

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: DESENVOLVIMENTO DE PROCESSOS QUÍMICOS

**APLICAÇÃO DE REDE NEURAL ARTIFICIAL COMO AUXILIAR
NA PREDIÇÃO DO DESEMPENHO DE UM *LANDFARMING***

Moacir José Bufo

UNICAMP

BIBLIOTECA CENTRAL

SEÇÃO CIRCULANTE

Orientadora: Profa. Dra. Liliane Maria Ferrareso Lona

Dissertação de Mestrado apresentada à Faculdade de Engenharia Química como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

**Campinas - São Paulo
Dezembro de 2000**



9746507000

UNIDADE	B e
N.º CHAMADA:	UNICAMP
	B864a
Ex.	
OMBO BC/	43691
ROC.	16-392/07
C	<input type="checkbox"/>
D	<input checked="" type="checkbox"/>
REC.	R\$ 11,00
DATA	09/02/07
* CPD	



CM-00147252-4

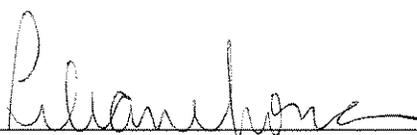
FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA - BAE - UNICAMP

B864a Bufo, Moacir José
Aplicação de rede neural artificial como auxiliar na
predição do desempenho de um landfarming / Moacir
José Bufo.--Campinas, SP: [s.n.], 2000.

Orientadora: Liliane Maria Ferrareso Lona
Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de
Campinas, Faculdade de Engenharia Química

1. Estequiometria. 2. Redes neurais (Computação).
3. Cinética química. 4. Resíduos industriais. I. Lona,
Liliane Maria Ferrareso II. Universidade Estadual de
Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

Dissertação de Mestrado defendida por Moacir José Bufo e aprovada em 01/12/2000 pela banca examinadora constituída pelos doutores:



Profa. Dra. – Liliame Maria Ferrareso Lona (Orientadora)

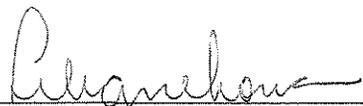


Prof. Dr Milton Mori (Titular)



Prof. Dr. Wilson de Figueiredo Jardim (Titular)

Esta versão corresponde a redação final da Dissertação de Mestrado em Engenharia Química defendida pelo engenheiro Moacir José Bufo e aprovada pela comissão julgadora em 01 de dezembro de 2000.



Professora Dra. Liliane Maria Ferrareso Lona
Orientadora.

AGRADECIMENTO

Agradeço os meus pais que asseguraram a minha experiência do ato de viver interagindo com os meus semelhantes e com a natureza.

Agradeço a natureza, pois ela me sustenta.

Agradeço a Profa. Dra. Liliane Maria Ferrareso Lona que, com dedicação incansável e visão de trabalho, orientou a presente tese de mestrado.

Agradeço a Hercules do Brasil Ltda. na pessoa do Sr. Luis Carlos de Sousa que liberou as informações técnicas sobre o *landfarming*.

Eu me agradeço por estar evoluindo.

Moacir José Bufo

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL
SECÇÃO CIRCULANTE

PENSAMENTO

Sempre haverá alguém, antes de você, que já formulou o seu pensamento, entretanto o seu trabalho não tem similar no universo, pois tudo aquilo que você faz nada mais é do que a representação de sua individualidade.

Carlos A. Castañeda

RESUMO

Esta pesquisa está dirigida para adicionar ao que até o momento existe de desenvolvimento sobre a tecnologia de biorremediação chamada *landfarming* que se destina ao tratamento no solo de resíduos sólidos orgânicos biodegradáveis, devido a grande diversificação de bactéria capaz de destruir esses resíduos. A tecnologia *landfarming* foi desenvolvida pelas refinarias de petróleo dos Estados Unidos. A Petrobrás introduziu essa tecnologia no Brasil e hoje é o principal usuário. Essa tecnologia apresenta o grande atrativo que é o seu baixo custo operacional.

O objetivo primeiro do estudo é específico e compreende a aplicação da técnica de rede neural artificial sobre um *landfarming*, visando a predição e auditoria do processo de destruição de resíduos.

Os estudos foram realizados sobre o *landfarming* piloto construído pela empresa Hercules do Brasil Ltda., localizada na cidade de Paulínia SP, para o resíduo de goma resina do *Pinus Elliottii* (Slash Pine). A quantidade de resíduo utilizada foi de 3000 toneladas durante um período de 427 dias. O *landfarming* compreende uma área ativa de 3528 m², com altura do meio reagente de 30 cm. e dividido em oito setores para a coleta de amostra. Com os resultados do teor de resíduo, expresso em percentagem de solúveis em acetona, em função do tempo, foi aplicado a técnica de rede neural artificial tipo *back-propagation*, o que resultou: num método de predição e auditoria do processo, na elaboração da equação da taxa de destruição de resíduo e na estimativa da qualidade da mistura argila-resíduo. Associando estes resultados com uma estequiometria da reação bioquímica foram estabelecidos o Potencial de biorremoção do resíduo e a Capacidade de biorremoção do *landfarming*, visando determinar o aerobismo do meio reagente.

Foi usado o Controle Estatístico de Processo para analisar a consistências destes dados.

Palavras chaves: *landfarming*, aplicação de rede neural, estequiometria biológica e equação da taxa.

ABSTRACT

This research increases the knowledge about the technology called landfarming, which is applied to treat solid residues in the soil, in which there is a great variety of microorganisms able to do the destruction of biodegradable materials. Petroleum refineries in the United States developed this technology. Petrobrás introduced this technology in Brazil and is its principal user. This technology is very attractive due to its low operating cost.

The first specific purpose of this research is to apply the neural network on landfarming to determine the performance and audit studies.

A landfarming pilot plant was constructed by Hercules do Brazil Ltda., located in Paulínia SP, for treatment of rosin residue derived from *Pinus Elliottii* (Slash Pine). The residues quantity used was 3000 t. during 427 days. The landfarming was bulding with 3528 m² of active area and 30 cm height of reactive medium. This area was divided into 8 parts to soil sample. The neural network back-propagation was used with the residues analyses, in percentage of acetone dissolvable, versus time, to obtain: a method for prediction and audit of this process, to construction a rate equation of residues destruction and to estimate the quality mixing of landfarming soil. This results was associate with a biochemical stoichiometry to estimate a bioremoval potential factor of residue and a bioremoval capacity factor for the landfarming, to determine de aerobic condition of reactive medium

The Statistical Process Control was used to analyze the consistency of the experimental data.

Keywords: landfarming, applied neural network, biological stoichiometry, rate equation.

SUMÁRIO

Nomenclatura.....	XVII
Capítulo 1 - Introdução.....	1
1.1 – O processo <i>landfarming</i>	2
1.2 – Redes neurais.....	4
1.3 – Organização da dissertação de mestrado.....	10
Capítulo 2 – Revisão de literatura e fundamentos.....	11
2.1 – <i>Landfarming</i>	11
2.1.1 – Histórico.....	11
2.1.2 – Funcionamento do <i>landfarming</i>	12
2.1.3 – Custos	17
2.2 – Rede neural artificial.....	19
2.2.1 – O que é rede neural.....	19
2.2.2 – Histórico da rede neural.....	20
2.2.3 – Aplicação de rede neural em engenharia química.....	23
Capítulo 3 – Construção do <i>landfarming</i>	25
3.1 – Planta piloto.....	25
3.2 – Caracterização do resíduo.....	26
3.3 – Característica do solo natural usando no <i>landfarming</i>	27
3.4 – Balanço material.....	28
3.5 – Melhoria da qualidade do solo.....	29
3.6 – Método operacional do <i>landfarming</i>	31
3.7 – Método de análise solúveis em acetona.....	31
Capítulo 4 – Desenvolvimento de um programa para treinamento de redes neurais.....	33
4.1 – Rede neural <i>back-propagation</i>	33
4.2 – Algoritmo <i>back-propagation</i>	35
4.3 – Aplicação da rede <i>back-propagation</i> para um caso estudo.....	37
Capítulo 5 – Tratamento dos dados obtidos no <i>landfarming</i>	39
5.1 – Interpretação dos resultados analíticos.....	39
5.2 – Tratamento dos dados.....	45
Capítulo 6 – Bioquímica do processo.....	51
6.1 – Estequiometria.....	51
6.2 – Cinética.....	54
6.2.1 – Proposta de um modelo da equação da taxa.....	56
6.3 – Equação da taxa de destruição do resíduo.....	59
6.4 – Aeração do solo.....	65
6.5 – Fator de mistura.....	70
6.6 – Estimativas dos produtos da reação bioquímica.....	73

Capítulo 7 – Rede neural para a predição do <i>landfarming</i>	75
7.1 – Predição por setor do <i>landfarming</i> usando rede neural.....	75
7.2 – Rede neural generalista para a predição do <i>landfarming</i>	79
Capítulo 8 – Conclusões e sugestões.....	87
8.1 – Conclusões.....	87
8.2 – Sugestões para futuras pesquisas.....	89
Bibliografia.....	91

NOMENCLATURA

- a Constante
- b Constante
- d Concentração de resíduo real, % de solúveis em acetona.
- e_{oi} Erro da camada de neurônio de saída.
- e_{1i} Erro do neurônio número 1 da camada oculta.
- e_{2i} Erro do neurônio número 2 da camada oculta.
- k Constante global de biodegradação, em 1/dia.
- k_s Constante de Monod, em 1/dia.
- m Constante de mistura solo-resíduo, em %.
- n Número de variáveis.
- o_i Valor da variável obtida na saída da rede neural.
- p_a Peso da amostra, em g.
- p_{ag} Peso de água evaporada, em g.
- p_{ox} Peso do extrato, em g.
- t Tempo, em dias.
- v_i Valor da variável de entrada na rede neural.
- x Valor da variável independente, adimensional.
- x_i Valor da função sigmóide.
- y_i Concentração de substrato no tempo t.
- y_o Concentração de substrato no tempo $t = 0$.
- w_i Valor dos pesos da rede neural, adimensional.
- z Constante.
- B_i Valor do bias na rede neural, adimensional.

- C_c Consumo acumulado de carbono, em %.
- CAB Capacidade de biorremocão, em % O_2 .
- COC Concentra ao de oxigênio consumida, em %.
- COR Concentra ao de oxigênio no solo, em %.
- EG Erro global gerado pela rede neural.
- GC Produ ao acumulado de gás carbônico, em %.
- I_i Somatória das entradas no neurônio.
- MRD Massa de resíduo destruída, em kg/dia.
- MOC Massa de oxigênio consumida, em kg/dia.
- O_c Consumo acumulado de oxigênio, em %.
- POB Potencial de biorremocão, em %.
- S Solúveis em acetona, em %.
- S_0 Solúveis em acetona no tempo $t = 0$, em %.

LETRAS GREGAS

- μ Taxa de crescimento da equa ao de Monod, em concentra ao/tempo.
- Δ Simboliza um acréscimo da variável que precede esse sinal.

SUBSCRITOS

- i Posi ao do valor da variável dentro do intervalo de varia ao.
- n Número de dados da variável.

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO

A tecnologia do tratamento no solo, também chamada *landfarming*, teve o seu início no final do século XIX na Europa, com a finalidade de aproveitamento dos esgotos sanitários na irrigação, visando a fertilização do solo destinado à agricultura.

O interesse da tecnologia *landfarming* no setor industrial surgiu nos Estados Unidos da América, no século XX e no início dos anos 50, quando as empresas de refinarias de petróleo pesquisaram, desenvolveram e aplicaram essa técnica para o destino final dos resíduos sólidos de refinaria, bem como criaram o nome *landfarming*.

Na Europa, a República Federal da Alemanha também iniciou estudos, tal que no ano 1960 já estavam em funcionamento 60 *sites* com tratamento no solo. No Brasil essa tecnologia foi introduzida pela Petrobras em 1982 e ainda hoje é pouco aplicada.

Valorizar resíduos industriais foi o expediente adotado no Brasil pela ABIQUIM nos anos 80 com o manual Banco de Resíduo e hoje pouco tem a fazer nessa área comercial. O *landfarming* é uma tecnologia de alta eficiência que oferece, no caso brasileiro, o menor custo de investimento devido a grande extensão territorial e o menor custo operacional devido as condições meteorológicas e a biologia do solo predominante no Brasil. Isso já constitui um atrativo em investimentos pela minimização dos encargos não rentáveis, porém justificado pela necessidade de melhor qualidade do Meio Ambiente.

Os trabalhos específicos disponíveis sobre *landfarming* concentram seus esforços sobre a perda de substrato em termos de taxa de aplicação em “kg de resíduo destruído por metro quadrado de área por ano” e custos operacionais. Os problemas de infiltração e perda por evaporação estão ligados somente às condições do projeto de implantação do *landfarming* e independem do processo bioquímico.

A norma ABNT - NBR 13894 (1997) fixa as condições exigíveis para o tratamento no solo de resíduos sólidos industriais suscetíveis a biodegradação e define *landfarming* com o termo Tratamento no solo como: “Método de tratamento onde o substrato orgânico de um resíduo é degradado biologicamente na camada superior do solo. Sinônimos: *land spreading, land application, sludge farming, land disposal e soil cultivation.*”

As condições que essa norma exige contemplam: questões de topografia do terreno onde é instalado o *landfarming*, exigências de monitoramento do subsolo (ABNT NBR 13895, 1997), geologia da área de implantação, estudo dos recursos hídricos, estudo da vegetação na área adjacente ao *landfarming*. Quanto ao *landfarming* como processo, a referida norma exige uma prova da tratabilidade do resíduo, seja através de literatura, seja através de ensaios de laboratório ou de campo e dados de operação. Finalmente a norma exige a implantação de um gerenciamento do *landfarming*.

A agência norte americana Environmental Protection Agency - EPA, define *landfarming* como “Meio de aplicação do resíduo sobre o solo e ou incorporação na superfície do solo, incluindo o uso de tais resíduos como um fertilizante ou condicionador de solo. Sinônimos: *land application, land cultivation, land irrigation, land spreading, soilfarming e soil incorporation*” (Huddleston, 1979).

1.1 – O PROCESSO LANDFARMING

O processo *landfarming*, também chamado de bioremediação, foi desenvolvido na década de 50 pela indústria de refinaria de petróleo dos USA como um processo biológico para a destruição de resíduos sólidos contendo orgânicos biodegradáveis, através das bactérias específicas do solo. O processo ocorre dentro de um volume estanque com solo natural (argila), misturado com o resíduo. As bactérias do solo promovem a destruição do resíduo, com geração de gás carbônico, água e um lodo mineralizado com características de substância húmica, o qual fica incorporado na argila formando um substrato com razoável valor agrícola.

A quantidade de bactérias e fungos vivendo no solo é da ordem de 10^{15} indivíduos por metro quadrado, o que representa ser mil vezes maior do que o encontrado nas águas. Essa concentração de microorganismos é bastante grande, visto que 10^{13} bactérias geram um grama de material seco (Odum, 1971). A grande atividade biológica do solo ocorre até uma profundidade de 0,20 m (Amaral, 1987), e sendo o teor de água dessa biomassa de 80%, isso leva a uma concentração de microorganismos ativos ao redor de $500 \text{ g}/0,2\text{m}^3$ de solo. Desde que o resíduo orgânico seja compatível com a cadeia alimentar existente no solo, o processo *landfarming* fica perfeitamente aplicável.

As Figuras 1.1 e 1.2, mostram os aspectos principais de construção de um *landfarming* com uma camada de 0,20 m de altura em argila e uma camada de 0,10 m de altura em resíduo. Essas duas camadas são misturadas através de aração, com de arado de disco tracionado por trator. Durante o processo de mistura, ocorre também a introdução de oxigênio do ar, indispensável para a reação bioquímica e o *stripping* do gás carbônico.

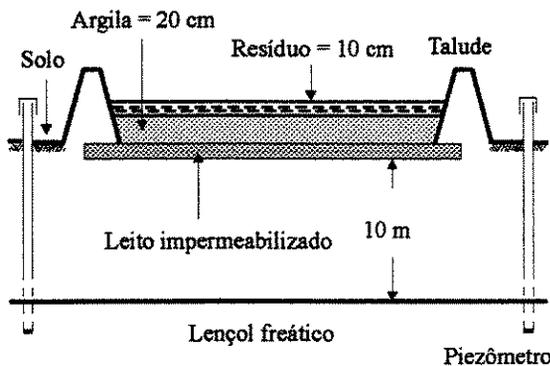


Figura 1.1 Vista em corte do reator *landfarming*.

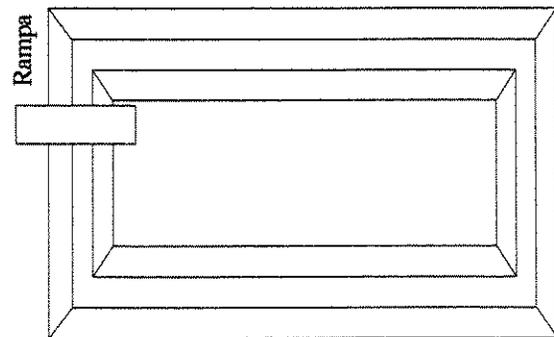


Figura 1.2 Vista em planta do reator *landfarming*.

A implantação de *landfarming* requer cuidados estabelecidos pela norma NBR 13894, já citada, que visam a proteção das áreas adjacentes, do aquífero e do próprio *landfarming*. É construído o talude em argila compactada ao redor do reator (Figuras 1.1 e 1.2) visando evitar a entrada de águas de enxurradas, bem como a saída de água de chuva que caiu dentro da área do *landfarming*. Também o piso do reator necessariamente deve ser impermeabilizado com argila natural com características de compactação até um coeficiente de permeabilidade de $10^{-8} \text{ cm.s}^{-1}$, com finalidade de evitar que líquido poluído e resíduo lixiviado pela água da chuva venham a se infiltrar no lençol freático. A condição ideal de terreno para a implantação do *landfarming* é ser o terreno plano e o lençol freático estar no mínimo a 10 m de profundidade, o que é mais uma proteção, além do leito impermeabilizado, contra a contaminação do lençol freático, devido a infiltração eventual de líquidos poluídos. A soma dos 20 cm de argila e altura de 10 cm de resíduo dentro do reator atinge os 30 cm, que é o limite máximo no qual um arado de disco pode proporcionar uma boa mistura de argila e resíduo, bem como evitar a formação de sulcos devido a movimentação do trator sobre o leito (Informação pessoal da Empresa Tevensolli de Terraplanagem). Os piezômetros são poços de monitoramento do aquífero normalizados pela ABNT- NBR 13895, cuja finalidade é a coleta de amostra de água do aquífero para o controle da infiltração de líquidos poluídos.

O critério de implantação do piezômetro é orientado pela direção do aquífero, sendo no mínimo um piezômetro a montante e um a jusante do *landfarming*. Uma rampa de acesso viabiliza a entrada de veículos dentro do reator. A alimentação de argila e resíduo para o reator e a retirada de material estabilizado é feita através de caminhão basculante. O material estabilizado pode ser utilizado como adubo orgânico.

1.2 – REDES NEURAIS

A rede neural artificial é a técnica matemática que pode substituir modelos determinísticos na predição e interpolação de resultados, quando é disponível um conjunto de dados entrada e saída de um processo de transformação. Basicamente uma rede neural é caracterizada por uma estrutura funcional chamada topologia e por regras específicas de tratamento de dados. Existe uma variedade de tipos de redes neurais, porém o presente estudo está concentrado na rede neural tipo *back-propagation* devido a sua facilidade de aplicação, conforme detalhado no Capítulo 4.

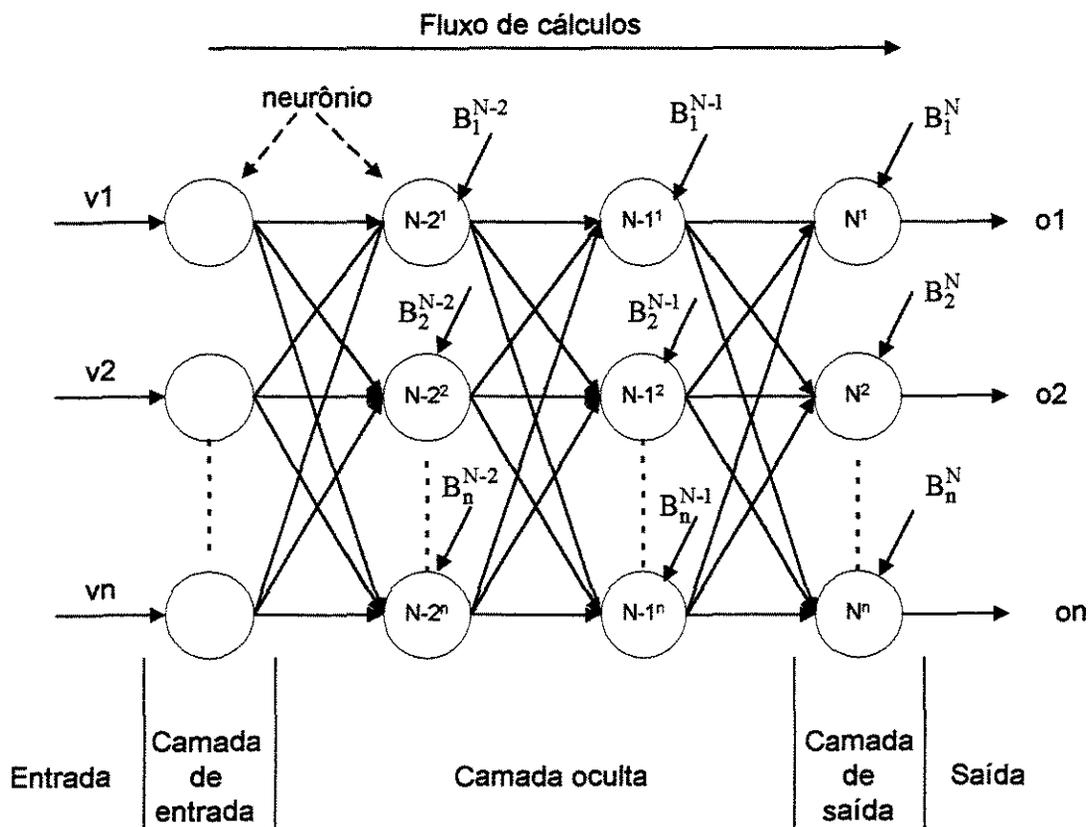


Figura 1.3 Topologia típica de rede neural artificial.

Uma rede neural típica é constituída de uma camada de entrada de dados (*input*), uma camada de modificação desses dados, chamada camada oculta (*hidden*) e uma camada de saída (*output*) que são os resultados ou dados objetivos, como mostra a Figura 1.3. Cada camada é constituída de nódulos, chamados de neurônios N , onde ocorre uma modificação dos dados segundo uma função transferência com campo de variação entre 0 e 1. Essa função transferência pode ser uma função sigmoideal ou senoidal e, podendo até ser uma função linear. A camada de entrada recebe as variáveis e cada variável necessita de um neurônio, sendo que cada variável assume diversos valores diferentes. Pode-se ter várias camadas ocultas, mas na maioria das aplicações dentro da Engenharia Química uma camada oculta é suficiente para representar um processo químico (Lona, 1996). A camada de saída tem tantos neurônios quanto forem os diferentes dados objetivos. Todos neurônios de uma camada estão interligados com todos neurônios da camada subsequente. Cada uma dessas interligações tem um peso w_{ij} que multiplica a saída do neurônio anterior para gerar a entrada do neurônio subsequente, bem como cada neurônio pode receber um valor constante chamado *bias* B , cuja finalidade é acelerar o processo de cálculo da minimização do erro entre o valor fornecido pela rede neural e o valor real.

Para compreender o fluxo de informações entre os neurônios, considere um neurônio genérico j mostrado na Figura 1.4 e assumamos que ele seja da camada oculta.

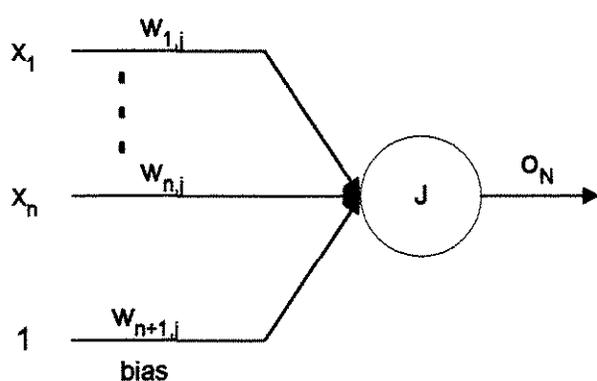


Figura 1.4 Estrutura de um único neurônio.

As entradas deste neurônio j consistem de uma variável x que assume n valores diferentes, que são as n entradas no neurônio j e um *bias*, cujo valor é 1.

Cada uma das entradas tem um peso $w_{i,j}$ associado a ela. O cálculo dentro do neurônio j consiste do so-

matório das entradas multiplicado pelos seus pesos correspondente, mais o *bias*:

$$I_j = \sum_{i=1}^n x_i * w_{i,j} + w_{n+1,j} \quad (1)$$

onde:

x = entradas

w = pesos

I_j = somatório das entradas da camada oculta.

A seguir, a saída do neurônio j é calculada a partir de uma função sigmóide:

$$x_j = \frac{I}{1 + e^{-I_j}} \quad (2)$$

Uma vez que as saídas da camada oculta (*hidden*) são calculadas, elas são passadas para a camada de saída (*output*). Para a camada de saída, os cálculos são análogos as equações (1) e (2).

O cálculo dentro do neurônio de saída j é a somatória conforme a equação (3)

$$I_N = \sum_{j=1}^n x_j * w_{jN} + w_{n+1,N} \quad (3)$$

e a saída da rede neural é o valor procurado conforme equação (4):

$$o_N = \frac{I}{1 + e^{-I_N}} \quad (4)$$

A rede neural é treinada para minimizar a função erro. Existem no mínimo três modelos de função do erro (NeuralWare, 1996), porém foi escolhido para o presente estudo o modelo abaixo:

$$EG = \sum_{m=1}^R \sum_{k=1}^P (d_k^m - o_k^m)^2 \quad (5)$$

onde:

EG = Erro global

d = Valor real

o = Valor predito pela rede

R = Número de pares de dados de entrada e saída

P = Número de neurônios da camada de saída

Vários métodos de otimização podem ser usados para minimizar o erro global expresso pela equação (5). O mais tradicional é o método gradiente descendente, o qual foi utilizado por Rumelhard no desenvolvimento da rede *back-propagation* (NeuralWare, 1996).

O peso $w_{i,j}^k$ que é a conexão do neurônio j da camada $k-1$ para o neurônio i da camada k , e o *bias* B_j devem ser incrementados ou decrescidos, visando a minimização do erro global. Estas correções do peso e *bias* podem ser obtidas de (NeuralWare, 1996):

$$\Delta w_{i,j}^k = -\alpha * \frac{\partial EG}{\partial w_{i,j}^k} \quad (6)$$

$$\Delta B_j = -\alpha * \frac{\partial EG}{\partial B_j} \quad (7)$$

onde α é um coeficiente de aprendizagem. As equações (6) e (7) são resolvidas pela regra da cadeia (Lona, 1996), o que resulta:

$$\Delta w_{i,j}^k = \alpha * \sum_k e_i^k * x_j^{k-1} \quad (8)$$

$$\Delta B_j = \alpha * \sum_k e_i^k \quad (9)$$

onde e_i^k é o erro local do neurônio i da camada k , que é calculado pela equação (NeuralWare, 1996):

$$e_i^k = -\frac{\partial EG}{\partial I_i^k} \quad (10)$$

A equação (10) é resolvida usando a regra da cadeia duas vezes, para obter o erro local da camada k devido a todos os erros locais da camada $k+1$, conforme a equação:

$$e_i^k = x_i^k * (1 - x_i^k) * \sum_j (e_j^{k+1} * w_{j,m}^{k+1}) \quad (11)$$

Esta equação (11) retroage o erro para todos os neurônios da rede que não estão na camada de saída. Para os neurônios da camada de saída o erro local é dado pela equação (12):

$$e_k^N = -\frac{\partial EG}{\partial I_k^N}$$

$$e_k^N = -\frac{\partial EG}{\partial o_k} * \frac{\partial o_k}{\partial I_k^N}$$

$$e_k^N = o_k * (1 - o_k) * (d_k - o_k) \quad (12)$$

onde N é o neurônio da camada de saída e k é o índice da variável em estudo que assume diversos valores.

No ajuste dos pesos e *bias*; em primeiro os pesos e *bias* entre as camadas ocultas e camadas de saídas são ajustados usando as seguintes equações:

$$\text{Ajuste dos pesos: } w_{i,j,novo}^N = w_{i,j,velho}^N + \alpha * \sum_{k=1}^n e_k^N \pm \beta \quad (13)$$

$$\text{Ajuste dos } bias: \quad B_{j,novo} = B_{j,velho} + \alpha * \sum_{k=1}^n e_k^N \pm \beta \quad (14)$$

O ajuste dos demais pesos e *bias* de todas as camadas que antecedem aquela primeira camada oculta que antecede a camada de saída é feito usando as seguintes equações:

$$\text{Ajuste dos pesos: } w_{i,j,novo}^k = w_{i,j,velho}^k + \alpha * \sum_{k=1}^n e_i^k * x_j^{k-1} \pm \beta \quad (15)$$

$$\text{Ajuste dos } bias: \quad B_{k,novo} = B_{k,velho} + \alpha * \sum_{k=1}^n e_i^k \pm \beta \quad (16)$$

O fator β nas equações (13), (14), (15) e (16) é proposto no presente trabalho, com a finalidade de conseguir obter convergência do erro EG com menor número de interações.

Após a topologia da rede neural já consolidada, para que ela seja operacionalizada, é necessário estabelecer os seguintes critérios de cálculos:

- a- Um conjunto de dados de entrada e o seu correspondente de saída com intervalo de variação definido, obtidos numa situação real.
- b- Um conjunto de valores dos pesos e *bias* fixados aleatoriamente.
- c- A função exponencial de transferência localizada em cada neurônio.
- d- Estabelecer a função do erro global entre o valor predito pela rede neural e o valor real objetivo.
- e- Estabelecer o método de otimização para a minimização do erro global, o qual é retro-propagado proporcionalmente para todas as entradas de todos neurônios de forma a alterar o valor dos pesos e *bias*, até encontrar o conjunto de pesos e *bias* que gerem um erro global mínimo fixado.

Estabelecidos os critérios é então colocada a rede neural em funcionamento com valores reais da variável de entrada e valores reais do resultado objetivo, dentro de um intervalo de variação definido. A isso chama-se fase de treinamento, isto é, encontrar os valores dos pesos e *bias* que gerem um erro global mínimo fixado.

Após o treinamento da rede neural, esta é novamente colocada em funcionamento com os pesos e *bias* encontrados na fase de aprendizagem e com um conjunto de dados entrada-saída não utilizados na fase de treinamento, também conhecido como dados de teste, a fim de validar a rede neural.

Neste trabalho busca-se prever o comportamento de um *landfarming* através de uso de redes neurais. Poucos estudos sobre a cinética e estequiometria para a reação bioquímica, considerada neste trabalho, estão disponíveis. Desde de que haja um processo biológico em andamento, que é o caso do *landfarming*, é perfeitamente viável a pesquisa da cinética, mesmo com tempo de tratamento prolongado.

A empresa Hercules do Brasil Ltda. instalada no município de Paulínia S.P. autorizou e liberou os dados coletados no piloto semi-industrial do seu *landfarming* destinado a destruição de 3000 t. de resíduo de goma resina de *Pinus Elliottii*.

Os dados coletados no *landfarming* para efeito dos estudos foram: pH, umidade, e teor de resíduo expresso em porcentagem de solúveis em acetona no meio reagente durante um período de 138 dias. O meio reagente é constituído da mistura de resíduo e argila garimpada nas áreas adjacentes ao *landfarming*.

Pinus Elliottii é uma árvore de 15 a 30 metros de altura, 0,60 a 1,2 metros de diâmetro; folha em grupos de duas e de três; normalmente de 27 centímetros de comprimento e 2 milímetros de largura, microscopicamente serruladas; flores masculinas nas axilas das brácteas persistentes, cilíndricas, compridas, anteras semicirculares, denticuladas; estróbilos femininos penduculados em grupos de 2 a 4, raramente 6, ovário purpurescente, a princípio eretos, depois horizontais e finalmente voltados para baixo, ovais ou cilíndricos, cônicos de 12 a 15 centímetros de comprimento, 4,8 a 6,6 centímetros de diâmetro; brácteas retusas ou emarginadas, escamas grandes com 6 centímetros de comprimento e 14 milímetros de largura; sementes triangulares, 5 a 7 milímetros de comprimento, pretas, aladas. Essa espécie é originária da América do Norte e de Cuba, madeira excelente e resinosa, introduzida ulti-

mamente no Brasil na década de 1960, para reflorestamento, devido à sua rusticidade e crescimento rápido, sendo intensamente cultivada, principalmente no estado de São Paulo. Na América do Norte é chamado de *Slash Pine* (Corrêa - 1978).

1.3 - ORGANIZAÇÃO DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

O próximo Capítulo apresenta uma revisão da literatura sobre *landfarming*, rede neural artificial.

O Capítulo 3 contempla a construção e operação de um *landfarming*. É descrito o *landfarming* piloto utilizado pela empresa Hercules do Brasil Ltda. - Paulínia.

No Capítulo 4 é desenvolvido um programa exemplo de uma rede neural do tipo back-propagation mostrando o projeto da topologia e o fluxo de cálculo.

O Capítulo 5 trata os dados obtidos no *landfarming* da empresa Hercules do Brasil Ltda. através da utilização da técnica Controle Estatístico de Processo para a validação desses dados coletados.

No Capítulo 6 é desenvolvida uma estequiometria da reação bioquímica e um modelo é proposto para explicar a taxa de decaimento do teor de resíduo poluente dentro do *landfarming* e a análise do processo de aeração do solo, bem como são propostos os termos Potencial de Biorremocão e Capacidade de Biorremocão como critérios para determinar se um resíduo é passível de ser tratado por meio de *landfarming*.

O Capítulo 7 trata da aplicação da rede neural para a auditoria e predição do desempenho do *landfarming*.

O Capítulo 8 apresenta as conclusões desse trabalho e uma lista de sugestões para futuros estudos visando a melhoria e inovação sobre o *landfarming*.

CAPÍTULO 2 – REVISÃO DE LITERATURA E FUNDAMENTOS

2.1 – LANDFARMING

2.1.1 - HISTÓRICO

A utilização do solo para o tratamento de resíduo teve início na Europa no final do século XIX com a técnica de irrigação de áreas cultivadas com águas residuárias sanitárias (Boll e Kayser, 1987).

Somente no início dos anos 50 é que o processo de tratamento no solo despertou interesses nas empresas de refinaria de petróleo dos Estados Unidos. Essas empresas foram as primeiras a desenvolver e praticar o tratamento no solo para os resíduos de suas refinarias e, para este processo de tratamento específico, elas deram o nome de *landfarming* (Wimberley, 1989 ; Genouw et al., 1994) .

Outro país que desenvolveu o tratamento no solo foi a República Federal da Alemanha, sendo que no ano de 1960, já estavam em funcionamento 60 *sites* com tratamento de resíduo no solo e, até o ano de 1987 o processo de irrigação de resíduos no solo ocupou uma área de 20.000 ha (Boll e Kayser, 1987).

No Brasil, o *landfarming* foi introduzido pela Petrobrás, quando no ano de 1982 colocou em operação uma unidade de *landfarming* na Refinaria Henrique Lage na cidade de São José dos Campos, estado de São Paulo. Desde então, a Petrobrás iniciou a implantação do *landfarming* em outras refinarias, o que hoje totaliza sete unidades em funcionamento (Amaral, 1987; Amaral e Domingues, 1991).

No ano de 1984, a Central de Tratamento de Efluentes Líquidos S/A (CETREL) em Camaçari - Bahia, implantou duas unidades de *landfarming* numa área de 20 ha. para o destino final dos resíduos originado no tratamento químico e tratamento biológico dos efluentes gerados no complexo industrial de Camaçari (Alves et al.,1987).

A Holanda (Marijke e van Vlerken, 1998), em 1989, iniciou o funcionamento do primeiro *landfarming* para um volume de resíduo de 500 m³ contaminados com hidrocarboneto poliaromaticos (PAH) e óleo mineral. Na Holanda este processo é classificado em três categorias. *Landfarming Intensivo*: é o processo a céu aberto com mistura do resíduo e solo

e condições operacionais adequadas. *Landfarming Intrinseco*: é o processo onde a degradação biológica é limitada ocorrendo somente a absorção ou adsorção do poluente no solo suporte. *Landfarming Greenhouse*: é o processo onde a área de reação biológica é coberta, com aquecimento do meio reagente e com aeração contínua. A legislação vigente na Holanda prescreve as medidas de prevenção contra as emissões de águas poluídas para o subsolo, lençol freático e águas superficiais.

Durante a crise do Golfo, o Kuwait (Al-Awadhi et al., 1996) sofreu ataques bélicos, resultando em perdas nos seus poços de petróleo, o que levou a formação de 300 lagos de óleo numa área de 49 km² com penetração no subsolo até a profundidade de 2.5 m. Foi estimado um derrame de 9×10^6 m³ de óleo, o que gerou 25×10^6 m³ de solo contaminado. A recuperação, via bioremediação, da área contaminada com óleo iniciou em novembro de 1992, com a implantação de 16 *landfarming* de 120 m² cada unidade. Após 15 meses de operação desses *landfarming*, a redução da carga poluente atingiu 80 %. Este acidente ecológico ocorreu num ecossistema não tão favorável para processos biológicos naturais.

2.1.2 - FUNCIONAMENTO DO LANDFARMING

O *landfarming* como um processo, é constituído de: *entradas*, *operação* e *saidas* (Hacquebard, 1991). *Entradas*: compreende o resíduo, água, nutrientes, oxigênio, luz solar, aração e irrigação. *Saidas*: engloba tudo o que é produzido, tais como, gás carbônico formado na reação bioquímica, a água evaporada devido à incidência da luz solar e humo que é uma mistura de argila com substâncias húmicas e sais minerais (Figura 2.1). Poderá ocorrer nas *Saidas* a perda de resíduo para atmosfera e infiltração do mesmo para o lençol freático. Se isso ocorrer, não se caracteriza uma deficiência do processo, mas sim, uma deficiência do projeto de implantação do processo. É importante que haja uma separação entre o projeto do processo, que é *entradas - condições operacionais - saidas*, do projeto de implantação do processo, que é o *dimensionamento - materiais - implantação*.

No reator onde são aplicadas as condições de *operação* ocorre a reação bioquímica entre o resíduo e os microorganismos presentes na argila o que implica em uma cinética bioquímica com estequiometria própria, típica para este tipo de tratamento de resíduos.

Os microorganismos presentes no solo natural são: Bactérias, Actinomicetos, Fungos e Algas. Bactérias são unicelulares de estrutura simples e núcleo difuso que se reproduzem através de cissiparidade. Actinomicetos são as Eubactérias caracterizadas pelas suas colônias filamentosas com ramificação tipo radial e vivem no humo do solo. Fungos são seres multicelulares de vida fixa que se reproduzem através de esporos. Algas são seres microscópicos que processam a fotossíntese (Odum, 1971).

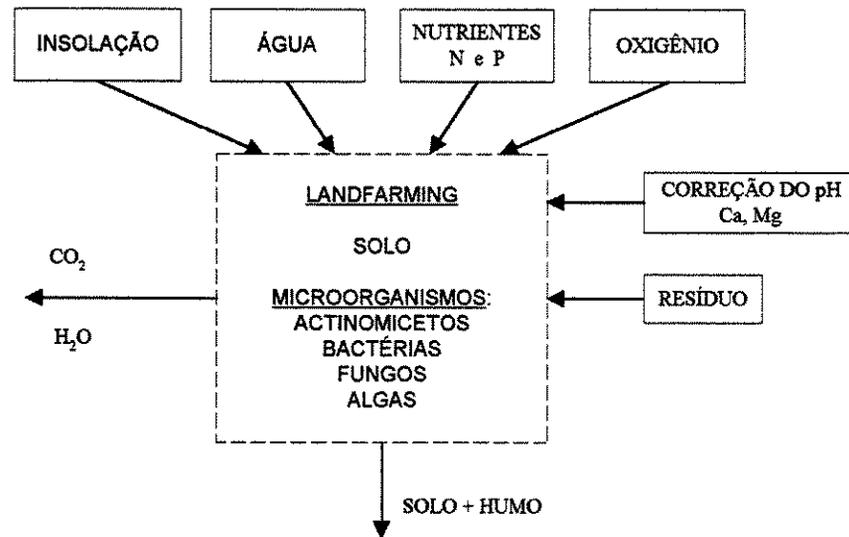


Figura 2.1 Entradas e saídas do *landfarming*.

A insolação sobre o *landfarming*, quando o reator não tem cobertura, é inevitável e isso leva a evaporação de água. Se o seu teor atingir valores inferiores a 10 %, causa inibição na reação bioquímica (Amaral, 1987). Desse modo, a introdução de água por irrigação no reator fica justificada. O cálcio e o magnésio na forma de hidróxido são indispensáveis para a correção do pH do solo do *landfarming* (EPA, 1981). Os nutrientes compreendem o nitrogênio e fósforo na forma de uréia e adubo NPK respectivamente e são introduzidos no reator a fim de manutenção da atividade biológica (Eckenfelder, 1980; McKinney, 1962).

A atividade biológica é mantida enquanto houver resíduo disponível para alimentar as bactérias, sendo o solo a fonte natural destes seres, como mostra a Tabela 2.1. Essa atividade biológica sobre resíduos é de mesma natureza funcional que aquela existente em qualquer solo com resíduo de vegetação natural, seja rasteira ou superior, visto que, nessa situação, os alimentos para os microorganismos são os resíduos de vegetais.

Casarini et al. em 1988 (Centro de Recursos Ambientais - Bahia), com base em resultados obtidos em ensaios realizados durante um período de 107 dias, constataram um

crescimento no número de microorganismos em *landfarming* destinado ao tratamento de resíduo de refinaria de petróleo, cujos resultados estão na Tabela 2.2.

Tabela 2.1 Distribuição típica de microorganismos no solo (Huddleston - 1979).

Número de indivíduo por grama de solo					
Profundidade cm	Bactéria aeróbia	Bactéria anaeróbia	Actinomicetos	Fungos	Algas
3 a 8	7.800.000	1.950.000	2.080.000	119.000	25.000
20 a 25	1.800.000	379.000	245.000	50.000	5.000
35 a 40	472.000	98.000	49.000	14.000	500
57 a 75	10.000	1.000	5.000	6.000	100
135 a 145	1.00	400	-	3.000	-

Tabela 2.2 Distribuição de microorganismos em *landfarming*.

Solo	pH	Umidade %	Número de indivíduo/ grama de solo seco		
			Bactérias	Fungos	Actinomicetos
<i>landfarming</i> sem resíduo	2.6	10.1	78.000	3.800	22
<i>landfarming</i> com resíduo	5.1	3.5	150.000	18.000	5.400

A reação bioquímica de destruição do resíduo ocorre devido às bactérias predominantes no solo (Tabela 2.1 e Tabela 2.2), as quais para o seu metabolismo, consomem oxigênio e produzem gás carbônico. Nessas condições, há uma necessidade imperativa de fornecimento de oxigênio para dentro da mistura solo-resíduo e de eliminação do gás carbônico dessa mistura. Concentrações de gás carbônico (Margalef, 1974) entre 3 a 4 % no solo, inibem a atividade biológica das bactérias e fungos. Outro fator importante para atingir a boa eficiência do processo é o contato íntimo entre o solo e o resíduo, visto que as bactérias estão dispersas na argila. O método mais utilizado para processar a mistura é a aração com arado de discos tracionado através de trator e que também produz a oxigenação da mistura solo-resíduo, bem como, realiza o *stripping* do gás carbônico do solo, formado na reação bioquímica (Huddleston, 1979).

A superfície do *landfarming* em contato com o ar atmosférico gera um microclima cuja característica principal reside na grande variação de temperatura na superfície do solo entre o dia e a noite. Durante um dia de sol a temperatura aumenta a medida que se aproxima do solo. A 0,1 mm de um corpo quente cuja superfície está na temperatura de 87,5 °C encontra-se somente a 77,4 °C e 56,8 °C a 1 mm, ou seja, uma queda de 30 graus. Isto mostra que existe um grande gradiente de temperatura entre a superfície de um corpo quente e o ar a pequeníssima distancia deste corpo. Observa-se às vezes uma baixa temperatura de mais

de 6 graus entre 1 mm e 1 cm acima do solo. Na profundidade do solo as variações diárias da temperatura são rapidamente amortecidas. Já quase não se faz mais sentir a 40 cm de profundidade. As variações térmicas anuais reduzem-se igualmente. Assim, a 7,5 cm de profundidade as diferenças de temperatura entre o verão e o inverno não ultrapassam 1,5 graus. Durante um dia de sol, um solo bom condutor de calor, aquece-se muito e resfria-se muito durante a noite. Solo não sendo bom condutor de calor sofre menores variações de temperatura (Dajoz, 1973). Essas variações de microclima ocorrem na superfície do *landfarming* e causam a evaporação da água, que é indispensável ao processo biológico. Devido a ocorrência deste fenômeno natural torna-se necessário a irrigação com água limpa na superfície do *landfarming*, para manter um teor de umidade no solo não inferior a 10 % (Hercules 1993).

A argila que é o suporte da biomassa e a mistura argila com resíduo que forma o solo do *landfarming*, ambos têm uma especificação de qualidade visando a ótima eficiência da atividade biológica, bem como, a absorção pela argila das substâncias húmicas, produzidas na reação bioquímica.

Tabela 2.3. Interpretação da qualidade do solo (EPA, 1981).

Resultados	Avaliação
pH do solo	
< 4.2	Muito ácido para os vegetais
5.2 a 5.4	Tolerável para vegetais ácido resistentes
5.5 a 8.4	Tolerável para muitas espécies de vegetais
> 8.4	Muito alcalino. Possíveis problemas com sódio
Capacidade de troca de cátion - meq/100g - CTC	
1 a 10	Solo arenoso. Adsorção limitada
12 a 20	Solo com argila aluvial e areia. Adsorção moderada
>20	Argila com solo orgânico. Alta adsorção
Troca de cátion - % CTC	
Valor desejado	
Sódio	< 5
Cálcio	60 a 70
Potássio	5 a 10
Porcentagem de troca de sódio - % CTC	
< 5	Satisfatório
>10	Reduz a permeabilidade em solo de fina textura
>20	Reduz a permeabilidade em solo de textura grossa
Condutividade elétrica - mmhos/cm a 25 °C	
< 2	Ausência de salinidade
2 a 4	Tóxico a grupos sensíveis à salinidade
4 a 8	Tóxico a muitos grupos de vegetais
8 a 16	Inibe crescimento de grupos resistentes a salinidade
> 16	Tolerável a grupos muito resistentes à salinidade

A EPA - 1981 apresenta uma interpretação da qualidade do solo frente a sua atividade biológica (Tabela 2.3) e que pode orientar na especificação da mistura de argila com resíduo a ser processada dentro do *landfarming*.

A grande maioria dos autores apresenta a capacidade de destruição de resíduo no *landfarming* em termos de taxa de aplicação com unidade “Litros ou quilograma de óleo por metro quadrado de área de *landfarming* por ano” (Tabela 2.4).

O processo *landfarming* historicamente demonstra valores de capacidade de tratamento para resíduos de refinaria de petróleo, resíduo oleosos em geral e resíduo de estação de tratamento biológico, numa faixa de 5,14 a 135 litros de resíduo/m².ano

Tabela 2.4 Lista das taxas de aplicação de resíduos em *landfarming*.

Tipo de resíduo	Taxa aplicação	Tempo	Referência	País
Resíduo de Refinaria	47,3 litros de óleo/m ² .ano	-	Huddleston - 1979	USA
Resíduo de petróleo	19,7 litros de óleo/m ² .ano	-	Huddleston - 1979	USA
Óleo lubrificante	5,14 litros óleo/m ² . ano	-	Huddleston - 1979	USA
Resíduo de vácuo	49.0 litros/m ² .ano	-	Huddleston - 1979	USA
Óleo nº 6	89,16 litros/m ² .ano	-	Huddleston - 1979	USA
Lama com óleo	111,2 kg de óleo/m ²	-	Frandsen - 1980	USA
Resíduo Petrobrás	23 litros de óleo/m ² .ano	6 meses	Amaral -1987	Brasil
Resíduo Petrobrás	32,8 litros/m ² .ano	-	Amaral - 1987	Brasil
Lama biológica	20 kg de lama/m ² . ano	-	Oliveira et al. 1987	Brasil
Refinarias Européias	5 a 10 kg de óleo/m ²	-	Amaral - 1987	Europa
Resíduo COPEL	26,9 litros de óleo/m ²	-	Rangel et al. - 1988	Brasil
Resíduo de óleo	21 kg de óleo/m ² (Piloto)	-	Casarini et al. - 1988	Brasil
Resíduos oleosos	16,47 kg de óleo/m ²	-	Wimberley - 1989	USA
Resíduo de tanque	135 litros de lama/m ²	-	Genouw et al. - 1994	USA

Nitrogênio e Fósforo são os nutrientes indispensáveis para a continuidade e eficiência do processo biológico no *landfarming* e a concentração destes elementos químicos são determinadas com base em experiências profissionais de cada autor, como está demonstrado na Tabela 2.5.

Tabela 2.5 Necessidades de nutrientes no processo *landfarming*.

Resíduo	Teor de nitrogênio Em peso/peso	Teor de fósforo Em peso/peso	Referência
Fácil biodegradação	C:N = 25:1	C:P = 25:0.1	Huddleston - 1979
Borra de óleo	C:N = 100:10	C:P = 100:1	Amaral - 1987
Lama oleosa	C:N = 60:1	C:P = 300:1	Casarini et al. - 1988
Lama oleosa	2,7 g de lama/g.NH ₄ NO ₃	8 g.de lama/ g.K ₂ PO ₄	Genouw et al. - 1994
Resíduo biodegradável	C:N = 300:15	C:P = 300:1	Ritter - 1995
Lodo de goma resina	C:N = 27,74:1	C:P = 587:1	Hercules - 1994

OBS: Goma resina é a exsudação do cultivar Pinus Elliottii.

2.1.3 - CUSTO

O principal fator a ser avaliado para a adoção de uma tecnologia de controle da poluição ambiental está localizado nos custos, seja de investimento seja de operação, visto que não ocorre retorno desse investimento, mesmo que fique justificado pela necessidade de manutenção da qualidade do meio ambiente. A Tabela 2.6 mostra diversos custos de tratamento em *landfarming* nos países em que é utilizada essa tecnologia.

Outras tecnologias simples de destino final de resíduos são: *High Rate Bioreactor* (Dhuldhoya et al., 1996) e Gaseificação e Combustão Combinadas (Moura et al., 1990) que oferecem custos totais de tratamento entre 100,00 a 450,00 US\$/ton. e 250,00 a 400,00 US\$/ton. respectivamente, o que demonstra ser o *landfarming* mais atrativo em termos de custos, desde que o resíduo seja compatível. Outra tecnologia mais complicada e mais onerosa é a incineração para os resíduos que normalmente contém até 80 % de água. Entretanto, o destino final das cinzas geradas no incinerador, que constitui num novo resíduo classificado como classe II segundo norma ABNT NBR 10004, é mais um problema.

Tabela 2.6 Custos de tratamento de resíduo em *landfarming*.

Tipo de resíduo	Custo de tratamento em US\$/t.		Ano	País	Referência
	Com terreno	Sem terreno			
Resíduo oleoso		16,50	1979	USA	Huddleston
Lodo biológico	-	12,00 a 18,00	1980	USA	Frandsen
Resíduo Petrobrás	-	17,00	1987	Brasil	Amaral
Resíduos	99,00 a 139,50	-	1998	Holanda	Marijke et al.
Resíduo Petrobrás	40,00	-	1991	Brasil	Amaral et al.

2.2 - REDE NEURAL ARTIFICIAL

2.2.1 - O QUE É REDE NEURAL

Rede neural (*Neural Network*) - É uma técnica matemática realizada, dentro de um fluxograma seqüencial de cálculo projetado, para obter resultados a partir de entradas de dados, independentemente da lei que rege estes resultados.

A rede neural, quanto à forma de como se opera, é um processo mecânico de cálculos matemáticos quase que automático e que exige um projeto de um fluxograma de seqüência de cálculos para cada caso em estudo. Pesquisadores sobre redes neurais têm a tendência de fazer analogia dessa técnica com o cérebro humano. Porém o cérebro humano tem o seu funcionamento biológico específico bastante complexo. A técnica da rede neural artificial foi criada dentro do campo da inteligência artificial e o entusiasmo filosófico sobre essa questão pode bem ser dosado com a observação de Ford e Hayes, 1998: *“The greatest value of artificial intelligence may lie not in imitating human thinking but in extending it into new realms”*.

Entretanto a rede neural é uma ferramenta de real valor que oferece recursos onde outros meios matemáticos podem ser impotentes, tais como:

- a - Permite ajuste simultâneo de mais de uma variável de entrada e saída.
- b- Permite um acesso rápido a resultados onde a percepção e capacidade de identificação humana e a computação tradicional são impotentes.
- c- Em situações em que os dados reais coletados de entrada na rede neural não estão em controle estatístico, a rede neural pode gerar um critério de relacionamento entre entrada e saída, independente da qualidade destes dados. Isto mostra a versatilidade da rede neural. Os dados a serem usados em redes neurais a priori devem ser certificados de sua origem e qualidade.
- d- No caso de difícil construção de modelos matemáticos entre uma ou mais variáveis interagindo de forma não linear, dando origem a um ou mais resultados, a rede neural consegue estabelecer uma relação entre os dados de entrada e o resultado, possibilitando interpolações, o que vem facilitar as simulações de processo de produção.

Os exemplos abaixo, itens *a* até *h*, foram obtidos no manual *Neural Computing - A Technology Handbook for Professional II/PLUS and NeuralWorks Explorer* - NeuralWare, 1996 e mostram os autores e as aplicações da rede neural artificial com bastante sucesso.

- a- Detecção de explosivos nas bagagens em embarques em linhas de transporte.
- b- Identificação dos tipos de nuvens via dados de satélite. Jonathon Lee, R.C. Weger e S.K. Sengupta desenvolveram uma rede neural artificial do tipo *back-propagation* usando duas camadas ocultas, que gera uma previsão de tipos de nuvens com 93% de precisão.
- c- Determinação da orientação de satélite via identificação de estrela. Phillip Alvelda e A Miguel San Martin, desenvolveram uma rede neural artificial do tipo *back-propagation* com uma camada oculta, a qual determina com 100% de precisão a altitude do satélite.
- d- Detecção de sinal de radar. H.K. Kwan e C.K. Lee usaram a de rede neural artificial *back-propagation* para detecção de sinal de radar pulsante.
- e- Diagnóstico de motores a jato propulsão. W.E. Dietz, E.L. Kiech e M. Ali conduziram a elaboração de uma rede neural artificial para predizer problemas nesses motores.
- f- Reconhecimento de vozes. M.Franzini, M. Witbrock e K. Lee conseguiram o êxito de 97% no reconhecimento de vozes, usando duas redes neurais artificiais diferentes, a *back-propagation* com tempo em atraso e *back-propagation* recorrente.
- g- Interpretação de sonar. Paul Gorman e Terry Sejnowski usaram a rede neural tipo *back-propagation* para distinguir sinais de sonar entre um cilindro em metal e um em rocha.
- h- Conversão de texto em inglês, em fonemas. Terry Sejnowski e Charles R. Rosenberg, conseguiram com rede neural artificial de uma camada oculta, convertem textos escritos em inglês em fonemas.

2.2.2 - HISTÓRIA DA REDE NEURAL (NeuralWare, 1996)

Durante a segunda guerra mundial, em 1943, o neurobiologista Warren McCulloch e o estatístico Walter Pitts, publicaram um estudo com o título "*Logical Calculus of Ideas Imminent in Nervous Activity*". Este trabalho veio influenciar e dar inspirações para três áreas diferentes do conhecimento humano. Uma delas foi a inspiração de John von Neumann para o cérebro eletrônico. Outra influência foi em Marvin Minsky, o pesquisador da Inteli-

gência Artificial, que surgiu com a idéia da inteligência macroscópica. A terceira influência atingiu Frank Rosenblatt para o sistema de funcionamento do olho, o que levou a invenção do *perceptron*.

A primeira conferência sobre a inteligência artificial ocorreu em 1956 organizadas pelos pioneiros Marvin Minsk, John McCarty, Nathaniel Rochester e Claude Shannon, com patrocínio da Fundação Rockefeller. O objetivo dessa conferência era levantar o potencial do uso de computador com as técnicas da computação neural e inteligência artificial.

Em 1956, Frank Rosenblatt publica o resultado de sua pesquisa sobre computação neural, onde desenvolveu um elemento de computação chamado de *perceptron*, o qual é um sistema de classificação e identificação de padrões geométricos.

Em 1959, Bernard Widrow criou um elemento linear chamado *adaline* (*Adaptive Linear Neuron*). O autor usou a sua invenção no desenvolvimento de um algoritmo para eliminar ecos em linhas telefônicas, o que foi o primeiro sistema de computação neural aplicado em problema real em nível mundial.

Em meados dos anos 1960, Marvin Minsk e Seymour Papert iniciaram os seus trabalhos com severas críticas ao *perceptron* de Rosenblatt, sendo que em 1969 foi publicado este trabalho no livro *Perceptron*, cujo principal resultado é a conclusão de que o *perceptron* e a computação neural não têm objetividade de estudo, visto não conseguir manusear dados de entrada que não foram focalizados inicialmente. Isso causou perdas de financiamentos em pesquisa, porém os estudos continuaram lentamente.

Após o livro de Minsk e Papert, o pesquisador James Anderson desenvolve um modelo linear chamado de associador linear, embasado nos modelos de memórias de estocagem, recuperação e reconhecimento.

No início dos anos 1970, o pesquisador finlandês Tuevo Kohonen apresentou o seu trabalho sobre aprendizagem adaptativa e memórias associativas, bem como criou a descrição e análise de uma grande quantidade de regras adaptativa. Outra contribuição de Kohonen é o princípio da competitividade de aprendizagem, onde os elementos processados competem para responder a um dado de entrada estímulo e o resultado é adaptado a este estímulo. Essa aprendizagem é sem supervisão, sendo que a estrutura interna da rede neural é governada somente pelo dado de entrada estímulo.

Stephen Grossberg é outro pesquisador que não deu crédito ao livro de Minsky e Papert. A contribuição de Grossberg para o desenvolvimento da computação neural foi o projeto e construção de modelos neurais, com um sistema de ativação que tem valores entre um mínimo e um máximo. A função de dados de saída é típica função neural de computação que é representada pela função sigmoide. Uma outra contribuição de Grossberg foi demonstrar o teorema de Cohen-Grossberg, o qual trata da estabilidade durante a chamada de uma classe de rede.

Em 1982, John Hopfield apresenta na Academia Nacional de Ciência - USA, o seu modelo de rede neural chamado “Modelo *Hopfield*” ou “*Cross-bar Associative Network*”. Esse trabalho foi o primeiro desde 1960, quando Minsky e Papert criaram barreiras sobre pesquisa com redes neurais. O trabalho de Hopfield está baseado nas pesquisas do sistema olfativo de lesma de jardim e consiste na interconexão de elementos processados que visa um mínimo de energia. O mecanismo resposta e a energia função do modelo Hopfield é um caso especial da classe geral de rede considerada por Grossberg. Esse trabalho de Hopfield veio estimular o financiamento para as pesquisas sobre computação neural.

Atualmente existem muitas universidades pesquisando redes neurais, sob diversos enfoques envolvendo cientistas de diversas áreas tais como, neurologia, psicologia cognitiva, física, ciência da computação e matemática. O mais recente e maior grupo de pesquisa foi iniciado em 1982 com David Rumelhart, James McClelland e Geoffrey Hinton.

É dado a Rumelhart o crédito do desenvolvimento da rede neural chamada de *back-propagation*, a qual é provavelmente a mais popular na aplicação em computação neural.

James McClelland faz parte de um grande grupo de estudo da aplicação da rede *back-propagation*. Geoffrey Hinton e Terrence (Terry) Sejnowski vêm desenvolvendo a máquina de Boltzmann visando a modificação da rede de Hopfield. Bart Kosko vem pesquisando uma rede chamada “*Bi-directional Associative Memory*” (BAM)

Os principais modelos de redes neurais são:

Adaline e Mandaline - Bernad Windrow

Adaptive Resonance Theory Network- Stephen Grossberg

Back-propagation - David Rumelhart

Bi-Directional Associative Memory (BAM) - Bart Kosko

Boltamann Machine - Ackley, Hinton e Terry Sejnowski

Brain-State-in-a-Box - James Anderson

2.2.3 – APLICAÇÃO DE REDE NEURAL NA ENGENHARIA QUÍMICA

Atualmente, redes neurais artificiais são bastante utilizadas para diversos processos dentro da Engenharia Química. Para exemplificar, serão apresentados alguns casos desta aplicação.

Savković-Stevanović (1991) estudou dois casos de aplicação de rede neural em processos químicos. O primeiro caso é a aplicação da rede neural tipo *back-propagation* na destilação fracionada da mistura “butanol-acetato de butila-água”, considerando o sistema de destilação com uma única coluna. A topologia da rede neural é constituída de cinco neurônios na camada de entrada, uma camada oculta com dois neurônios e uma camada de saída com três neurônios. As entradas são: fração molar do acetato de butila, fração molar do butanol, fração molar da água, relação de refluxo e perda de carga na coluna. As saídas são: Acetato de butila na fase leve, Acetato de butila na fase pesada e butanol na fase leve. O segundo caso é o estudo da destilação fracionada dessa mesma mistura, considerando o sistema de destilação com duas colunas. A topologia da rede *back-propagation* é formada por 8 neurônios de entrada, uma camada oculta com três neurônios e uma camada de saída de dois neurônios. As entradas são: Frações molares do acetato de butila, butanol e água, perda de carga de cada coluna, relação de refluxo de cada coluna e a reciclagem de produto da última coluna. As saídas são: a composição do produto pesado da primeira coluna, o acetado de butila e a composição do produto leve da segunda coluna, o butanol.

You e Nikolau (1993) citam o trabalho que Bart e McAvoy realizaram com uma rede neural tipo *back-propagation* recorrente para a modelagem de um reator de batelada, vaso agitado, com a reação química entre ácido acético e hidróxido de sódio. A topologia da rede neural tipo *back-propagation* recorrente compreende: Um neurônio de entrada para a vazão do hidróxido de sódio, uma camada oculta com dois neurônios e uma camada de saída com um neurônio para o valor do pH da mistura. O mesmo procedimento foi aplicado para o reator vaso agitado operando em contínuo. A topologia da rede neural é a mesma usada no processo batelada, com a introdução de mais um neurônio na camada oculta.

Karim e Rivera (1992) aplicaram rede neural, tipo *back-propagation* com gradiente descendente e *back-propagation* recorrente, para estimar a variabilidade de funcionamento de um biorreator. A topologia da rede *back-propagation* com gradiente descendente com-

preende uma camada de entrada com 4 neurônios e um *bias*, uma camada oculta com 3 neurônios e uma camada de saída com dois neurônios. As entradas são: temperatura, potencial redox, % de gás carbônico e densidade ótica. As saídas são: teores de biomassa e glucose. A rede neural recorrente tem a mesma topologia, mesmas estradas e mesmas saídas, mesmos *bias* que a topologia da *back-propagation* com gradiente descendente. A conclusão é: entre os dois tipos de rede neural estudada, a rede neural *back-propagation* recorrente fornece resultados mais próximos dos resultados reais obtidos no ensaio.

Bulsari (1995), cita o trabalho que P. Daoutidis, M. Soroush e C. Kravaris (1990) realizaram com uma rede neural tipo *back-propagation* na polimerização do monômero metacrilato de metila, com o azo-bis-isobutilnitrila como iniciador e o tolueno como o solvente, em reator vaso agitado contínuo, com camisa de água de refrigeração. A entrada na rede é a vazão volumétrica da água de refrigeração e a saída da rede neural é a temperatura do reator. O treinamento da rede foi feito com 950 pares de dados de entradas e saídas.

CAPÍTULO 3 – CONSTRUÇÃO DO LANDFARMING

3.1 - PLANTA PILOTO

A empresa Hercules do Brasil Ltda, instalada na Zona Industrial do Município de Paulínia SP. implantou um *landfarming* na parte de maior elevação topográfica disponível dentro do seu terreno, com área ativa trapezoidal de 3528 m² para o estudo de tratamento do seu resíduo de goma rezina do *Pinus Elliottii*.

A construção do *landfarming* segue um desenho igual aos das Figuras 1.1 e 1.2, porém com dimensões da área ativa conforme é mostrado na Figura 3.1.

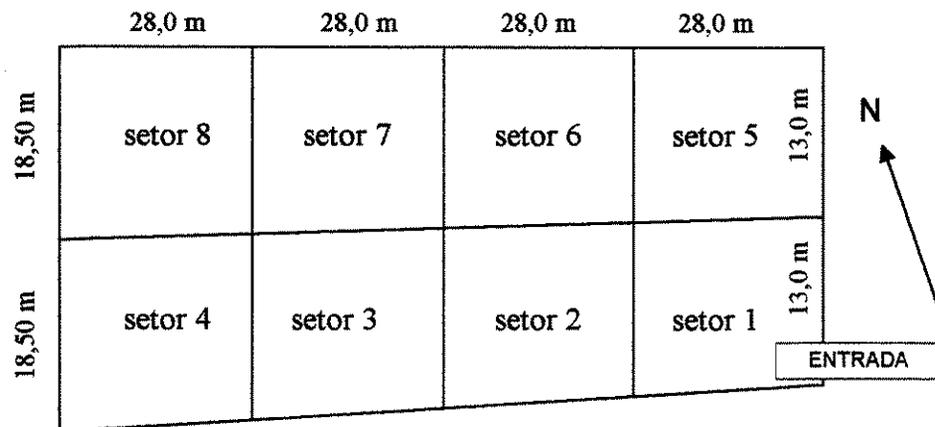


Figura 3.1 Área ativa do *landfarming* piloto.

Inicialmente foi construída a camada impermeável, pela remoção do solo natural, na área de implantação, até uma profundidade de 0,80 m e em seguida, no local onde ocorreu a remoção do solo natural, foi executada a compactação da argila vermelha garimpada no terreno da empresa, até obter uma camada compactada com espessura ao redor de 0,80 m, com coeficiente de permeabilidade de $0,8 \cdot 10^{-8} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ e com Proctor Normal de 100 %, com a finalidade de evitar fugas de líquidos poluídos para o subsolo. A compactação foi acompanhada através do Controle Tecnológico (Procedimento de controle da operação de compactação com o método de análise de campo chamado Proctor Normal que mede o grau de compactação do solo). Ao redor da área compactada foi construído um muro com 0,90 m

de altura e inclinação do talude de 1:1, com a finalidade de evitar entradas ou saídas de águas de chuva na área ativa do *landfarming*. A construção do *landfarming* foi executada pela empresa Trevensolli Terraplanagem Pavimentação Construção e Comércio Ltda, localizada em Paulínia (Hercules - 1993).

3.2 - CARACTERIZAÇÃO DO RESÍDUO

O resíduo utilizado no *landfarming* piloto foi gerado na unidade industrial, já desativada, de tratamento de goma resina bruta do *Pinus Elliottii* com o floculante sulfato de alumínio, para eliminar acículas e casca de vegetal através de decantação. O material decantado era retirado do processo industrial, formando assim o resíduo, o qual era estocado num tanque escavado no solo dentro da área da empresa.

A caracterização do resíduo foi orientada para obter a composição elementar visando a estequiometria bioquímica e necessidades de nutrientes e o índice de toxicidade para a definição dos EPIs (Equipamento de proteção individual) para os operários.

A empresa Hercules do Brasil coletou amostras de resíduos e encaminhou para os Laboratórios: Instituto de Pesquisa Tecnológica - SP, Instituto de Biologia - SP e CETESB - SP.

O volume de resíduo utilizado no ensaio piloto foi ao redor de 310 m³, com 87,2 % de água o que resulta em 39,68 t. de resíduo seco com as seguintes características:

Tabela 3.1 Análises químicas elementares do resíduo base seca.

Parâmetro	Unidade	Valor	Laboratório de análise
pH		7,2	Instituto de Pesquisa Tecnológica
Carbono	%	64,1	Instituto de Pesquisa Tecnológica
Hidrogênio	%	7,7	Instituto de Pesquisa Tecnológica
Nitrogênio	%	0,2	Instituto de Pesquisa Tecnológica
Sulfatos	%	0,28	Instituto de Pesquisa Tecnológica
Cloretos	%	1,8	Instituto de Pesquisa Tecnológica
Alumínio	%	2,63	Instituto de Pesquisa Tecnológica
Cinzas a 1200 °C	%	10,6	Instituto de Pesquisa Tecnológica
DL50 via oral rato	mg/kg	> 6000	Instituto de Biologia
Toxicidade Microtox	%	1,36	CETESB

O pH do resíduo de 7,2 indica que não existe toxicidade para um meio biológico desenvolvido com este resíduo (McKinney, 1962).

As análises de toxicidade do resíduo (Tabela 3.1) mostram que o mesmo não oferece risco visto que o valor DL50 oral via rato é superior a 6000 mg/kg, sendo que a norma NBR 10004 fixa o limite máximo em 50 mg/kg (DL50 oral via rato, significa a concentração de um produto onde 50% dos ratos que ingeriram esse produto morreram). A toxicidade Microtox do resíduo resultou em 1,36 %. A recomendação da CETESB fixa o limite não inferior a 1 %. Nessas condições é aceitável considerar que o resíduo não oferece toxicidade. Toxicidade Microtox é um método de análise biológico que mede a concentração de um produto que causa a inativação de 50% de um microorganismo da espécie vibrio.

3.3 - CARATERÍSTICA DO SOLO NATURAL USADO NO *LANDFARMING*

A EPA sugere que solo a ser utilizado como fonte de microorganismos para o processo biológico em *landfarming* tenha características físico-químicas definidas (Tabela 2.3). Assim foi coletada amostra de solo até uma profundidade de 20 cm., visto que a grande atividade biológica em solo natural é verificada até essa profundidade (Huddleston, 1979) e foi encaminhada para o Instituto Agrônomo de Campinas para as análises físico-químicas, cujos resultados são mostrados na Tabela 3.2.

Tabela 3.2 Características físico-químicas do solo natural.

Parâmetro	Unidade	Valor	Recomendação EPA - Tabela 2.3
pH		4,4	5,5 a 8,8
Matéria orgânica	%	2,7	
Nitrogênio	g/kg	1,114	
Fósforo	µg/cm ³	7	
Cálcio	meq./100 cm ³	2,1	
Potássio	meq./100 cm ³	0,48	
Magnésio	meq./100 cm ³	1,2	
Capacidade de troca de Cálcio	meq./100 cm ³	7,2	>12 meq/100 g

Os resultados das análises do solo mostram que existe falta de cálcio e o solo é levemente ácido. A matéria orgânica de 2,7 % no solo natural não constitui em carga poluente, pois essa matéria orgânica é um componente necessário para manter o solo natural em condições propícias para a vida dos microorganismos.

3.4 - BALANÇO MATERIAL

O objetivo do balanço material é determinar as necessidades de nutrientes e quantificar a composição elementar do resíduo em termo de massa, para o estudo da estequiometria proposta.

O balanço material é pontual e foi realizado nas condições iniciais de funcionamento do *landfarming*, bem como, está baseado nas dimensões da área ativa, nos volumes e nas análises químicas do resíduo e argila utilizados no ensaio. Os volumes de resíduo e argila utilizados no ensaio foram estimados com base na movimentação de materiais sólidos, que é o critério adotado pela empresa de terraplanagem, executora da construção do *landfarming*, para composição de custos. :

Tabela 3.3 Dados adotados para o balanço material.

Parâmetros	Unidade	Valor	Método de obtenção dos dados
<i>Landfarming</i>			
- área ativa	m ²	3528	Medição direta das dimensões, Figura 3.1
- altura de argila	m	0,2	Completar altura seguindo o estaqueamento
- altura de resíduo	m	0,1	Completar altura seguindo o estaqueamento
<i>Argila</i>			
- volume utilizado	m ³	705,6	Medição do volume movimentado, com container
- nitrogênio	g/kg	1,114	Análise química, Tabela 3.2
- fósforo	µg/cm ³	7	Análise química, Tabela 3.2
- massa específica	kg/m ³	1400	Literatura (Badillo e Rodriguez, 1969)
<i>Resíduo</i>			
- volume utilizado	m ³	310	Medição do volume movimentado, com container
- água	%	87,6	Análise no laboratório da Hercules
- carbono	%	64,1	Análise química, Tabela 3.1
- hidrogênio	%	7,7	Análise química, Tabela 3.1
- nitrogênio	%	0,2	Análise química, Tabela 3.1
- massa específica	kg/m ³	~1000	

Tabela 3.4 Cálculos.

Parâmetros	Unidades	Cálculos	Resultados
Volume ativo do <i>landfarming</i>	m ³	= 3528*(0,2+0,1)	1058,4
Massa de argila	kg	= 3528*1400*0,2	987840
Massa de resíduo	kg	= 310*1000	310000
Massa: argila + resíduo	kg	= 987840+310000	1297840
Solúveis em acetona na mistura	%	= 100*(1-0,87)*(310000)/1297840	3,1
Carbono na mistura	kg	= (1-0,87)*0,641*310000	25832,3
Hidrogênio na mistura	kg	= (1-0,87)*0,077*310000	3103,1
Nitrogênio no resíduo	kg	= (1-0,87)*0,002*310000	80,6
Nitrogênio na argila	kg	= 1,114*987840	1100,4
Nitrogênio na mistura	kg	= 80,6 + 1100,4	1181
Fósforo na mistura	g	= 7*10 ⁻⁵ *987840	6,91
Taxa de aplicação do ensaio	kg/m ²	= 310000/3528	87,87

O balanço material acima desenvolvido poderá não ter a precisão de um balanço material em escala de laboratório quanto aos valores de dimensões e volume, porém quanto aos valores de composição é razoavelmente preciso e até mais representativo da realidade em que está ocorrendo o processo biológico em escala industrial.

A concentração média de resíduo na mistura dentro do *landfarming* foi estimada em 3,1 %. Assim, valores acima de 3,1 % no teor de resíduo durante o controle químico do *landfarming* devem ser desprezados.

A taxa de aplicação do resíduo, utilizada no ensaio, é a quantidade de resíduo tal qual dividida pela área ativa do *landfarming*. O valor da taxa de aplicação encontrada por balanço material é de 87,87 kg/m², o que está dentro dos valores experimentais de outros autores (Tabela 2.4).

3.5 - MELHORIA DA QUALIDADE DO SOLO

O solo natural, fonte de microorganismos para o *landfarming* deve ter qualidade específica para o bom desempenho da reação bioquímica, conforme a recomendação EPA - Tabela 2.3, bem como, os dados experimentais de outros autores mostram haver uma relação carbono:nitrogênio e carbono:fósforo suficiente para manter a continuidade do processo biológico (Tabela 2.5).

Tabela 3.5 Especificações dos materiais auxiliares adicionados no *landfarming*.

Parâmetros	Unidades	Valor	Comentários
Carbono na mistura argila-resíduo	kg	25832,3	Tabela 3.4
Adubo MAP			Disponível no mercado
- Quantidade adicionada	kg	200	
- Teor de fósforo	%	22	
Uréia			Disponível no mercado
- Quantidade adicionada	kg	15	
- Teor de nitrogênio	%	46,6	
Hidróxido de cálcio			Disponível no mercado
- Quantidade adicionada	kg	600	
- Teor de cálcio	%	47,83	
- Impurezas	%	12	Sílica = 2 % e umidade = 10 %

A correção da qualidade do solo, após a mistura argila e resíduo através de aração, foi executada com 15 kg de uréia comercial, 200 kg de adubo MAP (Monoamôniofosfato) produzido pela empresa Quimbrasil e 600 kg de hidróxido de cálcio (produto de uso em

construção civil). A adição do hidróxido de cálcio visa a correção do pH do solo natural. A adição de uréia e adubo MAP tem a finalidade de suprir o nitrogênio e fósforo necessário, para atingir uma proporção adequada ao carbono disponível no meio reagente. Os materiais adicionados ao *landfarming* e suas especificações encontram-se na Tabela 3.5.

As proporções C:N e C:P podem ser estimadas com os dados da Tabela 3.4, conforme planilha de cálculo abaixo.

O teor de cálcio no solo é 2,1 meq/100 cm³ ou 14,81*10⁶ meq (Tabela 3.2). A mistura de argila-resíduo contém: Fósforo total = 6,91 g. Carbono total = 25832,3 kg e Nitrogênio total = 1181 kg (Tabela 3.4).

A adição de adubo, uréia e hidróxido de cálcio vieram alterar os teores de nitrogênio, cálcio e fósforo na mistura, sendo que as proporções C:N e C:P são estimadas segundo a Tabela 3.6.

Tabela 3.6 Cálculo das proporções C:N e C:P.

Parâmetros	Proporção	Cálculos	Resultados
Carbono:Nitrogênio	C:N	N = 1181+15*0,466 = 1187,99 C = 25832,3 Dividindo tudo por 1187,99 N = 1 e C = 21,74	C:N = 21,74:1
Carbono:Fósforo	C:P	P = 200*0,22+0,0069 = 44,0069 C = 25832,3 Dividindo tudo por 44,0069 P = 1 e C = 587	C:P = 587:1
Cálcio total na mistura		Ca = 14,81*10 ⁶ + 600*0,4783*10 ⁶ /20 Ca = 29,16*10 ⁶ meqCa	4,3 meq/100cm ³

A adição de 600 kg de hidróxido de cálcio elevou a concentração de cálcio a 4,3 meq/100 cm³, e foi suficiente para corrigir o pH que passou de 4,4 para um valor superior a 5,2.

A proporção C:N = 21,74:1 está próxima da proporção apresentada de Huddleston (1979) que é 25:1 para resíduos de fácil biodegradação. A quantidade de uréia adicionada levou a proporção C:P = 587:1 o que é diferente dos experimentos dos autores citados (Tabela 2.5).

3.6 - MÉTODO OPERACIONAL DO *LANDFARMING*

O método operacional padrão proposto para o *landfarming* é executado com a seguinte sequência:

- a - Colocar 0,20 m. de solo natural (argila) no leito do *landfarming*.
- b - Colocar, sobre a argila, 0,10 m. de resíduo.
- c - Gradear a mistura argila-resíduo até conseguir boa homogeneização visual.
- d - Adicionar o adubo, uréia e hidróxido de cálcio nas quantidades calculadas.
- e - Gradear durante 6 h. por dia, em dias alternados.
- f - Após a primeira semana de gradeação, passar a gradear 4h por dia nas segundas quartas e sextas feiras.
- g - Nas quartas feiras após a gradeação, coletar amostras do solo até 30 cm de profundidade nos oito setores para analisar: pH, Umidade e Solúveis em acetona.
- h - Quando a umidade for inferior a 10%, proceder a irrigação com água limpa.
- i - Retirar o solo tratado do *landfarming* e aplicar como fertilizante nas áreas adjacentes.
- j - Durante os dias de chuva, não proceder a gradeação.
- k - A água acumulada dentro do *landfarming* pode ser utilizada para irrigação se necessário, caso contrário deixar em repouso para evaporação natural. (Taxa média de evaporação natural na região é de 10 mmca/dia)
- l - O teor de solúveis em acetona igual a 1,7 % indica que pode se efetuada a realimentação.

3.7 - MÉTODO DE ANÁLISE SOLÚVEIS EM ACETONA

O método para determinar o teor de resíduo em mistura com a argila dentro do *landfarming* foi proposto pela empresa Hercules do Brasil - Paulínia, tendo em vista a sua experiência mundial no setor de produção de breu a partir de exsudação da goma resina da espécie vegetal *Pinus Elliottii*.

O método de análise consiste em pesar uma amostra, em seguida secar em dessecador ou em balança com infravermelho. Em seguida proceder a extração da matéria orgânica com o solvente acetona (1 hora de extração em extrator tipo Soxlet). Evaporar a acetona e pesar o extrato.

Sejam:

p_a = Peso da amostra, g.

p_{ag} = Umidade, g.

p_{ex} = Peso do extrato, g.

O teor de resíduo é expresso em porcentagem de solúveis em acetona, calculado como:

$$S = 100 * \frac{P_{ex}}{P_a - P_{ag}} \quad (17)$$

CAPÍTULO 4 – DESENVOLVIMENTO DE UM PROGRAMA PARA TREINAMENTO DE REDE NEURAL.

Neste trabalho é desenvolvido um programa computacional para prever o comportamento de um *landfarming* através do uso de redes neurais.

O tipo de rede neural artificial escolhido para o estudo do desempenho do *landfarming* é o *back-propagation*, em face dos fatos:

- a - O tipo de rede mais utilizado é o *back-propagation* devido ser uma potente técnica para a construção de função não linear entre dados de entrada e resultados de saída, como pode ser visto no manual Neural Computing da NeuralWare (1996), que mostra os exemplos de aplicação de redes neurais.
- b - Os procedimentos matemáticos de rede *back-propagation* não são complicados.
- c - É relativamente acessível elaborar um programa em linguagem Fortran ou Pascal.

4.1 - REDE NEURAL BACK-PROPAGATION

A rede neural *back-propagation* é constituída de uma camada de neurônios de entrada, uma ou mais camadas intermediárias ou ocultas de neurônios e uma camada de neurônios de saída. Não existem limitações para o número de camadas intermediárias. A Figura 4.1 mostra um exemplo de uma rede neural típica.

Cada camada é constituída por neurônios. A camada de entrada deve conter tantos neurônios quanto forem as variáveis de entradas. A camada oculta deve conter, no mínimo, uma camada de neurônios. A camada de saída deve conter tantos neurônios quanto forem os resultado de saída da rede neural.

Os neurônios da camada de entrada recebem somente os dados de variáveis. Os neurônios da camada oculta e camada de saída são centros de operações matemáticas com uma função de transformação que podem ser, por exemplo, sigmóide ou tangente hiperbólica, com campo de variação entre -1 a +1 (NeuralWare, 1996).

Após a definição da topologia da rede, parte-se para a fase de treinamento. Treinar a rede neural é o procedimento de determinar os valores dos pesos (w_1, w_2, w_3 , e w_4) *bias*

(B_1, B_2 e B_3) a partir de dados de treinamento entradas/saídas. O critério para a determinação dos pesos e *bias* é a minimização do erro entre os valores calculados pela rede e os valores reais, através de um método de otimização.

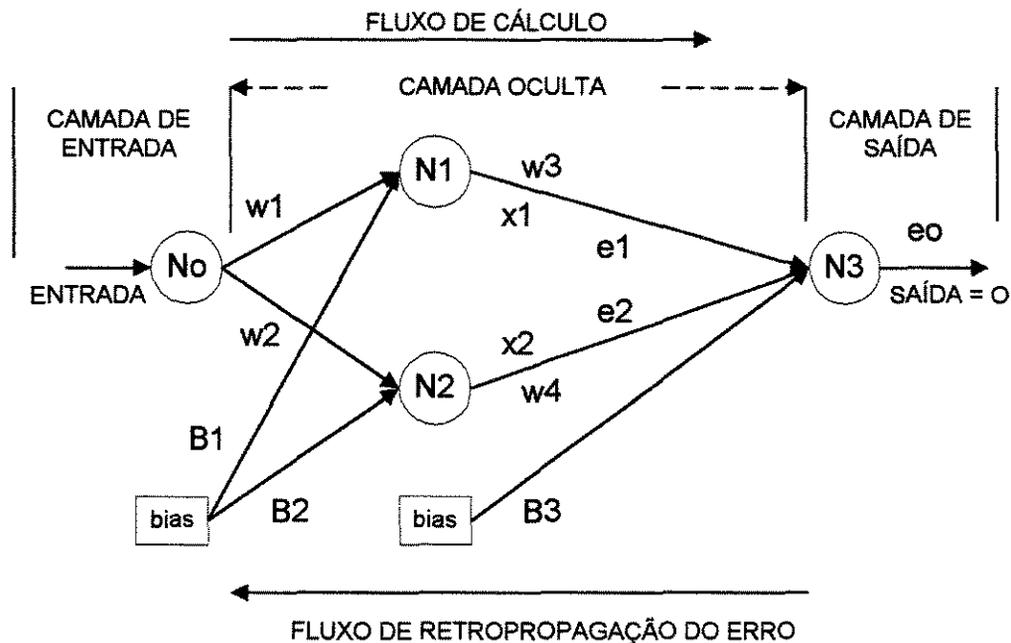


Figura 4.1 Topologia da rede neural tipo *back-propagation*.

As técnicas de minimização do erro global, aplicadas a rede neural tipo *back-propagation* são (Castro e Von Zuben, 1998):

- *back-propagation* padrão, também chamada de gradiente descendente (NeuralWare, 1996)
- *back-propagation* padrão com *momentum*
- Gradiente
- Gradiente conjugado de Fletcher e Reeves
- Gradiente conjugado de Pollak-Ribière
- Gradiente conjugado por camada
- Secante de uma etapa
- quasi-Newton de Davidon-Fletcher-Power
- quasi-Newton de Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno

No presente trabalho é usado o método do gradiente decrescente, porém com uma pequena modificação, que é a introdução do fator β como foi mostrado no Capítulo 1.

4.2 - ALGORITMO *BACK-PROPAGATION*

Antes de qualquer formulação de algoritmo, é indispensável a definição da topologia da rede neural e a consolidação do conjunto de dados de treinamento, ou seja, a variável v_i com os seus valores de entrada e da variável d_i com os valores que são os resultados desejados coletados em sistema operacional funcionando em controle estatístico. Para o desenvolvimento do *software* foi utilizado um algoritmo para a rede neural *back-propagation*. A sequência do algoritmo desenvolvido neste trabalho é mostrada a seguir:

- 1 - Normalizar os valores da variável v_i e os valores da variável d_i , tal que estejam contidos entre 0 e 1. Este procedimento é imperativo para o bom desempenho da rede neural.
- 2 - Inicializar todos os *bias* adotando pequenos valores aleatórios: B
- 3 - Inicializar todos os pesos adotando pequenos valores aleatórios: w
- 4 - Calcular as saídas da camada oculta.
- 5 - Calcular as saídas da camada de saída.
- 6 - Calcular o erro local e_o da camada de saída e atualizar o *bias* B
- 7 - Atualizar as conexões w entre as camadas oculta e camada de saída.
- 8 - Calcular o erro local e_i da camada oculta e atualize os *bias* B dessas camadas.
- 9 - Atualizar as conexões w entre as camadas oculta e camada de entrada.
- 10 - Testar a convergência: Se $EG < \text{Erro permitido}$, então pare. Senão volte ao passo 4.

Após o treinamento, a rede deve ser validada. A fase de validação, compreende na aplicação deste algoritmo para um novo conjunto de dados de entrada e saída obtidos no processo em estudo e dentro do mesmo intervalo de variação dos dados utilizados no treinamento, usando os pesos w 's e *bias* B 's encontrados na fase de treinamento, a fim de que a rede neural forneça valores de saída.

O esquema usado no treinamento pode ser visto de forma mais detalhada a seguir:

- 1 - Inicializar todos os *bias* randomicamente, com pequenos valores: B_j .
- 2 - Inicializar todos os pesos randomicamente, com pequenos valores, w_j .
- 3 - Repetir até $EG < \epsilon$ (ϵ é o critério de convergência)

para $p = 1$ até TP (TP = número total de pares de treinamento)

para $j = 1$ até n_2 (n_2 = número de neurônios da camada oculta)

calcule as saídas da camada oculta: x_j

fim da malha de convergência.

para $k = 1$ até n_3 (n_3 = número de neurônio da camada de saída)

calcule as saídas da camada de saída: o_k

calcule e_k^N

$$B_{k,novo}^N = B_{k,velho}^N + \Delta B_k^N \pm \beta$$

fim da malha de convergência

para $j = 1$ até n_2 e $k = 1$ até n_3

$$w_{j,k,novo}^p = w_{j,k,velho}^p + \Delta w_{jk}^p \pm \beta$$

fim da malha de convergência

para $j = 1$ até n_2

calcule e_j^k

$$B_{j,novo}^k = B_{j,velho}^k + \Delta B_j^k \pm \beta$$

fim da malha de convergência

para $i = 1$ até n_1 e $j = 1$ até n_2 (n_1 = número de neurônios da camada de entrada)

$$w_{i,j,novo}^p = w_{i,j,velho}^p + \Delta w_{i,j}^p \pm \beta$$

fim da malha de convergência

fim da malha de convergência

O esquema do algoritmo apresentado acima é um modelo básico que será utilizado nas aplicações da rede neural tipo *back-propagation* nos estudos pertinentes. O fator β é uma proposta adotada, cujo valor varia entre 10^{-3} a 10^{-4} , o que é determinado durante a execução computacional da rede neural.

4.3 - APLICAÇÃO DA REDE *BACK-PROPAGATION* PARA UM CASO ESTUDO

Um programa computacional foi desenvolvido em linguagem Fortran (Rede.for), utilizando o procedimento apresentado na seção anterior. Para testar o programa desenvolvido, bem como testar a rede, foram utilizados os dados de entrada e saída referentes a equação simples e não linear $y = 2 \cdot \ln(x)$, onde os valores de x são os dados de entrada na equação e os valores de y são os resultados fornecidos pela equação.

Fazendo x variar entre 2 a 6, o valor de y é determinado pela equação citada. Os valores de entrada na rede v_i são determinados como segue:

$$v_i = \frac{x_i}{x_{40}} \quad (18) \quad \text{Sendo } x_1 = 2 \text{ e } x_{40} = 6 \text{ com } \Delta x = 0,1$$

Os valores de y_i são normalizados e representados por d_i tal que:

$$d_i = \frac{\ln(x_i)}{\ln(6)} \quad (19)$$

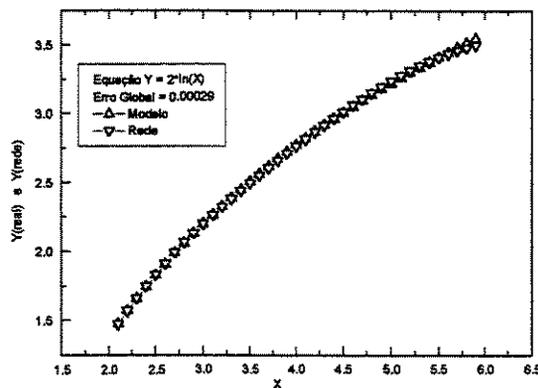


Figura 4.2 Treinamento da rede neural.

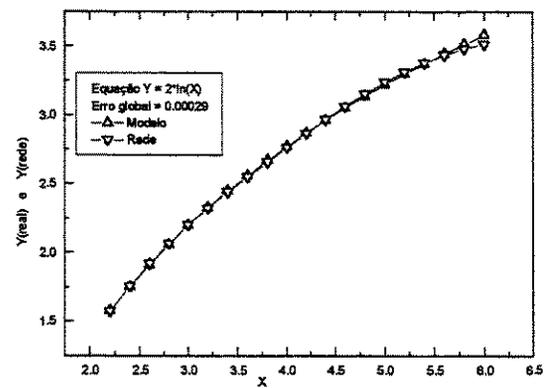


Figura 4.3 Validação da rede neural.

As Figuras 4.2 e 4.3 mostram os resultados do treinamento e validação da rede neural *back-propagation* em estudo, respectivamente.

Nos dois casos o erro global é de 0,00029 o que comprova que a topologia e o algoritmo desenvolvidos são adequados.

Neste caso estudo, foi observado que os erros obtidos quando x aproxima-se do valor 6 são maiores que os obtidos para outros valores de x . Em casos como estes, um pro-

cedimento que pode ser adotado para contornar este problema é o de mudar o limite superior usado na normalização, isto é, os valores normalizados de entrada e saída da rede neural variando entre 0,1 a 0,9.

A função que mede o erro global entre o valor desejado \mathbf{d} e o valor de saída \mathbf{o} fornecido pela rede é definido pela equação (5), entretanto existem também as funções erro cúbico e erro quadrático, conforme as equações (20) e (21) respectivamente (NeuralWare, 1996).

$$EG = 0.5 * \sum_{j=1}^n (d_j - o_j)^2 \quad (5)$$

$$EG = \frac{1}{3} * \sum_{j=1}^n (d_j - o_j)^3 \quad (20)$$

$$EG = \frac{1}{4} * \sum_{j=1}^n (d_j - o_j)^4 \quad (21)$$

Assim, o erro da camada de neurônio de saída ou erro local de saída depende de cada modelo de erro global.

Quando no erro global utiliza-se $(\mathbf{d}_i - \mathbf{o}_i)^2$, o erro local é:

$$e_{oi} = (d_i - o_i) * o_i * (1 - o_i) \quad (22)$$

Quando no erro global utiliza-se $(\mathbf{d}_i - \mathbf{o}_i)^3$, o erro local é:

$$e_{oi} = (d_i - o_i)^2 * o_i * (1 - o_i) \quad (23)$$

Quando no erro global utiliza-se $(\mathbf{d}_i - \mathbf{o}_i)^4$, o erro local é:

$$e_{oi} = (d_i - o_i)^3 * o_i * (1 - o_i) \quad (24)$$

Foi observado que o erro global fornecido pela equação (5) se aproxima do erro físico médio $(1/n) * \sum_i |d_i - o_i|$, quando os valores de \mathbf{d}_i e \mathbf{o}_i são semelhantes.

CAPÍTULO 5 – TRATAMENTO DE DADOS OBTIDOS DE UM *LANDFARMING*

5.1 - INTERPRETAÇÃO DOS RESULTADOS ANALÍTICOS

A área útil do *landfarming* foi dividida em oito setores de coleta de amostra, para melhor visualização do processo de biodegradação. As amostras foram tomadas em várias datas conforme pode ser visto na Tabela 5.1.

Tabela 5.1 Resultados das análises, em % de solúveis em acetona no solo do *landfarming*.

Setor	DATAS							
	17/09/93	27/09/93	04/10/93	14/10/93	20/10/93	24/11/93	05/12/93	02/02/94
1	0,79	1,97	2,03	1,62	2,28	1,67	0,94	1,25
2	1,43	1,46	1,70	1,90	1,46	1,53	1,15	1,22
3	1,30	0,92	1,62	2,10	1,67	1,37	1,91	2,13
4	1,91	2,14	2,27	1,97	2,51	2,16	1,50	2,43
5	1,40	1,30	2,18	3,40	2,59	2,19	1,70	1,97
6	2,33	2,02	1,67	1,70	1,46	1,74	1,88	1,15
7	2,06	1,60	2,48	1,88	2,09	1,67	1,10	1,31
8	1,93	2,31	2,14	2,45	1,81	1,88	1,52	1,62
Média	1,64	1,72	2,01	2,12	1,98	1,78	1,46	1,64
Umidade	11,7	11,32	10,46	6,78	8,77	11,66	12,11	13,18
pH	4,4	4,4	4,4	4,8	5,2	6,5	6,8	6,8

Os resultados da Tabela 5.1 estão em base seca, para que o teor de umidade não venha interferir no tratamento destes dados. A partir do primeiro resultado de pH do solo no *landfarming* foi decidido fazer a correção do pH com hidróxido de cálcio, o que foi realizado no mês 10/93.

O pH tem forte influência na atividade biológica e na solubilidade de metais pesados presentes no resíduo. Eckenfelder (1980) recomenda que os processos biológicos tenham um ótimo de pH na faixa de 6,5 a 8,5 e Huddleston (1979) recomenda um pH na faixa de 7 a 9, no solo do *landfarming* com a finalidade de evitar a solubilidade dos metais pesados, presentes no resíduo, na água. No caso em estudo foi seguida a recomendação de Eckenfelder (1980), pelo fato do resíduo não apresentar metais pesados. As amostras foram coletadas sempre num mesmo ponto.

No período de 17 a 30/9/93 foi realizada a operação de mistura da argila com o resíduo, hidróxido de cálcio, adubo e nutrientes. A mistura foi efetuada com o auxílio de arado de disco tracionado com trator. As amostras dos pontos 3 e 4 apresentavam torrões de

resíduo misturados com argila, o que implica em desvios nos resultados de análises químicas, e isso levou a descartar os dados dos setores 3 e 4, bem como, os dados obtidos nos dias 17 e 27/09/93, devido ser o período de operação da mistura argila, resíduo, adubo, uréia e hidróxido de cálcio.

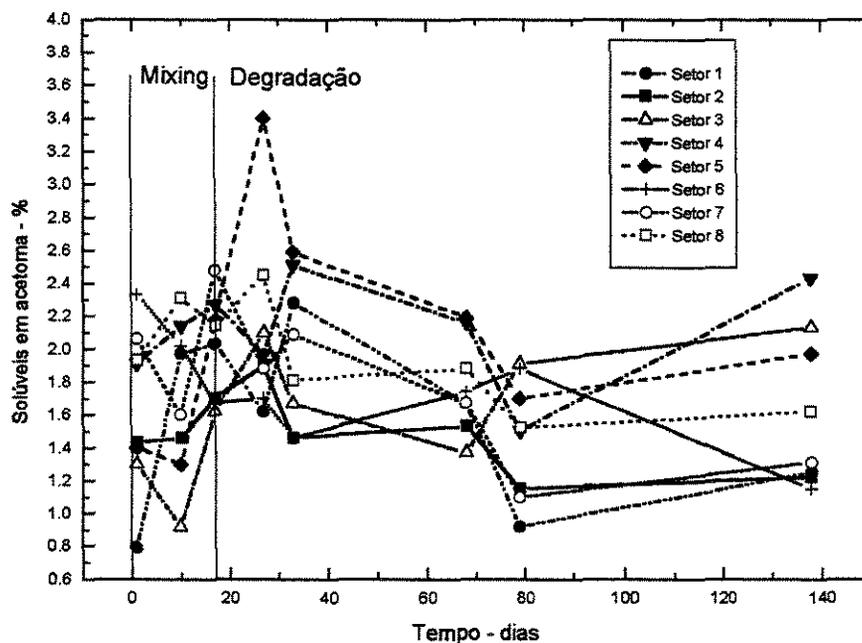


Figura 5.1 Decaimento do teor de resíduo por setor.

A Figura 5.1 mostra que os dados dos setores 3 e 4 não são coerentes com os dados observados nos demais setores, pois a concentração de solúveis em acetona aumenta com o tempo em determinados momentos, porém existe uma tendência de queda no teor de resíduo.

Observa-se, nos três primeiros resultados das análises químicas, um aumento no teor de resíduo ao longo do tempo para a maioria dos casos. Só após o terceiro resultado de análise química é que iniciou o decaimento no teor de resíduo.

Assim, entre o primeiro e terceiro resultados de análise química do teor de resíduo, foi considerado como uma operação de mistura. O período de decaimento do resíduo, considerado no estudo, inicia com o terceiro resultado de análise química até o oitavo resultado de análise química com um total de tempo do ensaio de 121 dias.

Foi aplicado o Controle Estatístico de Processo (Hacquebard, 1991) sobre os dados para avaliar a sua qualidade. O Controle Estatístico de Processo é uma excelente ferramenta que mostra a qualidade do funcionamento de qualquer processo através dos dados gerados por este processo. Qualquer que seja o estudo de um processo, este sempre é feito pelos seus dados de entrada e com os seus dados de saída. Entretanto qualquer processo, que tenha entrada e saída, está inevitavelmente sujeito a interferências de fatores externos (causas especiais) e internos (causas comuns). Os fatores externos ao processo são aqueles aleatórios e que não podem ser previsíveis e não tem nenhuma relação seja com as entradas, seja com a tecnologia em uso, seja com as condições de operação adotadas durante o projeto. Um exemplo deste fator externo é quando se introduz no processo uma condição de entrada ou condição de operação estranha a aquelas adotadas no projeto. Os fatores internos são inerentes ao processo e por este motivo podem ser previstos. Um exemplo de fator interno é o desgaste do equipamento, o tempo de resposta e o índice de desempenho do equipamento.

Fica então entendido que dados coletados em um processo que só tem fatores internos, são suficientemente seguros para serem usados em estudos, visto que não existe qualquer condição aleatória interferindo no processo.

Foi desenvolvido um programa em linguagem Pascal, para o cálculo da qualidade destes dados restantes. Rodando o programa com os dados selecionados obteve-se as seguintes conclusões:

- a- Eliminar o setor 3 devido deficiência de ajustes do processo (torrões).
- b- Eliminar o setor 4 devido a presença de causas especiais.
- c- Eliminar o valor 3,40 obtido na amostra coletada no setor 5 no dia 14/10/93, devido não estar dentro de uma distribuição normal, bem como este valor estar fora dos limites de controle do processo.
- d- Os demais dados obtidos nos setores e datas selecionadas são de boa qualidade devido eles estarem dentro de uma distribuição normal e dentro dos limites de controle do processo.

A Tabela 5.2 mostra os setores e dados selecionados para os estudos subsequentes.

O setor 5 apresenta os piores resultados, porém a evolução dos dados ao longo do tempo justifica a pesquisa do processo biológico.

Os valores da média de solúveis em acetona, umidade e pH, foram obtidos sobre a uma amostra média de 6 amostras coletadas em cada setor.

Tabela 5.2 Resultados de análises escolhidos para o estudo.

Setores	Data - Dias e Solúveis em acetona - %					
	04/10/93	14/10/93	20/10/93	24/11/93	05/12/93	02/02/94
	1	10	16	51	62	121
1	2,03	1,62	2,28	1,67	0,94	1,25
2	1,7	1,9	1,46	1,53	1,15	1,22
5	2,18	-	2,59	2,19	1,7	1,97
6	1,67	1,7	1,46	1,74	1,88	1,15
7	2,48	1,88	2,09	1,67	1,1	1,31
8	2,14	2,45	1,81	1,88	1,52	1,62
Média	2,01	2,13	1,98	1,78	1,46	1,64
Umidade	10,46	6,78	8,77	11,66	12,11	13,18
pH	4,4	4,8	5,2	6,5	6,8	6,8

O *landfarming* é um processo de destruição de matéria orgânica, que tem como característica um decaimento diário da matéria orgânica muito pequena e que pode ser explicado pela má qualidade de mistura e pelo perfil de distribuição dos microorganismos. O modelo de fluxo da mistura sólido-sólido-líquido-gás é quase estático e heterogêneo, devido a movimentação do solo do *landfarming* com aração a cada dois dias. A aração é feita com arado de disco, o qual tem ação até 30 cm. de profundidade no solo (Trevensolli, informação pessoal). A concentração dos microorganismos (Tabelas 2.1 e 2.2), não é homogênea ao longo da profundidade do solo e isso implica em diferentes eficiências de destruição da matéria orgânica. O movimento de material devido a aração, em princípio, deve trazer o solo mais profundo para a superfície e vice versa, e tornar o solo mais permeável com maior percentagem de espaço vazio, e isso vêm alterar a distribuição de microorganismos no solo.

A quantidade de seis setores de coleta de amostra, durante o período do ensaio considerado que é a primeira batelada, gera dados de boa qualidade e suficientes para o estudo.

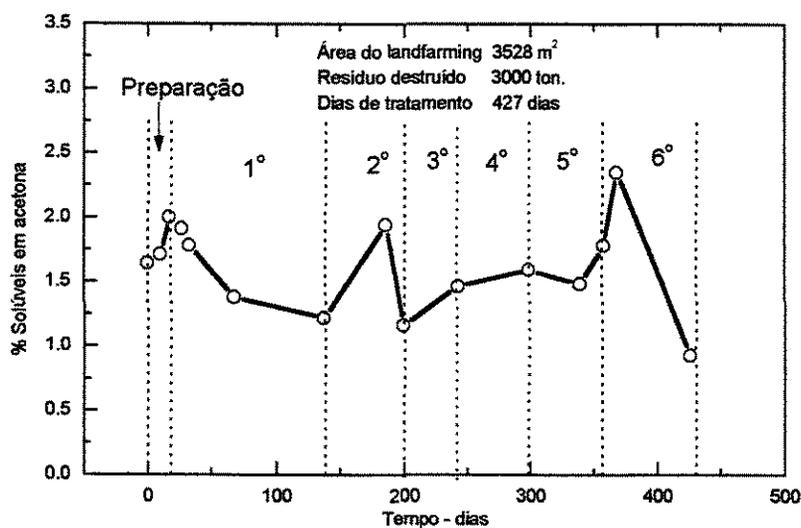
A Hercules do Brasil Ltda tomou a seguinte decisão: Quando o teor de acetona dentro do *landfarming* atingisse valores próximos a 1%, seria então realimentado o *landfarming* com o resíduo. Este processo de tratamento seria encerrado quando todo o resíduo fosse tratado e o teor de solúveis em acetona no final fosse da ordem de 0,9%.

Desta forma, para eliminar todo o resíduo na empresa Hercules do Brasil, foram necessárias 6 realimentações, conforme mostra a Figura 5.2.

A Tabela 5.3 mostra a variação da concentração de solúveis em acetona ao longo do tempo para as 6 bateladas. Observa-se que a primeira batelada é a que apresenta mais dados de análise. Para as demais bateladas poucas análises foram feitas, portanto neste trabalho será considerada apenas a primeira batelada.

Tabela 5.3

Dias	S %
0	1,64
10	1,71
17	2,00
27	1,91
33	1,78
68	1,38
138	1,22
186	1,94
200	1,16
243	1,46
299	1,59
340	1,48
358	1,78
368	2,35
427	0,93

Figura 5.2 Evolução do teor de resíduo durante a vida do *landfarming*.

Foi aplicado o Controle Estatístico de Processo sobre os dados da Tabela 5.3 e verificou-se que o valor 2,35 referente ao dia 368 deve ser eliminado, pois caracteriza uma mudança brusca no processo. Este procedimento é indispensável para verificar a consistência dos resultados de coleta de amostra e análises químicas.

A estimativa da taxa de aplicação do resíduo em estudo foi de 508,81 kg de resíduo/m².ano e é demonstrada na Tabela 5.4.

A taxa de aplicação para resíduo de refinaria de petróleo chega até 135 kg de lama/m² (Tabela 2.4). O resíduo de goma resina de *Pinus Elliottii* é de origem vegetal e, portanto compatível com a microbiologia do solo, o que explica a alta taxa média de aplicação obtida em relação a resíduos de petróleo.

Tabela 5.4 Dados para o cálculo da taxa média de aplicação.

DADOS	Unidades	Valor
Total de resíduo	t.	3000
Número de realimentação		6
Área útil do <i>landfarming</i>	m ² .	3528
Tempo total de operação	dias	427
Concentração inicial de resíduo	%	3,1
Concentração final de resíduo	%	0,93
Teor de água no <i>landfarming</i>	%	>10%

$$\begin{aligned} \text{Taxa média de aplicação} &= 3000 \cdot 10^3 \cdot 365 \cdot (1 - 0,93/3,1) / (3528 \cdot 427) \\ &= 508,81 \text{ kg de resíduo/m}^2 \cdot \text{ano} \end{aligned}$$

Foi determinado o teor de solúveis em acetona no solo de uma floresta de *Pinus Elliottii*, situada na região de Guareí, Estado de São Paulo, e o valor encontrado foi de 0,09 %. Este valor representa presença de goma resina do *Pinus Elliottii* no solo, que pode ser originado pela decomposição das acículas e cascas do vegetal.

5.2 – TRATAMENTO DOS DADOS

Inicialmente, para cada um dos 6 setores tentou-se obter uma curva de concentração de solúveis em acetona versus tempo. Entretanto somente 6 medidas de concentração ao longo do tempo eram disponíveis, além disso, o processo *landfarming* dificilmente oferece dados suficientemente comportados que se ajustam naturalmente dentro de uma curva padrão. O fator mistura colabora para que haja uma pequena dispersão entre os valores. Dessa forma curvas de ajuste foram traçadas obedecendo as seguintes heurísticas sugeridas neste trabalho.

- a- O processo biológico de destruição de matéria orgânica tem a sua taxa de destruição representada por uma curva do tipo exponencial de decaimento de primeira ordem. McKinney (1962), Fair et al. (1971), Gloyna (1973), Grau et al. (1975) e Eckenfelder (1980) apresentam modelos de destruição de matéria orgânica, via biológica, com um modelo do tipo exponencial de decaimento.
- b- O máximo valor inicial de solúveis em acetona não deve ultrapassar a 3,1 %, conforme o que foi obtido por balanço material (Tabela 3.4).
- c- O máximo valor de solúveis em acetona após 138 dias de operação com aração a cada dois dias, não pode ultrapassar o valor inicial. Ao final dos 138 dias de operação com aração a cada 2 dias, é viável adotar que o fator mistura já não tenha tanta influência. Observou-se que a alta concentração de resíduo após 138 dias é devida, principalmente, a presença de torrões resistentes, que eventualmente causam alterações na amostragem e consequentemente na análise química.
- d- A curva ajustada deve passar próximo ao valor de concentração final observado em cada setor, uma vez que já se passaram 138 dias com aração a cada 2 dias, o que leva a considerar que não existe o efeito negativo de mistura e com este tempo de reação bioquímica, todo resíduo biodegradável foi destruído.
- e- A curva ajustada sempre deve passar no ponto médio entre dois dados reais consecutivos. Isso é também razoável, visto que entre duas amostragens consecutivas, várias vezes o solo do *landfarming* foi revolvido pela necessidade de aração. A maior atividade das bactérias é localizada no topo do solo. Na parte mais profunda do solo a atividade das bactérias pode ficar reduzida (Huddleston 1979). Com a aração, a distribuição de a-

tividade das bactérias no perfil desde o topo até o fundo fica modificada pontualmente e, coletando amostra é bem provável que ocorra dispersão nos valores analisados. Este fato justifica a necessidade de uma curva de ajuste.

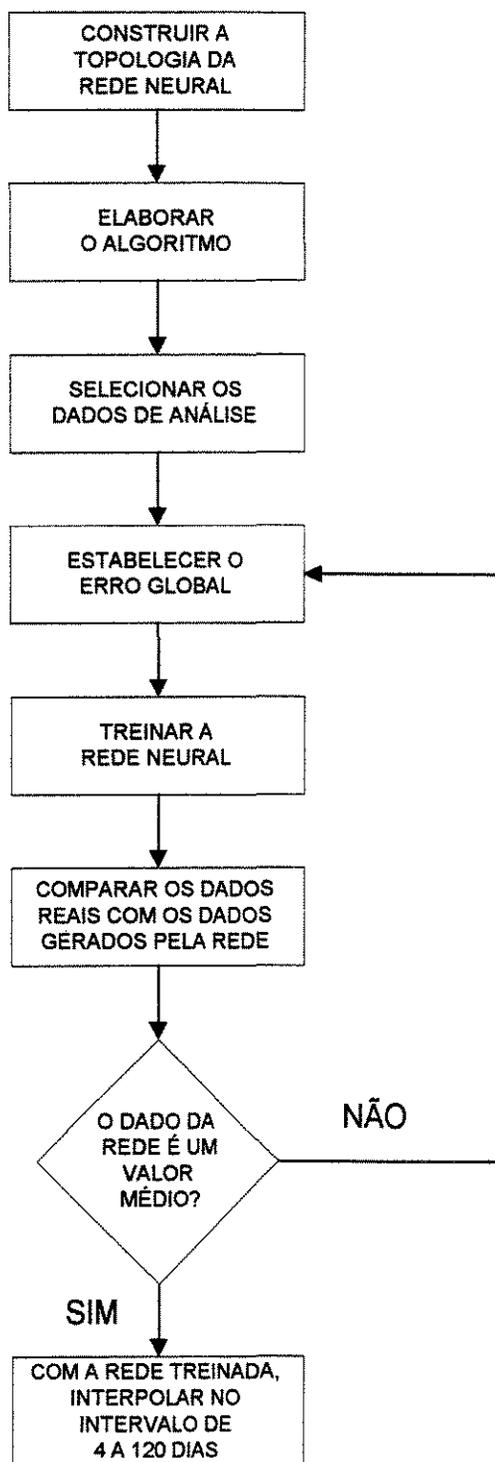


Figura 5.3 Algoritmo para ajuste de curva usando rede neural tipo *back-propagation*.

Neste trabalho, optou-se por obter a curva de ajuste pela técnica de rede neural a fim de mostrar a sua potencialidade também para esta finalidade. A rede neural utilizada é do tipo *backpropagation*, com topologia e algoritmo mostrados na Figura 4.1 e item 4.2 respectivamente.

Foi elaborado um programa em linguagem Fortran com o algoritmo descrito na Figura 5.3.

O programa foi aplicado nos 6 setores de coleta de amostra, para o treinamento da rede neural com um erro global fixado, tal que gere dados médios em relação aos dados de análises químicas.

A comparação entre os dados gerados pela rede neural e os dados de análise química foi realizada graficamente com o auxílio de programa disponível no mercado que tenha uma rotina para o decaimento exponencial de primeira ordem.

Caso o erro global fixado gere dados diferentes de um valor médio, segundo o critério de comparação acima citado, o programa retorna no início com um novo valor para o erro global.

Caso os dados gerados pela rede neural venham representar um valor médio, o programa realiza a interpolação dentro do intervalo de tempo de 4 a 120 dias.

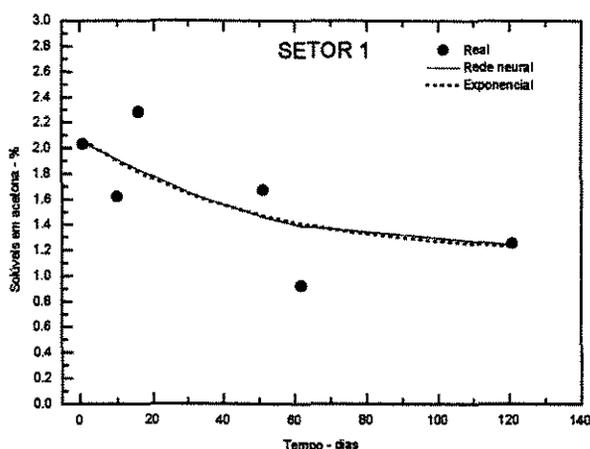


Figura 5.4 Ajuste de uma curva para o setor 1.

A curva de ajuste para o setor 1 obtida com a técnica de rede neural coincide muito bem com a curva de ajuste do tipo exponencial de decaimento que foi obtida com o auxílio do *software* gráfico. Os seis dados reais foram utilizados para o treinamento da rede.

Este procedimento é repe-

petido para os demais setores e, os resultados estão representados pelas figuras abaixo.

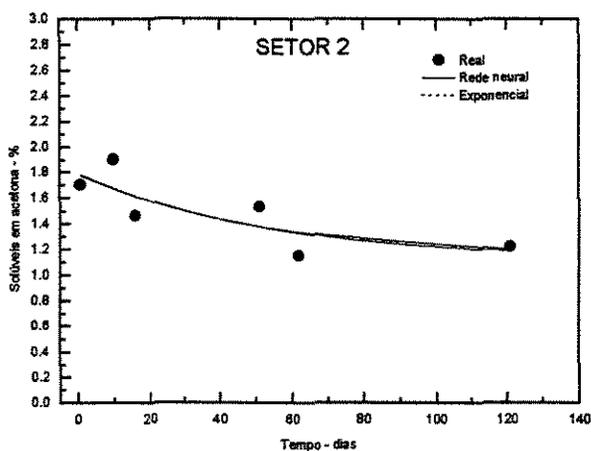


Figura 5.5 Ajuste de curva para o setor 2.

Os valores obtidos pela rede neural e o modelo exponencial de decaimento apresentam uma pequena diferença a medida que ocorre um aumento no tempo de vida do ensaio.

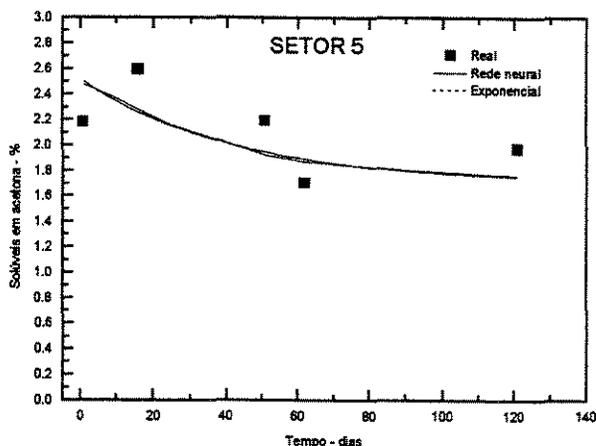


Figura 5.6 Ajuste de curva para o setor 5.

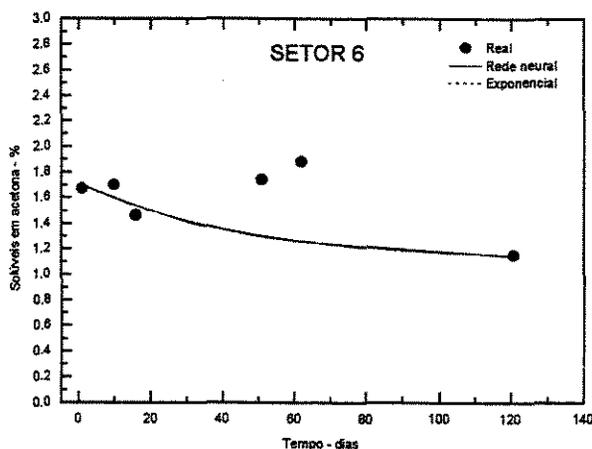


Figura 5.7 Ajuste de curva para o setor 6.

O setor 5 contém somente cinco valores de solúveis em acetona, os quais são suficientes para mostrar um decaimento exponencial de primeira ordem. Tanto a curva determinada pela rede neural como a determinada pela exponencial, são coerentes com os dados reais.

Os pontos referentes aos tempos de ensaio 51 e 62 dias mostram a dificuldade de se obter dados bem comportados mesmo estando eles em controle estatístico como foi verificado previamente.

Entre os valores no início do ensaio e no seu final, persiste um decaimento exponencial.

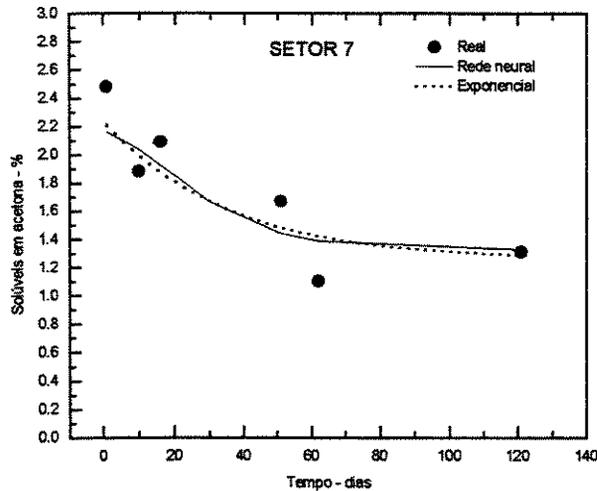


Figura 5.8 Ajuste de curva para o setor 7.

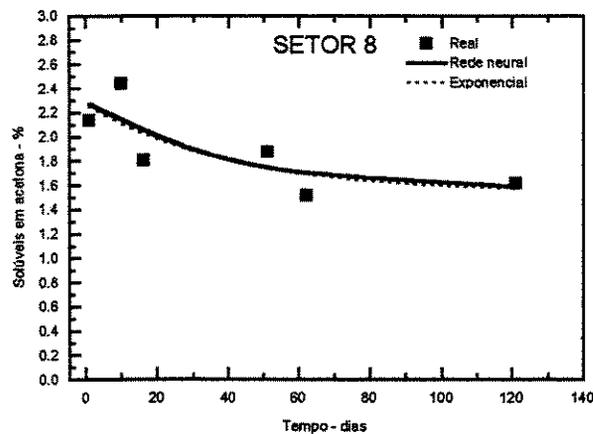


Figura 5.9 Ajuste de curva para o setor 8.

Como ficou demonstrado pelas Figuras 5.4 a 5.9, a técnica da rede neural pode também ser aplicada para ajuste de curvas.

Neste trabalho, a rede neural artificial também foi aplicada para a interpolação, entre a faixa de entrada e saída onde ela foi treinada, com intervalos pré-estabelecidos. Assim foram estabelecidos intervalos de quatro dias e, usando os pesos encontrados durante o treinamento da rede, foi elaborada a Tabela 5.5.

O valor inicial 2,48 é um pouco alto, e tem uma faixa de 1,17% de resíduo destruído, o que está além dos valores observados nos demais setores.

A curva ajustada pela rede neural é coerente com os dados do ensaio

Também no setor 8 é repetida a coincidência de dados entre a rede neural e o modelo exponencial de decaimento.

O modelo exponencial de decaimento é de primeira ordem, dado pela equação:

$$y = y_0 + a * \exp(-x / b) \quad (25)$$

Tabela 5.5 Interpolação de % de solúveis em acetona pela rede neural artificial.

dias	Setor 1	Setor 2	Setor 5	Setor 6	Setor 7	Setor 8
4,0	2,045	1,771	2,370	1,695	2,161	2,273
8,0	1,984	1,725	2,335	1,655	2,112	2,221
12,0	1,923	1,680	2,295	1,611	2,049	2,161
16,0	1,864	1,638	2,252	1,566	1,975	2,098
20,0	1,806	1,598	2,207	1,520	1,894	2,037
24,0	1,752	1,561	2,162	1,478	1,811	1,979
28,0	1,700	1,527	2,118	1,439	1,733	1,928
32,0	1,652	1,496	2,077	1,404	1,663	1,884
36,0	1,607	1,467	2,040	1,374	1,603	1,846
40,0	1,565	1,441	2,005	1,348	1,551	1,813
44,0	1,527	1,418	1,975	1,326	1,507	1,786
48,0	1,492	1,397	1,948	1,307	1,471	1,763
52,0	1,461	1,378	1,925	1,291	1,441	1,744
56,0	1,432	1,360	1,904	1,277	1,417	1,727
60,0	1,406	1,344	1,886	1,265	1,397	1,713
64,0	1,383	1,330	1,870	1,254	1,382	1,700
68,0	1,362	1,316	1,857	1,244	1,369	1,689
72,0	1,344	1,304	1,844	1,235	1,360	1,679
76,0	1,327	1,292	1,834	1,226	1,352	1,670
80,0	1,313	1,282	1,824	1,218	1,346	1,661
84,0	1,300	1,272	1,815	1,210	1,342	1,653
88,0	1,289	1,262	1,807	1,203	1,338	1,646
92,0	1,279	1,254	1,800	1,195	1,336	1,639
96,0	1,270	1,245	1,793	1,188	1,334	1,632
100,0	1,263	1,237	1,787	1,181	1,332	1,625
104,0	1,256	1,230	1,781	1,173	1,331	1,619
108,0	1,251	1,222	1,775	1,166	1,330	1,612
112,0	1,246	1,215	1,770	1,158	1,329	1,606
116,0	1,242	1,209	1,764	1,151	1,329	1,600
120,0	1,239	1,202	1,759	1,143	1,328	1,594

Todo este procedimento de tratamento de dados foi feito, a fim de gerar condições e dados suficientes para o desenvolvimento de duas técnicas para a predição do comportamento de um *landfarming*, as quais serão apresentadas nos Capítulos 6 e 7.

CAPÍTULO 6 – BIOQUÍMICA DO PROCESSO

6.1 – ESTEQUIOMETRIA

O processo biológico dentro do *landfarming* ocorre num meio heterogêneo composto por três fases: a fase sólida devido a argila, parte do resíduo e os microorganismos; a fase líquida devido a água com nutrientes e algum resíduo solubilizado; e a fase gasosa devido ao ar, gás carbônico originado na reação bioquímica e possível presença de resíduo. Este modelo de fluxo reagente e o tipo de reator (um tanque aberto de grandes dimensões) geram uma perda de eficiência, própria da qualidade de mistura. Deste modo, a estequiometria deve ser vista como se o meio reagente estivesse em Controle Estatístico de Processo, isto é, não existem fatores aleatórios interferindo no processo e os reagentes estão, em qualquer tempo, em adequado contato típico do processo *landfarming*. O balanço de massa, através da estequiometria, quantifica a distribuição dos reagentes e geração de produtos. A Figura 6.1 é uma visão macroscópica simplificada do balanço material do processo de degradação de matéria orgânica pela ação de bactérias (Gloyna, 1973; Eckenfelder, 1980 e Doran, 1997).

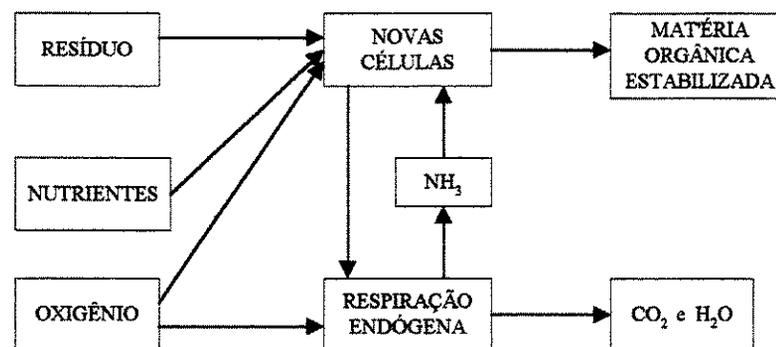


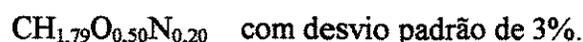
Figura 6.1 Esquema do balanço de massa para o processo biológico.

“O solo contém todos os tipos de bactérias necessárias para a degradação da matéria orgânica. Se uma bactéria específica para a estabilização de um determinado composto químico orgânico é necessária, o engenheiro tem que somente olhar debaixo dos seus pés e procurá-la” (McKinney 1962). Este mesmo autor coloca a bactéria *Pseudomona* com a capacidade de metabolizar quase todas as matérias orgânicas e com poder de sobreviver em todos os ecossistemas, sendo a primeira bactéria responsável pela degradação de matéria orgânica de interesse sanitário.

Gloyna (1973) descreve uma estequiometria quantitativa entre o resíduo orgânico e os microorganismos, em meio aquoso aeróbio, considerando as relações carbono, nitrogênio e fósforo existentes no resíduo orgânico, bactéria e algas.

Eckenfelder (1980) apresenta uma estequiometria para um meio aquoso com nutrientes, onde os resíduos são consumidos pelas bactérias e define os parâmetros de distribuição do resíduo orgânico, seja para formação de novas células, seja para a respiração endógena, e a constante de biodegradação, bem como, classifica a sua origem industrial.

Doran (1997) apresenta uma tabela de resultados da composição elementar de grupos de bactéria e determina uma fórmula elementar média igual a:



Neste grupo de bactérias, estão as mais comuns como as *Escherichias*, *Klebisellas*, *Pseudomonas*, *Sacharomyces* e *Candidas*. Doran (1997) também propõem uma equação estequiométrica para explicar a distribuição do substrato e oxigênio consumido, sendo o fator (RQ) de controle dessa estequiometria, a relação gás carbônico formado sobre total de oxigênio consumido e informa que não existem objeções fundamentadas sobre esse procedimento, mesmo que não seja adotado pelos Biólogos. A fórmula elementar da *Pseudomona* é $\text{CH}_{2,0}\text{O}_{0,52}\text{N}_{0,23}$.

Moléculas orgânicas constituintes do resíduo de *Pinus Elliottii*, como os terpenos, em contato com bactérias aeróbias da espécie *Pseudomona* (Gibbon et al. 1972; Hemingway e Greaves, 1973; Devi et al., 1978; Madyastha, 1984) dão início a um processo de quebra desse resíduo, gerando matéria orgânica estabilizada e matéria orgânica assimilável pelas bactérias. Toda matéria orgânica assimilável será oxidada formando gás carbônico e água.

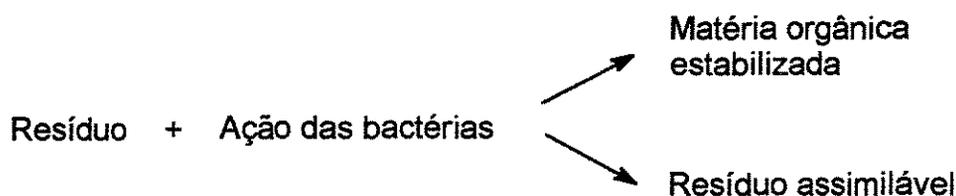


Figura 6.2 Quebra do resíduo em matéria orgânica estabilizada e assimilável.

A composição elementar do resíduo, determinada em laboratório de análises químicas (Tabela 3.1), leva a estabelecer uma fórmula elementar teórica deste resíduo e com o teor de nitrogênio na argila e a fórmula elementar da *Pseudomona*, fica possível escrever

uma equação estequiométrica global, que tem por finalidade avaliar a distribuição do oxigênio e a geração de gás carbônico, ambos em função do número de átomos de carbono existentes no resíduo.

Tabela 6.1 Composição elementar do resíduo e nitrogênio na argila (Hercules, 1993).

Parâmetro	Valor %	PM	átomo %	Coef. Fórmula molecular
Teor de água no resíduo	87,2			
Resíduo na mistura	3,1			
Teor de carbono no resíduo seco	64,1	12	5,341	1
Teor de hidrogênio no resíduo seco	7,7	1	7,700	1,44
Teor de nitrogênio no resíduo seco	0,2	14	0,028	0,0052
Teor de nitrogênio na argila	1,114g/kg	14		0,04

A estequiometria pode ser expressa pelas equações a seguir (Doran, 1995):

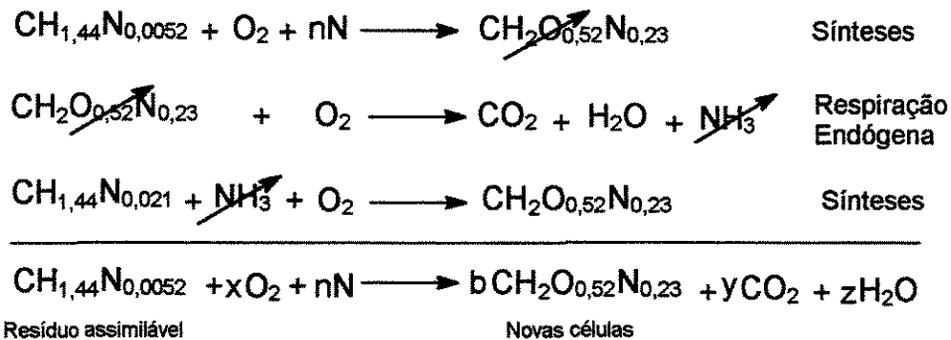


Figura 6.3 Estequiometria da oxidação da matéria orgânica assimilável.

Os coeficientes estequiométricos em relação ao número de átomos de carbono, no resíduo, são avaliados pelo balanço material:

$$\text{Balanço do carbono} \quad 1 = b + y \quad (26)$$

$$\text{Balanço do hidrogênio} \quad 1,44 = 2*b + 2*z \quad (27)$$

$$\text{Balanço do oxigênio} \quad 2*x = 0,52*b + 2*y + z \quad (28)$$

$$\text{Balanço do nitrogênio} \quad 0,0052 + n = 0,23*b \quad (29)$$

Sendo $n = 0,04$ /átomo de carbono, resulta:

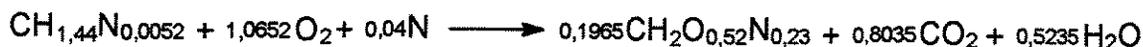
$$b = 0,1965/\text{átomo de carbono no resíduo.} \quad (30)$$

$$y = 0,8035/\text{átomo de carbono no resíduo.} \quad (31)$$

$$z = 0,5235/\text{átomo de carbono no resíduo.} \quad (32)$$

$$x = 1,0652/\text{átomo de carbono no resíduo.} \quad (33)$$

A equação da reação bioquímica completa, por átomo de carbono, no resíduo é:



e aplicando essa equação para a quantidade de resíduo destruído no tempo, é possível avaliar as necessidades de oxigênio, aração do solo para aeração e o *stripping* do gás carbônico.

6.2 – CINÉTICA

Normalmente os resíduos gerados nas indústrias químicas são misturas de compostos químicos de moléculas simples e moléculas bastante complicadas como os dímeros, trímeros e até polímeros. O mecanismo de como as bactérias consomem esses orgânicos é explicado por Grau et al. (1975), que propõem uma seqüência de três processos complexos:

- O contato da bactéria com a molécula do orgânico. Isso implica em necessidade de boa mistura no meio biológico reagente.
- O transporte dessa molécula para o interior da célula. Este processo é controlado pela osmose e tamanho da molécula.
- O imediato metabolismo do orgânico no interior da célula. São as reações bioquímicas que se processam em micro volume.

As grandes moléculas não são rapidamente transportadas para o interior da célula, antes elas sofrem uma quebra pela ação de exoenzimas ou enzimas ligadas a parede externa da bactéria, para então serem transportadas. Frente a este mecanismo, Grau et al. (1975) classificam os orgânicos em três grupos:

- Um único orgânico simples é transportado diretamente para o interior da célula.
- Mistura de orgânicos simples são transportados com velocidades diferentes para o interior da célula.
- Orgânicos com cadeia complexa sofrem uma quebra, via enzima, gerando moléculas simples que são transportadas para o interior da célula.

O estudo cinético das reações bioquímicas somente relaciona o decaimento ou produção de substrato e variáveis passíveis de serem medidas, que ocorrem no meio exterior e

não dá nenhuma explicação do que ocorre no interior da célula.

O caso mais simples sob o aspecto processo é a reação bioquímica em meio aquoso homogêneo envolvendo somente uma espécie química simples. Nestas condições, a equação de Monod descreve bem o decaimento ou produção deste orgânico, segundo a diferencial abaixo que mostra a taxa de remoção de orgânico:

$$-\frac{dS}{dt} = \frac{\mu \cdot X}{Y} \frac{S}{k_s S} \quad (34)$$

Onde S é a concentração de orgânico, X a concentração de biomassa, Y a produção de biomassa, k_s a constante de Monod e μ a máxima taxa de crescimento dos microorganismos.

No caso de reações bioquímicas envolvendo carga poluente, Eckenfelder (1980) relaciona k_s e μ , como função da concentração da carga poluente inicial, bem como, Grau et al. (1975) relacionam Y e μ , como uma constante da biorremoção.

Grau et al. (1975) demonstram que a remoção de mistura de moléculas complexas segue uma cinética de primeira ordem e Eckenfelder (1980) propõe que a remoção de substrato em reator tipo Batch pode ser descrita por uma cinética química de primeira ordem para alta taxa de remoção, e por uma cinética de segunda ordem para baixa taxa de remoção. Estas propostas podem não ser muito úteis para o desenvolvimento de um modelo matemático aplicado ao *landfarming*, visto que o reator é tipo Batch aberto com sistema reagente sólido heterogêneo com deficiência de mistura, com tempo de residência elevado e afetado pelas condições de clima.

Fair et al. (1971) propõem que se o processo de purificação é dependente do tempo, a equação cinética poderá ser de primeira ordem, tal que:

$$-\frac{dy}{dt} = k * \phi(y) \quad (35)$$

y representa a concentração da substância removida, t o tempo de exposição ao processo de purificação e $\phi(y)$ uma função da concentração.

Em 1925, Streeter e Phelps (Fair et al, 1971), estudando a poluição do rio Ohio USA, elaboraram um modelo que explica o consumo de oxigênio em água poluída usando a igualdade:

$$\phi(y) = y_0 - y \quad (36)$$

Sendo y_0 a concentração inicial de oxigênio dissolvido na água e y a concentração de oxigênio consumido entre o tempo 0 até t (Fair et al., 1971). Relacionando as equações (35) e (36) e integrando entre $t = 0 \rightarrow y = 0$ e $t = t \rightarrow y = y$, resulta:

$$y = y_0 * (1 - \exp(k * t)) \quad (37)$$

Fair et al. (1971) mostram exemplos de pesquisa na busca do valor da função $\phi(y)$ para a construção de modelos matemáticos da cinética que expliquem os processos de purificação e ou remoção com base em dados reais. Este é o caminho tomado no presente estudo frente aos dados obtidos no *landfarming* desenvolvido na empresa Hercules do Brasil - Paulínia (1993) para a modelagem de uma cinética bioquímica.

6.2.1 – PROPOSTA DE UM MODELO DA EQUAÇÃO DA TAXA

Retomando a equação (34) de Monod.

$$\frac{dS}{dt} = \frac{\bar{\mu} \cdot X}{Y} \frac{S}{k_s + S} \quad (34)$$

A reação bioquímica dentro do *landfarming* ocorre a baixa taxa de destruição de matéria orgânica, isso é justificado pelo elevado tempo de residência. Os valores de $\bar{\mu}$, Y e X dependem da quantidade de resíduo que está sendo removido com o tempo, e se não houver remoção de resíduo por reação bioquímica, esses valores serão nulos. Como o tempo de residência no *landfarming* é muito longo e a remoção de resíduo é muito pequena, os valores de $\bar{\mu}$, Y e X não devem variar muito com o tempo. Seguindo a sugestão de Grau et al. (1975) que relacionam $\bar{\mu}$ e Y como uma constante de biorremoção, e adotou-se o valor X constante dentro do *landfarming*, é então proposto que a primeira fração da equação de Monod pode ser associada como uma constante global de biorremoção tal que:

$$\frac{\bar{\mu} * X}{Y} = k \quad (38)$$

A segunda fração da equação de Monod pode ser representada por:

$$\frac{S}{k_s + S} = \phi(S) \quad (39)$$

A função $\phi(S)$ é composta de três fatores: assimilação do carbono pelos microorganismos, a adsorção do resíduo pela argila e a volatilização do resíduo para a atmosfera devido a radiação solar. Sendo o resíduo uma resina sólida de origem vegetal e com alto ponto de evaporação, foi então adotado que a função $\phi(S)$ é uma somatória destes três fatores.

Foi constatado com base nos dados de teor de solúveis em acetona (resíduo) versus o tempo que:

$$\phi(S) = S - S_i + m \quad (40)$$

e com isso foi possível obter uma equação da taxa capaz de fornecer resultados bastante próximos dos reais. Esta proposta surgiu com a idéia de Streeter e Phelps (Fair et al, 1971), que propuseram para um meio homogêneo, líquido aquoso, a função $\phi(y) = y_0 - y$. No caso do *landfarming*, o meio é bastante heterogêneo e sólido, então deve haver um fator m que impede uma maior taxa de remoção do resíduo. O fator m é uma constante para cada estágio de desempenho do *landfarming* devido: a qualidade da mistura do meio biológico reagente, à ação climática que interfere diretamente nas condições ótimas de temperatura e umidade e à variabilidade na composição do resíduo.

Relacionando as equações (34), (38), (39) e (40) resulta na equação da taxa:

$$-\frac{dS}{dt} = k * (S - S_i + m) \quad (41)$$

Integrando a equação (41) entre $t = 0$ a $t = t$ e $S = S_i$ a $S = S_f$, resulta:

$$S_f = S_i + m * (\exp(-k * t) - 1) \quad (42)$$

Sendo:

S_i = Teor inicial de solúveis em acetona, em %.

S_f = Teor final de solúveis em acetona, em %.

k = Constante global de biorremoção, em 1/dia.

m = Constante de mistura no *landfarming*, em %.

t = Tempo, em dias.

A constante global de biorremoção k engloba todas as resistências à reação bioquímica e todos os efeitos físicos que venham causar uma variação no teor de solúveis em acetona com o transcorrer do tempo.

A equação (42) tem bastante semelhança com a equação (37), que Streeter e Phelps propuseram em 1925 (Fair et al., 1971).

6.2 – EQUAÇÃO DA TAXA DE DESTRUIÇÃO DO RESÍDUO

Os autores, até hoje disponíveis para a consulta, não se preocupam com a equação da taxa de destruição do resíduo, mas somente com uma taxa média global de aplicação de resíduo, expressa em massa ou volume de resíduo a ser destruído por metro quadrado de área ativa do *landfarming* (Tabela 2.4).

As condições de clima, o índice de insolação, a precipitação pluviométrica, a taxa de evaporação de água, a temperatura do ar, a umidade relativa do ar e a velocidade dos ventos, que ocorrem na área do *landfarming* podem interferir na eficiência da reação bioquímica e, por estes motivos ou falta de recursos computacionais, a equação da taxa de destruição de resíduo não foi contemplada nos primeiros estudos iniciados nos USA.

Odum (1971) e Margalef (1974) mostram que existe no solo uma cadeia alimentar, onde a matéria orgânica e os minerais são utilizados pelas bactérias como fonte de alimento. Isso constitui um processo bioquímico de destruição de matéria orgânica que inevitavelmente leva a existir uma taxa de destruição de orgânicos e pode variar em função das condições de clima. Enquanto, se houver atividade biológica, haverá também uma constante de biodegradação, e no solo em questão, haverá também o fator de retardamento devido às condições climáticas. Com este pensamento é então estabelecida uma equação da taxa de destruição de resíduo, conforme já foi demonstra a equação (42).

$$S_f = S_i + m * [exp(-k * t) - 1] \quad (42)$$

Assim, usando os dados da Tabela 5.5, determinados pela rede neural artificial, a equação (42) proposta para a taxa de destruição de resíduo e a planilha eletrônica Excel, foram determinadas por meio de gráfico em tempo real, as incógnitas **m** e **k** da equação (42), conforme expressas na Tabela 6.2.

Tabela 6.2 Constantes da equação da taxa.

Itens	Unidade	Setor 1	Setor 2	Setor 5	Setor 6	Setor 7	Setor 8	Média
S _o	%	2,12	1,83	2,43	1,75	2,28	2,36	2,13
k	1/dia	0,0203955	0,0202447	0,021511	0,023197	0,0308676	0,026857	0,0238454
m	%	0,987	0,689	0,728	0,639	1,00	0,779	0,8036
Destruído	%	0,881	0,627	0,671	0,607	1,011	0,766	
Eficiência	%	41,55	34,31	33,62	34,68	42,89	32,45	
Erro	%	0,0104	0,0104	0,0104	0,0104	0,0104	0,0104	

A eficiência de tratamento é definida pela equação: $E = 100 * \frac{S_i - S_f}{S_i}$ (43)

O erro expresso na Tabela 6.2 significa a comparação entre os dados ajustados pela rede neural artificial e aqueles obtidos do modelo proposto, o que produz resultados com valores 0,0104% maiores do que os obtidos pela rede neural artificial.

Nos seis setores de coleta de amostras, o valor da constante k , que é denominada neste estudo de constante global de biodegradação, mantém a mesma ordem de grandeza, assim como a eficiência de destruição do resíduo que variou entre 32,45 a 41,55 %, o que é razoável considerando que o meio reagente é bastante heterogêneo. A constante k deve ser considerada como um valor que engloba todas as resistências à reação bioquímica, tais como contato entre bactéria resíduo e oxigênio, inibição devido a presença de gás carbônico (produto da reação bioquímica), variação da umidade, variação do pH e variação da percentagem de espaço vazio no solo.

Os valores da constante m medem o desempenho do processo biológico e mostram qual setor apresenta um meio reagente mais eficiente, no caso em estudo é o setor 7. Este valor mede o grau de homogeneidade do meio reagente.

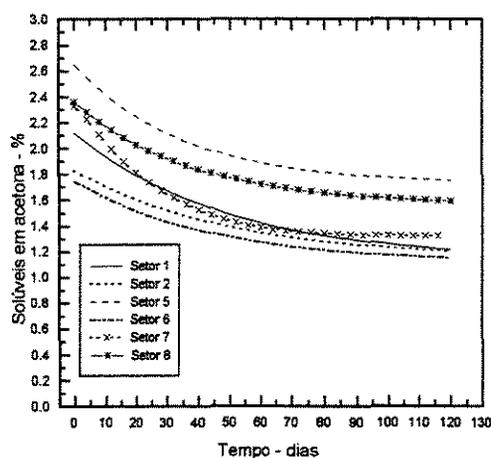


Figura 6.3 Decaimento do teor de resíduo estimado com a equação da taxa.

A Figura 6.3 representa os dados obtidos pela equação da taxa proposta. São 6 curvas obtidas em pontos diferentes dentro do *landfarming* e todas apresentam o mesmo padrão de desenvolvimento gráfico, o que é um indicativo do tipo de atividade biológica. A menos do setor 7, todas os demais setores apresentam uma inclinação da curva bastante semelhante entre si, que é representada pela constante k .

O setor 7 apresentou uma eficiência de tratamento maior que os demais setores e isso se deve ao alto valor de k e a boa qualidade de mistura argila-resíduo, definida pelo fator m .

O processo biológico para o tratamento da carga poluente tem potencial para se desenvolver semelhante a uma cinética de zero ordem, primeira ordem ou até de segunda ordem em relação a matéria orgânica destruída, dependendo do grau de biodegradabilidade e concentração inicial dessa matéria orgânica, quando o processo biológico ocorre em meio aquoso e homogêneo (Grau et al., 1975 ; Eckenfelder, 1980).

O processo biológico em estudo ocorre em meio bastante heterogêneo sólido, com fluxo quase estático e sofrendo interferência do clima. Com o objetivo de comparar o modelo cinético proposto, equação (42), com as cinéticas possíveis para reações bioquímicas em meio líquido, é feito um teste de aplicação dos modelos cinéticos de: zero ordem, primeira ordem, segunda ordem e o modelo proposto, sobre os dados obtidos no ensaio (Tabela 5.2).

A Tabela 6.3, abaixo relaciona os possíveis modelos de cinética de destruição do resíduo em estudo:

Tabela 6.3 Potencial cinético do *landfarming*.

Modelos cinéticos	Modelo	Ordenada	Abscissa
Zero ordem	$\frac{dS}{dt} = -k$	$y = S_o - S$	x = tempo
1ª ordem	$\frac{dS}{dt} = -kS$	$y = -\ln\left(\frac{S}{S_o}\right)$	x = tempo
2ª ordem	$\frac{dS}{dt} = -kS^2$	$y = \left(\frac{1}{S} - \frac{1}{S_o}\right)$	x = tempo
Modelo proposto	$\frac{dS}{dt} = -k\phi(S)$ $\phi(S) = S - S_o + m$	$y = -\ln\left(\frac{S - S_o + m}{m}\right)$	x = tempo

O critério adotado para eleger o melhor modelo cinético é:

- a- Com os dados da Tabela 5.2 e os dados de concentração inicial da Tabela 6.2, determinam-se os valores de y e x.
- b- Plotar y na ordenada e x na abscissa.
- c- Aplicar regressão linear para cada conjunto de dados y e x.
- d- O melhor modelo é aquele que passa mais próximo da origem 0,0 e cruza o maior número de pontos.

Este procedimento é gráfico e de grande simplicidade, porém com resultados concretos que mostram a melhor alternativa na escolha do modelo de determinação para a taxa de destruição do resíduo. Essa comparação de modelos se preocupa somente com o teor de resíduo remanescente em cada tempo t e não busca quais as etapas elementares de reações bioquímicas envolvidas no processo.

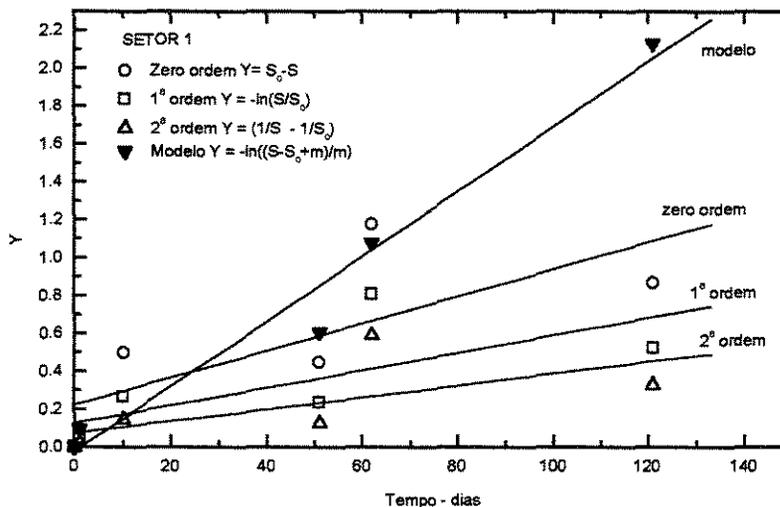


Figura 6.4 Setor 1.

Os dados obtidos no setor 1 são mais compatíveis com o modelo proposto do que os demais modelos de cinética. A regressão linear sobre os pontos referentes ao modelo proposto, passa pela origem e cruza o maior número de pontos.

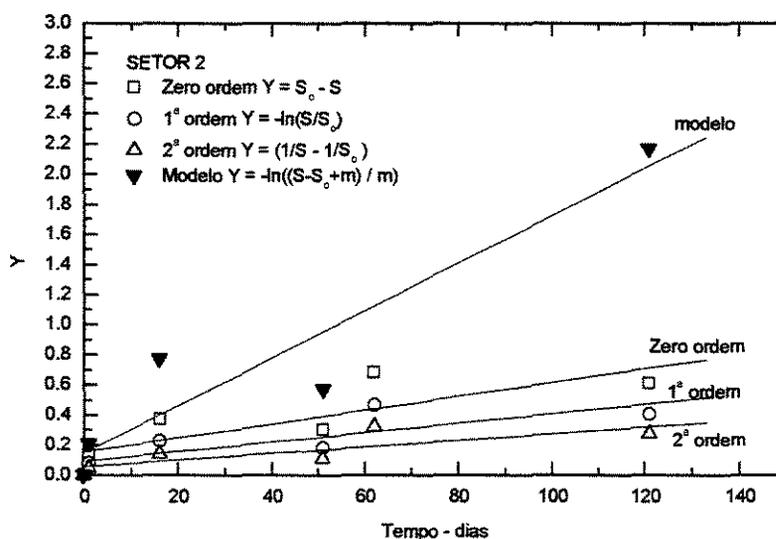


Figura 6.5 Setor 2.

O setor 2 apresenta o mesmo desenvolvimento que o setor 1. O modelo proposto é o que oferece resultados mais coerentes.

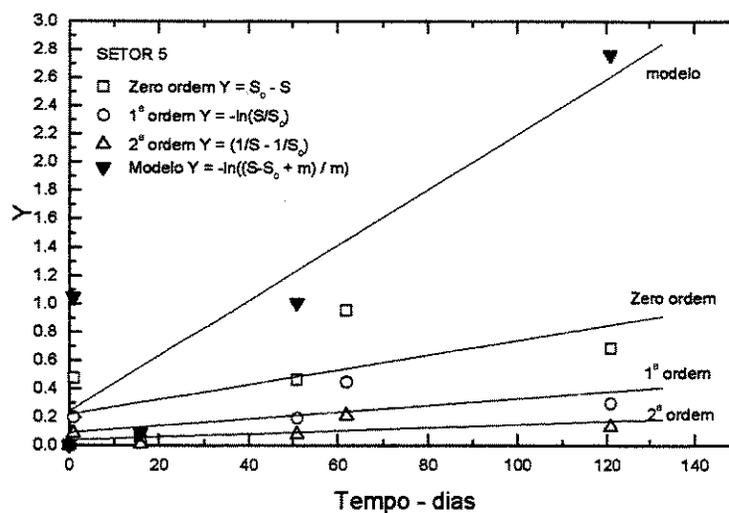


Figura 6.6 Setor 5.

O dados obtidos no setor 5 não são favoráveis, visto que foi eliminado o valor 3,40 e o dado obtido no dia 20/10/93, também não é favorável à aplicação do modelo proposto (Tabela 5.2).

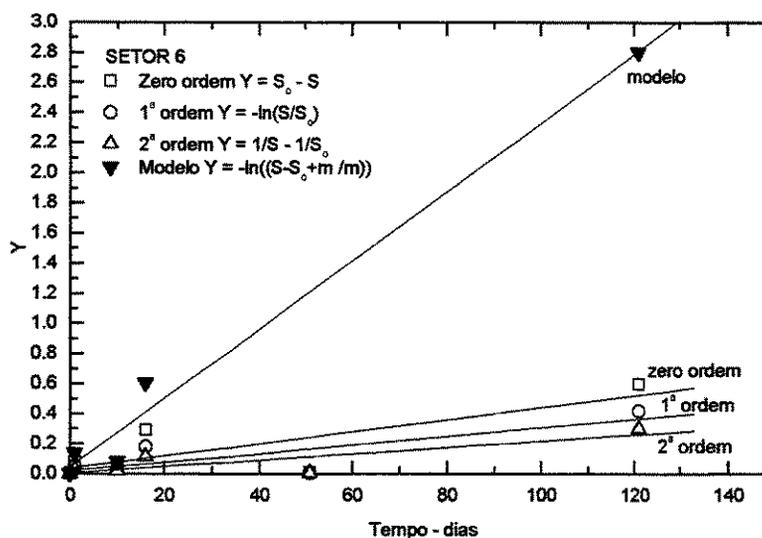


Figura 6.7 Setor 6.

Os dados obtidos no setor 6 são favoráveis ao modelo proposto entre os pontos extremos.

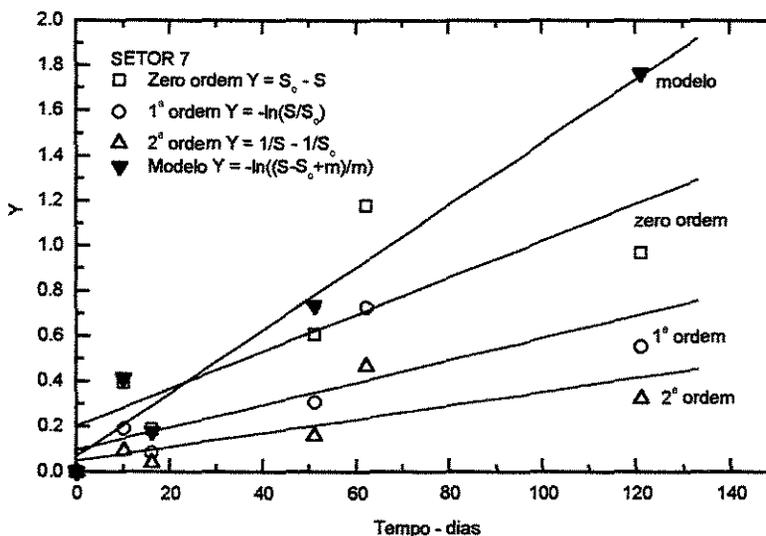


Figura 6.8 Setor 7.

O modelo proposto representa com maior precisão os valores médios entre os pontos reais, em relação aos demais modelos.

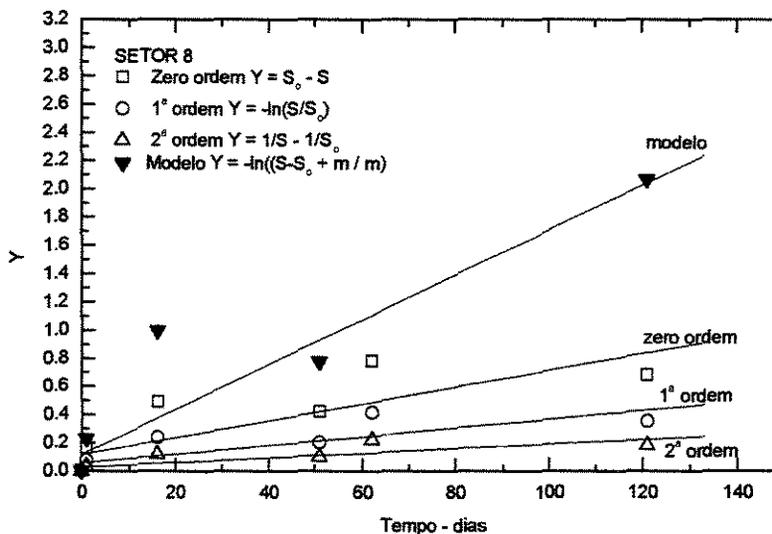


Figura 6.9 Setor 8.

As Figuras 6.4 à 6.9 mostram que o *landfarming* não é homogêneo em termos de reação bioquímica, de forma que modelos de zero, primeira e segunda ordem não são suficientes para representá-lo, daí a necessidade de se propor um novo modelo, sendo que na maioria dos casos o modelo proposto oferece melhores resultados.

6.4 – AERAÇÃO DO SOLO

Necessariamente, o solo do *landfarming* deve ser aerado para fornecer oxigênio e eliminar o gás carbônico, tóxico às bactérias, que é o produto da reação bioquímica. As bactérias predominantes responsáveis pela destruição do resíduo são do tipo facultativa, isto é, são aquelas que seguem com o seu metabolismo na presença de oxigênio e na ausência temporária de oxigênio, porém a presença de gás carbônico inibe essa atividade biológica. A aeração do solo é realizada pela aração com arado de disco tracionado por trator, o que é um processo mecânico intermitente.

O problema em questão é determinar a frequência de aração do solo. Para atender essa questão são necessários: Conhecer a equação da taxa, conhecer a estequiometria mais provável ocorrendo dentro do *landfarming* e estabelecer um modelo físico de solo.

A equação da taxa foi desenvolvida na sub-seção 6.2.1, a estequiometria proposta é apresentado na seção 6.1. O modelo físico do solo dentro do *landfarming* proposto neste trabalho está esquematizado na Figura 6.10.

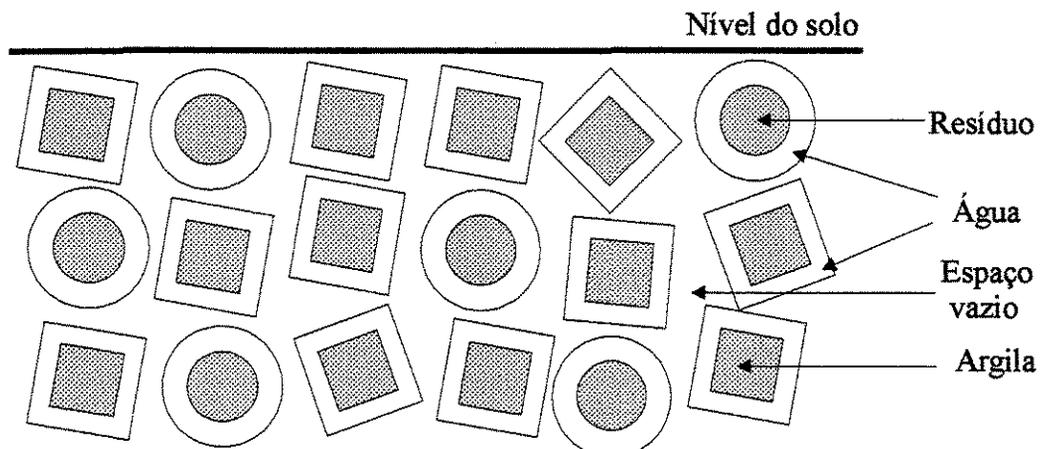


Figura 6.10 Esquema do tipo de solo dentro do *landfarming*.

Foi idealizado o modelo de solo como sendo:

- a- O resíduo está no estado pastoso e disperso no solo.
- b- O solo é formado de pequenas partículas de argila e isento de material orgânico sólido de origem vegetal.
- c- A água envolve as partículas de argila e de resíduo, formando uma fina película.
- d- Existe sempre um espaço vazio entre a argila e o resíduo.

- e- As bactérias estão depositadas sobre a superfície da partícula de resíduo e de argila.
- f- Logo após a aração, o espaço vazio é ocupado pelo ar.
- g- Existe um transporte de oxigênio da fase gasosa para a fase líquida a qual é a película que envolve o resíduo e no sentido inverso o transporte do gás carbônico onde parte permanece no espaço vazio e parte segue para a atmosfera, quando não ocorre aração.
- h- Foi adotado o valor de 50% de espaço vazio em volume no solo do *landfarming* (Badillo e Rodriguez, 1969).
- i- Fica idealizado que todo o volume ativo do *landfarming* tem a mesma qualidade de mistura após um longo período de aração, bem como, a aração do volume ativo do *landfarming* é feita indistintamente da classificação dos pontos de amostragem, chamados setores de 1 a 8. Nestas condições, como primeira aproximação, é razoável tomar os valores médios de S_0 , k e m , mostrados na Tabela 6.2, para estabelecer a equação da taxa média, válida para todo o volume ativo do *landfarming*, tal que:

$$S = 2,13 + 0,8036 * [exp(-0,0238454 * t) - 1] \quad (44)$$

A quantidade de oxigênio após cada aração é calculada utilizando-se de informações da Tabela 6.4.

Tabela 6.4 Dados para o cálculo de oxigênio após a aração.

DADOS	Unidades	Valores	Referência
Volume do solo no <i>landfarming</i>	m ³	1058,4	Tabela 3.4
Massa da mistura argila + resíduo	kg	1297840	Tabela 3.4
Teor de carbono no resíduo	%	64,1	Tabela 3.1
Espaço vazio no <i>landfarming</i>	% v/v	50	Badillo e Rodriguez, 1969
Oxigênio no ar	% p/p	23,14	Ramade, 1978
Massa específica do ar ambiente	kg/m ³	1,2928	Perry, 1950

O cálculo do oxigênio dentro do solo, após a aração, foi estimado com base nos seguintes critérios:

- a- A aração faz com que todo o gás carbônico formado na reação bioquímica, passe para atmosfera.
- b- O volume de espaço vazio dentro do solo não sofre grandes variações com a aração e com a destruição de resíduo.

- c- Após a aração, todo espaço vazio dentro do solo fica ocupado com ar.
- d- Como existe um processo biológico ocorrendo dentro do solo, isto leva a ter gás carbônico sendo gerado e com tendência de sua emissão de gás para a atmosfera.

Nestas condições, o presente trabalho propõe o termo Capacidade de Biorremocão CAB que é a concentração (p/p = peso/peso) de oxigênio disponível no solo para a reação bioquímica e é proporcional ao volume de espaço vazio ocupado pelo ar. A CAB pode ser estimada com os dados da Tabela 6.4, conforme abaixo:

$$CAB = 1058,4 * 1,2928 * \frac{50}{100} * \frac{23,14}{100} * \frac{100}{1297840} = 0,0122 \% \text{ em p/p}$$

A estimativa da quantidade de resíduo destruída dentro do *landfarming* está baseada nos seguintes critérios:

- a- As análises químicas do solo do *landfarming* efetuadas no laboratório da empresa Hercules do Brasil determinam o teor de resíduo restante na mistura argila-resíduo-água e os resultados das análises são expressos em base seca.
- b- A massa de argila permanece constante durante todo período do ensaio.
- c- A estimativa da massa de resíduo destruída deve contemplar a variação do peso da mistura argila-resíduo.

Com essas considerações, a estimativa da massa de resíduo destruída MRD é:

$$MRD_i = 1297840 * \left(\frac{S_i}{100 - S_{i+1}} - \frac{S_{i+1}}{100 - S_{i+1}} \right) \quad (45)$$

onde:

- MRD_i = Massa de resíduo destruída, em kg.
 S_o = Concentração inicial do resíduo, no caso em estudo é 2,17 %.
 S_i = Concentração do resíduo no tempo t_i, em %.
 S_{i+1} = Concentração de resíduo após t_{i+1} em %.
 i = 0,1,2,3,...,121 dias.

A massa de carbono reduzida MCR é estimada pela equação (46):

$$MCD_i = 1297840 * \frac{64,1}{100} * \left(\frac{S_i}{100 - S_{i+1}} - \frac{S_{i+1}}{100 - S_{i+1}} \right) \text{ em kg} \quad (46)$$

A massa de oxigênio consumida MOC é estimada com a equação (47) com transformação para quilogramas.

$$MOC_i = 1,0652 * MCD_i * \frac{32}{12} = 2,84053 * MCD_i \text{ em kg} \quad (47)$$

Transformando a equação (47) com unidade em quilograma para concentração de oxigênio consumido COC peso/peso, resulta:

$$COC_i = 100 * \frac{2,840533 * MCD_i}{1297840 - MCD_i} \text{ em \% p/p} \quad (48)$$

A concentração de oxigênio residual COR no solo do *landfarming* é:

$$COR_i = COC_{i-1} - COC_i \text{ em \% p/p} \quad (49)$$

Desde que exista um processo biológico aeróbio em atividade, existirá também um potencial de consumo de oxigênio. O presente trabalho propõe os termos: Potencial de Consumo de Oxigênio ou Potencial de Biorremocão (POB) do *landfarming* definido como a necessidade diária de oxigênio para manter a atividade biológica e também o termo Capacidade de Biorremocão (CAB), já demonstrado, como a quantidade de oxigênio diária que o processo de aeração adotado no *landfarming* é capaz de fornecer. A equação (44) é aplicada duas vezes, uma para t_i e outra para t_{i+1} . Fazendo a subtração, primeiro resultado menos segundo resultado, obtém-se o teor de resíduo destruído, o qual é multiplicado pelo fator de conversão do carbono que é 0,641 e em seguida o resultado obtido é multiplicado pelo fator de conversão para oxigênio, o que resulta na equação (50) que estima o potencial de consumo do oxigênio:

$$POB = 2,84053 * 0,641 * 0,8036 * [exp(-0,0238454 * t_{i+1}) - exp(-0,0238454 * t_i)]$$

$$POB = 1,4632 * [exp(-0,0238454 * t_{i+1}) - exp(-0,0238454 * t_i)] \quad (50)$$

onde:

POB = Potencial de biorremocão, em kg O₂/dia.

t_i = Tempo em dias.

i = 0,1,2,3,...,121.

O potencial de biorremocão, como mostra a equa o (50) depende somente da constante global de biodegrada o k , do resíduo e do fator de mistura m , que no caso em estudo s o 0,0238454 1/dia e 0,8036 %, respectivamente.

Utilizando a linguagem de programa o Fortran, foi elaborado um programa o qual utiliza as equa es (44), (45), (43), (48), (49) e (50), obtidas através da estequiometria (sub-se o 6.1), para estimar a concentra o diária de oxigênio e o potencial de biorremocão no solo do *landfarming*, como mostra a Figura 6.11 e 6.12, respectivamente.

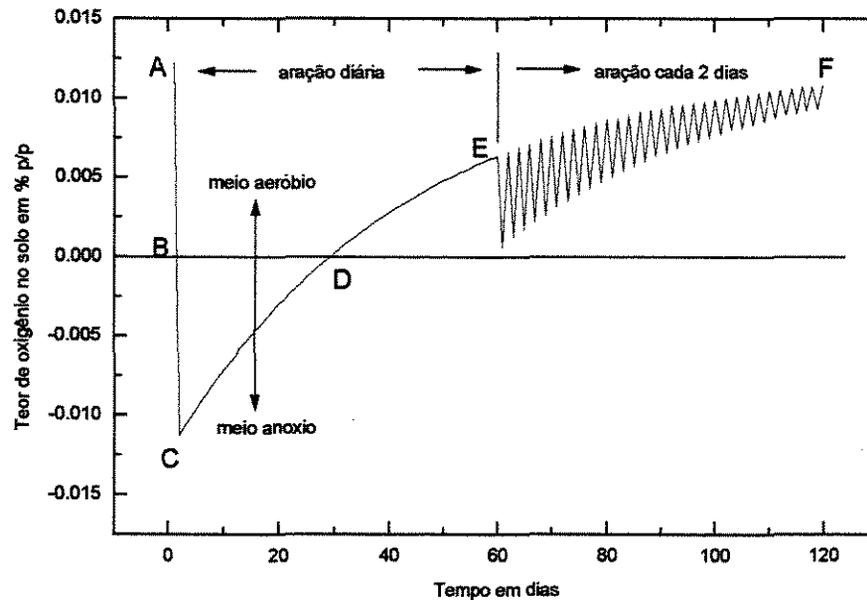


Figura 6.11 Decaimento do teor de oxigênio no solo do *landfarming*.

O máximo de aera o do solo   a ara o diária do solo, que corresponde ao período AE, como   mostrado na Figura 6.11. No período EF a ara o   realizada a cada dois dias. No período AB o *landfarming* opera em meio aeróbio seguido do período BD onde o meio   anoxio e finalmente o período DF predomina meio aeróbio. Nos primeiros 29 dias, período AD, de funcionamento do *landfarming*, a necessidade de oxigênio   grande, muito maior do que a capacidade de aera o, Figura 6.11. Esta condi o de funcionamento   inevitável quando   utilizado o processo de ara o para o fornecimento de oxigênio

No período GH mostrado na Figura 6.12, o meio reagente dentro do *landfarming* não   totalmente aeróbio, existe falta de oxigênio e com isso o processo poderá não se desenvolver segundo a equa o (42). A reta LM mostra a capacidade de biorremocão ou a disponibilidade de oxigênio no solo. No período HI, o processo   aeróbio e poderá se

desenvolver de acordo com a equação (42), a qual só é válida para um meio reagente aeróbio. Esta situação gera um inconveniente para a utilização da equação da taxa proposta e é então quando a aplicação da rede neural pode substituir a equação da taxa no dimensionamento do *landfarming* e na predição do seu comportamento, como será visto no capítulo 7.

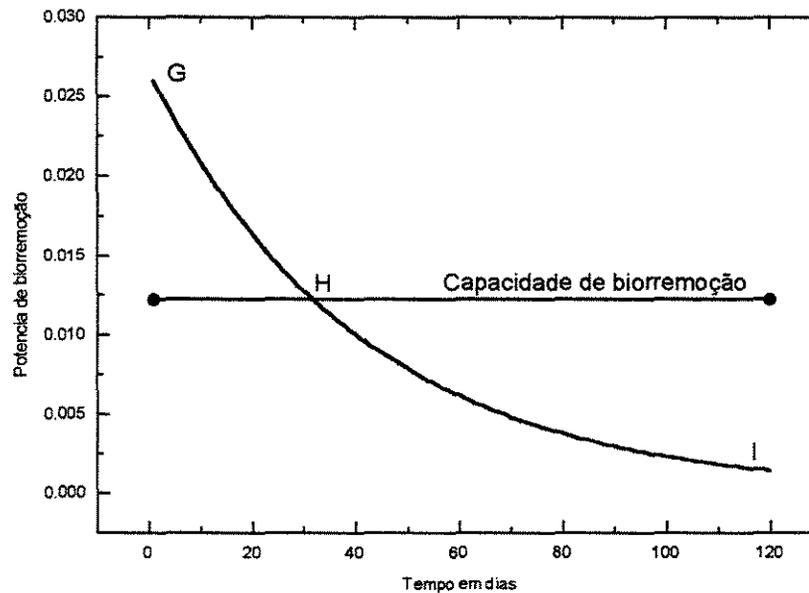


Figura 6.12 Potencial de biorremocão do *landfarming*.

6.5 – FATOR DE MISTURA

Na equação (42) o fator m é proposto como uma medida da qualidade de mistura solo-resíduo-água e interfere diretamente na taxa de destruição do resíduo, como é visto na Tabela 6.2. Na equação (43) E é a eficiência de destruição do resíduo. Retomando estas duas equações:

$$S_f = S_i + m * [exp(-k * t) - 1] \quad \text{ou} \quad S_i - S_f = m * [1 - exp(-k * t)] \quad (42)$$

$$E = 100 * \frac{S_i - S_f}{S_i} \quad (43)$$

Inserindo a equação (42) na (43), resulta:

$$E = 100 * \frac{m}{S_i} * [1 - \exp(-k * t)] \quad (51)$$

onde:

E	=	Eficiência de tratamento, em %
S_i	=	Concentração inicial
S_f	=	Concentração final no tempo t
m	=	Fator de mistura
k	=	Constante global de biodegradação
t	=	Tempo

Como uma tecnologia de controle da poluição é avaliada pela sua eficiência de tratamento e em segundo lugar pelos custos, é importante aqui neste estudo, evidenciar quais os principais fatores que interferem nesta eficiência. Foi construída a Figura 6.13, usando a equação (51) com os dados S_i , m e k dos 6 setores (Tabela 6.2), para mostrar em gráfico a evolução da eficiência de tratamento em função do fator de mistura e da concentração inicial de resíduo, para um tempo fixado.

A Figura 6.13 mostra que para valores de m menores que 1, a eficiência de tratamento decai, e para m igual a 1 a eficiência de tratamento atinge o máximo, independentemente da concentração inicial do resíduo.

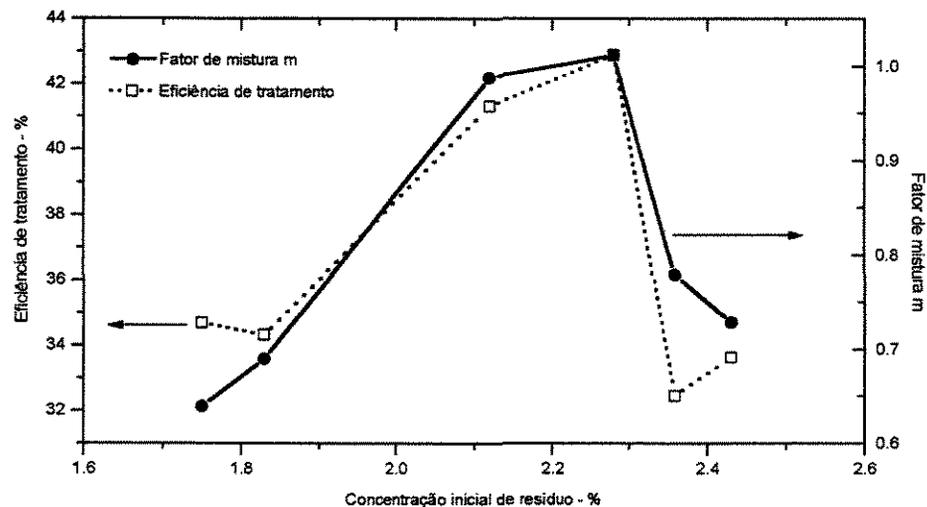


Figura 6.13 Influência do fator m na eficiência de tratamento.

Com a média dos valores de k igual a 0,0238454 e uma concentração inicial de resíduo de 2,13 % (Tabela 6.2), fazendo o tempo variar entre 0 e 120 dias e usando a

equação (51), foi construída a Figura 6.14, que mostra a variação da eficiência em função do fator m e do tempo. Nas melhores condições de mistura possível, obtida no ensaio, o fator m atinge o valor igual a 1.

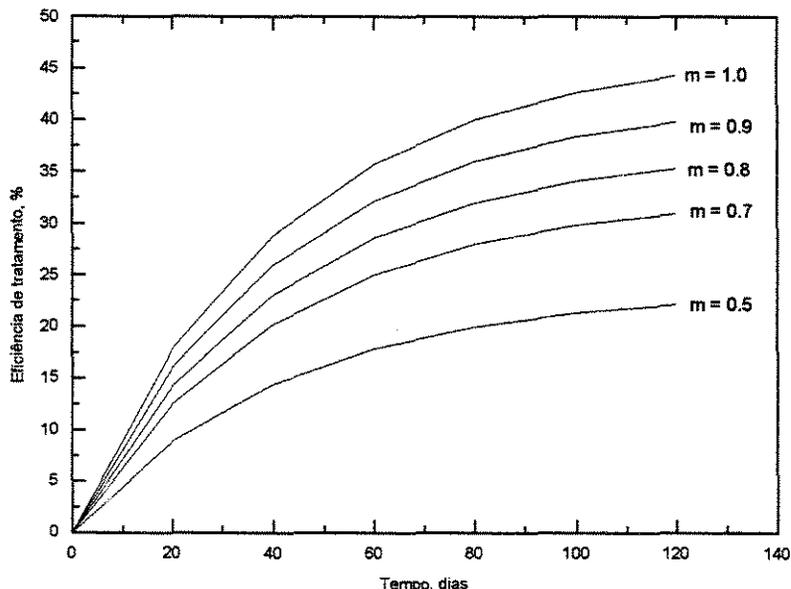


Figura 6.14 Variação da eficiência de tratamento com o fator de mistura e tempo.

A Figura 6.14 mostra a importância da qualidade de mistura do meio reagente sobre a eficiência de destruição do resíduo. O processo adotado no presente estudo é a aração com grade de disco. Para o setor 7 este processo de aração foi eficiente onde o fator de mistura foi igual a 1 e para o setor 1 o fator m foi igual a 0,987. Para os demais setores o fator de mistura foi inferior a 1, usando os mesmos procedimentos de aração para todos os setores. A disparidade no fator de mistura entre os setores pode ser explicada pela heterogeneidade do resíduo e argila utilizada, bem como a propriedade do resíduo em formar torrões (observação visual).

6.6 – ESTIMATIVA DOS PRODUTOS DA REAÇÃO BIOQUÍMICA

Teoricamente é possível estimar os produtos da reação bioquímica, embasada nas seguintes condições bastante sólidas:

- a- Análise da composição elementar do resíduo determinada em laboratório.
- b- A equação da taxa determinada em função de dados reais ajustados.
- c- A equação estequiométrica onde os seus coeficientes estão em proporção ao carbono existente no resíduo.

Com estas condições é retomada a equação da taxa (42)

$$S_f = S_i + m * [exp(-k * t) - 1] \quad (42)$$

O fator $S_i - S_f$ representa o resíduo destruído acumulado que é representado por S_d . Reorganizando a equação (42), resulta na equação que determina o teor de resíduo acumulado destruído em função do tempo.

$$S_d = m * [1 - exp(-k * t)] \quad \text{ou} \quad \frac{dS_d}{dt} = m * k * exp(-k * t) \quad (52)$$

A concentração de carbono no resíduo é de 64,10% , valor determinado por análise química, logo a equação (52) pode ser transformada para estimar o carbono eliminado da fração resíduo, C_e .

$$C_e = 0,641 * m * [1 - exp(-k * t)] \quad \text{ou} \quad \frac{dC_e}{dt} = 0,641 * m * k * exp(-k * t) \quad (53)$$

De modo semelhante, a equação (53) pode ser transformada para estimar o acumulado de oxigênio consumido (O_c), usando o coeficiente estequiométrico, tal que:

$$O_c = 1,82078 * m * [1 - exp(-k * t)] \quad \text{ou} \quad \frac{dO_c}{dt} = 1,82078 * m * k * exp(-k * t) \quad (54)$$

Para a produção acumulada de gás carbônico (GC), a equação é:

$$GC = 1,88849 * m * [1 - exp(-k * t)] \quad \text{ou} \quad \frac{dGC}{dt} = 1,88849 * m * k * exp(-kt) \quad (55)$$

Do mesmo modo a equação que estima a produção acumulada de água (AG) é:

$$AG = 0,50334 * m * [1 - \exp(-k * t)] \quad \text{ou} \quad \frac{dAG}{dt} = 0.50334 * m * k * \exp(-k * t) \quad (56)$$

A estimativa da produção de biomassa não é interessante visto o longo tempo de residência do reator em função da pouca variabilidade na sua concentração.

As equações (52) a (56) podem ser resolvidas ou por uma planilha eletrônica tipo Excel ou pelo método de Runge Kutta 4 e 5 ordem simultânea. Optou-se pela segunda alternativa, e foi elaborado um programa em Fortran, usando os valores da Tabela 6.2, onde $k = 0,0238454$ 1/dia e $m = 0,8036$ representam a média de todos os setores. Os resultados são mostrados na Figura 6.15.

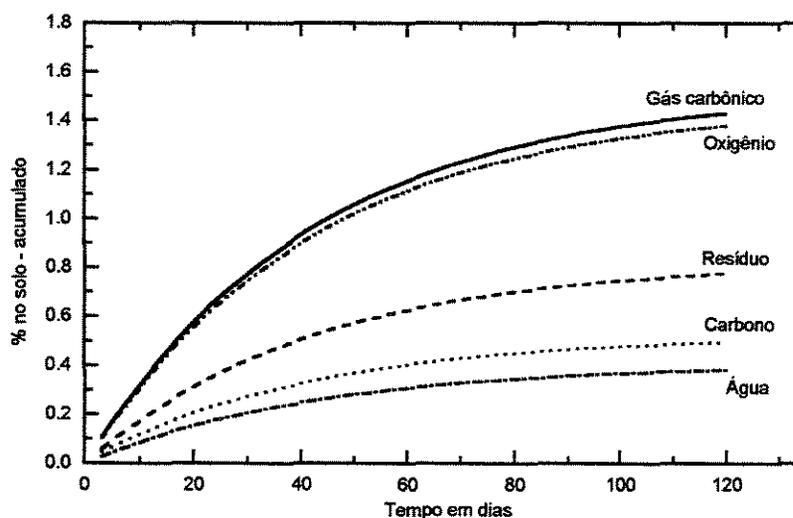


Figura 6.15 Consumos de resíduo, carbono e oxigênio. Produção de gás carbônico e água.

O método de estimativa adotado, acima descrito, é conservativo visto considerar que todo o resíduo é destruído via reação bioquímica. Este método mostra que na pior condição, o solo sem aração, o teor de gás carbônico está longe do limite de inibição do processo biológico, que é de 3 a 4% (Margalef, 1974).

Todo o oxigênio é consumido para a formação de gás carbônico, visto que o teor de microorganismos no solo não deve alterar com o tempo.

CAPÍTULO 7 – REDE NEURAL PARA PREDIÇÃO DO *LANDFARMING*

A área ativa do *landfarming* foi dividida em 8 setores (Figura 3.1) com a finalidade de ser mais representativos os resultados das análises químicas (Tabelas 5.1 e 5.2) realizadas sobre as amostras de solo coletas dentro do *landfarming*. Os setores 3 e 4 foram descartados devido aos problemas de amostragem (Capítulo 5). Com os resultados de análises químicas do solo dos setores em estudo e utilizando a técnica de rede neural foi possível obter dados suficientes para desenvolver uma equação da taxa de degradação do resíduo dentro do *landfarming* (Capítulo 6) e, esta equação mostra que as taxas de destruição nestes 6 setores são diferentes (Tabela 6.2). Foi constatado também (Figura 6.11) que este processo bioquímico inicialmente é desenvolvido em meio anóxico, para só após 29 dias de funcionamento passar para um regime aeróbio e, isto caracteriza reações bioquímicas com estequiometria diferentes (Eckenfelder, 1980).

Frente a essas constatações e a necessidade de predição do desempenho do *landfarming*, a equação da taxa (42), genérica, pode não ser a melhor ferramenta.

O estudo que se segue é uma proposta de utilizar a rede neural para a predição e ou auditoria do *landfarming*, que compreende prever ou controlar o desempenho dos setores de coleta de amostra como um reator bioquímico individual e também todos os setores como um só reator formado por 6 partes diferentes.

Desta forma, nesta primeira seção, redes neurais são aplicadas para a predição de cada um dos setores do *landfarming* separadamente. Um conjunto de pesos e *bias* é obtido e específico para cada setor. Na seção 7.2 seguinte, desenvolve-se uma rede neural tipo *back-propagation* mais generalista, na qual é possível a obtenção do comportamento de toda a área ativa do *landfarming* utilizando apenas um conjunto de pesos e *bias*.

7.1 – PREDIÇÃO POR SETOR DO *LANDFARMING* USANDO REDE NEURAL

A primeira etapa no desenvolvimento de uma rede neural é a definição de sua topologia, uma vez que o tipo de rede neural adotado neste estudo é a *backpropagation*.

Em seguida são estabelecidos os parâmetros de controle do processo, que no presente caso são os dados de análises químicas realizadas em cada amostra do solo coletada

por setor do *landfarming*, a saber: Solúveis em acetona, pH e umidade.

Acertando o valor ótimo de pH no início do processo, pouca variação neste valor é observada no transcorrer do ensaio (Capítulo 5). Assim, fica descartado o parâmetro pH como um fator a ser considerado na construção da rede neural.

O teor de umidade no solo do *landfarming* é uma condição operacional fixada, cujo valor é $> 10\%$ (Amaral, 1987). Sendo o solo do *landfarming* irrigado com água limpa, praticamente a cada dois dias, então este parâmetro também fica descartado da rede neural.

No caso da avaliação do desempenho do *landfarming*, dividido em setores, os dados utilizados para a rede neural são: o tempo de residência como um neurônio de entrada, e a concentração de resíduo neste tempo como um neurônio de saída da rede neural.

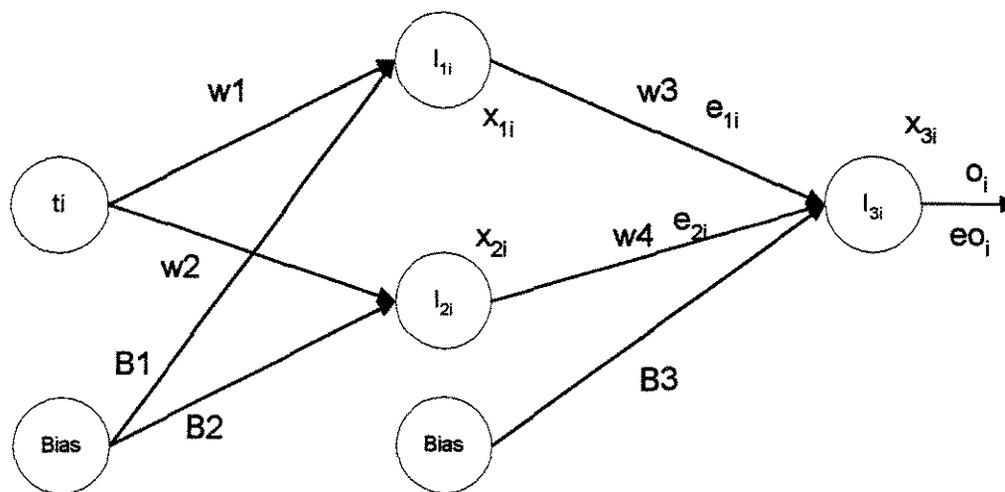


Figura 7.1 Topologia da rede neural *back-propagation* aplicada a cada setor de amostragem.

A topologia da rede neural tipo *back-propagation* proposta, é mostrada na Figura 7.1. As equações e o fluxograma de cálculo utilizado, para o treinamento da rede neural, são aqueles apresentados no Capítulo 4. Este procedimento permite determinar a variação da concentração de solúveis em acetona ao longo do tempo.

Como visto na Figura 7.1, foram considerados 2 *bias* (uma na camada de entrada e outro na camada oculta), a fim de acelerar a convergência. O método de minimização do erro global adotado é gradiente descendente também chamado de *back-propagation* padrão (NeuralWare, 1996, Castro et al., 1998), porém com uma pequena modificação pela introdução do fator β na correção dos pesos e *bias* (seção 1.2). As equações utilizadas no fluxo

de cálculo são aquelas apresentadas na seção 1.2 e dados de entrada e saída da rede são aqueles mostrados na Tabela 5.2.

Tabela 7.1 Fatores de controle da rede neural.

	Setor 1	Setor 2	Setor 5	Setor 6	Setor 7	Setor 8
Pesos						
w1	-0.693800	0.793455	0.205686	1.480751	-0.137530	0.365161
w2	3.313638	4.113617	6.065096	6.905628	4.139037	7.535455
w3	5.704489	2.022251	7.173676	-4.530317	5.399244	11.614235
w4	6.004489	2.222250	7.273676	-4.430317	5.499244	11.714235
Bias						
B1	-0.079045	-1.038459	-1.297593	1.396061	-0.099364	-2.476214
B2	-4.438012	-4.508933	-7.090057	-7.197732	-4.965528	-9.165910
B3	2.974989	-0.495244	-0.653074	-4.562939	2.724244	-0.204515
Coefficiente de aprendizagem						
α_1	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
α_2	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
α_3	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
α_4	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
α_5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
α_6	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
α_7	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
Fator beta						
β_1	0	0.0001	0	0.0000025	0	0
β_2	0	0.0001	0	0	0	0
β_3	0.00025	0.00025	0.00025	0.0000025	0.00025	0.00025
β_4	0.00025	0.00025	0.00025	0.0000025	0.00025	0.00025
β_5	0	0	0	0	0	0
β_6	0	0	0	0	0	0
β_7	0	0	0	0	0	0
Erro global	0.0009995	0.01359	0.0001999	0.0003899	0.000096	0.0000599
Interações	12118	10070	30908	13050	11501	48876

A rede neural, funcionalmente, é um processo de produção de dados, e por este motivo está sujeito a fatores de controle do funcionamento da rede. Fica entendido no presente trabalho: “fatores de controles” são condições que podem ser alteradas para levar o processo a uma produção de resultados com repetibilidade e qualidade desejada. Assim, os fatores de controle elencados e definidos durante a fase de treinamento da rede neural em uso nos 6 setores do *landfarming* estão relacionados na Tabela 7.1.

Os fatores α e β foram adotados para que a minimização do erro global fosse atingida com o menor número de interações.

Os pesos e *bias* são produtos do método gradiente descendente usado para a minimização do erro global. O valor do erro global ou o número de interações é uma escolha para que a rede forneça valores mais próximos dos reais.

Com estas definições acima, foi elaborado um programa em Fortran, o qual calcula o decaimento do teor de resíduo que é gerado pela rede neural (Tabela 7.2).

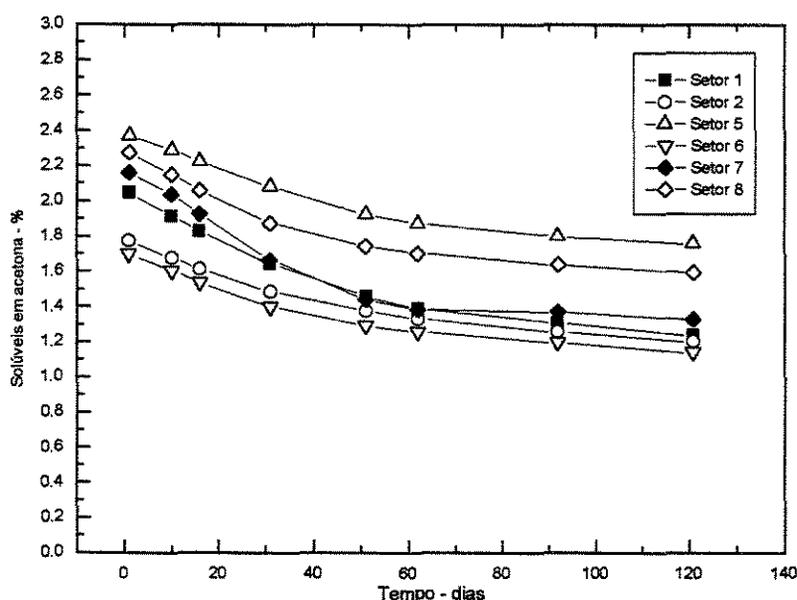


Figura 7.2 Decaimento no teor de resíduo gerado pela rede neural.

A Figura 7.2 mostra um mesmo padrão de decaimento no teor de resíduo e que existem semelhanças entre os setores 1 e 7, setores 2 e 6 e setores 5 e 8. Comparando esta semelhança de decaimento no teor de resíduo gerada pela rede neural, com a eficiência de destruição de resíduo, calculada com dados reais através da equação (43), que cada setor apresentou (Tabela 7.2), é perfeitamente aceitável concluir que a rede neural tipo *back-propagation* aqui adota apresenta repetibilidade e confiabilidade na geração de dados, o que é indicativo de uma ferramenta confiável e que pode ser utilizada na predição do desempenho do *landfarming*.

Tabela 7.2 Semelhança entre setores.

Semelhança de setores gerada pela rede neural	Semelhança de setores gerada pelo cálculo de eficiência	
Setores	Setores	Eficiência - %
1 e 7	1 e 7	41,55 e 42,89
2 e 6	2 e 6	34,31 e 34,68
5 e 8	5 e 8	33,62 e 32,45

7.2 – REDE NEURAL GENERALISTA PARA A PREDIÇÃO DO *LANDFARMING*

A maior dificuldade encontrada para realizar a predição do teor de resíduo, considerando os 6 setores com um conjunto, foi a construção da topologia da rede neural.

Inicialmente foi utilizada a topologia da rede conforme a Figura 7.1, acrescentando um neurônio de entrada que corresponde à concentração inicial de resíduo, pois em cada um dos setores a concentração inicial é diferente, e este é com certeza um parâmetro que afeta a concentração final de resíduo.

Várias tentativas foram testadas, alterando-se o número de neurônios na camada oculta, os parâmetros de taxa de aprendizagem e o fator β . Entretanto, os resultados foram insatisfatórios, visto que não foi possível obter a convergência desejada para o erro global fixado.

A segunda tentativa foi construir uma topologia (Figura 7.3) onde existem 2 camadas de neurônios na camada ocultas, a primeira com 1 neurônio e a segunda com 2 neurônios. Neste caso, 3 *bias* foram considerados para acelerar a convergência. Os resultados também foram insatisfatórios, visto que não foi possível obter a convergência desejada para o erro global fixado.

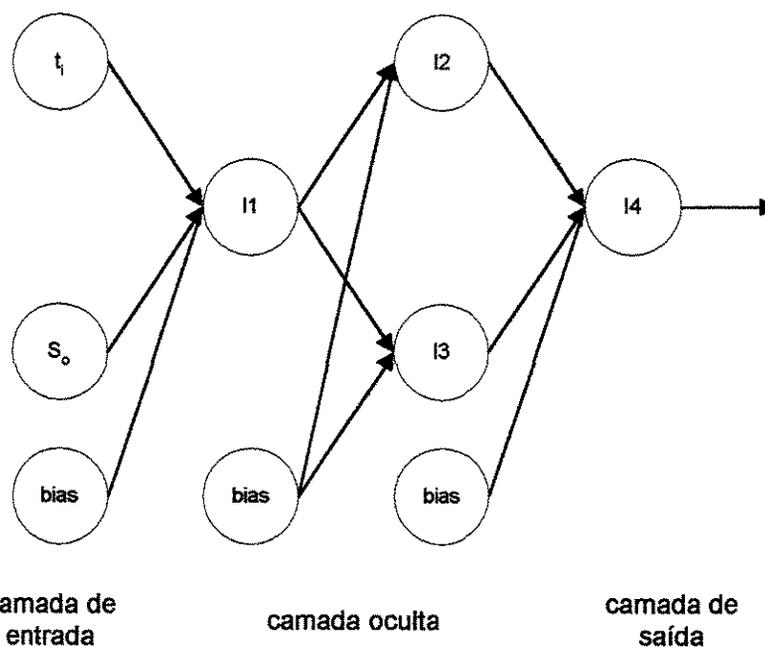


Figura 7.3 Segunda tentativa da topologia da rede neural *back-propagation*.

A terceira topologia da rede neural foi construída com base a fatores operacionais da reação bioquímica em desenvolvimento dentro do *landfarming*. Assim, para uma área

ativa do solo constante, um aumento na concentração inicial no teor de resíduo leva também um aumento na concentração final deste resíduo, para qualquer tempo t . Considerando a equação da taxa $S_f = S_i + m * (\exp(-k * t) - 1)$, o termo exponencial multiplicado pela constante m para um mesmo valor de tempo de reação, é uma constante C , logo $S_f = S_i - C$, o que demonstra que S_f varia de forma linear com a concentração inicial S_i . Deste modo, neste caso, os valores de S_i dentro da rede neural não devem ser modificados pela expressão matemática da sigmóide e, sim por uma equação linear do tipo $x_i = w * S_i$, sendo w o peso de ajuste. Com este critério, foi construída uma topologia da rede neural tipo *backpropagation* conforme mostra a Figura 7.4.

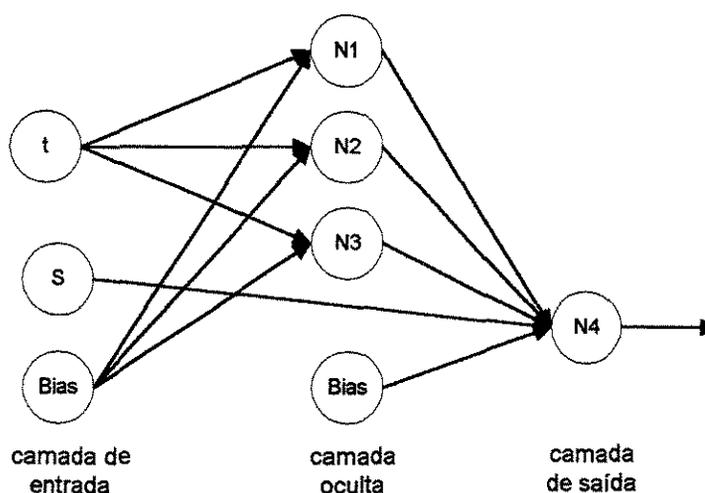


Figura 7.4 Topologia da rede neural tipo *back-propagation* adotada para a predição.

Observa-se que neste caso usou-se uma única camada oculta com 3 neurônios e que 2 *bias* foram considerados. Observa-se também que as informações do neurônio S_i da camada entrada são passadas diretamente ao neurônio de saída N_4 , sem serem processados na camada intermediária.

Todos os seis pontos de coleta de amostras são estudados ao mesmo tempo e como um único reator. Os resultados de análises químicas de amostras coletadas nos seis setores do *landfarming*, como mostra a Tabela 5.1, não são suficientes para o treinamento e validação da rede neural. Para contornar esta questão foi então realizada a interpolação destes dados usando rede neural (seção 5.2), o que gerou os dados da Tabela 5.5, bem como foi utilizada a equação da taxa (42) para encontrar o melhor valor da concentração de resíduo no tempo igual a zero (Tabela 6.2). Assim, este procedimento permitiu gerar a tabela de

dados para o treinamento e validação da rede neural (Tabela 7.3), que apresenta 66 pares de dados entrada/saída de treinamento. Um conjunto maior de dados de treinamento poderia ser usado, entretanto, o conjunto apresentado mostrou-se adequado para representar o comportamento do *landfarming*, como será mostrado mais adiante. Foram considerados também 60 pares de dados entrada/saída para a fase de validação (dados de teste).

Tabela 7.3 Dados de teor de resíduo em % de solúveis em acetona.

Utilizados no treinamento da rede neural						
Tempo	Setor 1	Setor 2	Setor 5	Setor 6	Setor 7	Setor 8
0	2,1200	1,8300	2,4300	1,7500	2,2800	2,3600
12	1,9229	1,6802	2,2953	1,6112	2,0494	2,1612
24	1,7518	1,5609	2,1619	1,4778	1,8112	1,9794
36	1,6067	1,4673	2,0396	1,3741	1,6026	1,8455
48	1,4922	1,3969	1,9483	1,3074	1,4709	1,7633
60	1,4061	1,3443	1,8862	1,2648	1,3972	1,7129
72	1,3439	1,3039	1,8444	1,2348	1,3597	1,6790
84	1,3001	1,2718	1,8151	1,2104	1,3418	1,6532
96	1,2703	1,2452	1,7931	1,188	1,3337	1,6316
108	1,2508	1,2223	1,775	1,1659	1,3300	1,6123
120	1,2387	1,2021	1,7592	1,1433	1,3283	1,5945
Utilizados na validação da rede neural						
Tempo	Setor 1	Setor 2	Setor 5	Setor 6	Setor 7	Setor 8
0	2,1200	1,8300	2,4300	1,7500	2,2800	2,2600
20	1,8064	1,5979	2,2070	1,5205	1,8937	2,0367
32	1,6517	1,4956	2,0773	1,4042	1,6634	1,8836
44	1,5270	1,4181	1,9751	1,3262	1,5071	1,7862
56	1,4319	1,3602	1,9042	1,2772	1,4168	1,7273
68	1,3623	1,3163	1,8566	1,2440	1,3694	1,6891
80	1,3129	1,2818	1,8239	1,2182	1,3464	1,6612
92	1,2789	1,2536	1,7999	1,1954	1,3357	1,6385
104	1,2563	1,2296	1,7807	1,1733	1,3309	1,6186
116	1,2420	1,2086	1,7643	1,1509	1,3287	1,6003

Observa-se que a matriz de dados de treinamento é praticamente quadrada (10x11), a fim, de combinar de maneira equilibrada os dados de concentração inicial de resíduo e o tempo, evitando assim algum tendenciamento na fase de treinamento.

Foi elaborado um programa em Fortran usando as equações mostradas na seção 1.2 junto com os dados da Tabela 7.3 para o treinamento e validação da rede neural.

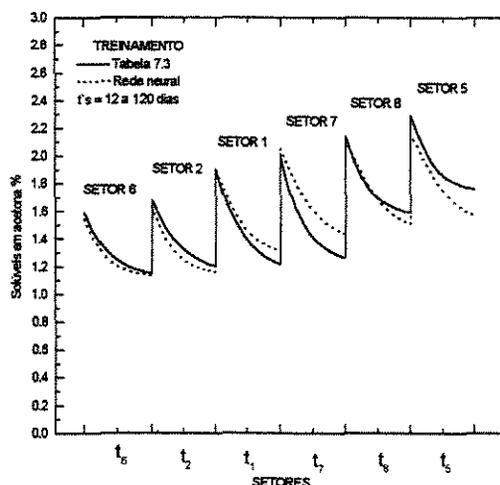


Figura 7.5 Resultado do treinamento da rede neural.

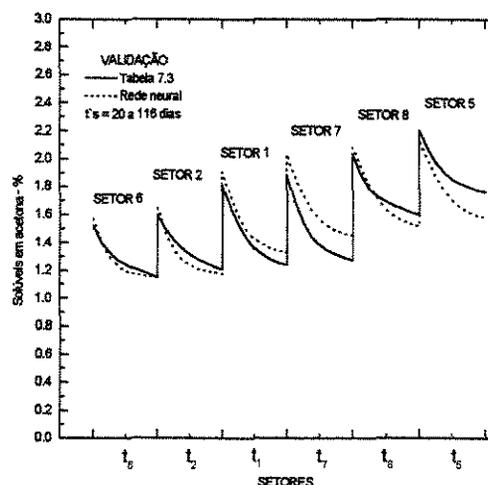


Figura 7.6 Resultado da validação da rede neural.

Os valores dos pesos, *bias*, coeficiente de aprendizagem e fator beta obtidos após o treinamento da rede neural são mostrados na Tabela 7.4.

Tabela 7.4 Fatores de controle da rede neural generalista.

Pesos	Valor		Coefficiente de aprendizagem	Valor		Fator beta	Valor	Número de interações	Erro global		
w1	4,5714224		α_1	0,021		β_1	0	29000	0,14537		
w2	4,5714219		α_2	0,021		β_2	0				
w3	4,5725621		α_3	0,021		β_3	0				
w4	-2,4263091		α_4	0,020		β_4	0				
w5	-2,486967		α_5	0,0205		β_5	0				
w6	-2,486967		α_6	0,0205		β_6	0				
w7	-2,486967		α_7	0,0205		β_7	0				
<i>Bias</i>											
w8	0,5590428		α_8	0,01998		β_8	-0,0001				
w9	0,5590427		α_9	0,01997		β_9	-0,0001				
w10	0,5583372		α_{10}	0,01996		β_{10}	-0,0001				
w11	-7,3147258		α_{11}	0,03400		β_{11}	-0,00011				

Os erros médios entre os valores da Tabela 7.3 com os dados obtidos da rede neural, para o treinamento e teste, foram 0,35 % e -0,26 % respectivamente. O tamanho dos erros é aceitável considerando o problema da homogeneidade do sistema onde ocorre a reação bioquímica.

Os resultados obtidos com os dados de treinamento e teste (Figuras 7.5 e 7.6) seguem um mesmo padrão de variabilidade em relação aos dados da Tabela 7.3. A variabilidade dos setores 1, 2, 6 e 8, pode ser considerada desprezível e eles apresentam um mesmo

padrão de decaimento no teor de resíduo. Os setores 5 e 7 apresentam uma variabilidade maior que os demais setores. Todas estas variabilidades estão dentro de valores aceitáveis.

Conforme apresentado no Capítulo 5, o reator *landfarming* recebeu 6 realimentações, segundo apresentado na Tabela 5.3 e Figura 5.2. Entretanto, até agora, a predição do comportamento do *landfarming* foi dirigida somente para a primeira batelada, em função dos poucos dados disponíveis para as demais bateladas.

Neste momento, os valores dos pesos e *bias* obtidos para a predição do comportamento da 1ª batelada serão usados para prever o comportamento das demais bateladas, ou seja, a rede neural gera valores de solúveis em acetona que serão comparados com os valores da Tabela 5.3, os quais representam a média do teor de resíduo desde o início de funcionamento do *landfarming* até o seu encerramento, conforme é mostrado na Figura 7.7.

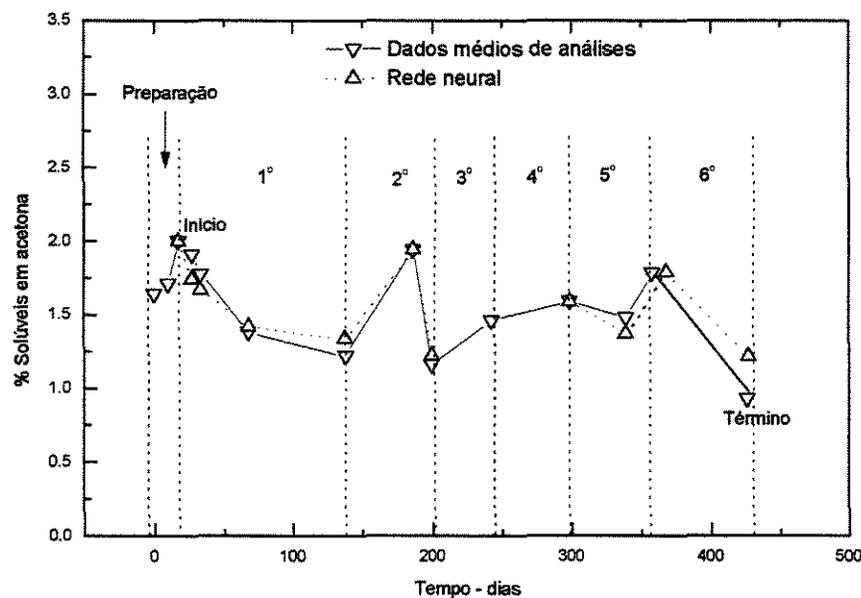


Figura 7.7 Gráfico de predição, com rede neural, do teor de resíduo no *landfarming*.

O *landfarming* operou com um total de seis bateladas e foram tratados 3000 t. de resíduo num período de 427 dias. A primeira batelada teve um período de operação mais prolongado visando o estudo do processo de tratamento do resíduo e levantamento de dados operacionais como: concentração de resíduo, pH ótimo, umidade, intervalo de aração e irrigação. As demais bateladas foram realizadas em períodos mais curtos e com um número menor de resultados de análises de resíduo, visto o conhecimento adquirido sobre o funcionamento do processo.

Sobre os dados da Tabela 5.3, foi aplicado a técnica do Controle Estatístico de Processo e resultou na seguinte conclusão: O ponto 368 dias com 2,35 % de solúveis em acetona leva a uma mudança brusca no processo. Como ele é um único ponto fora do padrão, é aconselhável descartá-lo.

Aplicando a rede neural tipo *back-propagation* com topologia conforme Figura 7.4 e um programa elaborado em Fortran foi possível construir a Figura 7.7 e obter as seguintes informações sobre o funcionamento do *landfarming*:

- a- A rede neural tipo *back-propagation* consegue prever com bastante precisão a evolução do teor de resíduo dentro do *landfarming*, mesmo com a pequena quantidade de dados.
- b- Todos os resultados fornecidos pela rede neural são coincidentes com os poucos resultados de análises químicas do teor de resíduo.
- c- Todas as bateladas tiveram um mesmo padrão de decaimento no teor de resíduo. Não ocorreram desvios de padrões operacionais no *landfarming*, pois é o que mostra a rede neural com o gráfico da Figura 7.7.
- d- A operação do *landfarming* seguiu um mesmo padrão de realimentação, a menos da 2ª batelada o que é normal quando se iniciam os trabalhos com um novo processo de tratamento de resíduo, porém a rede neural gerou um dado que coincide com o resultado de análise química, máximo, verificado nessa batelada.
- e- As concentrações de resíduo, em tempo zero, estimadas pela equação da taxa proposta são de boa qualidade, visto que para gerar o gráfico da Figura 7.7 são indispensáveis os usos destas concentrações.

O estudo até agora desenvolvido foi visando avaliar a performance do *landfarming*, com o uso das redes neurais. Está demonstrado que a rede neural tipo *back-propagation* é de grande utilidade para conhecer o decaimento do teor de resíduo com um processo biológico, usando bactérias naturais do solo, segundo o que foi exposto. Entretanto, a rede neural sozinha não consegue mostrar as condições de tempo zero dentro do processo biológico e, é então quando o modelo da taxa de destruição de resíduo proposto torna-se de grande utilidade para prever a concentração inicial em tempo zero, mais provável.

O método de minimização do erro global adotado foi o “Gradiente Descendente” e com uma modificação pela introdução do fator *beta*, o qual veio tornar a rede neural mais rápida e com menor número de interações e até possibilitou a convergência desejada.

A solidez deste estudo foi conseguida: pelo trabalho de instalação, operação e controle, pela empresa Hercules do Brasil, de um piloto de *landfarming*, pela aplicação da rede neural tipo *back-propagation* (seção 2.2), tendo em vista a sua história na Engenharia Química, bem como na certeza de que os dados utilizados neste estudo são confiáveis conforme foi demonstrado pelo uso a técnica do Controle Estatístico de Processo.

A rede neural aqui desenvolvida pode predizer com bastante segurança o desempenho de um *landfarming*.

CAPÍTULO 8 – CONCLUSÕES

8.1 – CONCLUSÕES

A tecnologia *landfarming* demonstrou ser mais uma alternativa, além das outras tecnologias existentes para dar um destino final de resíduo, passivo ambiental, biodegradável como o caso em estudo, existente nas indústrias, a baixo custo operacional.

É importante ressaltar que o resíduo a ser tratado por *landfarming* obrigatoriamente, não deve apresentar toxicidade às bactérias do solo, bem como este resíduo só pode ser biodegradável. Misturas de resíduos biodegradáveis com metais pesados (níquel, cromo, cádmio, chumbo, manganês, cobalto, estanho, cobre e prata), os quais normalmente são tóxicos para bactérias, não se aplicam ao *landfarming*.

A técnica de rede neural artificial demonstrou ser eficiente para ajustar uma curva sobre dados reais obtidos por análises químicas e também como uma ferramenta de auditoria e predição do desempenho de um *landfarming*, conforme está demonstrado no presente trabalho. Treinando a rede neural com dados ajustados sobre um conjunto de dados reais obtidos em ensaio, a rede neural adquire automaticamente um padrão do comportamento do decaimento do teor de resíduo dentro do meio reagente e, é reproduzido com o mesmo padrão para outros conjuntos de dados diferentes daqueles utilizados no treinamento.

Era esperado que com aração do solo todos os dias, o meio reagente fosse aeróbio. Durante os primeiros 29 dias, o meio reagente foi *anoxio* (ausência intermitente de oxigênio) e a partir deste tempo inicia a aerobiose. Este fato mostra a dificuldade de se ter uma equação da taxa para explicar o decaimento do teor de resíduo, razão porque os autores preferem utilizar a chamada “taxa de aplicação”, que é a quantidade de resíduo destruída por metro quadrado e por tempo. A equação da taxa proposta neste trabalho é bem eficiente para gerar dados, somente no período em que o meio reagente adquire a aerobiose e, durante o período de anaerobiose a equação da taxa proposta gera dados toleráveis.

Nestas condições de meio reagente inicialmente anoxio e no final aeróbio, a rede neural é bem eficiente para gerar dados, visto que esta técnica não necessita saber o tipo de fenômeno ocorrendo na geração dos dados.

A rede neural *back-propagation* e o método do gradiente descendente modificado adotados demonstraram ser eficientes na predição do desempenho do *landfarming*.

Foi constatado também que o meio reagente no solo onde ocorre a destruição do resíduo não é totalmente homogêneo, visto que o modelo proposto para a equação da taxa de destruição do resíduo permite visualizar um fator de mistura, o qual foi diferente para os 6 setores de coleta de amostra estudados dentro do *landfarming*. Este é mais um motivo para a adoção de redes neurais em *landfarming*.

A equação da taxa proposta não é totalmente descartável pelo fato de que ela pode estimar uma condição em tempo zero, com relativa precisão, mesmo o meio sendo anoxio, quando não se tem um dado de análise do teor de resíduo no tempo zero. Conseguir uma amostra de solo confiável no tempo zero para determinar o teor de resíduo é quase impraticável devido a má qualidade de mistura inicial argila-resíduo, conseqüentemente só é viável determinar este teor de resíduo teoricamente com a equação da taxa. Isto leva a ter sempre uma equação da taxa com a finalidade de estimar o teor de resíduo em tempo zero, o que a rede neural não é suficiente e nem se aplica para condição de tempo igual a zero.

Foi constatado que o decaimento do teor de resíduo dentro do *landfarming* se assemelha a uma exponencial de primeira ordem com um fator de correção, devido o efeito mistura, o que é perfeitamente coincidente com as reações bioquímicas de destruição de carga orgânica poluente.

A aplicação de rede neural no *landfarming* gerou dados os quais possibilitaram a formulação da equação da taxa. A associação da equação da taxa com uma estequiometria da reação bioquímica permitiu estabelecer um critério chamado Potencial de Biorremoção, cuja finalidade é caracterizar até que concentração inicial de resíduo pode ser aplicada e destruída em *landfarming* frente a sua Capacidade de Biorremoção.

A implantação de um *landfarming* implica em construir uma área ativa o que leva a um volume ativo constante que é argila-resíduo. A capacidade de fornecimento de oxigênio para a reação é diretamente proporcional ao volume de espaço vazio, o qual é ocupado com ar logo após a cada aração. Assim, a Capacidade de Biorremoção de um *landfarming* fica definida pelas suas dimensões.

8.2 – SUGESTÕES PARA FUTURAS PESQUISAS

As sugestões abaixo apresentadas são dirigidas para o desenvolvimento de estudos com *landfarming* sob os aspectos científico, tecnológico e social.

- A - Desenvolver uma metodologia para avaliação da perda de água no solo do *landfarming*. Existe perda de água no solo do *landfarming* devido a evaporação causada pela radiação solar e, não existe uma metodologia para estimar a evaporação de água em solo isento de vegetais. Em solo com vegetais e em superfície de água em contacto com o ar atmosférico; existem modelos com boa precisão para estimar a perda de água por evaporação. A presença de água no leito do *landfarming* é indispensável para o bom desempenho do processo de tratamento do resíduo.
- B - Desenvolver um modelo que explique e determine o coeficiente de partição do carbono orgânico existente no resíduo, entre o carbono orgânico transformado em gás carbônico e o carbono orgânico transformado em substâncias húmicas inertes.
- C - Desenvolver um estudo para estabelecer a seqüência de reações bioquímicas e químicas elementares que explique a destruição do resíduo, com a finalidade de evidenciar o potencial de toxicidade ao meio ambiente devido aos produtos destas reações.
- D - Desenvolver uma técnica para avaliar o Potencial de Biorremocão de resíduo, o que é de grande utilidade para caracterizar o quanto este resíduo pode ser tratado pelo processo *landfarming*.
- E - Existem estudos sobre infiltração de água e produtos químicos orgânicos no solo natural. Desenvolver um estudo similar para solos compactados.
- F - Desenvolver métodos de análises químicas ou físicas para determinação de oxigênio, gás carbônico e umidade, in loco no solo, evitando assim a coleta de amostras.
- G - Desenvolver um procedimento mais eficiente do que aração para a introdução de oxigênio no solo do *landfarming*. Existem técnicas de injeção de ar, porém existe o problema do *stripping* que esta injeção pode vir causar.
- H - Uma grande maioria dos Municípios brasileiros adota a técnica de Aterro Sanitário, que é um tratamento no solo, para o destino final do lixo urbano. Da mesma maneira, esses Municípios deveriam adotar também a tecnologia *landfarming* para estimular as pequenas empresas.

BIBLIOGRAFIA

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, NBR 10004. *Resíduos Sólidos, Classificação*, Rio de Janeiro, Setembro de 1987, 63 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, NBR 13894. *Tratamento no solo (landfarming)* Rio de Janeiro, Junho de 1997, 10 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, NBR 13895. *Construção de poços de monitoramento e amostragem*, Rio de Janeiro, Junho de 1997, 21 p.

AL-AWADHI, N., AL-DAHER, R., EL NAWAWY, A. e BALBA, M. T. *Biodegradation of Oil Contaminated Soil in Kuwait. I. Landfarming to Remediate Oil Contaminated Soil*. Journal of Soil Contamination, vol. 5, nº 3, p. 243-260, 1996.

ALVES, J.O. ; VALENTE, M. C. M. ; SIMÕES, M. A. P. e SANTOS, M. G. *Landfarming in the Treatment by CETREL of Organic Waste from a Petrochemical Complex Design, Operation and Result*. Water science Technology, vol. 19, nº 8, p. 63-74, 1987.

AMARAL, S. P. e DOMINGUES, G. H. *Oil waste Application in Ceramic Materials Manufacturing*. Water science Technology, vol. 24, nº 12, p. 165-176, 1991.

AMARAL, S. P. *Landfarming of Oily Waste Design and Operation*. Water Science Technology, vol. 19, nº 8, p. 75-86, 1987.

BADILHO, EULALIO JUAREZ e RODRIGUEZ, AFONSO RICO. *Mecánica de Suelos - Tomo I Fundamentos de la Mecánica de Suelos*. 2ª Edição, Impresso en México, 1969, Cap. III p. 25 a 36 e Cap. IV p. 41.

BOLLI, R. e KAYSER, R. *Experiences With Land Treatment of Wastewater in Federal Republic of Germany*.- Water Science and Technology, vol. 19, nº 8, p. 51 - 62, 1987.

BUFO, M. J. *Programa em Pascal para aplicação de CEP*. 1992.

BULSARI, B. A. (Editor) *Neural Network for Chemical Engineering*. Elsevier Science B. V., 1995, Cap 20, p. 515-523.

CASARINI, D. C. P., MACEDO, R. M., CUNHA, R. C. A., e MAUGER, J. C. O. *The Development of Assessment Techniques to Evaluate the Biodegradation of Oily Sludge in a Landfarming System*. Water Science and Technology, vol. 20, nº 10, p. 231-236, 1988.

CASTRO, LEONARDO NUNES e VON ZUBEN, FERNANDO JOSÉ. *Optimized Training Techniques for Feedforward Neural Networks*. Technical Report, FEEC, UNICAMP, July 1998.

CORRÊA, M. PIO. *Dicionário das Plantas Úteis do Brasil e das Exóticas Cultivadas* - Ministério da Agricultura, Instituto Brasileiro de Desenvolvimento Florestal - Rio de Janeiro - GB, vol. V, 1978, p. 491.

DAJOZ, ROGER. *Ecologia Geral* - 2ª edição, Editora USP, 1973. Cap. 2: Os Fatores Climáticos, p. 77 - 79.

DEVI, J. RAMA; BHAT, S. G. e BHATTACHARYA, P. K. *Microbiological Transformation of Terpenes...* Indian Journal of Biochemistry & Biophysics. vol. 15, august 1978 p. 323-327.

DHULDHOYA, NIMISH ; LEMEN, JOHN ; MARTIN, BOBBY e MYERS, JIM. *Cost-Effective Treatment of Organic Sludges in a High Rate Bioreactor*. Environmental Progress, vol. 15, nº 2, p. 135-140, Summer 1996.

DORAN, PAULINE M. *Bioprocess Engineering Principles*. London: The Bath Press, 2º printing, 1997, Cap. 1 a 4, p. 3-85.

ECKENFELDER Jr, W. Wesley. *Principles of Water Quality Managemen*. USA: Editora CBI Publishing Company Inc., 1980, 717 p.

EPA. *Process Design Manual Land Treatment*. Ohio, USA: Coe EM1110-1-501, EPA 625/1-81-031, oct. 1981. Cap. 3: Field Investigation, p. 3-36 a 3-39.

FAIR, GORDON MASKEW; GEYER, JOHN CHARLES e OKUN, DANIEL ALEXANDER. *Elements of Water Supply and Wastewater Disposal*. USA: Editora John Wiley & Sons, Inc., 1971. Cap. 11: Unit Operation and Treatment Kinetics, p.328.

FORD, KENNETH M. and HAYES, PATRICK J. *On Computational Rethinking Goals of Artificial Intelligence* Machine Intelligence, Scientific American Presents, winter, 1998.

FRANDSEN, CARL F. *Landfarming disposes of organics wastes.*- Pollution Engineering, vol. 12, nº 2, p. 55-57, 1980.

GENOUW, G. ; DE NAEYER, F.; VAN MEENEN, P.; VAN DE WERF, H.; DE HIJS, W. and WESTRAETE, W. *Degradation of oil sludge by landfarming a case-study at the Ghent harbour.*- Biodegradation, vol 5, p. 37-46, 1994.

GIBBON, GARETH H. ; MILLIS, NANCY F. ; PIRT, S. JOHN. *Degradation of alpha-pinene by bactéria*. Ferment. Technol. Today, Proc. Int. Ferment. Symp. 4th. 1972 p. 609 - 612.

GLOYNA, ERNEST F. *Estanque de Estabilizacion de Aguas Residuales*. OMS: Genebra, 1973, 192 p.

GRAU, P, DOHÁNYOS, M. and CHUDOBA, J. *Kinetics of Multicomponent Substrate Removal by Activated Sludge*. Water Research, vol 9, p. 637-642, 1975.

HEMINGWAY, R. W.; GREAVES, H. *Biodegradation of Resin Acid Sodium Salts* - Tappi vol. 56. n° 12, p. 189-192, 1973.

HACQUEBARD, HEERO. *Pensamento Estatístico*. Rhodia S.A. 1991

HERCULES DO BRASIL LTDA. *Boletim de análise*. 1993.

HERCULES DO BRASIL LTDA. *Boletim de análise*. 1994.

HUDDLESTON, R. L. *Solid-waste disposal Landfarming*. Chemical Engineering, n° 26, p. 119-124, febr.1979.

KARIM, M. N. and RIVERA, S. L. *Comparison of Feed-Forward and Recurrent Neural Networks for Bioprocess State Estimation*. European Symposium on Computer Aided Process Engineering -1: ESCAPE-1, 24-28 May 1992, Elsinore, Denmark; editor, R. Gani.

LEVENSPIEL, OCTAVE. *Chemical Reaction Engineering*. USA: Edição Wiley International, 1962, 501 p.

LONA, LILIANE MARIA FERRARESCO. *Desenvolvimento de Software Usando Modelos Determinísticos e Redes Neurais Para o Processo de Craqueamento Catalítico*. Tese de Doutorado, UNICAMP, Faculdade de Engenharia Química, 1996.

MADYASTHA K. M. *Microbial Transformations of Acyclic Monoterpenes*. Proc. Indian Acad. Sci. Chemical Science, vol. 93 n° 4, p. 677- 686, may 1984.

MARGALEF, RAMÓN. *Ecologia*. Barcelona: Editora Omega S A, 1974, 951 p.

McKINNEY, ROSS E. *Microbiology for Sanitary Engineers*. USA: McGraw-Hill 1962, Cap. 3, p. 27-34. Cap. 13, p 136-142

MARIJKE, M. A. e van VLERKEN, FERDIMANDY. *Changes for Biological Techniques in Sediment Remediation*. Water Science Techenology, vol. 37, n° 6-7, p. 345-353, 1998.

MOURA, J. C. ; D'AVILA, S. G. e ROCHA NETO, T. *Processo de Gaseificação e Combustão Combinadas (GCC) para Disposição Final de Resíduos Industriais*. Termoquip Energia Alternativa Ltda, 1990.

NeuralWare. *A technology Handbook for Professional II Plus and NeuralWorks Explorer*. USA: NeuralWare, Inc.,1996. Cap. Neural Computation p. NC-1 a NC-25 e NC-63 a 85

ODUM, EUGENE P. *Fundamentals of Ecology*. USA: Editora W. B. Saunders Company 3ª Edição, 1971. 574 p.

OLIVEIRA, P. R. C. e FILHO, P. R. *Landfarming - A Solution for the Treatment and Final Disposal of Biological Sludge in CETREL Waste Treatment Plant, Brazil*. Water Science Techenology, vol. 19, n° 8, p. 27-32, 1987.

PERRY, JOHN H. Ph.D., Editor. *Chemical Engineers' Handbook*. McGraw-Hill, 3ª edição, 1950, p. 176.

RAMADE, FRANÇOIS. *Éléments d'Écologie Apliquée*. McGraw-Hill, Paris 2ª edição, Cap. IV, p 189, 1978.

RANGEL, CARLA M. P. ; FRANTZ, J. H. and BASTIANI, M. *Landfarming for Treatment and Disposal of Oily Waste Originating in the South Petrochemical Complex*. Water Science and Techenology, vol. 20, n° 10, p. 221-230, 1988.

RITTER, WILLIAM F. e SCARBOROUGH, ROBERT W. *A Review of Biodegradation of Contaminated Soils and Groundwater*. Journal Environmental Science Health, A30(2), p. 333 -357, 1995.

SAVKOVIÉ-STEVANONIÉ, J. *Nueral networks models for processes analyis*. Proc. 5th Sem. Ands Symp. Inform. & Exp. Sys. In the Proc. Ind. Belgrado Yugoslavia, 1991.

WIMBERLEY, W. F. *To disposal of waste wisely ...* Hydrocarbon Processing, p. 45 - 49, agt 1989.

YOU, YONG and NIKOLAU, MICHAEL. *Dynamic Process Modeling with Recurrent Neural Networks*. – AIChF Journal, vol. 39, n° 10, 1993.

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL
SEÇÃO CIRCULANTE