem novas formas de prezar pela liderança, e um processo ecologicamente correto faz despertar no consumidor uma perspectiva de preocupação da indústria com o meio ambiente, deixando-a mais ampla para o mercado (CASADESUS-MASANELL, CROOKE, REINHARDT, 2009).

A aplicação de técnicas para confecção de tecidos veio se modernizando desde a revolução industrial, onde o algodão passou a ser chave do processo evolutivo (HARLEY, 2012). O tingimento do tecido iniciou-se com corantes extraídos da natureza de forma vegetal, mas, atualmente estes pigmentos são de natureza industrializada, e requer grande cautela em sua utilização, uma vez que, o seu descarte muitas vezes é feito de forma inapropriada (ABEL, 2012).

A indústria têxtil necessita de um gasto excessivo de eletricidade e água, diariamente em seus processos diversos tipos de corantes são utilizados, gerando assim, grandes quantidades de efluentes contaminados (HASANBEIGI; PRICE, 2015). A água produzida por essas indústrias integra uma série de compostos poluentes ao meio ambiente, dentre eles, metais pesados, ácidos, bases, sais e retardadores de chamas, que não se degradam espontaneamente, logo, precisam de um tratamento para serem descartados em águas superficiais, visando reduzir o impacto ambiental (COLIN et al., 2016).

A metade da produção de corante em escala industrial é destinada a tratamentos de tecidos, o restante é dividido em produtos cosméticos, fármacos, alimentícios, tinturas, dentre outros (PELÁEZ-CID; BLASCO-SANCHO; MATYSIK, 2008). Por se tratarem de compostos orgânicos, os corantes podem ser degradados, porém quando não utilizados métodos e parâmetros corretos, estes podem formar subprodutos tanto quanto ou mais nocivos que os mesmos sem tratamento (VILLALOBOS; CID; GONZÁLEZ, 2016).

A estrutura molecular dos corantes utilizados em indústrias têxtis possui dois componentes primordiais, são eles, o grupo cromóforo responsável pela cor e outro encarregado para conceder fixação da cor à fibra (KUNZ et al., 2002).

2.2. CLASSIFICAÇÃO DOS CORANTES

Os corantes podem ser divididos em dois importantes grupos: os naturais, que são provenientes de plantas ou animais sendo utilizados para tingir algodão, seda, sisal, etc., e os sintéticos que em contrapartida são compostos por hidrocarbonetos de petróleo sendo utilizados em acrílico, poliéster, etc., dentre as matérias primas, o algodão e o poliéster se enquadram nas mais utilizadas (MOORE; AUSLEY, 2004). A estrutura química que compõe a molécula e o tipo de fixação do corante a fibra têxtil, são os principais métodos para classificação do corante (CATANHO; MALPASS; MOTHEO, 2006).

Classificando os corantes pela sua estrutura química, o tipo azo é líder na utilização da indústria têxtil, com mais de 60% em todo o mundo, este se caracteriza por apresentar em sua estrutura um ou mais agrupamento –N=N– unidos por anéis aromáticos, com isso esse tipo de corante é apontado como o poluente mais agressivo existente nos efluentes têxtis (Chen, Xu, Qin, Lan, & Hsueh, 2014 e Ay, Catalkaya, & Kargi, 2009) para completar este quadro, existem ainda os antraquinonas e os indigóides com aspectos de conjunto C=C e C=N, os quais são compostos aromáticos e heterocíclicos contendo oxigênio, nitrogênio e enxofre em sua estrutura (JIA-LE; HAN-JIN; CHAO-HAI, 2007).

A fixação do corante à fibra é normalmente efetuada em solução aquosa, podendo envolver diferentes tipos de interações moleculares, sendo elas, ligações iônicas, covalentes, Van der Waals e de hidrogênio (CHEQUER et al., 2013).

As ligações iônicas se baseiam em interações entre dois centros carregados com cargas opostas, o agrupamento positivo dos aminos e carboxilas, e a carga iônica existente na molécula do corante (CHEQUER et al., 2013). A Figura 1 apresenta um exemplo da ligação iônica de um corante a uma fibra têxtil.

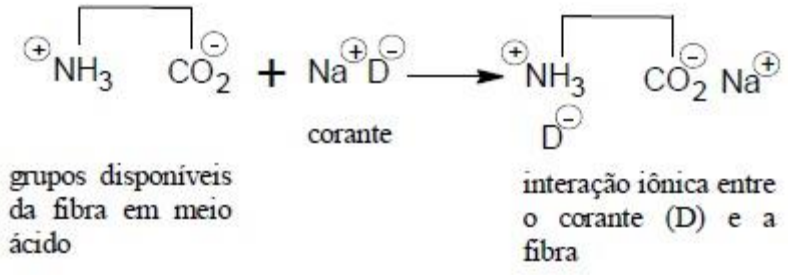


Figura 1: Ligação iônica entre um agrupamento amino da fibra têxtil lã e um corante (D).

Fonte: Guaratini e Zanoni, 2000.

As interações covalentes são estabelecidas pelos grupos reativos da molécula do corante em conjunto com a fibra que contém grupos nucleófílos (CHEQUER et al., 2013). A Figura 2 apresenta um exemplo atribuído a essa ligação, representando um corante e uma fibra têxtil.

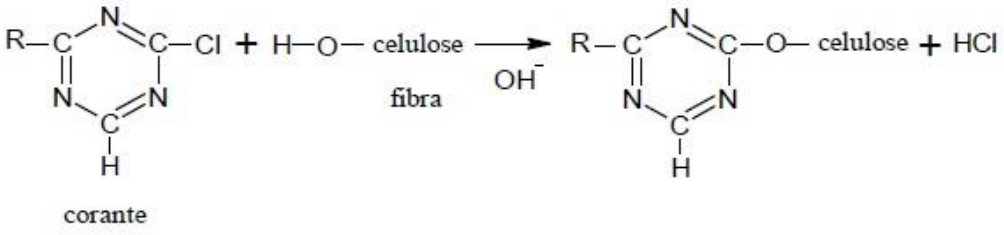


Figura 2: Ligação covalente entre um corante reativo e os grupos hidroxila existentes na celulose da fibra de algodão.

Fonte: Guaratini e Zanoni, 2000.

Por um processo de afinidade as moléculas do corante são fixadas consistentemente sobre a fibra, não formando uma ligação, porém tal relação já garante uma boa estabilidade aos componentes do meio. Essa força intermolecular, conhecida como interação de Van der Waals, requer corantes com elevada similitude por celulose na tingidura de lã e poliéster (GUARATINI; ZANONI, 2000).

As interações por meio de ligaçãovde hidrogênio exigem que a fibra possua pares de elétrons livres, uma vez que, os átomos de hidrogênio serão covalentemente ligados também ao corante no processo de coloração da lã, onde essas características podem ser encontradas, como mostra na Figura 3 (CHEQUER et al., 2013).

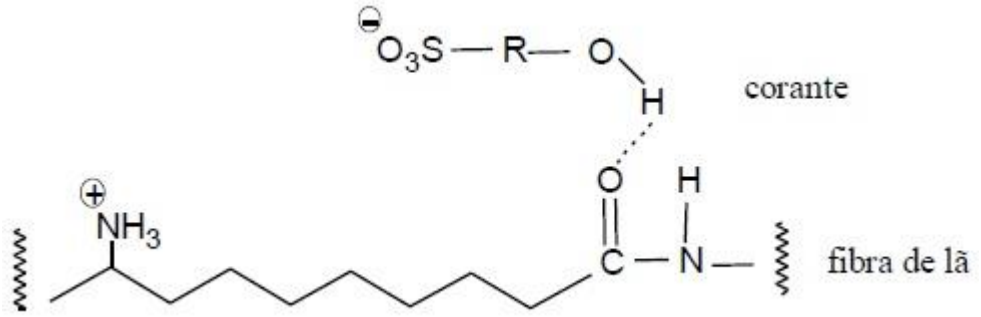


Figura 3: Ligação de hidrogênio entre um corante sulfonado com os grupos carboxila existentes na fibra de lã.

Fonte: Guaratini & Zanoni, 2000.

Desta forma os corantes podem ser especificados de acordo ao seu grupo. A Tabela 1 apresenta a classificação do corante e os tipos de fixação à fibra, estes podem ser ácidos, pré-metálicos, diretos, básicos, dispersos, reativos, enxofre, à cuba e azóicos.

Tabela 1: Especificação do corante, características dos mesmos, relação com a fibra e perdas em efluentes.

Tipo do Corante	Característica	Tipos de fixação e fibras de aplicação, respectivamente	Estimativa de perda em efluentes (%)
Ácidos	Aniônico, altamente solúvel em água pouco resistente à lavagem	Ligações iônicas, nylon e lã	5 - 20
Pré-metálicos	Aniônico, baixa solubilidade em água, bem resistente à lavagem	Ligações iônicas, nylon e lã	2 - 10
Diretos	Aniônico, alta solubilidade em água, pouco resistente à lavagem	Ligações iônicas, algodão e viscose	5 - 30
Básicos	Catiônico, altamente solúvel em água	Ligações iônicas, fibras acrílicas	0 - 5
Dispersos	Dispersão coloidal, pouquíssimo solúvel em água, bem resistente a lavagem	Impregnação coloidal e adsorção, poliéster, nylon, fibras acrílicas, acetato de celulose	0 - 10
Reativos	Aniônicos, altamente solúvel em água, bem resistente a lavagem	Ligações covalentes, algodão, viscose e lã	10 – 50
Enxofre	Coloidal após a reação com a fibra, insolúvel em água	Precipitação in situ* do corante na fibra, algodão e viscose	10 – 40
À cuba	Coloidal após a reação com a fibra, insolúvel em água	Precipitação in situ* do corante na fibra, algodão e viscose	10 – 40
Azóicos	Coloidal após a reação com a fibra, insolúvel em água	Precipitação in situ* do corante na fibra, algodão e viscose	10 – 40

* Precipitação in situ: os corantes que apresentam insolubilidade em água, precisam de um agente que o converta em solúvel, e após o tratamento, em contato com ar volta a sua forma inicial.

Fonte: Adaptado de Parsons, 2004.

2.2.1 Corante Reativo Preto 5

Caracterizado como um corante azo pelo seu cromóforo, e reativo devido ao agrupamento sulfatoetilsulfonila, o reativo Black 5 (RB5) é considerado da classe mais importante para as indústrias têxteis (LUCAS; PERES, 2006).

As características gerais do *black 5* estão listadas na Tabela 2, assim como sua estrutura molecular apresentada na Figura 4.

Tabela 2: Características do corante reativo *black* 5.

Classe	Vinilsufona
Massa Molecular	991,8 g/mol
Máxima Absorbância	597 nm
Fórmula Química	$C_{26}H_{21}N_5O_{19}S_6Na_4$
Cromóforo	Azo

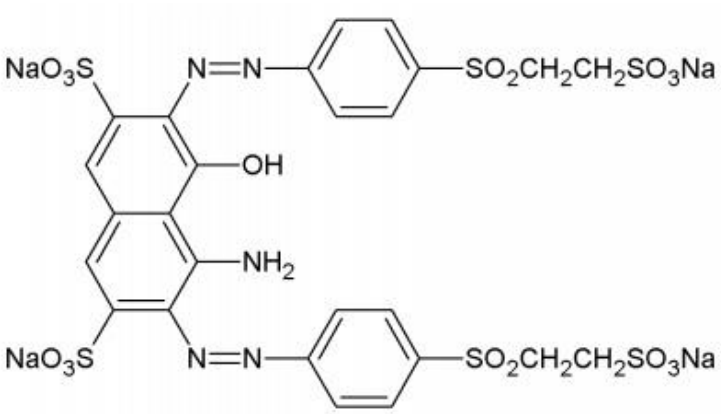


Figura 4: Estrutura molecular do corante reativo *black 5*.

Fonte: DE SOUZA; PERALTA-ZAMORA, 2005.

Esta classe de corantes é apontada como a mais importante para a indústria de tingimento de tecidos, pois são quimicamente estáveis. Os corantes azo são caracterizados por apresentar R-N=N-R' os quais os "R" representam compostos aromáticos comumente ligados aos grupos –OH e $–SO_3H$ (SOUZA; PERALTA-ZAMORA, 2005).

2.3 EFLUENTES TÊXTEIS E MEIO AMBIENTE

Quantidades absurdas de corantes têxteis são descartadas pelas indústrias anualmente, estima-se que em torno de 50 mil toneladas, tais corantes são decorrentes da não fixação na fibra durante o processo de tingimento (FERNANDES et al., 2004). Diferentes parâmetros caracterizam a análise de contaminação de efluentes da indústria têxtil, a demanda química de oxigênio (DQO), demanda bioquímica de oxigênio (DBO), carbono orgânico total (COT), pH, e coloração são alguns exemplos, essas composições dependem diretamente das etapas de produção e os componentes químicos utilizados no meio (MERIÇ; KAPTAN; ÖLMEZ, 2004).

Concentrações menores que 1ppm são facilmente perceptíveis em águas contaminadas por corantes. Essa contaminação compromete sua qualidade, uma vez que a transparência é essencial para absorção de luz e solubilidade dos gases (CARNEIRO et al., 2005).

Para a etapa de tingimento do tecido, quando o mesmo passa por etapa de lavagem, estima-se que para cada quilograma da fibra é consumido entre 50 a 100 litros de água, dependendo do tipo de equipamento, processo e fibra utilizada (ROBINSON et al., 2001).

A produção de corantes orgânicos e inorgânicos decorrentes do meio de execução, se perdem para o ambiente em uma faixa de 4%, resultando em águas residuárias vigorosamente coloridas, na qual, muitas vezes são misturados com outros tipos de efluentes, antes de chegarem a uma estação de tratamento. Porém tais estações não são apropriadas para receber esse tipo de água contaminada, consequentemente não são tratadas como devem, e retornam ao ciclo natural da água comprometendo o meio ambiente e a saúde humana (COUGHLIN; KINKLE; BISHOP, 2003).

Tratamentos convencionais para os efluentes têxteis vem sendo aprimorados com o decorrer do avanço tecnológico. Devido as estruturas complexas dos corantes, as buscas por métodos mais eficientes para degradação se tornaram cada vez mais constantes, visto que, a fiscalização para a problemática da poluição ambiental se faz cada vez mais presente na rotina das indústrias (VAN DER ZEE; VILLAVERDE, 2005).

Os efeitos pertencentes ao lançamento dos efluentes tóxicos, são conhecidos, porém determinar quimicamente os agentes tóxicos é uma atividade impraticável devido as relações entre os diversos componentes constituintes da matéria, agregado aos diferentes aditivos utilizados no processamento (WILKE et al., 2008).

Vários prejuízos decorrem do resultado de efluente têxtil sem tratamento, algumas classes dos corantes presentes nos efluentes podem ser mutagênicos e cancerígenos ao ser humano (ALVIM et al., 2011).

A Figura 5 representa um esquema de beneficiamento da matéria prima até o produto final da indústria têxtil, mostrando toda produção do efluente gerado.

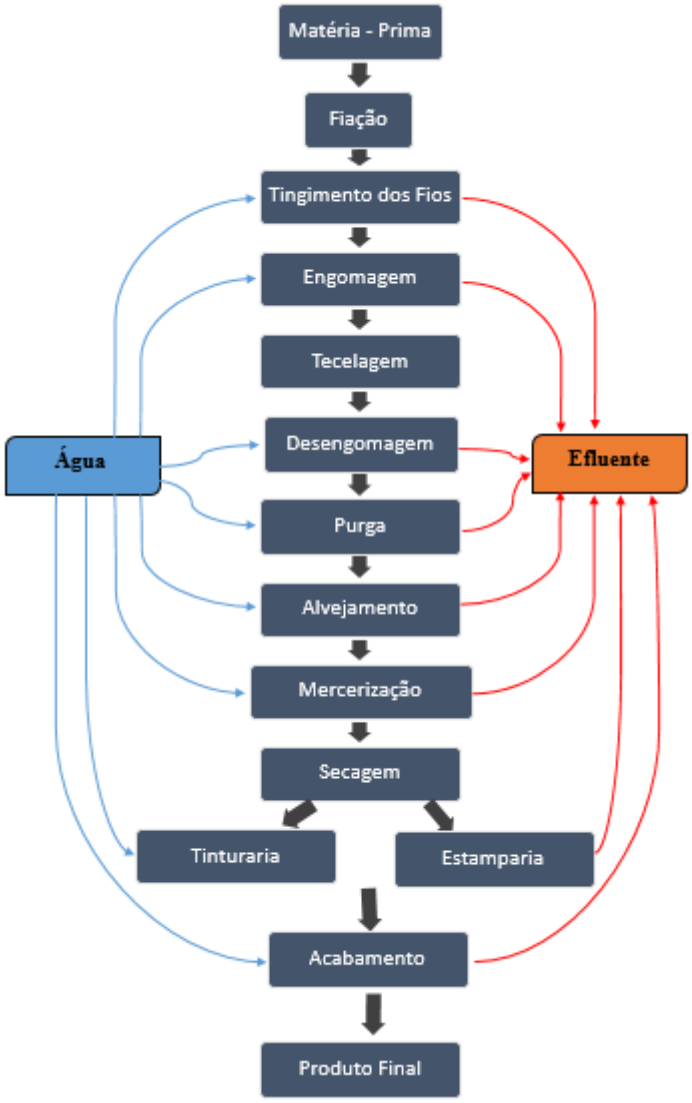


Figura 5: Fluxograma do processo de beneficiamento da indústria têxtil, em destaque todas as etapas que utilizam água e consequentemente geram efluentes.

Fonte: Adaptado de LADCHUMANANANDASIVAM, 2008**.**

2.4 TRATAMENTOS DE EFLUENTES TÊXTEIS

Por não degradar integralmente o corante, os métodos convencionais não são considerados satisfatórios para processos de tratamento de efluente têxtil (SCIALDONE; GALIA; SABATINO, 2014). Devido a crescente busca por métodos eficazes, foram descobertas e adaptadas várias tecnologias capazes de remover poluentes de espécies mais complexas, alguns sendo capazes de destruir o composto orgânico e outros apenas o separam da água, tais mecanismos podem ser citados como: eletrocoagulação, coagulação, filtração, sedimentação e adsorção são exemplos de técnicas não destrutíveis, em contrapartida a biodegradação, os POA's e eletroquímicos fazem parte dos meios destrutivos dos compostos (INDERMUHLE et al., 2013 e FERNANDEZ; LARRECHI; CALLAO, 2010).

2.4.1 Processos oxidativos avançados

Como uma alternativa para tratamento de contaminantes orgânicos que não são degradados por métodos convencionais, os POA's desempenham um progresso na tecnologia para tratamento de efluentes. Tais processos se baseiam na formação de radicais hidroxila, o qual é descrito como um agente altamente oxidante (PATIL; BOTE; GOGATE, 2014). Para promover a mineralização dos compostos orgânicos, os radicais hidroxila reagem com uma diversidade de moléculas, essa boa reatividade se dá pelo seu alto potencial de atividade (TOKUMURA et al., 2016).

O radical hidroxila é comumente formado por resultados de reações da ligação do agente oxidante, como o peróxido de hidrogênio (H_2O_2) ou ozônio (O_3), com radiação na faixa do visível ou ultravioleta, juntamente com os catalisadores podendo ser íons metálicos ou semicondutores (FIOREZE; SANTOS; SCHMACHTENBERG, 2014).

Apesar de ser o método preferencial, os POAs necessitam de uma atenção especial no decorrer do sistema, uma vez que, sob certas condições podem gerar substâncias mais tóxicas do que o composto inicial, logo a eficiência do mesmo se comprova analisando a dependência da parte química do efluente a ser tratado (ALMEIDA et al., 2004).

2.4.2 Processos oxidativos eletroquímicos avançados

Diversos tratamentos de efluentes têxteis vem sendo executados por processos eletroquímicos. Particularidades desse processo fazem com que o mesmo seja bastante eficaz neste tipo de aplicação, pode-se citar algumas vantagens, como: a não geração de lodo, forte poder de descoloração, flexível em adaptação as variáveis de estudo e grande eficiência energética (BRILLAS; SIRÉS; OTURAN, 2009).

A oxidação eletroquímica se dá por meio de dois métodos, a oxidação direta e a indireta. No sistema direto a oxidação eletroquímica pode suceder por transferência eletrônica diretamente no ânodo, a qual confere baixa eficiência em eliminar compostos poluentes, ainda pode dar-se por meio dos agentes oxidantes originados na superfície do eletrodo. No processo indireto os compostos são degradados no seio da solução por espécies formadas no eletrodo (MARTÍNEZ-HUITLE; FERRO; MARTI, 2006).

A oxidação eletroquímica por processo direto possui como referência de estudo a técnica utilizando eletrodos de diamante dopado com boro (DDB), este possui o perfil de produzir quantidades suficientes de radicais hidroxila durante a oxidação (HEMS et al., 2016). Já para a oxidação indireta, os eletrodos constituídos de carbono têm alcançado bons resultados como cátodo, uma vez que, a geração de peróxido de hidrogênio é dada pelo início da redução do oxigênio (SÁNCHEZ-SÁNCHEZ et al., 2016). A Figura 6 representa um esquema de uma oxidação direta e indireta.

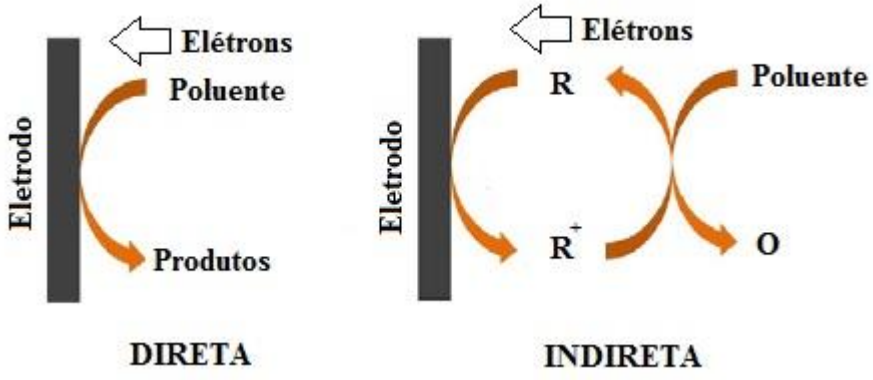


Figura 6: Representação da oxidação direta e indireta, “R” corresponde ao reagente.

Fonte: Adaptado de (JIN et al., 2016).

A otimização dos parâmetros é fundamental para um bom resultado do tratamento eletroquímico, pois a oxidação dos compostos orgânicos provém de diversas combinações que tem a intenção de deixar o processo mais viável possível. Desse modo, algumas características fazem com que aumente a eficiência do meio, tais como: material da composição do eletrodo e o seu formato, eletrólito suporte, pH do meio, temperatura, geometria da célula eletroquímica, densidade de corrente e potencial do eletrodo, (MARTÍNEZ-HUITLE; BRILLAS, 2009).

2.4.2.1 Eletrólise da água

O processo pelo qual as moléculas da água decompõem-se em hidrogênio e oxigênio gasoso na presença de carga elétrica é denominado eletrólise da água. O sistema eletrolítico restringe-se em um ânodo, um cátodo, uma fonte de corrente elétrica e um eletrólito suporte para aumentar a condutividade da solução. Ao longo da eletrólise da água, o cátodo recebe os íons de hidrogênio (H^+) e o ânodo atrai os íons de hidróxidos (OH^-), os gases oxigênio e hidrogênio provenientes do meio são recolhidos por receptores (ZENG; ZHANG, 2010), como é mostrado na Figura 7.

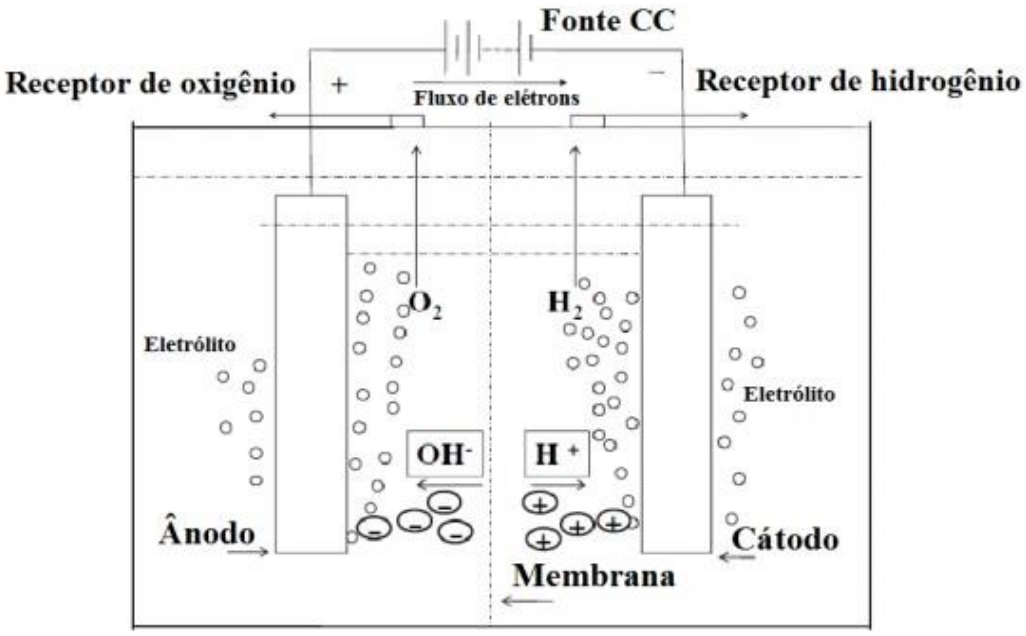


Figura 7: Esquema de uma eletrólise da água.

Fonte: Adaptado de (ZENG; ZHANG, 2010)

A Tabela 3 apresenta um comparativo entre metodologias distintas de POAs e letroquímicos, afim de comparar a eficiência dos mesmos na degradação do RB5.

Tabela 3: Degradação do RB5 utilizando POAs e métodos eletroquímicos, e seus respectivos resultados.

Método Aplicado	Condições	Eficiência	Referência
Oxidação Eletroquímica	Reator batelada; Volume 50 – 100mL; Concentração do RB5 20 – 80mg/L; Cátodo e Ânodo: Níquel, com área de 1,14 e 58cm^2, respectivamente; Potencial 0,7 – 3,0V;	Remoção de cor 82% em 213 min; Redução do TOC de 8% em 60 min;	(MÉNDEZ-MARTÍNEZ et al., 2012)
Oxidação Catalítica	Catalisadores por impregnação usando CuO/Al_2O_3 e NiO/Al_2O_3; Reator batelada; Volume 100ml; Concentração do RB5 100mg/L;	Remoção de cor 90% e 20% em 1h para o CuO/Al_2O_3 e NiO/Al_2O_3, respectivamente; Redução do TOC de 90% em 4h para CuO/Al_2O_3 e não significativa para o NiO/Al_2O_3;	(BRADU et al., 2010)
Eletro-Fenton	Reator batelada; Volume 150ml; Cátodo e Ânodo: Grafite, com área de 15cm^2; Concentração do RB5 0,1g/L; Concentração dos íons Fe^{2+} 0,4 – 2,68mmol/L; Potencial 3,0 – 8,09V;	Remoção de cor 90% e redução da DQO em 65% para 60 min de processo.	(IGLESIAS et al., 2013)
Oxidação Eletroquímica	Reator de torre bipolar; Volume 500ml; Fluxo de 100ml/min; Eletrodos de BDD com área total de 352cm^2; Eletrólito suporte Na_2SO_4 à 0,02mol/L; Concentração do RB5 1g/L; Densidade de corrente 1mA/cm^2;	Remoção de cor 97%, redução da DQO em 51% e TOC com redução de 29,3% em 50 min de processo.	(YAVUZ; SHAHBAZI, 2012)

2.5 ÂNODOS DIMENSIONALMENTE ESTÁVEIS (ADEs)

Os ânodos dimensionalmente estáveis têm ganhado atenção desde a década de 60, pois descobriu-se que alguns metais possuíam melhor estabilidade química quando eram revestidos por síntese de óxidos de metais nobres. A anodização é um método íntegro de aperfeiçoamento da superfície que permite uniformizar a região e melhorar o desempenho do eletrodo (SHIN; CHOI; CHOI, 2013). Antes da descoberta de que os metais retinham melhor atividade catalítica, o material utilizado como eletrodo era o carbono maciço, porém, ele possuía desvantagens que inviabilizava o processo como, rápido desgaste e grandes distâncias do cátodo para o ânodo. Após a descoberta de que os metais constituíam características ideais para composição dos eletrodos, os primeiros ADEs foram confeccionados sobre uma superfície de titânio revestida com RuO_2 e TiO_2, a escolha do titânio se dá pelo fato do mesmo possuir alta resistência mecânica e à corrosão (TRASATTI, 2000). Com a redução da queda ôhmica devido à distância dos eletrodos ser menor, a redução do consumo de carga elétrica foi notavelmente verificada, aumentando assim o interesse por novos materiais (DENG; ENGLEHARDT, 2007).

O cloro e hipoclorito são utilizados em tratamento de águas por serem agentes oxidantes, na eletrólise de soluções que contém NaCl como eletrólito e ânodos dimensionalmente estáveis, os compostos são gerados e a oxidação ocorre no seio da solução, como mostra a Equação 1 a 4 (RAJKUMAR; KIM, 2006).

Ânodo:

$$2Cl^- \longrightarrow Cl_2 + 2e^- \qquad \text{Eq. 1}$$

Cátodo:

$$2H_2O + 2e^- \longrightarrow H_2 + 2OH^- \qquad \text{Eq. 2}$$

Solução:

$$Cl_2 + H_2O \longrightarrow HClO + H^+ + Cl^- \qquad \text{Eq. 3}$$

$$HClO \longleftrightarrow H^+ + ClO^- \qquad \text{Eq. 4}$$

Quando não ocorre a completa mineralização dos compostos orgânicos, existe a eventualidade de geração dos compostos organoclorados, sendo uma desvantagem da utilização dos íons cloreto no processo de eletrólise. No entanto, alguns estudos, como por exemplo (RAMALHO; MARTÍNEZ-HUITLE; SILVA, 2010) (MALPASS et al., 2012), onde eletrólises foram realizadas com intuito de degradar poluentes orgânicos da água produzida gerada pela exploração de petróleo, os experimentos foram realizados em célula de escoamento eletrolítico com ADE de Ti /RuO_2 e cátodo confeccionado de aço inoxidável, este comprovou que com a utilização de ADEs, nenhuma toxicidade foi constatada no final da degradação utilizando o NaCl como eletrólito suporte.

2.5.1 Reação de desprendimento de oxigênio (RDO)

Existe um grande interesse para encontrar novos catalisadores que aumentem a cinética e a atividade da reação de desprendimento de oxigênio, uma vez que, a oxidação eletroquímica transcorre em valores de potenciais baixos, devido ao decaimento da atividade catalítica, seguido do envenenamento do ânodo, que ocorre pela formação de uma camada polimérica na sua superfície (SONG et al., 2016).

Os metais que apresentaram melhor desempenho de desprendimento de oxigênio são o Ru e Ir, em contrapartida os mesmos apresentam baixa durabilidade e custo elevado, o que inviabiliza sua aplicação comercial (SIRACUSANO et al., 2015).

Compostos orgânicos existentes no meio aquoso podem ser oxidados sem que aconteça o cobrimento do eletrodo, mas para isso ocorrer é necessário que a eletrólise seja executada em altos potenciais anódicos, onde existe a presença de intermediários do desprendimento de oxigênio (PANIZZA; CERISOLA, 2009).

Quanto mais elevado o potencial de oxidação do eletrodo, assim como o sobrepotencial de desprendimento de oxigênio, mais frágil será a interação do radical hidroxila com a superfície do ânodo (KAPAŁKA; FÓTI; COMNINELLIS, 2008). A Tabela 4 descreve esses valores de potenciais para diversos tipos de eletrodos.

Tabela 4: Valores relacionados ao comportamento da hidroxila junto a superfície dos diversos tipos de eletrodo.

Eletrodo	Potencial de oxidação (V)	Sobrepotencial de desprendimento de O_2 (V)	Força de adsorção M^{*} – (•OH)	Capacidade oxidante do ânodo
$RuO_2 – TiO_2$ (ADE – Cl_2)	1,4 – 1,7	0,18	Forte	Baixa
$IrO_2 – Ta_2O_5$ (ADE – O_2)	1,5 – 1,8	0,25		
Ti / Pt	1,7 – 1,9	0,3		
Ti / PtO_2	1,8 – 2,0	0,5		
Ti / $SnO_2 – Sb_2O_5$	1,9 – 2,2	0,7	Fraca	Alta
p – Si / DDB	2,2 – 2,6	1,3		

* : Representação da superfície do eletrodo.

Fonte: Adaptado de KAPAŁKA; FÓTI; COMNINELLIS (2008)

2.5.2 Eletrodos revestidos

A base do processo eletroquímico consiste na aplicação de um potencial capaz de reduzir ou oxidar compostos de interesse. Em meio aquoso a oxidação desses compostos se dá com a transformação do oxigênio, com isso, a busca para novas sínteses de imobilização de materiais semicondutores se torna cada vez mais frequente, para acelerar tal transformação (MOREIRA et al., 2016).

Existe uma diversidade de métodos para transformação do eletrodo através da adição de óxidos metálicos em sua superfície para promover uma melhor degradação dos compostos orgânicos (PAROT; DÉLIA; BERGEL, 2008). Estudos comprovam a eficiência de metodologias como, sol-gel (ASRI et al., 2016), decomposição térmica de precursores poliméricos (NAEEM et al., 2016), decomposição térmica de cloretos (RAJAPAKSE;

STONE; EICEMAN, 2014), líquidos iônicos (YOSHIMOTO, 2016) e pechini (BAYAT; GHANBARI; SALAVATI-NIASARI, 2016).

2.5.3 Líquidos iônicos

Os solventes utilizados na construção dos eletrodos são de grande importância para o desempenho dos mesmos, visto que, novas formas vêm sendo pesquisadas e implementadas para melhores condições de operações. Os primeiros solventes utilizados eram somente compostos moleculares, no entanto, a necessidade de solventes com características mais atrativas fez surgir uma nova classe composta por íons, onde foram denominados de líquidos iônicos (LIs) (ARMAND et al., 2009).

A demanda para reduzir os reagentes tóxicos tem aumentado cada vez mais, com isso, as pesquisas por líquidos iônicos cresceu exponencialmente, demonstrando bastante relevância desses materiais, que são considerados ambientalmente mais limpos e menos nocivos. Denominados de solventes verdes, os LIs são capazes de atender processos físicos e químicos, aumentando a seletividade e reatividade das reações (SHARIFI et al., 2013).

Os líquidos iônicos são formados pela junção de um cátion (Figura 8) e um ânion (Tabela 5), esses compostos gerados possuem propriedades que variam de acordo com a combinação dos íons em escolha, podendo apresentar um líquido em uma grande banda de temperatura, ampla janela de potencial eletroquímico, alta atividade catalítica e condutividade iônica, compostos de baixa toxicidade, não inflamável e densidades elevadas (WEI; IVASKA, 2008).

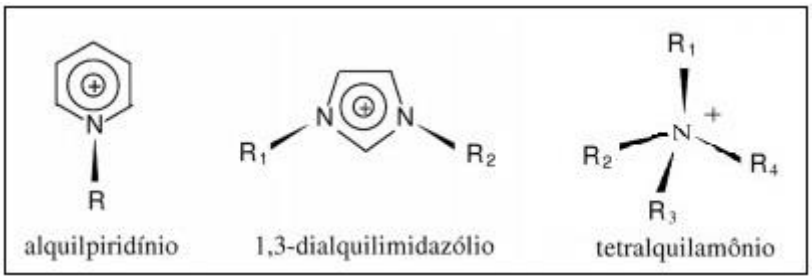


Figura 8: Representação estrutural dos cátions nos líquidos iônicos, onde R1, R2, R3 e R4 representam cadeias alquílicas.

Fonte: Adaptado de WEI; IVASKA (2008).

Tabela 5: Representação dos nomes e abreviações dos ânions que podem compor os líquidos iônicos.

Ânions	Abreviação	Nome
Cl^-	Cl	Cloreto
Br^-	Br	Brometo
BF_4^-	BF_4	Tetrafluorborato
PF_6^-	PF_6	Hexaflourfosfato
NO_3^-	NO_3	Nitrato
$AlCl_4^-/Al_2Cl_7^-$	$AlCl_4/Al_2Cl_7$	Cloroaluminato
$CH_3CO_2^-$	Ac	Acetato
$CF_3CO_2^-$	TfA	Trifluoracetato
$CH_3SO_4^-$	$MeSO_4$	Metilsulfato
$CF_3SO_3^-$	TfO	Trifluormethanesulfonato
$(CF_3SO_2)_2N^-$	NTf_2	bis(trifluormethanesulfonil)imida
$(CF_5SO_2)_2N^-$	Pf_2N	bis(perfluormethanelsulfonil)imida

Fonte: Adaptado de WEI; IVASKA (2008).

Para classificação dos LIs a estrutura química é levada em consideração, os próticos e apróticos são os mais usuais. Os líquidos iônicos próticos retêm um próton de grande mutabilidade e são constituídos por um ácido e uma base de Bronsted-Lowry (YANG et al., 2013). Já os LIs apróticos são bons doadores de prótons e formam em sua estrutura ligações de hidrogênio, porém sua aplicação não é financeiramente viável (ZOU et al., 2014).

2.6 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

O planejamento experimental tem sido utilizado em diversas áreas do conhecimento e aponta como um instrumento que permite analisar simultaneamente diversas variáveis, isolando seus efeitos a cada experimento. Utilizando o planejamento experimental em processos eletroquímicos, é possível encontrar uma variedade de trabalhos na literatura, obtendo sucesso nos resultados, tais como: comparação estatística de tratamento de águas residuais utilizando

processo eletro-fenton com eletrodos de alumínio e ferro (DAVARNEJAD; MOHAMMADI; FAUZI, 2014); otimização de processo para tratamentos de efluentes industriais utilizando técnicas eletroquímicas (DAVARNEJAD; SAHRAEI, 2015); otimização do processo eletro-fenton com desnitrificação de águas residuais utilizando metodologia de superfície de resposta (VIRKUTYTE; ROKHINA; JEGATHEESAN, 2010); análise estatística do delineamento experimental para oxidação do azo corante vermelho direto por processo foto-fenton (AY; CATALKAYA; KARGI, 2009); análise de delineamento experimental da degradação de micro contaminantes no tratamento de efluentes secundários de águas residuais municipais por ácido etilenodiamino-N,N'-dissuccínico EDDS utilizando processo foto-fenton assistido em pH neutro (PAPOUTSAKIS et al., 2015).

Segundo Montgomery (1991), a utilização de métodos estatísticos baseados em planejamento experimental segue uma análise de procedimentos para exploração dos dados da seguinte forma: o primeiro passo é reconhecer e definir o problema em estudo; escolher as variáveis de influência com as suas respectivas faixas de valores; selecionar a variável resposta; escolher o planejamento adequado, levando em consideração o número de réplicas, uso de blocos e aleatorização dos ensaios; execução dos experimentos; análise dos dados a partir do métodos estatístico escolhido, estabelecendo conclusões de acordo com o grau de confiança pré-estabelecido. Assim, é possível obter bons resultados sobre o processo em desenvolvimento.

O planejamento fatorial é aplicado no estudo dos efeitos de duas ou mais variáveis, na qual, as variáveis que apresentam interferência significativa na resposta são analisadas ao mesmo tempo. Quando se analisa o mesmo número de níveis para todos os fatores o planejamento fatorial é representado por b^{α}, onde b é o número de níveis escolhidos e α o número de fatores. Usualmente, os planejamentos mais comuns são do tipo 2^{α}, pois não envolve uma grande quantidade de ensaios, entretanto obtém-se tendências importantes para análises dos resultados. Quando as variáveis são exploradas em dois níveis é usual codificá-las com os sinais (+) e (-), com opção de inclusão dos pontos axiais que depende diretamente do número de fatores trabalhado, permitindo assim demonstrar o planejamento em forma de matrizes (TSAO; PATEL, 2015).

Algumas respostas possuem comportamento linear com relação aos fatores, isto é, à medida que aumenta ou diminui um determinado valor de um parâmetro, é possível observar uma mudança diretamente ou inversamente proporcional na resposta. O ponto central faz

melhorar o valor de uma determinada resposta, este admite apenas os níveis médios de cada fator, com intuito de verificar se existe um comportamento diferente daquele que seria esperado pelo planejamento, reduzindo assim o erro.

2.7 MODELAGEM DE PROCESSOS QUÍMICOS POR REDES NEURAIS

2.7.1 Neurônios biológicos

A origem do neurônio biológico foi referenciada pela primeira vez com detalhes pelo médico Ramon y Cajal em meados de 1894 (CAJAL, 1894). Os neurônios são responsáveis por gerar sinais eletroquímicos que partem do sistema nervoso central. Sua estrutura é subdividida em três partes, sendo elas: corpo celular, dendritos e axônios. O corpo celular é a fração central do neurônio e tem por função processar os impulsos que são recebidos pelos dendritos, os dendritos são os alongamentos do corpo celular que captam os sinais vindos de outro neurônio ou do meio, e os axônios são filamentos nervosos que transmitem os pulsos eletroquímicos a outro neurônio conectado sucessivamente a ele. Quando os neurônios realizam conexões para transferência dos impulsos do axônio de um para o dendrito de outro, dar-se o nome de sinapse (Kandel et al., 2000). A Figura 9 representa a estrutura de um neurônio biológico.

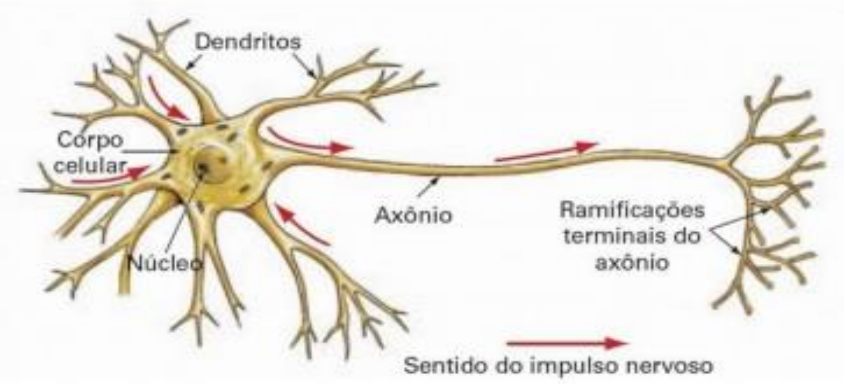


Figura 9: Representação de um neurônio biológico

Fonte: Lopes (2000)

2.7.2 Neurônio artificial

O limiar das redes neurais baseia-se nos modelos dos neurônios biológicos, porém é uma técnica de inteligência artificial empregada para verificações de informações, onde cada neurônio tem sua função, e todos trabalham juntos para resolução e ordenamento de dados. O neurônio artificial é a peça fundamental para o funcionamento da rede, logo seu tratamento requer perfeição para um bom funcionamento (NAHAR, 2012).

O neurônio artificial é formado por sete componentes, são eles: sinais de entrada, pesos, função incorporadora, iniciador de ativação, potencial de ativação, função de ativação e sinal de saída (HAYKIN, 2001). Segundo Silva, Spatti e Flauzino (2010), os sinais de entrada são os valores das variáveis do evento a ser estudado; os pesos avaliam os sinais de entrada para que estes sejam executados pela função geradora, podendo sofrer alterações de valores durante o treinamento da rede para obter o melhor resultado; a função incorporadora agrega todos os valores de todos os sinais de entrada já modificados, dando início a ativação do neurônio; o iniciador de ativação é responsável por limitar o menor potencial de ativação do neurônio para que ocorra a saída do mesmo; o potencial de ativação é o resultado da subtração da função incorporadora e o iniciador de ativação, o resultado obtido irá mostrar se o neurônio procede de forma inibidora ou excitatória; a função de ativação executa o resultado do potencial de ativação, ocasionando no valor de saída do neurônio, o tipo da função depende da necessidade de cada neurônio; por último, o sinal de saída representa o valor que os neurônios propagam as suas conexões, que é dependente do valor da função de ativação. A Figura 10 exibe a configuração dos componentes de um neurônio artificial.

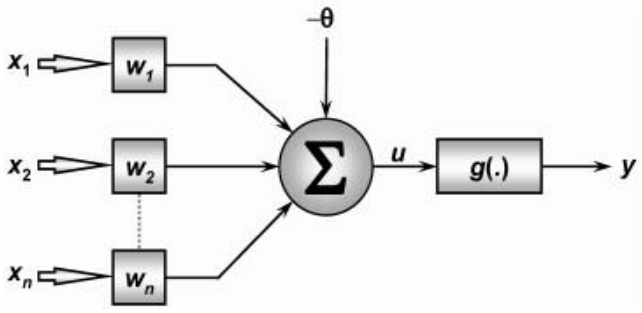


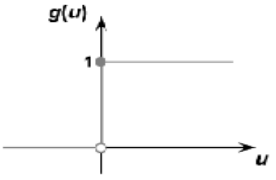
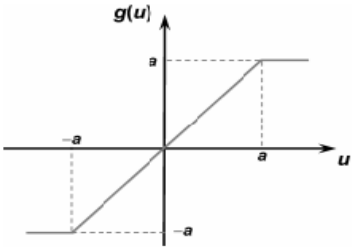
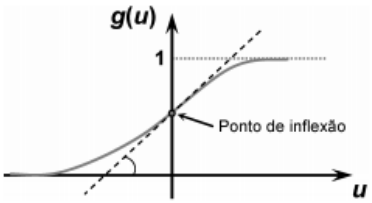
Figura 10: Representação do modelo de um neurônio artificial com sinais de entrada (x), pesos (w), função incorporadora (∑), iniciador de ativação (θ), potencial de ativação (u), função de ativação (g(.)) e sinal de saída (y).

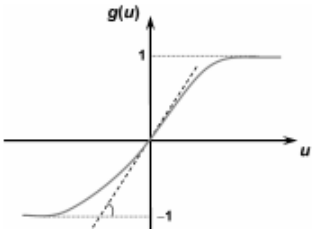
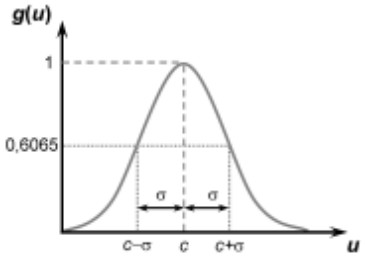
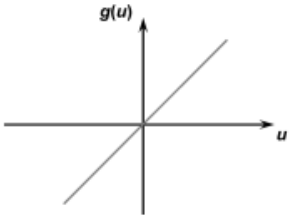
Fonte: Silva, Spatti e Flauzino (2010).

2.7.2.1 Função de ativação

A função de ativação merece destaque dentre os componentes formadores dos neurônios, são elas quem processam o potencial de ativação e convertem em sinal de saída. Pode-se dividir a função de ativação em dois grupos: funções parcialmente diferenciáveis e as totalmente diferenciáveis. As parcialmente diferenciáveis, como o próprio nome já diz, não são diferenciáveis em todo domínio, como exemplo têm-se as funções degrau e rampa simétrica. Já as totalmente diferenciáveis possuem suas derivadas de primeira ordem conhecidas em todo domínio, como exemplo têm-se as funções gaussiana, linear, logística e tangente hiperbólica (GECYNALDA; LUDERMIR, 2009). A Tabela 6 apresenta as funções de ativação mais comumente utilizadas em RNAs.

Tabela 6: Exemplos de funções de ativação utilizadas em RNAs**.**

Função de Ativação	**Equação matemática**	**Representação gráfica**
Função Degrau	$g(u) = \begin{cases} 1, se\ u \geq 0 \\ 0, se\ u < 0 \end{cases}$	
Função Rampa Simétrica	$g(u) = \begin{cases} a, se\ u > a \\ u, se - a \leq u \leq a \\ -a, se\ u < a \end{cases}$	
Função Logística	$g(u) = \frac{1}{1 + e^{-\beta u}}$	

Função Tangente Hiperbólica	$g(u) = \frac{1 - e^{-\beta u}}{1 + e^{-\beta u}}$	
Função Gaussiana	$g(u) = e^{-\frac{(u-c)^2}{2\sigma^2}}$	
Função Linear	$g(u) = u$	

Fonte: Silva, Spatti e Flauzino (2010).

2.7.3 Redes neurais artificiais

Sendo comparadas ao cérebro humano, as Redes Neurais Artificiais (RNAs) são consideradas uma alternativa atraente, pois a sua alta precisão na predição de dados faz com que passe a frente dos métodos convencionais (CHITEKA; ENWEREMADU, 2016). As RNAs foram aplicadas em diferentes campos de estudos obtendo sucesso, como: engenharia, medicina, matemática, psicologia, economia, dentre outras áreas de grande importância para sociedade, fazendo com que as estruturas organizacionais sejam flexíveis com melhores eficiências e desempenhos, podendo fornecer uma nova concepção de produtos e serviços complexos (STAUB et al., 2015).

As RNAs têm capacidade de modelar problemas multivariados com complexas relações entre as variáveis de operação, podendo ainda extrair dados não lineares implícitos por meio da técnica de aprendizagem (ESEN et al., 2008).

Existem diversos tipos de algoritmo para construção de uma rede neural, a escolha do mesmo se dá de forma a encontrar uma otimização do modelo estatístico empregado, visto que, não é um tarefa fácil saber qual algoritmo de treinamento será mais eficiente para um determinado problema, o método de tentativa e erro faz parte desse estudo. A maior parte dos algoritmos utilizados em RNAs estão empregando um formato de gradiente descendente, isto é, levando em consideração a função custo dos parâmetros da rede, em seguida alterar os valores dos gradientes relacionados (ESEN et al., 2009).

As RNAs têm o objetivo de aprender sobre a dinâmica de um determinado processo. Para se obter sucesso da modelagem de um processamento via rede neural, as variáveis em estudo devem estar devidamente conhecidas e definidas, resultando assim em uma base dados de qualidade que integra todas informações necessárias (ATA, 2015).

A procura por métodos para melhor representação dos processos fez surgir os sistemas híbridos, esses contemplam a lógica *fuzzy*, redes neurais e algoritmos genéticos, tais combinações complementam a estrutura para resolução de uma determinada situação (MELLIT et al., 2009).

A estrutura de uma RNA respalda no padrão das redes neurais biológicas, na qual, atinge conhecimento no momento em que começam a ter comunicação ao ambiente enquadrado. Os mecanismos de estruturas das redes neurais vêm apresentando excelentes resultados desde a década de cinquenta (RIAD et al., 2004).

Segundo Silva, Spatti e Flauzino (2010), dentre as diversas estruturas de RNAs as mais utilizadas são as redes *Feed Forward*, redes recorrentes e os mapas auto-organizáveis.

As redes feed forward podem contemplar uma ou mais camadas neurais, desde que tenham uma estrutura regida por uma camada de entrada, camada(s) escondida(s) e camada de saída. A camada de entrada *(input layer)* é quem tem interações com as variáveis de entrada, a camada de saída *(output layer)* é responsável por conectar as variáveis de saída a rede, e todo o restante que contenha a rede entre a camada de entrada e a camada de saída é definida como camada escondida *(hidden layer)*. Dentro dessa rede, o componente de processamento em cada camada é denominado neurônio, eles são conectados entre si até as camadas posteriores, nunca entre uma camada anterior, todas as conexões são feitas por um parâmetro denominado peso, na qual é associado aos neurônios. Isso faz com que esse modelo de RNA tenha um número estabelecido de camadas e de neurônios, dependendo apenas dos parâmetros em estudo

(UPADHYAY; CHOUDHARY; TRIPATHI, 2011). A Figura 11 apresenta uma rede *feed-forward*, tipo clássico de uma RNA.

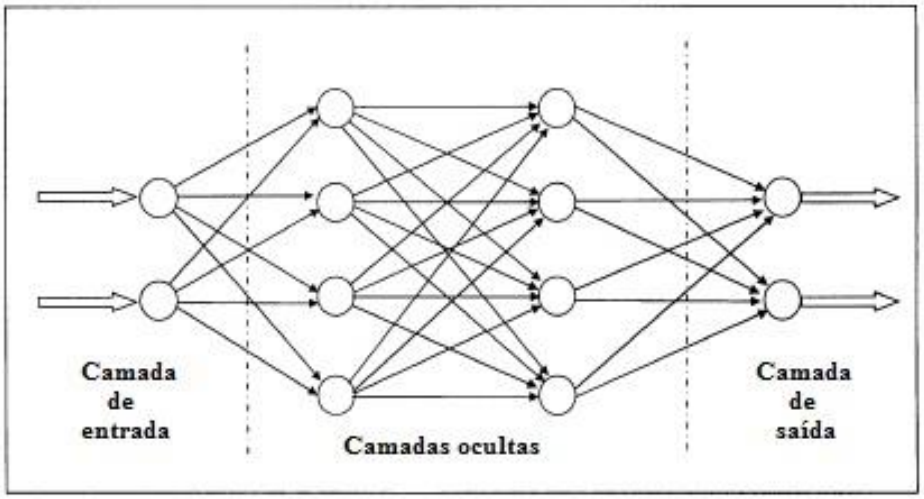


Figura 11: Esquema de uma rede feed-forward multicamadas com suas devidas conexões.

Fonte: Adaptado de KALOGIROU (2015).

Os mapas auto-organizáveis foram desenvolvidos pelo finlandês Teuvo Kohonen em 1984, se tratam de um tipo de RNA baseado em aprendizado não supervisionado, têm como característica principal levar em consideração a disposição espacial dos neurônios para obtenção do perfil da rede, sendo assim, a posição dos neurônios na rede está totalmente ligada aos valores de ajustes dos pesos. O ajuste local do mapa e visualização da estrutura da rede faz com que os mesmos sejam utilizados em diversas áreas do conhecimento (SILVA, SPATTI E FLAUZINO, 2010). A Figura 12 simboliza uma rede auto-organizável.

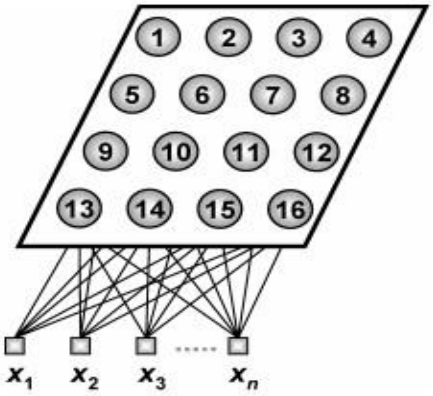


Figura 12: Rede auto-organizável de Teuvo Kohonen, proposta em 1984, composta por "n" entradas e 16 neurônios.

Fonte: Silva, Spatti e Flauzino (2010).

As redes recorrentes são estruturas de processamento cuja a saída de determinado neurônio ou da rede é empregada como entrada em camadas anteriores. Mesmo com um pequeno número de parâmetros essa rede detém um comportamento complexo, esse tipo de RNA é bastante comum em métodos com previsões de séries temporais, otimização de dados e controle de processos (MEDSKER; JAIN, 2000). A Figura 13 exemplifica um modelo de rede recorrente.

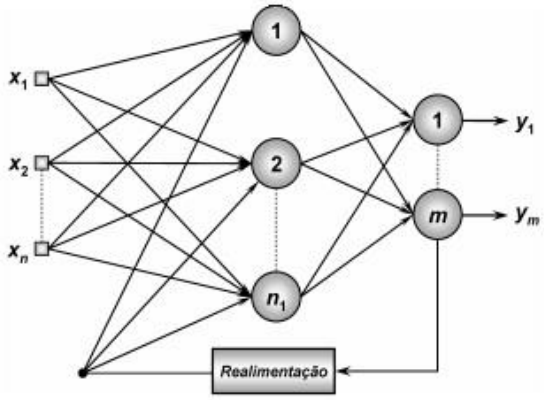


Figura 13: Rede recorrente composta por "n" entradas, "n1" neurônios na camada intermediária e "m" neurônios na camada de saída.

Fonte: Silva, Spatti e Flauzino (2010).

2.7.4 Treinamento de redes neurais artificiais

Nos modelos das RNAs os neurônios estão agrupados em camadas e ligados por conexões associadas aos pesos, que servem para ponderar a entrada recebida por cada neurônio. Os pesos necessitam de um conjunto de procedimentos bem definidos para que a rede aprenda uma certa função, tais procedimentos são chamados de algoritmo de treinamento ou aprendizagem (FERNEDA, 2006).

O principal objetivo do aprendizado é a obtenção de modelos com uma alta eficiência de generalização baseando-se nos conjuntos de dados. O treinamento é constituído por pares de entrada e saída, os quais são equacionados a fim de sincronizar os pesos e os limiares dos neurônios para generalizar as saídas. Os ajustes dos pesos devem modelar a saída de forma que o erro diminua a cada iteração, porém nem sempre a minimização do erro é satisfatória. Logo, os algoritmos de treinamento tem como função não só minimizar os erros, mas de aproximar as funções geradoras dos dados do modelo em análise, uma vez que, o erro contém informações primordiais sobre o problema e para atingir boas aproximações para a função geradora é necessário mais informações a solução do problema. Alguns efeitos de respostas das redes se dão quando há um excesso de parâmetro ou uma falta do mesmo, tais efeitos são conhecidos como *overfitting* e *underfitting*, respectivamente, sendo assim, outra proposta do treinamento das redes é encontrar um ponto na proximidade da fronteira desses efeitos (BRAGA, 2000).

O processo de aprendizagem pode ser categorizado como supervisionado, não-supervisionado e por reforço.

O processo de treinamento supervisionado requer um par de vetores, no qual, um vetor é o de entrada e o outro é o que se deseja obter como saída. Seu funcionamento começa quando o vetor entrada é aplicado, a saída da rede é calculada e verificada com o vetor alvo para comparação. O erro obtido é realimentado através da rede, e os pesos são remodelados para que haja a redução do mesmo. Este processo é baseado na hipótese de tentativa e erro, o algoritmo mais utilizado é o de retropropagação do erro, conhecido como *error backpropagation* (HAYKIN, 2001).

O processo de treinamento não-supervisionado descarta o uso de utilização dos sinais de saída, logo não são feitas comparações para definir a solução ideal. O conjunto de treinamento altera os pesos da rede de forma a obter saídas que sejam consistentes, dessa forma

o algoritmo leva a rede a se auto organizar identificando as amostras que tenham similaridade no processo (HAYKIN, 2001).

Para execução dos modos de aprendizagem existem duas maneiras de aplicação, o modo *online* e *off-line*. O modo *online* acarreta nos pesos, e os limiares dos neurônios ajustados no fim do processamento de cada amostra de treinamento. Já no modo *offline* todo o treinamento será processado, por último ocorrerá o ajuste dos pesos e limiares dos neurônios.

2.7.5 Otimização por enxame de partículas

O método de otimização por enxame de partículas, derivado do inglês Particle Swarm Optimization (PSO) é um algoritmo de otimização amplamente utilizado na solução de problemas complexos. Segundo os idealizadores KENNEDY e EBERHART (1995), o algoritmo foi motivado por um bando de gaivotas a procura de alimento, onde o objetivo é buscar a melhor solução por meio da avaliação de cada partícula do enxame, através de uma função.

Cada partícula detém uma velocidade e posição que são adequadas a cada iteração que o algoritmo realiza. Para adequação destes parâmetros a função utiliza a experiência que cada partícula obtém. Considerando uma população com determinada quantidade de partículas (*m*), o seu desempenho é calculado com o objetivo de ter os melhores resultados privativo (*Pbest*) de cada partícula e a melhor performance global (*Gbest*), estes valores são guardados e aplicados a confrontação em novas iterações do PSO.

A velocidade de cada partícula é modificada de acordo com a posição do *Pbest* e *Gbest*, é considerada o elemento central da otimização. As partículas são aceleradas nas direções onde existe uma melhor tendência, designada pela Equação 5.

$$v_m^{k+1} = wv_m^k + \phi_1 r_1(Pbest_m - x_m^k) + \phi_2 r_2(Gbest_m - x_m^k) \qquad Eq.5$$

Onde, v_m^{k+1} representa a velocidade ajustada da partícula; w é o peso inercial, este parâmetro estabelece em que valor a partícula permanece através do seu curso original

perturbado pelos resultados de *Pbest* e *Gbest*; v_m^k designa a velocidade da partícula na iteração anterior; ϕ_1 e ϕ_2 são constantes que representam os valores adquiridos das ações privativas e sociais das partículas no algoritmo, respectivamente. O aumento do valor de $\phi_1$faz com que a partícula se mova na direção da exploração do seu melhor valor privativo *Pbest*, já o aumento no ϕ_2 estimula o crescimento da busca pelo máximo *Gbes;* r_1 e r_2 são números arbitrários entre 0 e 1, também conhecidos como parâmetros de confiança, com função de alterar a força relativa do *Pbest* e do *Gbest*; *x* corresponde a posição da partícula; *m* corresponde ao índice da partícula; por fim, *k* corresponde ao número de iterações.

A posição da partícula depende da sua velocidade, uma vez que determinada essa velocidade, novas coordenadas são calculadas para cada uma das dimensões. Com a Equação 6 é possível obter a nova posição da partícula.

$$x_m^{K+1} = x_m^k + v_m^{k+1} \qquad Eq.6$$

Sendo x_m^{K+1} a nova posição que a partícula irá receber, x_m^k a última posição que a partícula adquiriu, e v_m^{k+1} a nova velocidade da partícula calculada pela Equação 7.

A busca por uma posição ideal da partícula está relacionada com o peso inercial, este tem a função de ampliar ou restringir o campo de busca para movimentação da partícula, valores pequenos faz com que as partículas diminuam seu campo de busca, e valores maiores amplia a região de busca para a partícula.

O tempo de resolução do problema para um determinado sistema está relacionado com o número de partículas adotadas, sendo que o aumento do número de partículas cresce a probabilidade do algoritmo encontrar o ponto de otimização para determinado processo. No entanto, deve-se buscar uma quantidade de partículas em que o custo/benefício seja aceitável ao tempo computacional para a solução do problema.

2.7.6 Aplicabilidade das redes neurais artificiais

Diversas áreas de estudos têm aplicado a ferramenta RNA para obtenção de êxito em processos complexos. Os processos oxidativos avançados possuem importantes aplicações deste método para ciência, contudo, o aperfeiçoamento é constante. Para remoção do corante disperso *Red 54* utilizando processo fotocatalítico, KIRANSAN et al., (2015), utilizou uma série de modelos RNA, obtendo coeficientes de até R^2 = 0,9998 com os resultados preditos versus experimental. Na área da adsorção diversos estudos foram promissores na degradação de corantes utilizando RNA, para as análises, ASSEFI et al., (2013) e DIL et al., (2015), fizeram um comparativo entre várias tipologias de redes, os resultados analisados estatisticamente com metodologias de superfícies de resposta obtiveram excelente grau de aceitação, com coeficientes de correlação de 0,999 e 0,993, respectivamente.

Os trabalhos na área da eletroquímica com utilização das RNA's também mostraram grande potencialidade nos resultados. A eletrocoagulação estudada por DANESHVAR et al., (2006), constituindo o corante *Yellow 28*, foi controlada pelos parâmetros densidade de corrente (20 – 120 A m^{-2}), pH (2,1 – 11,2), tempo de eletrólise (2 – 7 min), condutividade (3,1 – 21,1 mS cm^{-1}), tempo de retenção da lama (5 – 40 min) , concentração inicial da solução (40 – 200 mg l^{-1}) e distância dos eletrodos (5 – 3 mm), o cátodo e o ânodo foram placas de ferro (ST 37-2) com dimensões 50 mm x 50 mm x 3 mm em todo experimento, utilizando reator batelada com volume de solução de 250 mL. O modelo de redes neurais artificiais foi desenvolvido utilizando uma rede com arquitetura *feedforward* com função de ativação sigmóide, para prever o percentual de descoloração sob diferentes condições experimentais, este conseguiu um coeficiente de correlação entre o predito e o experimental de 0,974.

Através do processo de adsorção utilizando como adsorvente cascas de *eucalyptus camaldulensis*, KESKINKAN et al., (2011) estudou o comportamento dos corantes *Basic Blue 41* e *Reactive Black 5* em diferentes concentrações com auxílio das RNA's para descrever o sistema. As variáveis para entrada do sistema foram: volume de água, altura de filtragem do material e concentração do corante. Como variável de saída foi analisada a concentração da água tratada. Uma rede de estrutura *preceptron multi-camadas* foi construída composta de uma camada escondida, os dados foram normalizados e inseridos na rede de forma que para o corante RB5 o MSE da rede foi de 0.00119, o qual esteve dentro da faixa aceita ± 1%.

Salehi et. al., (2015) realizou estudos de nanopartículas de óxido de zinco dopado com óxido de cobre como catalisador para degradação do RB5 na presença de luz solar. Os experimentos foram realizados em um reator descontínuo de 150 mL composto com agitador. Os parâmetros analisados como entrada do sistema foram: tipo de nanopartícula, concentração do corante, dose de nanopartícula e pH. A saída do sistema foi calculada através da eficiência de remoção do RB5. RNA's e regressão linear múltiplas foram utilizados para modelar o processo. A rede neural apresentou melhor resultado frente a regressão linear múltiplas, com um maior coeficiente de correlação de 0,925 e 0,9 e menor RMSE 0,03 e 0,04, respectivamente. A rede com melhor configuração foi a *feedforward* com 6 neurônios na camada escondida, função de transferência sigmoide e algoritmo de treinamento Levenberg-Marquardt, utilizando 60, 20 e 20% dos dados para treinamento, validação e teste, respectivamente.

Por meio da eletrocoagulação Nourouzi et. al., (2011) realizou a remoção do corante RB5, posteriormente modelou e otimizou o sistema por RNA's e superfície de respostas. Neste estudo, os parâmetros analisados como variáveis independentes foram: densidade de corrente, tempo de tratamento, condutividade da solução e dosagem polimérica. Já para análise da resposta do sistema foi estudado o percentual de remoção do corante. A rede utilizada neste processo é do tipo *feedforward* com uma camada oculta compostas por 10 nós, o algoritmo de aprendizagem foi o *QuickProp* com função de transferência sigmoide. Para otimização foi utilizado um delineamento composto central, onde cada variável foi codificada em cinco níveis. Ambos modelos foram capazes de predizer os resultados experimentais, o valor de correlação dos dados da RNA foi pouco superior quando comparado com o valor da superfície de resposta: 0,9764 e 0,9446, respectivamente. O MSE para o modelo da rede neural obteve valor de 0,01.

Com relação aos algoritmos de treinamento para as RNA's, SOLEYMANI et al., (2011) apresentam em seu estudo que a estrutura *preceptron multi-camadas* baseada no algoritmo de treinamento *backpropagation* com combinações de funções de transferência são capazes de modelar processos de degradação de corante. O corante direto *red 16*, foi utilizado em um foto-reator com parâmetros de entrada para a construção da rede, tais como, pH, concentração do corante, concentração do potássio e peroxidissulfato de amônia, temperatura e tempo, seu método de avaliação do desempenho foi feito através do coeficiente de correlação com valor de 0,997 e Erro Quadrático Médio (MSE) com um ótimo valor de $2{,}56 \times 10^{-4}$.

Outro trabalho apresentando algoritmo de retropropagação com função de transferência sigmoidal foi elaborado por SALARI et al., (2009) em tratamento eletroquímico de peroxi-

coagulação, os parâmetros de entrada para construção da rede foram, concentração do corante básico *Yellow 2* (5 – 25 ppm), corrente aplicada (50 – 450 mA), pH inicial (2 – 6) e tempo de eletrólise (0 – 60 min). A remoção de cor atingiu até 90% em 30 min e a mineralização foi estudada por carbono orgânico total, onde apresentou 81% de mineralização de corante com 20 mg/L durante 6h de processo. Este estudo constatou uma forte correlação entre os valores preditos no modelo e o experimentais, com valor de 0,9713, descrevendo então o comportamento do sistema dentro das faixas experimentais.

Neste trabalho, buscou-se promover a degradação do corante reativo preto 5 em reator tipo batelada, utilizando processo de eletrólise. O sistema foi modelado e otimizado por técnicas de redes neurais artificiais com otimização por enxame de partículas, através de melhores condições de operação associadas ao tempo de reação, concentrações iniciais de corante, eletrólito suporte e da densidade de corrente.

Capítulo 3

3. MATERIAIS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS

Neste capítulo são apresentados os materiais e métodos utilizados para confecção deste trabalho. Os procedimentos experimentais foram executados no Laboratório de Eletroquímica e Nanotecnologia (LEN) no Instituto de Tecnologia e Pesquisa (ITP). A análise de Carbono Orgânico Total (COT) foi realizada no laboratório de Tratamentos de Resíduos e Efluentes (LTRE) no ITP. A modelagem matemática será desenvolvida no Laboratório de Catálise, Energia e Materiais (LCEM) no ITP. Toda a pesquisa foi desenvolvida na Universidade Tiradentes (UNIT).

3.1 PREPARAÇÃO E MODIFICAÇÃO DOS ELETRODOS

Os suportes de titânio inicialmente foram polidos com lixa de granulação 400 para uniformizar a superfície e facilitar a aderência do filme (FENG et al., 2008). Após lixados, foram lavados com água ultrapura e secados a temperatura ambiente, para assim serem tratados com HCl (20%) e ácido oxálico (10%), ambos por 10 minutos sob chapa aquecedora a 100°C. Tal procedimento tem o objetivo de remover compostos orgânicos provenientes do ambiente, como gorduras (SATO; SHIMOGAKI, 2014). Finalmente os suportes dos eletrodos foram lavados com água ultrapura e secados a temperatura ambiente, para receber a síntese de recobrimento. A geometria e dimensões dos eletrodos estão representados na Figura 14.

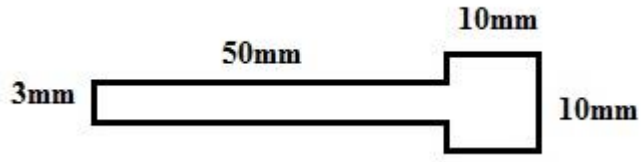


Figura 14: Representação do suporte de titânio com espessura de 1mm utilizado para síntese dos eletrodos.

Os eletrodos de $Ru_{80}Sb_{20}$/Ti foram modificados utilizando o método líquido iônico. A solução precursora foi preparada na concentração de 1 M, os sais $RuCl_3$ e $SbCl_3$, ambos da Sigma-Aldrich com pureza de 99%, foram pesados e adicionados a 5 mL de hidrogenosulfato metilimidazóico (líquido iônico). O sistema contendo a solução foi colocado sob uma chapa

aquecedora com temperatura fixa em 100 °C e agitada com um bastão de vidro durante 10 minutos, após aquecida a solução foi levada para o ultrassom de ponteira a fim de se obter uma completa homogeneidade.

O método de pincelamento foi utilizado para aplicar a solução precursora ao suporte de titânio. A cada camada de solução aplicada, os eletrodos eram levados ao forno para calcinação a temperatura de 550°C, com taxa de aquecimento de 5 °C min^{-1}, e após atingir a temperatura final, permaneciam por 5 minutos, para então dar início ao resfriamento. Com o total resfriamento do forno, os suportes de titânio foram retirados e pesados para obtenção de sua massa. Este procedimento foi repetido até que os eletrodos obtivessem uma massa de aproximadamente 1,2 g cm^{-2}, na qual, sua eficiência foi garantida para degradação.

3.2 REAGENTES E SOLUÇÕES

Uma solução de corante Reativo Preto 5 – RP5 ($C_{26}H_{21}O_{19}N_5S_6Na_4$), P.M.=986 g mol^{-1}, adquirido da Aupicor Química, foi utilizado como efluente para os experimentos. Os reagentes utilizados durante a execução dos experimentos e análises foram: ácido clorídrico (HCl) Sigma Aldrich (37%), ácido sulfúrico (H_2SO_4) Sigma Aldrich (95 a 98%), ácido oxálico ($C_2H_2O_4$) Vetec (99,5 a 100%), cloreto de sódio (NaCl) Sigma Aldrich (99,8%), dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$) Vetec (99%), biftalato de potássio ($C_8H_5KO_4$) Vetec (99,5%), Sulfato de prata (Ag_2SO_4) Sigma Aldrich (99,5%).

3.3 VOLTAMETRIA CÍCLICA

A voltametria cíclica foi realizada para se conhecer o comportamento eletroquímico do eletrodo utilizado no sistema. Foi montada uma célula eletroquímica composta com três eletrodos: eletrodo de trabalho, referente ao material a ser testado; contra eletrodo de platina; e eletrodo de referência de prata/cloreto de prata. Após montagem da célula, a mesma foi conectada a um potenciostato, onde a janela de potencial voltamétrico foi variada entre 0,2 e 1,2 V, com uma velocidade de varredura de 20 mV s^{-1}, durante 10 ciclos, em 50 mL de uma solução de NaCl 0,5 mol L^{-1}.

3.4 CÉLULA ELETROQUÍMICA

Uma célula eletroquímica de vidro com volume de 100 mL em formato cilíndrico foi utilizada para realização dos experimentos, essa célula possuía uma tampa de Teflon® com quatro orifícios, conforme representada na Figura 15. Um dos orifícios da tampa foi utilizado para entrada do gás inerte N_2, responsável por retirar o O_2 da solução; um para o eletrodo de referência (RE); um para o contra eletrodo (CE); por fim, um orifício para o eletrodo de trabalho (WE).

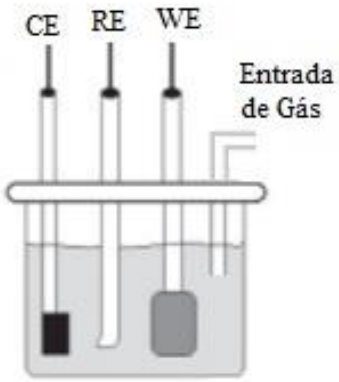


Figura 15: Representação da célula eletroquímica contendo uma entrada de gás, um eletrodo de referência (RE), um contra eletrodo (CE) e um eletrodo de trabalho (WE).

O eletrodo de referência utilizado foi o de prata/cloreto de prata (Ag/AgCl), que consiste em um fio de prata recoberto com cloreto de prata em contato com uma solução de cloreto de potássio. O eletrodo de trabalho foi o $Ti/(RuO_2)_{0.8}(Sb_2O_3)_{0.2}$ preparado pelo método líquido iônico (hidrogenosulfato metilimidazóico). O contra eletrodo foi uma placa de platina de área 2 cm^2.

Depois de adicionado à solução do corante dentro da célula eletroquímica, a mesma foi montada de forma que o eletrodo de trabalho ficasse de frente para o contra eletrodo a uma distância de 1cm do outro. O eletrodo de referência foi posicionado no intermédio dos outros dois, porém mais próximo da extremidade da célula. Com auxílio de um agitador magnético, a solução foi agitada em rotação fixa durante todo processo.

3.5 ELETRÓLISE

Para análise de degradação do corante RB5, as eletrólises foram realizadas a partir de diferentes aplicações concentração do RB5 (26,4 – 93,6 ppm), densidades de correntes (0,62 – 12,38 mA cm^{-2}) e meio eletrolítico NaCl (0,0062 – 0,1238 M), com intuito de avaliar as condições operacionais mais adequada ao processo. As faixas de valores dos parâmetros utilizados foram analisadas a partir do planejamento experimental.

Os procedimentos de eletrólise iniciaram-se com volume de 100mL de solução do corante na concentração inicial previamente definida e permaneceram com duração de 30 min para cada ensaio de remoção de cor e 180 min cada ensaio de DQO. Para realizar as análises de UV-vis, foram retiradas alíquotas com volume de 2,5 mL durante o processo de eletrólise, nos intervalos de 2, 5, 10, 15 e 30 min. E para a análise química de DQO foi foram retiradas alíquotas com volume de 2,5 mL durante o processo, nos intervalos de 15, 30, 60, 90, 120, 150 e 180 min.

3.6 ESPECTROSCOPIA ELETRÔNICA DE UV-vis

A análise de remoção de cor foi realizada pela espectroscopia eletrônica de UV-vis, utilizando um espectrofotômetro Avantes, disponível no LEN/ITP. Os espectros foram obtidos entre os comprimentos de onda (λ) de 174 a 1.100 nm, utilizando cubeta de quartzo de caminho óptico de 10 mm, as leituras foram feitas a partir de seis alíquotas, colhidas nos tempos, 0, 2, 5, 10, 15, 30 min de eletrólise. A remoção de cor do RB5 foi observada pela diminuição das absorbâncias lidas em λ = 597nm, como representado na Equação 7.

$$Remoção\ (\%) = \frac{Abs_i(\lambda_{máx}) - Abs_f(\lambda_{máx})}{Abs_i(\lambda_{máx})} . 100 \qquad \text{Eq. 7}$$

onde:

Abs_i ($\lambda_{máx}$) representa a absorbância inicial no seu máximo comprimento de onda, e Abs_f ($\lambda_{máx}$) representa a absorbância final no seu máximo comprimento de onda.

3.6.1 Curva de calibração do RB5

A curva de calibração corresponde à relação entre os valores de absorbância e os de concentração. Com base na análise gráfica é possível verificar a linearidade da reação e calcular um fator de conversão de valores de absorbância em concentração. Para construção da curva, foram preparadas soluções com concentrações conhecidas (10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90 e 100 ppm). Inicialmente foi lido o branco, que consiste em uma amostra que contém todos os constituintes exceto o analito, após a leitura do branco foi determinada a absorbância correspondente de cada amostra a partir de leitura no espectrofotômetro. Em seguida, com os dados obtidos foi construída uma curva de calibração para o corante *Black 5*.

3.7 DEMANDA QUÍMICA DE OXIGÊNIO

As medidas de DQO foram executadas com a metodologia padrão (ZUCCARI et al., 2005). Esta consiste na digestão da amostra sob sistema fechado seguido de análise espectrofotométrica. Utilizou-se solução proveniente do processo de eletrólise, onde foram retiradas alíquotas nos seguintes tempos: 0, 15, 30, 60, 90, 120, 150, 180 minutos. Inicialmente foram transferidos 1,5 mL da solução digestora aos tubos de DQO, que consiste em dicromato de potássio previamente seco a 105°C por 2 horas, água ultrapura e ácido sulfúrico. Em seguida foram adicionados 2,5 mL da amostra retirada do processo. Por fim adicionou-se 3,5 mL da solução catalisadora, a qual compõe ácido sulfúrico e sulfato de prata.

Após a homogeneização das soluções nos tubos de DQO, dava-se início a digestão da amostra em um equipamento bloco digestor, onde era aquecido a 150°C durante um intervalo de 2 horas. Finalizado o período de digestão, as amostras eram resfriadas a temperatura ambiente, após o resfriamento foram lidas as absorbâncias de cada ensaio em espectrofotômetro em comprimento de onda 600 nm.

3.7.1 Curva de calibração da DQO

A solução padrão para a curva de calibração da DQO consiste em solução de biftalato de potássio com concentrações conhecidas. Foram preparadas soluções de 100, 200, 300, 400,

500, 600, 700, 800 ppm, inicialmente foi lido o branco, que consiste em uma amostra que contém todos os constituintes exceto o analito, após a leitura do branco foi determinada a absorbância correspondente de cada amostra a partir de leitura no espectrofotômetro.

3.8 CONSUMO ENERGÉTICO

O consumo energético é um dos principais parâmetros para avaliar a viabilidade e eficiência dos processos eletroquímicos. Para calcular a energia consumida em um determinado tempo do processo utiliza-se a Equação 8, que é definida como energia elétrica em quilowatts hora por metro cúbico, necessária para degradar o contaminante.

$$E = \frac{IVt}{V_s} \qquad \text{Eq. 8}$$

onde,

E é consumo energético (kWh /m³), *I* é a corrente aplicada (A), *V* é a tensão elétrica (V), *t* é o tempo de eletrólise (h) e V_s o volume da solução (dm^3).

3.9 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

Com o objetivo de analisar quantitativamente e qualitativamente as variáveis escolhidas para compor o sistema, faz-se necessário a utilização de um planejamento de experimento. Dessa forma aplicou-se um planejamento experimental fatorial 2^3 com adição dos pontos axiais para obtenção de um modelo mais preciso, e quadruplicata no ponto central para verificação da reprotubilidade do sistema. As variáveis independentes para o sistema foram: concentração do corante (X_1) com faixa de 26,4 a 93,6 ppm, concentração do eletrólito (X_2) com faixa de 0,0062 a 0,1238 M, e densidade de corrente (X_3) com faixa de 0,62 a 12,38 mA cm^{-2}. Segundo SONG et al.,(2010) densidades de corrente na faixa de 5 a 10 mA cm^{-2} são capazes de promover a mineralização do poluente orgânico sem prejudicar a eficiência do eletrodo, com isso, foi utilizada corrente dentro deste intervalo e superior ao mesmo, para comprovar tal eficiência. Cerca de 4% da produção de corantes orgânicos se perdem para o meio ambiente decorrente

dos processos de aplicação à fibra (COUGHLIN; KINKLE; BISHOP, 2003), isso faz com que a faixa da concentração do corante utilizadas nos experimentos fique dentro da realidade industrial.

Foram definidas como variáveis dependentes o percentual de remoção do corante (Y_1) e o consumo energético (Y_2). As variáveis descodificadas e suas faixas do planejamento experimental são apresentados na Tabela 7. A Tabela 8 representa o planejamento com as variáveis codificadas.

Tabela 7: Variáveis descodificadas utilizadas no planejamento experimental.

Variáveis	**Níveis**				
	-1,68	**-1**	**0**	**1**	**+1,68**
Concentração do corante (ppm)	26,4	40,0	60,0	80,0	93,6
Concentração do eletrólito (mol L^{-1})	0,0062	0,03	0,065	0,1	0,1238
Densidade de corrente (mA)	0,62	3,0	6,5	10,0	12,38

Tabela 8: Representação do planejamento experimental.

Experimento	Concentração do corante (ppm)	Concentração do eletrólito (M)	Densidade de corrente (mA cm^{-2})
1	-1	-1	-1
2	+1	-1	-1
3	-1	+1	-1
4	+1	+1	-1
5	-1	-1	+1
6	+1	-1	+1
7	-1	+1	+1
8	+1	+1	+1
9	-1,68	0	0
10	+1,68	0	0
11	0	-1,68	0
12	0	+1,68	0
13	0	0	-1,68
14	0	0	+1,68
15	0	0	0
16	0	0	0
17	0	0	0
18	0	0	0

3.10 DESENVOLVIMENTO DA MODELAGEM

É de interesse para o presente estudo realizar a modelagem neural que descreva a degradação do corante a partir do processo eletroquímico. Para compor o banco de dados necessário para o desenvolvimento da rede neural serão utilizados os dados obtidos da realização dos ensaios do planejamento experimental.

3.10.1 Construção do modelo da RNA

Para a construção do modelo da rede faz-se necessário seguir uma sequência de etapas que compreendem desde a coleta de dados até a execução em um sistema de ambiente operacional de aplicação. A Figura 16 representa um fluxograma com os passos para o desenvolvimento de um modelo de RNA.

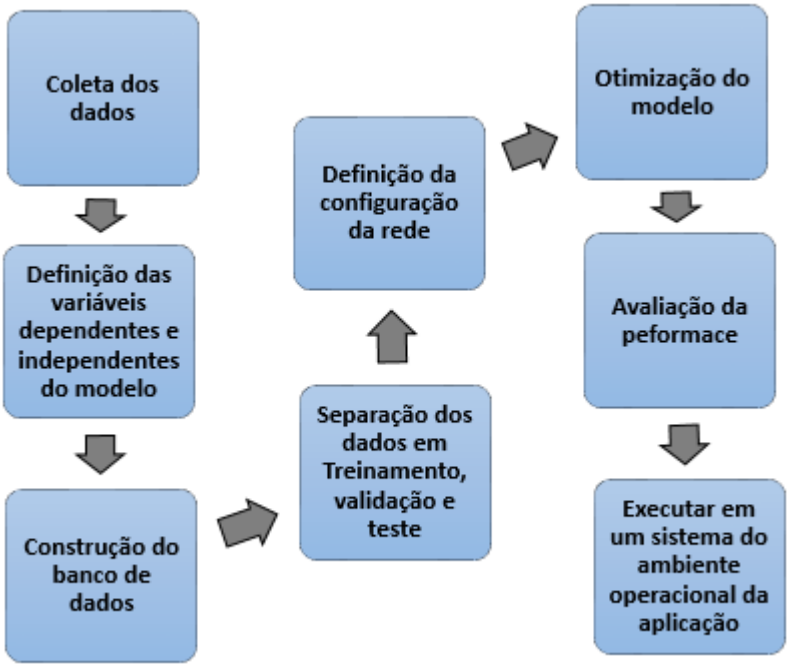


Figura 16: Fluxograma para construção de um modelo de RNA.

A etapa inicial para construção do modelo consiste em uma coleta de dados experimentais. Em seguida são definidas a partir de estudo experimental do processo as variáveis de entrada e saída que irão constituir o modelo. As variáveis independentes para compor a construção do modelo serão: concentração do corante, concentração do eletrólito, densidade de corrente, tempo de eletrólise. As variáveis dependentes serão a avaliação do percentual da remoção de cor e o consumo energético do sistema.

O banco de dados será produzido após o tratamento dos dados por métodos estatísticos, objetivando que o modelo a ser desenvolvido tenha eficiência para propagação dos dados. O

banco de dados passa por um processo de embaralhamento para que não haja dados sequenciados, e então é dividido em agrupamentos para etapa de treinamento, validação e teste. Neste trabalho a divisão será feita com 70% dos dados para treinamento da rede, 15% para validação e 15% para teste. Esta divisão requer que o processo de aprendizagem da rede minimize o erro indesejado do sistema, a partir de ajustes de configurações durante o desempenho do modelo neural.

A rede aplicada ao estudo será *preceptron multi-layer*, com arquitetura *feedforward*. Diante disso, serão definidos os critérios que alimentam essa rede, são eles, os números de neurônios, número de camadas, algoritmo de treinamento e função de ativação. A configuração da rede representa a etapa em que os algoritmos e funções são selecionados. Será utilizada inicialmente uma rede composta de uma camada de entrada, camada intermediaria e camada de saída.

Para otimização do modelo sem a necessidade de testes excessivos com diversas combinações para diferentes valores de parâmetros, foi utilizada uma metodologia de otimização baseado em enxame de partículas (Particle Swarm Optimization – PSO). Desta maneira o algoritmo aperfeiçoou nas redes o número de neurônios da camada oculta, a função de transferência da camada intermediária e a taxa de aprendizagem. Neste algoritmo os parâmetros utilizados foram: coeficiente de pessoal ϕ_1 e coeficiente global ϕ_2 com valor igual a 2 e o número da população de partículas igual a 25, assim, é possível buscar e validar o melhor modelo para a rede.

Neste trabalho a etapa de avalição da performance da rede será feita através dos índicies de desempenho, coeficiente de correlação (R^2), desvio quadrático médio ou *mean squared error* (MSE) que é o resultado dos valores atribuídos aos pesos, podendo ser minimizado com processo de ajuste do mesmo durante a etapa de treinamento da rede neural, e para avaliar a continência da rede foi calculado a raiz quadrada do erro médio quadrático, sendo esta denotada de RMSE A equação para cálculo do R^2, MSE e RMSE está representada na Equação 9, 10 e 11, respectivamente.

$$R^2 = \frac{\sum_i^n (y_{iexp} - \bar{y})^2}{\sum_i^n (y_{ical} - \bar{y})^2} \qquad \text{Eq. 9}$$

onde,

y_{ical} é o percentual de remoção obtido pelo modelo, y_{iexp} o percentual de remoção obtido experimentalmente, *n* a quantidade de experimentos, e $\bar{y}$ o valor médio das amostras.

$$MSE = \frac{\sum_n (y_{ical} - y_{iexp})^2}{n} \quad \text{Eq. 10}$$

onde,

y_{ical} é o percentual de remoção obtido pelo modelo, y_{iexp} o percentual de remoção obtido experimentalmente e *n* a quantidade de experimentos.

$$RMSE = \sqrt{MSE} \quad \text{Eq. 11}$$

Por fim, a rede será testada em um ambiente onde sua aplicação faz-se necessária, com o intuito de avaliar o seu desempenho.

O *software* utilizado para todo desenvolvimento da rede será o MATLAB®, este proporciona uma gama de ferramentas para programação computacional. A versatilidade da rede criada pelo programa, faz com que seja possível a aplicação de arquiteturas diferenciadas, e a opção de moldar as redes já existentes no banco de dados do *software*.

Capítulo 4

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 ANÁLISE DA EFICIÊNCIA DO ELETRODO

Após a etapa de preparação dos eletrodos é necessário aferir suas condições qualitativas, para garantir a eficiência do processo. A partir da técnica eletroquímica voltametria cíclica, aplicada no eletrodo de Ti/$(RuO_2)_{0.8}$-$(Sb_2O_3)_{0.2}$, é possível observar o seu comportamento na Figura 17.

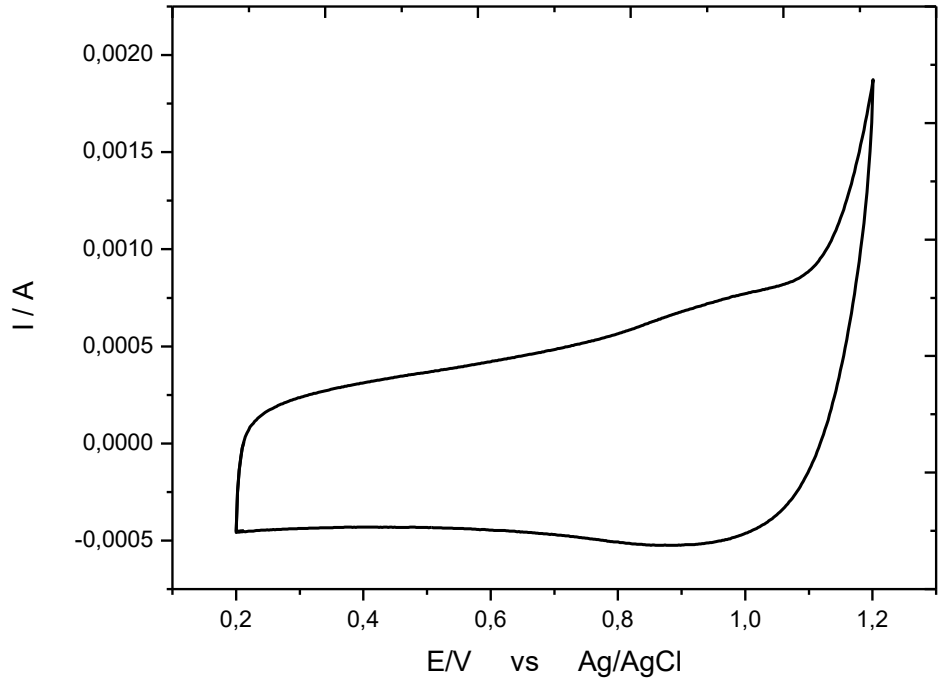


Figura 17: Voltametria cíclica do eletrodo Ti/$(RuO_2)_{0.8}$-$(Sb_2O_3)_{0.2}$ em janela de potencial voltamétrico entre 0,2 e 1,2V, em solução de NaCl 0,5 mol L^{-1} e uma velocidade de varredura de 20mV s^{-1}.

Pode-se observar uma elevada área voltamétrica, na qual é atribuída à deposição dos óxidos constituintes na síntese do eletrodo. O resultado desta voltametria é similar ao encontrado no estudo de SANTOS et al., (2015), no qual utilizaram-se dos mesmos óxidos. Portanto, isto sugere que o eletrodo possui sítios ativos com grande potencial de atividade catalítica para a degradação de compostos orgânicos.

4.2 CURVA DE CALIBRAÇÃO

A principal característica de uma curva de calibração é obter uma relação do sinal observado para uma quantidade de analito conhecida. A regressão linear é um dos parâmetros mais utilizados para estimar a incerteza desta análise.

4.2.1 Curva de calibração para análise de remoção de cor

Na Figura 18 é apresentada a curva de calibração que relaciona a absorbância com concentrações de 0 a 100 ppm de uma solução padrão contendo o corante Reativo Preto 5.

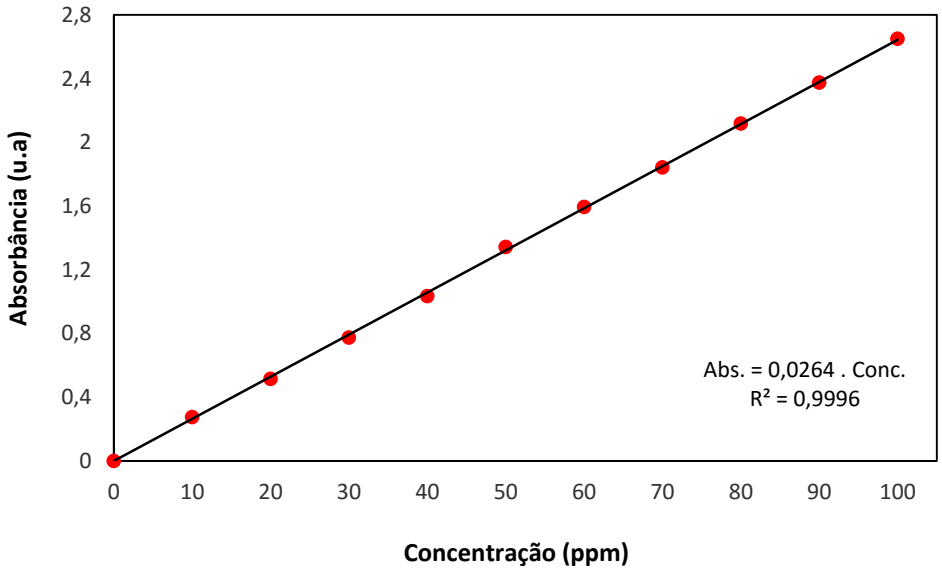


Figura 18: Curva de calibração do corante *Black 5*.

A reta de regressão apresentou linearidade favorável para o desenvolvimento das análises quantitativas com um coeficiente de correlação ($R^2 = 0,9996$). Sendo assim, esta curva de calibração foi utilizada nos ensaios realizados segundo condições experimentais delineadas para se avaliar o perfil de remoção de cor de cada experimento.

4.2.2 Curva de calibração para análise da DQO

Na Figura 19 é apresentada a curva de calibração que relaciona a absorbância com concentrações de 100 a 800 ppm de uma solução de biftalato de potássio.

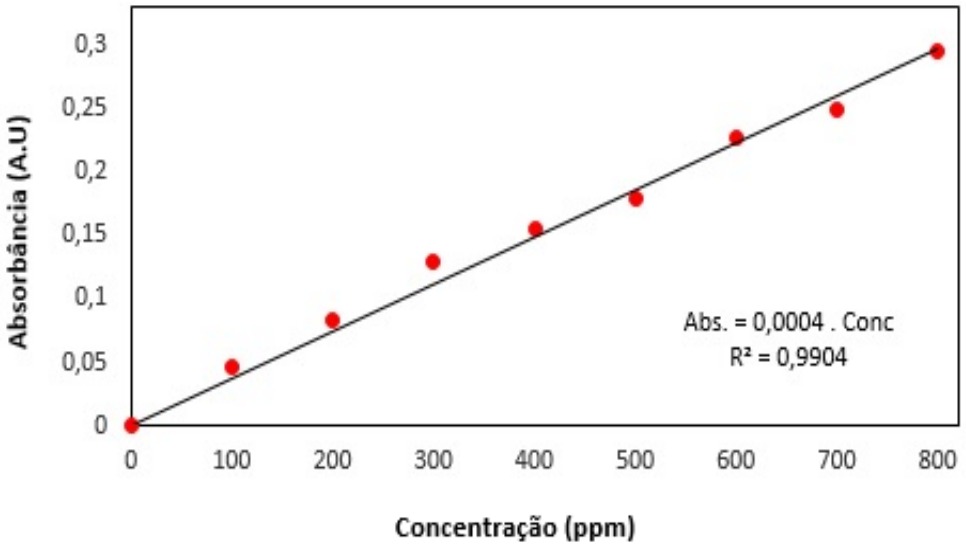


Figura 19: Curva de calibração do biftalato de potássio.

A reta de regressão apresentou linearidade favorável para o desenvolvimento das análises quantitativas com um coeficiente de correlação ($R^2 = 0,9904$). Sendo assim, esta curva de calibração foi utilizada nos ensaios realizados segundo condições experimentais delineadas para se avaliar o perfil de redução da DQO.

4.3 REMOÇÃO DE COR E O CONSUMO ENERGÉTICO

Foram realizados ensaios em diferentes condições experimentais com duração de 30 minutos cada, conforme planejamento fatorial, para análise da influência dos parâmetros concentração do corante, concentração do eletrólito e densidade de corrente, sobre a reposta remoção de cor e sua consequência no consumo energético. Na Tabela 9 estão apresentadas as respostas de cada ensaio em seu respectivo tempo.

Tabela 9: Respostas do planejamento experimental para a remoção de cor e consumo energético, nos respectivos tempos e meio eletrolítico NaCl.

Ensaio	Variáveis de Entrada			Remoção de Cor (%)					Cons. Energético (KW/m³)
	X1	X2	X3						
	Conc. Corante (ppm)	Conc. Eletrólito (M)	Dens. Corrente (mA cm^{-2})	2 min	5 min	10 min	15 min	30 min	30 min
1	-1	-1	-1	0,14	2,37	5,97	8,17	15,38	0,088
2	+1	-1	-1	2,12	3,68	6,23	7,67	13,79	0,090
3	-1	+1	-1	5,59	15,30	27,93	54,30	92,43	0,073
4	+1	+1	-1	12,13	18,00	36,28	44,57	80,45	0,074
5	-1	-1	+1	8,52	25,33	80,05	89,61	98,04	0,309
6	+1	-1	+1	11,74	19,64	33,17	60,58	96,16	0,299
7	-1	+1	+1	48,62	88,40	96,26	97,50	97,81	0,322
8	+1	+1	+1	19,06	59,39	90,46	98,72	99,87	0,359
9	-1,68	0	0	29,73	76,40	96,51	98,21	98,49	0,182
10	+1,68	0	0	14,89	22,65	35,14	61,91	95,19	0,190
11	0	-1,68	0	1,91	2,75	3,69	5,31	8,99	0,181
12	0	+1,68	0	26,42	61,70	94,88	96,08	98,68	0,194
13	0	0	-1,68	0,29	0,90	1,69	3,35	3,74	0,012
14	0	0	+1,68	19,35	66,89	89,36	96,74	100,00	0,452
15	0	0	0	12,85	23,37	62,67	80,72	99,38	0,197
16	0	0	0	12,61	24,88	58,81	79,96	99,12	0,200
17	0	0	0	11,89	26,69	57,14	83,33	98,94	0,196
18	0	0	0	11,54	26,00	62,44	83,54	99,27	0,194

Analisando a Tabela 9, foi possível perceber a grande eficiência da remoção de cor na utilização do eletrólito NaCl. Ao final do processo, as respostas apresentaram valores superiores a 80,45%, com exceção de quatro testes, onde os ensaios 1 e 2 foram utilizadas concentração de eletrólito e densidade de corrente com valor codificado: -1, isso equivale a 0,03 mol L^{-1} e 3,0 mA cm^{-2}, respectivamente. Os outros dois ensaios foram: 11 e 13, estes fazem parte dos pontos axiais e possuíam a concentração de eletrólito e densidade de corrente nas faixas mínimas com valor codificado de: -1,68, o que significa 0,0062 mol L^{-1} e 0,62 mA cm^{-2}. Isso faz perceber a grande influência destas variáveis para a remoção de cor.

O efeito que a variável concentração do eletrólito tem sobre a resposta fica perceptível quando se compara o resultado do ensaio 2 com concentração do corante igual a 80 ppm, concentração do eletrólito 0,03 mol L^{-1} e densidade de corrente 3,0 mA cm^{-2}, com o resultado

do ensaio 4 onde a concentração do corante é de 80 ppm, concentração do eletrólito 0,1 mol L^{-1} e densidade de corrente 3,0 mA cm^{-2}, o percentual de remoção de cor passa do valor 13,79% para 80,45%. Já para a densidade de corrente é possível comparar o mesmo resultado do ensaio 2 com concentração do corante igual a 80 ppm, concentração do eletrólito 0,03 mol L^{-1} e densidade de corrente 3,0 mA cm^{-2}, com o ensaio 6 onde a concentração do corante igual a 80 ppm, concentração do eletrólito 0,03 mol L^{-1} e densidade de corrente 10,0 mA cm^{-2}, o resultado dessa vez sai de 13,79% para 96,16%.

Observa-se então que a concentração do eletrólito e densidade de corrente são os parâmetros decisivos na remoção de cor. Sendo a concentração do corante uma variável insignificativa para remoção de cor no processo. Esta característica fica mais evidenciada quando se analisa os ensaios 9 e 10, estes fazem parte dos pontos axiais, onde as variáveis recebem valores codificados mínimos e máximos de -1,68 e +1,68, respectivamente. O ensaio 9 com concentração do corante de 26,4 ppm, concentração do eletrólito 0,065 mol L^{-1} e densidade de corrente 6,5 mA cm^{-2}, se comparado com o ensaio 10 com concentração do corante 93,6 ppm, concentração do eletrólito 0,065 e densidade de corrente 6,5 mA cm^{-2}, obtêm remoções de 98,49 e 95,19%, respectivamente. Provando que a concentração do corante não foi variável decisiva no processo.

4.4 DQO E O CONSUMO ENERGÉTICO

Para análise da DQO também foram realizados ensaios em diferentes condições experimentais, porém com duração de 180 minutos cada, conforme planejamento fatorial, para análise da influência dos parâmetros concentração do corante, concentração do eletrólito e densidade de corrente. Na Tabela 10 estão apresentadas as respostas de cada ensaio em seu respectivo tempo.

Tabela 10: Respostas do planejamento experimental para a resposta DQO e consumo energético, nos respectivos tempos e meio eletrolítico NaCl.

Ensaio	Variáveis de Entrada			Redução da DQO (%)							Cons. Energético (KW/m³)
	X1	X2	X3								
	Conc. Corante (ppm)	Conc. Eletrólito (M)	Dens. Corrente (mA cm^{-2})	15 min	30 min	60 min	90 min	120 min	150 min	180 min	180 min
1	-1	-1	-1	3,13	1,56	10,94	20,31	21,88	26,56	32,81	0,560
2	+1	-1	-1	0,00	3,17	5,29	8,47	11,64	15,87	24,34	0,567
3	-1	+1	-1	9,73	13,27	17,70	21,24	27,43	29,20	34,51	0,448
4	+1	+1	-1	4,81	9,09	18,18	22,99	32,09	45,45	52,94	0,461
5	-1	-1	+1	5,68	11,36	40,91	46,59	51,14	60,23	76,14	1,926
6	+1	-1	+1	1,48	9,20	22,41	32,76	46,55	59,20	65,52	1,872
7	-1	+1	+1	8,89	21,11	26,67	44,44	56,67	64,44	76,67	2,010
8	+1	+1	+1	6,75	14,35	12,66	21,94	42,62	50,21	62,03	2,268
9	-1,68	0	0	13,11	16,39	27,87	47,54	54,10	75,41	73,77	1,115
10	+1,68	0	0	6,40	12,46	19,53	28,62	31,72	32,45	36,30	1,158
11	0	-1,68	0	0,00	2,45	6,75	9,82	12,27	15,34	19,02	1,123
12	0	+1,68	0	6,98	12,21	22,67	24,42	45,93	55,23	69,77	1,236
13	0	0	-1,68	0,32	2,15	3,23	1,08	5,38	8,60	13,98	0,083
14	0	0	+1,68	7,42	12,11	16,80	31,64	44,14	56,25	71,88	2,956
15	0	0	0	4,98	6,79	25,81	29,92	32,21	39,87	44,31	1,221
16	0	0	0	4,86	10,42	26,74	24,87	31,28	38,22	40,02	1,236
17	0	0	0	2,29	5,43	21,60	24,81	29,26	34,11	38,66	1,236
18	0	0	0	1,32	9,87	25,66	25,71	30,48	35,23	42,47	1,232

A partir da análise da Tabela 10, foi possível constatar a cinética de redução da DQO. Esta resposta obteve variações de 13,98% a 76,67% comparando todos os ensaios realizados, assim como para remoção de cor, as respostas da variável DQO também sofreram grandes influências quando a concentração do eletrólito e a densidade de corrente ficaram na faixa mínima.

Para análise importância da variável densidade de corrente neste estudo, foi comparado o resultado do ensaio 1 com concentração do corante igual a 40 ppm, concentração do eletrólito 0,03 mol L^{-1} e densidade de corrente 3,0 mA cm^{-2}, com o resultado do ensaio 5 onde a concentração do corante é de 40 ppm, concentração do eletrólito 0,03 mol L^{-1} e densidade de corrente 10,0 mA cm^{-2}, o percentual de redução da DQO passa 32,81% para 76,14%, ou seja,

apenas com a mudança a da variável densidade de corrente foi possível obter uma variação de 43,33% na resposta, corroborando assim para essa variável ser a mais impactante ao sistema.

Já para a concentração do eletrólito o mesmo resultado do ensaio 2 com concentração do corante igual a 80 ppm, concentração do eletrólito 0,03 mol L^{-1} e densidade de corrente 3,0 mA cm^{-2}, com o ensaio 4 onde a concentração do corante igual a 80 ppm, concentração do eletrólito 0,1 mol L^{-1} e densidade de corrente 3,0 mA cm^{-2}, o resultado dessa vez sai de 24,34% para 52,94%, uma variação de 28,6% na resposta quando se variou somente a concentração do eletrólito.

O consumo energético tem grande importância no estudo, devido ao fator viabilidade econômica, uma vez que esta variável irá possibilitar a análise de quão vantajosa financeiramente será a aplicação do projeto em escala industrial. Neste estudo o efeito de queda ôhmica foi minimizado ao máximo com a resistividade do eletrólito suporte, a geometria e posicionamento dos eletrodos.

O consumo energético do sistema é diretamente proporcional ao potencial utilizado experimentalmente. Assim, quanto maior a densidade de corrente aplicada, maior o consumo de energia no final do processo.

O potencial foi obtido fazendo uma média de todos os pontos dados pelo sistema, pois no procedimento foi possível controlar a corrente, e monitorar o valor do potencial. A Tabela 9 e 10 expressam o consumo energético de todos os ensaios no tempo final de 30 e 180 minutos, respectivamente.

4.5 ANÁLISES ESTATÍSTICA

A remoção de cor e consumo energético do processo de eletrólise utilizando corante *Black 5* podem sofrer a influência das diferentes condições experimentais. É de interesse observar qual o conjunto de combinação de fatores envolvidos conduz melhor precisão dos resultados.

Os percentuais de remoção de cor, redução da DQO e o consumo energético foram obtidos por meio dos ensaios realizados no planejamento experimental. As variáveis destes experimentos foram analisadas por meio de ferramentas estatística.

4.5.1 Gráfico de Pareto

Este refere-se a um gráfico de barras horizontais, sendo que o comprimento de cada barra e seus sinais são proporcionais ao valor absoluto do seu efeito estimado associado ou do efeito padronizado. Os sinais negativo e positivo indicam o efeito sobre a variável, no caso do sinal positivo indica que a resposta aumenta com o aumento do valor da respectiva variável dentro da faixa analisada. No caso de valores negativos, aponta que a resposta é favorável com a redução do valor da variável. A linha pontilhada verticalmente sobre o gráfico indica a significância estatística, se os fatores cruzarem esta linha, então são significativos a um determinado nível de confiança em estudo. Para análise dos efeitos dos parâmetros sobre a resposta, foi estabelecido um nível de confiança de 95% ($p < 0,05$).

Ao nível de significância de 5%, foi possível avaliar as variáveis que têm influência direta no processo (95% de grau de confiança). A Figura 20 apresenta o gráfico de Pareto para a análise remoção de cor.

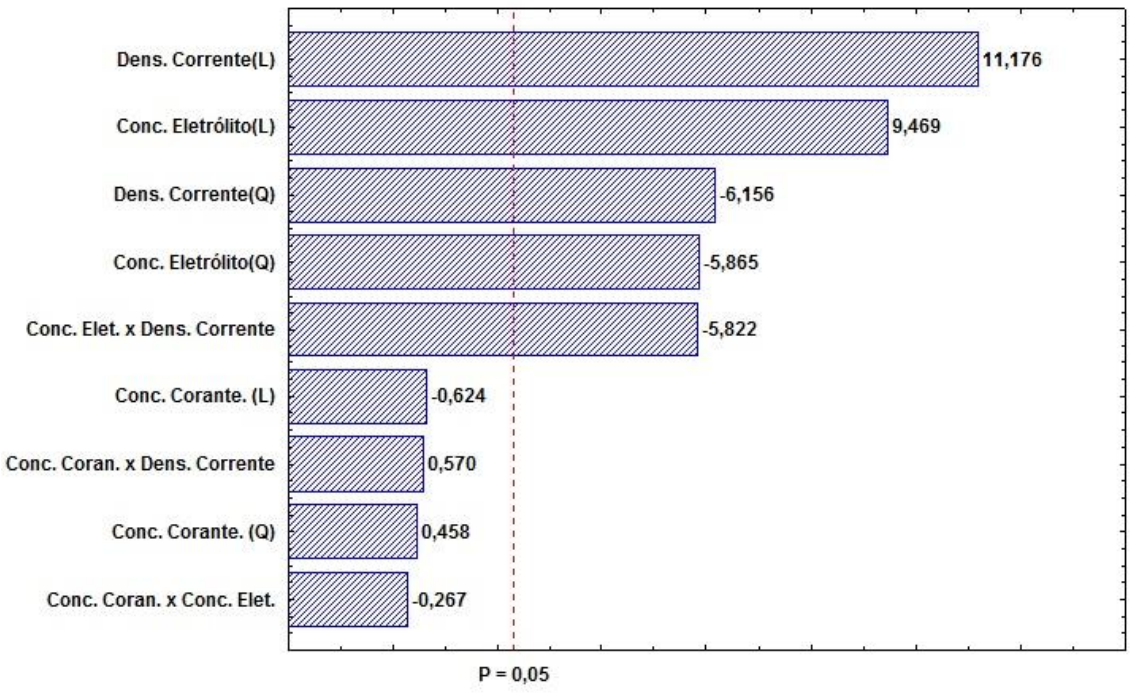


Figura 20: Gráfico de Pareto para variável remoção de cor ao final de 30 minutos do processo.

Pela análise do gráfico de Pareto a partir da Figura 20, foi possível constatar que para a resposta remoção de cor, a variável densidade de corrente e concentração do eletrólito foram as mais significativas em todo processo. Em termos lineares as variáveis obtiveram valores positivos, onde sua melhor utilização se dá nas faixas máximas adotadas. E em termos quadráticos estas variáveis possuíram sinais negativos, fazendo com que as menores faixas atribuídas se tornem melhores para o processo. A interação destas variáveis também foi estatisticamente significativa com valor negativo, o que faz o nível máximo de uma variável não necessitar do máximo da outra variável em combinação. A cinética de remoção de cor é proporcional a velocidade de movimentação dos íons na solução, corroborando com o resultado obtido, uma vez que a maior corrente aplicada ao sistema gera maior campo elétrico dos eletrodos, consequentemente maior cinética do processo. A concentração do corante não foi significativa no processo, como mencionado no estudo de coeficiente de regressão.

Com mesmo nível de significância de 5%, foi possível avaliar as variáveis que têm influência direta no processo (95% de grau de confiança) para a variável DQO. A Figura 21 apresenta o gráfico de Pareto para esta análise.

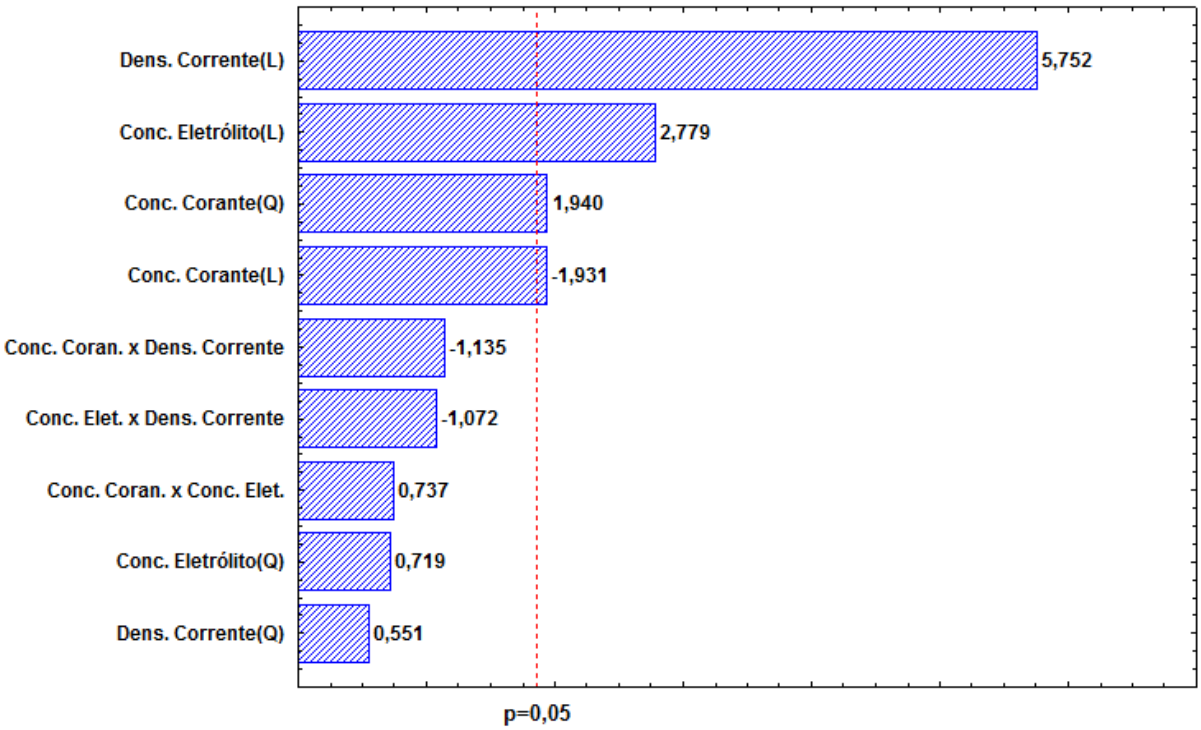


Figura 21: Gráfico de Pareto para variável DQO ao final do processo.

Considerado um parâmetro indispensável para caracterização de um efluente, a DQO se eleva com o aumento dos compostos orgânicos, reduzindo assim o oxigênio existente. Com isso, é possível constatar pela análise da Figura 21 que a variável concentração do corante se torna significativa ao processo, uma vez que, uma alta concentração de corante no efluente faz com que os níveis de DQO aumente. Se tratando dos termos lineares e quadráticos a concentração do corante apresenta significância, com efeito positivo da variável para análise quadrática e efeito negativo para linear. Em termos lineares as variáveis densidade de corrente e concentração do eletrólito foram significativas ao processo e obtiveram valores positivos, onde sua melhor utilização se dá nas faixas máximas adotadas, isso confirma a importância da corrente na utilização do processo de eletrólise, pois para que haja a reação química é necessário à aplicação de uma corrente elétrica, neste caso para maior decaimento da DQO fez-se necessário uma corrente no nível máximo.

Para análise da variável resposta consumo energético, a Figura 22 mostra como as variáveis controladas do processo se comportaram ao nível de significância de 5% (95% de grau de confiança).

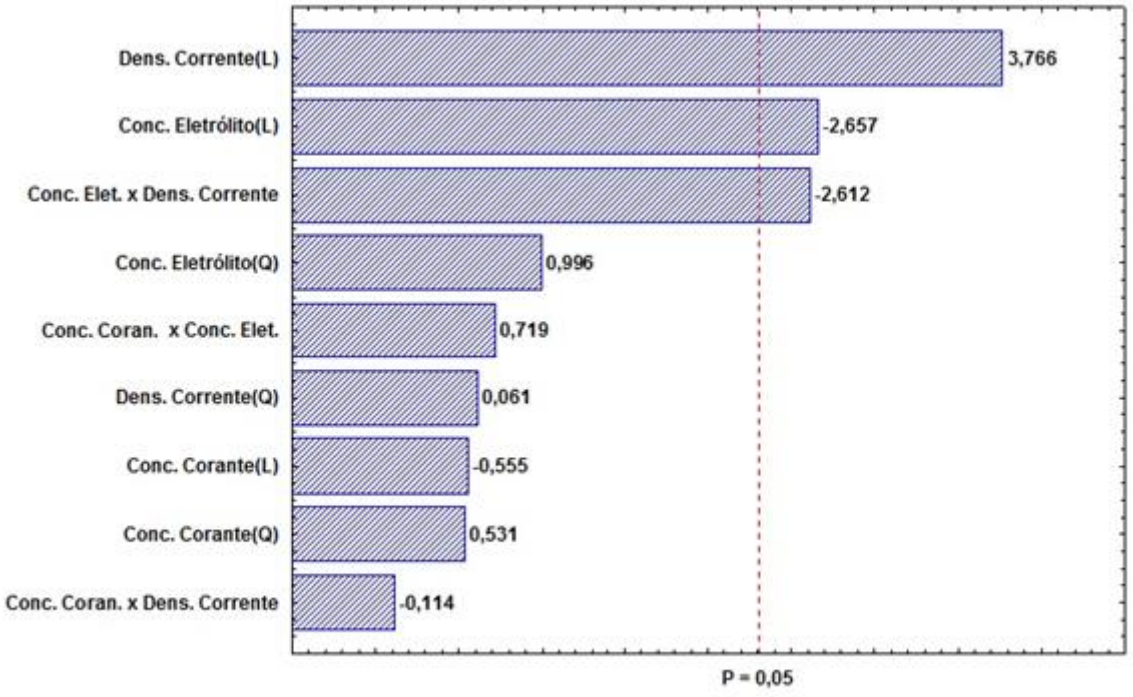


Figura 22: Gráfico de Pareto para variável consumo energético ao final do processo.

Na Figura 22 em que a resposta foi o consumo energético é possível perceber a influência da variável densidade de corrente, isso se dá pelo fato dessa variável ser diretamente proporcional ao gasto energético, com isso sua significância com valor positivo reporta ao conceito de que o aumento da densidade de corrente favorece o consumo energético. A concentração do eletrólito segue como segunda variável mais significante, porém com sinal negativo. Esta variável está diretamente ligada a eficiência da corrente, pois as moléculas do sal se dissociam formando íons, estes são responsáveis pela condução da corrente elétrica nos líquidos, isso faz com que o eletrólito se torne tão influente no processo, mesmo em níveis mais baixos, tendo em vista que a corrente precisa estar na faixa elevada. A combinação das variáveis concentração do eletrólito e densidade de corrente também foi significativa negativamente mostrando que com a interação positiva de uma variável e negativa de outra, podem haver faixas aceitáveis da variável resposta. Por se tratar de consumo energético, quanto mais significativo o efeito das variáveis, maior será o gasto. Portanto, quanto menos significativo forem estes efeitos, melhor será a eficiência energética.

4.5.2 Análises de variância (ANOVA)

Para verificar a existência de desigualdades significativas sobre as médias e a influência dos fatores em relação as variáveis dependentes, foi realizado o estudo das variâncias das variáveis para a resposta remoção de cor e DQO, uma vez que, para a resposta consumo energético só foi realizado a análise de Pareto para comprovar a relação direta da corrente aplicada com a eficiência do processo.

A Tabela 11 representa o estudo realizado pelas variáveis independentes e seus efeitos sobre a resposta remoção de cor.

Tabela 11: ANOVA para resposta remoção de cor, considerando todos os fatores significativos.

Fator	Soma dos Quadrados	Grau de Liberdade	Quadrado Médio	F calc.	P - valor
Regressão	23334,39	9	2592,71	35,75	< 0,00001
Resíduo	580,15	8	72,52		
Total	23914,54	17			

Para análise da variação é necessário verificar a regressão linear e testar o modelo de acordo com a hipótese adotada pelo nível de significância. A Tabela 11 leva em consideração todos os termos significativos do modelo, a variação explicada (R^2) obteve valor de 0,975, isso reflete uma explicação do modelo de até 97,5% dos dados. O teste F foi utilizado para verificar a hipótese de rejeitar ou não os valores encontrados, como $F_{calc.}$ (35,75) foi maior que o F_{tab} (3,39). Com um valor pouco mais de 10 vezes maior, o F_{cal} confirma a correlação do dados e excelente resultado para seguimento das análises. Logo, pode-se concluir que o valor encontrado foi altamente significativo para o modelo.

Já para a reposta DQO a Tabela 12 representa o estudo realizado pelas variáveis independentes e seus efeitos.

Tabela 12: ANOVA para resposta DQO, considerando todos os fatores significativos.

Fator	Soma dos Quadrados	Grau de Liberdade	Quadrado Médio	F calc.	P - valor
Regressão	6081,88	9	675,76	5,68	< 0,00001
Resíduo	951,23	8	118,89		
Total	7002,48	17			

A Tabela 12 leva em consideração todos os termos significativos do modelo, a variação explicada (R^2) obteve valor de 0,916, isso reflete uma explicação do modelo de até 91,6% dos dados, valor pouco menor do que o obtido para a remoção de cor. O teste F foi utilizado para verificar a hipótese de rejeitar ou não os valores encontrados, como $F_{calc.}$ (5,68) foi maior que o F_{tab} (3,39). Com isso para a reposta DQO a correlação dos dados também foi qualificada para seguimento das análises.

4.5.3 Modelo matemático

De acordo com os dados obtidos e aceitação nos testes realizados o modelo experimental para a resposta remoção de cor e DQO pode ser descrito pela Equação 12 e 13, respectivamente, onde trata os dados com as variáveis significativas do processo.

$$RC = 98{,}48 + 21{,}83.CE - 14{,}07.CE^2 + 25{,}76.DC - 14{,}76.DC^2 - 17{,}53.CE.DC \quad \text{Eq.12}$$

$$DQO = 41{,}10 - 5{,}73.CC + 5{,}99.CC^2 + 8{,}25.CE - 17{,}08.DC \quad \text{Eq.13}$$

onde,

RC representa a remoção de cor (%), DQO representa o decaimento da DQO (%), CC, CE e DC a concentração do corante, concentração do eletrólito e densidade de corrente, respectivamente, em variáveis codificadas.

4.5.4 Predição do modelo estatístico

A diferença dos valores obtidos experimentalmente com os valores obtidos pelo modelo é descrita pelo resíduo. Na Figura 23 e 24 é mostrado todos os ensaios com seu respectivo valor experimental, a predição do modelo e o resíduo para cada ensaio, para a resposta remoção de cor e DQO, respectivamente.

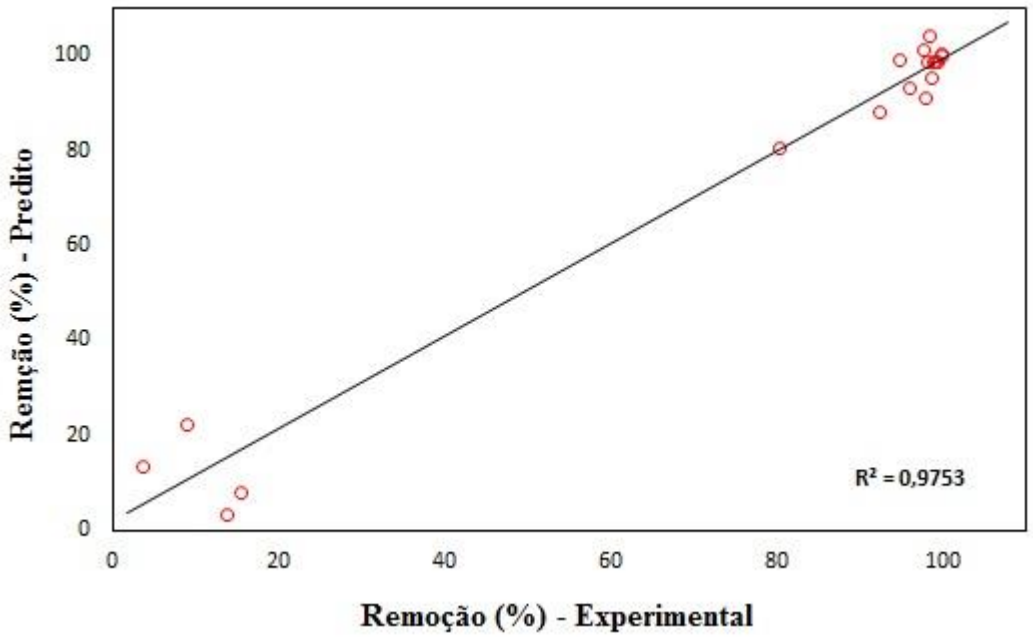


Figura 23: Valores experimentais versus preditos pelo modelo matemático para resposta remoção de cor.

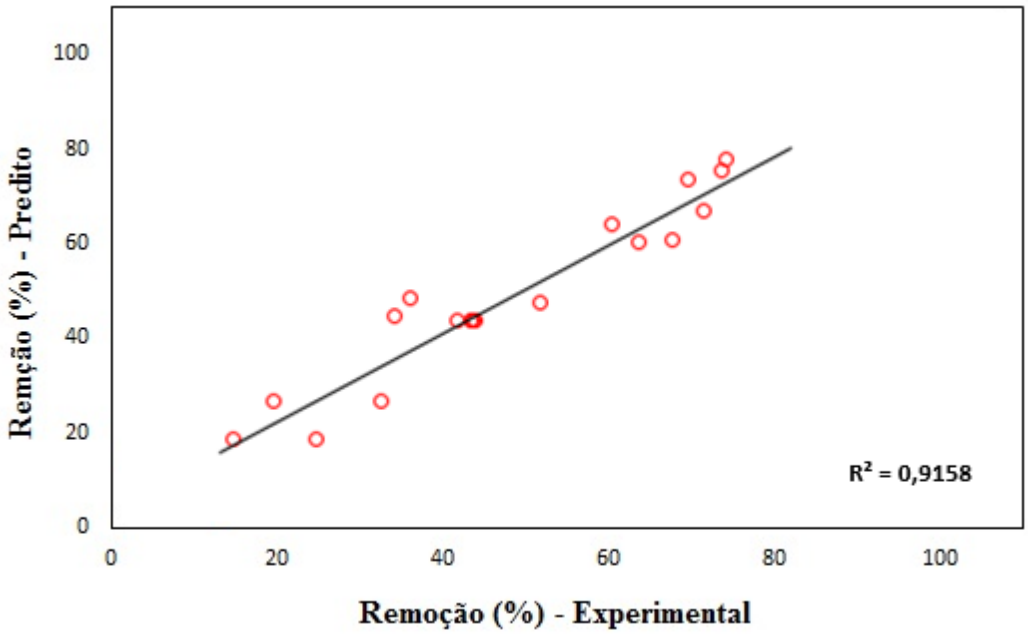


Figura 24: Valores experimentais versus preditos pelo modelo matemático para resposta DQO.

Dentro da faixa estudada no processo, os resíduos para variável remoção de cor não acumulam diferenças significativas, uma vez que, será possível encontrar os valores ótimos dentro da faixa, e consequentemente reduzir o erro.

4.5.5 Superfícies de resposta

Dentro das faixas analisadas foi possível constatar as condições ótimas do planejamento experimental. Na Figura 25 estão apresentadas as superfícies de respostas com a combinação das variáveis de entrada do sistema em função do percentual de remoção do corante.

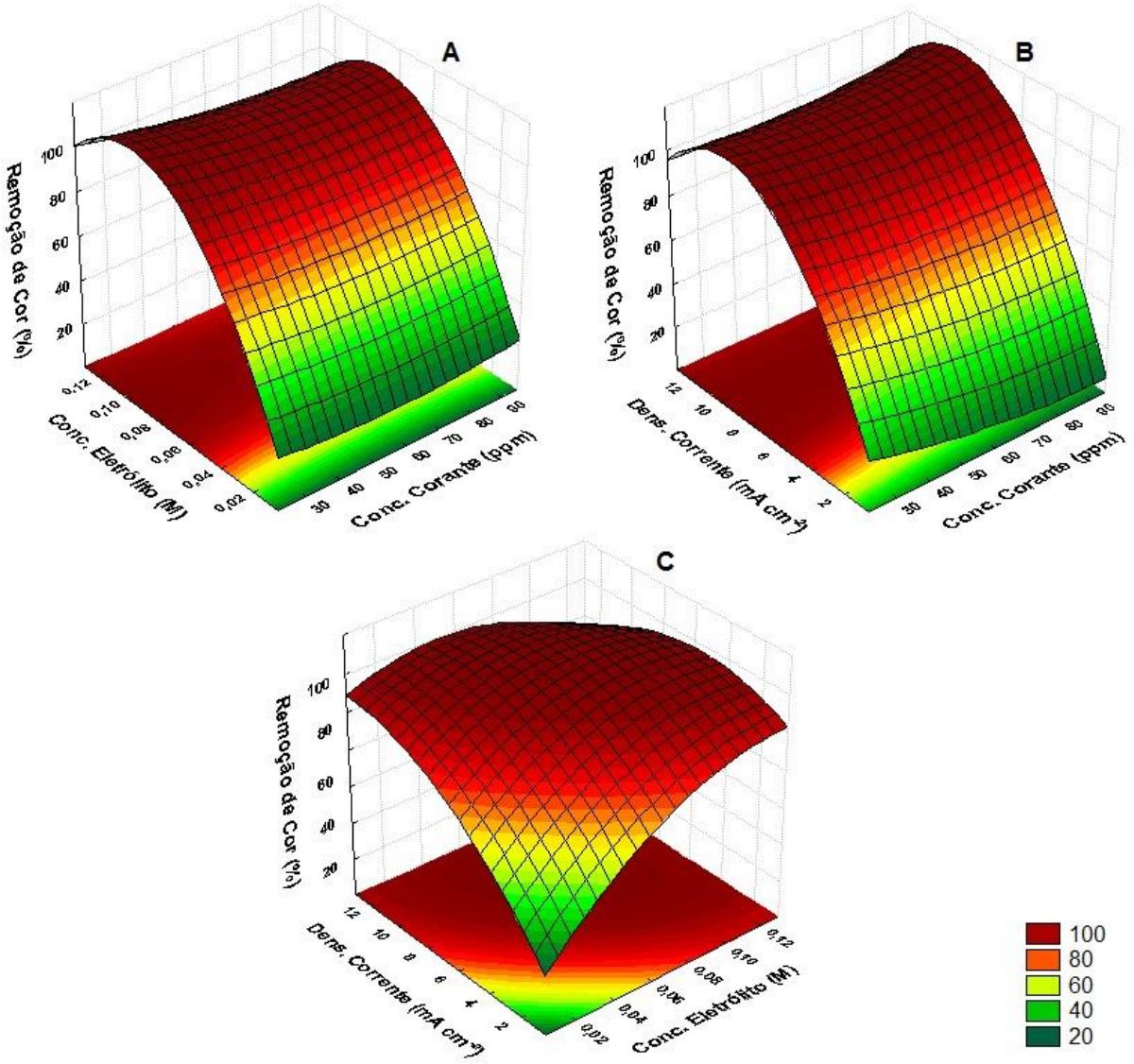


Figura 25: Superfícies de resposta para as variáveis concentração do corante, concentração do eletrólito e densidade de corrente, analisando a variável resposta remoção de cor.

Com a análise da Figura 25, é possível constatar o efeito combinado das variáveis independentes. As regiões centrais das superfícies foram onde as variáveis tiveram melhor eficiência na remoção de cor. Para a variável concentração do eletrólito as superfícies A e C exibem a melhor relação, o mesmo se observa para a variável densidade de corrente nas superfícies B e C. No entanto as superfícies A e B, onde possuem a concentração do corante, não relaciona valores ótimos desta variável, sendo esta não significativa para os valores da remoção de cor, como visto pela análise das variáveis significativas no gráfico de Pareto. Assim, a concentração do eletrólito obteve melhor valor de 0,07 mol L^{-1} e a densidade de corrente em 6,5 mA cm^{-2}.

Já para a resposta DQO, na Figura 26 as superfícies de respostas com a combinação das variáveis de entrada do sistema em função do percentual de redução da DQO.

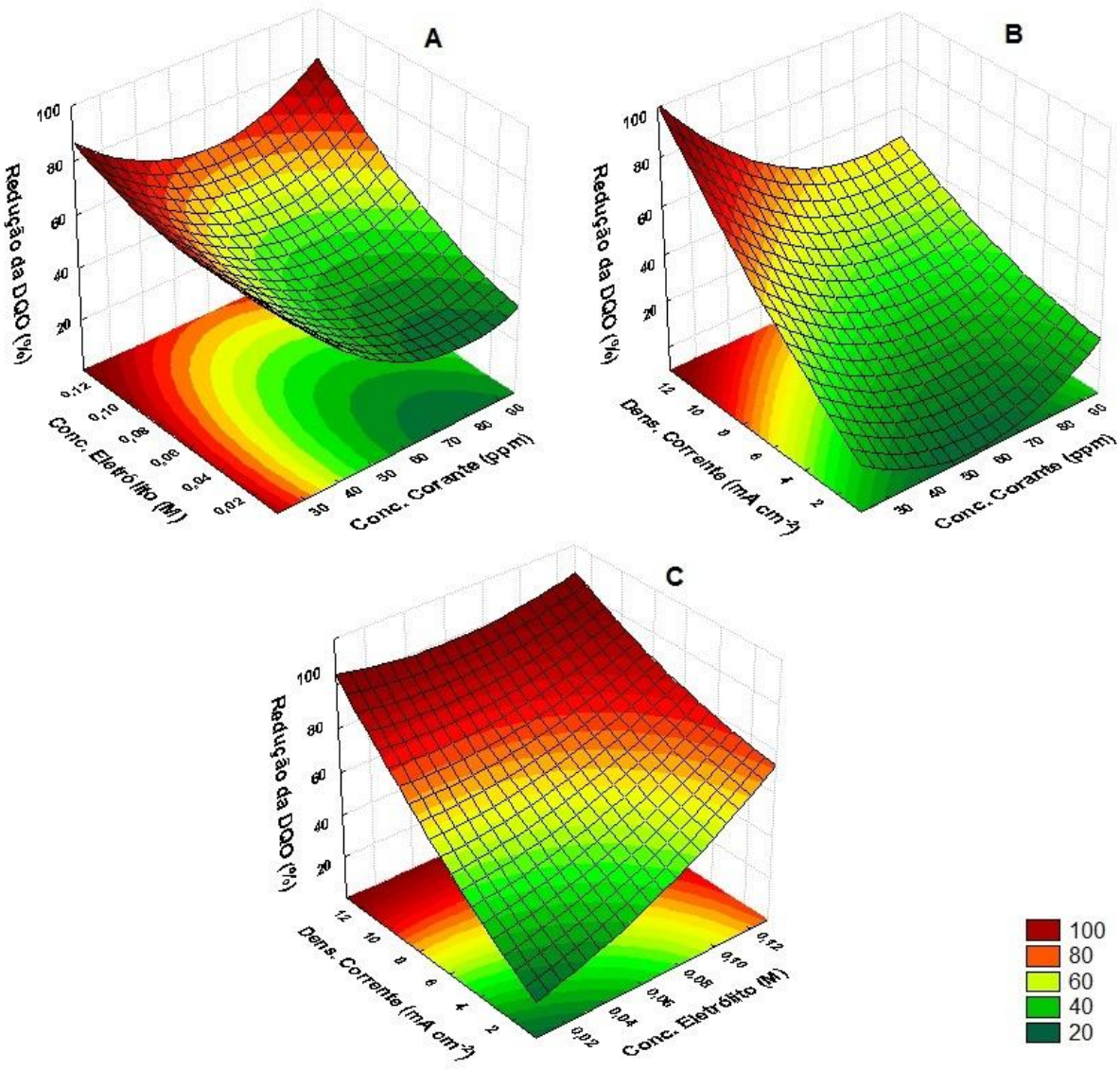


Figura 26: Superfícies de resposta para as variáveis concentração do corante, concentração do eletrólito e densidade de corrente, analisando a variável resposta DQO.

Assim como para a remoção de cor, a resposta DQO também obteve um ponto ótimo para as variáveis. Com análise das superfícies da Figura 26 foi possível perceber o quão importante são as variáveis densidade de corrente e concentração do eletrólito. As superfícies B e C exibem a relação da densidade de corrente em combinação com as outras variáveis, assim como as superfícies A e C mostram a relação da concentração do eletrólito com as demais variáveis, e a concentração do corante é expressa nas superfícies A e B, onde é possível

constatar as superfícies com pouca área significativas. Assim, a densidade de corrente obteve melhor valor em 10,0 mA cm^{-2}, a concentração do eletrólito em 0,09 mol L^{-1} e a concentração do corante em 30ppm.

4.6 DESENVOLVIMENTO DO MODELO

Diferentes arquiteturas de modelos neurais foram testadas quanto a quantidade de neurônios, função de transferência da camada oculta e taxa de aprendizagem. Dentre os parâmetros de configuração da rede analisados, foi possível destacar a importância das variáveis estudadas a partir da resposta obtida pelo modelo. Utilizou-se uma rede *preceptron multi-layer*, com arquitetura *feedforward* e algoritmo de treinamento *backpropagation.*

O banco de dados foi composto por 180 dados, dos quais 70% foram designados para treinamento, 15% para validação e 15% para teste, este conjunto de dados reservados para o teste do modelo neural são dados que não foram evidenciados na rede na etapa de aprendizado. Para que não haja subparametrização da rede, os números de neurônios são definidos empiricamente. Neste caso, o número de neurônios da camada oculta variou de 1 a 10. Segundo HECHT-NIELSEN (1989), o número de neurônios existentes na camada oculta deve ter em torno de ($2i$ + 1) neurônios, onde, i é o número de variáveis de entrada. A taxa de aprendizagem é um valor de proporcionalidade utilizado no intervalo de [0,1], esta foi utilizada com intuito da rede adquirir um valor ideal para que não tenha oscilações, resultando num aprendizado mais rápido.

As funções de transferência para compor a rede foram: logarítmica sigmóide, tangente hiperbólica e linear, essas são as funções que apresentaram melhores resultados em trabalhos de remoção de corantes como GHAEDI et al., (2014), onde utilizaram uma RNA para a predição da remoção do corante azul de metileno e verde brilhante através da adsorção por solução aquosa por nanopartículas de óxido de grafite, utilizando a *preceptron multi-layer* e algoritmo de treinamento backpropagation, com três variáveis na camada de entrada, a rede foi composta pela função de transferência tangente sigmóide na camada oculta e função linear na camada de saída, o número de neurônios foi otimizado de 1 a 23 na camada oculta, realizando testes para prever qual configuração iria obter menor MSE e melhor R^2, os dados foram divididos somente entre treinamento e teste 70 e 30%, respectivamente, a melhor configuração

obtida foi com 10 neurônios para corante o azul de metileno e 11 neurônios para o corante verde brilhante com MSE de 0,0012 e 0,001, e R^2 de 0,982 e 0,981, respectivamente.

ELEMEN et al., (2012) utilizaram também uma rede com arquitetura *feedforward* e algoritmo de treinamento *backpropagation,* para prever a remoção do corante reativo vermelho 141 em um sistema de absorção através de argila orgânica , a rede possuía quatro variáveis na camada de entrada, uma camada oculta que foi testada com diferentes funções, entre elas logarítmica, tangente hiperbólica e linear, a camada de saída foi fixada com função linear, diferentes números de neurônios foram utilizados em testes de tentativa e erro, a performance a rede foi analisada por MSE e R^2, obtendo 0,02736 e 0,978, respectivamente.

4.6.1 Performance dos modelos

Foram testadas diferentes arquiteturas de modelos neurais inicialmente desenvolvidos a partir da utilização de diferentes números de neurônios, função de ativação e taxa de aprendizagem. As performances dos modelos levaram em consideração os valores do MSE, RMSE, R^2 e número de épocas, as configurações testadas são apresentadas na Tabela 14.

Tabela 13: Configurações e performances obtidas para diferentes modelos neurais desenvolvidos.

Arquitetura	Função de Transferência	Taxa de Aprendizagem	MSE	RMSE	R^2	Épocas
4-5-3	Logarítmica sigmoide (Logsig)	0,3	74,20	8,61	0,903	12
4-7-3		0,6	47,21	6,87	0,932	10
4-9-3		0,9	27,85	5,26	0,965	35
4-5-3	Tangente hiperbólica (Tansig)	0,3	71,23	8,43	0,935	10
4-7-3		0,6	62,73	7,92	0,938	12
4-9-3		0,9	32,94	5,74	0,942	18
4-5-3	Linear (Purelin)	0,3	225,86	15,03	0,875	2
4-7-3		0,6	221,72	14,89	0,879	2
4-9-3		0,9	221,58	14,88	0,871	2

Analisando as performances dos resultados foi possível perceber que as três melhores arquiteturas continham: 9 neurônios na camada oculta; 0,9 para taxa de aprendizagem e suas respectivas funções de transferência: logsig, tansig e purelin. Com o intuito de avaliar como se comporta o MSE em função do número de neurônios, foi fixado a taxa de aprendizagem para cada função, e variou-se o número de neurônios de 5 a 10. O resultado é apresentado na Figura 27 onde relaciona o valor do MSE em função do número de neurônios.

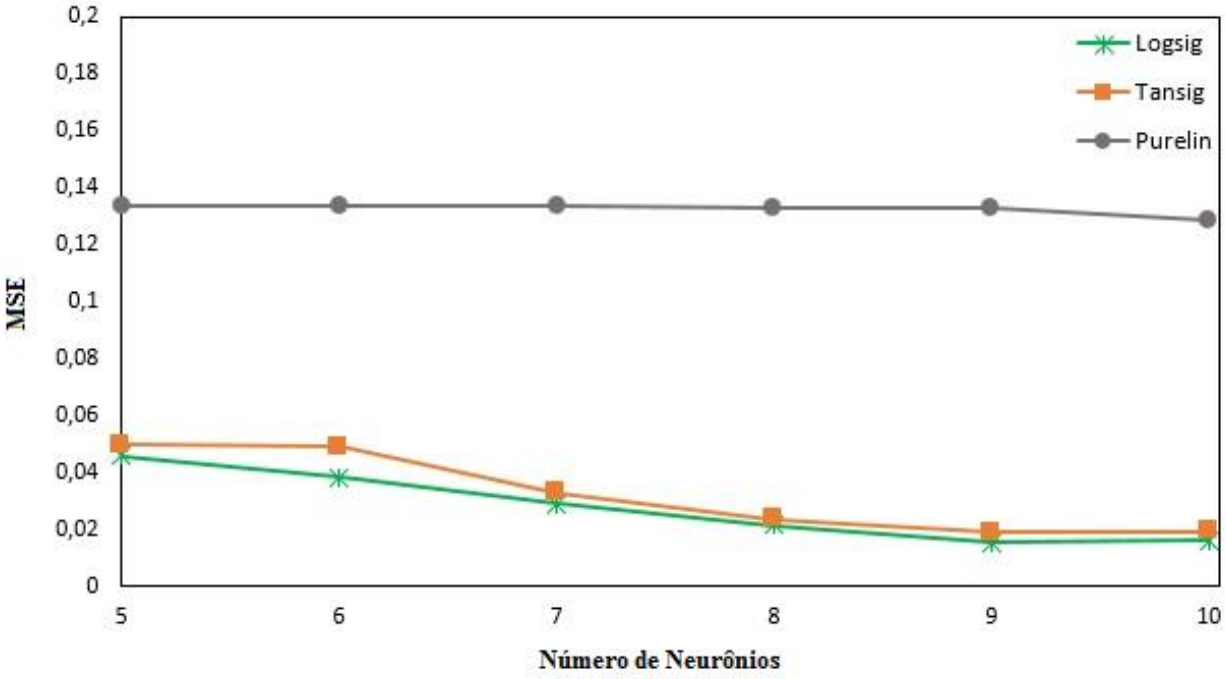


Figura 27: Valores adquirido pelo MSE através da variação do número de neurônios para as redes com taxa de aprendizagem fixa em 0,9.

Na Figura 27 é possível verificar o valor do MSE em função do número de neurônios, estes gráficos buscam a melhor relação, afim de minimizar o erro ao longo das etapas de treinamento, validação e teste. É possível observar que a função linear (purelin) não tem praticamente variações no MSE quando se altera o número de neurônios, variando apenas de 0,1339 com 5 neurônios para 0,1289 com 10 neurônios, logo a RNA composta pela função

linear independentemente do número de neurônios apresentou erro elevado quando comparado as outras funções analisadas.

As funções logarítmica sigmoide e tangente hiperbólica apresentaram resultados parecidos, porém a rede composta pela função logarítmica apresenta um erro pouco menor. O decaimento do MSE é visível para essas duas funções do número de neurônio 5 ao 9, porém quando passa do neurônio 9 para o 10 é possível verificar que o erro passa a ser constante. A função tangente hiperbólica iniciando com 5 neurônios obteve MSE de 0,0497, com o aumento do número de neurônios para 9 o erro cai para 0,0194, isso significa uma redução de 61% do MSE da arquitetura composta por 5 para 9 neurônios.

Já para a função logarítmica sigmoide, onde essa representa a melhor função para composição da arquitetura da rede, o valor do MSE tem o maior decaimento dentre as demais funções. Com 5 neurônios a rede deteve valor de MSE igual a 0,0456, aumentando o número de neurônios para 9 o erro reduz 65% deixando a rede com MSE igual a 0,0159.

Para avaliar a relação dos dados experimentais com os dados preditos pelo modelo é necessário conhecer o coeficiente de correlação, este avalia o quão os resultados do modelo da RNA se aproximam dos valores encontrados empiricamente. Para cada etapa da rede é obtido um coeficiente de correlação, porém nestes três modelos iniciais são apresentados somente para etapa de treinamento e validação. Na Figura 28 são apresentadas as correlações durante a etapa de treinamento e validação referentes aos modelos com melhores respostas quanto a utilização das funções logsig, tansig e purelin, respectivamente.

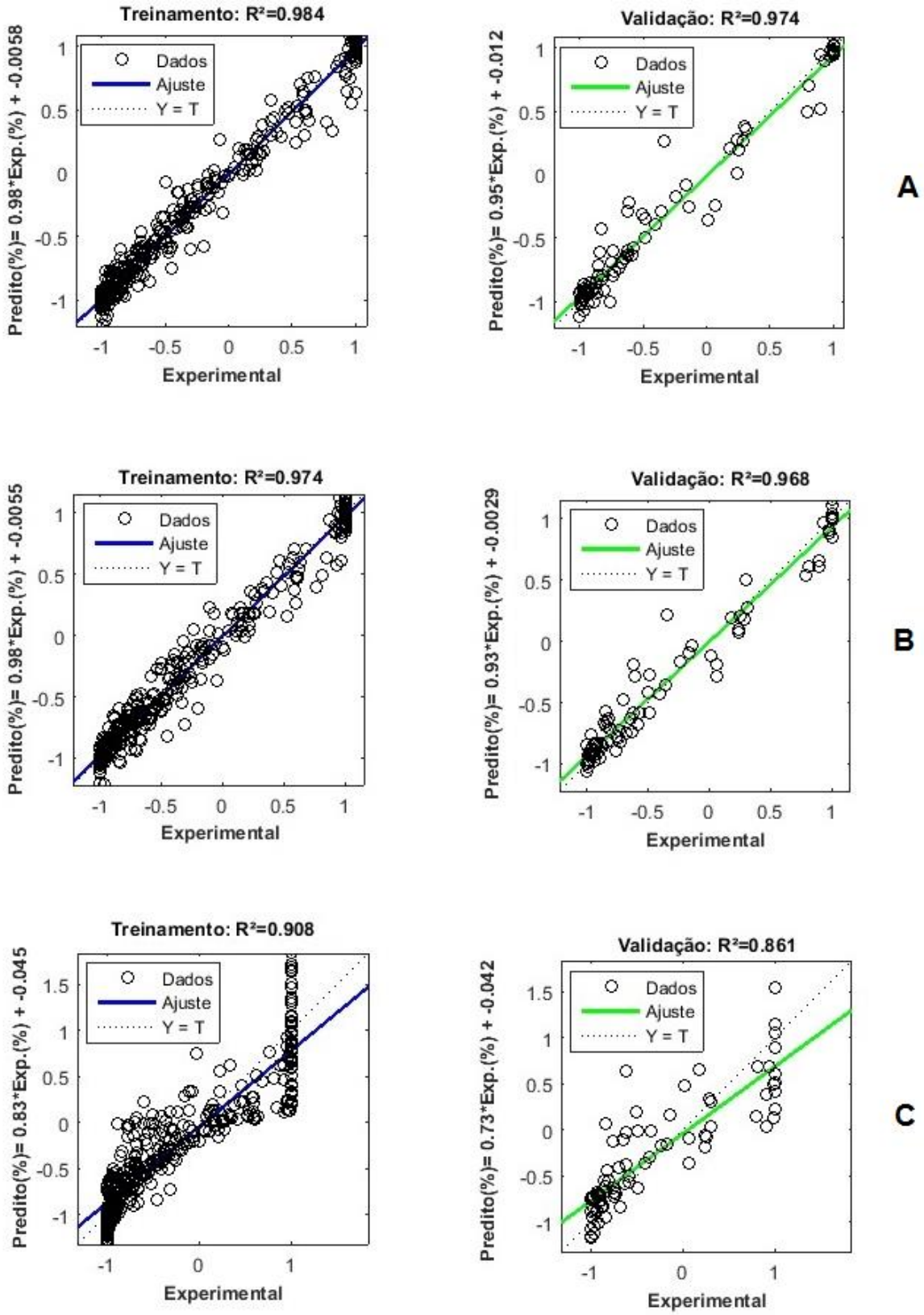


Figura 28: Coeficientes de regressões lineares para etapas de treinamento e validação dos dados experimentais e preditos, para o modelo com arquitetura 4-9-3 e função de transferência logsig (A), tansig (B) e purelin (C).

Analisando os valores dos coeficientes de correlação expostas na Figura 28, percebe-se que os melhores resultados de correlação dos dados estão expostos no gráfico A, este representa a rede com arquitetura 4-9-3 e função de transferência logsig. A etapa de validação obteve o maior valor (0,974) quando comparada com as outras configurações. O treinamento também obteve a maior correlação (0,984) quando comparada as outras etapas das outras redes. A função purelin (C) apresentou correlações pouco significativa para o processo, deixando-a como uma função com grau de predição mais fraco dentre as outras. Os resultados de correlação da função tansig (B) se aproximaram da função logsig (A), no entanto nenhuma etapa ultrapassou o grau de correlação, deixando a função logsig com melhores resultados de correlação. No geral, o modelo referente a arquitetura 4-9-3 com função de transferência logsig finalizou com a melhor correlação dentre os outros modelos.

4.6.2 Topologia da RNA através do algoritmo de otimização

Através do algoritmo de otimização baseado em enxame de partículas o *particle swarm optmization* (PSO), foi possível proporcionar um desenvolvimento da rede, na qual, os parâmetros foram otimizados com intuito de se obter a melhor configuração possível. O algoritmo utilizado levou em consideração o número de neurônios, a função de transferência e a taxa de aprendizagem, com isso foi possível analisar qual melhor configuração caberia a rede que detivesse as seguintes variáveis de entrada: tempo de eletrólise, concentração do corante RB5, concentração do eletrólito NaCl e densidade de corrente; e como resposta da rede analisou-se a remoção de cor, DQO e o consumo energético do sistema. A melhor configuração do modelo é baseada no menor valor do MSE e maior valor do R^2.

Após o processamento dos dados, a RNA, através do algoritmo de otimização, detectou os seguintes valores ótimos dos parâmetros: Número de neurônios: 8; função de transferência: logsig; taxa de aprendizagem: 0,533. Essa configuração resulta em uma performance da rede com menor valor do MSE igual a 8,574, com correlação (R^2) de 0,972 utilizando o algoritmo de treinamento Levenberg-Marquardt. Em estudo de descoloração de efluente através da modelagem da adsorção por RNA contendo corante reativo realizado por ELEMEN et al., (2012), observou-se que diferentes combinações de algoritmos com diferentes tipos de funções de transferência na camada oculta também convergiram para um valor ótimo utilizando a função *logsig* na camada oculta com 5 neurônios, função *purelin* na camada de saída e o

algoritmo *backpropagation*, este estudo resultou em uma correlação dos dados (R^2) de 0,978 e MSE de 0,02736.

A Tabela 15 incorpora as faixas de utilização de cada parâmetro da rede e a melhor configuração obtida.

Tabela 14: Valores utilizados como faixa para o algoritmo de otimização e a melhor configuração encontrada.

	N° de Neurônios	Função de Transferência	Taxa de Aprendizagem	MSE	RMSE
Faixas	1 à 10	Tansig Logsig Purelin	0 à 1		
Otimização	8	Logsig	0,533	13,64	3,63

Logo, obtêm-se uma rede com 4 neurônios na camada de entrada, 8 neurônios na camada oculta e 3 neurônios na camada de saída, que pode ser representada como 4-8-3. Com isso é possível constatar que o número de neurônios obtido pela otimização obtém fortes correlações dos dados preditos e experimentais.

Na Figura 29 é apresentado esquematicamente a arquitetura da RNA, esta possui a melhor performance frente ao algoritmo de otimização. Está indicada a camada de entrada com as variáveis: tempo, concentração do corante, concentração do eletrólito e densidade de corrente. A camada oculta com 8 neurônios, a função de transferência logarítmica sigmoidal, a função linear na camada de saída, e por fim as respostas: remoção de cor, redução da DQO e consumo energético.

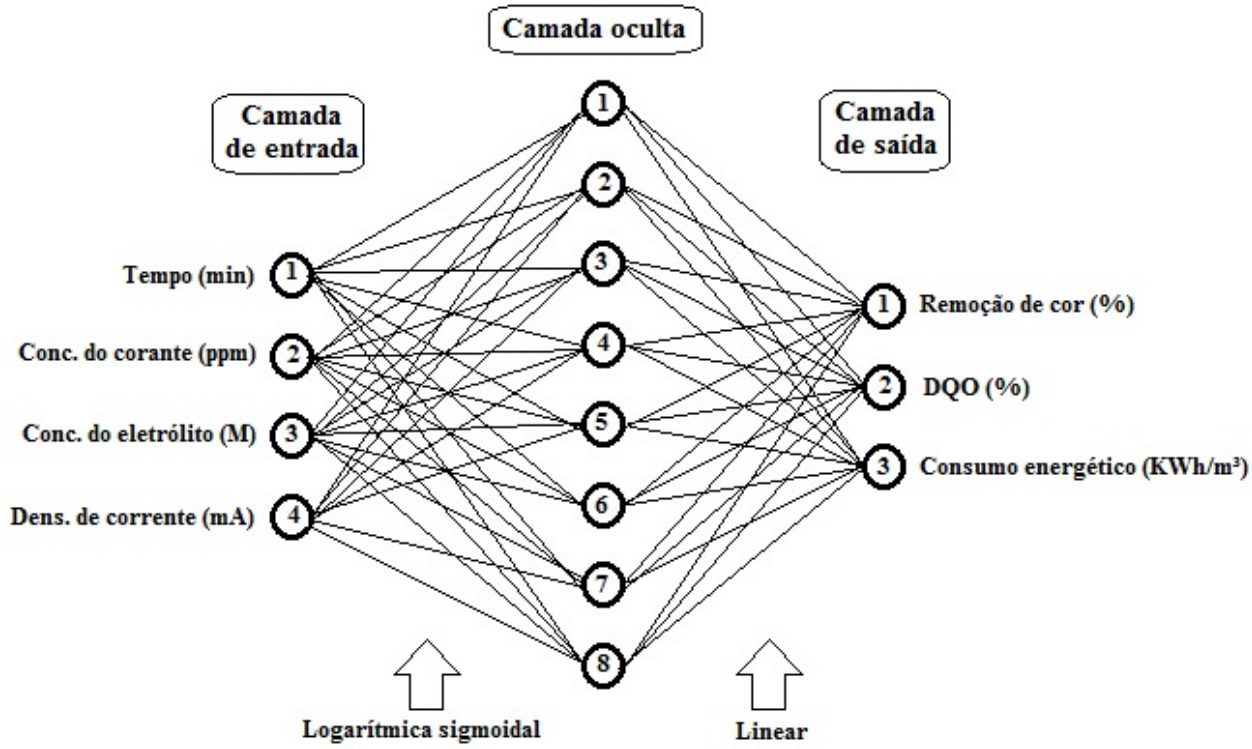


Figura 29: Estrutura da RNA otimizada pelo algoritmo PSO.

4.6.3 Performance do modelo neural otimizado

Encontrar uma arquitetura onde o erro seja o menor possível foi o objetivo do algoritmo de otimização. Porém, com a arquitetura definida, faz-se necessário o acompanhamento do valor do MSE em função do número de épocas para que as etapas de treinamento, validação e teste possuam a melhor performance possível. Na Figura 30 é possível observar que o MSE atinge o valor mínimo de 0,0146 com 21 iterações, em um total de 27 épocas. Com a harmonização das curvas em decaimento relacionado ao MSE, é possível identificar que o modelo não sofreu *overfitting*, isso seria uma memorização dos dados de treinamento.

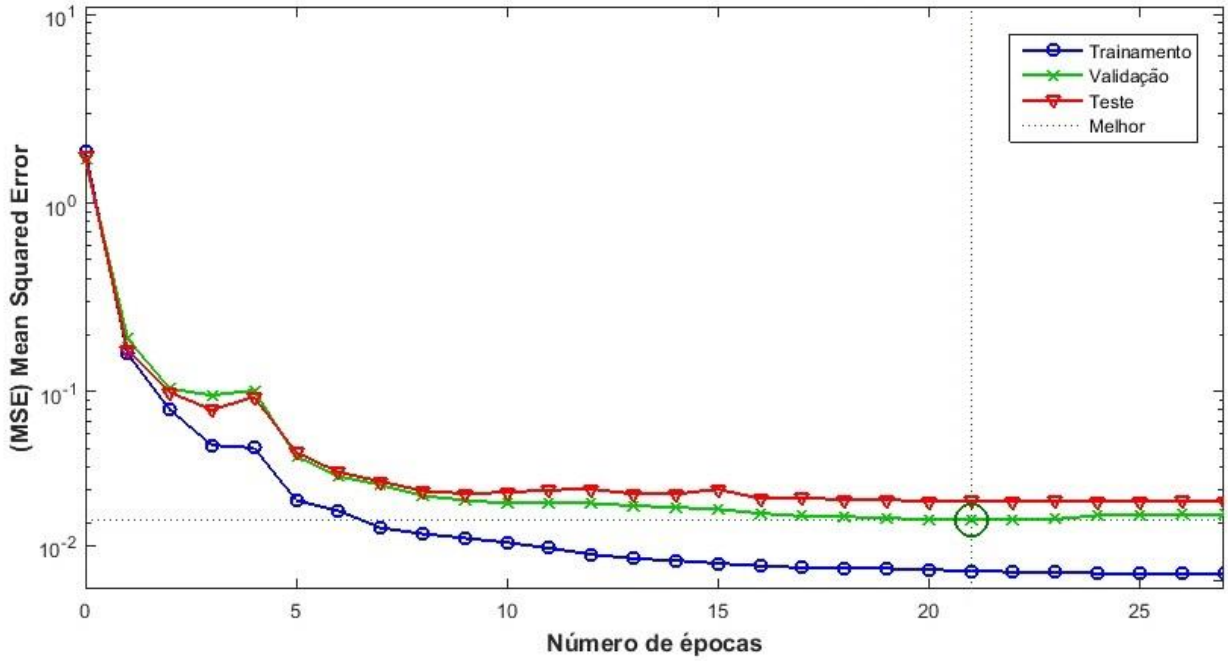


Figura 30: Performance do modelo RNA obtida pelo PSO, analisando o MSE em função do número de épocas.

O banco de dados dividido em treinamento, validação e teste passou pela análise de regressão linear com o intuito de verificar e validar os valores obtidos pelo modelo neural, possuindo, assim, similitude com os valores experimentais. O conjunto de dados em que é realizada a etapa de teste, não faz parte do treinamento da rede, o que fortalece a capacidade do modelo predizer resultados coerentes.

Na Figura 31 são exibidos os gráficos das regressões lineares para as etapas de treinamento, validação, teste e o arranjo de todos os dados experimentais.

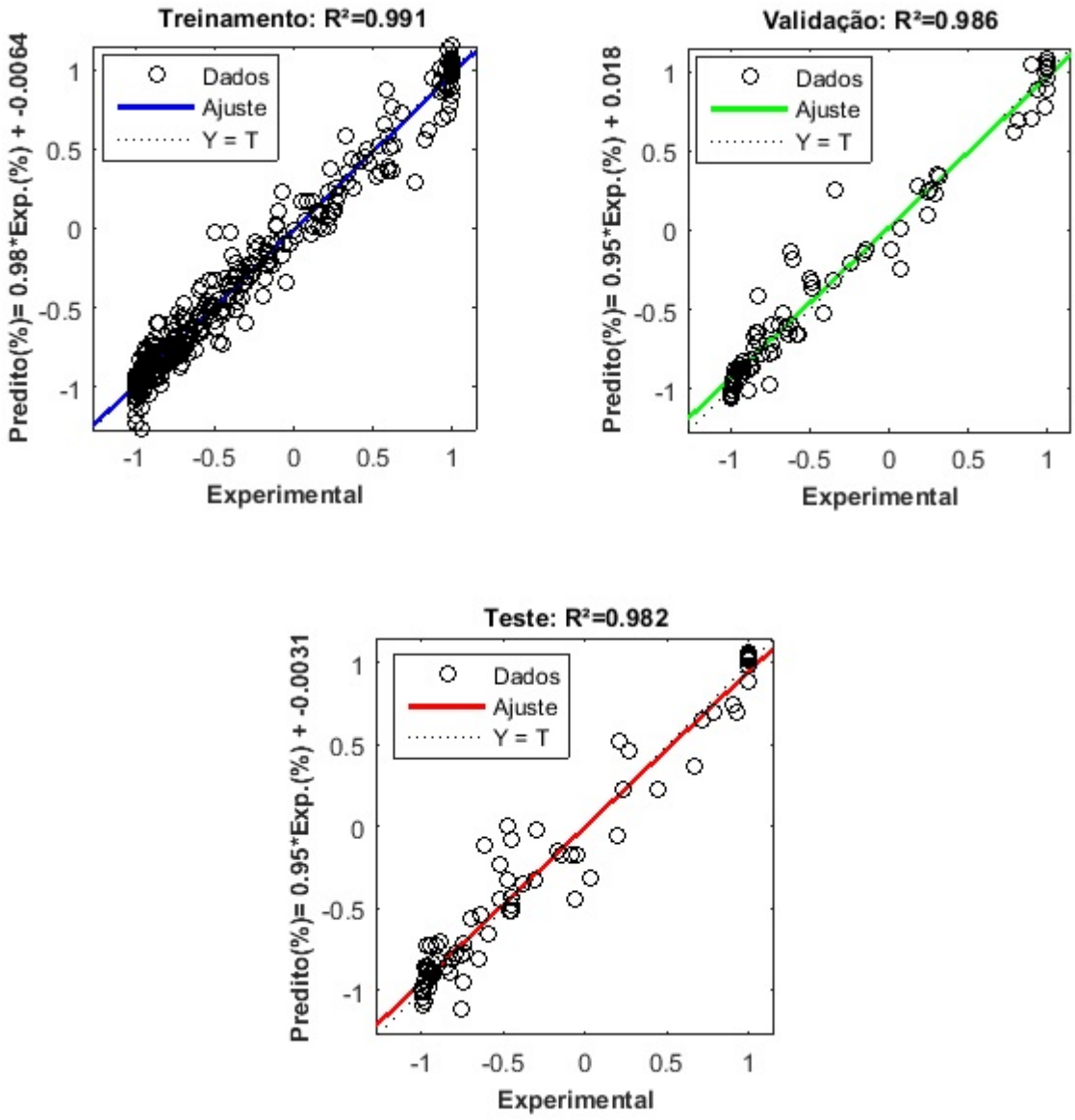


Figura 31: Coeficientes de regressões lineares para etapas de treinamento, validação e teste dos dados experimentais e preditos, para o modelo otimizado pelo algoritmo PSO.

Pode-se verificar que na etapa de treinamento os valores preditos e experimentais possuem uma correlação de 0,991 dos dados, sendo 1 considerada a correlação máxima que este poderia alcançar. Seguidos de 0,986 e 0,982, para validação e teste, respectivamente, com isso, é possível afirmar que o modelo possui uma propensão de predição dos resultados. Finalizando todas as etapas com um R^2 igual a 0,987, considerado boa concordância com os valores práticos.

Finalmente, é possível encontrar as equações do modelo matemático que definem o sistema analisado. As equações 14, 15 e 16 têm o propósito de predizer a resposta final do processo, foram elas: percentual de remoção de corante, percentual de redução da DQO e consumo energético.

$$\mathrm{RC} = \mathrm{Linear}\{\mathrm{Log.\,Sigm.}\,(64{,}913\ \mathrm{T} - 4{,}53\ \mathrm{CC} + 43{,}673\ \mathrm{CE} + 6{,}927\ \mathrm{DC} + 17{,}058) + 1{,}785\} \quad \text{Eq. 14}$$

$$\mathrm{DQO} = \mathrm{Linear}\{\mathrm{Log.\,Sigm.}\,(7{,}054\ \mathrm{T} - 2{,}64\ \mathrm{CC} + 8{,}617\ \mathrm{CE} + 19{,}133\ \mathrm{DC} + 7{,}976) - 0{,}801\} \quad \text{Eq. 15}$$

$$\mathrm{CE} = \mathrm{Linear}\{\mathrm{Log.\,Sigm.}\,(6{,}899\ \mathrm{T} - 1{,}804\ \mathrm{CC} + 2{,}166\ \mathrm{CE} + 8{,}201\ \mathrm{DC} - 1{,}794) - 0{,}943\} \quad \text{Eq. 16}$$

Onde,

RC representa a remoção de cor (%), DQO a redução da demanda química de oxigênio (%), CE o consumo energético (KW/m^3), T o tempo de reação, CC a concentração do corante, CE a concentração do eletrólito e DC a densidade de corrente, respectivamente.

4.7 EFEITOS DAS VARIÁVEIS NA CINÉTICA DE REMOÇÃO DE COR

Após o desenvolvimento do modelo neural, foi possível comparar a capacidade de predição para resposta remoção de cor através dos valores preditos com os experimentais. Para esta análise foi estudado o efeito que a concentração do corante, concentração do eletrólito e densidade de corrente expressaram na resposta remoção de cor.

4.7.1 Analise da reprodutibilidade do sistema

Foram realizados quatro ensaios com as mesmas condições operacionais, em diferentes momentos da execução do planejamento experimental, com a intenção de se observar a reprodutibilidade do sistema. Estes ensaios possuíam as seguintes configurações experimentais: concentração do corante RB5 em 60 ppm, concentração do eletrólito suporte NaCl 0,065 mol L^{-1} e densidade de corrente 6,5 mA cm^{-2}. Na Figura 32 é apresentado o estudo cinético ao longo de 180 minutos. Foi possível observar que a reprodutibilidade do sistema foi

acompanhada experimentalmente e também pelo perfil da predição do modelo obtido ao longo de todo processo.

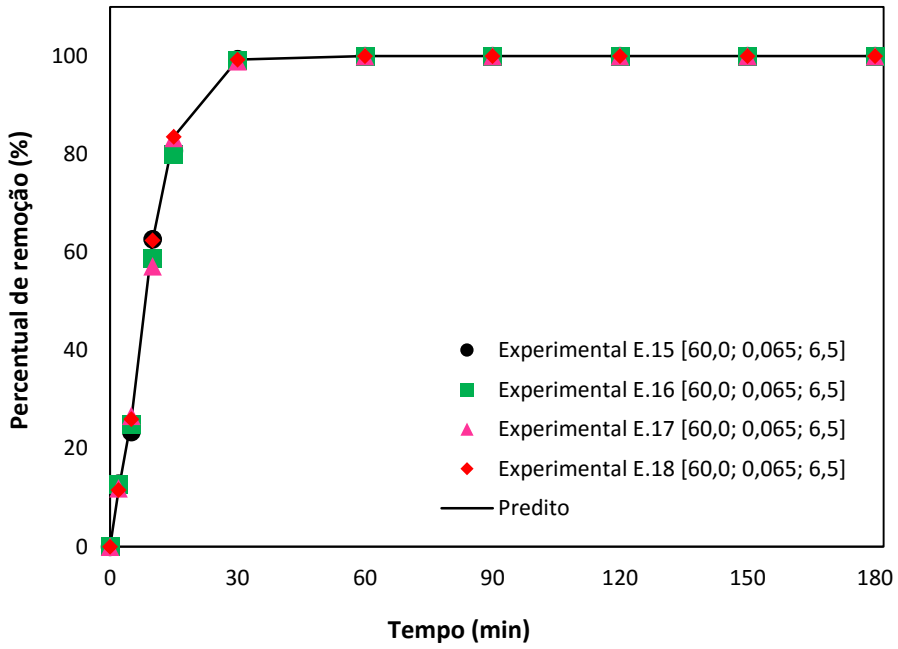


Figura 32: Cinética de remoção de cor dos ensaios 15, 16, 17 e 18, os quais possuem valores dos parâmetros experimentais locados nos pontos centrais das faixas e predição do modelo neural para cada ensaio.

A condição experimental locada na faixa central dos parâmetros foi bastante promissora na resposta remoção de cor, como pode ser observado na Figura 32. Embora esta condição tenha alcançado resultados satisfatórios ao final do processo, foi notado que em 10 minutos de eletrólise a remoção de cor já ultrapassava 50%, em 30 minutos atingia remoções superiores a 99% fazendo com que ficasse constante até 180 minutos, isto significaria um gasto energético sem nenhum avanço significativo nesta resposta. Logo, as análises de remoção de cor foram estudadas até 30 minutos de processo.

4.7.2 Efeito da concentração do corante na cinética de remoção de cor

Conforme a análise estatística (Figura 20) a concentração do corante, não foi uma variável que teve efeito significativo no processo de remoção de cor para a faixa estudada, perante a influência das demais variáveis. Na Figura 33 é possível observar que os experimentos

chegaram ao final de 30 minutos com remoções superiores a 95%, fazendo com que não haja necessidade de prolongar o tempo quando se avalia o custo/benefício do processo.

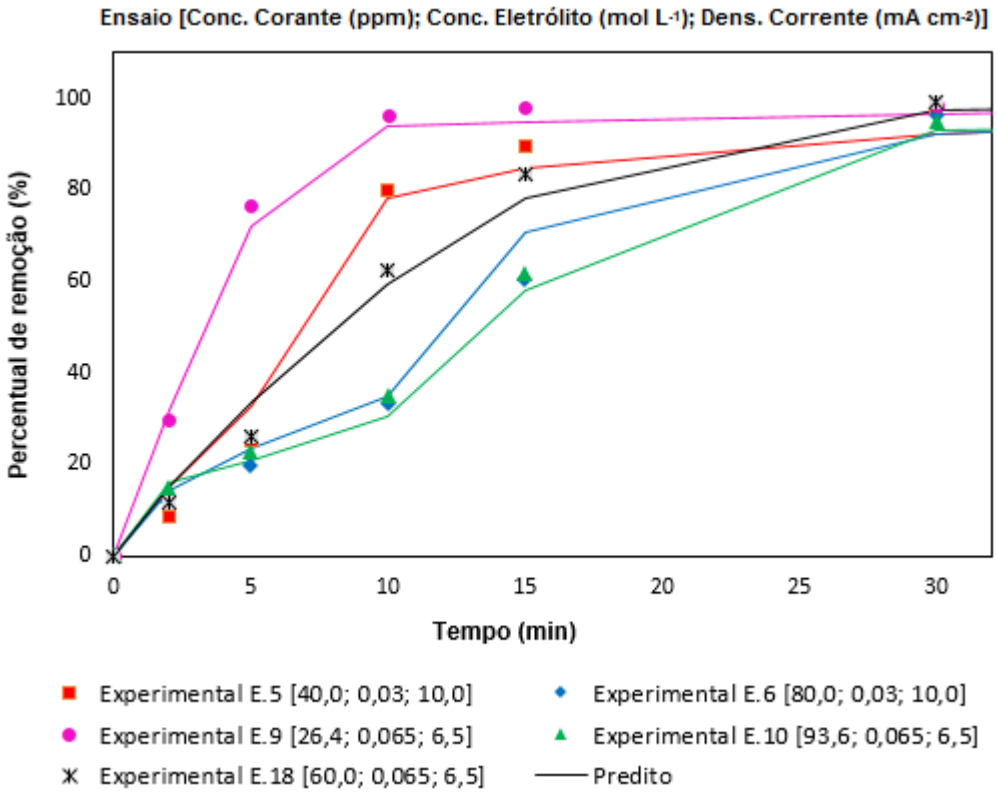


Figura 33: Cinética de remoção de cor para os ensaios 5, 6, 9, 10 e 18, os quais possuem a concentração do corante variando em 40,0; 80,0; 26,4; 93,6 e 60,0 ppm, respectivamente e predição do modelo neural para cada ensaio.

Os ensaios 5 e 6 que continham 40,0 e 80,0 ppm de corante e utilizaram mesma concentração de eletrólito e mesma corrente, 0,03 mol L^{-1} e 10,0 mA cm^{-2}, respectivamente, proporcionaram ao final de 30 minutos remoções superiores a 96%. Entretanto, apesar de alcançarem niveis de remoções similares, a cinética de remoção de cor observada para o ensaio 5 (com menor concentração inicial de corante) é maior do que a obtida no ensaio 6, especialmente para tempos curtos (5-20 min). Isto demonstra a importancia da relação entre o tempo de eletrólise e a concentração do corante na eficiência do processo. Em geral, quanto menor a concentração de corante, maior o desempenho de remoção de cor em um baixo tempo de eletrólise (DANESHVAR; KHATAEE; DJAFARZADEH, 2006).

Comportamento semelhante é observado entre os ensaios 9, 18 e 10 onde a menor concentração do corante resulta em maiores eficiências de remoção. Por exempo, em 10

minutos de eletrolise, foram alcançados 96,51%, 62,44% e 35,14% de remoção nos ensaios 9 18 e 10 (26,4; 60,0 e 93,6 ppm, respectivamente).

4.7.3 Efeito da concentração do eletrólito na cinética de remoção de cor

A análise estatística (Figura 20) mostrou que o eletrólito suporte utilizado, NaCl, tem efeito significativo na remoção da cor. Estudos realizados por Miwa et al. (2006) e Malpass et al. (2007), também demonstram a influência no processo utilizando o NaCl como eletrólito na remoção da cor e mineralização dos compostos orgânicos. Este eletrólito é responsável por manter a condutividade da solução constante e elevada (YILMAZ et al., 2005). Em determinadas concentrações, similares as utilizadas neste trabalho, o eletrólito minimizou o efeito da queda ôhmica presente no sistema eletroquímico e reduziu o consumo de energia (VASCONCELOS et al., 2015). Na Figura 34 observa-se que quando usados os valores no nível "-1" do planejamento experimental (0,03 mol L^{-1} e 3,0 mA cm^{-2}) para as variáveis concentração do eletrólito e corrente, a remoção de cor é baixa. Por exemplo, no ensaio 2 (80,0 ppm, 0,03 mol L^{-1} e 3,0 mA cm^{-2}) se obteve somente 13,79% de remoção de cor no final de 30 min de eletrólise.

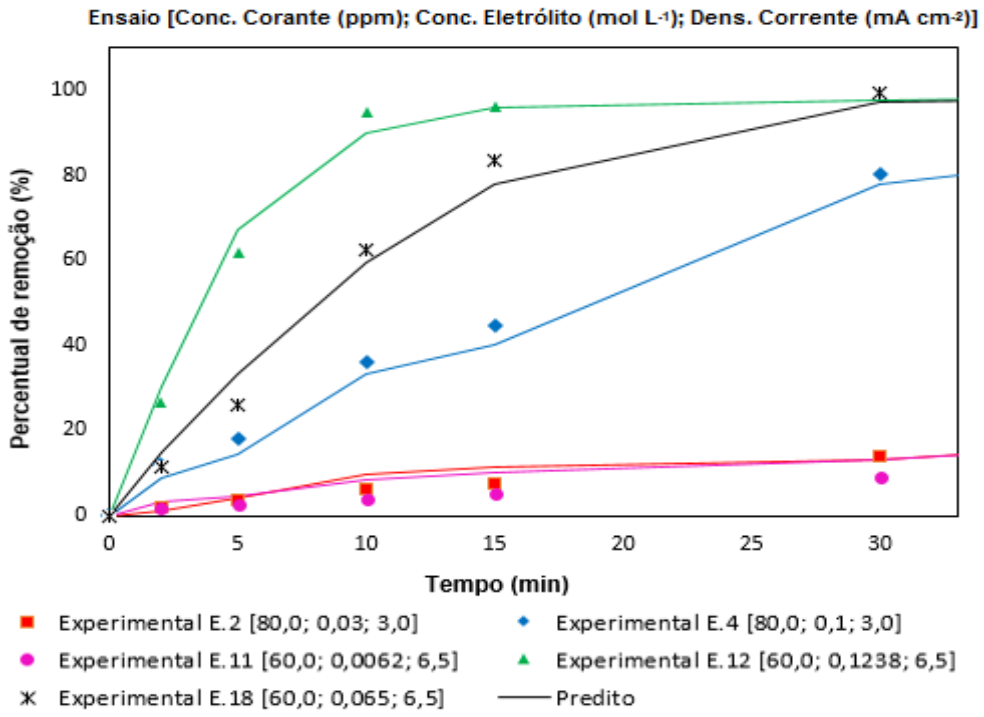


Figura 34: Cinética de remoção de cor para os ensaios 2, 4, 11, 12 e 18, os quais possuem a concentração do eletrólito variando em 0,03; 0,1; 0,0062; 0,1238 e 0,065 mol L^{-1}, respectivamente e predição do modelo neural para cada ensaio.

Com o aumento da concentração do eletrólito de 0,03 para 0,1 mol L^{-1}, a remoção de cor aumenta de 13,79 para 80,45%. Assim, essa eficiência de remoção obtidas para os ensaios 2 (80,0 ppm, 0,03 mol L^{-1} e 3,0 mA cm^{-2}) e 4 (80,0 ppm, 0,1 mol L^{-1} e 3,0 mA cm^{-2}) comprovam o efeito significativo da variável concentração do eletrólito sobre a eficiência de remoção de cor. Comparando o ensaio 11 (60,0 ppm, 0,0062 mol L^{-1} e 6,5 mA cm^{-2}) que deteve a concentração mais baixa de eletrólito, com o ensaio 18 (60,0 ppm, 0,065 mol L^{-1} e 6,5 mA cm^{-2}), a remoção da cor passa de 8,99% para 99,27% evidenciando a importância desta variável no sistema. Logo, o efeito conjugado das variáveis concentração do eletrólito e corrente no ensaio 11 corrobora a análise anteriormente obtida no gráfico de Pareto (Figura 20).

4.7.4 Efeito da densidade de corrente na cinética de remoção de cor

Segundo a análise estatística mostrada na Figura 20 a corrente foi a variável que mais influência na remoção de cor durante o processo de oxidação eletroquímica. A corrente possuiu relação direta com a cinética de remoção de cor e na transferência de massa entre os eletrodos (HOLT; BARTON; MITCHELL, 2005). O percentual de remoção aumenta quando a corrente aplicada ao sistema também aumenta, isso se deve ao fato de que em maiores potenciais o eletrodo tem mais eficiência em oxidar as espécies do corante RB5 devido as espécies geradas, auxiliando assim a descoloração da solução (DANESHVAR; KHATAEE; DJAFARZADEH, 2006).

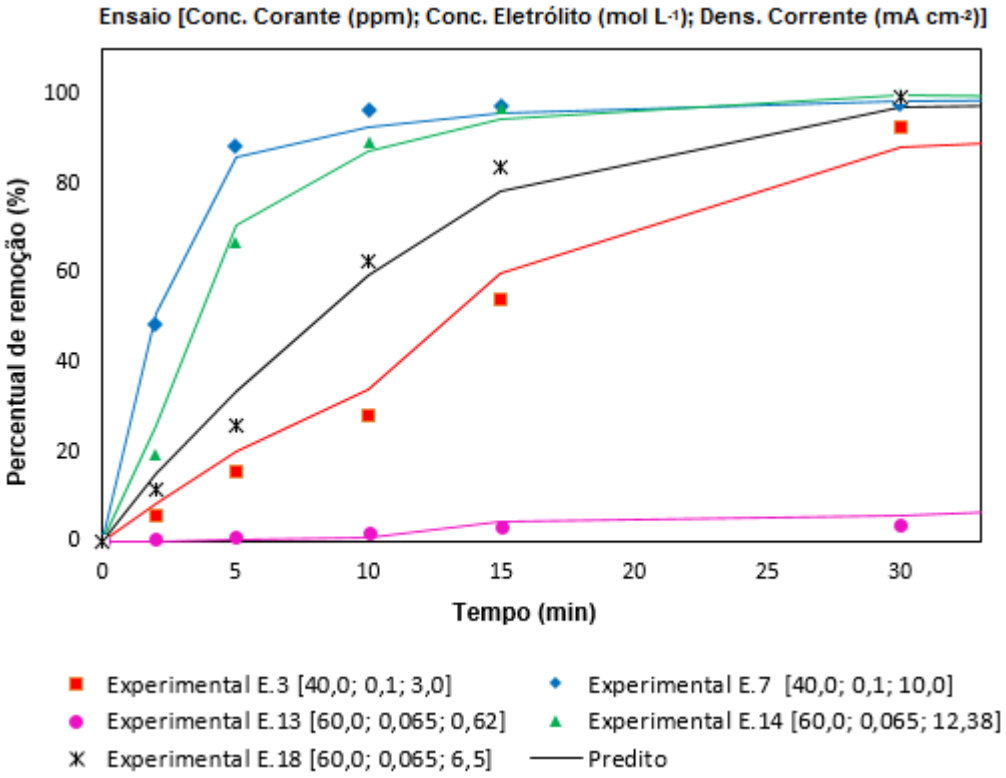


Figura 35: Cinética de remoção de cor para os ensaios 3, 7, 13, 14 e 18, os quais possuem a densidade de corrente variando em 3,0; 10,0; 0,62; 12,38 e 6,5 mA cm^{-2}, respectivamente e predição do modelo neural para cada ensaio.

Na Figura 35 é possível analisar quão significativa é a variável corrente para remoção de cor. Quando a corrente adquire o menor valor (0,62 $mAcm^{-2}$) da faixa do planejamento experimental, a resposta, percentual de remoção, também obtém o menor valor dentre todos outros, 3,74% (ensaio 13), comprovando assim a elevada significância vista pela análise estatística desta variável na resposta remoção de cor. Nos Ensaios 13 (60,0 ppm, 0,065 mol L^{-1} e 0,62 mA cm^{-2}), 14 (60,0 ppm, 0,065 mol L^{-1} e 12,38 mA cm^{-2}) e 18 (60,0 ppm, 0,065 mol L^{-1} e 6,5 mA cm^{-2}), todos com concentração de corante e concentração do eletrólito iguais, a remoção de cor foi de 3,74, 100 e 99,27%, respectivamente. Logo, verifica-se que valores de corrente aplicada quando combinados a uma concentração significativa do eletrólito resultam em até 100% da remoção de cor, podendo contribuir para a eficiência energética do processo, visto que essas são as duas principais variáveis para a resposta estudada aqui. Uma diminuição do consumo energético combinando estas duas variáveis foram obtidas por MALPASS et al. (2007). Mesmo com todas as variações possíveis na densidade de corrente, o modelo continua preditivo em todos os ensaios, comprovando o acompanhamento dos pontos da curva cinética experimental com os preditos pelo modelo matemático, como observado na Figura 35.

4.8 EFEITOS DAS VARIÁVEIS NA CINÉTICA DE REDUÇÃO DA DQO

Assim como para a remoção de cor, também foi possível comparar a capacidade de predição da rede para resposta DQO através dos valores preditos com os experimentais fazendo um estudo do efeito de cada variável do sistema.

4.8.1 Analise da reprodutibilidade do sistema

Assim como para remoção de cor, foram realizados quatro ensaios com as mesmas configurações de maneira entreposta sob os demais, para acompanhamento da reprodutibilidade da redução da DQO. Estes ensaios possuíam as seguintes configurações experimentais: concentração do corante RB5 em 60 ppm, concentração do eletrólito suporte NaCl 0,065 mol L^{-1} e densidade de corrente 6,5 mA cm^{-2}.

Na Figura 36 são apresentados os ensaios realizados em quadruplicata no ponto central, bem como seus respectivos valores de redução da DQO e o perfil da predição do modelo obtido ao longo de todo processo.

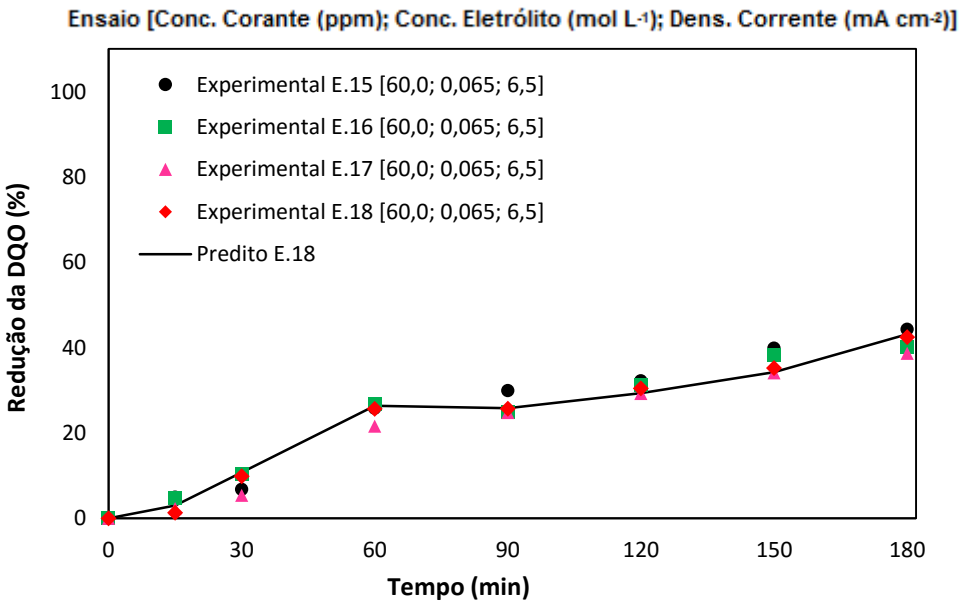


Figura 36: Cinética de redução da DQO dos ensaios 15, 16, 17 e 18, os quais possuem parâmetros experimentais locados nos pontos centrais das faixas e predição do modelo neural para cada ensaio.

A condição experimental locada na faixa central dos parâmetros apresentou em média 41,37% na redução da DQO como mostrado na Figura 36. Do tempo 15 aos 60 minutos é onde se observa o maior intervalo de redução. Como visto na análise estatística todas as variáveis do processo são significativas, a começar pela densidade de corrente, concentração do eletrólito e concentração do corante, nesta ordem.

4.8.2 Efeito da concentração do corante na cinética de redução da DQO

A cinética de redução da DQO é mostrada na Figura 39 de forma comparativa entre os ensaios utilizando a predição do modelo encontrado pela rede neural com os valores obtidos experimentalmente. Comportamento semelhante é observado entre os ensaios 9, 18 e 10 onde a menor concentração do corante resulta em maiores eficiências de remoção. Por exempo, em 10 minutos de eletrólise, foram alcançados 96,51%, 62,44% e 35,14% de remoção nos ensaios 9 18 e 10 (26,4; 60,0 e 93,6 ppm, respectivamente).

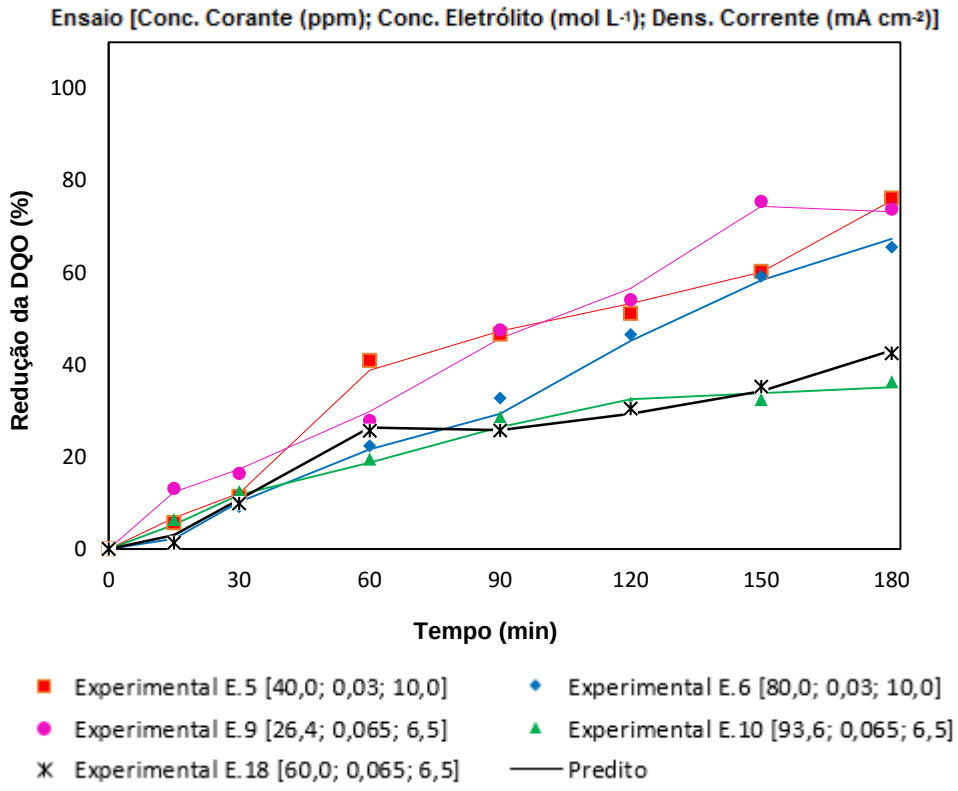


Figura 37: Cinética de redução da DQO para os ensaios 5, 6, 9, 10 e 18, os quais possuem a concentração do corante variando em 40,0; 80,0; 26,4; 93,6 e 60,0 ppm, respectivamente e predição do modelo neural para cada ensaio.

Por outro lado, a concentração do corante quanto a redução da DQO é significativa para o sistema (Figura 9B), fato confirmado a partir do gráfico de Pareto (Figura 4). Logo, como a carga orgânica existente no sistema está diretamente ligada a concentração inicial de corante estabelecida, observou-se que a maior concentração inicial de corante (ensaio 10) proporcionou menor decaimento da DQO, Figura 9B. Consequentemente, o ensaio que possuiu uma concentração menor do RB5 obtivera um resultado mais satisfatório, como é o caso dos ensaios 5 (40,0 ppm, 0,030 mol L^{-1} e 10,0 mA cm^{-2}) e 9 (26,4 ppm, 0,065 mol L^{-1} e 6,5 mA cm^{-2}).

O efeito isolado das variáveis sobre o sistema é de fundamental importância para o conhecimento da resposta. Porém, é imprescindível analisar os efeitos sinérgicos entre as variáveis estudadas. Por exemplo, o efeito combinado da concentração do corante e da corrente observados nos ensaios 5 e 9: o ensaio 9 possui menos corante, o mesmo deveria apresentar uma maior redução de DQO, no entanto, o ensaio 5 apresentou uma remoção 2,37% maior, isso se dá devido ao fato do ensaio 5 ter uma corrente maior, corroborando com o que foi obtido pela análise da Figura 21 (Pareto), onde a corrente possui efeito dominante sobre o sistema.

Na análise feita a partir dos ensaios com 5 (40,0 ppm, 0,03 mol L^{-1} e 10,0 mA cm^{-2}) e 6 (80,0 ppm, 0,03 mol L^{-1} e 10,0 mA cm^{-2}) onde a única diferença experimental dentre estes ensaios é a quantidade de corante presente no sistema, foi possível constatar que a cinética de redução da DQO é mais lenta para o ensaio 6, devido a maior carga orgânica inicial. Já para os ensaios 9, 18 e 10, em que possuem concentrações de corante 26,4; 60,0 e 93,6 ppm, respectivamente, a cinética foi proporcional à carga orgânica presente na solução (98,49%, 99,27% e 95,19% de remoção de cor, respectivamente).

4.8.3 Efeito da concentração do eletrólito na cinética de redução da DQO

Na Figura 38 a cinética de redução da DQO foi conduzida para análise do efeito da concentração do eletrólito NaCl no processo. Este apresentou correlação entre os dados experimentais e preditos dos ensaios analisados, são eles: 2; 4; 11; 12 e 18, os quais possuem na concentração do eletrólito 0,03; 0,1; 0,0062; 0,1238 e 0,065 mol L^{-1}, respectivamente.

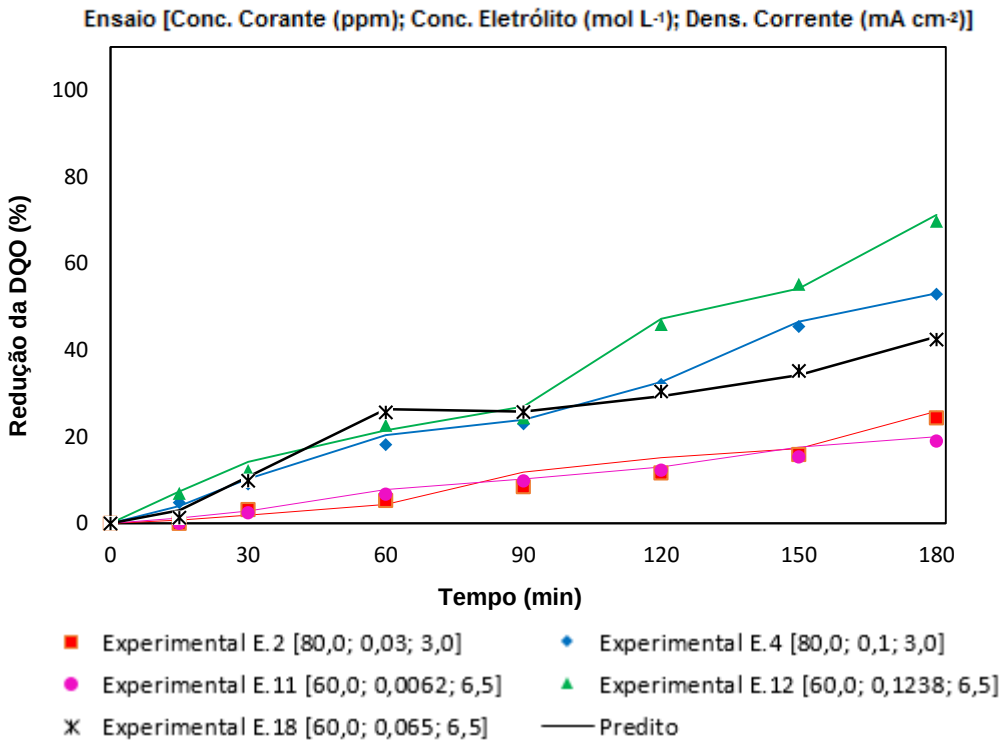


Figura 38: Cinética da redução da DQO para os ensaios 2, 4, 11, 12 e 18, os quais possuem a concentração do eletrólito variando em 0,03; 0,1; 0,0062; 0,1238 e 0,065 mol L^{-1}, respectivamente e predição do modelo neural para cada ensaio.

De forma similar ao comportamento observado na remoção de cor, na redução da DQO (Figura 38), a concentração do eletrólito também foi a variável mais significativa no processo. Desta vez, variando apenas a concentração do eletrólito de 0,03 para 0,1 mol L^{-1} nos ensaios 2 e 4 (ambos com 80,0 ppm e 3,0 mA cm^{-2}), obtém-se valores de redução de DQO de 24,34 e 52,94%, respectivamente. De forma geral, a maior concentração do eletrólito no sistema conduz a maiores porcentagens de redução da DQO. Assim, o ensaio 12 (60,0 ppm, 0,1238 mol L^{-1} e 6,5 mA cm^{-2}) obteve a maior redução da DQO na faixa de variáveis estudada, 69,77% e o ensaio 11, com o menor valor da concentração do eletrólito NaCl resultou no menor valor de redução, 19,02%. O ensaio 18, referente à região da faixa central do planejamento experimental atingiu 42,47% de redução no final do processo eletrolítico.

4.8.4 Efeito da densidade de corrente na cinética de redução da DQO

Através de variações na variável densidade de corrente foi analisada a redução da DQO pelos ensaios 3; 7; 13; 14 e 18, que possuíam na densidade de corrente 6; 20; 1,24; 24,76 e 13

mA, respectivamente. Na Figura 39 é representada a cinética de redução destes ensaios, correlacionada com resultados experimentais e preditos pelo modelo da rede neural.

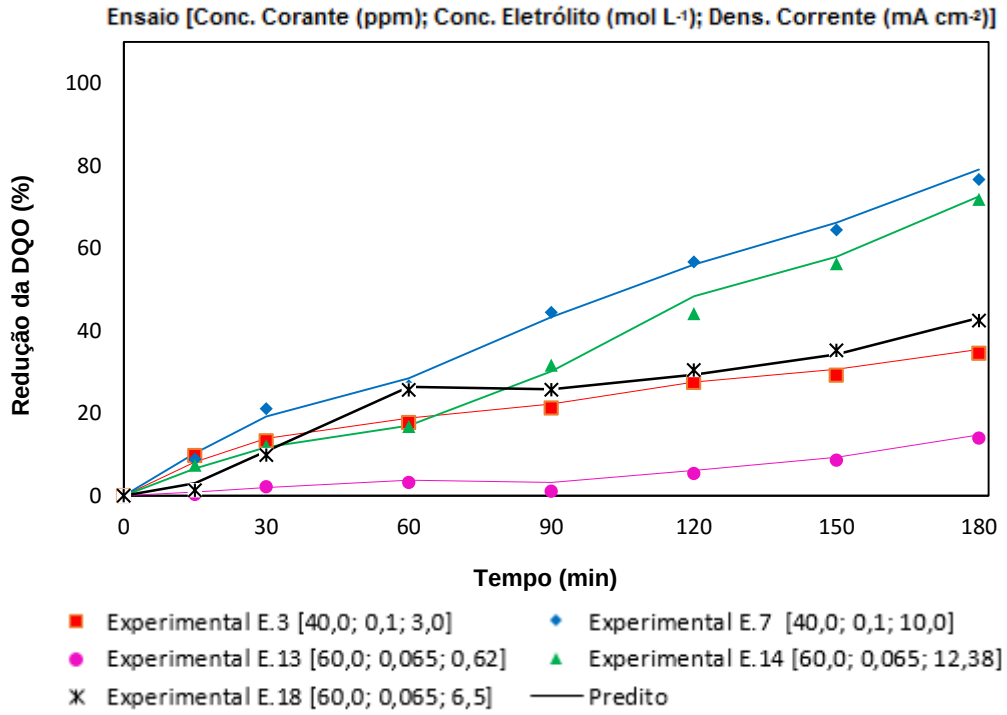


Figura 39: Cinética de redução da DQO para os ensaios 3, 7, 13, 14 e 18, os quais possuem a densidade de corrente variando em 3,0; 10,0; 0,62; 12,38 e 6,5 mA cm^{-2}, respectivamente e predição do modelo neural para cada ensaio.

Para a redução da DQO a corrente também se comporta como a variável mais importante no processo. Assim, quanto maior a corrente aplicada ao sistema, maior a redução da DQO, quando combinada as outras variáveis com valores significativos.

Na Figura 39, nos ensaios 3 (40,0 ppm, 0,1 mol L^{-1} e 3,0 mA cm^{-2}) e 7 (40,0 ppm, 0,1 mol L^{-1} e 10,0 mA cm^{-2}), um aumento de 14 mA cm^{-2}, mantendo as demais variáveis constantes, resulta em um incremento de 42,16% de redução da DQO (de 34,51 para 76,67%), notificando que estes valores encontrados de concentração de carga orgânica estão abaixo do que estabelecido pelo para o descarte do efluente em corpos hídricos (CONAMA, 2011). Neste sentido, o ensaio 13 (60,0 ppm, 0,065 mol L^{-1} e 0,62 mA cm^{-2}) que possui a menor corrente do planejamento experimental proporcionou apenas 13,98% de redução da DQO. Nem mesmo o uso de valores de concentração do corante e de eletrólito suporte na faixa central foi capaz de

elevar a redução de DQO, uma vez que a variável mais significativa encontrada na análise estatística foi usada no menor valor do planejamento.

Entretanto, na Figura 39, o ensaio 14 (60,0 ppm, 0,065 mol L^{-1} e 12,38 mA cm^{-2}) atingiu uma redução da DQO 4,79% menor do que o ensaio 7 (40,0 ppm, 0,1 mol L^{-1} e 10,0 mA cm^{-2}). Esta diferença está ligada ao fato combinado das importâncias das variáveis. Para a resposta DQO os parâmetros significativos foram densidade de corrente, concentração do eletrólito e concentração do corante, nesta ordem. Logo, analisando os ensaios 7 e 14 com a relevância das variáveis significativas (diagramas de Pareto), a melhor configuração do ensaio 7 para redução da DQO confirma as faixas ótimas encontradas para a redução da DQO nas superfícies de resposta (Figura 26).

4.9 EFICIÊNCIA ENERGÉTICA DO PROCESSO

Para que o desempenho do processo seja eficaz, é necessário que uma combinação de parâmetros possua resultados plausíveis a perspectiva do modelo. No entanto é possível otimizar essa relação com as demais variáveis do sistema. Na Figura 40 o consumo energético rege um dos fatores mais impactantes do meio operacional, o custo do processo está diretamente ligado a esta variável.

Utilizando os valores otimizados das faixas para a redução da DQO (Figura 26) e analisando a cinética do ensaio da Figura 34, é possível observar que o modelo obteve no ensaio 9 (26,4 ppm, 0,065 mol L^{-1} e 6,5 mA cm^{-2}) o melhor custo/benefício para redução da DQO, este valor chega a 73,77% de decaimento, e representa um consumo de 1,12 KW/m^3 (Figura 12) ao final de 180 min de processo. Na Figura 40 são apresentados o consumo e a predição de cada ensaio.

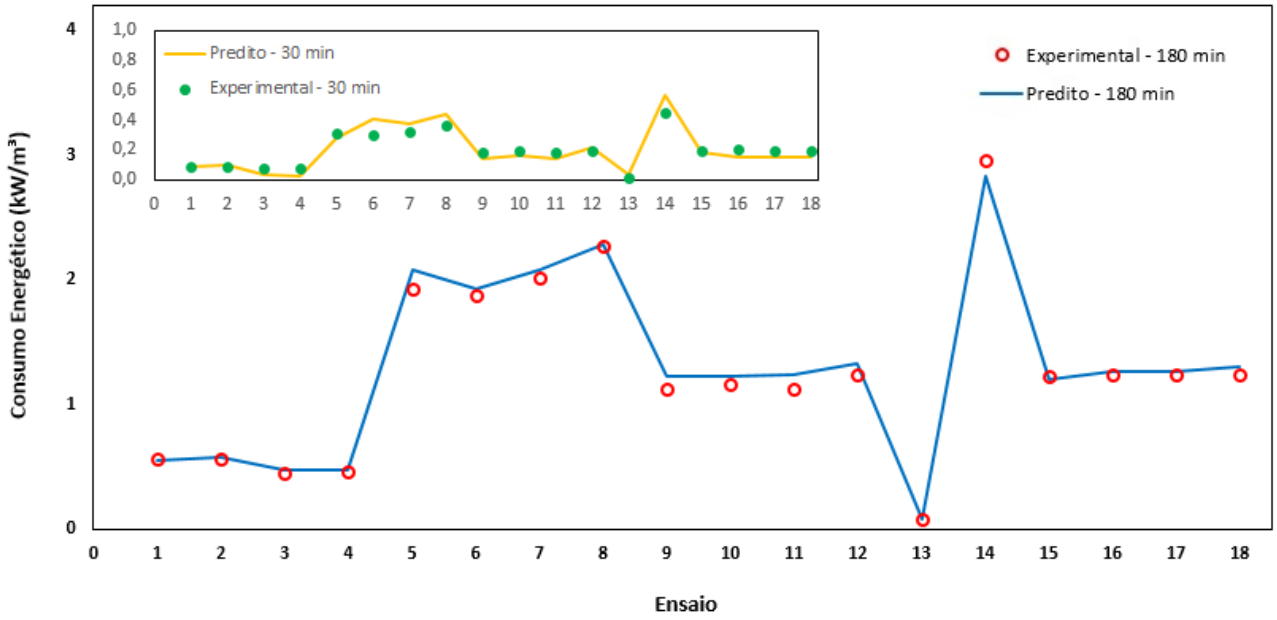


Figura 40: Consumo energético de cada ensaio experimental e predito pelo modelo neural para 180 minutos de processo, o gráfico interno representa os valores de remoção de cor utilizados em 30 minutos de processo.

De acordo a análise estatística realizada para remoção da cor, a superfície de resposta (Figura 25) corroborou com os resultados obtidos na cinética do processo (Figura 33, 34 e 35), onde as variáveis concentração do corante, concentração do eletrólito e corrente com valores na faixa central (60 ppm, 0,065 mol L^{-1} e 6,5 mA cm^{-2}) apresentou resultado de remoção da cor superior a 99%. Logo, os ensaios realizados em quadruplicata (15, 16, 17 e 18) no ponto central obtiveram melhor relação custo/benefício para o processo, consumindo apenas 0,20 KW/m³, como apresentado pelo gráfico interno da Figura 40.

Capítulo 5

5. CONCLUSÕES

Através do processo de degradação eletroquímica com a técnica de eletrólise aplicada ao efluente contendo corante RB5 e utilizando ânodo dimensionalmente estável, obteve-se completa remoção da cor e parcial mineralização da DQO (76,67%). Técnicas de superfícies de resposta e redes neurais artificiais foram utilizadas para modelagem e otimização do processo, na qual a RNA foi capaz de predizer 98,2% dos banco de dados.

O eletrodo de composição $Ti/(RuO_2)_{0.,8}$-$(Sb_2O_3)_{0.,2}$ preparado utilizando líquido iônico, pode ser considerado eficiente em aplicações para degradação eletroquímica via eletrólise do corante RB5. Estatisticamente a variável concentração do corante foi significativa apenas para DQO, enquanto a concentração do eletrólito e densidade de corrente foram significativas para remoção de cor, redução da DQO e consumo energético.

O aumento das variáveis concentração do eletrólito e corrente favoreciam a remoção de cor e redução da DQO em menor tempo de eletrólise. O efeito das variáveis concentração inicial do corante, eletrólito e a densidade de corrente em condições estabelecidas para a degradação eletroquímica do corante RB5 em efluente sintético foi modelado a partir de redes neurais artificiais, na qual este processo permitiu determinar e predizer condições operacionais mais adequadas para o processo através de equações matemáticas.

Levando-se em consideração o custo/benefício do processo, foram realizados testes em condições otimizadas onde se obteve 100% de remoção de cor e 71,2% de redução da DQO, consumindo 1,11 KW/m³ em 180 min de eletrólise com as respectivas configurações: concentração do corante 60,0 ppm; concentração do eletrólito 0,075 mol L e densidade de corrente 9,0 mA cm^{-2}.

Estes resultados mostram que o processo eletroquímico proposto foi capaz de promover completa remoção da cor e parcial mineralização da DQO. Assim, como forma de alternativa para tratamento dos efluentes têxteis, este processo pode ser utilizado individualmente ou conjugado a outro tipo de tratamento físico-químico com finalidade do descarte correto do mesmo.

Capítulo 6

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABEL, A. The history of dyes and pigments: from natural dyes to high performance pigments. [s.l.] Woodhead Publishing Limited, 2012.

ABIDI, N. et al. Treatment of dye-containing effluent by natural clay. Journal of Cleaner Production, v. 86, p. 432–440, 2015.

ALKAYA, E.; DEMIRER, G. N. Sustainable textile production: A case study from a woven fabric manufacturing mill in Turkey. Journal of Cleaner Production, v. 65, p. 595–603, 2014.

ALMEIDA, E. et al. Tratamento de efluentes industriais por processos oxidativos na presença de ozônio. Quimica Nova, v. 27, n. 5, p. 818–824, 2004.

ALVIM, L. B. et al. Avaliação da citogenotoxicidade de efluentes têxteis utilizando Allium cepa L. Revista Ambiente e Agua, v. 6, n. 3, p. 255–265, 2011.

ARMAND, M. et al. Ionic-liquid materials for the electrochemical challenges of the future. Nature materials, v. 8, n. 8, p. 621–9, 2009.

ASRI, R. I. M. et al. A review of hydroxyapatite-based coating techniques: Sol-gel and electrochemical depositions on biocompatible metals. Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials, v. 57, p. 95–108, 2016.

ASSEFI, P. et al. Journal of Industrial and Engineering Chemistry Artificial neural network optimization for removal of hazardous dye Eosin Y from aqueous solution using Co 2 O 3 - NP-AC : Isotherm and kinetics study. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2013.

ATA, R. Artificial neural networks applications in wind energy systems: a review. Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 49, p. 534–562, 2015.

AY, F.; CATALKAYA, E. C.; KARGI, F. A statistical experiment design approach for advanced oxidation of Direct Red azo-dye by photo-Fenton treatment. Journal of Hazardous Materials, v. 162, n. 1, p. 230–236, 2009.

BAYAT, S.; GHANBARI, D.; SALAVATI-NIASARI, M. Pechini synthesis of Co2SiO4 magnetic nanoparticles and its application in photo-degradation of azo dyes. Journal of Molecular Liquids, v. 220, p. 223–231, 2016.

BRADU, C. et al. Removal of Reactive Black 5 azo dye from aqueous solutions by catalytic oxidation using CuO/Al2O3 and NiO/Al2O3. Applied Catalysis B: Environmental, v. 96, n. 3-4, p. 548–556, 2010.

BRAGA, A. P.; LUDEMIR, T. B.; CARVALHO, A. C. P. L. F. Redes Neurais Artificiais: Teoria e Aplicações. Rio de Janeiro. LTC, 2000.

BRILLAS, E.; SIRÉS, I.; OTURAN, M. A. Electro-fenton process and related electrochemical technologies based on fenton's reaction chemistry. Chemical Reviews, v. 109, n. 12, p. 6570–6631, 2009.

CAJAL, S. S. R. Y. The Croonian Lecture: La Fine Structure des Centres Nerveux. Proceedings of the Royal Society of London, v. 55, p. 444–468 CR – Copyright © 1894 The Royal Soci, 1894.

CARNEIRO, P. A. et al. Evaluation of different electrochemical methods on the oxidation and degradation of Reactive Blue 4 in aqueous solution. Chemosphere, v. 59, n. 3, p. 431–439, 2005.

CASADESUS-MASANELL, CROOKE, REINHARDT, & V. Households ' Willingness to Pay for " Green " Goods : Evidence from Patagonia ' s Introduction of Organic Cotton Sportswear. Journal of Economics & Management Strategy, v. 18, n. 1, p. 203–233, 2009.

CATANHO, M.; MALPASS, G. R. P.; MOTHEO, A. D. J. AVALIAÇÃO DOS tratamentos eletroquímico e fotoeletroquímico na degradação de corantes têxteis. Quimica Nova, v. 29, n. 5, p. 983–989, 2006.

ÇELEBI, M. S. et al. Electrochemical oxidation of carbaryl on platinum and boron-doped diamond anodes using electro-Fenton technology. Separation and Purification Technology, v. 156, p. 996–1002, 2015.

CHEN, B.-Y. et al. Exploring redox-mediating characteristics of textile dye-bering microbial fuel cells: thionin and malachite green, 2014.

CHEQUER, F. M. D. et al. Textile Dyes: Dyeing Process and Environmental Impact. Eco-Friendly Textile Dyeing and Finishing, p. 151–176, 2013.

CHITEKA, K.; ENWEREMADU, C. C. Prediction of global horizontal solar irradiance in Zimbabwe using artificial neural networks. Journal of Cleaner Production, v. 135, p. 701–711, 2016.

COLIN, N. et al. Ecotoxicology and Environmental Safety Ecological impact and recovery of a Mediterranean river after receiving the ef fl uent from a textile dyeing industry. Ecotoxicology and Environmental Safety, v. 132, p. 295–303, 2016.

CONAMA. Resolução CONAMA 430/2011. Diário Oficial da União, p. 9, 2011.

COUGHLIN, M. F.; KINKLE, B. K.; BISHOP, P. L. High performance degradation of azo dye Acid Orange 7 and sulfanilic acid in a laboratory scale reactor after seeding with cultured bacterial strains. Water Research, v. 37, n. 11, p. 2757–2763, 2003.

DANESHVAR, N.; KHATAEE, A. R.; DJAFARZADEH, N. The use of artificial neural networks (ANN) for modeling of decolorization of textile dye solution containing C . I . Basic Yellow 28 by electrocoagulation process. v. 137, p. 1788–1795, 2006.

DAVARNEJAD, R.; MOHAMMADI, M.; FAUZI, A. Journal of Water Process Engineering Petrochemical wastewater treatment by electro-Fenton process using aluminum and iron

electrodes : Statistical comparison. v. 3, p. 18–25, 2014.

DAVARNEJAD, R.; SAHRAEI, A. Industrial wastewater treatment using an electrochemical technique : an optimized process. Desalination and Water Treatment, n. August, p. 1–13, 2015.

DE SOUZA, C. R. L.; PERALTA-ZAMORA, P. Degradação de corantes reativos pelo sistema ferro metálico/peróxido de hidrogênio. Quimica Nova, v. 28, n. 2, p. 226–228, 2005.
DENG, Y.; ENGLEHARDT, J. D. Electrochemical oxidation for landfill leachate treatment. Waste Management, v. 27, n. 3, p. 380–388, 2007.

DEVILLIERS, D.; MAHÉ, E. Modified titanium electrodes: Application to Ti/TiO2/PbO 2 dimensionally stable anodes. Electrochimica Acta, v. 55, n. 27, p. 8207–8214, 2010.

E, Q. et al. Journal of Industrial and Engineering Chemistry Modeling of quaternary dyes adsorption onto ZnO – NR – AC artificial neural network : Analysis by derivative spectrophotometry. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, p. 1–11, 2015.

ELEMEN, S. et al. Dyes and Pigments Modeling the adsorption of textile dye on organoclay using an arti fi cial neural network. v. 95, p. 102–111, 2012.

ELNENAY, A. M. H. et al. Treatment of drilling fluids wastewater by electrocoagulation. Egyptian Journal of Petroleum, p. 4–9, 2016.

ESEN, H. et al. Artificial neural networks and adaptive neuro-fuzzy assessments for ground-coupled heat pump system. Energy and Buildings, v. 40, n. 6, p. 1074–1083, 2008.

ESEN, H. et al. Artificial neural network and wavelet neural network approaches for modelling of a solar air heater. Expert Systems with Applications, v. 36, n. 8, p. 11240–11248, 2009.

FARRELLY, M.; BROWN, R. Rethinking urban water management: Experimentation as a way forward? Global Environmental Change, v. 21, n. 2, p. 721–732, 2011.

FENG, Y. et al. Performance of Gd-doped Ti-based Sb-SnO2 anodes for electrochemical destruction of phenol. Chemosphere, v. 70, n. 9, p. 1629–1636, 2008.

FERNANDES, A. et al. Electrochemical degradation of C. I. Acid Orange 7. Dyes and Pigments, v. 61, n. 3, p. 287–296, 2004.

FERNANDEZ, C.; LARRECHI, M. S.; CALLAO, M. P. An analytical overview of processes for removing organic dyes from wastewater effluents. TrAC - Trends in Analytical Chemistry, v. 29, n. 10, p. 1202–1211, 2010.

FERNEDA, E. Redes neurais e sua aplicação em sistemas de recuperação da informação. Ciência da Informação, v. 35, n. 1, p. 25–30, 2006.

FERRAZ, E. R. A. et al. Photoelectrocatalysis based on Ti/TiO2 nanotubes removes toxic properties of the azo dyes Disperse Red 1, Disperse Red 13 and Disperse Orange 1 from aqueous chloride samples. Journal of Environmental Management, v. 124, p. 108–114, 2013.

FIOREZE, M.; SANTOS, E. P. DOS;; SCHMACHTENBERG, N. Processos oxidativos avançados: fundamentos e aplicação ambiental. Revista Eletronica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental - REGET, v. 18, n. 1, p. 79–91, 2014.

GECYNALDA, S. G. S.; LUDERMIR, T. B. Extremas. v. 6, n. 2, p. 1–12, 2009.

GHAEDI, M. et al. Spectrochimica Acta Part A : Molecular and Biomolecular Spectroscopy Artificial neural network-genetic algorithm based optimization for the adsorption of methylene blue and brilliant green from aqueous solution by graphite oxide nanoparticle. v. 125, p. 264–277, 2014.

GUARATINI, C. C. I.; ZANONI, M. V. B. Corantes têxteisQuimica Nova, 2000.
HARLEY, C. K. Explorations in Economic History Was technological change in the early Industrial Revolution Schumpeterian ? Evidence of cotton textile pro fi tability. Explorations in Economic History, v. 49, n. 4, p. 516–527, 2012.

HASANBEIGI, A.; PRICE, L. A technical review of emerging technologies for energy and water ef fi ciency and pollution reduction in the textile industry. Journal of Cleaner Production, v. 95, p. 30–44, 2015.

HAYKIN, S. Redes Neurais: Principio e Prática. 2. ed. Porto Alegre: Bookman, 2001.

HECHT-NIELSEN, R. Neurocomputing. Wesley Lon ed. Boston: [s.n.].

HEMS, R. et al. Kinetic models for the oxidation of organic substrates at boron-doped diamond anodes. Chemical Engineering Journal, v. 300, p. 404–413, 2016.

HOLT, P. K.; BARTON, G. W.; MITCHELL, C. A. The future for electrocoagulation as a localised water treatment technology. Chemosphere, v. 59, n. 3, p. 355–367, 2005.

IGLESIAS, O. et al. Optimisation of decolourisation and degradation of Reactive Black 5 dye under electro-Fenton process using Fe alginate gel beads. Environmental Science and Pollution Research, v. 20, n. 4, p. 2172–2183, 2013.

INDERMUHLE, C. et al. Degradation of caffeine by conductive diamond electrochemical oxidation. Chemosphere, v. 93, n. 9, p. 1720–1725, 2013.

JIA-LE, L.; HAN-JIN, L.; CHAO-HAI, W. Degradation of anthraquinone dyes by ozone, 2007.

JIN, W. et al. Improved electrochemical Cr(VI) detoxification by integrating the direct and indirect pathways. Journal of Electroanalytical Chemistry, v. 775, p. 325–328, 2016.
KALOGIROU, S. A. Artificial neural networks in energy. International Journal of Low Carbon Technologies, p. 201 – 216, 2015.

KANDEL, E. R.; SCHWARTZ, J. H.; JESSEL, T. M. PRINCIPLES OF NEURAL SCIENCE. NEW YORK: McGraw-Hill, 2000.

KAPAŁKA, A.; FÓTI, G.; COMNINELLIS, C. Kinetic modelling of the electrochemical

mineralization of organic pollutants for wastewater treatment. Journal of Applied Electrochemistry, v. 38, n. 1, p. 7–16, 2008.

KENNEDY, J.; EBERHART, R. Particle Swarm Optimization. p. 1942–1948, 1995.

KHATAEE, A.; KARACA, S.; SHEYDAEI, M. Spectrochimica Acta Part A : Molecular and Biomolecular Spectroscopy Artificial neural network modeling of photocatalytic removal of a disperse dye using synthesized of ZnO nanoparticles on montmorillonite. v. 140, p. 465–473, 2015.

KUNZ, A. et al. NOVAS TENDÊNCIAS NO TRATAMENTO DE EFLUENTES TÊXTEIS. Quim. Nova, v. 25, n. 1, p. 78–82, 2002.

KUSIC, H. et al. Photooxidation processes for an azo dye in aqueous media: Modeling of degradation kinetic and ecological parameters evaluation. Journal of Hazardous Materials, v. 185, n. 2-3, p. 1558–1568, 2011.

LADCHUMANANANDASIVAM, R. PROCESSOS QUÍMICOS TÊXTEIS. v. 1, 2008.

LOPES, S. Bio. 11. ed. São Paulo: Editora Saraiva, 2000. v. 1

LUCAS, M. S.; PERES, J. A. Decolorization of the azo dye Reactive Black 5 by Fenton and photo-Fenton oxidation. Dyes and Pigments, v. 71, n. 3, p. 236–244, 2006.

MALPASS, G. R. P. et al. Decolorisation of real textile waste using electrochemical techniques: Effect of the chloride concentration. Water Research, v. 41, n. 13, p. 2969–2977, 2007.

MALPASS, G. R. P. et al. Unexpected toxicity decrease during photoelectrochemical degradation of atrazine with NaCl. Environmental Chemistry Letters, v. 10, n. 2, p. 177–182, 2012.

MARTÍNEZ-HUITLE, C. A; FERRO, S.; MARTI, C. A. Electrochemical oxidation of organic pollutants for the wastewater treatment: direct and indirect processes. Chemical Society reviews, v. 35, n. 12, p. 1324–40, 2006.

MARTÍNEZ-HUITLE, C. A.; BRILLAS, E. Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods: A general review. Applied Catalysis B: Environmental, v. 87, n. 3-4, p. 105–145, 2009.

MEDSKER, L. R.; JAIN, L. C. Recurrent neural networks: design and applications. p. 414, 2000.

MELLIT, A. et al. Artificial intelligence techniques for sizing photovoltaic systems: A review. Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 13, n. 2, p. 406–419, 2009.

MÉNDEZ-MARTÍNEZ, A. J. et al. Electrochimica Acta Electrochemical reduction and oxidation pathways for Reactive Black 5 dye using nickel electrodes in divided and undivided cells. Electrochimica Acta, v. 59, p. 140–149, 2012.

MERIÇ, S.; KAPTAN, D.; ÖLMEZ, T. Color and COD removal from wastewater containing Reactive Black 5 using Fenton's oxidation process. Chemosphere, v. 54, n. 3, p. 435–441, 2004.

MIWA, D. W. et al. Electrochemical degradation of carbaryl on oxide electrodes. Water Research, v. 40, n. 17, p. 3281–3289, 2006.

MOHANRAJ, M.; JAYARAJ, S.; MURALEEDHARAN, C. Applications of artificial neural networks for thermal analysis of heat exchangers - A review. International Journal of Thermal Sciences, v. 90, p. 150–172, 2015.

MONTGOMERY, Douglas C. Design and Analysis of Experiments. 5th Edition, 1991.

MOORE, S. B.; AUSLEY, L. W. Systems thinking and green chemistry in the textile industry: Concepts, technologies and benefits. Journal of Cleaner Production, v. 12, n. 6, p. 585–601, 2004.

MOREIRA, F. C. et al. Electrochemical advanced oxidation processes: A review on their application to synthetic and real wastewaters. Applied Catalysis B: Environmental, 2016.

NAEEM, A. et al. Synthesis, kinetic analysis and electrical characterization of (Ca0.8Sr0.2)0.6La0.267TiO3 by polymeric precursor method. Journal of Alloys and Compounds, v. 672, p. 298–306, 2016.

NAHAR, K. Artificial Neural Network. COMPUSOFT : International Journal of Advanced Computer Technology, v. 1, n. 2, p. 25–27, 2012.

NUNES, L. J. R.; MATIAS, J. C. O.; CATALÃO, J. P. S. Analysis of the use of biomass as an energy alternative forthePortuguese textile dyeing industry. Energy, v. 84, p. 503–508, 2015.

PACHECO, W. F. et al. Voltametrias: Uma breve revisão sobre os conceitos. Revista Virtual de Quimica, v. 5, n. 4, p. 516–537, 2013.

PANIZZA, M.; CERISOLA, G. Direct And Mediated Anodic Oxidation of Organic Pollutants. Chemical Reviews, v. 109, n. 12, p. 6541–6569, 2009.

PAPOUTSAKIS, S. et al. Microcontaminant degradation in municipal wastewater treatment plant secondary effluent by EDDS assisted photo-Fenton at near-neutral pH : An experimental design approach. v. 252, p. 61–69, 2015.

PAROT, S.; DÉLIA, M. L.; BERGEL, A. Forming electrochemically active biofilms from garden compost under chronoamperometry. Bioresource Technology, v. 99, n. 11, p. 4809–4816, 2008.

PARSONS, S. Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment, Tumbridge Wells: IWA Publishing, pp. 356, 2004.

PATIL, P. N.; BOTE, S. D.; GOGATE, P. R. Degradation of imidacloprid using combined advanced oxidation processes based on hydrodynamic cavitation. Ultrasonics Sonochemistry,

v. 21, n. 5, p. 1770–1777, 2014.

PELÁEZ-CID, A.; BLASCO-SANCHO, S.; MATYSIK, F. Determination of textile dyes by means of non-aqueous capillary electrophoresis with electrochemical detection. Talanta, v. 75, p. 1362–1368, 2008.

RAJAPAKSE, R. M. M. Y.; STONE, J. A.; EICEMAN, G. A. An ion mobility and theoretical study of the thermal decomposition of the adduct formed between ethylene glycol dinitrate and chloride. International Journal of Mass Spectrometry, v. 371, n. 3, p. 28–35, 2014.

RAJKUMAR, D.; KIM, J. G. Oxidation of various reactive dyes with in situ electro-generated active chlorine for textile dyeing industry wastewater treatment. Journal of Hazardous Materials, v. 136, n. 2, p. 203–212, 2006.

RAMALHO, A. M. Z.; MARTÍNEZ-HUITLE, C. A.; SILVA, D. R. DA. Application of electrochemical technology for removing petroleum hydrocarbons from produced water using a DSA-type anode at different flow rates. Fuel, v. 89, n. 2, p. 531–534, 2010.

RESTA, B. et al. Enhancing environmental management in the textile sector : An Organisational-Life Cycle Assessment approach. Journal of Cleaner Production, v. 135, p. 620–632, 2016.

REZA, A.; SAIEN, J.; BAYAT, H. Artificial neural networks developed for prediction of dye decolorization efficiency with UV / K 2 S 2 O 8 process. Chemical Engineering Journal, v. 170, n. 1, p. 29–35, 2011.

RIAD, S. et al. Rainfall-runoff model usingan artificial neural network approach. Mathematical and Computer Modelling, v. 40, n. 7-8, p. 839–846, 2004.

ROBINSON, T. et al. Remediation of dyes in textile effluent: A critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. Bioresource Technology, v. 77, n. 3, p. 247–255, 2001.

ROSA, J. M. et al. Dyeing of cotton with reactive dyestuffs: The continuous reuse of textile wastewater effluent treated by Ultraviolet / Hydrogen peroxide homogeneous photocatalysis. Journal of Cleaner Production, v. 90, p. 60–65, 2015.

SALARI, D. et al. Electrochemical treatment of dye solution containing C.I. Basic Yellow 2 by the peroxi-coagulation method and modeling of experimental results by artificial neural networks. Journal of Electroanalytical Chemistry, v. 629, n. 1-2, p. 117–125, 2009.

SÁNCHEZ-SÁNCHEZ, Á. et al. The importance of electrode characterization to assess the supercapacitor performance of ordered mesoporous carbons. Microporous and Mesoporous Materials, v. 235, p. 1–8, 2016.

SANTOS, T. É. S. et al. Development of Ti/(RuO2)0.8(MO2)0.2 (M=Ce, Sn or Ir) anodes for atrazine electro-oxidation. Influence of the synthesis method. Materials Letters, v. 146, p. 4–8, 2015.

SATO, N.; SHIMOGAKI, Y. Comparative Surface Study on Hydrogen Terminated Si

Surface Covered with Alcohols. ECS Journal of Solid State Science and Technology, v. 3, n. 3, p. N46–N51, 2014.

SCIALDONE, O.; GALIA, A.; SABATINO, S. Abatement of Acid Orange 7 in macro and micro reactors. Effect of the electrocatalytic route. Applied Catalysis B: Environmental, v. 148-149, p. 473–483, 2014.

SHARIFI, A. et al. Ionic liquid [bmim][NO3], an efficient medium for green and one-pot synthesis of benzothiazinones at room-temperature. Scientia Iranica, v. 20, n. 3, p. 555–560, 2013.

SHELDON, R. A. Engineering a more sustainable world through catalysis and green chemistry. The Royal Society, v. 1, n. February, p. 1–7, 2016.

SHIN, S.; CHOI, Y. W.; CHOI, J. Water splitting by dimensionally stable anode prepared through micro-arc oxidation. Materials Letters, v. 105, p. 117–119, 2013.

SILVA, I. N. D.; SPATTI, D. H.; FLAUZINO, R. A. Redes Neurais Artificiais para engenhaia e ciências aplicadas - Curso Básico. São Paulo: Editora Artliber, 2010.

SIRACUSANO, S. et al. Nanosized IrOx and IrRuOx electrocatalysts for the O2 evolution reaction in PEM water electrolysers. Applied Catalysis B: Environmental, v. 164, p. 488–495, 2015.

SONG, M. Y. et al. Nitrogen-doped hollow carbon spheres with highly graphitized mesoporous shell: Role of Fe for oxygen evolution reaction. Applied Catalysis B: Environmental, v. 191, p. 202–208, 2016.

SONG, S. et al. Electrochemical degradation of azo dye C.I. Reactive Red 195 by anodic oxidation on Ti/SnO2-Sb/PbO2 electrodes. Electrochimica Acta, v. 55, n. 11, p. 3606–3613, 2010.

STAUB, S. et al. Artificial Neural Network and Agility. Procedia - Social and Behavioral Sciences, v. 195, p. 1477–1485, 2015.

TOKUMURA, M. et al. Comprehensive study on effects of water matrices on removal of pharmaceuticals by three different kinds of advanced oxidation processes. Chemosphere, v. 159, p. 317–325, 2016.

TRASATTI, S. Electrocatalysis: understanding the success of DSA®. Electrochimica Acta, v. 45, n. 15-16, p. 2377–2385, 2000.

TSAO, H. J.; PATEL, M. H. Computers & Industrial Engineering A general intuitive design pattern for optimally sequencing treatment combinations in 2 k factorial experiment and a simple estimation algorithm. v. 85, p. 423–436, 2015.

UPADHYAY, K. G.; CHOUDHARY, A K.; TRIPATHI, M. M. Short-term wind speed forecasting using feed-forward back-propagation neural network. International Journal of Engineering, Science and Technology, v. 3, n. 5, p. 107–112, 2011.

VAHIDIAN, H. R.; SOLEYMANI, A. R.; PARSA, J. B. Development of a four-layered ANN for simulation of an electrochemical water treatment process. Desalination and Water Treatment, v. 56, n. 2, p. 388–398, 2015.

VAN DER ZEE, F. P.; VILLAVERDE, S. Combined anaerobic-aerobic treatment of azo dyes - A short review of bioreactor studies. Water Research, v. 39, n. 8, p. 1425–1440, 2005.

VASCONCELOS, V. M. et al. Electrochemical removal of Reactive Black 5 azo dye using non-commercial boron-doped diamond film anodes. Electrochimica Acta, v. 178, p. 484–493, 2015.

VILLALOBOS, M. C.; CID, A. A. P. AEZ; GONZÁLEZ, A. M. H. Removal of textile dyes and metallic ions using polyelectrolytes and macroelectrolytes containing sulfonic acid groups. Journal of Environmental Management, v. 177, 2016.

VIRKUTYTE, J.; ROKHINA, E.; JEGATHEESAN, V. Optimisation of electro-Fenton denitrification of a model wastewater using a response surface methodology. Bioresource Technology, v. 101, n. 5, p. 1440–1446, 2010.

WEI, D.; IVASKA, A. Applications of ionic liquids in electrochemical sensors. Analytica Chimica Acta, v. 607, n. 2, p. 126–135, 2008.

WILKE, B. M. et al. Ecotoxicological characterization of hazardous wastes. Ecotoxicology and Environmental Safety, v. 70, n. 2, p. 283–293, 2008.

YANG, J. et al. Enhancing the catalytic properties of porcine pancreatic lipase by immobilization on SBA-15 modified by functionalized ionic liquid. Biochemical Engineering Journal, v. 70, p. 46–54, 2013.

YAVUZ, Y.; SHAHBAZI, R. Anodic oxidation of Reactive Black 5 dye using boron doped diamond anodes in a bipolar trickle tower reactor. Separation and Purification Technology, v. 85, p. 130–136, 2012.

YILMAZ, A. E. et al. The investigation of parameters affecting boron removal by electrocoagulation method. Journal of Hazardous Materials, v. 125, n. 1-3, p. 160–165, 2005.

YOSHIMOTO, H. U. K. N. S. Y. Electrochemical stability of C60 thin film supported on a Au(111) electrode at a pyrrolidinium-based ionic liquid interface. Electrochimica Acta, v. 210, n. 111, p. 155–162, 2016.

ZAREI, M. et al. Photoelectro-Fenton combined with photocatalytic process for degradation of an azo dye using supported TiO2 nanoparticles and carbon nanotube cathode: Neural network modeling. Electrochimica Acta, v. 55, n. 24, p. 7259–7265, 2010.

ZENG, K.; ZHANG, D. Recent progress in alkaline water electrolysis for hydrogen production and applications. Progress in Energy and Combustion Science, v. 36, n. 3, p. 307–326, 2010.

ZERADJANIN, A. R. et al. Utilization of the catalyst layer of dimensionally stable anodes—

Interplay of morphology and active surface area. Electrochimica Acta, v. 82, p. 408–414, 2012.

ZOU, B. et al. Enhancing stabilities of lipase by enzyme aggregate coating immobilized onto ionic liquid modified mesoporous materials. Applied Surface Science, v. 311, p. 62–67, 2014.

Zuccari, m. L. Et al. Determinação da demanda química de oxigênio (DQO) em águas e efluentes por método colorimétrico alternativo1 1 2 , 3 , 4 . A. V. 20, n. Iii, p. 69–82, 2005.