

Modelagem do processo de troca iônica pela Lei da Ação das Massas e redes neurais artificiais

Modeling of ion exchange process using Mass Action Law and artificial neural networks

Rafael Luan Sehn Canevesi

Graduando em Engenharia Química, Universidade estadual do Oeste do Paraná/UNIOESTE
Rua da Faculdade, 645, Jardim La Salle, 85903-000, Toledo, PR, Brasil
rafael_canevesi@hotmail.com

Elizeu Avelino Zanella Junior

Mr. em Engenharia Química, Universidade estadual do Oeste do Paraná/UNIOESTE
Rua da Faculdade, 645, Jardim La Salle, 85903-000, Toledo, PR, Brasil
jzanella@terra.com.br

Tiago Dias Martins

Mestrando em Engenharia Química, Faculdade de Engenharia Química/UNICAMP
Av., Albert Einstein, 500, Cidade Universitária "Zeferino Vaz", 13083-852, Campinas, SP, Brasil
tiagodmeq@feq.unicamp.br

Rodrigo Augusto Barella

Graduando em Engenharia Química, Universidade estadual do Oeste do Paraná/UNIOESTE
Rua da Faculdade, 645, Jardim La Salle, 85903-000, Toledo, PR, Brasil
rodrigo.barella@hotmail.com

Marcos Flávio Pinto Moreira

Dr. em Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos/UFSCAR
Departamento de Engenharia Química da UNIOESTE
Rua da Faculdade, 645, Jardim La Salle, 85903-000, Toledo, PR, Brasil
marcosfpmoreira@yahoo.com.br

Edson Antonio da Silva

Dr. em Engenharia Química, Faculdade de Engenharia Química/UNICAMP
Departamento de Engenharia Química da UNIOESTE
Rua da Faculdade, 645, Jardim La Salle, 85903-000, Toledo, PR, Brasil
edsondeq@unioeste.br

Resumo

A Lei da Ação das Massas é geralmente empregada na modelagem dos dados experimentais de equilíbrio de processos de troca iônica. Esta metodologia é baseada na definição da constante termodinâmica de equilíbrio químico e considera as não idealidades na fase sólida e na fase aquosa. Outra alternativa para a modelagem de equilíbrio químico e de fases são as Redes Neurais Artificiais. Este trabalho compara ambas as metodologias na modelagem do equilíbrio

Abstract

The Mass Action Law is usually employed in modeling of ion exchange processes equilibrium. This methodology is based on the definition of the chemical equilibrium constant and considers the non ideality of solid and aqueous phases. Another alternative to chemical and phase equilibrium modeling is the use of Artificial Neural Networks. This work makes a comparison between both methodologies used on modeling of the equilibrium on ion exchange processes of the binary systems Pb^{2+} - Na^+ ,

da troca iônica dos sistemas binário Pb^{2+} - Na^+ , Cu^{2+} - Na^+ e Na^+ - Pb^{2+} e do sistema ternário Cu^{2+} - Na^+ - Pb^{2+} . Na concentração de 0,005 eq/L e temperatura de 303K empregando como trocador iônico a zeólita natural clinoptilolita. Os dados obtidos pela Lei da Ação das Massas nos sistemas binários foram usados como variável de entrada no treinamento da Rede Neural Artificial. As redes utilizadas possuíam três camadas (entrada, oculta e saída), como variáveis de entrada foi utilizadas a concentração e a composição dos íons em solução e como variável resposta a composição dos íons no trocador iônico. Os resultados mostraram que ambas as metodologias foram eficiente na modelagem de sistemas binários. Também foram aplicadas ambas as metodologias na predição do comportamento ternário a partir das informações dos sistemas binários. Ambas as metodologias se mostraram ineficientes na predição dos sistemas ternários. Foram realizados testes com as Redes Neurais com a inclusão de dados experimentais de sistemas ternários na etapa de treinamento. Os resultados obtidos com as redes não preditivas na descrição do equilíbrio do sistema ternário foram superiores aos obtidos com a Lei da Ação das massas e com a rede preditiva.

Palavras-chave: lei da ação das massas, rede neural artificial, troca iônica.

Cu^{2+} - Na^+ e Na^+ - Pb^{2+} , and the ternary system Cu^{2+} - Na^+ - Pb^{2+} in the conditions of concentration corresponding to 0,005 eq/L and temperature of 303K, using the natural zeolyte clinoptilolite as an ion exchanger. The obtained data by the Mass Action Law from the binary systems were used as an input signal on the Artificial Neural Network training. The used networks had three layers (input, hidden and output layer), and as input signals there were used the concentration and the composition of the ions in solution and as output variable the composition of the ions on the ion exchanger were used. Results have shown that both methodologies were efficient on the binaries systems modeling. Both methodologies were also applied on prediction of the ternary systems behavior from binary systems data. There were made tests with Artificial Neural Networks including the ternary system data on the learning step. The obtained results from non predictive networks on the ternary system equilibrium description were better than those obtained from the Mass Action Law and from predictive networks.

Key words: Mass Action Law, artificial neural network, ion exchange.

1. Introdução

O processo de troca iônica é amplamente utilizado no tratamento de efluentes industriais e de usinas nucleares (Ernest *et al.*, 1997), na purificação de fármacos, entre outras aplicações industriais. Materiais porosos (zeólitas ou resinas artificial) são empregados neste tipo de processo. Na troca iônica ocorre simultaneamente e em quantidades estequiométricas a adsorção de uma espécie iônica em solução pelo trocador iônico e liberação (dessorção) de outra espécie iônica para a solução.

Na maioria das aplicações industriais, utiliza-se um sistema de troca iônica em coluna de leito fixo, sendo a solução a ser tratada composta por vários íons distintos, os quais competem entre si pelos sítios ativos do adsorvente. Para melhor interpretação do processo de troca iônica se torna necessário predizer o comportamento das reações de troca iônica.

A seleção apropriada da isoterma de equilíbrio ou da equação cinética que caracterize a competição entre os íons é uma das etapas críticas que interferem diretamente na qualidade dos resultados da simulação e modelagem de processos de adsorção/troca iônica em colunas de leito fixo (Ernest *et al.*, 1997).

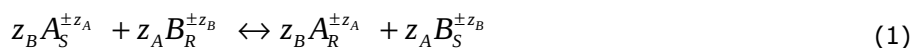
Desta forma, a modelagem matemática e termodinâmica apresenta grande importância na implantação de tais processos em unidade industriais. A partir da modelagem, podem ser escolhido o trocador iônico mais indicado ao caso, bem como otimizar as condições operacionais (temperatura e pH) e a quantidade de adsorvente a ser utilizada. Para este tipo de estudo é essencial que se disponha de dados experimentais de equilíbrio do processo a ser investigado, bem como de modelos robustos que consigam descrever e prever o comportamento destes sistemas no equilíbrio. Na modelagem matemática do equilíbrio dos processos de troca iônica as duas metodologias mais empregadas são a Lei da Ação das Massas (LAM) e as Isotermas de adsorção.

Nas isotermas de adsorção não são considerados o efeito do contra íon liberado pelo trocador iônico, como também o efeito da força iônica da solução, dessa forma a Lei da Ação das Massas é a metodologia mais indicada para tal modelagem por apresentar um maior rigor termodinâmico.

Existem estudos de equilíbrio de fases em sistemas não eletrolíticos utilizando Redes Neurais Artificiais (RNA), o que demonstra que esta metodologia pode ser uma alternativa para a modelagem de equilíbrio de troca iônica.

1.1. Lei da Ação das Massas

A reação de troca iônica pode ser generalizada de forma a ser representada pela equação (1), sendo A e B espécies iônicas, z a carga dos íons e os índices R e S representam respectivamente a fase sólida e a fase aquosa.



Baseando-se na consideração de que o processo de troca iônica consiste em um processo reversível, e regido por um equilíbrio químico. Dessa forma a constante termodinâmica de equilíbrio é representada pela seguinte equação (Mehablia *et al.*, 1994):

$$K_B^A = \left(\frac{y_A \gamma_{R_A}}{m_A \gamma_{S_A}} \right)^{z_B} \left(\frac{m_B \gamma_{S_B}}{y_B \gamma_{R_B}} \right)^{z_A} \quad (2)$$

Para o cálculo da referida constante de equilíbrio, faz-se necessário o conhecimento da composição e do coeficiente de atividade das espécies iônicas em ambas as fases (líquida e sólida). Na literatura existem vários modelos (Debye, Bromley, Pitzer, Chen, etc) para o cálculo do coeficiente de atividade para íons em solução (fase aquosa). Uma revisão detalhada dos modelos empregados para o cálculo do coeficiente de atividade em sistemas iônicos é dada por Zemaitis *et al.* (1986). Entretanto, para a fase sólida (trocador

iônico) não existem modelos para o cálculo do coeficiente de atividade. A alternativa utilizada por vários autores (Smith e Woodburn, 1978; Allen e Addison, 1990, Vo e Shallcross, 2003) é empregar os modelos desenvolvidos para a fase líquida para o cálculo na fase sólida. Esta abordagem tem como inconveniente a necessidade de ajustar os parâmetros do modelo para o cálculo do coeficiente de atividade a partir dos dados experimentais de equilíbrio.

1.2. Rede Neural Artificial

As Redes Neurais Artificiais tem demonstrado uma técnica eficiente na modelagem termodinâmica de equilíbrio de fases (Sharma *et al.*, 1999; Urata *et al.*, 2002; Nguyen *et al.*, 2007), o método também foi utilizados com sucesso por alguns autores na modelagem de biossorção, adsorção e troca-iônica (Jha e Madras, 2005; Schmitz *et al.*, 2006; Fagundes-Klen *et al.*, 2007; Prakash *et al.*, 2008).

Baseadas no funcionamento do sistema neural de organismos inteligentes, a Rede Neural Artificial consiste em um modelo matemático capaz de identificar padrões lógicos matemáticos, ou seja, de certa forma aprendendo com a experiência. Ela é composta por neurônios, os quais são distribuídos em camadas, as quais podem ser classificadas em camadas de entrada, camadas intermediárias e camada de saída (Klassen *et al.*, 2009).

Cada neurônio é baseado em uma estrutura lógico-matemática, onde estímulos são transmitidos pelas sinapses e processado pela função soma, sendo o limiar de disparo representado pela função de transferência, a qual pode ser matematicamente representada pela Equação (3).

$$Y_k = f \left(\sum_{j=1}^N (w_{k,j} x_j) + b_k \right) \quad (3)$$

Em que w_{kj} é o peso sináptico, x_j é o estímulo de entrada, b_k é o bias, f representa a função de transferência e Y é a saída do neurônio. Os subscritos k e j representam o número da camada e do estímulo, respectivamente.

A utilização das Redes Neurais pode ser dividida em três etapas, sendo elas, o treinamento, a validação e a generalização. Para o seu treinamento, ou seja, a otimização dos pesos sinápticos, utiliza-se de conjuntos de dados experimentais para que ela consiga identificar padrões entre tais dados. Para esse treinamento se utiliza de um algoritmo de treinamento, que envolve um algoritmo de otimização para a obtenção dos pesos sinápticos (Schmitz *et al.*, 2006).

A eficiência da modelagem com RNAs depende de vários fatores em conjunto, tais como número de neurônios, número de camadas e da função de transferência utilizadas. Todavia, deve se levar em conta que a utilização de redes com muitos neurônios e muitas camadas, torna as repostas precisas, porém pode provocar problemas na generalização do modelo (Klassen *et al.*, 2009).

Dentro deste contexto, este trabalho tem como principal objetivo avaliar as duas metodologias LAM e RNAs para descrever o comportamento do equilíbrio de troca iônica dos sistemas binários Pb^{2+} - Na^+ , Cu^{2+} - Na^+ e Na^+ - Pb^{2+} e tentar prever o comportamento do sistema ternário Cu^{2+} - Na^+ - Pb^{2+} .

2. Materiais e Métodos

Para avaliar as duas metodologias foram utilizados os dados experimentais obtidos por Fernandez (2004) que investigou o processo de troca iônica dos sistemas binário Pb^{2+} - Na^+ , Cu^{2+} - Na^+ e Na^+ - Pb^{2+} e do sistema ternário Cu^{2+} - Na^+ - Pb^{2+} . Os dados foram obtidos na temperatura de 303K, concentração de 0,005 eq/L, com o anion comum NO_3^- e utilizando como trocador iônico a zeólita natural clinoptilolita.

A modelagem foi dividida em duas partes, aplicação da Lei da Ação das Massas e da Rede Neural Artificial na modelagem dos dados de equilíbrio binário e predição do comportamento de equilíbrio do sistema ternário, sendo elas feitas através dos dois métodos.

2.1. Modelagem pela Lei da Ação das Massas

Primeiramente efetuou-se a modelagem dos dados de equilíbrio dos sistemas binários por meio da Lei da Ação das Massas, representada pela Equação (2). Nesta abordagem é necessário calcular os coeficientes de atividade dos íons em solução e no trocador iônico. Para o cálculo do coeficiente de atividade dos íons em solução utilizou-se o modelo de Bromley (Bromley, 1973) representado pela seguinte equação:

$$\log \gamma_i = -\frac{Az_i^2 \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} + F_i \quad (4)$$

Em que A é a constante de Debye-Huckel, I o comprimento Iônico definido pela equação (5) e F_i e a soma dos parâmetros das interações, definido matematicamente pela equação (6).

$$I = \sum_i^n m_i z_i^2 \quad (5)$$

$$F_i = \sum_i^{na} \left(\frac{(0.06 + 0.6B|z_j z_i|)}{\left(1 + \frac{1.5}{|z_j z_i|} I\right)^2} + B \left(\frac{z_j + z_i}{2}\right)^2 m_j \right) \quad (6)$$

Em que n_a é o número de anions, m_j é a molalidade da espécie j em solução, n é o numero de espécies iônicas em solução e B é o parâmetro de Bromley, formado a partir do cátion j e do anion. Os valores do parâmetro de Bromley são apresentados na tabela 1

Tabela 1: Parâmetros do modelo de Bromley (Bronley, 1973).

Composto	$B (kg \cdot mol^{-1})$
$Cu(NO_3)_2$	0.0797
$NaNO_3$	-0.0128
$Pb(NO_3)_2$	-0606

Não existe um modelo desenvolvido para o cálculo do coeficiente de atividade de íons na resina, diversos autores (Smith e Woodburn, 1978; El Prince e Babcock, 1975; Fernández, 2004; Allen *et al.*, 1989; Allen e Addison, 1990; Vo e Shallcross, 2003; Mehablia *et al.*, 1994; Shallcross *et al.*, 1988) utilizaram com sucesso o modelo de Wilson para o calculo do coeficiente de atividade na fase sólida. O modelo de Wilson será utilizado para o cálculo da atividade na fase sólida, representado pela seguinte equação:

$$\ln \gamma_i = 1 - \sum_{j=1}^n y_j \Lambda_{ij} - \sum_{j=1}^n \left[y_j \Lambda_{ji} / \sum_{k=1}^n y_k \Lambda_{jk} \right] \quad (7)$$

Em que n é o e o numero de íons presente na fase sólida e Λ_{ij} são os parâmetros de Wilson.

O uso do modelo de Wilson tem como vantagem o fato de tornar possível o cálculo do coeficiente de atividade de sistemas ternários conhecendo apenas os parâmetros dos pares binários de Wilson das espécies iônicas presentes, e as constantes termodinâmicas de equilíbrio das trocas iônicas binárias e os parâmetros necessários para o cálculo do coeficiente de atividade.

Para a utilização da Lei da Ação das Massas é necessário a obtenção dos parâmetros de interação Λ_{ij} sendo que quando $i=j$ tem se que $\Lambda_{ij} = 1$. Os parâmetros de interação cruzados do modelo de Wilson não podem ser estimados a priori e foram obtidos a partir dos dados experimentais e equilíbrio, bem como a constante de equilíbrio K_A^B . Na estimativa destes três parâmetros (Λ_{AB} , Λ_{BA} , K_A^B) foi empregado o método numérico Downhill Simplex (Nelder e Mead, 1965), minimizando o erro quadrático representado pela equação (8).

$$F = \sum_{n=1}^{n_{comp}} \sum_{p=1}^{n_{exp}} \left[(X_R^n)^{EXP}_p - (X_R^n)^{MOD}_p \right]^2 \quad (8)$$

Em que $(X_R^n)^{EXP}$ é a fração na fase sólida obtida experimentalmente e $(X_R^n)^{MOD}$ é a fração na fase sólida calculada pelo modelo.

Desde que sejam conhecidos os valores dos parâmetros de interação do modelo de Wilson bem como as constantes de equilíbrio para cada par binário pode se prever o comportamento do sistema ternário (Ioannidis *et al.*, 2000; Allen e Addison, 1990; Vo e Shallcross, 2003; Boyer *et al.*, 1999).

A partir da definição da constante termodinâmica de equilíbrio para as reações de troca iônica entre as espécies A e B e A e C, obtém as equações (9) e (10) respectivamente.

$$\left(\frac{x_A \gamma_{R_A}}{m_A \gamma_{S_A}} \right)^{z_B} \left(\frac{m_B \gamma_{S_B}}{x_B \gamma_{R_B}} \right)^{z_A} - K_B^A = 0 \quad (9)$$

$$\left(\frac{x_A \gamma_{R_A}}{m_A \gamma_{S_A}} \right)^{z_C} \left(\frac{m_C \gamma_{S_C}}{x_C \gamma_{R_C}} \right)^{z_A} - K_C^A = 0 \quad (10)$$

Outra consideração que pode ser feita em sistemas multicomponente baseia-se no fato de que a soma das frações de entradas e a soma das frações de saída é igual à unidade, o que é representado pela equação (11).

$$x_A + x_B + x_C = 1 \quad (11)$$

O Sistema de equações (9)-(11) foi utilizado para prever o comportamento dos dados de equilíbrio ternários a partir da Lei da Ação das Massas.

2.2. Modelagem pelas Redes Neurais Artificiais

Utilizou-se as Redes neurais Artificiais para a modelagem do equilíbrio dos sistemas binário $\text{Pb}^{2+}\text{-Na}^+$, $\text{Cu}^{2+}\text{-Na}^+$ e $\text{Na}^+\text{-Pb}^{2+}$, e ternário $\text{Cu}^{2+}\text{-Na}^+\text{-Pb}^{2+}$. As Redes Neurais Artificiais utilizadas tinham como função de ativação a função logística e possuíam apenas uma camada oculta de neurônios.

Para os três sistemas binários e para o sistema ternário, variou-se o número de neurônios da camada de entrada e da camada intermediária (camada oculta) entre 4 e 14 neurônios, com o objetivo de minimizar a função objetivo. Para a otimização dos pesos sinápticos utilizou-se os algoritmos Powell (Powell, 1974) e Downhill Simplex (Nelder e Mead, 1965) de forma conjunta.

Os dados de equilíbrio binário utilizados no treinamento da rede foram gerados pela aplicação da Lei da Ação das Massas. As variáveis de entradas consistiam na concentração total da solução e as composições dos íons em solução e as variáveis de saída consistiam na composição dos íons no trocador iônico.

Na modelagem do equilíbrio dos sistemas binários pelas redes neurais Artificiais foram empregados 100 dados para cada par binário. Enquanto que no treinamento da Rede Neural preditiva utilizada na descrição do equilíbrio de sistema ternário foi treinada a partir de 300 dados de equilíbrio binários dos sistemas $Pb^{2+}-Na^+$, $Cu^{2+}-Na^+$ e Na^+-Pb^{2+} , sendo 100 de cada sistema binário, gerados a partir do emprego da Lei da Ação das Massas. Várias estruturas de redes com três camadas (entrada, oculta, saída) foram utilizadas de modo análogo ao empregado nos sistemas binários.

Também foram realizados testes com as redes neurais com um conjunto maior de dados de treinamento. Foram adicionados dados experimentais do sistema ternário ao conjunto de dados binários. A performance da rede foi avaliada a partir dos dados de equilíbrio ternário.

3. Resultados e Discussão

A Lei da Ação das Massas foi aplicada para descrever o equilíbrio da troca iônica dos sistemas binários $Pb^{2+}-Na^+$, $Cu^{2+}-Na^+$ e Na^+-Pb^{2+} . Os parâmetros de interação de Wilson e a constante termodinâmica de equilíbrio foram ajustados a partir dos dados experimentais obtidos por Fernandez (2004). Os valores destes parâmetros são apresentados na Tabela 2, juntamente com os valores obtidos originalmente por Fernández (2004).

Tabela 2: Parametros de Wilson Obtidos Neste Trabalho e por Fernández (2004).

Sistema	K_{eq}	Parâmetros da equação de Wilson	
		Λ_{12}	Λ_{21}
Smith e WoodBrun			
$Pb^{2+}-Na^+$	0,537	3,875	2,0676
$Cu^{2+}-Na^+$	0,115	1,1288	7,5676
$Cu^{2+}-Pb^{2+}$	4,38	1,5572	15,378
Neste Trabalho			
$Pb^{2+}-Na^+$	0,908	8,6242	0,7253
$Cu^{2+}-Na^+$	8,911	1,3428	10,714
$Cu^{2+}-Pb^{2+}$	12,20	1,4029	19,818

Observa-se na tabela 2, que houve diferenças significativas entre os valores dos parâmetros estimados (Λ_{12} , Λ_{21} , K_A) obtidos originalmente por Fernández (2004) e por este trabalho. Tal desvio é explicado pelo uso de diferentes funções objetivo, sendo que Fernández (2004) utilizou como função objetiva o somatório do erro relativo, definido pela equação 12.

$$F = \sum_{i=1}^{ne} \left[\left(\frac{Y_i^{EXP} - Y_i^{MOD}}{Y_i^{EXP}} \right)^2 \right] \quad (12)$$

Na Tabela 3 são apresentados os resultados da análise estatística da aplicação da Lei da Ação das Massas. Verifica-se que esta modelagem foi eficiente na descrição dos sistemas binários de equilíbrio, pois o erro médio absoluto calculado pela Eq(13) foi baixo (<1%).

$$F = \frac{100}{n} \sum_{i=1}^n \left(\frac{|X_j^{EXP} - X_j^{MOD}|}{X_j^{EXP}} \right) \quad (13)$$

Tabela 3: Indicadores de Eficiência Da Lei da Ação das Massas na Modelagem.

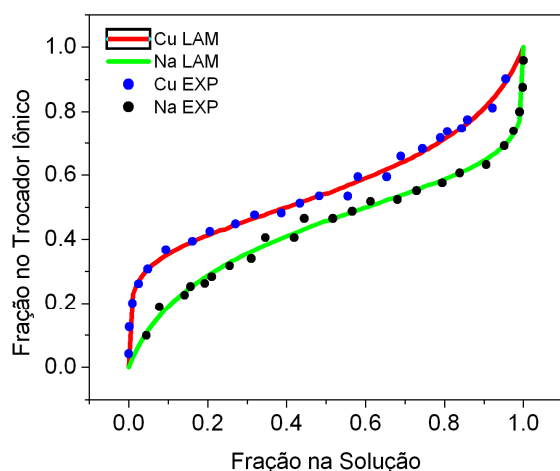
Sistema	ADD(%)	Função Objetivo
Pb ²⁺ -Na ⁺	0,0009	0,1621
Cu ²⁺ -Na ⁺	0,0005	0,0116
Cu ²⁺ -Pb ²⁺	0,0008	0,1430

Os resultados obtidos com a aplicação da Lei da Ação das Massas e os dados experimentais de equilíbrio dos sistemas binários, são apresentados nas Figuras 1, 2 e 3 para os sistemas Cu-Na, Cu-Pb e Pb-Na, respectivamente. As Redes Neurais Artificiais testadas na modelagem do equilíbrio binário possuíam uma camada oculta e possuíam de 4 a 14 neurônios nas camadas de entrada e intermediária, para o treinamento utilizou-se 100 dados gerados pela Lei da Ação das Massas.

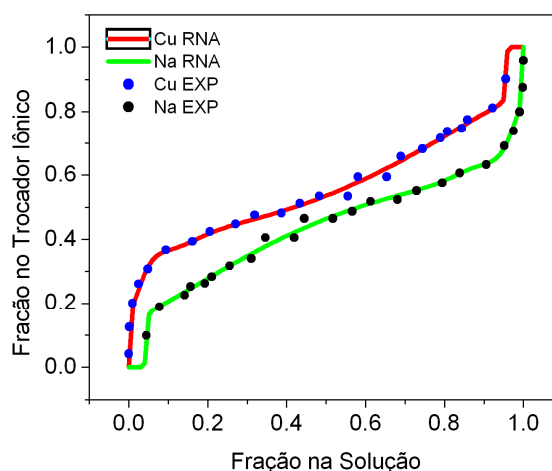
Na Tabela 4 apresenta-se à análise estatística da rede e a estrutura da rede que apresentou melhor desempenho no treinamento. Verifica-se que esta metodologia foi eficiente na modelagem dos dados de equilíbrio binário, visto que o valor das funções objetivo e do ADD foram baixos. A partir de uma comparação entre as duas metodologias, confirma-se que ambas foram eficientes na modelagem dos dados de equilíbrio dos sistemas binários investigados.

Tabela 4: Indicadores de Eficiência Da Rede Neural Artificial na Modelagem.

Sistema	Estrutura	ADD(%)	Função Objetivo
Pb ²⁺ -Na ⁺	4-12-2	12,950	0,04700
Cu ²⁺ -Na ⁺	6-8-2	0,0008	0,0550
Cu ²⁺ -Pb ²⁺	10-12-2	0,0700	0,00001

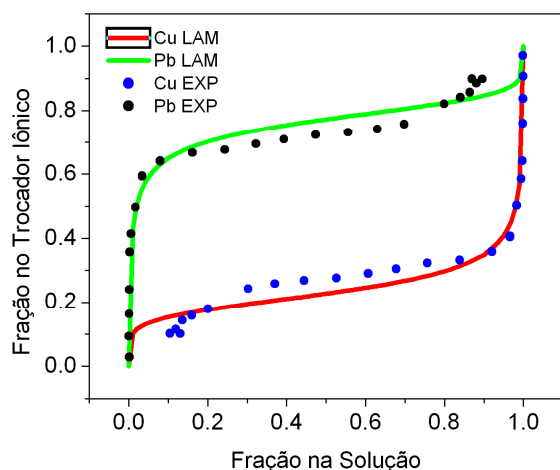


(a)

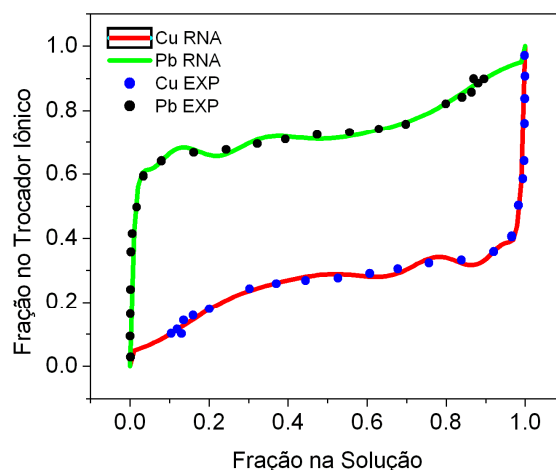


(b)

Figura 1: Curvas de Equilíbrio geradas para o Sistema Binário Cu²⁺-Na⁺, (a) Lei da Ação das Massas, (b) Rede Neural Artificial.

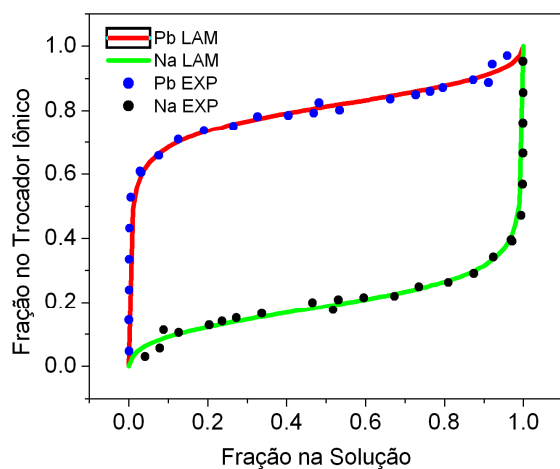


(a)

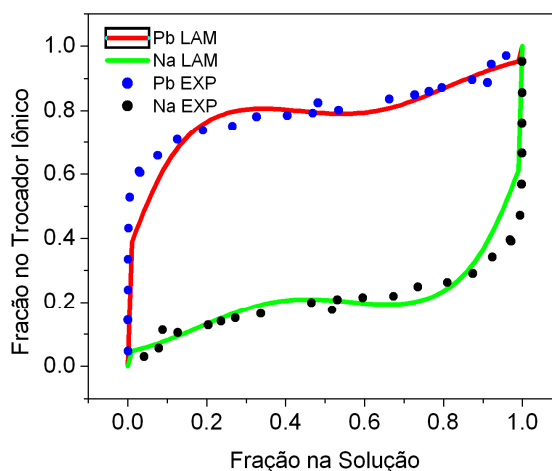


(b)

Figura 2: Curvas de Equilíbrio geradas para o Sistema Binário Cu^{2+} - Pb^{2+} , (a) Lei da Ação das Massas, (b) Rede Neural Artificial.



(a)



(b)

Figura 3: Curvas de Equilíbrio geradas para o Sistema Binário Pb^{2+} - Na^+ , (a) Lei da Ação das Massas, (b) Rede Neural Artificial.

Apesar de a rede apresentar um maior número de parâmetros a serem estimados esta metodologia permite obter diretamente o valor da fração dos íons na resina sem a necessidade de resolver uma equação não linear.

Para a modelagem e predição do equilíbrio ternário utilizou as duas metodologias, Lei Da Ação das Massas e Rede Neural Artificial treinada somente com dados binários e equilíbrio dos componentes que compõem o sistema ternário. Na Lei da Ação das Massas, foram utilizados os parâmetros apresentados na

tabela 2 das constantes de equilíbrio e dos parâmetros de Wilson. Os resultados obtidos no treinamento da Rede Neural Artificial preditiva para diferentes estruturas são apresentados na tabela 5.

Tabela 5: Resultados Obtidos no Treinamento da Rede Neural Artificial.

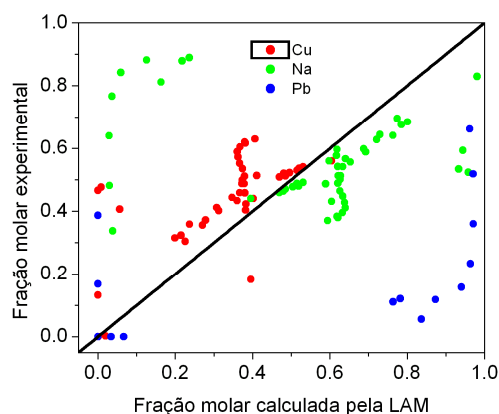
Estrutura	FOBJ (10³)	Estrutura	FOBJ (10³)
4-8-3	8,20	7-11-3	6,110
4-10-3	11,80	7-13-3	333,00
4-12-3	10,60	7-15-3	1140,0
6-8-3	4,130	9-11-3	14,300
6-10-3	0,459	9-13-3	12,300
6-12-3	3,100	9-15-3	5,0700
8-10-3	2,860	11-15-3	11,500
8-12-3	6,920	7-10-3	27,00
10-12-3	1,140	7-12-3	16,50
11-13-3	1,060	9-10-3	22,50
7-8-3	3,680	9-12-3	12,90
7-9-3	6,860	11-12-3	8,410

A rede com estrutura 6-10-3 foi a que apresentou o melhor resultado na etapa de treinamento, pois apresentou o menor valor da função objetivo. Esta rede foi utilizada para prever o comportamento do sistema ternário.

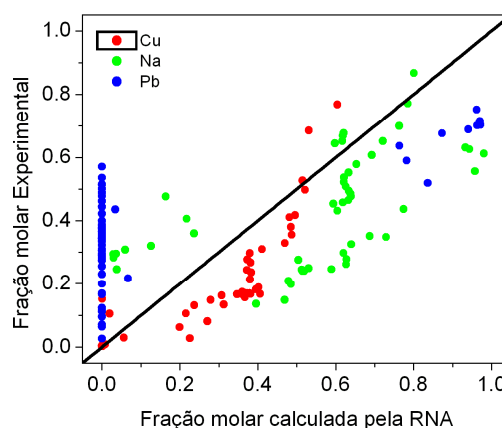
Os resultados obtidos para a modelagem ternária, tanto para a metodologia da Lei da Ação das Massas quanto para as Redes Neurais Artificiais são apresentadas na Figura 4 (a) e (b) respectivamente. Os resultados desta figura mostram que ambas as metodologias se mostraram ineficientes. Isso também pode ser comparado a partir dos elevados valores de erro médio absoluto, cujos valores são apresentados na Tabela 6.

Vários autores (Valverde *et al.*, 2001; De Lucas *et al.*, 2001, 2002; Carmona *et al.*, 2008) tem utilizado com sucesso a Lei da Ação das massas tem se mostrado eficiente para prever o comportamento de equilíbrio em sistemas de troca iônica a partir de informações de dados binários de equilíbrio. Apesar da Lei da Ação das massas tratar de uma metodologia rigorosa no tratamento dos dados de equilíbrio de sistemas de troca iônica, esta abordagem não leva em conta alguns efeitos que podem estar ocorrendo no sistema investigado e que acarretou nos elevados desvios na predição do sistema ternário. Dentre estes efeitos, destacam-se a especiação dos íons em solução, a existência de diferentes sítios de troca iônica e também que somente a troca iônica é o mecanismo de remoção dos metais em solução, isto é, não ocorre adsorção.

Alguns pesquisadores (Nguyen *et al.*, 2007; Cristea e Bâtiu, 2005) aplicaram as redes neurais artificiais com sucesso para prever comportamento de sistemas ternários de equilíbrio Líquido-vapor, entretanto, nos sistemas iônicos as interações devido às forças Coulômbicas são mais acentuadas do que nos sistemas não eletrolíticos o que dificulta a predição deste tipo de sistema.



(a)



(b)

Figura 4: Resultado da Predição do Equilíbrio Ternário. (a) LAM; (b) RNA.

Foram realizados novos testes com as Redes Neurais Artificiais com o intuito de melhorar os resultados na descrição do comportamento de equilíbrio do sistema ternário. Desta forma foram acrescentados dados experimentais de equilíbrio do sistema ternário ao conjunto de dados utilizados previamente no treinamento da rede preditiva que foi treinada somente utilizando informações do sistema binário. A rede foi treinada com um conjunto de 351 dados, sendo 300 dados binários de equilíbrio e 51 dados experimentais de equilíbrio.

Com o acréscimo de dados de equilíbrio ternário no treinamento das Redes Neurais Artificiais, obteve-se uma significativa melhora, o que fica evidente na Figura 5 e nos valores do erro médio absoluto (ADD) apresentados na Tabela 6.

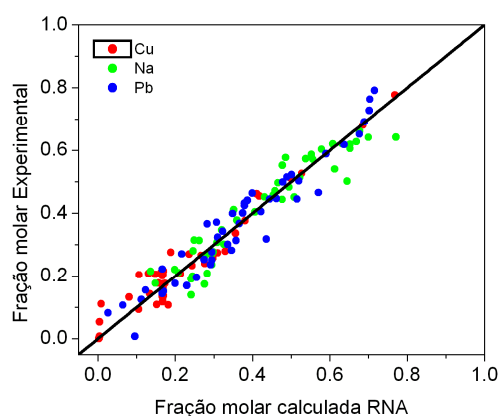


Figura 5: Resultado da RNA não Preditiva no equilíbrio Ternário.

Tabela 6: Erro Médio Absoluto Percentual.

Íon	Lei da Ação das Massas	RNA Somente com dados Binários	RNA com a adição de dados Ternários
Cu	213.91	94.62	71.99
Na	56.35	63.58	11.71
Pb	91.48	84.18	19.21

4. Conclusão

Neste trabalho comparou-se a eficiência de duas metodologias (Redes Neurais Artificiais e Lei da Ação das Massas) para descrever o equilíbrio de troca iônica dos sistemas binário Pb^{2+} - Na^{+} , Cu^{2+} - Na^{+} e Na^{+} - Pb^{2+} e também na predição do sistema ternário Cu^{2+} - Na^{+} - Pb^{2+} .

Na modelagem dos dados de equilíbrio de troca iônica dos sistemas binários ambas as metodologias mostraram-se eficientes, o que ser comprovado pelos baixos valores do erro médio absoluto que foi de 0,0007 com a aplicação da Lei da Ação das Massas e de 4,340 com as Redes Neurais Artificiais. Na predição do comportamento do equilíbrio da troca iônica do sistema ternário a partir das informações dos sistemas equilíbrio binários também foram empregadas as duas metodologias que se mostraram ineficientes, o que pode ser comprado pelos elevados valores de desvio absoluto.

Os resultados obtidos na descrição do equilíbrio de troca iônica ternário com as redes neurais artificiais não preditivas que foram treinadas com informações dos sistemas binários e com os dados experimentais de equilíbrio ternário foram superiores aos obtidos com as redes neurais preditivas e com a aplicação da Lei da Ação das massas. Apesar do elevado número de parâmetros que devem ser estimados pela aplicação das Redes Neurais Artificiais esta metodologia permite que seja determinada as frações na resina no equilíbrio de forma explícita, enquanto que a metodologia da Lei da Ação das Massas exige a resolução de um sistema de equações não lineares.

Referências

- ALLEN, R. M.; ADDISON, P. A. 1990. Ion exchange equilibria for ternary systems from binary exchange data. *The Chemical Engineering Journal*, **44**:113-118.
- ALLEN, R.M.; ADDISON, P.A.; DECHAPUNYA, A.H. 1989. The characterization of binary and ternary ion exchange equilibria. *The Chemical Engineering Journal*, **40**(3):151-158.
- BOYER, W.D.A.; BAIRD, M.H.I.; NIRDOSH, I. 1999. Ion exchange equilibria in binary and ternary systems. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, **77**(1):92-98.
- BROMLEY, L.A. 1973. Thermodynamic properties of strong electrolytes in aqueous solution. *AIChE Journal*, **19**(2):313-320.

- CARMONA, M.; WARCHOL, J.; DE LUCAS, A.; RODRIGUEZ, J.F. 2008. Ion-exchange equilibria of Pb^{2+} , Ni^{2+} , and Cr^{3+} ions for H^+ on Amberlite IR-120 resin. *Journal of Chemical and Engineering Data*, **53**:1325-1331.
- CRISTEA, V.M.; BATIU, I. 2005. Vapor-liquid equilibrium predictions using neural networks in ternary system (+)-fenchone+methyl chavicol+trans anethole. *Revue Roumaine de Chimie*, **50**:1009-1012.
- DE LUCAS, A.; VALVERDE, J.L.; ROMERO, M.C.; GÓMEZ, J.; RODRÍGUEZ, J.F. 2001. Ion exchange equilibria in nonaqueous and mixed solvents on the cationic exchanger amberlite IR-120. *Journal of Chemical and Engineering Data*, **46**:73-78.
- DE LUCAS, A.; VALVERDE, J.L.; ROMERO, M.C.; GÓMEZ, J.; RODRÍGUEZ, J.F. 2002. The ion exchange equilibria of Na^+/K^+ in nonaqueous and mixed solvents on a strong acid cation exchanger. *Chemical Engineering Science*, **57**:1943-1954.
- EL PRINCE, A.M.; BABCOCK, K.L. 1975. Thermodynamics of ion-exchange equilibria in mixed solvents. *Journal of Physical Chemistry*, **79**:1550-1554.
- ERNEST, M.V.; WHITLEY, R.D.; MA, Z.; WANG, N.H.L. 1997. Effects of Mass Action Equilibria on Fixed-Bed Multicomponent Ion-Exchange Dynamics. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, **36**:212-226.
- FAGUNDES-KLEN, M.R.; FERRI, P.; MARTINS, T.D.; TAVARES, C.R.G.; SILVA, E. A. 2007. Equilibrium study of the binary mixture of cadmium–zinc ions biosorption by the *Sargassum filipendula* species using adsorption isotherms models and neural network. *Biochemical Engineering Journal*, **34**:136-146.
- FERNÁNDEZ, J.C.T. 2004. *Seletividade da clinoptilolita natural por metais tóxicos em sistemas aquosos*. São Carlos, SP. Tese de Doutorado. Universidade Federal de São Carlos – UFSCAR, 152 p.
- IOANNIDIS, S.; ANDERKO, A.; SANDERS, S.J. 2000. Internally Consistent Representation of Binary Ion Exchange Equilibria. *Chemical Engineering Science*, **55**:2687-2698.
- JHA, S.K.; MADRAS, G. 2005. Neural Network Modeling of Adsorption Equilibria of Mixtures in Supercritical Fluids. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **44**(17):7038-7041.
- KLASSEN, T.; MARTINS, T.D.; CARDOZO-FILHO, L.; SILVA, E.A. 2009. Modelagem do sistema de resfriamento por imersão de carcaças de frangos utilizando redes neurais artificiais. *Acta Scientiarum Technology*, **31**(2):201-205.
- MEHABLIA, M.A.; SHALLCROSS, D.C.; STEVENS, G.W. 1994. Prediction of multicomponent ion exchange equilibria. *Chemical Engineering Science*, **49**(14):2277-2286.
- NELDER, J.A.; MEAD, R. 1965. A Simplex Method for Function Minimization. *The Computer Journal*, **7**(4):308-313.
- NGUYEN, V.D.; TAN, R.R.; BRONDIAL, Y.; FUCHINO, T. 2007. Prediction of vapor–liquid equilibrium data for ternary systems using artificial neural networks. *Fluid Phase Equilibria*, **254**:188-197.
- POWELL, M.J.D. 1974. Piecewise quadratic surface fitting for contour plotting. In: D.J. EVANS (ed.), *Software for Numerical Mathematics*. Londres, Academic Press, p. 253-272.
- PRAKASH, N.; MANIKANDAN, S.A.; GOVINDARAJAN, L.; VIJAYAGOPAL, V. 2008. Prediction of biosorption efficiency for the removal of copper(II) using artificial neural networks. *Journal of Hazardous Materials*, **152**(3):1268-1275.

- SCHMITZ, J.E.; ZEMP, R.J.; MENDES, M.J. 2006. Artificial neural networks for the solution of the phase stability problem. *Fluid Phase Equilibria*, **245**(1):83-87.
- SHALLCROSS, D.C.; HERRMANN, C.C.; MCCOY, B.J. 1988. An improved model for the prediction of multicomponent ion exchange equilibria. *Chemical Engineering Science*, **43**(2):279-288.
- SHARMA, R.; SINGHAL, D.; GHOSH, R.; DWIVEDI, A. 1999. Potential applications of artificial neural networks to thermodynamics: vapor-liquid equilibrium predictions. *Computer and Chemical Engineering*, **23**:385-390.
- SMITH, R.P.; WOODBURN, E.T. 1978. Prediction of multicomponent ion exchange equilibria for the ternary system SO_4^{2-} - NO_3^- - Cl^- from data of binary systems. *AIChE Journal*, **24**(4):577-587.
- URATA, S.; TAKADA, A.; MURATA, J.; SEKIYA, A. 2002. Prediction of vapor-liquid equilibrium for binary systems containing HFEs by using artificial neural network. *Fluid Phase Equilibria*, **199**:63-78.
- VALVERDE, J.L.; DE LUCAS, A.; GONZÁLEZ, M.; RODRÍGUEZ, J.F. 2001. Ion-exchange equilibria of Cu^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , and Na^+ ions on the cationic exchanger Amberlite IR-120. *Journal of Chemical and Engineering Data*, **46**:1404-1409.
- VO, B.S.; SHALLCROSS, D. C. 2003. Multi-Component Ion Exchange Equilibria Prediction. *Trans IChemE*, **81**:1311-1322.
- ZEMAITIS, J.F.; CLAR, D.M.; RAFAL, M.; SCRIVNER, N.C. 1986. *Handbook of Aqueous Electrolyte Thermodynamics*. New York, American Institute of Chemical Engineers, 841 p.

Submissão: 23/09/2009

Aceite: 30/11/2009