

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DO OESTE DO PARANÁ - UNIOESTE**  
**CENTRO DE ENGENHARIAS E CIÊNCIAS EXATAS**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO “STRICTO SENSU” EM**  
**ENGENHARIA QUÍMICA – NÍVEL DE MESTRADO**

ESTUDO DE EQUILÍBRIO DE TROCA IÔNICA DE SISTEMAS BINÁRIOS E  
TERNÁRIOS POR MEIO DE REDES NEURAIS

**ELISEU AVELINO ZANELLA JUNIOR**

**TOLEDO – PR**

**2009**

**ELISEU AVELINO ZANELLA JUNIOR**

**ESTUDO DE EQUILÍBRIO DE TROCA IÔNICA DE SISTEMAS BINÁRIOS E  
TERNÁRIOS POR MEIO DE REDES NEURAIS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química em cumprimento parcial aos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química, área de **Desenvolvimentos de Processos**.

Orientador: Prof. Dr. Edson Antonio da Silva  
Co-orientador: Prof. Dr. Marcos Flavio Pinto Moreira

**TOLEDO - PR**

**2009**

Catálogo na Publicação elaborada pela Biblioteca Universitária  
UNIOESTE/Campus de Toledo.  
Bibliotecária: Marilene de Fátima Donadel - CRB – 9/924

**Zanella Júnior, Eliseu Avelino**

Z28m            Modelagem dos dados binários e ternários de troca iônica pela  
lei da ação das massas e por redes neurais artificiais / Eliseu Avelino Zanella  
Júnior. -- Toledo, PR : [s. n.], 2009.

100 f.

Orientador: Dr. Edson Antônio da Silva

Co-orientador: Dr. Marcos Flávio Pinto Moreira

Dissertação (Mestre em Engenharia Química) - Universidade Estadual

do Oeste do Paraná. Campus de Toledo. Centro de Engenharias e

Ciências Exatas.

1. Redes neurais (Computação) 2. Modelagem de dados de equilíbrio de troca iônica 3. Inteligência artificial 4.  
Processos de separação I. Silva, Edson Antônio da, Or. II. Moreira, Marcos Flávio Pinto III. T

CDD 20. ed. 660.2815

660.2842

## **AGRADECIMENTOS**

A Deus, pela saúde, esperança e coragem para enfrentar os obstáculos e seguir em frente nos momentos mais difíceis.

Em especial a minha esposa Rute Maciel Zanella e meu Filho Allan Maciel Zanella, pelo apoio, compreensão e força nesta longa caminhada.

Ao Professor Dr. Edson Antonio da Silva, pela orientação, paciência e grande dedicação em todo o trabalho e, principalmente, pelo conhecimento transmitido a mim.

Aos colegas de pesquisa da graduação em Engenharia Química da UNIOESTE – Toledo, Rafael L.S.Canavesi Tiago D. Martins, Rodrigo A. Barella, pela grande ajuda na realização deste trabalho.

Aos servidores da UNIOESTE – Toledo, pela indispensável colaboração.

# SUMÁRIO

<b>LISTA DE FIGURAS .....</b>	<b>v</b>
<b>LISTA DE TABELAS .....</b>	<b>vi</b>
<b>NOMENCLATURA .....</b>	<b>vii</b>
<b>RESUMO .....</b>	<b>viii</b>
<b>ABSTRACT .....</b>	<b>ix</b>
<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1</b>
<b>2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>3</b>
2.1. Redes Neurais Artificiais .....	3
2.2. Método .....	9
2.2.1. O Método Simplex Básico .....	9
2.2.2. O Método Simplex Modificado .....	10
2.2.3. O Método Simplex Super Modificado .....	11
2.3. O Método de Powell .....	11
2.4. Troca Iônica .....	14
2.4.1. Lei da Ação das Massas .....	15
2.4.2. Trocadores Iônicos .....	16
2.4.3. Análise termodinâmica do processo de troca iônica utilizando a LAM .....	16
2.4.4. Cálculo do coeficiente de atividade na solução aquosa .....	18
2.4.5. Cálculo do coeficiente de atividade na fase sólida .....	20
<b>3. MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>21</b>
3.1. Modelagem dos dados binários .....	21
3.1.1. Modelagem dos dados de equilíbrio Binário pela LAM .....	21
3.1.2. Modelagem dos dados de equilíbrio Binário pela RNA .....	22
3.2. Modelagem dos dados de equilíbrio Ternário pela LAM .....	23
3.3. Modelagem dos dados de equilíbrio Ternário para RNA .....	25
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>28</b>
4.1. Sistemas Investigados .....	28
4.1.1. Sistemas binários pela LAM e RNAs .....	28
4.1.2. Sistema de predição da LAM para o sistema ternário .....	33
4.1.3. Predição do sistema ternário pela RNA a partir dos dados binários de equilíbrio .....	35
4.1.3.1. Treinamento da Rede Neural Artificial .....	35
4.1.3.2. Validação Rede Neural Artificial .....	38

4.1.4. Treinamento do Sistema Ternário pela RNA a partir dos dados experimentais de equilíbrio .....	39
4.1.4.1. Treinamento da RNA com a inclusão de um dado experimental de equilíbrio ternário .....	40
4.1.4.2. Treinamento do sistema ternário pela RNA a partir do terceiro dado experimental de equilíbrio .....	41
4.1.4.3. Treinamento do sistema ternário pela RNA a partir do décimo segundo dado experimental de equilíbrio .....	43
4.1.4.4. Treinamento do sistema ternário pela RNA com a inclusão de dados experimentais de equilíbrio .....	45
4.2. Sistemas binários pela LAM e RNAs (FERNANDEZ 2004).....	51
4.2.1. Sistemas binários pela LAM e RNAs .....	51
4.2.2. Sistema da predição da LAM para o Sistema Ternário (Fernandez 2004). ..	56
4.2.3. Sistema de predição do Sistema Ternário pelas RNAs a partir dos dados binários de equilíbrio. ....	58
4.2.3.1. Treinamento da RNA. ....	58
4.2.3.2. Validação do Sistema Ternário pela RNA a partir dos dados experimentais de equilíbrio. ....	60
4.2.5. Treinamento do Sistema Ternário pela Rede Neural Artificial a partir dos dados experimentais de equilíbrio do sistema ternário .....	63
4.2.5.1. Treinamento da RNA com a inclusão de um dado experimental de equilíbrio ternário a partir do sistema ternário .....	63
4.2.5.2. Treinamento da RNA com a inclusão do Vigésimo sétimo dado experimental de equilíbrio do sistema ternário .....	65
4.2.5.3. Treinamento da RNA com a inclusão do Trigesimo oitavo dado experimental de equilíbrio do sistema ternário .....	67
4.2.5.4. Treinamento do Sistema Ternário pela RNA com a inclusão do Trigesimo oitavo dado experimental de equilíbrio do sistema ternário .....	69
<b>5. CONCLUSÕES .....</b>	<b>72</b>
<b>6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>74</b>
<b>7. ANEXOS.....</b>	<b>77</b>
ANEXO 1 .....	77
ANEXO 2 .....	79
ANEXO 3 .....	80
ANEXO 4 .....	83

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Organização em camadas.....	6
<b>Figura 2.</b> Modelo de McCulloch e Pitts .....	7
<b>Figura 3.</b> Funções de Ativação dos Neurônios: (a) Degrau; (b) Linear; (c) Sigmoidal .....	7
<b>Figura 4.</b> Procedimento de Otimização do Método simplex .....	10
<b>Figura 5.</b> Esquema da Rede Neural usada.....	23
<b>Figura 6.</b> Modelagem do Sistema Ternário com os dados Binários .....	26
<b>Figura 7.</b> Curvas de Equilíbrio geradas para o sistema $\text{Cl-NO}_3^-$ pela LAM .....	31
<b>Figura 8.</b> Curvas de Equilíbrio geradas para o sistema $\text{Cl-NO}_3^-$ pela RNA.....	31
<b>Figura 9.</b> Curvas de Equilíbrio geradas para o sistema $\text{SO}_4^{2-}\text{-Cl}$ pela LAM .....	32
<b>Figura 10.</b> Curvas de Equilíbrio geradas para o sistema $\text{SO}_4^{2-}\text{-Cl}$ pela RNA.....	32
<b>Figura 11.</b> Curvas de Equilíbrio geradas para o sistema $\text{SO}_4^{2-}\text{-NO}_3^-$ pela LAM .....	32
<b>Figura 12.</b> Curvas de Equilíbrio geradas para o sistema $\text{SO}_4^{2-}\text{-NO}_3^-$ pela RNA .....	33
<b>Figura 13.</b> Modelagem do sistema ternário para LAM.....	34
<b>Figura 14.</b> Resultados do Treinamento da RNA para o íon $\text{SO}_4$ – Estrutura 13-12 .....	37
<b>Figura 15.</b> Resultados do Treinamento da RNA para o íon $\text{NO}_3$ – Estrutura 13-12 .....	37
<b>Figura 16.</b> Resultados do Treinamento da RNA para o íon $\text{Cl}^-$ – Estrutura 13-12 .....	37
<b>Figura 17.</b> Sistema ternário pela RNAs .....	39
<b>Figura 18.</b> Treinamento do sistema ternário com a inclusão do terceiro dado experimental de equilíbrio no treinamento.....	42
<b>Figura 19.</b> Validação da modelagem do sistema ternário com terceiro dado experimental .....	43
<b>Figura 20.</b> Treinamento do sistema ternário com a inclusão do décimo segundo dado experimental de equilíbrio no treinamento.....	43
<b>Figura 21.</b> Validação da modelagem do sistema ternário com décimo segundo dado experimental .....	44
<b>Figura 22.</b> Validação da modelagem do sistema ternário acrescentando um dado experimental de equilíbrio ao treinamento.....	46
<b>Figura 23.</b> Validação da modelagem do sistema ternário acrescentando dois dados experimentais de equilíbrio ao treinamento.....	47
<b>Figura 24.</b> Validação da modelagem do sistema ternário acrescentando três dados experimentais de equilíbrio ao treinamento.....	47
<b>Figura 25.</b> Validação da modelagem do sistema ternário acrescentando quatro dados experimentais de equilíbrio ao treinamento.....	48
<b>Figura 26.</b> Validação da modelagem do sistema ternário acrescentando cinco dados experimentais de equilíbrio ao treinamento.....	49

<b>Figura 27.</b> Validação da modelagem do sistema ternário acrescentando seis dados experimentais de equilíbrio ao treinamento.....	49
<b>Figura 28.</b> Validação da modelagem do sistema ternário acrescentando sete dados experimentais de equilíbrio ao treinamento.....	50
<b>Figura 29.</b> Curvas de equilíbrio geradas para o sistema Pb-Na pela LAM.....	52
<b>Figura 30.</b> Curvas de equilíbrio geradas para o sistema Cu-Na pela LAM.....	53
<b>Figura 31.</b> Curvas de equilíbrio geradas para o sistema Pb-Cu pela LAM.....	53
<b>Figura 32.</b> Curvas de equilíbrio geradas para o sistema Pb-Na pela RNA.....	55
<b>Figura 33.</b> Curvas de equilíbrio geradas para o sistema Cu-Na pela RNA .....	55
<b>Figura 34.</b> Curvas de equilíbrio geradas para o sistema Pb-Cu pela RNA.....	55
<b>Figura 35.</b> Modelagem do Sistema ternário para LAM .....	58
<b>Figura 36.</b> Treinamento do sistema ternário para Estrutura 6-10 .....	60
<b>Figura 37.</b> Sistema ternário pela RNAs .....	62
<b>Figura 38.</b> Treinamento do Sistema ternário com a inclusão do vigésimo sétimo dado experimental de equilíbrio no treinamento .....	66
<b>Figura 39.</b> Validação da modelagem do sistema ternário com vigésimo sétimo dado experimental .....	67
<b>Figura 40.</b> Treinamento do Sistema ternário com a inclusão do trigésimo oitavo dado experimental de equilíbrio no treinamento .....	68
<b>Figura 41.</b> Validação da modelagem do sistema ternário com trigésimo oitavo dado experimental experimental.....	69
<b>Figura 42.</b> Validação da modelagem do sistema ternário acrescentando cinquenta e um dados experimentais de equilíbrio ao treinamento.....	70

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1.</b> Valores dos Parâmetros de Bromley .....	28
<b>Tabela 2.</b> Parâmetros ajustados para os sistemas binários .....	29
<b>Tabela 3.</b> Valores da Função objetivo na estimação dos parâmetros pela LAM em cada sistema .....	29
<b>Tabela 4.</b> Parâmetros ajustados para os sistemas binários na temperatura de 298 K obtidos por SMITH & WOODBURN (1978).....	30
<b>Tabela 5.</b> Valores da Função objetivo e suas estruturas das redes com melhor desempenho na estimação dos parâmetros pela RNA em cada sistema .....	30
<b>Tabela 6.</b> Dados Experimentais X Lei das Ações das massas. ....	34
<b>Tabela 7.</b> Estrutura das Redes Neurais Artificiais estudadas. ....	36
<b>Tabela 8.</b> Dados Experimentais do sistema $\text{SO}_4^{2-}$ , $\text{Cl}^-$ e $\text{NO}_3^-$ e preditos pelas RNAs .....	38
<b>Tabela 9.</b> Análise dos resultados obtidos na validação .....	41
<b>Tabela 10.</b> Comparação pelas RNAs e LAM da modelagem do sistema ternário .....	42
<b>Tabela 11.</b> Erro médio absoluto da modelagem do sistema ternário com décimo segundo dado experimental .....	44
<b>Tabela 12.</b> Função objetivo das Redes Neurais Artificiais estudadas .....	45
<b>Tabela 13.</b> Erro médio absoluto da modelagem do sistema ternário acrescentando um dado experimental de equilíbrio ao treinamento.....	46
<b>Tabela 14.</b> Erro médio absoluto da modelagem do sistema ternário acrescentando dois dados experimentais de equilíbrio ao treinamento .....	46
<b>Tabela 15.</b> Erro médio absoluto da modelagem do sistema ternário acrescentando três dados experimentais de equilíbrio ao treinamento .....	47
<b>Tabela 16.</b> Erro médio absoluto da modelagem do sistema ternário acrescentando quatro dados experimentais de equilíbrio ao treinamento .....	48
<b>Tabela 17.</b> Erro médio absoluto da modelagem do sistema ternário acrescentando cinco dados experimentais de equilíbrio ao treinamento .....	48
<b>Tabela 18.</b> Erro médio absoluto da modelagem do sistema ternário acrescentando seis dados experimentais de equilíbrio ao treinamento .....	49
<b>Tabela 19.</b> Erro médio absoluto da modelagem do sistema ternário acrescentando sete dados experimentais de equilíbrio ao treinamento .....	50
<b>Tabela 20.</b> Valores dos Parâmetros de Bromley para cada sal .....	51
<b>Tabela 21.</b> Parâmetros ajustados para os sistemas binários .....	51
<b>Tabela 22.</b> Desempenho da LAM em cada sistema .....	52
<b>Tabela 23.</b> Estrutura das redes estudadas .....	54
<b>Tabela 24.</b> Estrutura das redes com melhor desempenho .....	54
<b>Tabela 25.</b> Erro médio do dados binários .....	56

<b>Tabela 26.</b> Dados Experimentais X Lei da Ação das Massas .....	57
<b>Tabela 27.</b> Estrutura das Redes Neurais Artificiais estudadas .....	59
<b>Tabela 28.</b> Dados Experimentais do sistema ternário CU Pb Na e preditos pelas RNAs ...	60
<b>Tabela 29.</b> Comparação pelas RNAs e LAM da modelagem do sistema ternário .....	62
<b>Tabela 30.</b> Os resultados da validação para todos os dados experimentais .....	64
<b>Tabela 31.</b> Erro médio absoluto da modelagem do sistema ternário com vigésimo sétimo dado experimental. ....	67
<b>Tabela 32.</b> Erro médio absoluto da modelagem do sistema ternário com trigésimo oitavo dado experimental. ....	68
<b>Tabela 33.</b> Erro médio dos resultados da validação acrescentando dados experimentais.	70
<b>Tabela 34.</b> Sistemas investigados por SMITH & WOODBURN (1978). ....	77
<b>Tabela 35.</b> Composição de equilíbrio da solução e da resina para o sistema binário $SO_4^{2-}$ - $Cl^-$ (SMITH & WOODBURN, 1978). ....	77
<b>Tabela 36.</b> Composição de equilíbrio da solução e da resina para o sistema binário $Cl^-$ - $NO_3^-$ (SMITH & WOODBURN, 1978). ....	78
<b>Tabela 37.</b> Composição de equilíbrio da solução e da resina para o sistema binário $SO_4^{2-}$ - $Cl^-$ (SMITH & WOODBURN, 1978). ....	78
<b>Tabela 38.</b> Composição de equilíbrio experimental do sistema ternário $SO_4^{2-}$ - $Cl^-$ - $NO_3^-$ na temperatura de 298 K obtidos por SMITH & WOODBURN (1978) e valores previstos .....	79
<b>Tabela 39.</b> Sistemas investigados por FERNANDEZ (2004). ....	80
<b>Tabela 40.</b> Sistemas investigados por FERNANDEZ (2004). ....	81
<b>Tabela 41.</b> Sistemas investigados por FERNANDEZ (2004). ....	82
<b>Tabela 42.</b> Sistemas investigados por FERNANDEZ (2004). ....	83
<b>Tabela 43.</b> Sistemas investigados por FERNANDEZ (2004). ....	84

## NOMENCLATURA

A	-	Constante de Debye Huckel
$a_{R_i}$	-	Atividade do íon i na fase sólida
$a_{S_i}$	-	Atividade do íon i na solução
B	-	Parâmetro de Bromley
E L V	-	Equilíbrio líquido vapor
I	-	Força Iônica; $I = \sum_i m_i z_i^2$ .
K	-	Constante Termodinâmica de equilíbrio
$K_A^B$	-	Constante termodinâmica de equilíbrio da reação iônica entre as espécies A e B.
L A M	-	Lei da Ação das Massas
M S B	-	Método Simplex Básico
M S M	-	Método Simplex Modificado
M S S	-	Método Simplex Supermodificado
$m_j$	-	Molalidade do íon j
$m_A$	-	Molalidade da espécie A
$n$	-	O número de íons
N		Número de dados
P V T	-	Pressão-volume-temperatura
r	-	Índice da fase sólida (resina)
R N A	-	Redes Neurais Artificial
R N A s	-	Redes Neurais Artificiais
R N	-	Rede Neural
T	-	Temperatura
$z_A$	-	Carga do íon A
$z_B$	-	Carga do íon B
$z_i$	-	Número de cargas do íon i
$\Lambda_{kj}$	-	Parâmetros do modelo de Wilson
$\Lambda_{AB}$	-	Parâmetros do modelo de Wilson das espécies A e B
$\lambda$	-	Distancia ao longo do presente vetor
$\gamma_{s_i}$	-	Coeficiente de atividade da espécie i em solução
$\gamma_{R_i}$	-	Coeficiente de atividade da espécie i na resina

- $\lambda_B^A$  - Coeficiente de seletividade da troca iônica entre as espécies A e B
- $X_i$  - Fração molar da espécie i na solução
- $Y_i$  - Fração molar da espécie i na resina
- $\bar{Y}$  - Valor médio experimental da fração molar da espécie i na resina

## RESUMO

Na maioria das aplicações do processo de troca iônica na indústria química estão presentes várias espécies iônicas que competem entre si pelos sítios ativos do trocador iônico. Portanto, o projeto destes sistemas requer uma análise dos coeficientes de seletividade dos íons presentes na solução que determina a influência do processo de separação. Os dados de equilíbrio de processos de troca iônica geralmente são descritos pela Lei da Ação das Massas, pois nesta abordagem são considerados as não-idealidades das fases aquosa e sólida. O cálculo de Equilíbrio em sistemas de troca iônica em sistemas multicomponentes requer a resolução de um sistema de equações não lineares, e dependendo do número de espécies envolvidas pode-se requerer um elevado tempo computacional. Uma alternativa à modelagem convencional é o emprego das Redes Neurais Artificiais. Dentro deste contexto, o objetivo do presente trabalho foi avaliar a aplicação das Redes Neurais Artificiais na modelagem dos dados binários e ternários de equilíbrio em sistemas de troca iônica, e também avaliar a viabilidade de aplicar as Redes Neurais Artificiais na predição dos dados de equilíbrio dos sistemas ternários a partir de informações dos sistemas binários. Para avaliar a eficiência das Redes Neurais Artificiais na descrição dos dados de equilíbrio de sistemas de troca iônica, os resultados obtidos foram comparados com os valores calculados pela aplicação da Lei da Ação das Massas. Foram utilizados dois conjuntos de dados experimentais de troca iônica. O primeiro conjunto era constituído pelos sistemas binários e ternários dos íons sulfato, cloreto e nitrato e como trocador iônico a resina AMBERLITE IRA 400, com concentração total de 0,2N a 298K e foram obtidos por SMITH e WOODBURN (1978). O segundo conjunto era constituído dos dados binários e ternários dos íons de chumbo, cobre e sódio e como trocador iônico a clinoptilolita, com concentração 0,005 eq/L e temperatura de 303K, obtidos por FERNANDEZ (2004). Os dados de entrada da rede foram a composição dos íons em solução e de saída foram a composição da resina. Efetuou-se o treinamento de diversas estruturas de RNAs. Foram testadas diferentes arquiteturas variando o número de neurônios da camada de entrada e da camada oculta. O número de neurônios da camada de entrada variou de 2 até 20 e da camada oculta de 1 até 2, buscando sempre uma estrutura com o menor valor da função objetivo. Os métodos Powell e Simplex foram utilizados para determinar os pesos da rede. A Lei da Ação

das Massas mostrou-se eficiente na descrição dos seguintes sistemas binários:  $\text{SO}_4^{2-}\text{-NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}\text{-Cl}^-$  e  $\text{NO}_3^-\text{-Cl}^-$ .  $\text{Pb}^{2+}\text{-Na}^+$ ,  $\text{Cu}^{2+}\text{-Na}^+$ , entretanto, os resultados para o sistema  $\text{Na}^+\text{-Pb}^{2+}$  não foram satisfatórios. Na modelagem dos dados binários as Redes Neurais Artificiais se mostraram eficientes em todos os casos investigados. Na predição do sistema ternário a Lei da Ação das Massas mostrou-se eficiente somente para os sistemas  $\text{SO}_4^{2-}\text{-NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}\text{-Cl}^-$  e  $\text{NO}_3^-\text{-Cl}^-$ . Na predição dos dados de equilíbrio ternário para os dois sistemas avaliados, empregando as Redes neurais Artificiais a partir dos dados binários gerados pela Lei da Ação das Massas, não se mostrou eficiente. No sistema ternário ( $\text{SO}_4^{2-}, \text{NO}_3^-, \text{Cl}^-$ ) as Redes Neurais Artificiais treinadas com o conjunto de dados binários e com a inclusão de dados experimentais ternários de equilíbrio (três e sete dados) conseguiram representar com precisão o comportamento do sistema. No sistema ternário ( $\text{Pb}^{+2}, \text{Cu}^{+2}, \text{Na}^+$ ), as redes treinadas a partir do conjunto de dados binários e com a inclusão de todos os dados experimentais do sistema ternário, os resultados obtidos foram satisfatórios, pois apresentaram erros na faixa de 2% a 6%. As Redes Neurais Artificiais não apresentaram capacidade preditiva de descrever o equilíbrio no processo de troca iônica. Entretanto, as redes apresenta uma vantagem em relação a Lei da Ação das Massas, permitir que sejam calculados explicitamente as composições de equilíbrio da resina.

## 1. INTRODUÇÃO

A troca iônica é um processo muito utilizado no tratamento de efluentes industriais aquosos contendo compostos orgânicos e metais pesados. Porém, para ser empregada, necessita de uma série de estudos preliminares sobre a distribuição dos seus componentes nas fases em equilíbrio, uma vez que apresenta características não ideais, normais a sistemas iônicos (SMITH & WOODBURN, 1978).

Algumas das metodologias utilizadas para estudo e modelagem dos dados de equilíbrio são as isotermas de adsorção e a Lei da Ação das Massas (LAM). Embora muito utilizada para sistemas de troca iônica, a isoterma de Langmuir não leva em conta o efeito do contra íon e o efeito da força iônica da solução. Dessa forma, o uso da LAM se torna mais eficiente.

A LAM se baseia na consideração de que a troca iônica é um processo reversível, o qual é regido por um equilíbrio químico, que define a seletividade do adsorvente. Para aplicar esta metodologia, é necessário o conhecimento dos coeficientes de atividade de cada íon na solução e na resina, os quais podem ser obtidos de vários métodos, sendo os mais conhecidos os modelos de Debye-Hückel, Bromley e Pitzer. Entretanto, esses modelos se restringem somente para íons em fase aquosa, não se aplicando em íons na fase sólida.

Para calcular o coeficiente de atividade de íons na fase sólida, vários autores (SMITH & WOODBURN, 1978; EL PRINCE & BABCOCK, 1975; FERNÁNDES, 2004) utilizaram o modelo de Wilson. Apesar de ser um modelo proposto para descrever a não-idealidade de soluções não eletrolíticas em fase líquida, este modelo tem sido utilizado para o cálculo do coeficiente de atividade dos íons na fase sólida.

Uma das vantagens de se empregar o modelo de Wilson no cálculo do coeficiente de atividade em sistemas de troca iônica é de se utilizar os parâmetros obtidos em cada sistema binário na predição do sistema ternário. Esta metodologia para a predição do comportamento do equilíbrio de sistemas ternários de troca iônica foi desenvolvida por Smith e Woodburn (1978) e posteriormente foi empregada por diversos autores na predição de troca-iônica de sistemas ternários (FERNÁNDES, 2004; VO & SHALLCROSS, 2003; LOANNIDIS, 2000; SCHMITZ, 2006) e quartenários (VO & SHALLCROSS, 2003). Apesar de apresentar bons resultados nas predições de sistemas multicomponente, este método requer que

seja resolvido um conjunto de equações não-lineares para a obtenção das distribuições dos componentes nas fases em equilíbrio, o que não é uma tarefa trivial. Neste contexto, o uso de redes neurais artificiais, uma ferramenta capaz de lidar com dados que apresentam comportamento não linear, é uma alternativa plausível.

Segundo MOHANTY (2005) devido a sua natureza interativa, os cálculos de equilíbrio líquido - sólido são responsáveis por uma fração considerável de tempo da simulação associada a aplicações em tempo real, o mesmo acontece em sistemas de troca iônica. Ainda segundo MOHANTY (2005), o recurso das redes neurais pode constituir em uma alternativa válida em tais situações. As redes neurais artificiais (RNAs) possuem uma reconhecida capacidade para classificação de padrões complexos, assim como, para o ajuste e interpolação de modelos altamente não-lineares.

Existem na literatura alguns trabalhos reportando a aplicação de redes neurais no tratamento de dados de equilíbrio, determinação das distribuições de componentes de misturas em condições de equilíbrio líquido-vapor, líquido-líquido e líquido-líquido-vapor (SCHMITZ, 2006), e também, em equilíbrio sólido-líquido, como na adsorção binária de espécies metálicas (KLEN et al. 2007; JHA & MADRAS, 2005) tornando-se uma possível alternativa aos dispendiosos cálculos usados na determinação de tais distribuições em sistemas de equilíbrio.

Dentro deste contexto, este trabalho irá avaliar a aplicação das Redes Neurais Artificiais para descrever os dados de equilíbrio em sistemas de troca iônica e tentar prever o equilíbrio de sistemas ternários a partir dos dados de equilíbrio binário.

Desse modo, este trabalho visa-se avaliar a capacidade das Redes Neurais Artificiais em modelar os dados de equilíbrio binário e prever os dados de equilíbrio ternário a partir dos dados binários e comparar esses resultados com a modelagem convencional, utilizando os sistemas binários  $\text{SO}_4^{2-}\text{-NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}\text{-Cl}^-$  e  $\text{NO}_3^-\text{-Cl}^-$ , na concentração de 0,2N e 298K (SMITH & WOODBURN, 1978) e os sistemas de  $\text{Pb}^{2+}\text{-Na}^+$ ,  $\text{Cu}^{2+}\text{-Na}^+$  e  $\text{Cu}^{2+}\text{-Pb}^{2+}$  aquosos a normalidade de 0,005 eq/L e temperatura de 303K, desenvolvido por FERNANDES (2004).

## **2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

O crescente uso de modelos matemáticos de processos em tarefas como a Otimização On-line ou o Controle Preditivo origina problemas graves na medida em que o tempo de simulação é limitado pela aplicação dos resultados. Estes problemas podem ser tratados por meio de técnicas de aceleração, como a 'simplificação de modelos', que utilizam a redução da complexidade e da não-linearidade das equações do modelo, e a redução de ordem, ou seja, a redução da dimensão do modelo (PERREGAARD, 1993; STOREN & HERTZBERG, 1994).

A experiência mostra que na simulação estática e dinâmica de processos químicos, nas quais são empregados modelos termodinâmicos no cálculo de propriedades físicas, cerca de 30 a 80% do tempo de computação pode ser gasto nestes cálculos. Há, portanto, todo o interesse em desenvolver métodos que permitam acelerar a simulação de processos por redução da carga computacional associada aos cálculos termodinâmicos. Uma das alternativas que podem ser utilizadas para a aceleração dos cálculos de troca iônica são Redes Neurais Artificiais (RNAs) (SCHMITZ, 2006).

### **2.1. Redes Neurais Artificiais**

As RNAs vêm sendo aplicadas em diversas áreas da indústria de processos químicos, tais como a Modelagem Estática e Dinâmica, o controle preditivo com modelo, a identificação e a diagnose de faltas (LENNOX et al. 2001). Alguns pesquisadores tem aplicado esta técnica para o cálculo de propriedades termodinâmicas e no estudo de equilíbrio de fases. SHARMA et al. (1999) empregaram com sucesso as RNAs na predição do equilíbrio líquido-vapor (ELV) usando o algoritmo de retro-propagação para os sistemas metano-etano e amônia-água que se mostraram eficientes na representação destes sistemas. URATA et al. (2002) aplicaram RNAs à estimação do ELV em sistemas binários contendo hidrofluoréteres e compostos polares. CHOUAI et al. (2002), aplicaram RNAs para a representação de dados de pressão-volume-temperatura (PVT) e de outras propriedades termodinâmicas obtidas por derivação (entalpias, entropias, etc.) de fluidos refrigerantes. GANGULY (2003) aplicou RNAs com Funções de Base Radial

no cálculo do ELV de sistemas binários e ternários. MOHANTY (2005) estudou a aplicação de RNAs ao cálculo do ELV de sistemas binários usados em extração supercrítica.

NGUYEN et al. (2007), aplicaram as RNAs para a predição do ELV em sistemas ternários saturados com sal. Os resultados na predição das RNAs comprados com os dados experimentais mostraram-se mais eficientes do que os obtidos com os modelos termodinâmicos. YAMAMOTO & TOCHIGI (2007) abordam uma proposta de um método de previsão para parâmetros de Margules usando RNAs para ELV. Foi observada uma boa coincidência entre o valor experimental e o predito pelas RNAs.

RNAs é um conceito da computação que visa trabalhar o processamento de dados de maneira semelhante ao cérebro humano. O cérebro é tido como um processador que é altamente complexo e realiza processamentos de maneira paralela. Para isso, ele organiza sua estrutura, ou seja, os neurônios, de forma que eles realizem o processamento necessário. Isso é feito numa velocidade extremamente alta e não existe qualquer computador no mundo capaz de realizar o que o cérebro humano faz (MONTGOMERY, 2007).

Nas RNAs, a idéia é realizar o processamento de informações tendo como princípio a organização de neurônios do cérebro. Como o cérebro humano é capaz de aprender e tomar decisões baseadas na aprendizagem, as RNAs devem fazer o mesmo. Assim, uma Rede Neural pode ser interpretada como um esquema de processamento capaz de armazenar conhecimento baseado em aprendizagem (experiência) e disponibilizar este conhecimento para a aplicação em questão (MONTGOMERY, 2007).

As tecnologias de Redes Neurais mimetizam o processo de resolução de problemas do cérebro humano. Tal como humanos aplicam o conhecimento adquirido de experiências passadas para novos problemas ou situações, uma rede neural utiliza exemplos resolvidos previamente para construir um sistema de neurônios que toma novas decisões, faz classificações e prognósticos (MONTGOMERY, 2007).

Alguns exemplos de aplicações práticas de RN:

- Reconhecimento ótico de caracteres (Optic character Reconnection - OCR);

- Análise de pesquisa de mercado;
- Controle de processos industriais;
- Aplicações climáticas;
- Identificação de fraude de cartão de crédito;
- Análise e processamento de sinais;
- Controle de processos;
- Robótica;
- Classificação de dados;
- Reconhecimento de padrões em linhas de montagem;
- Filtros contra ruídos eletrônicos;
- Análise de imagens;
- Análise de voz;
- Avaliação de crédito.

As RNAs surgiram da tentativa de se modelar matematicamente o comportamento cerebral de seres inteligentes. Portanto, a unidade fundamental de uma RNA é, como no cérebro, o neurônio; uma RNA é formada pela interligação de diversos neurônios entre si. A estas conexões dá-se o nome de sinapses. Por meio destas um estímulo se propaga e sua conformação permite que conhecimento seja armazenado (MONTGOMERY, 2007).

Nas RNAs, a existência de uma ligação entre neurônios é evidenciada por meio de valores numéricos, os pesos sinápticos, obtidos mediante um processo de “aprendizado” ou “treinamento”. Ou seja, a RN “aprende” a responder adequadamente a certo “estímulo” absorvendo um padrão pré-estabelecido de entrada e saída. Tal processo nada mais é do que um processo de ajuste de parâmetros e para tanto, é requerido um conjunto de padrões que descrevem a relação entre os estímulos e as respostas. Para alguns tipos de redes neurais são usadas técnicas de treinamento *não-supervisionado*, que não exigem tal conjunto *a priori* de padrões. Porém, para a maioria dos tipos de redes neurais é usado um método de treinamento *supervisionado*, que exige a disponibilidade de tal conjunto de dados, que usualmente são casos reais conhecidos. Esta capacidade de extrair regras básicas a partir de dados reais se contrapõe a da computação programada, onde é necessário um conjunto de regras rígidas pré-fixadas e algoritmos. (RICH, 1988).

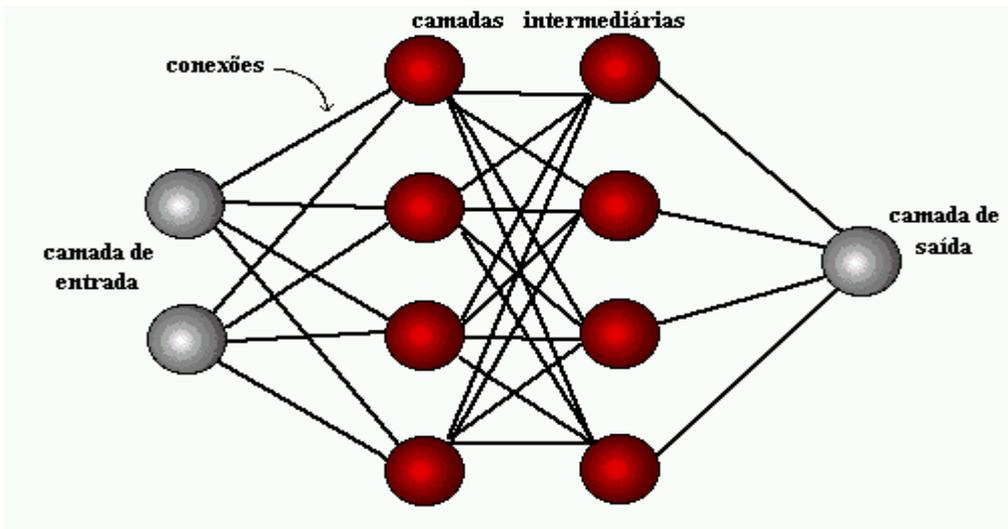


Figura 01 - Organização em camadas.

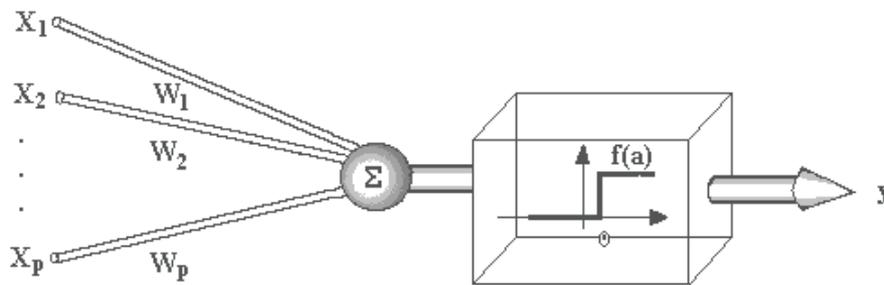
Fonte: RICH (1988).

Usualmente as camadas são classificadas em três grupos:

- Camada de Entrada: onde os padrões são apresentados à rede;
- Camadas Intermediárias ou Ocultas: onde é feita a maior parte do processamento, através das conexões ponderadas; podem ser consideradas como extratoras de características;
- Camada de Saída: onde o resultado final é concluído e apresentado. RNAs são também classificadas de acordo com a arquitetura em que foram implementadas, topologia, características de seus nós, regras de treinamento, e tipos de modelos.

A resposta de um neurônio matemático é um valor numérico que depende dos valores de suas entradas (que por sua vez podem ser saídas de outros neurônios) e da sua função de ativação (ou função de transferência). Geralmente todos os neurônios de uma camada utilizam a mesma função de ativação. Porém nem todas as camadas precisam ser caracterizadas por uma mesma função de transferência.

O fisiologista Warrem MacCulloch interpretou o funcionamento do neurônio biológico como sendo um circuito de entradas binárias combinadas por uma soma ponderada (com pesos, Figura 2) produzindo uma entrada efetiva. As entradas  $X_i W_i$  são combinadas usando uma função  $f$  para produzir um estado de ativação do neurônio (correspondente à frequência de descarga do neurônio biológico). As entradas chegam através dos dendritos e tem um peso atribuído pela sinapse.



**Figura 02 - Modelo de McCulloch e Pitts.**

**Fonte: MCCULLOCH E PITTS (1943).**

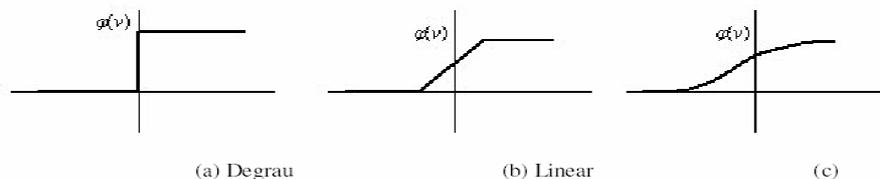
A função básica de um neurônio é somar as entradas ( $X_1$ ) do neurônio e retornar uma saída, o resultado do processamento neuronal ( $y_k$ ), caso esse valor seja maior que o valor de soma (THRESHOLD 1972).

O neurônio pode ser representado matematicamente pelas seguintes expressões:

$$v_k = \sum_{j=1}^m w_{kj} x_j + b_k \quad (1)$$

$$y_k = \varphi(v_k) \quad (2)$$

As funções de ativação de cada neurônio podem ser, dentre outros, do tipo degrau, linear ou sigmoidal, e suas representações gráficas são apresentados na Figura 4.



**Figura 3 – Funções de Ativação dos Neurônios: (a) Degrau; (b) Linear; (c) Sigmoidal.**

**Fonte: HAYKIN (2001).**

As equações a seguir, são correspondentes aos diversos tipos de funções de ativação dos neurônios (HAYKIN, 2001):

Função “Degrau”	$\varphi(v) = \begin{cases} 1 & \text{se } v \geq 0 \\ 0 & \text{se } v < 0 \end{cases}$	(3)
Função Linear	$\varphi(v) = \begin{cases} 1 & \text{se } v \geq 0 \\ v, & \text{se } 1/2 > v > -1/2 \\ 0 & \text{se } v \leq -1/2 \end{cases}$	(4)
Função Sigmoidal	$\varphi(v) = \frac{1}{1 + e^{-av}}$	(5)
Função Sigmoidal	$\varphi(v) = e^{-v^2}$	(6)
Função Sigmoidal	$\varphi(v) = \tanh(v)$	(7)

No treinamento da rede é importante considerar a inicialização da rede, o modo de treinamento e o tempo de treinamento. Uma boa escolha dos valores iniciais dos pesos da rede pode diminuir o tempo necessário para o treinamento. Normalmente, os valores iniciais dos pesos da rede são números aleatórios uniformemente distribuídos, em um intervalo definido. A escolha errada destes pesos pode levar a uma saturação prematura. Assim podem ser empregados métodos convencionais de otimização para encontrar os pesos da rede, tais como: SIMPLEX, Powell e Simulate Anneling (HAYKIN, 2001).

Vários fatores podem influenciar na duração do tempo de treinamento, porém sempre será necessário utilizar algum critério de parada. O critério de parada do algoritmo backpropagation não é bem definido, e geralmente é utilizado um número máximo de ciclos. A taxa de erro médio por ciclo e a capacidade de generalização da rede devem ser consideradas. Pode ocorrer que em um determinado instante do treinamento a generalização comece a degenerar, causando o problema de over-training, ou seja, a rede se especializa no conjunto de dados do treinamento e perde a capacidade de generalização (HAYKIN, 2001).

O treinamento deve ser interrompido quando a rede apresentar uma boa capacidade de generalização e quando o erro for suficientemente pequeno, ou seja, menor que o admissível. Assim, deve-se encontrar um ponto ótimo de parada com erro mínimo e capacidade de generalização máxima (HAYKIN, 2001).

## 2.2. Método

O método Simplex é um método seqüencial de otimização e pode ser empregado, assim como o método univariado, tanto para maximizar como minimizar uma resposta. Um simplex é uma figura geométrica em  $n$  dimensões, constituído de  $n+1$  pontos. Cada dimensão corresponde a uma variável a ser otimizada. Um simplex em duas dimensões é um triângulo, em três dimensões é um tetraedro e assim sucessivamente. O método pode ser estendido para maiores dimensões, mas sua visualização será difícil. Apesar disto, o método Simplex pode ser aplicado, teoricamente, para a otimização de qualquer número de variáveis (HAYKIN, 2001).

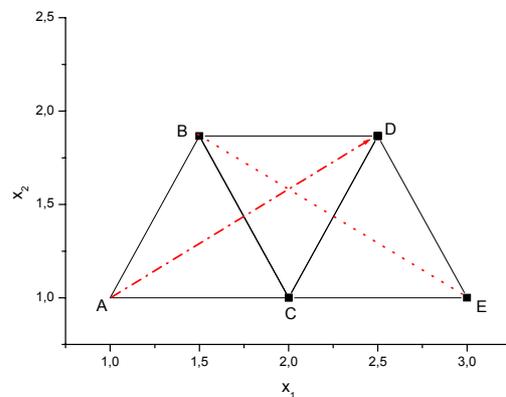
### 2.2.1. O Método Simplex Básico

O método Simplex, introduzido na sua forma original por Spendley et al (1962), não se baseia em planejamentos fatoriais e por isso requer poucos experimentos para se mover, deslocando-se na direção do ótimo. O método Simplex original, ao longo destes anos, tem sofrido modificações que obrigaram a distinção do mesmo dentre as estratégias de otimização, assim o método Simplex original passou a ser chamado de Método Simplex Básico (MSB).

Para problemas de otimização lineares com grande número de variáveis geralmente emprega-se um dos seguintes métodos: Método Simplex ou o Método do ponto interior. Este método é iterativo e inicia-se com um valor inicial que satisfaça ao menos uma restrição dos vértices, e então efetua-se o cálculo da função objetivo neste ponto. A solução ótima é um dos pontos dos vértices. Portanto, as interações subseqüentes fornecem um procedimento sistemático para percorrer cada um dos vértices da região de provável solução, em cada interação é avaliado o valor da função objetivo, até que a solução do ponto ótimo seja encontrada. O número de interações requeridas pelo método Simplex aumenta exponencialmente com o número de variáveis de decisões.

O procedimento de otimização, no método Simplex, começa pela escolha dos  $n+1$  pontos onde será feita a avaliação da resposta. Na Figura 5 Temos um exemplo do processo, para o qual a otimização começa com os pontos A, B e C.

Os pontos A, B, e C formam um triângulo e através da análise da figura, o ponto A mostra ter a pior resposta dos três. Uma conclusão lógica é que a melhor resposta está na direção oposta a este ponto. Portanto, o simplex é refletido de modo que o ponto D, oposto ao ponto A, seja obtido. Um experimento é agora efetuado nas condições experimentais do ponto D. Os pontos B, C e D juntos formam um novo simplex. O procedimento é repetido sucessivamente, descartando-se a pior resposta. Portanto, como vemos, o objetivo do método seqüencial Simplex é forçar o simplex a mover-se para a região de resposta ótima. As decisões requeridas para que isso aconteça constituem as chamadas "regras" do procedimento simplex.



**Figura 4 – Procedimento de Otimização do Método Simplex.**

**Fonte: RICH (1998).**

O MSB apresenta as seguintes limitações: O ótimo só é precisamente localizado por acaso; Um falso ótimo pode ser localizado; O progresso do simplex em direção ao ótimo somente pode ser efetuado numa taxa constante. Estes inconvenientes motivaram a modificação do método simples básico, tornando-o mais eficiente na busca do ótimo, originando o método simplex modificado (MSM).

### **2.2.2. O Método Simplex Modificado**

NELDER e MEAD (1967) propuseram modificações no procedimento original de movimentação do MSB que permitiram obter um ponto ótimo estacionário com suficiente precisão e clareza, além de permitir um desenvolvimento mais rápido do simplex em direção ao ótimo, originando o denominado Método Simplex Modificado (MSM), onde podem ser alterados o

tamanho e a forma do simplex. As regras de movimentação do método MSB são válidas e a estas foram acrescentadas, por Nelder e Mead, outras que caracterizam o MSM.

### **2.2.3. O Método Simplex Supermodificado**

Existe ainda um algoritmo mais sofisticado para a otimização utilizando o método simplex, o simplex supermodificado (MSS). No método SSM a forma e o tamanho do simplex podem ser ajustados de acordo com as características da superfície analisada, tornando a busca pelo ótimo ainda mais eficiente. No entanto, o tratamento matemático necessário para seu desenvolvimento torna-se mais complexo, envolvendo o ajuste de equações polinomiais, além do que é necessário realizar-se um experimento a mais a cada movimento do simplex.

### **2.3. O Método de Powell**

É o mais eficiente, confiável e popular dos métodos de ordem zero e baseia-se no conceito das direções conjugadas (VANDERPLAATS, 1995). O fato de ser um método de ordem zero apresenta uma vantagem inicial, pois não necessitados valores de nenhuma derivada da função objetivo.

O método Powell é uma técnica de minimização multidimensional que se constitui no protótipo da maioria dos métodos direcionais de otimização não-linear; ele determina e especifica o conjunto de vetores que estipulam as direções nas quais o mínimo ótimo deve ser procurado. Este conjunto de vetores inclui vetores unitários como membros, utilizando-se uma técnica de minimização unilateral e começando a partir de um ponto correspondente a uma solução inicial. Os movimentos são feitos ao longo da primeira direção até o seu ponto mínimo, a partir do qual a solução é investigada ao longo da segunda direção até se encontrar o mínimo nesta direção, e assim por diante. O ciclo de interações sobre o conjunto de direções é repetido até que não se possam fazer outros movimentos, o que significa ter-se atingido as regiões mais baixas do valor mínimo, indicando, por conseguinte, que a função objetiva tem sido completamente minimizada (AZEVEDO, 1997).

Os vetores direcionais podem ser eventualmente, atualizados no final de cada interação. Existem situações numa otimização multidimensional em que a segunda

derivada da função numa direção pode ser bem maior que em outras. Quando isto ocorre, ciclos repetidos sobre todos os N vetores unitários são necessários para se conseguir algum progresso (muitas vezes insignificante) na busca do ponto ótimo; assim sendo, torna-se necessário obter outros componentes para o conjunto de vetores direcionais, mais eficientes que as direções ortogonais. (AZEVEDO, 1999)

O método modificado de Powell envolve três etapas: a primeira consiste em identificar o mínimo e sua posição correspondente a cada direção ortogonal; por exemplo, suponha-se que a posição inicial da solução, envolvendo os N pontos ortogonais, seja descrita pelo vetor  $P_0 = (P_1, \dots, P_n)$ . A função objetiva(F) é escrita da seguinte forma:

$$\text{Min } f(P_n) \quad (8)$$

Em que:

$P_n$  = novo ponto, ao longo do vetor, dado por:

$$P_n = P_0 + \lambda \xi \quad (9)$$

Em que:

$\lambda$  = distancia ao longo do presente vetor fornecida pelo usuário;

$\xi$  = a respectiva direção.

A transversalidade nas n direções permite reiniciar o processo de busca a partir do mínimo atual e proceder no sentido declivoso, observando-se a quantidade em que F decresce em cada etapa para identificar o estagio no qual o decréscimo é mais acentuado.

Depois de se minimizar em todas as n direções atuais, ou seja, na conclusão de uma interação, dois testes são conduzidos para verificar se o atual conjunto de direções deve ou não manter-se intacto para a próxima interação. Esses testes são baseados nas seguintes avaliações da função-objetivo:

$$f_0 = f(P_0) \quad (10)$$

$$f_n = f(P_n) \quad (11)$$

$$f_e = f(P_e) \quad (12)$$

$$\Delta f \quad (13)$$

$$P_e = 2P_n - P_o \quad (14)$$

Em que:

$P_o$  = posição inicial;

$P_n$  = posição final;

$P_c$  = ponto extrapolado ao longo da nova direção proposta.

Ressalte-se que  $P_e$  é um ponto colinear com os dois primeiros pontos numa distância mais abaixo na linha de conexão; portanto,  $F$  é avaliado em três pontos eqüidistantes. Finalmente,  $F$  é a grandeza absoluta do maior decréscimo na função ocorrido ao longo de uma direção particular durante a interação anterior.

A segunda etapa consiste na realização de dois testes nos valores inicial e revisado da função objetiva:

$$f_e \geq f_o \quad (15)$$

$$2[f_o - 2f_n + f_e][f_o - f_n - \Delta f]^2 \geq \Delta f [f_o - f_e]^2 \quad (16)$$

Caso uma das condições expressas pelas Equações 15 e 16 seja satisfeita, o conjunto atual de direções é mantido e uma nova iteração é processada, fazendo-se  $P_n$  igual à  $P_o$ . A condição expressa na equação 15 indica que as condições translacional e rotacional, usadas durante a iteração anterior, estão absolutamente exauridas, ou seja, as mesmas já proveram o máximo grau de minimização de que são capazes; portanto, torna-se imprescindível incluir uma nova direção. A condição na equação 16 implica em que o maior decréscimo não foi uma contribuição principal da direção na qual o mesmo ocorreu. Especificamente, esse decréscimo pode ter acontecido, na referida direção, devido às contribuições indiretas de outras direções. Outra implicação é que a seção transversal, na direção média, apresenta excelente curvatura, significando que a segunda, derivada ao longo desta direção, é de uma grandeza significativa. Neste caso,  $f_n$  está novamente próximo do ponto ótimo e, conseqüentemente, a investigação em busca do mínimo nessa direção foi substancialmente explorada (AZEVEDO 1999).

A terceira etapa consiste em se verificar se os dois testes, efetuados na segunda etapa, são satisfeitos, indicando que a direção média é benéfica devendo, então, substituir a direção na qual ocorreu o maior decréscimo.

## **2.4. Troca Iônica**

A troca iônica é um processo de adsorção de espécies iônicas acompanhado simultaneamente pelo processo de dessorção de outras espécies iônicas em quantidades equivalentes. No decorrer dos processos ocorre a competição entre os íons, sendo que a espécie ligante é a de maior afinidade à resina de troca iônica. Em alguns casos a reação de equilíbrio ocorre de tal forma que a troca iônica torna-se irreversível.

Normalmente, a troca iônica se dá em colunas de leito fixo empacotadas com material trocador de íons. Quando a capacidade máxima das resinas é atingida, a coluna é tratada com solução eluente a fim de remover os íons adsorvidos.

A troca iônica em leito fixo é uma forma de separação altamente seletiva e eficiente que pode remover até traços de componentes iônicos de grandes volumes de soluções diluídas. A compreensão dos efeitos de transferência de massa e da dinâmica destes processos é de fundamental importância, principalmente, em aplicações em grande escala, quando é necessário manter níveis muito baixos de metais poluidores em efluentes industriais. Um dos fatores que controlam o emprego de processos de separação através da troca iônica em colunas de leito fixo é a distribuição de equilíbrio dos íons, entre as fases sólida e fluida (PIERONI & DRANOFF, 1963). Na maior parte das aplicações industriais, a solução a ser tratada apresenta vários íons distintos, portanto o projeto destes sistemas requer uma análise dos coeficientes de seletividade dos íons presentes na solução que determina a preferência de adsorção dos íons nos sítios do material adsorvente. Nos casos, em que o íon de interesse possui valores do fator de seletividade relativamente baixo em relação aos íons presentes originalmente na solução, recomenda-se estudar a viabilidade do emprego de outros tipos de adsorventes.

As isotermas de troca iônica são obtidas por meio de experimentos e permitem determinar a seletividade de um determinado íon a um dado material adsorvente, como também calcular as propriedades termodinâmicas como coeficiente de seletividade e número de sítios ativos. (BRECK, 1974).

## **Aplicações das Trocas Iônicas nas indústrias**

As aplicações das trocas iônicas na indústria química são inúmeras. Processos que utilizam trocadores iônicos são muito usados no tratamento de resíduos e de água como (SCHMITZ 2006):

- Caldeiras;
- Frigoríficos;
- Abatedouros;
- Indústrias de Reciclagem;
- Celulose;

Outras aplicações bem sucedidas das trocas iônicas são (FERNANDES, 2004):

- Preparados farmacêuticos contendo resinas trocadoras de íons carregadas com substância ativa;
- Processos para reduzir o conteúdo de íons do produto de clivagem lavado, e para a produção de fenol;
- Processo para a remoção de carbono orgânico dissolvido de água;
- Preparações farmacêuticas para a aplicação oral contendo resinas trocadoras de íons carregadas com substancia ativa;
- Preparações farmacêuticas formadoras de gel;
- Processo para preparação de acetonas;
- Processo de produção de polímeros;
- Pilha eletrolítica;
- Processo de detecção e redução de íons de cobre em bebidas alcoólicas;
- Preparação de elastômeros;

### **2.4.1. Lei da Ação das Massas**

A Lei da Ação das Massas baseia-se na definição de equilíbrio químico de reações químicas que foi proposto por Guldberg e Waage em 1864 (LAVORENTI,

2002). Através de estudos chegaram a definir que *constante de equilíbrio* é uma relação entre a concentração molar dos reagentes e produtos, quando atingido o equilíbrio a uma dada temperatura. Posteriormente, chegaram à relação descrita pela Lei de Ação das Massas. Esta Lei relaciona a velocidade de reação química e concentração dos reagentes e produtos. Por exemplo, para a seguinte reação:  $aA + bB \leftrightarrow cC + dD$ , pode-se obter a seguinte equação para o cálculo da constante de equilíbrio:

$$K_c = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b} \quad (17)$$

#### 2.4.2. Trocadores iônicos

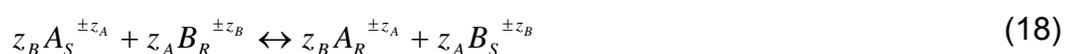
Um trocador iônico é constituído por um material poroso inerte, podendo ser natural, como o alginato, alga, argila ou sintético como amberlite. É preciso que seja um material praticamente insolúvel em água e em solventes orgânicos. As resinas apresentam alta densidade de carga, sendo impreterivelmente, contrárias às dos íons presentes na solução aquosa a ser tratada.

As resinas de troca iônica podem ser classificadas como aniônica, se caráter do grupo iônico for básico, ou catiônico, se o caráter for ácido. A classificação também se baseia no grau de dissociação, ou seja, completo ou incompleto. Esta classificação está condicionada à faixa de pH em que a resina é eficiente.

A escolha da resina deve ser baseada no estudo da seletividade em relação aos íons a serem tratados, bem como na capacidade de troca, no tamanho das partículas e na capacidade de regeneração (ALMEIDA, 1999).

#### 2.4.3. Análise termodinâmica do processo de troca-iônica utilizando a Lei de Ação das Massas

A troca iônica de um sistema binário constituído pelas espécies A e B, pode ser expresso pela seguinte equação estequiométrica:



Em que:

$z_A$  = carga do íon A;

$z_B$  = carga do íon B;

r = índice da fase sólida (resina);

s = índice da fase líquida (solução).

Da definição da constante termodinâmica de equilíbrio para reação de troca iônica, representada pela equação (18), tem-se que:

$$K_B^A = \left( \frac{a_{R_A}}{a_{S_A}} \right)^{z_B} \left( \frac{a_{S_B}}{a_{R_B}} \right)^{z_A} \quad (19)$$

Em que:

$a_{R_A}$  - Atividade do íon A na fase sólida;

$a_{S_A}$  - Atividade do íon A na solução;

$a_{R_B}$  - Atividade do íon B na fase sólida;

$a_{S_B}$  - Atividade do íon B na solução;

$K_A^B$  - Constante de equilíbrio termodinâmico da reação iônica de troca entre A e B.

Para o cálculo da constante de equilíbrio utilizando a equação 19 é necessário conhecer as relações entre os coeficientes de atividade e a composição em cada uma das fases. Na fase líquida, estão disponíveis na literatura vários métodos de cálculo do coeficiente de atividade em soluções para concentrações de sais até a ordem de 6 mols. ZEMAITIS (1986) apresenta uma revisão dos métodos de cálculo do coeficiente de atividade em sistemas iônicos. Segundo VAMOS (1994), não se dispõem de métodos preditivos para o cálculo do coeficiente de atividade na fase sólida.—Além disso, diversos estudos em sistemas binários de troca iônica demonstram que a fase sólida apresenta um comportamento não ideal e que o coeficiente de atividade é função da composição da resina (VAMOS, 1994).

No tratamento utilizado para descrever o equilíbrio das reações de troca iônica, deve-se considerar a não idealidade da fase líquida e do trocador iônico e

que as fases sólida (adsorvente) e líquida (solução) apresentam comportamento não ideal. Portanto para o cálculo da constante de equilíbrio empregando a equação 19, torna-se necessário especificar os estados padrões para o cálculo do coeficiente de atividade. Em soluções eletrolíticas é conveniente adotar o seguinte estado de referência: solução ideal hipotética do componente  $j$  no solvente, na temperatura e pressão do sistema e na concentração de 1 molal (PRAUSNITZ et al., 1999). Neste caso tem-se que:

$$a_{Sj} = (\gamma_{Sj} m_j) \quad (20)$$

e  $\gamma_{Sj} \rightarrow 1$  quando  $m_j \rightarrow 0$ .

Para a fase sólida, o estado padrão do componente puro é selecionado, neste caso tem-se que:

$$a_{Rj} = (\gamma_{Rj} y_j) \quad (21)$$

e  $\gamma_{Rj} \rightarrow 1$  quando  $y_j \rightarrow 1$ .

Aplicando as equações (20) e (21) na equação (13), tem-se que:

$$K_B^A = \left( \frac{y_A \gamma_{R_A}}{m_A \gamma_{S_A}} \right)^{z_B} \left( \frac{m_B \gamma_{S_B}}{y_B \gamma_{R_B}} \right)^{z_A} \quad (22)$$

Para o cálculo da constante de equilíbrio empregando a Equação (22) é necessário especificar os modelos empregados no cálculo dos coeficientes de atividade na solução e na fase sólida.

#### 2.4.4. Cálculo do coeficiente de atividade na solução aquosa

O cálculo do coeficiente de íons em solução pode ser calculado por diferentes modelos, tais como: Debye-Huckel, Bromley e Pitzer.

O modelo de Debye-Huckel considera que as forças Coulumb prevalecem sobre as demais forças interiônicas. Consideração também feita a todos os demais modelos desenvolvidos para o cálculo do coeficiente de atividade de íons em solução. Dentre os métodos apresentados, aplicar-se-á o método de Bromley (BROMLEY, 1973) que foi selecionado em função de sua simplicidade e disponibilidade na literatura dos parâmetros para vários tipos de íons. No cálculo do coeficiente de atividade na solução é empregada a equação 23.

$$\log \gamma_i = -\frac{Az_i^2 \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} + F_i \quad (23)$$

A - Constante de Debye Huckel.

I - Números ímpares indicam cátions, números pares indicam ânions.

I - Comprimento iônico;  $I = \sum_i m_i z_i^2$ .

$z_i$  - Número de cargas do íon i.

O termo  $F_i$  é a soma dos parâmetros de interações. Para um ânion i em uma solução multicomponente tem-se que:

$$F_i = \sum_j B_{ji} z_{ji}^2 m_j \quad (24)$$

Em que:

**J** - Índice todos os cátions na solução.

$m_j$  - Molalidade do íon j.

$$z_{ji} = \frac{z_j + z_i}{2} \quad (25)$$

$$B_{ji} = -\frac{(0.06 + 0.6B)|z_j z_i|}{\left(1 + \frac{1.5}{|z_j z_i|} I\right)^2} + B \quad (26)$$

Onde:

B é o parâmetro de Bromley do eletrólito formado a partir do cátion j e ânion i.

Para o cálculo do coeficiente de atividade do cátion, o subscrito i indica os cátions na solução e o subscrito j indica os ânions na solução.

#### 2.4.5. Cálculo do coeficiente de atividade na fase sólida

Não há disponível na literatura modelos para o cálculo do coeficiente de atividade da fase sólida para sólidos iônicos, sendo geralmente empregados modelos desenvolvidos para a fase líquida em solução neutra tais como os modelos de Margules, Wilson e NRTL (SILVA, 2007).

O modelo de Wilson tem sido bastante utilizado para descrever o comportamento não ideal da resina em diversos estudos anteriores (SMITH e WOODBURN, 1978; EL PRINCE e BABCOCK, 1975; SHALLCROSS *et al.* 1988; VASQUEZ *et al.*, 1986; SILVA 2007; SCHMITZ 2007). O modelo de Wilson para o cálculo do coeficiente de atividade em uma solução multicomponente é representado pela equação (27).

$$\ln \gamma_i = 1 - \sum_{j=1}^n y_j \Lambda_{ij} - \sum_{j=1}^n \left[ \frac{y_j \Lambda_{ji}}{\sum_{k=1}^n y_k \Lambda_{jk}} \right] \quad (27)$$

Este modelo tem a vantagem de poder ser utilizado para N componentes e ser ajustados a N. (N-1) parâmetros binários.

Onde  $\Lambda_{kj}$  são os parâmetros de Wilson e  $n$  o número de íons presentes na fase sólida que participam da reação de troca iônica.

Desde que  $\Lambda_{ii} = 1$ , a aplicação deste modelo em solução binária requer a determinação de dois parâmetros de interação  $\Lambda_{kj}$  e  $\Lambda_{jk}$ , cujos valores podem ser determinados a partir de dados experimentais.

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

Para treinamento da rede neural artificial foram investigados dois sistemas de troca iônica. No primeiro, foram utilizados os dados binários e ternários obtidos por SMITH e WOODBURN (1978), que investigaram a troca iônica dos íons cloreto, sulfato e nitrato, na temperatura de 298K e concentração total de 0,2N são apresentados nos Anexos (1) e (2). O trocador iônico utilizado pelos autores foi a resina de poliestireno, Amberlite IRA 400. A capacidade de troca desta resina aniônica foi de 1,4 eq/L. O segundo conjunto de dados utilizados foram obtidos por FERNANDEZ (2004), que investigou o processo de troca iônica pela zeólita natural clinoptilolita dos íons de  $Pb^{2+}-Na^+$ ,  $Cu^{2+}-Na^+$  e  $Na^+-Pb^{2+}$ , com a normalidade de 0,005 eq/L e temperatura de 303K. Os dados experimentais obtidos por FERNANDEZ (2004) são apresentados nos Anexos (3) e (4)

#### 3.1. Modelagem dos dados binários

##### 3.1.1. Modelagem dos dados de equilíbrio binário pela LAM

Na modelagem dos dados de equilíbrio de troca iônica foram empregadas duas metodologias: a Lei da Ação das Massas e a técnica das Redes Neurais Artificiais.

No tratamento termodinâmico dos dados de equilíbrio pela Lei da Ação das Massas, ambas as fases foram consideradas como soluções não ideais pelo cálculo do coeficiente de atividade dos íons em solução e na resina. O coeficiente de atividade para os íons presentes na fase líquida foi calculado utilizando a equação de BROMLEY (1974), que foi escolhida devido à disponibilidade, na literatura, de seus parâmetros para vários tipos de íons e por sua simplicidade.

No cálculo do coeficiente de atividade dos íons no trocador iônico foi empregado modelo de Wilson (Eq. 27). Para uma reação de troca iônica genérica entre as espécies iônicas A e B, pode-se escrever a seguinte equação:

$$K_B^A = \left( \frac{y_A \gamma_{R_A}}{m_A \gamma_{S_A}} \right)^{z_B} \left( \frac{m_B \gamma_{S_B}}{y_B \gamma_{R_B}} \right)^{z_A} \quad (28)$$

Os dados experimentais de equilíbrio de cada par binário dos sistemas ( $\text{SO}_4^{2-}$ - $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ - $\text{Cl}^-$  e  $\text{NO}_3^-$ - $\text{Cl}^-$  SMITH e WOODBURN 1978) e ( $\text{Pb}^{2+}$ - $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ - $\text{Na}^+$  e  $\text{Na}^+$ - $\text{Pb}^{2+}$  FERNANDES 2004) foram utilizados para estimar os seguintes parâmetros: constante termodinâmica de equilíbrio  $K_B^A$  da reação da troca iônica entre as espécies A e B e os parâmetros do modelo de Wilson  $\Lambda_{AB}$  e  $\Lambda_{BA}$ .

O método de otimização SIMPLEX desenvolvido por NELDER e MEAD (1965) foi utilizado na estimativa dos parâmetros para cálculo de coeficiente de atividade da resina.

### 3.1.2 Modelagem dos dados de equilíbrio Binário para RNA

Para treinamento da rede foram utilizados os dados gerados pela LAM cujos parâmetros foram ajustados a partir dos dados experimentais binários.

O treinamento das Redes Neurais Artificiais dos sistemas binários:  $\text{SO}_4^{2-}$ - $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ - $\text{Cl}^-$  e  $\text{NO}_3^-$ - $\text{Cl}^-$   $\text{Pb}^{2+}$ - $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ - $\text{Na}^+$  foram utilizados 100 dados obtidos a partir da aplicação da Lei da Ação das Massas. Para o sistema  $\text{Na}^+$ - $\text{Pb}^{2+}$  o treinamento foi efetuado a partir de 100 dados gerados a partir da aplicação das funções de interpolação spline cúbica nos dados experimentais deste sistema. As variáveis de entrada foram as composições dos íons em solução e como variáveis de saída as frações molares dos íons na resina conforme ilustrado na Figura 5.

Efetou-se o treinamento de diversas estruturas de RNAs. Foram testadas diferentes arquiteturas variando o número de neurônios da camada de entrada e da camada oculta. O número de neurônios da camada de entrada variou de 2 até 20 e da camada oculta de 1 até 2, buscando sempre uma estrutura com o menor valor da função objetivo. A escolha da função de ativação de cada uma das camadas escondidas não é muito complicada, pois a função logística e a 'tanh' produzem normalmente resultados semelhantes. Porém a determinação do número de camadas escondidas e do número de neurônios de cada camada não é tão fácil. Um número excessivo leva a rede a memorizar (*overfitting*) os padrões apresentados no treinamento e, por conseguinte à perda de capacidade de generalização. Por outro lado, uma quantidade reduzida produz uma rede com precisão limitada. Isto torna a busca pelo tamanho ideal (número total de neurônios nas camadas escondidas) de uma RN complicada. Caso de disponha de um número suficientemente elevado de

padrões de treinamento, dificilmente a rede terá problemas com a memorização dos padrões (DEMUTH & BEALE, 2004). Porém, se não for este o caso devem ser usadas técnicas de melhoria de generalização. Os métodos Powell e Simplex foram utilizados para determinar os pesos da rede.

Antes do treinamento de uma rede neural são necessárias estimativas iniciais dos pesos sinápticos e limiares de ativação. A escolha destas grandezas é importante para a velocidade de convergência do processo de busca pelos valores ideais. O procedimento adotado de inicialização foi atribuir valores aleatórios, para evitar que o treinamento seja conduzido a mínimos locais ou então que ele seja muito demorado.

Para validação da rede foram utilizados os dados experimentais apresentados por SMITH & WOODBURN (1978) no anexo 1 e FERNANDEZ (2004) anexo 3. Os dados de saída da rede foram normalizados para garantir que a somatória das variáveis de resposta fosse igual a 1.

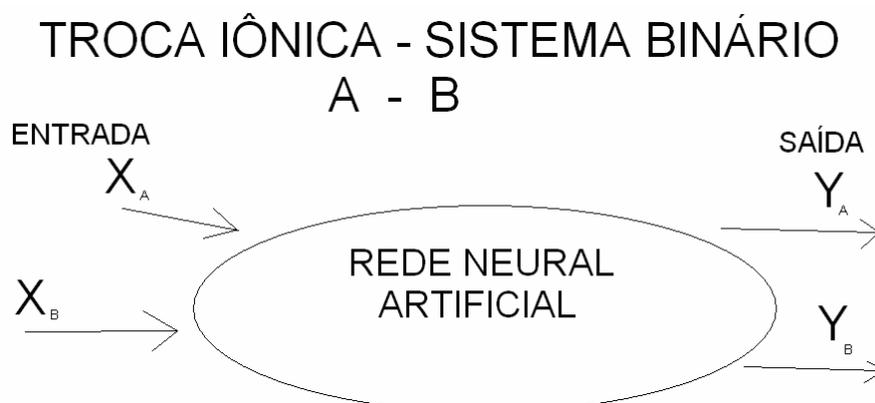


Figura 5. Esquema da Rede Neural usada.

### 3.2. Modelagem dos dados de equilíbrio Ternário pela LAM

A modelagem dos dados de equilíbrio pela LAM permite prever o comportamento de sistemas ternários, desde que sejam conhecidos os valores das constantes de equilíbrio e do coeficiente de atividade dos sistemas binários dos íons na solução e do trocador iônico. Para ilustrar como foi aplicada esta metodologia, considere as seguintes reações de troca iônica:

$$z_B A_S^{\pm z_A} + z_A B_R^{\pm z_B} \leftrightarrow z_B A_R^{\pm z_A} + z_A B_S^{\pm z_B} \quad (29)$$

$$z_C A_S^{\pm z_A} + z_A C_R^{\pm z_C} \leftrightarrow z_C A_R^{\pm z_A} + z_A C_S^{\pm z_C} \quad (30)$$

$$z_C B_S^{\pm z_B} + z_B C_R^{\pm z_C} \leftrightarrow z_C B_R^{\pm z_B} + z_B C_S^{\pm z_C} \quad (31)$$

Partindo da definição da constante de equilíbrio e das equações estequiométricas (29)- (31), podem-se obter as seguintes equações:

$$K_B^A = \left( \frac{y_A \gamma_{R_A}}{m_A \gamma_{S_A}} \right)^{z_B} \left( \frac{m_B \gamma_{S_B}}{y_B \gamma_{R_B}} \right)^{z_A} \quad (32)$$

$$K_C^A = \left( \frac{y_A \gamma_{R_A}}{m_A \gamma_{S_A}} \right)^{z_C} \left( \frac{m_C \gamma_{S_C}}{y_C \gamma_{R_C}} \right)^{z_A} \quad (33)$$

$$K_C^B = \left( \frac{y_B \gamma_{R_B}}{m_B \gamma_{S_B}} \right)^{z_C} \left( \frac{m_C \gamma_{S_C}}{y_C \gamma_{R_C}} \right)^{z_B} \quad (34)$$

As equações (34)-(35) podem ser relacionadas pela expressão:

$$K_C^B = (K_C^B)^{\frac{z_B}{z_A}} (K_C^B)^{\frac{z_C}{z_B}} \quad (35)$$

Entretanto apenas duas destas equações são independentes.

$$\left( \frac{x_A \gamma_{R_A}}{m_A \gamma_{S_A}} \right)^{z_B} \left( \frac{m_B \gamma_{S_B}}{x_B \gamma_{R_B}} \right)^{z_A} - K_B^A = 0 \quad (36)$$

$$\left( \frac{x_A \gamma_{R_A}}{m_A \gamma_{S_A}} \right)^{z_C} \left( \frac{m_C \gamma_{S_C}}{x_C \gamma_{R_C}} \right)^{z_A} - K_C^A = 0 \quad (37)$$

Além disso, tem-se que:

$$x_A + x_B + x_C = 1 \quad (38)$$

O sistema de equações (36)-(38) será empregado para determinar a composição no trocador iônico, pois fixado os valores da composição na fase líquida, pode-se calcular os coeficientes de atividade dos íons na solução, pois, a constante de equilíbrio e os parâmetros do modelo empregado no cálculo do coeficiente de atividade na fase sólida são conhecidos, portanto as únicas incógnitas deste sistema de equações são as variáveis  $y_A$ ,  $y_B$  e  $y_C$ .

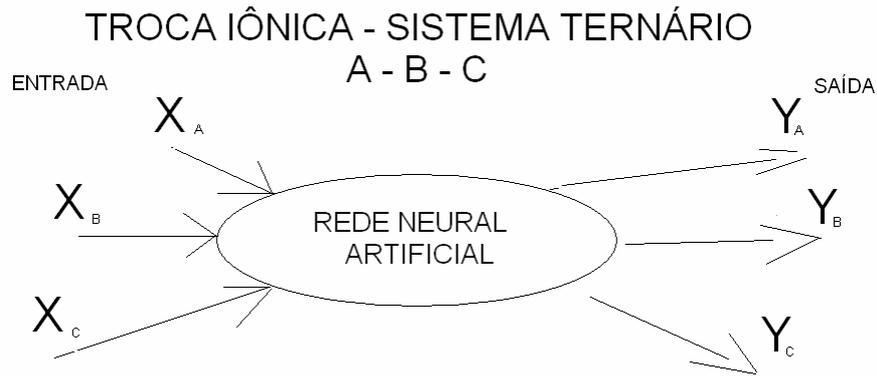
Para a resolução do método de equações não-lineares, usou-se a regularização Bayesiana. O algoritmo deste método é uma variação do método de Newton na qual usa-se diferenças finitas para o cálculo da matriz jacobiana.

### 3.3. Modelagem dos dados de equilíbrio Ternário pela RNA

As RNAs foram usadas na tentativa de predição do equilíbrio dos sistemas ternários. Foram utilizados os dados dos sistemas binários  $\text{SO}_4^{2-}\text{-NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}\text{-Cl}^-$  e  $\text{NO}_3^-\text{-Cl}^-$ , e também dos sistemas ( $\text{Pb}^{2+}\text{-Na}^+$  e  $\text{Cu}^{2+}\text{-Na}^+$ ) exceto para o sistema  $\text{Na}^+\text{-Pb}^{2+}$  que empregou spline cubica. O conjunto de dados utilizados no treinamento foi gerado pela LAM. Os dados gerados pela LAM nos sistemas binários foram escritos na forma ternária, conforme ilustrado na Figura 06.

## SISTEMA TERNÁRIO

Binário A,B	$X_A, X_B, 0$	$Y_A, Y_B, 0$
Binário A,C	$X_A, 0, X_C$	$Y_A, 0, Y_C$
Binário B,C	$0, X_B, X_C$	$0, Y_B, Y_C$



**Figura 6. Modelagem do Sistema Ternário com os dados Binários.**

Na simulação foram gerados 300 pontos para a construção da curva de equilíbrio para cada sistema binário, totalizando 900 pontos para treinamento da rede. Foram testadas diversas estruturas de RNAs a fim de se obter a melhor descrição do sistema. Para validação da rede foram utilizados os dados ternários apresentados obtidos SMITH e WOODBURN (1978) no Anexo 2, e FERNANDEZ (2004) no anexo 4.

Antes do treinamento de uma rede neural são necessárias estimativas iniciais dos pesos sinápticos e limiares de ativação. A escolha destas grandezas é importante para a velocidade de convergência do processo de busca pelos valores ideais. O procedimento adotado de inicialização foi atribuir valores aleatórios, para evitar que o treinamento seja conduzido a mínimos locais ou então que ele seja muito demorado.

As RNAs usadas tinham como função de ativação a função logística e apenas uma camada escondida. Variou-se o número de neurônios da primeira e segunda camada com número de neurônios variando entre dois e quinze em cada camada. No treinamento das RNAs utilizou-se o método Powell associado ao método Simplex em linguagem FORTRAN. A utilização do método de Powell faz com que se encontre mais rapidamente a região do ponto mínimo, a função objetivo diminui rapidamente nas primeiras interações, depois diminui drasticamente a convergência para a direção do ponto mínimo. Em todos os casos a tolerância empregada no ajuste dos parâmetros foi de  $1 \times 10^{-6}$ , e o número máximo de avaliações da função objetivo foi de 400.000.

Após a escolha da melhor arquitetura, da Rede Neural Artificial que apresentou o menor valor de função objetivo, cujo treinamento foi realizado a partir dos dados binários, foram realizados novos testes com esta arquitetura de rede, com o intuito de melhorar os resultados na etapa de validação. Foram realizados os seguintes testes:

- i) Treinamento da Rede Neural Artificial utilizando os dados binários e com a inclusão de um dado experimental, incluindo ao conjunto de dados binários do sistema ternário, variando o mesmo. Ou seja, treinando com o primeiro dado, depois somente com o segundo dado e assim sucessivamente. O objetivo é verificar se a escolha do dado experimental afeta os resultados de validação da rede.
- ii) Treinamento da Rede Neural artificial empregando diferente conjunto de dados com a inclusão de diferentes números de dados experimentais do sistema ternário aos 900 dados do sistema binário. O primeiro conjunto com a inclusão de um dado experimental, o segundo conjunto com a inclusão de dois e assim sucessivamente até todos os dados experimentais participarem do treinamento. O objetivo é verificar com o acréscimo de dados como afeta os resultados de validação da rede.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1. Sistemas Investigados

Como objeto de aplicação, dois conjuntos de dados experimentais de equilíbrio em sistemas de troca iônica foram testados. O primeiro conjunto é constituído pelos sistemas binários e ternários dos íons sulfato, cloreto e nitrato, com trocador a resina AMBERLITE IRA 400, com concentração total da solução de 0,2N e temperatura de 298K. O segundo conjunto é constituído dos dados binários e ternários dos íons chumbo, cobre e sódio, pela zeólita natural clinoptilota, com a normalidade da solução 0,005 eq/L e temperatura de 303K.

#### 4.1.1. Sistemas binários pela LAM e RNAs

Na aplicação da LAM, os parâmetros da constante de equilíbrio e os parâmetros do modelo de Wilson foram ajustados utilizando os dados experimentais de equilíbrio dos sistemas binários  $\text{SO}_4^{2-}\text{-NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}\text{-Cl}^-$  e  $\text{NO}_3^-\text{-Cl}^-$ , obtidos por Smith e Woodburn (1978), que são apresentados no Anexo1.

O modelo de Bromley foi usado para o cálculo do coeficiente dos íons em solução. Os valores dos parâmetros para o cálculo do coeficiente de atividade na fase aquosa, utilizados neste trabalho, foram retirados de Bromley (1974) e são apresentados na Tabela 1.

**Tabela 01. Valores dos Parâmetros de Bromley**

Composto	$B(\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1})$
$\text{Na}_2\text{SO}_4$	0,0207
NaCl	0,0574
$\text{NaNO}_3$	-0,0128

A Tabela 2 mostra os valores da constante de equilíbrio e dos parâmetros de Wilson obtidos pelo ajuste do modelo aos dados experimentais de equilíbrio. Os valores das funções-objetivo, obtidas na aplicação da LAM, são apresentados na Tabela 3.

**Tabela 2. Parâmetros ajustados para os sistemas binários.**

Sistema	$K_{eq}$	Parâmetros da equação de Wilson	
		$\Lambda_{12}$	$\Lambda_{21}$
$SO_4^{2-} - NO_3^-$	177,626	1,71604	2,17973
$SO_4^{2-} - Cl^-$	10,8881	1,53387	1,31782
$Cl^- - NO_3^-$	3,90034	2,21458	0,507288

**Tabela 3. Valores da Função objetivo na estimação dos parâmetros pela LAM em cada sistema.**

Sistema	Função Objetivo ( $10^{-3}$ )
Binário $SO_4^{2-}-NO_3^-$	0,0406
Binário $SO_4^{2-}-Cl^-$	0,876
Binário $Cl^- - NO_3^-$	0,0406

Os valores dos parâmetros estimados originalmente obtidos por SMITH & WOODBURN são apresentados na Tabela 4. Verificou-se que alguns dos parâmetros obtidos neste trabalho foram diferentes aos originalmente obtidos por SMITH & WOODBURN (1978) que também aplicaram a Lei da Ação das Massas na modelagem dos dados de equilíbrio. Neste trabalho na estimação dos parâmetros empregou-se a função objetivo dada pela Equação (40) que usa como variável dependente a composição na resina, enquanto que SMITH & WOODBURN (1978) empregaram o conceito de coeficiente de seletividade ( $\lambda_A^B$ ) definido pela equação:

$$\lambda_B^A = \left( \frac{y_A}{m_A \gamma_{S_A}} \right)^{Z_B} \left( \frac{m_B \gamma_{S_B}}{y_B} \right)^{Z_A} \quad (39)$$

$$F_{OBJ} = \sum_{j=1}^{n_{DAP}} [(Y_{A_j}^{EXP} - Y_{A_j}^{MOD})^2 + (Y_{B_j}^{EXP} - Y_{B_j}^{MOD})^2] \quad (40)$$

**Tabela 04 - Parâmetros ajustados para os sistemas binários na temperatura de 298 K obtidos por SMITH & WOODBURN. (1978)**

Sistema	$K_{eq}$	Parâmetros da equação de Wilson	
		$\Lambda_{12}$	$\Lambda_{21}$
$SO_4^{2-} - NO_3^-$	73,3865	0,7655	2,8892
$SO_4^{2-} - Cl^-$	5,0339	0,1127	4,0295
$Cl^- - NO_3^-$	3,90901	2,4502	0,40856

Todos os dados empregados no treinamento das Redes Neurais Artificiais foram gerados a partir da aplicação da Lei da Ação das Massas, em cada sistema foram calculados 100 dados de equilíbrio. Os dados de entrada da rede foram a composição dos íons em solução e de saída foi a composição da resina. Efetuou-se o treinamento de diversas estruturas de RNAs. Foram testadas diferentes arquiteturas variando o número de neurônios da camada de entrada e da camada oculta. O número de neurônios da camada de entrada variou de 2 até 20 e da camada oculta de 1 até 2, buscando sempre uma estrutura com o menor valor da função objetivo. Os métodos Powell e Simplex foram utilizados para determinar os pesos da rede. As estruturas que melhor descreveram são citadas na Tabela 5, juntamente com o valor das respectivas funções-objetivo. Observa-se na Tabela 5, que diferentes estruturas forneceram uma boa representação do sistema, pois a função objetivo foi de ordem  $10^{-3}$ .

**Tabela 5. Valores da Função objetivo e suas estruturas das redes com melhor desempenho na estimação dos parâmetros pela RNA em cada sistema.**

Sistema	Estrutura	Função Objetiva ( $10^{-3}$ )
$SO_4^{2-} - NO_3^-$	8-10-2	1.388
$SO_4^{2-} - Cl^-$	8-10-2	4.732
$Cl^- - NO_3^-$	6-10-2	4.198

As curvas de equilíbrio obtidas com aplicação das duas metodologias e os dados experimentais são apresentados nas Figuras (07) – (12), observam-se que ambas descreveram com muita precisão os sistemas investigados.

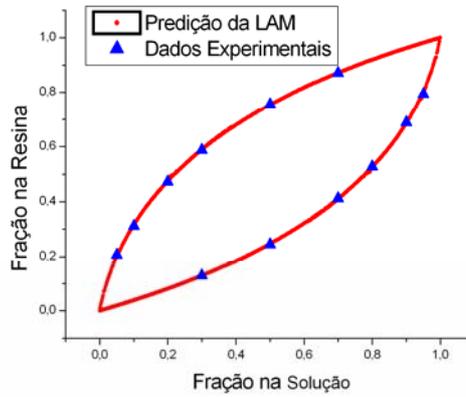


Figura 07. Curvas de Equilíbrio geradas para o sistema Cl-NO<sub>3</sub><sup>-</sup> pela LAM.

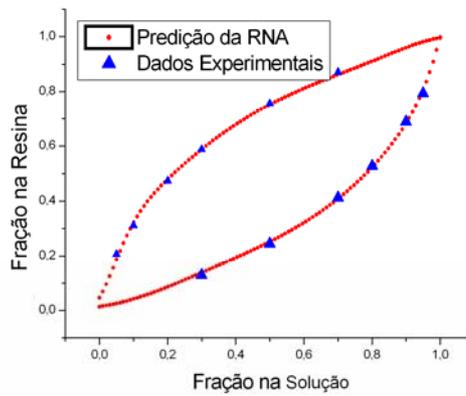


Figura 08. Curvas de Equilíbrio geradas para o sistema Cl-NO<sub>3</sub><sup>-</sup> pela RNA.

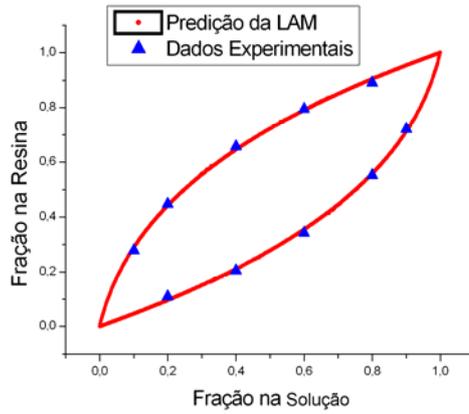


Figura 09. Curvas de Equilíbrio geradas para o sistema  $\text{SO}_4^{2-}$  - Cl pela LAM.

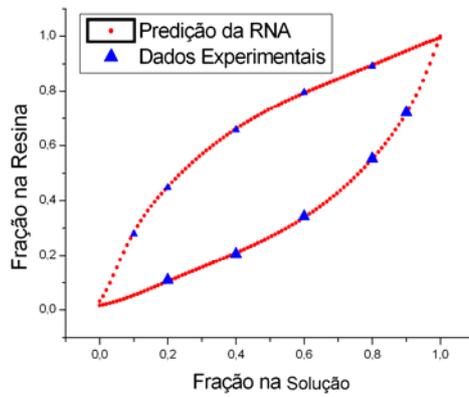


Figura 10. Curvas de Equilíbrio geradas para o sistema  $\text{SO}_4^{2-}$  - Cl pela RNA.

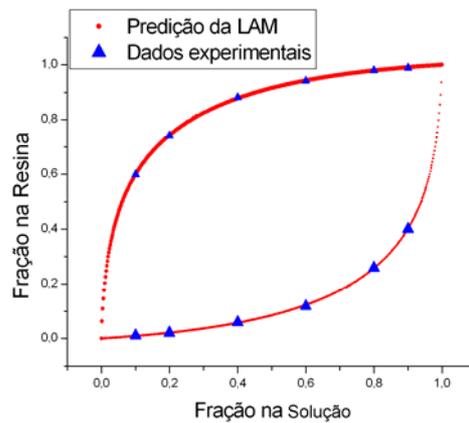


Figura 11. Curvas de Equilíbrio geradas para o sistema  $\text{SO}_4^{2-}$  -  $\text{NO}_3^-$  pela LAM.

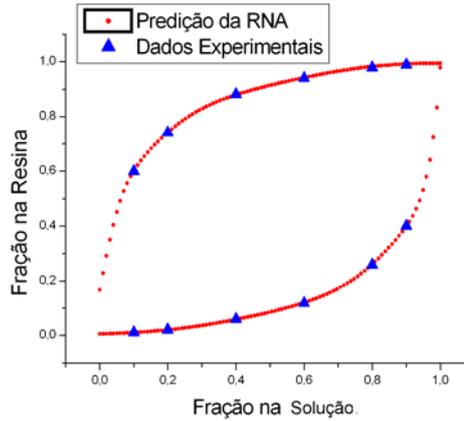


Figura 12. Curvas de Equilíbrio geradas para o sistema  $\text{SO}_4^{2-}$  -  $\text{NO}_3^-$  pela RNA.

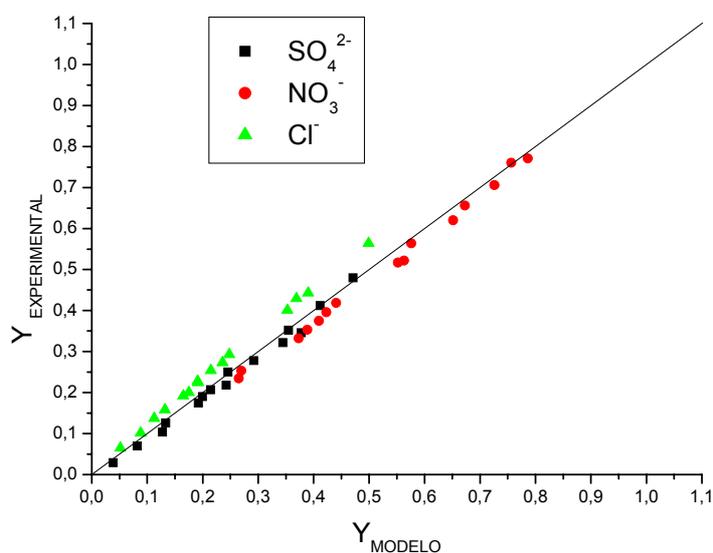
#### 4.1.2. Sistema da predição da LAM para o Sistema Ternário

Para determinar a composição na resina foi empregado o conjunto de Equações (36)-(38), pois se conhecendo a composição dos íons em solução pode-se calcular os coeficientes de atividade do mesmo nesta fase, além disso, a constante de equilíbrio é conhecida fixada a temperatura, portanto as únicas incógnitas deste sistema de equações são as variáveis  $y_A$ ,  $y_B$  e  $y_C$ , que representam respectivamente a composição dos íons sulfato, cloreto e nitrato na resina.

Os resultados de predição da composição de equilíbrio na resina obtidos pela resolução do sistema de Equações (36)-(38) são apresentados na Tabela 06 e comparados com os valores experimentais obtidos por SMITH & WOODBURN (1978). Os parâmetros empregados no cálculo do coeficiente de atividade na resina são apresentados na Tabela 04. A Composição de equilíbrio experimental do sistema ternário  $\text{SO}_4^{2-}$  -  $\text{Cl}^-$  -  $\text{NO}_3^-$  na temperatura de 298 K e valores previstos pela LAM são apresentados na tabela 6.

**Tabela 6. Dados Experimentais X Lei das Ações das Massas.**

EXPERIMENTAL			CALCULADO PELA LAM		
$Y_{SO4^{2-}}$	$Y_{NO3^-}$	$Y_{Cl^-}$	$Y_{SO4^{2-}}$	$Y_{NO3^-}$	$Y_{Cl^-}$
0,104	0,332	0,564	0,12746	0,37332	0,49921
0,218	0,353	0,429	0,24223	0,38893	0,36884
0,322	0,235	0,443	0,34481	0,2651	0,39009
0,352	0,375	0,273	0,35463	0,4093	0,23607
0,412	0,396	0,192	0,41196	0,42286	0,16518
0,48	0,419	0,101	0,47124	0,4406	0,08816
0,029	0,771	0,2	0,03879	0,78607	0,17514
0,07	0,706	0,224	0,08202	0,72591	0,19207
0,126	0,62	0,254	0,13346	0,65165	0,21489
0,19	0,517	0,293	0,19981	0,55227	0,24792
0,278	0,564	0,158	0,29219	0,57583	0,13198
0,346	0,253	0,401	0,37759	0,26937	0,35304
0,175	0,76	0,065	0,19221	0,75645	0,05134
0,207	0,656	0,137	0,21432	0,67283	0,11285
0,25	0,522	0,228	0,24588	0,563	0,19112



**Figura 13. Modelagem do sistema ternário para LAM.**

Na Figura 13, são apresentados os resultados, obtidos pelo emprego da LAM que foram empregados com os dados experimentais da composição da resina no

equilíbrio, para o sistema ternário. Observa-se que a LAM descreveu com muita precisão os dados experimentais de equilíbrio para este sistema, o coeficiente de correlação para o íon  $SO_4^{2-}$  foi de 0,984%, para o íon  $NO_3^-$  foi de 0,974% e para o íon  $Cl^-$  foi de 0,916%.

O coeficiente de correlação foi calculado pela seguinte equação:

$$r^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^N (y_i^{Exp} - y_i^{Mod})^2}{\sum_{i=1}^N (y_i^{Exp} - \bar{y})^2} \quad (41)$$

Em que:

$Y_i^{Exp}$  é o valor experimental para cada conjunto i de dados ternário de 1 a n;

$Y_i^{Mod}$  é o valor obtido por cada modelo para cada conjunto i de dados ternário de 1 a n;

$\bar{Y}$  é o valor médio experimental dos íons da resina.

Os valores do  $R^2$  próximo a unidade para todos os íons mostram que a Lei da Ação das Massas foi eficiente na representação dos dados de equilíbrio dos sistemas investigados.

### 4.1.3. Predição do Sistema Ternário pela Rede Neural Artificial a partir dos dados binários de equilíbrio

#### 4.1.3.1. Treinamento da Rede Neural Artificial

Inicialmente foram realizadas simulações a partir da aplicação da Lei da Ação das Massas para cada par binário foram gerados 300 pontos para a construção da curva de equilíbrio, totalizando 900 pontos que foram utilizados para o treinamento da rede. Foram testadas diferentes estruturas para encontrar a topologia da rede que melhor representa o comportamento termodinâmico do equilíbrio do sistema de troca iônica. As estruturas da rede foram testadas com uma camada de entrada,

uma camada oculta e uma camada de saída. As estruturas das RNAs testadas e os respectivos valores das funções objetivos são apresentadas na Tabela 07.

**Tabela 07. Estrutura das Redes Neurais Artificiais estudadas.**

ITEM	ESTRUTURA	FOBJ	ITEM	ESTRUTURA	FOBJ
01	6-6	2,041E-01	21	14-6	9,503E-02
02	8-6	5,659E-01	22	4-4	1,133E-01
03	8-8	1,242E-01	23	9-7	3,649E-02
04	8-10	1,953E-02	24	9-15	5,659E-01
05	8-12	1,552E-02	25	9-13	2,529E-01
06	8-14	6,700E-02	26	9-11	4,982E-02
07	10-6	3,780E-02	27	9-15	2,242E-02
08	10-8	2,493E-01	28	11-7	3,923E-02
09	10-10	5,098E-01	29	11-9	6,940E-02
10	10-12	2,384E-02	30	11-13	2,628E-01
11	10-14	3,703E-01	31	11-15	4,880E-01
12	12-6	2,103E-02	32	13-7	9,335E-03
13	12-8	3,046E-02	33	13-9	9,644E-02
14	12-10	1,512E-02	34	13-11	1,252E-01
15	12-12	1,456E-02	35	13-15	1,495E-01
16	12-14	1,193E-01	36	6-7	1,555E-01
17	14-14	8,255E-02	37	7-8	3,389E-02
18	14-12	5,512E-03	38	8-9	4,304E-01
19	14-10	4,373E-02	39	9-10	3,570E-02
20	14-8	9,629E-02	40	10-11	1,316E-02

ITEM	ESTRUTURA	FOBJ	ITEM	ESTRUTURA	FOBJ
41	11-12	3,450E-02	50	12-11	2,498E-02
42	12-13	1,659E-02	51	14-13	1,122E-01
43	13-14	1,184E-02	52	15-14	8,833E-03
44	14-15	4,520E-02	<b>53</b>	<b>13-12</b>	<b>3,953E-03</b>
45	7-6	4,097E-02	54	7-8	3,389E-02
46	8-7	1,456E-02	55	8-9	4,304E-01
47	9-8	3,430E-02	56	9-10	3,570E-02
48	10-9	7,233E-02	57	10-11	1,316E-02
49	11-10	3,328E-02	58	6-7	1,555E-01

Dentre as estruturas testadas a RNA 13-12 foi a que apresentou melhor desempenho na etapa de treinamento, pois apresentou o menor valor da função objetivo.

Nas Figuras (14) – (16) são apresentados os resultados obtidos na etapa de treinamento para cada um dos íons presentes no sistema. Observa-se nesta figuras que o treinamento das RNAs foi eficiente.

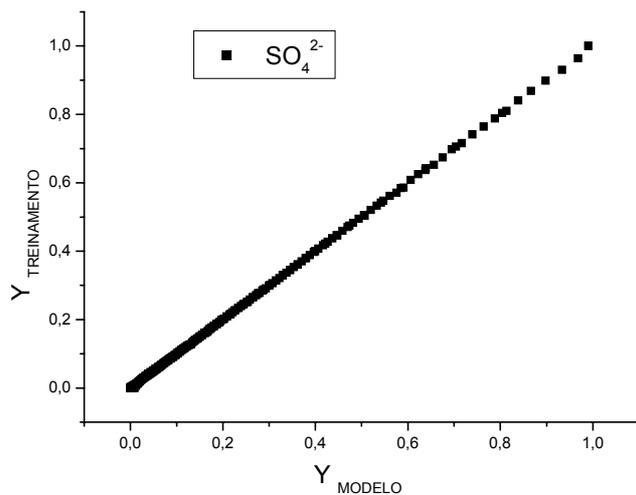


Figura 14. Resultados do Treinamento da RNA para o íon  $\text{SO}_4^{2-}$  – Estrutura 13-12.

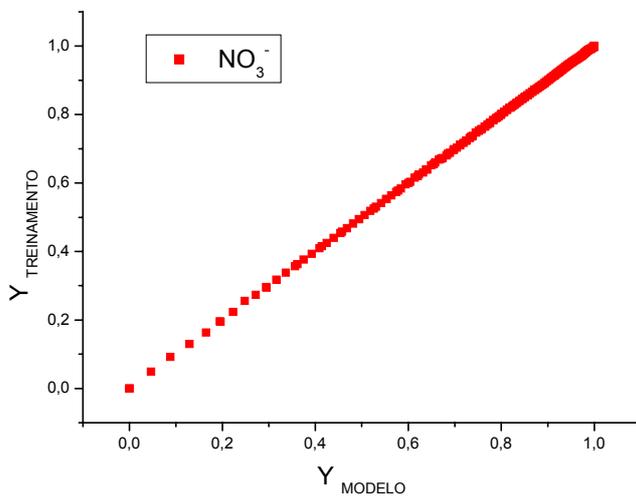


Figura 15. Resultados do Treinamento da RNA para o íon  $\text{NO}_3^-$  – Estrutura 13-12.

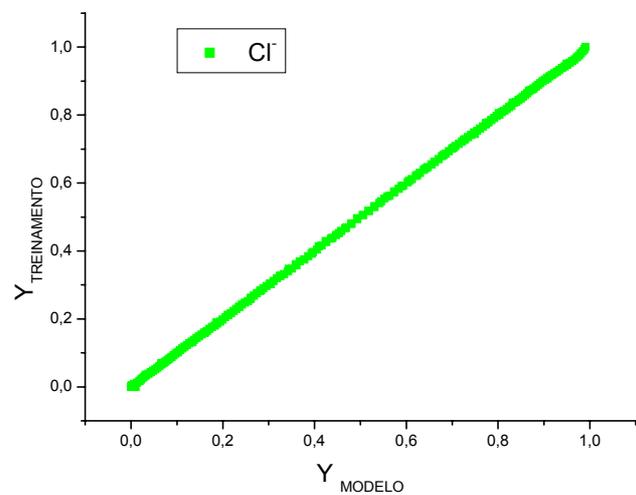


Figura 16. Resultados do Treinamento da RNA para o íon  $\text{Cl}^-$  – Estrutura 13-12.

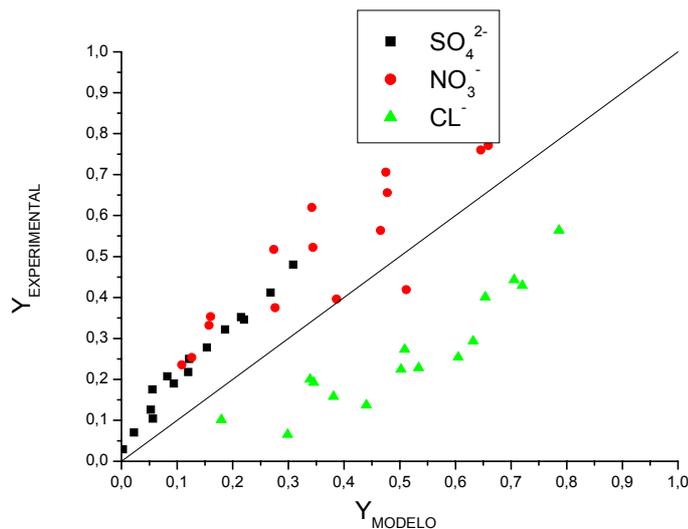
#### 4.1.3.2. Validação Rede Neural Artificial

Foi selecionada estrutura da rede que apresentou o menor valor da função objetivo na etapa de treinamento para prever o comportamento dos dados ternários de equilíbrio, neste caso foi a rede com estrutura 13-12. Na validação da RNA foram utilizados os dados experimentais ternários da composição dos íons em solução apresentados no anexo 2. Deve-se destacar que a RNA utilizada neste caso empregou apenas informações dos sistemas binários na etapa do treinamento. Os resultados de predição da composição de equilíbrio na resina obtidos pelas RNAs são apresentados na tabela 08 e comparados com os valores experimentais obtidos por SMITH & WOODBURN (1978).

**Tabela 08. Dados Experimentais do sistema  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$  e  $\text{NO}_3^-$  e preditos pelas RNAs.**

EXPERIMENTAL			MODELO		
$Y_{\text{SO}_4^{2-}}$	$Y_{\text{NO}_3^-}$	$Y_{\text{Cl}^-}$	$Y_{\text{SO}_4^{2-}}$	$Y_{\text{NO}_3^-}$	$Y_{\text{Cl}^-}$
0,104	0,332	0,564	0,056	0,157	0,786
0,218	0,353	0,429	0,119	0,159	0,720
0,322	0,235	0,443	0,186	0,108	0,705
0,352	0,375	0,273	0,214	0,276	0,508
0,412	0,396	0,192	0,268	0,386	0,345
0,48	0,419	0,101	0,308	0,511	0,179
0,029	0,771	0,2	0,002	0,659	0,338
0,07	0,706	0,224	0,022	0,475	0,502
0,126	0,62	0,254	0,052	0,342	0,605
0,19	0,517	0,293	0,094	0,273	0,631
0,278	0,564	0,158	0,153	0,465	0,381
0,346	0,253	0,401	0,220	0,126	0,653
0,175	0,76	0,065	0,055	0,645	0,298
0,207	0,656	0,137	0,082	0,477	0,439
0,25	0,522	0,228	0,121	0,344	0,534
Erro Médio			10,66%	15,03%	24,45%

As RNAs não conseguiram descrever com precisão os dados experimentais de equilíbrio deste sistema, o que se pode comprovar pelos resultados apresentados na Figura 17 e pelos elevados valores de erros médios absolutos apresentados na Tabela 08. Assim a metodologia aplicada de predição dos dados de equilíbrio pela rede neural não mostrou-se. Portanto, as informações utilizadas para o treinamento da rede não foram suficientes para o aprendizado da mesma.



**Figura 17. Sistema ternário pela RNAs.**

Alguns trabalhos foram desenvolvidos aplicando a técnica das RNAs na predição do comportamento do Equilíbrio Líquido Vapor. GANGULY (2003) aplicou RNAs com Funções de Base Radial no cálculo do ELV em sistemas binários e ternários, com resultados satisfatórios. NGUYEN et al. (2007), aplicaram as RNAs para a predição do ELV em sistemas ternários saturados com sal. Os resultados obtidos com as RNAs mostraram ser melhor que os resultados obtidos com modelos termodinâmicos. YAMAMOTO & TOCHIGI (2007) propuseram um método para prever os parâmetros de Margules usando RNAs para ELV em sistemas binários e ternários. Estes autores obtiveram uma boa concordância dos dados de equilíbrio entre os valores experimentais e preditos pelas RNAs.

Entretanto na predição de sistemas de troca iônica os resultados obtidos com a aplicação das RNAs não foram bons provavelmente porque nos sistemas iônicos os desvios da idealidade são mais acentuados do que em sistemas neutros (não eletrolíticos).

#### **4.1.4. Treinamento do Sistema Ternário pela RNA a partir dos dados experimentais de equilíbrio**

Numa tentativa de melhorar os resultados obtidos no cálculo das composições dos íons da resina no sistema ternário utilizando as RNAs foram acrescentados dados experimentais do sistema ternário ao conjunto de dados empregados nos treinamentos. Inicialmente foi realizado o treinamento com a

inclusão de apenas um dado experimental do sistema ternário obtido por SMITH e WOODBURN (1978), ao conjunto de dados gerados pela aplicação da LAM nos sistemas binários. O objetivo destes testes era investigar se a escolha dos dados influencia os resultados na etapa de validação. Posteriormente foi realizado um novo treinamento da rede acrescentando ao conjunto de dados de treinamento os dois dados experimentais do sistema ternário que forneceram os melhores resultados e na etapa de validação. Também foram realizados novos testes acrescentando mais dados experimentais de equilíbrio do sistema ternário ao conjunto de dados de treinamento. Primeiro acrescentou-se um dado experimental e treinou-se a RNA, depois dois dados, e assim por diante, até obter-se uma melhora nos resultados da predição.

#### **4.1.4.1. Treinamento da RNA com a inclusão de um dado experimental de equilíbrio ternário**

No sistema ternário SMITH & WOODBURN (1978) obtiveram 15 dados experimentais que estão apresentados no Anexo (2). Cada um destes dados foi acrescentado aos dados gerados pela aplicação da Lei da Ação das Massas e foram gerados novos conjuntos de dados para o treinamento da RNA. Foram utilizados 901 dados binários para treinamento sendo que 900 dados binários pela LAM e um dado experimental ternário. As estruturas da rede foram testadas com uma camada de entrada, uma camada oculta e uma camada de saída. A estrutura da rede usada foi 13-12, que apresentou o menor valor da função objetivo no treinamento. Os resultados obtidos para cada conjunto de dados são apresentados na Tabela 09. Os melhores resultados no treinamento da RNA foram obtidos com o conjunto de dados que incluíram o terceiro e o décimo segundo dado experimental de equilíbrio do sistema ternário. As RNAs treinadas com estes dois conjuntos de dados foram selecionadas para avaliar a eficiência da RNA na descrição dos dados experimentais de equilíbrio na etapa de validação do sistema. Os valores da constante termodinâmica de reação  $K$  estão relacionados com a afinidade dos íons pelos sítios da resina. Neste caso a partir da aplicação da Lei da ação das Massas foi obtida a seguinte ordem:  $K_{SO_4}^{NO_3^-} > K_{SO_4}^{Cl^-} > K_{NO_3^-}^{Cl^-}$ , portanto pode-se definir a seguinte seqüência de afinidade  $SO_4 > Cl > NO_3$ .

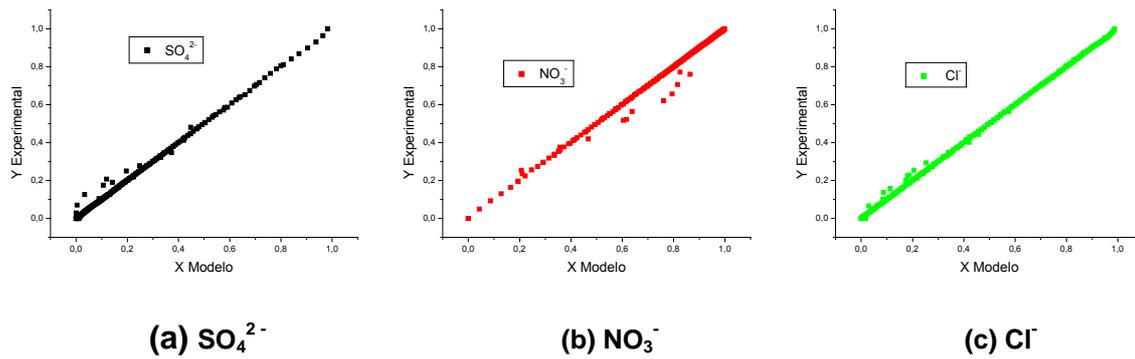
O terceiro e o décimo segundo dados experimentais tem uma característica em comum, em ambos os casos o íon de menor afinidade ( $\text{NO}_3^-$ ) e está em menor concentração na solução, enquanto que as outras espécies de maior afinidade estão em maior concentração. Estes resultados mostraram que o dado experimental incluído no conjunto de treinamento influenciou significativamente na predição do comportamento do sistema.

**Tabela 09. Análise dos resultados obtidos na Validação.**

Conj. de Dados	Dado Exp.	FOBJ	$\text{SO}_4^{2-}$ Erro Médio	$\text{NO}_3^-$ Erro Médio	$\text{Cl}^-$ Erro Médio
1	1	19.0	8,02E-02	5,40E-03	7,83E-02
2	2	2.72E+02	7,44E-02	1,19E-01	6,27E-02
<b>3</b>	<b>3</b>	<b>5.10E+01</b>	<b>2,85E-02</b>	<b>7,65E-02</b>	<b>3,67E-02</b>
4	4	3.60E+02	1,52E-01	9,78E-02	1,51E-01
5	5	1.47E+02	1,05E-01	7,19E-02	8,58E-02
6	6	3.01E+02	1,52E-01	1,12E-01	7,03E-02
7	7	2.17E+02	2,04E-01	2,98E-01	1,12E-01
8	8	1.80E+02	1,53E-01	1,85E-01	3,26E-01
9	9	1.90E+02	1,02E-01	1,57E-01	6,00E-02
10	10	2.26E+02	2,25E-01	2,60E-01	1,06E-01
11	11	1.68E+02	1,99E-01	1,89E-01	7,74E-02
<b>12</b>	<b>12</b>	<b>5.34E+01</b>	<b>4,28E-02</b>	<b>3,79E-02</b>	<b>4,57E-02</b>
13	13	2.71E+02	1,44E-01	1,64E-01	2,84E-01
14	14	1.06E+02	7,43E-02	2,01E-01	1,83E-01
15	15	1.55E+02	2,03E-01	2,56E-01	8,26E-02

#### 4.1.4.2. Treinamento do Sistema Ternário pela RNA com a inclusão do terceiro dado experimental de equilíbrio do sistema ternário

Na Figura 18 são apresentados os resultados da etapa de treinamento das Redes Neurais Artificiais treinadas com 900 dados binários gerados pela Lei da Ação das Massas e, utilizando o terceiro dado experimental. Observa-se nesta Figura que as RNAs tiveram um bom desempenho na etapa de treinamento, pois houve uma excelente concordância entre os dados de treinamento e os dados calculados pela RNAs, o valor da função objetivo foi:  $5,10 \times 10^{-3}$ .



**Figura 18. Treinamento do sistema ternário com a inclusão do terceiro dado experimental de equilíbrio no treinamento.**

Os resultados obtidos pelo emprego das RNAs na descrição do sistema ternário foram comparados com os dados experimentais na etapa de validação. Estes resultados são apresentados na Figura 19.

Para analisar a eficácia das metodologias LAM, RNA treinada com conjunto de dados binários e RNA treinada com conjunto de dados binários e incluindo um dado experimental de equilíbrio ternário foi calculado o erro médio, cujos resultados são apresentados na Tabela 10.

Observa-se a Tabela 10 que a inclusão de um dado experimental melhorou os resultados obtidos com a RNAs, na descrição do sistema ternário, porque houve uma redução do erro médio quando comparada com os resultados obtidos com a RNA treinada somente com os dados binários. Entretanto, a LAM foi mais eficiente na descrição do equilíbrio do sistema ternário do que as RNAs, porque apresentou um erro muito menor.

**Tabela 10. Comparação pelas RNAs e LAM da modelagem do sistema ternário**

ÍON	LAM TERNÁRIO	RNA TREINADA COM DADOS BINÁRIOS.	RNA TREINADA COM A INCLUSÃO 3º DADO EXPERIMENTAIS.
$\text{SO}_4^{2-}$	0,0130	0,1066	0,0285
$\text{NO}_3^-$	0,0254	0,1503	0,0765
$\text{Cl}^-$	0,0363	0,2446	0,0370

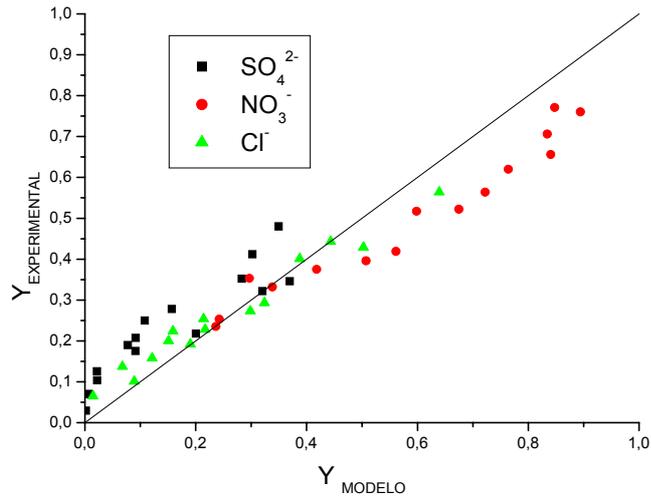


Figura 19. Validação da modelagem do sistema ternário com terceiro dado experimental.

#### 4.1.4.3. Treinamento do Sistema Ternário pela RNA com a inclusão do décimo segundo dado experimental de equilíbrio do sistema ternário

Na Figura 20 são apresentados os resultados na etapa do treinamento das Redes Neurais Artificiais treinadas a partir de um conjunto de 900 dados gerados pela aplicação da LAM nos sistemas binários e com a inclusão do décimo segundo dado experimental. Observa-se nesta Figura que RNA teve um excelente desempenho na etapa de treinamento, pois houve uma elevada concordância entre os dados de treinamento e os calculados pela RNAs. O valor da função objetivo foi de  $5,34 \times 10^{-3}$ .

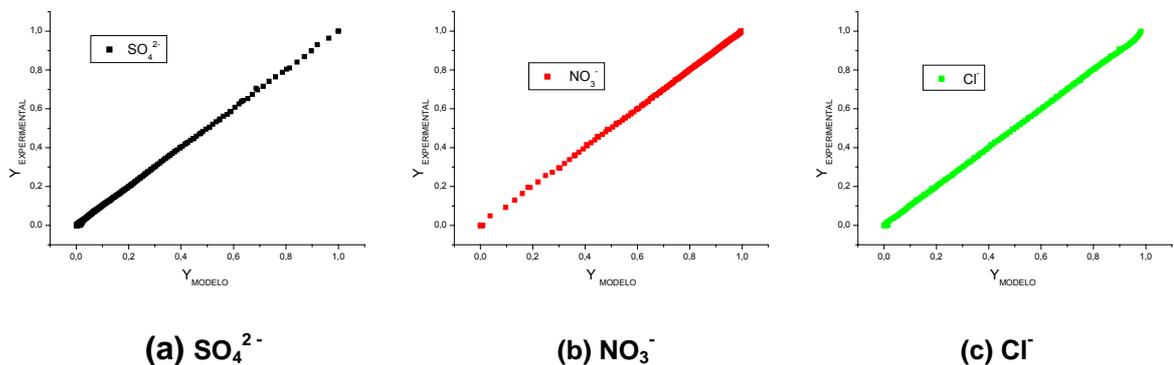


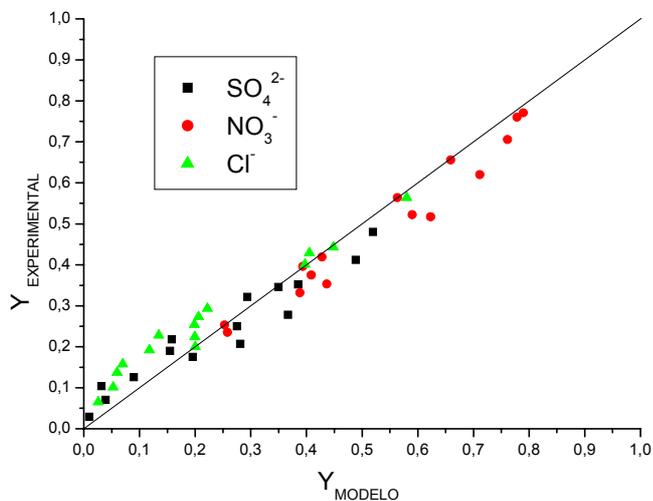
Figura 20. Treinamento do sistema ternário com a inclusão do décimo segundo dado experimental de equilíbrio no treinamento.

A partir dos dados experimentais ternários de equilíbrio de troca iônica foram analisados a eficiência das metodologias das Redes Neurais Artificiais treinadas com

a inclusão do décimo segundo dado experimental e da Lei da Ação das Massas, por meio da análise do erro médio absoluto, cujos valores são apresentados na Tabela 11. A inclusão do décimo segundo experimental na etapa de treinamento reduziu o erro médio entre os valores calculados pela RNAs em relação aos dados experimentais. Entretanto, a LAM ainda descreveu melhor o equilíbrio do sistema ternário, pois, apresentou um menor erro médio, como pode ser observado na Tabela 11.

**Tabela 11. Erro médio absoluto da modelagem do sistema ternário com décimo segundo dado experimental.**

ÍON	LAM TERNÁRIO	RNA TREINADA COM DADOS TERNÁRIOS.	RNA TREINADA COM A INCLUSÃO DO 12º DADO EXPERIMENTAL.
$\text{SO}_4^{2-}$	0,0130	0,1066	0,0429
$\text{NO}_3^-$	0,0254	0,1503	0,0380
$\text{Cl}^-$	0,0363	0,2446	0,0458



**Figura 21. Validação da modelagem do sistema ternário com décimo segundo dado experimental.**

Na Figura 21 são comparados os resultados obtidos com a aplicação das RNAs com os dados experimentais.

#### 4.1.4.4. Treinamento do Sistema Ternário pela RNA com a inclusão de dados experimentais de equilíbrio

A mesma estrutura (13-12) da RNA utilizada nos casos anteriores, foi empregada para treinar novos conjuntos de dados. Foram utilizados os dados de equilíbrio gerados pela aplicação da Lei da Ação das Massas nos sistemas binários (total de 900 dados) e também foram incluídos dados experimentais do sistema ternário, desta forma foram gerados diferentes conjuntos de dados para treinamento da rede.

Foram realizados testes com as RNAs empregando sete conjuntos de dados distintos. Cada conjunto se distingue pela quantidade de dados experimentais de equilíbrio utilizado. No primeiro conjunto foi acrescentado um dado experimental, o segundo conjunto foi acrescentado dois dados experimentais e assim sucessivamente. Os resultados obtidos com as RNAs utilizando diferentes conjuntos de dados e o valor da função objetivo é apresentado na Tabela 12.

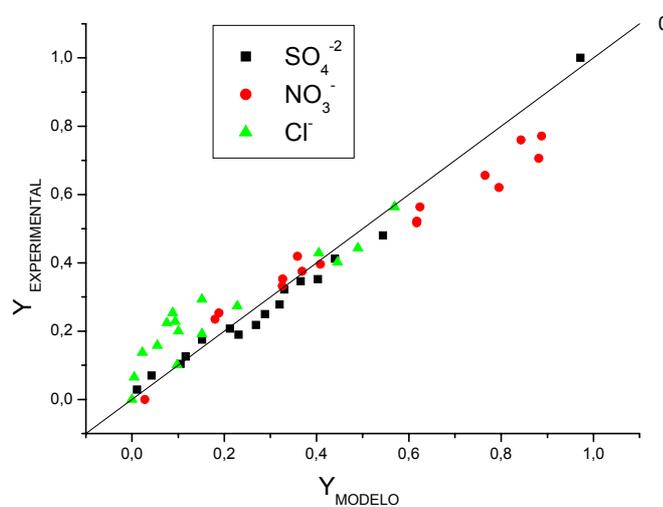
**Tabela 12. Função Objetivo das Redes Neurais Artificiais estudadas na etapa de treinamento.**

REDES TREINADAS	N. Dados Experimentais Inseridos no Treinamento.	FOBJ
1	1	1.8968E-002
2	2	3.3590E-003
3	3	9.7876E-003
4	4	9.0165E-003
5	5	8.1231E-003
6	6	1.5747E-002
7	7	8.6476E-003

Os resultados apresentados na Tabela 12 mostram que as RNAs conseguiram representar os dados na etapa de treinamento em todos os casos. Para analisar a eficiência da RNA na descrição do equilíbrio do sistema ternário foram comparados os resultados calculados pela rede obtidos com os dados experimentais do sistema ternário de equilíbrio, estes resultados são apresentados nas Tabelas (13) – (19) e Figuras (22)-(28).

**Tabela 13. Erro médio absoluto da modelagem do sistema ternário acrescentando um dado experimental de equilíbrio ao treinamento.**

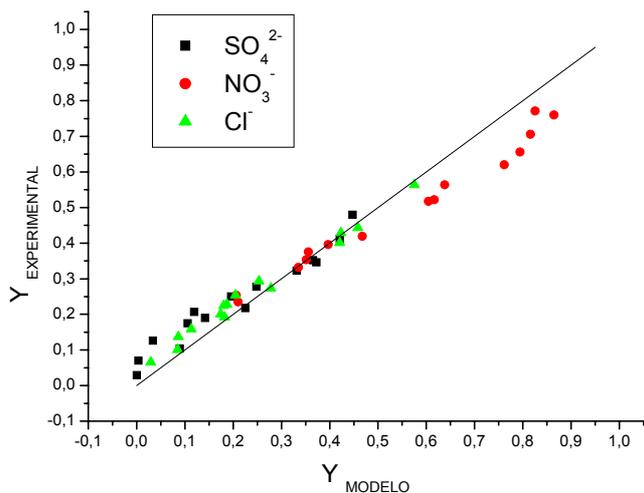
ÍON	LAM TERNÁRIO	RNA TREINADA COM DADOS TERNÁRIOS	RNA TREINADA COM A INCLUSÃO DE UM DADO EXPERIMENTAL.
$\text{SO}_4^{2-}$	0,0130	0,1066	0,0285
$\text{NO}_3^-$	0,0254	0,1503	0,0765
$\text{Cl}^-$	0,0363	0,2446	0,0783



**Figura 22. Validação da modelagem do sistema ternário acrescentando um dado experimental de equilíbrio ao treinamento.**

**Tabela 14. Erro médio absoluto da modelagem do sistema ternário acrescentando dois dados experimentais de equilíbrio ao treinamento.**

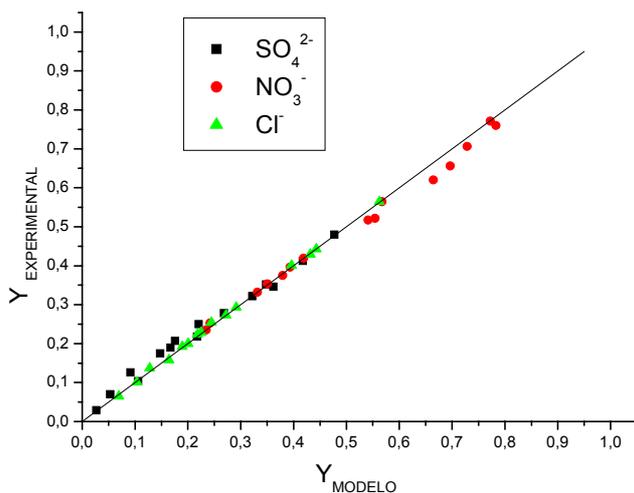
ÍON	LAM TERNÁRIO	RNA TREINADA COM DADOS TERNÁRIOS	RNA TREINADA COM A INCLUSÃO DE DOIS DADOS EXPERIMENTAIS.
$\text{SO}_4^{2-}$	0,0130	0,1066	0,0391
$\text{NO}_3^-$	0,0254	0,1503	0,0632
$\text{Cl}^-$	0,0363	0,2446	0,0275



**Figura 23. Validação da modelagem do sistema ternário acrescentando dois dados experimentais de equilíbrio ao treinamento.**

**Tabela 15. Erro médio absoluto da modelagem do sistema ternário acrescentando três dados experimentais de equilíbrio ao treinamento.**

ÍON	LAM TERNÁRIO	RNA TREINADA COM DADOS TERNÁRIOS.	RNA TREINADA COM A INCLUSÃO DE TRÊS DADOS EXPERIMENTAIS.
$\text{SO}_4^{2-}$	0,0130	0,1066	0,0136
$\text{NO}_3^-$	0,0254	0,1503	0,0142
$\text{Cl}^-$	0,0363	0,2446	0,0037



**Figura 24. Validação da modelagem do sistema ternário acrescentando três dados experimentais de equilíbrio ao treinamento.**

Tabela 16. Erro médio absoluto da modelagem do sistema ternário acrescentando quatro dados experimentais de equilíbrio ao treinamento.

ÍON	LAM TERNÁRIO	RNA TREINADA COM DADOS TERNÁRIOS.	RNA TREINADA COM A INCLUSÃO DE QUATRO DADOS EXPERIMENTAIS.
$\text{SO}_4^{2-}$	0,0130	0,1066	0,0261
$\text{NO}_3^-$	0,0254	0,1503	0,0393
$\text{Cl}^-$	0,0363	0,2446	0,0175

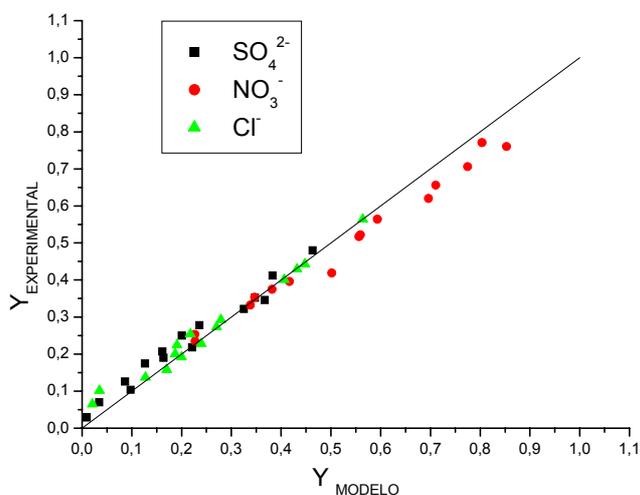
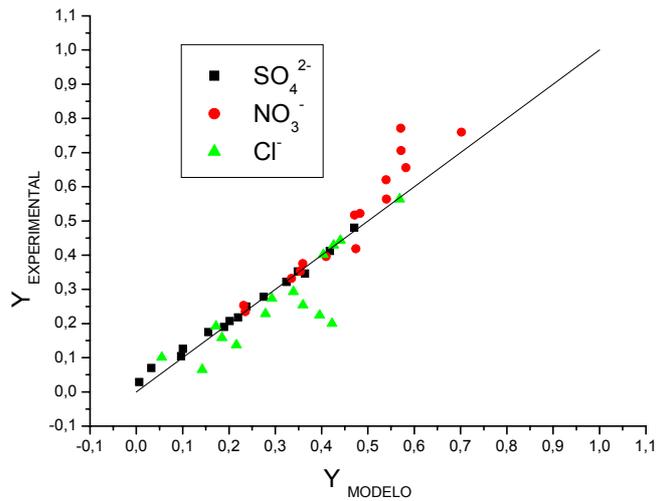


Figura 25. Validação da modelagem do sistema ternário acrescentando quatro dados experimentais de equilíbrio ao treinamento.

Tabela 17. Erro médio absoluto da modelagem do sistema ternário acrescentando cinco dados experimentais de equilíbrio ao treinamento.

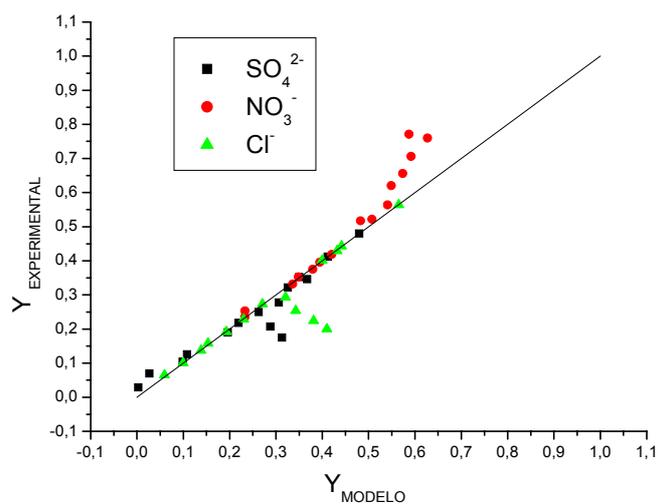
ÍON	LAM TERNÁRIO	RNA TREINADA COM DADOS TERNÁRIOS	RNA TREINADA COM A INCLUSÃO DE CINCO DADOS EXPERIMENTAIS.
$\text{SO}_4^{2-}$	0,0130	0,1066	0,0116
$\text{NO}_3^-$	0,0254	0,1503	0,0511
$\text{Cl}^-$	0,0363	0,2446	0,0586



**Figura 26. Validação da modelagem do sistema ternário acrescentando cinco dados experimentais de equilíbrio ao treinamento.**

**Tabela 18. Erro médio absoluto da modelagem do sistema ternário acrescentando seis dados experimentais de equilíbrio ao treinamento.**

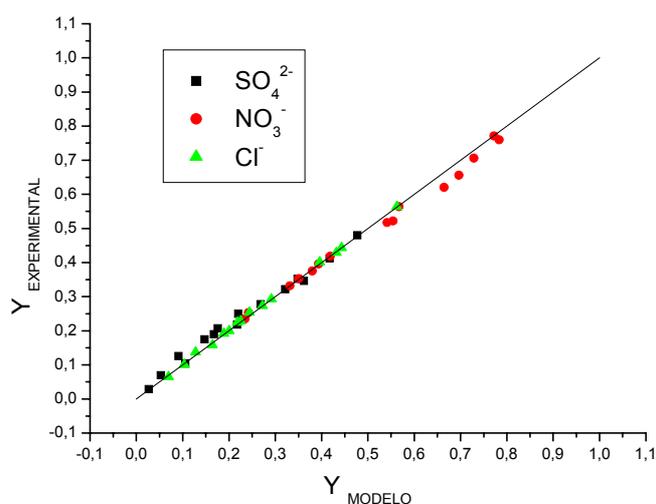
ÍON	LAM TERNÁRIO	RNA TREINADA COM DADOS TERNÁRIOS,	RNA TREINADA COM A INCLUSÃO DE SEIS DADOS EXPERIMENTAIS.
$\text{SO}_4^{2-}$	0,0130	0,1066	0,0258
$\text{NO}_3^-$	0,0254	0,1503	0,0462
$\text{Cl}^-$	0,0363	0,2446	0,0338



**Figura 27. Validação da modelagem do sistema ternário acrescentando seis dados experimentais de equilíbrio ao treinamento.**

**Tabela 19. Erro médio absoluto da modelagem do sistema ternário acrescentando sete dados experimentais de equilíbrio ao treinamento.**

ÍON	LAM TERNÁRIO	RNA TREINADA COM DADOS TERNÁRIOS.	RNA TREINADA COM A INCLUSÃO DE SETE DADOS EXPERIMENTAIS
$\text{SO}_4^{2-}$	0,0130	0,1066	0,0136
$\text{NO}_3^-$	0,0254	0,1503	0,0142
$\text{Cl}^-$	0,0363	0,2446	0,0037



**Figura 28. Validação da modelagem do sistema ternário acrescentando sete dados experimentais de equilíbrio ao treinamento.**

Em geral a inclusão de uma maior quantidade de dados experimentais do sistema ternário no conjunto de dados de treinamento não resultou numa melhoria dos resultados obtidos pela rede, na etapa de validação. Os melhores resultados foram obtidos A RNAs treinadas com a inclusão de dados 3(três) e 7(sete) dados experimentais, pois apresentaram um menor erro relativo em relação aos dados experimentais. O conjunto (3) de dados era constituído de 903 dados, sendo 900 dados binários gerados pela aplicação da Lei da Ação das Massas e três dados de equilíbrio ternário. O conjunto (7) de dados era formado por 907 dados, sendo 900 gerados pela LAM e 7 experimentais do sistema ternário.

## 4.2. Sistemas binários pela LAM e RNAs (FERNANDEZ 2004)

### 4.2.1. Sistemas binários pela LAM e RNAs

Na aplicação da LAM, os parâmetros da constante de equilíbrio e os parâmetros do modelo de Wilson foram ajustados utilizando os dados experimentais de equilíbrio dos sistemas binários Cu – Na, Pb – Na, Cu - Pb, obtidos por Fernandez (2004), que estão apresentados no Anexo 3.

Usamos para o cálculo do coeficiente dos íons em solução foi empregado o modelo de Bromley. Para o cálculo do coeficiente de atividade na fase aquosa, utilizados neste trabalho, os valores dos parâmetros foram retirados de Bromley (1974) e são apresentados na Tabela 20.

**Tabela 20. Valores dos Parâmetros de Bromley para cada sal.**

Composto	$B(kg \cdot mol^{-1})$
$Cu(NO_3)_2$	0,0797
$Pb(NO_3)_2$	-0,0606
$NaNO_3$	-0.0128

Os valores estimados dos parâmetros Wilson e a constante de equilíbrio são apresentados na Tabela 21. Os valores das funções-objetivo, obtidas na aplicação da LAM, são apresentados na Tabela 22.

**Tabela 21. Parâmetros ajustados para os sistemas binários.**

Sistema	$K_{eq}$	Parâmetros da equação de Wilson	
		$\Lambda_{12}$	$\Lambda_{21}$
$Cu - Na$	10,3047	1,23309	10,1326
$Pb - Na$	1,02537	0,56142	1,02537
$Cu - Pb$	12,2015	1,40291	19,8179

## 22. Desempenho da LAM em cada sistema.

Sistema	Função Objetivo
Binário $\text{Cu}^{+2} - \text{Na}^+$	0,01156
Binário $\text{Pb}^{+2} - \text{Na}^+$	0,1621
Binário $\text{Cu}^{+2} - \text{Pb}^{+2}$	0,1429

As curvas de equilíbrio obtidas pela aplicação da LAM são apresentadas nas Figuras (29) – (34), observa-se que para os sistemas (Cu – Na), (Pb – Na) e (Cu – Pb) a LAM representou bem os dados de equilíbrio. Apesar das funções objetivo calculadas para os sistemas Cu-Pb e Pb-Na apresentarem a mesma ordem de grandeza, observa-se na Figura 31 para o sistema Pb-Cu os resultados obtidos com a LAM não foram satisfatórios, pois houve desvios significativos em relação aos valores experimentais na parte inicial e final da curva.

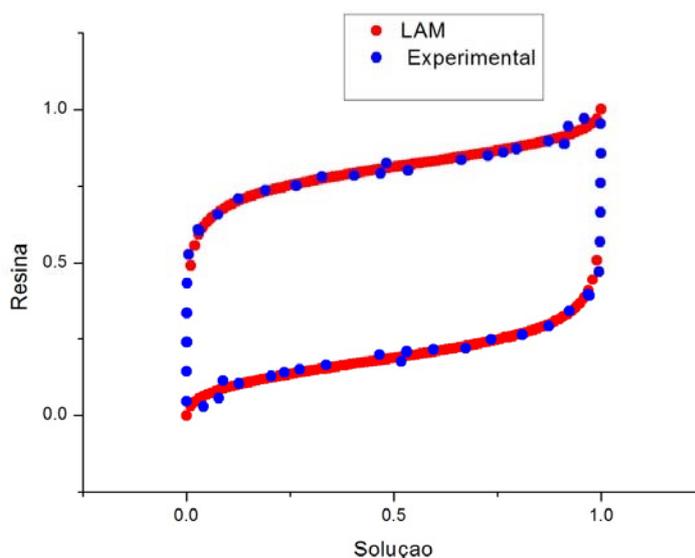
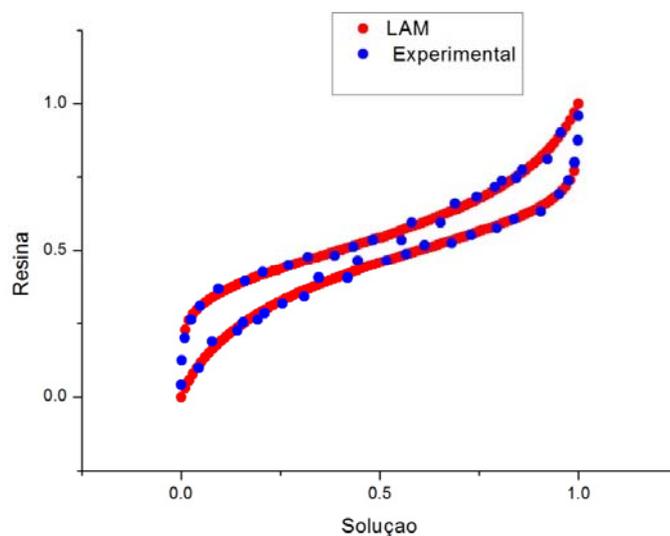
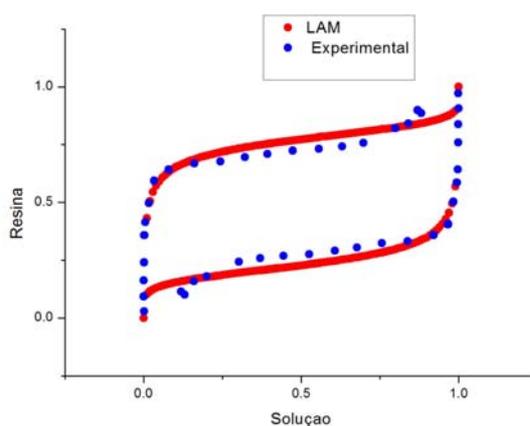


Figura 29. Curvas de Equilíbrio geradas para o sistema Pb-Na pela LAM.



**Figura 30. Curvas de Equilíbrio geradas para o sistema Cu-Na pela LAM.**



**Figura 31. Curvas de Equilíbrio geradas para o sistema Cu-Pb pela LAM.**

Efetuiu-se o treinamento de diversas estruturas de RNAs. Foram testadas diferentes arquiteturas variando o número de neurônios da camada de entrada e da camada oculta. O número de neurônios da camada de entrada variou-se de 2 até 12 e da camada oculta de 1 até 2, buscando sempre uma estrutura com o menor valor da função objetivo. No treinamento das RNAs as variáveis de entrada foram a composição dos íons em solução e como variáveis de saída a fração molar dos íons na resina. Nos sistemas Cu-Na e Cu-Pb foram gerados 100 pontos partir da aplicação da Lei da Ação das Massas para cada sistema. Estes dados foram utilizados para o treinamento das RNAs. Para o treinamento das RNAs para o sistema Pb-Cu optou-se em gerar os dados utilizando funções de interpolação Spline

Cúbica (BASSANEZI, 2002), pois a LAM não conseguiu descrever com precisão a parte inicial ( $X_{Cu} \approx 0$ ) e final da curva ( $X_{Cu} \approx 1$ ).

Os métodos Powell e Simplex foram utilizados para determinar os pesos da rede. As estruturas que melhor descreveram as curvas de equilíbrio para cada sistema são apresentadas na Tabela 23, juntamente com o valor das respectivas funções objetivo. Observa-se na Tabela 24, que diferentes estruturas forneceram uma boa representação do sistema, pois a função objetivo foi de ordem  $10^{-3}$ .

**Tabela 23. Estrutura das redes estudadas.**

RNA Cu-Pb		RNA Cu-Na		RNA Pb-Na	
estrutura	Fobj	estrutura	Fobj	estrutura	Fobj
2-4	1,81E-001	2-4	1,81E-001	2-4	5,32E-001
2-6	1,78E-001	2-6	1,78E-001	2-6	6,53E-001
2-8	1,80E-001	2-8	1,80E-001	2-8	2,66E-001
2-10	7,88E-002	2-10	0,88E-002	2-10	7,27E-001
2-12	1,78E-001	2-12	1,78E-001	2-12	1,69E-001
4-6	7,55E-002	4-6	7,55E-002	4-6	1,73E-001
4-8	5,09E-002	4-8	5,09E-002	4-8	1,49E-001
4-10	1,25E-001	4-10	1,25E-001	4-10	4,87E-001
4-12	2,07E-002	4-12	2,07E-002	4-12	4,70E-001
6-10	2,46E-002	6-10	2,46E-002	<b>6-10</b>	<b>1,48E-003</b>
6-12	2,20E-002	6-12	2,20E-002	6-12	4,38E-001
8-10	5,56E-002	8-10	5,56E-002	8-10	7,75E-002
<b>10-12</b>	<b>1,21E-005</b>	10-12	2,72E-002	10-12	3,10E-001
6-8	1,23E-001	<b>6-8</b>	<b>5,52E-003</b>	6-8	1,63E-003
8-12	8,23E-003	8-12	3,40E-002	8-12	3,02E-001

**Tabela 24. Estrutura das redes com melhor desempenho.**

Sistema	Estrutura	Função Objetiva
<i>Cu – Na</i>	6 - 8	1,21E-005
<i>Pb – Na</i>	6 - 10	1,48E-003
<i>Cu – Pb</i>	10 - 12	1,21E-005

As curvas de equilíbrio obtidas pela aplicação das RNAs são apresentadas nas Figuras (32) – (34), observam-se que para os sistemas (Cu – Na), (Pb – Na) e Cu – Pb a RNA representou bem os dados de equilíbrio e foi utilizado para gerar os dados de treinamento para o sistema ternário.

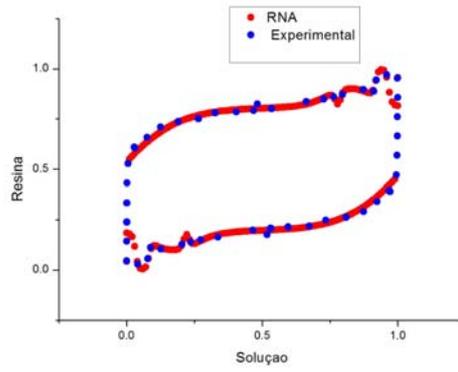


Figura 32. Curvas de Equilíbrio geradas para o sistema Pb-Na pela RNA.

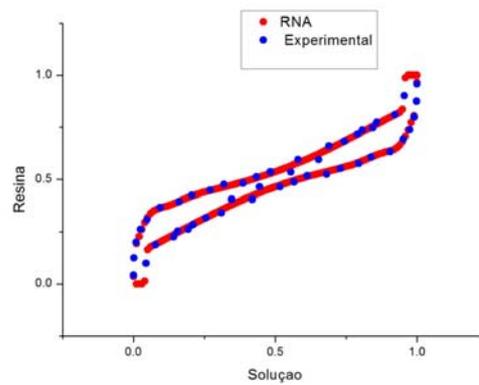


Figura 33. Curvas de Equilíbrio geradas para o sistema Cu-Na pela RNA.

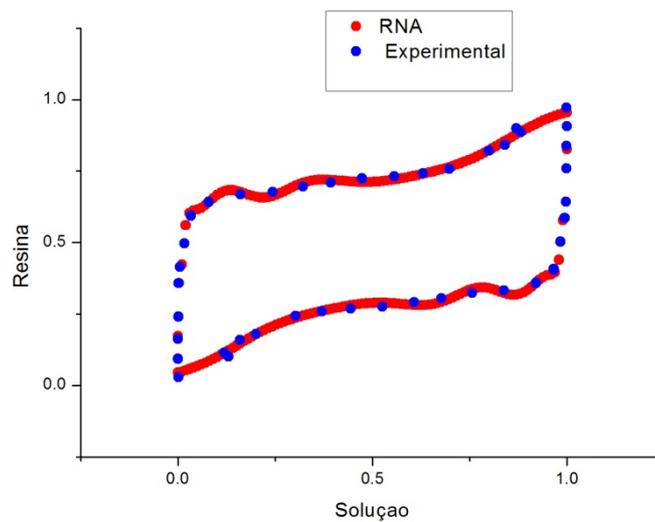


Figura 34. Curvas de Equilíbrio geradas para o sistema Cu-Pb pela RNA.

Para avaliar os resultados aplicados com as duas metodologias LAM e RNA foram comparados os resultados com os dados experimentais ternários de equilíbrio obtidos por FERNANDEZ (2006), por meio do cálculo do erro médio dos dados binários, estes resultados são apresentados na Tabela 25.

**Tabela 25. Erro médio dos dados binários.**

BINÁRIO	Pb - Na	Cu - Na	Pb - Cu
LAM	3,22E-02	1,35E-02	3,94E-02
RNA	3,90E-03	8,20E-03	3,00E-04

Os erros em todos os três sistemas testados foram menores para a RNA.

#### **4.2.2. Sistema da predição da LAM para o Sistema Ternário (FERNANDEZ 2004)**

Foi empregado o conjunto de Equações (36)-(38) para determinar a composição dos íons na resina, pois se conhecendo a composição dos íons em solução pode-se então calcular os coeficientes de atividade dos íons na solução, além disso, a constante de equilíbrio e os parâmetros do modelo de Wilson para o cálculo do coeficiente de atividade dos íons em solução é conhecida fixada a temperatura, portanto as únicas incógnitas deste sistema de equações são as variáveis  $y_A$ ,  $y_B$  e  $y_C$ , que representam respectivamente a composição dos íons chumbo, cobre e sódio na resina.

Os parâmetros empregados no cálculo do coeficiente de atividade na resina são apresentados na Tabela 21. Os resultados de predição da composição de equilíbrio na resina são apresentados na tabela 25 e comparados com os valores experimentais obtidos por FERNANDEZ (2004). A Composição de equilíbrio experimental do sistema ternário Pb, Cu e Na e valores previstos pela LAM são apresentados na tabela 26.

Observa-se que a aplicação da LAM mostrou-se ineficiente na predição do comportamento de equilíbrio do sistema ternário. O erro médio para o íon  $\text{Cu}^{2+}$  foi de 21,13, para o íon  $\text{Na}^+$  foi de 17,54 e para o íon  $\text{Pb}^{2+}$  foi de 32,23

**Tabela 26. Dados Experimentais X Lei da Ação das Massas.**

EXPERIMENTAL			CALCULADO PELA LAM		
Cu <sup>2+</sup>	Na <sup>-</sup>	Pb <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Na <sup>-</sup>	Pb <sup>2+</sup>
2,40E-03	2,82E-01	7,15E-01	3,59E-07	3,38E-01	6,62E-01
2,54E-03	2,94E-01	7,03E-01	6,35E-07	4,81E-01	5,19E-01
2,55E-03	2,96E-01	7,02E-01	1,37E-06	6,40E-01	3,60E-01
2,64E-03	3,09E-01	6,89E-01	3,11E-06	7,67E-01	2,33E-01
3,30E-03	3,20E-01	6,76E-01	7,46E-06	8,43E-01	1,57E-01
3,63E-03	3,60E-01	6,37E-01	1,58E-05	8,82E-01	1,18E-01
4,13E-03	4,06E-01	5,90E-01	2,55E-05	8,89E-01	1,11E-01
4,12E-03	4,77E-01	5,19E-01	3,66E-05	8,79E-01	1,21E-01
8,47E-03	5,56E-01	4,35E-01	1,32E-01	8,12E-01	5,59E-02
2,94E-02	6,26E-01	3,44E-01	4,77E-01	5,23E-01	6,20E-06
1,05E-01	6,12E-01	2,82E-01	4,07E-01	5,93E-01	6,57E-06
1,52E-01	6,31E-01	2,17E-01	2,18E-03	8,30E-01	1,68E-01
1,89E-01	6,45E-01	1,67E-01	4,66E-01	5,34E-01	1,97E-80
2,36E-01	6,52E-01	1,12E-01	4,40E-01	5,60E-01	4,48E-75
2,67E-01	6,69E-01	6,45E-02	4,23E-01	5,77E-01	5,58E-71
2,97E-01	6,77E-01	2,61E-02	4,04E-01	5,96E-01	7,62E-69
7,68E-01	1,36E-01	9,56E-02	6,20E-01	3,80E-01	1,78E-93
6,85E-01	1,48E-01	1,67E-01	5,60E-01	4,40E-01	1,58E-95
4,97E-01	2,08E-01	2,95E-01	5,41E-01	4,59E-01	1,59E-96
5,27E-01	1,98E-01	2,75E-01	5,37E-01	4,63E-01	3,56E-97
4,17E-01	2,76E-01	3,07E-01	5,30E-01	4,70E-01	7,21E-96
4,11E-01	2,41E-01	3,48E-01	5,22E-01	4,78E-01	1,26E-94
3,80E-01	2,41E-01	3,79E-01	5,20E-01	4,80E-01	1,22E-89
3,56E-01	2,45E-01	3,99E-01	5,12E-01	4,88E-01	9,57E-86
3,29E-01	2,49E-01	4,22E-01	5,15E-01	4,85E-01	1,73E-77
3,10E-01	2,46E-01	4,44E-01	5,09E-01	4,91E-01	4,03E-70
2,76E-01	2,62E-01	4,62E-01	5,13E-01	4,87E-01	1,27E-61
2,44E-01	2,78E-01	4,78E-01	4,99E-01	5,01E-01	1,04E-55
2,13E-01	2,98E-01	4,89E-01	4,87E-01	5,13E-01	6,56E-50
1,73E-01	3,25E-01	5,01E-01	4,59E-01	5,41E-01	8,70E-46
1,34E-01	3,51E-01	5,15E-01	4,34E-01	5,66E-01	2,43E-43
8,08E-02	3,49E-01	5,71E-01	4,02E-01	5,98E-01	1,31E-41
2,76E-02	4,37E-01	5,36E-01	3,56E-01	6,44E-01	6,79E-45
6,26E-02	8,68E-01	6,98E-02	3,04E-01	6,96E-01	7,18E-60
1,06E-01	7,71E-01	1,23E-01	3,15E-01	6,85E-01	2,40E-59
1,31E-01	7,00E-01	1,69E-01	3,24E-01	6,76E-01	3,75E-60
1,48E-01	6,52E-01	1,99E-01	3,59E-01	6,41E-01	5,09E-59
1,63E-01	6,08E-01	2,30E-01	3,72E-01	6,28E-01	3,53E-60
1,66E-01	5,79E-01	2,55E-01	4,12E-01	5,88E-01	4,25E-59
1,57E-01	5,52E-01	2,91E-01	4,44E-01	5,56E-01	2,67E-57
1,68E-01	5,37E-01	2,95E-01	4,59E-01	5,41E-01	3,57E-60
EXPERIMENTAL			CALCULADO PELA LAM		

Cu <sup>2+</sup>	Na <sup>-</sup>	Pb <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Na <sup>-</sup>	Pb <sup>2+</sup>
1,68E-01	5,22E-01	3,10E-01	4,87E-01	5,13E-01	7,60E-59
1,69E-01	5,08E-01	3,23E-01	5,11E-01	4,89E-01	5,86E-58
1,70E-01	4,94E-01	3,36E-01	5,35E-01	4,65E-01	1,70E-55
1,69E-01	4,86E-01	3,46E-01	5,52E-01	4,48E-01	9,28E-54
1,66E-01	4,77E-01	3,57E-01	5,72E-01	4,28E-01	2,05E-50
1,69E-01	4,65E-01	3,66E-01	5,89E-01	4,11E-01	2,65E-47
1,68E-01	4,58E-01	3,74E-01	6,04E-01	3,96E-01	4,05E-44
1,68E-01	4,53E-01	3,79E-01	6,17E-01	3,83E-01	7,42E-42
1,82E-01	4,31E-01	3,87E-01	6,30E-01	3,70E-01	9,14E-37
Erro Médio			21,13%	17,54%	32,23%

Na Figura 35 são comparados os resultados obtidos pela aplicação da LAM com os dados experimentais de equilíbrio.

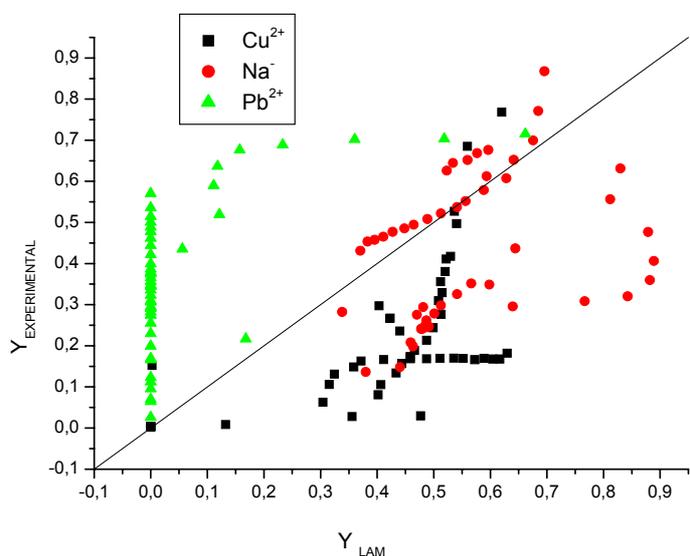


Figura 35. Modelagem do sistema ternário para LAM.

#### 4.2.3. Sistema de predição do Sistema Ternário pela Rede Neural Artificial a partir dos dados binários de equilíbrio

##### 4.2.3.1. Treinamento da RNA

Inicialmente foram realizadas simulação a partir da aplicação da Lei da Ação das Massas para os pares binários Pb-Na e Cu-Na e foram gerados 300 pontos para a construção da curva de equilíbrio, enquanto que para o sistema Pb-Cu foram gerados 300 pontos pelo emprego das funções de interpolação Spline Cúbica, totalizando 900 pontos para treinamento da rede. Foram testadas diferentes

estruturas para encontrar uma melhor topologia da rede, que descrevesse o melhor comportamento termodinâmico do equilíbrio do sistema de troca iônica. As estruturas da rede foram testadas com uma camada de entrada, uma camada oculta e uma camada de saída. As estruturas das RNAs testadas e os valores das respectivas funções objetivos são apresentados na Tabela 27.

**Tabela 27. Estrutura das Redes Neurais Artificiais estudadas.**

Estrutura	Fobj	Estrutura	Fobj
4-8	8,20E-03	7-11	6,11E-03
4-10	1,18E-02	7-13	3,33E-01
4-12	1,06E-02	7-15	1,14E+00
6-8	4,13E-03	9-11	1,43E-02
<b>6-10</b>	<b>4,59E-04</b>	9-13	1,23E-02
6-12	3,10E-03	9-15	5,07E-03
8-10	2,86E-03	11-15	1,15E-02
8-12	6,92E-03	7-10	2,70E-02
10-12	1,14E-03	7-12	1,65E-02
11-13	1,06E-03	9-10	2,25E-02
7-8	3,68E-02	9-12	1,29E-02
7-9	6,86E-03	11-12	8,41E-03

Dentre as estruturas testadas a RNA 6 - 10 foi a que apresentou melhor desempenho na etapa de treinamento, pois apresentou o menor valor da função objetivo.

Na Figura (36) são apresentados os resultados obtidos na etapa de treinamento para cada um dos íons presentes no sistema. Observa-se que o treinamento das RNAs foi eficiente, pois ajustou bem os dados no treinamento.

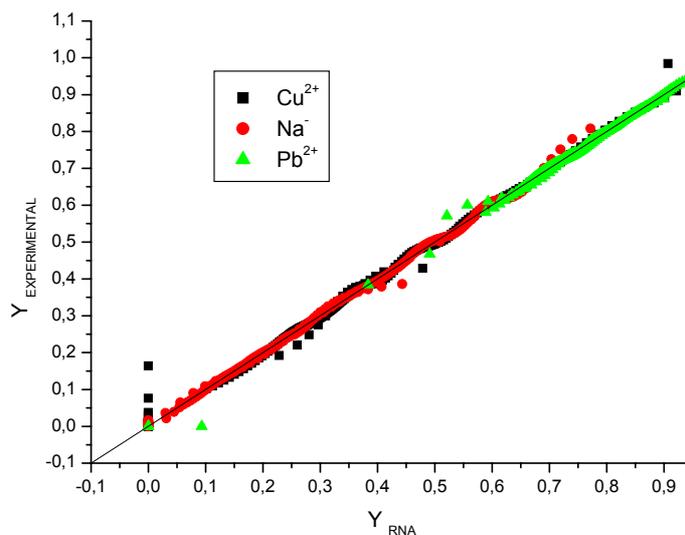


Figura 36. Treinamento do sistema ternário para estrutura 6-10.

#### 4.2.3.2. Validação do Sistema Ternário pela RNA a partir dos dados experimentais de equilíbrio

Foi selecionada a rede que apresentou o menor valor da função objetivo na etapa de treinamento para prever o comportamento dos dados ternários de equilíbrio, neste caso foi a rede de estrutura 6-10. Os resultados de predição da composição de equilíbrio na resina obtidos pelas RNAs são apresentados na tabela 28 e comparados com os valores experimentais obtidos por FERNANDEZ (2004).

Tabela 28. Dados Experimentais do sistema ternário Cu Pb Na e preditos pelas RNAs.

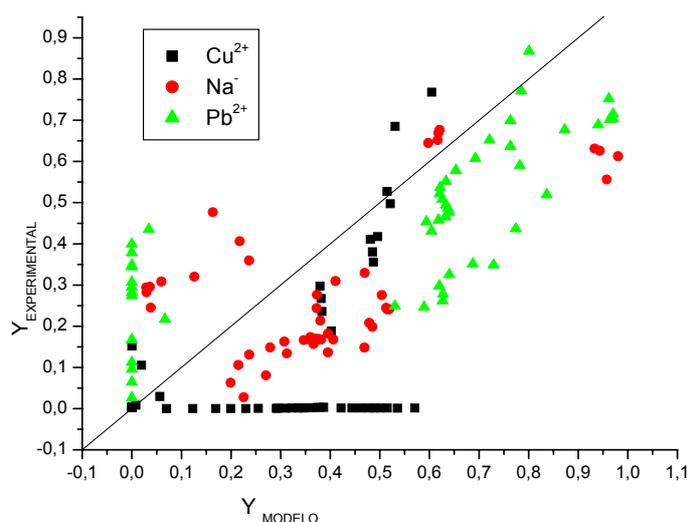
EXPERIMENTAL			REDES NEURAS ARTIFICIAIS		
Cu <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup>	Pb <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup>	Pb <sup>2+</sup>
2,52E-03	2,45E-01	7,52E-01	1,43E-06	3,83E-02	9,62E-01
2,40E-03	2,82E-01	7,15E-01	3,49E-07	2,96E-02	9,70E-01
2,54E-03	2,94E-01	7,03E-01	2,09E-07	2,90E-02	9,71E-01
2,55E-03	2,96E-01	7,02E-01	3,90E-07	3,63E-02	9,64E-01
2,64E-03	3,09E-01	6,89E-01	4,46E-05	5,95E-02	9,40E-01
3,30E-03	3,20E-01	6,76E-01	1,08E-03	1,26E-01	8,73E-01
3,63E-03	3,60E-01	6,37E-01	7,66E-05	2,36E-01	7,63E-01

EXPERIMENTAL			REDES NEURAIS ARTIFICIAIS		
Cu <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup>	Pb <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup>	Pb <sup>2+</sup>
4,13E-03	4,06E-01	5,90E-01	3,43E-05	2,18E-01	7,82E-01
4,12E-03	4,77E-01	5,19E-01	3,50E-05	1,63E-01	8,37E-01
8,47E-03	5,56E-01	4,35E-01	8,05E-03	9,58E-01	3,42E-02
2,94E-02	6,26E-01	3,44E-01	5,64E-02	9,44E-01	1,03E-06
1,05E-01	6,12E-01	2,82E-01	1,94E-02	9,81E-01	1,53E-08
1,52E-01	6,31E-01	2,17E-01	1,08E-04	9,33E-01	6,68E-02
1,89E-01	6,45E-01	1,67E-01	4,02E-01	5,98E-01	1,20E-42
2,36E-01	6,52E-01	1,12E-01	3,83E-01	6,17E-01	1,08E-44
2,67E-01	6,69E-01	6,45E-02	3,82E-01	6,18E-01	2,95E-44
2,97E-01	6,77E-01	2,61E-02	3,79E-01	6,21E-01	1,43E-43
7,68E-01	1,36E-01	9,56E-02	6,04E-01	3,96E-01	7,42E-21
6,85E-01	1,48E-01	1,67E-01	5,31E-01	4,69E-01	1,33E-22
4,97E-01	2,08E-01	2,95E-01	5,21E-01	4,79E-01	5,99E-23
5,27E-01	1,98E-01	2,75E-01	5,15E-01	4,85E-01	3,93E-23
4,17E-01	2,76E-01	3,07E-01	4,96E-01	5,04E-01	1,10E-23
4,11E-01	2,41E-01	3,48E-01	4,81E-01	5,19E-01	4,47E-25
3,80E-01	2,41E-01	3,79E-01	4,85E-01	5,15E-01	2,85E-27
3,56E-01	2,45E-01	3,99E-01	4,87E-01	5,13E-01	6,49E-31
3,29E-01	2,49E-01	4,22E-01	4,70E-01	5,30E-01	1,71E-34
3,10E-01	2,46E-01	4,44E-01	4,11E-01	5,89E-01	3,00E-39
2,76E-01	2,62E-01	4,62E-01	3,73E-01	6,27E-01	5,27E-41
2,44E-01	2,78E-01	4,78E-01	3,73E-01	6,27E-01	8,13E-41
1,73E-01	3,25E-01	5,01E-01	3,60E-01	6,40E-01	2,16E-35
1,34E-01	3,51E-01	5,15E-01	3,13E-01	6,87E-01	4,75E-33
8,08E-02	3,49E-01	5,71E-01	2,71E-01	7,29E-01	5,25E-31
2,76E-02	4,37E-01	5,36E-01	2,26E-01	7,74E-01	1,35E-31
6,26E-02	8,68E-01	6,98E-02	1,99E-01	8,01E-01	4,21E-36
1,06E-01	7,71E-01	1,23E-01	2,15E-01	7,85E-01	2,29E-36
1,31E-01	7,00E-01	1,69E-01	2,37E-01	7,63E-01	4,48E-37
1,48E-01	6,52E-01	1,99E-01	2,79E-01	7,21E-01	6,22E-38
1,63E-01	6,08E-01	2,30E-01	3,07E-01	6,93E-01	5,44E-39
1,66E-01	5,79E-01	2,55E-01	3,47E-01	6,53E-01	4,57E-40
1,57E-01	5,52E-01	2,91E-01	3,67E-01	6,33E-01	1,84E-40
1,68E-01	5,37E-01	2,95E-01	3,78E-01	6,22E-01	4,85E-42
1,68E-01	5,22E-01	3,10E-01	3,79E-01	6,21E-01	3,93E-42
1,69E-01	5,08E-01	3,23E-01	3,74E-01	6,26E-01	6,96E-42
1,70E-01	4,94E-01	3,36E-01	3,66E-01	6,34E-01	9,68E-41
1,69E-01	4,86E-01	3,46E-01	3,62E-01	6,38E-01	2,69E-39
1,66E-01	4,77E-01	3,57E-01	3,60E-01	6,40E-01	7,59E-37
1,69E-01	4,65E-01	3,66E-01	3,68E-01	6,32E-01	3,12E-34
1,68E-01	4,58E-01	3,74E-01	3,82E-01	6,18E-01	3,09E-31
1,68E-01	4,53E-01	3,79E-01	4,06E-01	5,94E-01	1,29E-28
1,82E-01	4,31E-01	3,87E-01	3,96E-01	6,04E-01	2,34E-26
Erro Médio			12,13%	21,39%	30,23%

As RNAs não conseguiram descrever com precisão os dados experimentais de equilíbrio deste sistema, o que se pode comprovar pelos resultados apresentados na Figura 37 e pelos elevados valores de erros médios absolutos apresentados na Tabela 29. Assim a metodologia aplicada de predição dos dados de equilíbrio pelas RNAs não foi eficiente na representação dos dados de equilíbrio do sistema ternário. Portanto, as informações utilizadas para o treinamento da rede não foram suficientes para o aprendizado da rede.

**Tabela 29. Comparação pelas RNAs e LAM da modelagem do sistema ternário.**

ÍON	LAM TERNÁRIO	RNA TREINADA SEM DADOS EXPERIMENTAIS
<b>Cu</b>	0,2113	0,1213
<b>Na</b>	0,1754	0,2139
<b>Pb</b>	0,3223	0,3023



**Figura 37. Sistema ternário pela RNAs.**

Deve-se destacar que em ambas as metodologias houve desvios significativos na predição dos valores da composição da resina para o chumbo nas duas metodologias, conforme pode ser observado nas Figuras (35) e (37) e nas Tabelas (26) e (28).

A análise dos valores da constante de equilíbrio obtida pela aplicação da LAM permite estabelecer a seguinte ordem de afinidade:  $Cu > Pb > Na$  (a partir dos valores  $K_{eq}$  obtidos dos sistemas binários), portanto, em baixas concentrações de chumbo e

sódio e concentrações moderadas de cobre em solução, a quantidade de cobre removida pela zeólita deveria ser superior ao de chumbo.

Entretanto, este comportamento não foi observado nos dados experimentais de equilíbrio ternários apresentado no anexo 4. Neste caso podem ter ocorrido efeitos de interação entre as espécies que favoreceram a remoção do chumbo mesmo em baixas concentrações. Este comportamento anômalo deste sistema prejudicou a capacidade de predição da LAM e também das RNAs.

#### **4.2.5. Treinamento do Sistema Ternário pela Rede Neural Artificial a partir dos dados experimentais de equilíbrio**

Numa tentativa de melhorar os resultados obtidos no cálculo das composições dos íons do trocador iônico no sistema ternário utilizando as RNAs foram acrescentados dados experimentais do sistema ternário nos treinamentos. Inicialmente foi realizado o treinamento com a inclusão de apenas um dado experimental do sistema ternário obtido por FERNANDEZ (2004), ao conjunto de dados gerados pela aplicação da LAM e Spline Cúbica nos sistemas binários. O objetivo destes testes era analisar a influência dos dados experimentais na predição da RNA. Posteriormente foram realizados novos testes acrescentando os dois dados que forneceram os melhores resultados, e na etapa de validação foi realizado um novo treinamento com este conjunto de dados. Também foram realizados novos testes acrescentando um maior número de dados experimentais do sistema ternário ao conjunto de dados de treinamento, ou seja, primeiro acrescentou-se um dado e treinou-se a RNA depois foram acrescentados cinco dados e assim sucessivamente, até obter-se uma melhora nos resultados.

##### **4.2.5.1. Treinamento da RNA com a inclusão de um dado experimental de equilíbrio ternário**

No sistema ternário Cu-Pb-Na FERNANDEZ (2004) obtiveram 51 dados experimentais que estão apresentados no Anexo (4). Cada um destes dados foi acrescentado aos dados gerados pela LAM e Spline Cúbica e foram gerados novos conjuntos de dados para o treinamento da RNA. Foram utilizados 901 dados para treinamento sendo que 300 dados gerados para o sistema Cu-Na e Pb-Na pela

aplicação da LAM e 300 pontos gerados para o sistema Pb-Cu pela aplicação da Spilne Cúbica e um dado experimental ternário. As estruturas da rede foram testadas com uma camada de entrada, uma camada oculta e uma camada de saída. A estrutura da rede usada foi 6-10, que apresentou a menor função objetivo no treinamento. Os resultados obtidos para cada conjunto de dados são apresentados na Tabela 30. Os melhores resultados no treinamento da RNA foram obtidos com o conjunto de dados que incluíram o vigésimo sétimo e o trigésimo oitavo dado experimental de equilíbrio do sistema ternário. As RNAs treinadas com estes dois conjuntos de dados foram selecionadas para avaliar a eficiência da RNA na descrição dos dados experimentais de equilíbrio na etapa de validação do sistema.

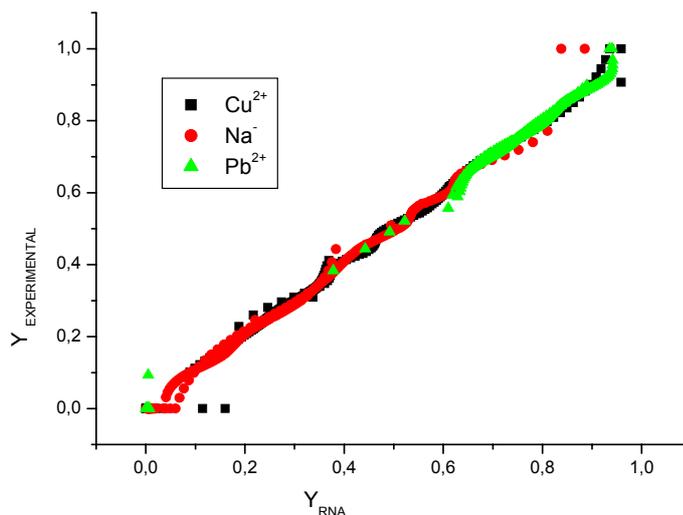
**Tabela 30. Os resultados da validação para todos os dados experimentais.**

DADOS	Cu	Na	Pb	Erro Médio
1	2,10E-01	1,73E-01	3,17E-01	2,33E-01
2	1,23E-01	1,81E-01	2,73E-01	1,93E-01
3	1,76E-01	1,89E-01	2,89E-01	2,18E-01
4	1,65E-01	2,49E-01	2,73E-01	2,29E-01
5	1,68E-01	1,35E-01	2,71E-01	1,91E-01
6	7,34E-02	2,78E-01	2,82E-01	2,11E-01
7	1,17E-01	1,72E-01	2,73E-01	1,87E-01
8	1,14E-01	1,99E-01	2,63E-01	1,92E-01
9	1,14E-01	1,98E-01	2,75E-01	1,96E-01
10	1,17E-01	2,11E-01	3,05E-01	2,11E-01
11	1,28E-01	1,81E-01	2,63E-01	1,91E-01
12	1,52E-01	1,58E-01	2,78E-01	1,96E-01
13	1,22E-01	2,17E-01	3,06E-01	2,15E-01
14	5,68E-02	2,64E-01	2,70E-01	1,97E-01
15	1,09E-01	1,80E-01	2,76E-01	1,88E-01
16	1,31E-01	1,77E-01	2,82E-01	1,97E-01
17	1,51E-01	3,44E-01	2,90E-01	2,62E-01
18	1,67E-01	1,31E-01	2,81E-01	1,93E-01
19	8,36E-02	2,09E-01	2,74E-01	1,89E-01
20	2,87E-01	1,31E-01	2,39E-01	2,19E-01
21	1,09E-01	1,91E-01	2,72E-01	1,91E-01
22	8,24E-02	2,23E-01	2,92E-01	1,99E-01
23	1,29E-01	1,73E-01	2,86E-01	1,96E-01
DADOS	Cu	Na	Pb	Erro Médio
24	1,43E-01	1,66E-01	2,82E-01	1,97E-01
25	1,51E-01	1,47E-01	2,64E-01	1,87E-01
26	1,94E-01	1,58E-01	2,94E-01	2,15E-01

27	1,00E-01	1,54E-01	1,91E-01	1,48E-01
28	7,98E-02	1,83E-01	2,06E-01	1,56E-01
29	1,53E-01	1,57E-01	2,79E-01	1,97E-01
30	1,52E-01	1,31E-01	1,99E-01	1,61E-01
31	9,34E-02	1,74E-01	1,89E-01	1,52E-01
32	3,29E-01	1,70E-01	2,88E-01	2,62E-01
33	1,92E-01	1,52E-01	2,82E-01	2,09E-01
34	1,19E-01	1,98E-01	2,99E-01	2,05E-01
35	1,13E-01	2,13E-01	3,01E-01	2,09E-01
36	8,92E-02	2,18E-01	2,72E-01	1,93E-01
37	9,84E-02	2,18E-01	3,02E-01	2,06E-01
38	5,09E-02	1,65E-01	1,65E-01	1,27E-01
39	1,11E-01	2,21E-01	2,75E-01	2,02E-01
40	1,41E-01	1,69E-01	2,86E-01	1,99E-01
41	1,37E-01	2,27E-01	2,80E-01	2,15E-01
42	1,05E-01	2,02E-01	2,73E-01	1,93E-01
43	1,40E-01	1,64E-01	2,82E-01	1,95E-01
44	1,25E-01	1,80E-01	2,75E-01	1,93E-01
45	7,66E-02	2,56E-01	3,09E-01	2,14E-01
46	8,85E-02	2,07E-01	2,68E-01	1,88E-01
47	1,12E-01	1,83E-01	2,71E-01	1,89E-01
48	1,06E-01	2,36E-01	3,21E-01	2,21E-01
49	1,71E-01	1,44E-01	2,72E-01	1,95E-01
51	7,99E-02	2,45E-01	3,04E-01	2,10E-01

#### 4.2.5.2. Treinamento do Sistema Ternário pela RNA com a inclusão do vigésimo sétimo dado experimental de equilíbrio do sistema ternário

Na Figura 38 são apresentados os resultados do treinamento das Redes Neurais Artificiais utilizando um conjunto de dados binários e com a inclusão do vigésimo sétimo dado experimental de equilíbrio do sistema ternário. Verifica-se nesta Figura que a RNA conseguiu representar com precisão o conjunto de dados utilizados no treinamento. O valor da função objetivo foi de  $1,27 \times 10^{-1}$ .



**Figura 38. Treinamento do sistema ternário com a inclusão do vigésimo sétimo dado experimental de equilíbrio no treinamento.**

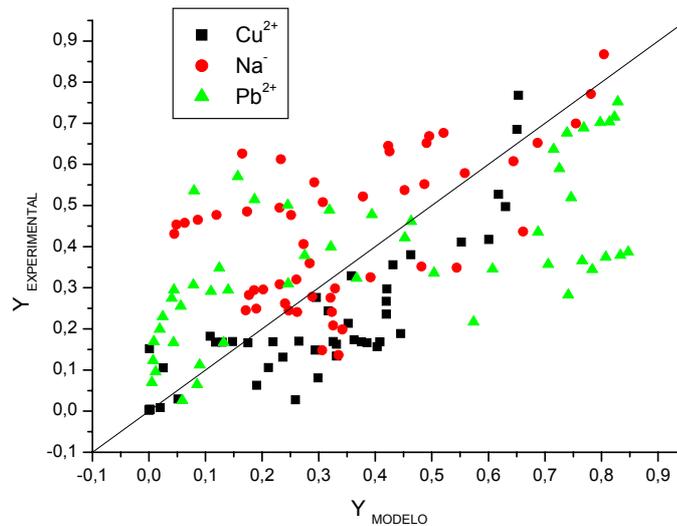
Os resultados obtidos pelo emprego das RNAs na descrição do sistema ternário foram comparados com os dados experimentais na etapa de validação. Estes resultados são apresentados na Figura 39.

Para analisar a eficácia das metodologias LAM, RNA treinada com conjunto de dados binários e RNA treinada com conjunto de dados binários e um dado experimental de equilíbrio do sistema ternário, foram calculados o erro médio absoluto. Estes valores são apresentados na Tabela 31.

Observa-se na Tabela 31 que a inclusão de um dado experimental melhorou os resultados obtidos com as RNAs, na descrição do sistema ternário, porque houve uma redução do erro quando comparada com os resultados obtidos com a RNA treinada somente com os dados binários. As RNAs foram mais eficientes na descrição do equilíbrio do sistema ternário do que a LAM, porque apresentou um erro muito menor. Entretanto, deve-se destacar que os desvios entre os valores preditos pela rede em relação aos dados experimentais foram elevados.

**Tabela 31. Erro médio absoluto da modelagem do sistema ternário com vigésimo sétimo dado experimental.**

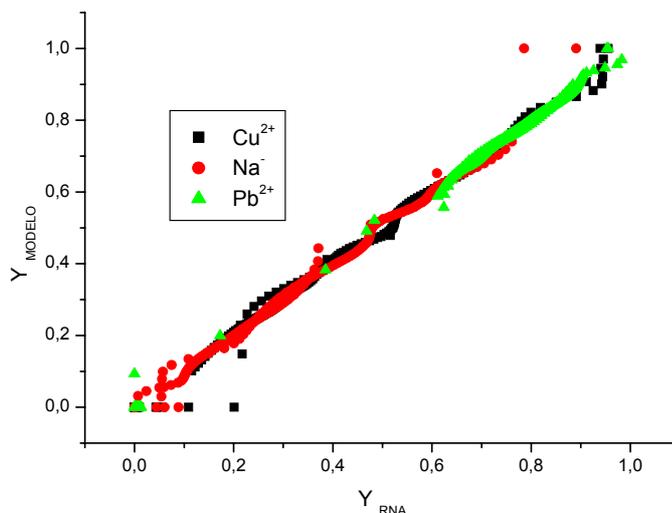
ÍON	LAM TERNÁRIO	RNA TREINADA SEM DADO EXPERIMENTAL.	RNA TREINADA COM O 27º DADO EXPERIMENTAL.
<b>Cu</b>	0,2113	0,1213	0,1025
<b>Na</b>	0,1754	0,2139	0,1542
<b>Pb</b>	0,3223	0,3023	0,1949



**Figura 39. Validação da modelagem do sistema ternário com vigésimo sétimo dado experimental.**

#### 4.2.5.3. Treinamento do Sistema Ternário pela Rede Neural Artificial com a inclusão do trigésimo oitavo dado experimental de equilíbrio do sistema ternário

Na Figura 40 são apresentados os resultados obtidos na etapa do treinamento das Redes Neurais Artificiais utilizando um conjunto de dados binários e com a inclusão do trigésimo oitavo dado experimental de equilíbrio do sistema ternário. Observa-se desta Figura que as RNAs descreveram com precisão os dados de treinamento, e o valor da objetiva foi de  $1,61 \times 10^{-1}$ .



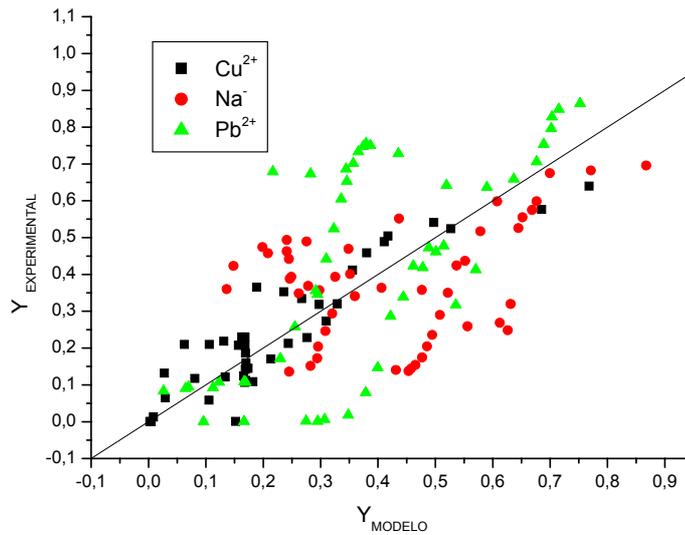
**Figura 40. Treinamento do sistema ternário com a inclusão do trigésimo oitavo dado experimental de equilíbrio no treinamento.**

Os resultados obtidos com a aplicação das Redes Neurais Artificiais treinadas somente com informações de equilíbrio dos sistemas binários e as RNAs treinadas com a inclusão do trigésimo oitavo dado de equilíbrio experimental foram comparados aos dados experimentais de equilíbrio, estes resultados são apresentados na Tabela 32 e na Figura 41.

**Tabela 32. Erro médio absoluto da modelagem do sistema ternário com trigésimo oitavo dado experimental.**

ÍON	LAM TERNÁRIO	RNA TREINADA SEM DADO EXPERIMENTAL.	RNA TREINADA COM 38º DADO EXPERIMENTAL.
<b>Cu</b>	0,2113	0,1213	0,0501
<b>Na</b>	0,1754	0,2139	0,1622
<b>Pb</b>	0,3223	0,3023	0,1618

De maneira geral nenhuma das metodologias conseguiu descrever com precisão os dados experimentais de equilíbrio deste sistema



**Figura 41. Validação da modelagem do sistema ternário com trigésimo oitavo dado experimental.**

#### **4.2.5.4. Treinamento do Sistema Ternário pela Rede Neural Artificial com a inclusão de dados experimentais de equilíbrio.**

A mesma estrutura (6-10) da RNA utilizada nos casos anteriores, foi empregada para treinar novos conjuntos de dados. Foram utilizados os dados de equilíbrio gerados pela aplicação da Lei da Ação das Massas nos sistemas binários e gerados a partir da aplicação da Spline Cúbica (total de 900 dados) e também foram incluídos dados experimentais do sistema ternário. Foram gerados diferentes conjuntos de dados para treinamento da rede, pela inclusão de dados experimentais ternários de equilíbrio. Foram acrescentados dados cinco a cinco, ou seja, começando com cinco dados experimentais depois com 10 dados experimentais, e assim, sucessivamente até a inclusão de todos os dados experimentais ao sistema de treinamento.

Para analisar a eficiência da RNA na descrição do equilíbrio do sistema ternário foram comparados os resultados obtidos pelas RNAs com os dados experimentais do sistema ternário de equilíbrio. Foi selecionada a rede que apresentou o menor valor da função objetivo na etapa de treinamento neste caso foi a rede de estrutura 6-10. Estes resultados são apresentados nas Tabelas (33) com o seu erro médio e a Figura 42 apresenta a validação das RNAs com todos os dados experimentais.

Tabela 33. Erro médio dos resultados da validação acrescentando dados experimentais.

Dados	Ìon	Erro Médio
5	Cu	0,0955
	Na	0,2839
	Pb	0,2631
10	Cu	0,1139
	Na	0,3869
	Pb	0,3505
15	Cu	0,0614
	Na	0,0844
	Pb	0,0888
20	Cu	0,0743
	Na	0,1349
	Pb	0,1794
25	Cu	0,0872
	Na	0,0705
	Pb	0,1068
30	Cu	0,0436
	Na	0,0657
	Pb	0,0789

Dados	Ìon	Erro Médio
35	Cu	0,047
	Na	0,0801
	Pb	0,0724
40	Cu	0,0652
	Na	0,0655
	Pb	0,0613
45	Cu	0,0431
	Na	0,0681
	Pb	0,0707
50	Cu	0,0356
	Na	0,061
	Pb	0,059
51	Cu	0,0299
	Na	0,0409
	Pb	0,0396

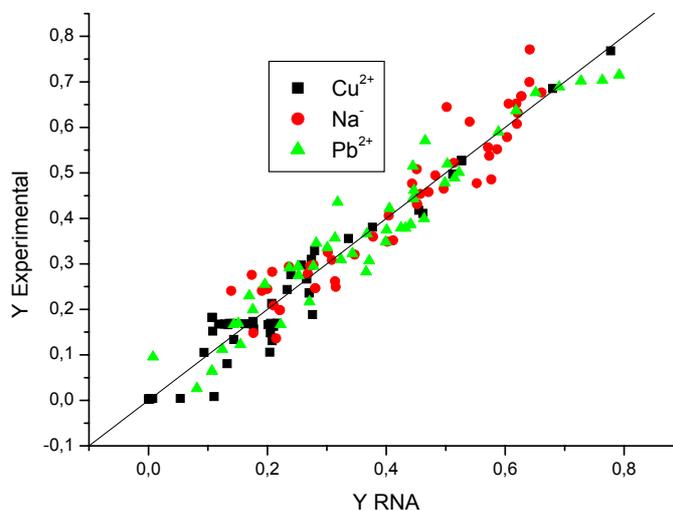


Figura 42. Validação da modelagem do sistema ternário acrescentando cinquenta e um dados experimentais de equilíbrio ao treinamento.

Em geral a inclusão de uma maior quantidade de dados experimentais do sistema ternário no conjunto de dados de treinamento não resultou numa melhoria dos resultados obtidos pela rede, na etapa de validação.

Apesar da RNA não ser preditiva para o sistema Pb-Na-Cu, a RNA treinada com as informações do sistema binário e com todos os dados experimentais de equilíbrio descreveu satisfatoriamente o equilíbrio deste sistema, e pode ser empregado para fins de projeto de processos para este tipo de sistema. Em particular, para este sistema a modelagem da LAM mostrou-se inapropriada, pois apresentou erros elevados quando comparados com os dados experimentais.

## 5. CONCLUSÕES

Neste trabalho, foram comparadas duas metodologias a Lei da Ação das Massas e as Redes Neurais Artificiais para a modelagem do equilíbrio dos sistemas binários de troca iônica e predição do equilíbrio em sistemas ternários. Foram utilizados dois conjuntos de dados experimentais obtidos por SMITH & WOODBURN (1978) e FERNADEZ (2004). As principais conclusões obtidas com o desenvolvimento deste trabalho foram as seguintes:

- Na modelagem dos sistemas binários de troca iônica os resultados obtidos com a LAM e as RNAs para os sistemas  $\text{SO}_4^{2-}\text{-NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}\text{-Cl}^-$  e  $\text{NO}_3^-\text{-Cl}^-$ ,  $\text{Pb}^{2+}\text{-Na}^+$ ,  $\text{Cu}^{2+}\text{-Na}^+$  se mostraram satisfatórias pois representaram apropriadamente os dados experimentais binários de equilíbrio.

- Para o sistema  $\text{Na}^{2+}\text{-Pb}^{2+}$  os resultados obtidos com a aplicação das RNAs foram superiores aos obtidos com a aplicação da LAM.

- A LAM mostrou-se eficiente na predição do comportamento do sistema ternário  $\text{SO}_4^{2-} - \text{Cl}^- - \text{NO}_3^-$ , entretanto, para o sistema  $\text{Pb} - \text{Na} - \text{Cu}$  houve desvios significativos entre os valores preditos pela LAM e os dados experimentais de equilíbrio.

- As RNAs treinadas somente com informações dos sistemas binários, não apresentaram apresentar uma boa capacidade preditiva, pois houve desvios significativos dos valores preditos pelas RNAs em relação aos dados experimentais ternários de equilíbrio.

- Os resultados para o sistema  $\text{SO}_4^{2-} - \text{Cl}^- - \text{NO}_3^-$  o erro médio ficou na faixa de 10 a 25 e no sistema  $\text{Pb} - \text{Na} - \text{Cu}$  o erro médio ficou na faixa de 0,12 a 0,30.

As RNAs treinadas com o conjunto de dados que empregava informações do sistema binário e acrescidos de dados experimentais de equilíbrio do sistema ternário forneceram melhores resultados do que as RNAs treinadas somente com informações binárias.

No sistema  $\text{SO}_4^{2-} - \text{Cl}^- - \text{NO}_3^-$  as RNAs treinadas com a inclusão de um dado experimental do sistema ternário (específico), melhoraram sensivelmente os resultados, sendo similares aos obtidos pela aplicação do método da LAM.

As RNAs não apresentaram capacidade preditiva, entretanto, tem como vantagem em relação à aplicação da LAM de calcular diretamente a composição da resina sem a necessidade de cálculos iterativos.

## **SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS**

Para dar continuidade a este trabalho sugerem-se os seguintes estudos:

- Testar a metodologia desenvolvida em outros sistemas de Troca Iônica;
- Incluir outras variáveis de entrada na Rede Neural Artificial, tais como: temperatura, concentração da solução, coeficiente de atividade dos íons em solução.

## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALMEIDA, F. C.. Desvendando o Uso de Redes Neurais em Problemas de Administração de Empresas. *Revista de Administração de Empresas EASP/FGV*, vol. 35,n.1, p. 46-55, jan/fev 1995.
- AZEVEDO, E. G. Prausntiz, J. M.; Lichtenthaler, R. N.; (1999); *Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria*, New Jersey: Prentice Hall PTR.
- BROMLEY, L. A. (1973); Thermodynamic properties of strong electrolytes in aqueous solution. *AIChE Journal*, v. 19, no. 2, p. 313-320.
- EL-PRINCE, A. M.; Babcock, K. L. (1975); Thermodynamics of ion-exchange equilibriums in mixed solvents. *J. Phys. Chem.*, v. 79, p.1550-1554.
- FERNÁNDES, J. C. T. (2004); Seletividade da clinoptilolita natural por metais tóxicos em sistemas aquosos. Tese de Doutorado em Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos – UFSCAR.
- GANGULY, S., Prediction of VLE data using radial basis function network, *Computers and Chemical Engineering*, 27, 1445-1454, 2003.
- HAYKIN, S., *Neural Networks – A comprehensive Foundation*, Upper Saddle River: Prentice-Hall Inc., 2001.
- JHA, S.K., MADRAS,G., Neural Network modeling of adsorption equilibria of mixtures in supercritical fluids, *Ind. Eng. Chem. Research*, v. 44, p. 7038-7041, 2005.
- KLEN - Fagundes, 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*, v. 34, p. 136–146.
- IOANNIDIS, S., ANDERKO, A., SANDERS, S. J.; Internally consistent representation of binary ion exchange equilibria, *Chemical Engineering Science*, v. 55, p. 2687-698, 2000.
- MOHANTY, S., Estimation of Vapour Liquid Equilibria of Binary Systems, Carbon Dioxide-Ethyl Caproate, Ethyl Caprilate and Ethyl Caprate Using Artificial Neural Networks , *Fluid Phase Equilibria*, 235, 92-98 (2005).
- NELDER J. A. and Mead, R. (1967) “A simplex method for function minimization”, *The Computer Journal*, 7, 308-315.

NGUYEN Viet.D., Raymond R. Tan, Yolanda Brodial, Tetsuo Fuchino; Prediction of vapor-liquid equilibrium data for ternary systems using artificial neural networks. *Fluid Phase Equilibria*. 254 (2007) 188-197.

PIERONI, L. J.; DRANOFF, J. S.; Ion Exchange Equilibria in a Ternary System, *AIChE Journal*, Vol. 9, no. 1, p.42-45, 1963.

PRAUSNTIZ, J. M.; Lichtenthaler, R. N.; Azevedo, E. G. (1999); *Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria*, New Jersey: Prentice Hall PTR.

SCHMITZ, J.E. (2007), Cálculos de estabilidade e divisão de fases por meio de redes neurais artificiais. Tese de Doutorado em Engenharia Química – Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP.

SHALLCROSS, D. C.; HERRMANN, C. C.; McCOY, B. J.; An improved model for the prediction of multicomponent ion exchange equilibria. *Chemical Engineering Science*, v. 43, p. 279-288, 1988.

SILVA, E. A.; 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*, v. 34, p. 136–146, 2007.

SMITH, R. P.; WOODBURN, E. T. (1978); Prediction of multicomponent ion exchange equilibria for the ternary system  $\text{SO}_4^-$  -  $\text{NO}_3^-$  -  $\text{Cl}^-$  from data of binary systems. *AIChE Journal*, v. 24, no. 4, p.577-586.

URATA Schingo, TAKADA Akira, MUARATA Junji, HIAKI Toshihiko , SEKIYA Akira.; Prediction of vapor-liquid equilibrium for binary systems containing HFES by using artificial neural network. *Fluid Phase Equilibrium* 199 (2002) 63-78.

VAMOS, R.J. and Haas, C.N., 1994, Reduction of ion-exchange equilibrium data using an error in variables approach, *AIChE J*, 40(3): 556–569.

VANDERPLAATS, G. N. *Numerical Optimization Techniques for Engineering Design*. Vanderplaats Research & Development, Inc. Colorado Springs, CO, USA. 1995

VASQUEZ Una, G., Pampin, R. M. and Caeiro, R. B., 1985, Caracterización de 1 Equilibria de Intercambio Iônico em Sistemas Binaries. *Anafes de Química Ser. A*, 81, 135-140.

VO, B. S; SHALLCROSS, D. C.; Multi-component ion exchange equilibria prediction. *Trans IChemE*, v. 81, p. 1311-1322, 2003.

YAMAMOTO, Hiroshi ; Tochigi Katsumi ; Prediction of vapor-liquid equilibria using reconstruction – learning neural network method.

ZEMATIS, J. F. Jr; Clar, D. M.; Rafal, M.; Scrivner, N. C.; Handbook of Aqueous Electrolyte Thermodynamics. New York: American Institute of Chemical Engineers, 1986.

## 7. ANEXOS.

### ANEXO 1

TABELA 34 - Sistemas investigados por SMITH & WOODBURN (1978).

Sistema	Espécies Químicas	Concentração das soluções
SO <sub>4</sub> <sup>-</sup> -NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,2 N, 0,4N e 0,6 N
	NaCl	
SO <sub>4</sub> <sup>-</sup> -Cl <sup>-</sup>	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,2 N e 0,4N
	NaCl	
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -Cl <sup>-</sup>	NaNO <sub>3</sub>	0,2 N e 0,4N
	NaCl	
SO <sub>4</sub> <sup>-</sup> -NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -Cl <sup>-</sup>	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,2 N
	NaCl	
	NaNO <sub>3</sub>	

Tabela 35 - Composição de equilíbrio da solução e da resina para o sistema binário SO<sub>4</sub><sup>-</sup> - Cl<sup>-</sup> (SMITH & WOODBURN, 1978).

N° DADOS	SOLUÇÃO		RESINA		
	Solução	Fração	Fração	Fração	Fração
	Normalidade	Equivalente	Equivalente	Molar	Molar
	N	SO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
1	0,2	0,9	0,1	0,401	0,599
2	0,2	0,8	0,2	0,259	0,741
3	0,2	0,6	0,4	0,119	0,881
4	0,2	0,4	0,6	0,059	0,941
5	0,2	0,2	0,8	0,021	0,979
6	0,2	0,1	0,9	0,011	0,989
7	0,4	0,9	0,1	0,305	0,695
8	0,4	0,8	0,2	0,177	0,823
9	0,4	0,6	0,4	0,071	0,929
10	0,4	0,4	0,6	0,029	0,971
11	0,6	0,9	0,1	0,247	0,753
12	0,6	0,8	0,2	0,133	0,867
13	0,6	0,6	0,4	0,049	0,951
14	0,6	0,4	0,6	0,019	0,981
15	0,6	0,2	0,8	0,006	0,994

Tabela 36 - Composição de equilíbrio da solução e da resina para o sistema binário  $\text{Cl}^- - \text{NO}_3^-$  (SMITH & WOODBURN, 1978).

Solução Normalidade N	SOLUÇÃO		RESINA	
	Fração Equivalente	Fração Equivalente	Fração Molar	Fração Molar
	$\text{Cl}^-$	$\text{NO}_3^-$	$\text{Cl}^-$	$\text{NO}_3^-$
0,2	0,95	0,05	0,794	0,206
0,2	0,90	0,10	0,689	0,311
0,2	0,80	0,20	0,527	0,473
0,2	0,70	0,30	0,412	0,588
0,2	0,50	0,50	0,244	0,756
0,2	0,30	0,70	0,129	0,871
0,4	0,95	0,05	0,806	0,194
0,4	0,90	0,10	0,703	0,297
0,4	0,80	0,20	0,539	0,461
0,4	0,70	0,30	0,422	0,578
0,4	0,50	0,50	0,251	0,749
0,4	0,30	0,70	0,133	0,867

Tabela 37 - Composição de equilíbrio da solução e da resina para o sistema binário  $\text{SO}_4^{2-} - \text{Cl}^-$  (SMITH & WOODBURN, 1978).

Solução Normalidade N	SOLUÇÃO		RESINA	
	Fração Equivalente	Fração Equivalente	Fração Molar	Fração Molar
	$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{Cl}^-$	$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{Cl}^-$
0,2	0,90	0,10	0,721	0,279
0,2	0,80	0,20	0,553	0,447
0,2	0,60	0,40	0,343	0,657
0,2	0,40	0,60	0,205	0,795
0,2	0,20	0,80	0,109	0,891
0,4	0,90	0,10	0,622	0,378
0,4	0,80	0,20	0,434	0,566
0,4	0,60	0,40	0,236	0,764
0,4	0,40	0,60	0,127	0,873

## ANEXO 2

TABELA 38 - Composição de equilíbrio experimental do sistema ternário  $\text{SO}_4^{2-}$  -  $\text{Cl}^-$  -  $\text{NO}_3^-$  na temperatura de 298 K obtidos por SMITH & WOODBURN (1978) e valores previstos.

Fração equivalente na solução			Fração equivalente na resina experimental			Fração equivalente na resina prevista		
$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{NO}_3^-$	$\text{Cl}^-$	$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{NO}_3^-$	$\text{Cl}^-$	$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{NO}_3^-$	$\text{Cl}^-$
0,200	0,100	0,700	0,104	0,332	0,564	0,127	0,318	0,554
0,400	0,100	0,500	0,218	0,353	0,429	0,233	0,337	0,430
0,500	0,050	0,450	0,322	0,235	0,443	0,331	0,221	0,448
0,600	0,100	0,300	0,352	0,375	0,273	0,346	0,364	0,290
0,700	0,100	0,200	0,412	0,396	0,192	0,411	0,381	0,207
0,800	0,100	0,100	0,480	0,419	0,101	0,485	0,402	0,113
0,100	0,500	0,400	0,029	0,771	0,200	0,032	0,762	0,206
0,200	0,400	0,400	0,070	0,706	0,224	0,072	0,698	0,230
0,300	0,300	0,400	0,126	0,620	0,254	0,123	0,617	0,260
0,400	0,200	0,400	0,190	0,517	0,293	0,189	0,509	0,301
0,600	0,200	0,200	0,278	0,564	0,158	0,283	0,548	0,168
0,550	0,050	0,400	0,346	0,253	0,401	0,364	0,225	0,411
0,500	0,400	0,100	0,175	0,760	0,065	0,174	0,761	0,065
0,500	0,300	0,200	0,207	0,656	0,137	0,200	0,657	0,143
0,500	0,200	0,300	0,250	0,522	0,228	0,235	0,527	0,238

### ANEXO 3

TABELA 39 - Sistemas investigados por FERNANDEZ (2004).

Dados experimentais do sistema de troca clinoptilotita –  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 / \text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ .  
 Adsorvente: Cu-clinoptilotita; Temperatura: 303K; TNT: 0,005 eq/L; CEC: 1,57E-03eq/g.

amostra	massa ads (g)	volume sol (L)	concentração inicial (mg/L)		concentração final (mg/L)		
			Cu	Pb	Cu	Pb	NO3
1	0,1596	0,05	154,52	17,16	160,24	0,8	312,75
2	0,1592	0,05	145,4	52,92	162,21	0,24	316,69
3	0,1526	0,05	136,33	88,49	163,75	0,42	319,8
4	0,1447	0,0501	127,32	123,8	166,29	0,73	324,95
5	0,125	0,05	118,14	159,82	166,77	1,33	326,24
6	0,1312	0,0501	109,06	195,41	168,48	3,13	330,66
7	0,1261	0,0501	99,96	231,09	169,34	9,41	334,3
8	0,1177	0,0501	90,85	266,81	167,29	19,03	337,85
9	0,1178	0,05	90,97	266,43	167,18	19	337,62
10	0,1128	0,05	81,7	302,25	161,42	45,7	342,36
11	0,1131	0,05	81,92	302,32	161,42	45,38	342,17
12	0,113	0,05	81,8	302,27	161,35	45,42	302,05
13	0,1132	0,05	81,8	302,27	161,38	45,5	342,16
14	0,1039	0,0504	72,94	337,02	148,12	93,13	344,79
15	0,0971	0,0501	63,61	373,61	134,55	141,28	347,19
16	0,0896	0,0501	54,56	409,1	121,82	188,9	350,78
17	0,084	0,05	45,5	444,59	110,48	233,43	355,3
18	0,0764	0,05	36,46	480,05	96,74	284,08	358,81
19	0,0692	0,05	27,29	516	82,43	336,62	362,32
20	0,0635	0,05	18,25	551,45	69,25	384,68	365,37
21	0,0585	0,05	9,11	587,29	57,14	430,37	369,08
22	0,0463	0,05	0	632	38,29	497,38	372,4
23	0,0365	0,05	0	632	30,48	523,2	372,61
24	0,0306	0,05	0	632	25,94	539,1	373,27
25	0,0281	0,05	0	632	24,92	542,51	373,36
26	0,0266	0,05	0	632	22,73	548,56	372,67
27	0,0236	0,05	0	632	19,84	556,9	372,02
28	0,0129	0,0502	0	632	11,39	586,35	373,15
29	0,0047	0,05	0	632	4,39	609	373,05
30	0,0019	0,05	0	632	1,8	617,12	372,86

TABELA 40 - Sistemas investigados por FERNANDEZ (2004).

Dados experimentais do sistema de troca clinoptilotita – NaNO<sub>3</sub> /Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.  
 Adsorvente: Na-clinoptilotita; Temperatura: 303K; TNT: 0,005 eq/L; CEC: 1,84E-03eq/g.

			concentração inicial (mg/L)		concentração final (mg/L)		
amostra	massa ads (g)	volume sol (L)	Na+	Pb	Na+	Pb	NO3
1	0,1667	0,05	98,39	30,31	105,75	0,4	285,32
2	0,1592	0,05	87,71	87,83	708,12	0,49	391,77
3	0,1524	0,05	78,13	139,37	109,09	0,54	294,41
4	0,1455	0,05	69,46	186,03	111,2	0,5	300,08
5	0,1383	0,05	61,57	228,53	112,09	1,1	302,83
6	0,1314	0,05	54,36	267,34	114,23	2,76	309,6
7	0,1242	0,05	48,02	302,47	110,89	16,13	308,59
8	0,1246	0,05	46,27	304,3	112,03	14,89	310,92
9	0,1244	0,05	47,73	303,01	111,67	15,52	310,33
10	0,1178	0,05	41,64	335,85	108,39	40,25	316,28
11	0,1106	0,05	36,14	365,45	102,76	66,6	316,88
12	0,1038	0,05	30,88	393,76	96,37	102	320,84
13	0,0967	0,05	26,05	419,74	87,92	142,8	322,48
14	0,0895	0,05	31,57	443,87	81,28	177,5	325,35
15	0,0826	0,05	17,36	466,57	71,78	219,4	324,82
16	0,0759	0,05	13,62	486,67	64,83	257,5	328,88
17	0,0688	0,05	9,82	507,15	57,48	297	332,71
18	0,0618	0,05	6,32	526	79,22	331,9	331,33
19	0,055	0,05	3,08	543,43	41,55	368,2	332,38
20	0,0475	0,05	0	560	33,84	406,2	334,34
21	0,0411	0,05	0	560	29,22	425,3	333,31
22	0,0341	0,05	0	560	25,39	446,7	335,79
23	0,027	0,05	0	560	10,1	468,7	334,7
24	0,0202	0,05	0	560	15,84	491	336,56
25	0,0125	0,05	0	560	9,75	515	334,51
26	0,0062	0,05	0	560	5,12	537,06	335,06

TABELA 41 - Sistemas investigados por FERNANDEZ (2004).

Dados experimentais do sistema de troca clinoptilotita – NaNO<sub>3</sub> /Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.  
 Adsorvente: Na-clinoptilotita; Temperatura: 303K; TNT: 0,005 eq/L; CEC: 1,84E-03eq/g.

			concentração inicial (mg/L)		concentração final (mg/L)		
amostra	massa ads (g)	volume sol (L)	Na+	Cu <sup>2+</sup>	Na+	Cu <sup>2+</sup>	NO <sub>3</sub>
1	0,1678	0,0501	107,81	8,18	113,6	0,01	306,25
2	0,1624	0,05	96,27	23,94	113,53	0,22	306,47
3	0,156	0,05	85,98	38,04	112,38	1,498	305,86
4	0,1536	0,05	76,21	50,86	110,61	3,93	305,85
5	0,1538	0,05	67,57	62,9	108,02	7,54	305,92
6	0,1358	0,05	59,67	73,07	102,87	14,75	306,1
7	0,1253	0,05	52,44	82,82	94,69	25,19	304,41
8	0,1203	0,05	45,87	91,69	89,64	32,03	304,15
9	0,1105	0,05	39,7	99,93	82,09	42,04	303,33
10	0,1042	0,05	33,93	107,58	76,77	49,64	303,83
11	0,0972	0,05	28,64	114,67	68,79	59,92	302,38
12	0,0903	0,05	23,71	121,39	63,67	67,3	302,99
13	0,0846	0,05	19,38	127,45	57,83	74,55	301,37
14	0,0758	0,05	14,93	133,37	49,91	86	302,36
15	0,071	0,05	10,71	138,73	46,76	89,4	300,52
16	0,0618	0,05	7,19	143,75	38,71	100,8	301,06
17	0,0556	0,05	3,34	148,37	34,44	105,55	295,4
18	0,0491	0,05	0	153,1	28,37	113,95	299,89
19	0,038	0,05	0	153,1	23,37	121,3	299,71
20	0,0347	0,05	0	153,1	21,33	123,2	297,91
21	0,0275	0,05	0	153,1	17,34	129,1	298,67
22	0,0241	0,05	0	153,1	15,68	131,3	298,29
23	0,0125	0,05	0	153,1	8,65	141,25	299,23
24	0,0066	0,05	0	153,1	4,92	146,15	298,92

## ANEXO 4

TABELA 42 - Sistemas investigados por FERNANDEZ (2004).

amostra	massa ads (g)	volume sol (L)	concentração inicial (mg/L)			concentração final (mg/L)			
			Na	Pb	Cu	Na	Pb	Cu	NO3
1	0,052	0,05	3,32	432,9	4,39	35,63	287	4,24	276,1
2	0,0621	0,05	6,54	406,66	8,82	43,24	241	8,65	277,69
3	0,069	0,05	9,66	380,99	13,18	49,72	200	12,98	279,06
4	0,0756	0,05	13,01	353,39	17,86	56,62	155,5	17,64	280,13
5	0,083	0,05	16,34	328,07	21,83	64,15	114,83	21,58	283,78
6	0,0902	0,05	19,62	301,76	26,19	70,37	74,2	25,85	284,55
7	0,0988	0,05	22,88	275,26	30,63	75,98	40,65	30,22	288,13
8	0,1038	0,05	56,15	249,07	34,96	77,5	20,75	34,47	288,61
9	0,1104	0,05	19,4	222,94	39,3	78,01	9,12	38,78	291,42
10	0,1192	0,0502	32,69	196,72	43,62	76,55	3,9	42,47	291,57
11	0,1251	0,05	38,93	163,73	46,23	77,87	3,05	42,03	293,76
12	0,134	0,05	39,18	144,15	52,4	83,47	3,05	36,27	297,63
13	0,1398	0,0501	42,55	117,84	56,63	86,04	5,05	32,4	298,2
14	0,1453	0,05	44,73	90,67	62,75	88,53	0,36	31,42	302,19
15	0,1547	0,05	49,02	65,14	65,5	94,23	0,31	23,81	300,68
16	0,1609	0,05	52,32	39,01	69,77	97,97	0,33	20,68	304,67
17	0,168	0,05	55,54	16,67	74,21	100,11	0,29	17,12	303,42
1	0,042	0,05	3,28	15,08	145,82	33,75	0,1	108,95	303,64
2	0,0476	0,05	6,49	29,85	137,03	40,78	0,27	99,75	304,73
3	0,0686	0,05	9,48	75,67	128,23	47,28	0,26	89,25	301,77
4	0,0581	0,05	12,92	59,76	119,34	51,18	0,25	84,35	302,7
5	0,0649	0,05	16,15	74,63	110,49	54,82	0,33	79,52	303,15
6	0,0686	0,05	19,42	89,48	101,6	63,06	0,39	69,38	305,61
7	0,0738	0,05	22,61	104,74	92,69	69,45	0,51	60,6	305,79
8	0,0799	0,05	25,78	119,55	83,94	75,42	0,54	51,45	304,04
9	0,0845	0,05	28,98	133,59	75,98	80,96	0,65	44,2	304,88
10	0,0895	0,05	32,26	148,87	66,88	87,73	0,67	35,2	305,6
11	0,0949	0,05	35,5	164,09	57,84	92,78	0,71	27,85	304,9
12	0,1001	0,05	38,68	179,16	48,93	98,78	0,7	21,05	307,79
13	0,1059	0,05	41,98	193,69	40,02	102,61	0,67	14,2	304,73
14	0,1109	0,05	45,48	207,91	30,93	107,52	0,66	8,94	307,68
15	0,1161	0,05	48,41	223,5	22,22	109,7	0,61	4,46	304,81
16	0,1214	0,05	47,2	258,98	13,28	113,96	0,63	2,07	311,61
17	0,1266	0,05	54,88	253,4	4,33	113,4	0,48	0,33	306,64

TABELA 43 - Sistemas investigados por FERNANDEZ (2004).

amostra	massa ads (g)	volume sol (L)	Na	Pb	Cu	Na	Pb	Cu	NO3
2	0,062	0,05	93,69	28,52	8,55	105,4	0,09	1,04	286,23
3	0,06899	0,0505	87,81	43,24	12,43	104,8	0,1	2,19	286,86
4	0,0763	0,05	81,61	56,92	17,06	103,32	0,17	4,11	286,65
5	0,0828	0,05	75,55	71,15	21,33	102,45	0,19	5,94	287,89
6	0,0897	0,0501	69,4	85,47	25,69	100,53	0,28	8,67	288,09
7	0,0971	0,0501	63,42	105,69	28,05	99,25	0,37	10,69	288,64
8	0,1035	0,05	57,41	114,09	34,01	97,02	0,39	14,1	289,3
9	0,1105	0,05	51,42	128,14	38,23	95,25	0,49	16,96	290,16
10	0,1176	0,05	45,28	142,24	42,66	93,06	0,58	19,93	290,11
11	0,1245	0,05	39,23	156,6	46,88	91,15	0,7	22,71	290,46
12	0,1318	0,05	33,2	170,69	51,14	89,55	0,81	25,7	292,03
13	0,1385	0,05	27,19	185,33	55,22	87,67	0,96	28,93	293,37
14	0,1456	0,0501	20,74	199,29	59,66	85,12	1,08	31,57	291,72
15	0,152	0,05	14,81	213,49	63,88	83,17	1,22	34,73	292,71
16	0,1602	0,05	8,83	227,76	68,16	80,97	1,32	37,47	292,18
17	0,167	0,05	2,88	242,32	72,32	79,75	1,44	37,57	293,06

Obs: FERNANDEZ não apresentou seus resultados na forma de fração dos íons em solução e na resina, mas, as informações apresentadas no Anexo 4 permitem o cálculo destas propriedades.