



**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MORELOS  
INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN CIENCIAS BÁSICAS Y APLICADAS  
CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS**

**ELECTRODEPOSICIÓN DE CADMIO Y COBRE SOBRE  
ELECTRODO MODIFICADO CON POLIANILINA:  
ANÁLISIS EXPERIMENTAL Y MODELADO  
MATEMÁTICO**

**TESIS PROFESIONAL  
PARA OBTENER EL GRADO DE  
DOCTOR EN INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS**

**PRESENTA  
MTRA. DAYSI ELUSAÍ MILLÁN OCAMPO**

**DIRECTORES  
DRA. SUSANA SILVA MARTÍNEZ  
DR. JOSÉ ALFREDO HERNÁNDEZ PÉREZ**

**SINODALES  
DR. JOSÉ GONZALO GONZÁLEZ RODRÍGUEZ  
DRA. ARIANNA PARRALES BAHENA  
DR. ALBERTO ARMANDO ÁLVAREZ GALLEGOS  
DR. CARLOS ANTONIO PINEDA ARELLANO  
DR. RICARDO FABRICIO ESCOBAR JIMÉNEZ**

**CUERNAVACA MOR.**

**DICIEMBRE 2021.**



Cuernavaca, Morelos, 29 de octubre de 2021.

**DR. JUAN CARLOS GARCÍA CASTREJÓN**  
**COORDINADOR DEL POSGRADO EN**  
**INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS**  
**P R E S E N T E**

Atendiendo a la solicitud para emitir DICTAMEN sobre la revisión de la TESIS titulada: "ELECTRODEPOSICIÓN DE CADMIO Y COBRE SOBRE ELECTRODO MODIFICADO CON POLIANILINA: ANÁLISIS EXPERIMENTAL Y MODELADO MATEMÁTICO", que presenta la alumna **DAYSI ELUSÁI MILLÁN OCAMPO**, para obtener el título de **DOCTORADO EN INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS**.

Nos permitimos informarle que nuestro voto es **APROBATORIO**.

Atentamente  
*Por una humanidad culta*

**DR. JOSÉ GONZALO GONZÁLEZ RODRÍGUEZ**

**DR. ALBERTO ARMANDO ÁLVAREZ GALLEGOS**

**DRA. ARIANNA PARRALES BAHENA**

**DR. CARLOS ANTONIO PINEDA ARELLANO**

**DR. RICARDO FABRICIO ESCOBAR JIMÉNEZ**

**DR. JOSÉ ALFREDO HERNÁNDEZ PÉREZ**

**DRA. SUSANA SILVA MARTÍNEZ**

Se adiciona efirma UAEM





Se expide el presente documento firmado electrónicamente de conformidad con el ACUERDO GENERAL PARA LA CONTINUIDAD DEL FUNCIONAMIENTO DE LA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MORELOS DURANTE LA EMERGENCIA SANITARIA PROVOCADA POR EL VIRUS SARS-COV2 (COVID-19) emitido el 27 de abril del 2020.

El presente documento cuenta con la firma electrónica UAEM del funcionario universitario competente, amparada por un certificado vigente a la fecha de su elaboración y es válido de conformidad con los LINEAMIENTOS EN MATERIA DE FIRMA ELECTRÓNICA PARA LA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE ESTADO DE MORELOS emitidos el 13 de noviembre del 2019 mediante circular No. 32.

**Sello electrónico**

**RICARDO FABRICIO ESCOBAR JIMENEZ | Fecha:2021-10-29 10:36:32 | Firmante**  
 J7VgbKpKeRTwK+EJQ27vsr1JYNPFCeI6eOXp9lY9q45uOJVo8PLw2iAPpAB41SaLRiYZzEOxyxpyoLJWVribS5NZjOaYQ3+ZJhL1SRKUS635i03DZ5Mis8neVr2ydm/QDGETGQa82Qitbod5YZU4MJK2ZRlkeWQHcZcpU7A0JLjuuKlry3CmJb6JvWUuy2SIHJUUIP6epmA22drMWhZZavs4DicK7747JmqGtb5wcv6A17R0HVIUKn1772/CzUaLxqCADBO RfW0BzxaUf+B8LYllwKdGbvliqgS2f3ymaDrhHwVbuhOUIURHpr9mK6FUcQBS3T/eygIQ==

**ALBERTO ARMANDO ALVAREZ GALLEGOS | Fecha:2021-10-29 10:50:31 | Firmante**  
 FzbxCXBedM9D46eSfna0pN4fHCqoA1Unm11R6yTj2WVgJsBw8EMEuupBpi+uWcfw4Spr74bqY0PimpEOL1IMEeQ3xf8U0C34HSMShQBvqaqYLU1f1o+btAlSS7ITqh4cIcFghQDLbLFHqZIZMG4pQV87NF7s8y7K9JnQISDF45k7dJgHb7mCm+9M5H9XGUvKPGZL4okvAOBL39glgcfhXqQtrWsrnxvT+35iQ5W+2i7moEk++sQz7JhRzHZ3XP+wm5Tzy/gV6hMRgm+zxYllwZp0Ubo7Tiv2qMYu6FvntXzdXdpqqaBBC0ki13hUv9US9CyaXy8b5drHa4Aatng==

**SUSANA SILVA MARTINEZ | Fecha:2021-10-29 10:59:05 | Firmante**  
 mOmRmwOKTPTBIO82T2X3w6mV1C7liyoHsQ9eLJxz7nWcrqVsyxU4PhQ1ZxUEZDUKJEtUbrBK3xwZKT4hLZzJU5leg4Kr6bm22EXaoPSImU11Vm7wHDXtjLofDBeQHHoU+siGRMhmgEkQzCPW2oeD4qKxXQSDekN2uN7gKU61YHB/ikgwELeVZIR55dT4flk6BMoLrCUYDvB8ShherV8PY7y8Dc631k.JkC8TV0HBORv7Uk6VajArwD7JFVMMwsD6OVqacX84df8RbEqR86DpfdZhn5LycMTSIDUATQjnBSdw60+9CeOipoxi8Q87/jhqCYEOE1wMzvkBjnRjG==

**JOSE GONZALO GONZALEZ RODRIGUEZ | Fecha:2021-10-29 11:46:26 | Firmante**  
 wNiZTDwEvUfB6Aokj+akzq80UCr4Vc4SzYOGUfCeYW+1dlnDM+wwZYAZz4fIkFtC20FctPQKIXgSr919bLcefjGsF2XitieJbqJpeYAPI4No+55j+dnqv6qc/5r20BhNXOmUP9h7RzC/G6JwI02uzJf7XDJU3h+IKgoK65hbGkAxOBBIzS0kD40+8pisE4oUyn+bgxqGhzOoaNunoSZHUWqn3MnD4RJSeroUZkHFCsI9bUPhyZnmU5o0IwCWeiwVWYvssxm3HWFkMDISb05ivfNaKoGZS4MZUR3NIBZX/3R4NZNqwoMLm4K0/Up2uJ9hUxbjQ==

**JOSE ALFREDO HERNANDEZ PEREZ | Fecha:2021-10-29 14:46:46 | Firmante**  
 DsZHFmDUF4Wbiv92oN3zQLzcngrSSQDjNg50Ai7M869qPH399kOAZqKl8smLputCq3YINiWU59xxSIEarMaORNOqsObtXxCJfI8Fie9Tq1eDRJ6mEwJc3ln+gU7evBj0Ng7sAVu4rX+stoEuXe+GvUh1Rne3kx6uhcPILPP8yoJGip3NerD16nL2JIXCqHgKM7NmyyY8i6Y2xVJCN9CyO4ExZuoNDFombCQHQDKq1UJ/oiPLatHXLes9dpHvJm170d491alkoLXNyzCsGr8p7yAXyVhyebCA6eMv3N7l+7iD3LGD8PNI4FbOR2B6CIGdxuytc6ww==

**ARIANNA PARRALES BAHENA | Fecha:2021-11-18 08:09:17 | Firmante**  
 Hbh98JwBCBMSW0PCJDVIGHQr9hk/5w5muvkd7i0Fr/sDJ3FfVQkXoEpcExD+w0ezZfhpfcQn3Ez26+Ms10nE5pKR0xRiZUaHxw9JbMTvVoLbDS9t+FGmHvA9tvtv5jG5YIMK2oKmm+vWfNl9kXPvgVnzQDVfjz23AUdG/Ny16i6RbPA52PrgyppEL8cJHl17YrD6Obf3/vi0G7naFB0uqyckQ+Q4EqvqNWxwi6MH+IRLlVWSERCgl6g0uMTD5RAoVm0RuxsGDq7eaoO+IzBw/daqe6SjBdBfkE2Gb4L9kVgCnhrGdmVJELK8u13wleEWNsZfAcD8Q0wLpLzq==

**CARLOS ANTONIO PINEDA ARELLANO | Fecha:2021-11-22 19:36:41 | Firmante**  
 poS6ask7Y0ghFxFRRCh30oR1yWmyOjMCAYR5lqXrTfBza3ttnM7Z343VBzNn6Unik/SjUGFDHEE3IZGpruwsYm/LUTY6q7eTnvi8CfKaRWRFFHMMzWn4/0yD7H2e40WPuShzcA2yjlUZovJDQbID200hJjsUY5OReFq2NfId8BpVFpnjAVK/xXMi4wjs7Lbn1Pj9aMi+TcgGYpjiV+Rg3gKW/b2b3ISwS42TmnvVO6X24VOiVT5HxybiunxqQeQ1K1mFE6U9cRkQLEVUkIUKJxnSdlh4wt6hqM0OxRWaWi6/00di9fmlU8yOoaOVPqTaDN0S+THYwX34dvh4Q==

Puede verificar la autenticidad del documento en la siguiente dirección electrónica o escaneando el código QR ingresando la siguiente clave:



IEMT0J4Nn

<https://efirma.uaem.mx/noRepudio/Zwx3PqyKD1njXvuhzCNkpDEXvzPAMB>



Una universidad de excelencia

RECTORÍA  
2017-2023

---

# RESUMEN

En el presente trabajo de investigación se comparó el rendimiento de un electrodo modificado con película conductora de polianilina (PANi) en una celda de flujo para la recuperación de cobre con un cátodo de placa de cobre 83 en modo potencioestático y galvanostático. El PANi se sintetizó sobre el Ti-Pt mediante electropolimerización potencioestática. Los resultados mostraron que el electrodo modificado (Pt-Ti-PANi) fue más eficiente para la reducción de cobre, disminuyendo casi el 50% del tiempo de electrólisis. La optimización de la eliminación electroquímica de cobre mediante la aplicación de pasos de corriente controlados aumentó la eficiencia de la corriente al 57 - 78%, minimizando así el consumo de energía y el tiempo de proceso; estos parámetros son considerados muy importantes en la remediación de aguas residuales. El coeficiente volumétrico de transporte de masa ( $k_m A_s$ ) se estimó mediante modelos matemáticos basados en redes neuronales artificiales (RNAs). Se probaron seis configuraciones diferentes de RNAs para encontrar la arquitectura óptima. Las variables de proceso utilizadas como entradas a los modelos RNAs fueron concentración inicial, potencial, corriente, tiempo de electrólisis y concentración final. De acuerdo con el análisis estadístico, los datos de predicción del modelo RNA representaron adecuadamente los datos experimentales. La mejor arquitectura RNA (modelo C) fue 5:3:1 con un coeficiente de correlación ajustado ( $R_a^2$ ) y un error cuadrático medio (MSE) de 0.965 y  $1.083 \times 10^{-10}$ , respectivamente. Los resultados mostraron que el modelo RNA propuesto predice  $k_m A_s$  con éxito.



---

# ABSTRACT

In the present research work, the performance of a polyaniline conductive film (PANi) modified electrode in a flow cell for copper recovery was compared with a copper plate cathode in potentiostatic and galvanostatic mode. The PANi was synthesized on the Pt-Ti through potentiostatical electropolymerization. The results shows that the modified electrode (Pt-Ti-PANi) was more efficient for copper reduction, decreasing almost 50% of the electrolysis time. Optimizing copper electrochemical removal by applying controlled current steps increased current efficiency to 57 - 78%, thus minimizing energy consumption and process time; these parameters have been considered very important in the remediation of wastewater. The volumetric mass transport coefficient ( $k_m A_s$ ) was estimated using mathematical models based on artificial neural networks (ANNs). Six different RNA configurations were tested to find the optimal architecture. The process variables used as inputs to the ANNs models were initial concentration, potential, current, electrolysis time, and final concentration. According with statistical analysis the ANN model prediction data from the RNA model adequately represented the experimental data. The best ANN architecture (C model) was 5:3:1 with a correlation adjusted coefficient ( $R_a^2$ ) and a mean square error (MSE) of 0.965 and  $1.083 \times 10^{-10}$ , respectively. The results showed that the proposed ANN model predicts  $k_m A_s$  successfully.

---

# AGRADECIMIENTOS

A través de estas líneas quiero expresar mi más sincero agradecimiento a todos aquellos que depositaron su confianza en mí, y que me brindaron su apoyo incondicional para hacer realidad este sueño.

- ❖ Al Centro de Investigación en Ingeniería y Ciencias Aplicadas por abrirme sus puertas para realizar mis estudios de Doctorado.
  
- ❖ A mis asesores la Dra. Susana Silva Martínez y Dr. José Alfredo Hernández Pérez por brindarme su apoyo; compartir conmigo sus conocimientos, experiencia profesional y por motivarme a salir adelante.
  
- ❖ A todos mis profesores y sinodales Dra. Arianna Parrales, Dr. Alberto Álvarez, Dr. Gonzalo González, Dr. Carlos Pineda y Dr. Ricardo Escobar que brindaron su conocimiento contribuyendo en mi formación académica.
  
- ❖ También quiero brindarle mi agradecimiento al Dr. Jesús Porcayo Calderón por su apoyo incondicional, y por todo su valioso tiempo que me brindó.
  
- ❖ Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por el apoyo económico para la realización de este trabajo.

---

# DEDICATORIAS

*A DIOS.*

*Por darme el tesoro máspreciado, la vida, por brindarme la fortaleza y sabiduría necesaria para concluir mis estudios.*

*A MI FAMILIA.*

*Por su invaluable apoyo, por su ternura y gran amor que me brindan en todo momento.*

*A MI ESPOSO.*

*Por ser parte de mi vida, por tus palabras de aliento, por confiar en mí y sobre todo por tu amor incondicional.*

---

# ÍNDICE GENERAL

RESUMEN.....	iv
ABSTRACT .....	v
AGRADECIMIENTOS.....	vi
DEDICATORIAS.....	vii
ÍNDICE GENERAL .....	viii
LISTA DE FIGURAS.....	xiii
CAPÍTULO 1.....	1
1. INTRODUCCIÓN .....	1
1.1 Objetivo general .....	3
1.1.1 Objetivos específicos .....	3
CAPÍTULO 2.....	4
2. MARCO TEÓRICO .....	4
2.1 Importancia y aplicaciones del cadmio y cobre.....	4
2.1.1 Cadmio .....	4
2.1.2 Cobre .....	5
2.2 Legislación ambiental .....	6
2.2.1 NOM-002-SEMARNAT-1996 .....	6
2.2.2 NOM-127-SSA1-1994 .....	6
2.3 Técnicas para la remoción de iones metálicos .....	7
2.3.1 Adsorción .....	7
2.3.2 Cementación.....	7
2.3.3 Filtración por membrana .....	8
2.3.4 Métodos electroquímicos .....	8
2.3.5 Fotocatálisis .....	8
2.3.6 Electrodeposición.....	8
2.3.7 Electrocoagulación.....	9
2.3.8 Electroflotación .....	9
2.4 Mecanismo de deposición electroquímica de cadmio y cobre .....	10
2.5 Carbón vítreo reticulado (RVC) como electrodo. ....	10

---

2.6	Polímeros conductores .....	12
2.6.1	Propiedades de polianilina (PANi).....	13
2.6.2	Métodos de modificación de electrodos con polímeros .....	15
2.6.3	Mecanismo de la electropolimerización de anilina.....	16
2.7	Efecto de condiciones experimentales en la remoción de metales pesados usando PANi .....	19
CAPÍTULO 3.....		20
3.	ELECTRODEPOSICIÓN DE CADMIO Y COBRE .....	20
3.1	Elaboración de electrodos de trabajo (WE) .....	20
3.2	Técnica analítica para detección de cadmio. ....	21
3.3	Técnicas analíticas para detección del cobre .....	24
3.3.1	Absorbancia.....	24
3.3.2	Voltametría lineal .....	25
3.4	Elaboración de electrodos modificados con PANi.....	26
3.4.1	Electropolimerización de anilina sobre RVC con tratamiento electroquímico del RVC.....	26
3.4.2	Electropolimerización de anilina sobre RVC sin tratamiento electroquímico del RVC.....	29
3.4.3	Condiciones óptimas de electropolimerización de anilina sobre RVC y grafito.....	30
3.5	Electrodeposición de Cd (II) usando electrodo RVC y RVC/PANi	33
3.6	Electrodeposición de Cu (II) usando electrodo RVC y RVC/PANi	37
3.6.1	Determinación del coeficiente de difusión de Cu (II) usando electrodo de disco rotatorio (RDE) .....	38
3.7	Celda de flujo con placas paralelas .....	41
3.7.1	Electropolimerización potencioestática de PANi sobre malla de Ti-Pt	42
3.7.2	Curvas de polarización.....	43
3.7.3	Electrodeposición de cobre usando celda de flujo con placas paralelas .....	44
3.7.4	Efecto del potencial aplicado en el proceso de electrodeposición potencioestática del cobre sobre Ti-Pt-PANi. ....	46
3.7.5	Efecto de la concentración inicial en el proceso de electrodeposición potencioestática del cobre sobre Ti-Pt-PANi.....	49
3.7.6	Electrodeposición galvanostática por etapas del cobre .....	50

---

CAPÍTULO 4.....	55
4. MODELADO MATEMÁTICO .....	55
4.1 Elementos principales de la red neuronal artificial (RNA) .....	55
4.2 Estructura de la RNA.....	56
4.3 Proceso de aprendizaje .....	57
4.4 Algoritmo de entrenamiento.....	57
4.5 Función de transferencia .....	58
4.6 Normalización de datos .....	60
4.7 Parámetros estadísticos .....	60
4.8 Análisis de sensibilidad.....	62
4.9 Desarrollo y aplicación de RNAs aplicadas a la remoción de metales pesados.....	63
4.10 Modelo matemático para electrodeposición de cadmio .....	67
4.10.1 Desarrollo del modelo .....	68
4.10.2 Validación del modelo .....	74
4.10.3 Análisis de sensibilidad .....	76
4.11 Modelo matemático para electrodeposición de cobre.....	77
4.11.1 Desarrollo del modelo .....	78
4.11.2 Validación del modelo .....	88
4.11.3 Análisis de sensibilidad .....	89
4.11.4 Perfil de concentración de cobre aplicando coeficiente volumétrico de transporte de masa ( $k_m A_s$ ) simulado por RNA y modelo exponencial.....	90
5. CONCLUSIONES .....	94
5.1 Conclusiones: Fase experimental .....	94
5.2 Conclusiones: Modelado matemático .....	95
REFERENCIAS .....	97
ANEXO 1 .....	112
ANEXO 2.....	123
ANEXO 3.....	135

---

# LISTA DE TABLAS

Tabla 2.1: Límites máximos permisibles para contaminantes en aguas residuales. ....	6
Tabla 2.2: Límites permisibles de calidad y los tratamientos de potabilización del agua para uso y consumo humano. ....	7
Tabla 3.1: Concentraciones utilizadas en curva de calibración para detección de Cd (II). ....	22
Tabla 3.2: Concentraciones utilizadas en curva de calibración para detección de Cu (II). ....	24
Tabla 3.3: Potencial de circuito abierto de cada uno de los electrodos. ....	33
Tabla 3.4: Parámetros cinéticos obtenidos mediante deposición de Cu (II) usando RDE y WE: GC.....	40
Tabla 3.5: Parámetros cinéticos obtenidos mediante deposición de Cu (II) usando RDE y WE: GC_PANi.....	40
Tabla 3.6: Condiciones experimentales evaluadas durante la electrodeposición potencioestática de Cu (II). ....	49
Tabla 3.7: Corriente límite aplicada para cada etapa de la electrolisis en función de la concentración de Cu (II).....	52
Tabla 3.8: Resultados comparativos de electrodeposición de Cu (II) mediante proceso galvanostático y potencioestático (WE: Ti-Pt-PANi). ....	53
Tabla 4.1: Tipos de funciones de transferencia [67].....	59
Tabla 4.2: Parámetros operacionales usados para la remoción de cadmio. ....	68
Tabla 4.3: Pesos ( $W_o$ , $W_i$ ) y bias ( $b_1$ and $b_2$ ) para el modelo RNA (3:3:1). ...	72
Tabla 4.4: Resultados del análisis estadístico y prueba de la pendiente-intercepto.....	74
Tabla 4.5: Resultados comparativos de modelos RNA aplicados en la remoción de metales pesados.....	75
Tabla 4.6: Algoritmos de entrenamiento evaluados con una neurona en la capa oculta (tansig-purelin). ....	79



---

Tabla 4.7: Arquitecturas evaluadas usando función de transferencia tansig-purelin.....	79
Tabla 4.8: Arquitecturas evaluadas usando función de transferencia logsig-purelin.....	80
Tabla 4.9: Algoritmos de entrenamiento evaluados con una neurona en la capa oculta.....	81
Tabla 4.10: Arquitecturas evaluadas usando función de transferencia tansig-purelin.....	81
Tabla 4.11: Arquitecturas evaluadas usando función de transferencia logsig-purelin.....	82
Tabla 4.12: Arquitecturas evaluadas usando función de transferencia tansig-tansig.....	82
Tabla 4.13: Arquitecturas evaluadas usando función de transferencia tansig-tansig.....	83
Tabla 4.14: Resultados comparativos del desempeño correspondiente a los modelos desarrollados.....	84
Tabla 4.15: Valores de pesos ( $W_o$ , $W_i$ ) y bias ( $b_1$ , $b_2$ ) para el modelo RNA (5:3:1).....	86
Tabla 4.16: Resultados del análisis estadístico y prueba de la pendiente-intercepto.....	89
Tabla 4.17: Resultados comparativos de $k_m A_s$ .....	93

---

## LISTA DE FIGURAS

Fig. 2.1: Micrografías SEM de la porosidad de muestras RVC a) 10 b) 30 c) 60 y d) 100 ppi (poros por pulgada) [3].	11
Fig. 2.2: Estructura química de polímeros conductores.	13
Fig. 2.3: Mecanismo de electropolimerización de anilina [37].	18
Fig. 3.1: Elaboración de electrodos de trabajo con RVC.	20
Fig. 3.2: Soluciones para el análisis de Cd (II).	21
Fig. 3.3: Voltametría diferencial (DPSV) para Cd (II).	23
Fig. 3.4: Curva de calibración para análisis de Cd (II).	23
Fig. 3.5: Curva de calibración para determinación de cobre mediante absorbancia.	25
Fig. 3.6: Curva de calibración usando voltametría lineal (A 400 mV vs Ag/AgCl).	26
Fig. 3.7: Celda electroquímica usada en electropolimerización de anilina....	27
Fig. 3.8: Tratamiento electroquímico RVC en 0.5 mol L <sup>-1</sup> de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .	28
Fig. 3.9: Electropolimerización RVC/PANi (20, 5 y 10 ciclos).	29
Fig. 3.10: Electropolimerización RVC/PANI (20 ciclos) sin tratamiento en H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .	30
Fig. 3.11: Electropolimerización de anilina sobre a) Grafito b) RVC (20 ciclos).	31
Fig. 3.12: a) Electropolimerización de anilina sobre carbón vidriado (GC) 20 ciclos b) Cálculo de carga $q_{redox}$ .	32
Fig. 3.13: RVC en 0.05 mol L <sup>-1</sup> de Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> pH 3 en presencia y ausencia de 200 mg L <sup>-1</sup> Cd (II).	34
Fig. 3.14: RVC/PANi10 en 0.05 mol L <sup>-1</sup> de Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> pH 3 en presencia y ausencia de 200 mg L <sup>-1</sup> Cd (II).	34
Fig. 3.15: RVC/PANi20 en 0.05 mol L <sup>-1</sup> de Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> pH 3 en presencia y ausencia de 200 mg L <sup>-1</sup> Cd (II).	35

---

Fig. 3.16: Comportamiento electroquímico RVC/PANi20 en 0.05 mol L <sup>-1</sup> de Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 0.01 mol L <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> en ausencia y presencia de 200 mg L <sup>-1</sup> de Cd (II).....	36
Fig. 3.17: a) RVC b) RVC/PANi20 en 0.05 mol L <sup>-1</sup> de Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (pH 3) en presencia y ausencia de 200 mg L <sup>-1</sup> Cu (II).....	37
Fig. 3.18: Electrodo de disco rotatorio (RDE).....	38
Fig. 3.19: Voltametría lineal WE: GC y GC/PANi usando RDE. ....	39
Fig. 3.20: Comparativa de I <sub>L</sub> vs W <sup>1/2</sup> de curvas mostradas en Fig. 3.19 (■ GC_PANi □ GC). ....	39
Fig. 3.21: Celda de placas paralelas. ....	41
Fig. 3.22: Malla de Ti-Pt a) Electrodo sin modificar b) Electrodo modificado con película de PANi (Ti- Pt-PANi). ....	42
Fig. 3.23: Comparativa de curvas de polarización usando WE: Lámina de cobre, malla de Ti-Pt-PANi en 0.05 mol L <sup>-1</sup> de Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> pH 3 en ausencia y presencia de 3.149 x 10 <sup>-3</sup> mol L <sup>-1</sup> Cu (II) (■ Cu, □ Cu-Cu (II), ● Ti-Pt-PANi y ○ Ti-Pt-PANi- Cu (II)).....	43
Fig. 3.24: Condiciones experimentales evaluadas en la electrodeposición de Cu (II). ....	45
Fig. 3.25: Perfil de concentración de 3.149 x 10 <sup>-3</sup> mol L <sup>-1</sup> Cu (II) en 0.05 mol L <sup>-1</sup> de Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> pH 3 sobre a) Electrodo de lámina de cobre b) Electrodo modificado Ti-Pt-PANi (■, □ -0.2 V, ▲, △ -0.7 V y ◆, ◇ -1.1 V, — simulado). ....	46
Fig. 3.26: Formación de quelatos entre PANi y los iones de Cu (II) [2].....	47
Fig. 3.27: Morfología superficial de electrodos de trabajo de Ti-Pt-PANi a), b) y c) y lámina de cobre d), e) y f) correspondientes a potenciales de -0.2, -0.7 y -1.1 V vs Ag/AgCl respectivamente. ....	48
Fig. 3.28: Efecto de la concentración inicial del Cu (II) en 0.05 mol L <sup>-1</sup> Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> a pH 3 sobre cátodo Ti-Pt-PANi con -1.1 V vs Ag/AgCl (□ 3.149 x 10 <sup>-3</sup> , ○ 1.574 x 10 <sup>-3</sup> , △ 0.787 x 10 <sup>-3</sup> mol L <sup>-1</sup> y — simulado). ....	50

---

Fig. 3.29: Electrólisis por etapas de Cu (II) para diferentes concentraciones ( $\square$ $3.149 \times 10^{-3}$ , $\circ$ $1.574 \times 10^{-3}$ , $\triangle$ $0.787 \times 10^{-3}$ mol L <sup>-1</sup> y — simulado).....	52
Fig. 3.30: Morfología superficial del electrodo modificado Ti-Pt-PANi en presencia de a) $0.787 \times 10^{-3}$ b) $1.574 \times 10^{-3}$ c) $3.149 \times 10^{-3}$ mol L <sup>-1</sup> de Cu (II). .....	53
Fig. 4.1: Estructura de una RNA. ....	56
Fig. 4.2: Metodología experimental del modelo RNA. ....	67
Fig. 4.3: Reactor de placas paralelas con flujo continuo. ....	68
Fig. 4.4: Procedimiento usado para el proceso de aprendizaje de RNA.....	70
Fig. 4.5: Parámetros estadísticos usando a) tansig b) logsig como función de transferencia.....	71
Fig. 4.6: Regresión lineal de los resultados experimentales vs los simulados. .....	72
Fig. 4.7: Influencia de la densidad de corriente en la remoción de Cd (II) ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) ( $\blacksquare$ 11.5 $\blacktriangle$ 5.5 $\blacklozenge$ 3.5 A m <sup>-2</sup> --- Simulado).....	73
Fig. 4.8: Influencia de la densidad de corriente en la remoción de Cd (II) ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) ( $\blacksquare$ pH 2 $\blacktriangle$ pH 4 $\blacklozenge$ pH 6 --- Simulado). ....	73
Fig. 4.9: Importancia relativa de las variables de entrada. ....	76
Fig. 4.10: Desarrollo de modelo RNA.....	78
Fig. 4.11: Regresión de los resultados de $k_m A_s$ experimentales vs los simulados. ....	85
Fig. 4.12: Resultados del modelo matemático para la electrolisis por etapas. .....	87
Fig. 4.13: Comparación del desempeño entre el modelo C y D respecto a los datos experimentales.....	88
Fig. 4.14: Importancia relativa de las variables de entrada. ....	89
Fig. 4.15: Resultados comparativos del perfil de concentración de cobre utilizando $k_m A_s$ experimentales y simulados ( $\blacksquare$ Experimental, ---- RNA — Exponencial).....	91

# CAPÍTULO 1

## 1. INTRODUCCIÓN

La contaminación ambiental por presencia de metales pesados es un problema que tiene atención mundial debido a los efectos negativos en la salud [1] tales como dolor de riñón, cáncer e incluso la muerte en algunos casos debido a altas concentraciones. El ingreso de los metales pesados al ambiente acuoso se debe al desecho de aguas residuales provenientes de procesos tales como galvanoplastia, aleaciones, pinturas, insecticidas, baterías, industria química y minería, entre otros [2]. Una de las alternativas de solución con mayores oportunidades de aplicación debido a sus altas eficiencias de remoción y bajos costos de operación es la electroquímica. Sin embargo, el desarrollo de los procesos electroquímicos implica seleccionar de manera adecuada los materiales de los electrodos. El Carbón Vítreo Reticulado (RVC) es comúnmente usado para este fin es debido a que posee propiedades fisicoquímicas bastante atractivas como: baja densidad, baja expansión térmica, alta resistencia a la corrosión, mínima reactividad, alta porosidad, extensa área superficial, así como alta conductividad eléctrica y térmica, además de su bajo costo [3].

La diversificación de aplicaciones de este y otros materiales ha sido posible gracias a la modificación de su superficie, mediante recubrimientos; permitiendo el desarrollo de sensores, remoción de metales, filtración de combustible, síntesis orgánica, electrosíntesis, reactivo Fenton, baterías de almacenamiento, conversión de energía, manufactura de semiconductores y control acústico [4,5]. Ejemplo claro de esta diversificación es la elaboración de electrodos modificados mediante la aplicación de películas conformadas por polímeros conductores, como polipirrol y PANi principalmente [2,6] con la capacidad de remover metales pesados, tales como cobre, níquel, cadmio y

cromo con eficiencias de remoción que oscilan del 84 - 99.8% [7–10] debido a sus propiedades quelantes, atribuidas a la presencia de grupos funcionales donadores de electrones (amina y grupos secundarios de aminas aromáticas) en la cadena del polímero [2].

En respuesta a la problemática que enfrentamos, el presente trabajo de investigación se realizó con el fin de contribuir en la generación de nuevas alternativas que permitan la remediación de aguas residuales, mediante el uso y caracterización teórica-experimental de electrodo modificado con PANi para analizar su comportamiento electroquímico, determinar su eficiencia de corriente y de remoción respecto a un electrodo bidimensional de los iones Cd (II) y Cu (II); así como el desarrollo de un modelo de red neuronal que permita calcular la concentración final del cadmio y otro para determinar el coeficiente 'volumétrico' de transporte de masa del cobre.

## 1.1 Objetivo general

Determinar la eficiencia de remoción de cadmio y cobre usando un electrodo bidimensional y un electrodo modificado con PANi, mediante técnicas electroquímicas que permitan analizar el comportamiento electroquímico, así como desarrollar un modelo matemático que describa dicho sistema.

### 1.1.1 Objetivos específicos

- Realizar polimerización electroquímica de PANi sobre electrodo de trabajo (WE) y determinar parámetros cinéticos.
- Evaluar eficiencia de remoción de cadmio y cobre sobre RVC y RVC/PANi.
- Desarrollar análisis comparativo de la capacidad de remoción de cobre sobre lámina de cobre versus electrodo modificado Ti-Pt-PANi en función de su comportamiento electroquímico usando celda de flujo con placas paralelas.
- Implementar y validar un modelo matemático basado en redes neuronales artificiales para la determinación de la concentración final de cadmio y otro para calcular el coeficiente de transporte de masa del cobre en función de parámetros experimentales; tales como concentración inicial, potencial aplicado, corriente, tiempo de electrólisis y concentración final.



# CAPÍTULO 2

## 2. MARCO TEÓRICO

A continuación, se presentan algunos de los trabajos más relevantes relacionados al área de estudio del presente proyecto, características de los materiales utilizados, así como la normatividad vigente referente a los límites máximos permisibles de los metales pesados en aguas residuales y métodos utilizados para la remoción de estos contaminantes.

### 2.1 Importancia y aplicaciones del cadmio y cobre

#### 2.1.1 Cadmio

El cadmio se encuentra presente sobre la superficie terrestre en concentraciones que oscilan entre 0.08 a 0.5 ppm. Este ión se genera a partir de la minería, fundición, refinación de concentrados de minerales sulfurados de zinc, aguas residuales de las industrias de galvanoplastia, baterías de níquel-cadmio, fertilizantes de fosfato, pigmentos, estabilizadores, aleaciones, refinación de petróleo, industrias de soldadura y pulpa. El uso más importante de cadmio es en baterías de Cd-Ni, que son conocidas por su alto rendimiento, bajo mantenimiento, vida útil y alta tolerancia al estrés eléctrico y físico [11–13].

Es un metal pesado clasificado como no esencial, y uno de los más tóxicos presentes en el medio ambiente, se bioacumula durante muchos años después de ser consumido por organismos vivos. La intoxicación por cadmio en humanos puede generar daño renal, insuficiencia pulmonar, cáncer; modifica la constitución de los huesos, el hígado y la sangre [13].

Debido a la alta toxicidad de las sales de cadmio, los límites máximos permisibles para descarga de cadmio en los efluentes son muy estrictas [14].

### **2.1.2 Cobre**

Los primeros hallazgos de pendientes decorativos elaborados con cobre fueron descubiertos en el Medio Oriente y datan alrededor del 8700 a.C. Mientras que los primeros artefactos de metal fundido fueron encontrados en el actual Turquía y han sido fechados en el año 7000 a. C. En el año 3000 a. C. surgió la Edad de Bronce en el Medio Oriente, terminando alrededor de 1200 a. C. dando paso a la Edad de Hierro.

Actualmente, el cobre y sus aleaciones aún poseen gran importancia comercial, situándose en tercer lugar; después del hierro/ acero y el aluminio. Posee un gran número de aplicaciones debido a su excelente conductividad eléctrica y térmica, es altamente resistente a la corrosión, y posee gran versatilidad para soldarse mediante distintas técnicas. Algunas de estas aplicaciones son: Elaboración de cables y contactos eléctricos, en radiadores automovilísticos, intercambiadores de calor, sistemas de calefacción doméstica, paneles solares, tuberías, válvulas y accesorios de sistemas de agua y otros fluidos acuosos [15–17].

Incluso en los seres humanos se considera esencial pues se ubica en la tercera posición en cuanto a grado de concentración (80 -150 mg en adultos) de metales traza, después del hierro y zinc. Síndromes de deficiencia nutricional humana han sido reconocidos desde principios de la década de 1960, siendo algunas de las manifestaciones clínicas de la deficiencia de cobre más comunes la anemia, neutropenia y anomalías óseas [18,19].

Sin embargo, en concentraciones superiores puede ocasionar diversos problemas de salud tales como: cáncer, falla renal, daños al sistema inmune e incluso la muerte. Por lo que es considerado altamente tóxico y los efluentes provenientes de las industrias mencionadas anteriormente deben ser tratados antes de descargarse al medio ambiente, de acuerdo con la normatividad vigente como se describe en la siguiente sección.

## 2.2 Legislación ambiental

En México, los límites máximos permisibles de metales pesados se establecen en función de las normas vigentes que a continuación se detallan.

### 2.2.1 NOM-002-SEMARNAT-1996

Esta Norma Oficial Mexicana establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales a los sistemas de alcantarillado urbano o municipal con el fin de prevenir y controlar la contaminación de las aguas y bienes nacionales, así como proteger la infraestructura de dichos sistemas (**Tabla 2.1**) [20].

**Tabla 2.1: Límites máximos permisibles para contaminantes en aguas residuales.**

Parámetros (mg L <sup>-1</sup> )	Promedio mensual	Promedio diario	Instantáneo
Grasas y aceites	50	75	100
Sólidos sedimentables (mL L <sup>-1</sup> )	5	7.5	10
Arsénico total	0.5	0.75	1
<b>Cadmio total</b>	<b>0.5</b>	<b>0.75</b>	<b>1</b>
Cianuro total	1	1.5	2
<b>Cobre total</b>	<b>10</b>	<b>15</b>	<b>20</b>
Cromo total	0.5	0.75	1
Mercurio total	0.01	0.015	0.02
Níquel total	4	6	8
Plomo total	1	1.5	2
Zinc total	6	9	12

### 2.2.2 NOM-127-SSA1-1994

Esta Norma Oficial Mexicana establece los límites permisibles de calidad y los tratamientos de potabilización del agua para uso y consumo humano. El contenido de constituyentes químicos, en este caso el contenido de metales pesados deberá ajustarse a lo establecido en la **Tabla 2.2** [21].

**Tabla 2.2: Límites permisibles de calidad y los tratamientos de potabilización del agua para uso y consumo humano.**

<b>Característica</b>	<b>Límite máximo permisible (mg L<sup>-1</sup>)</b>
Arsénico	0.05
<b>Cadmio</b>	<b>0.005</b>
<b>Cobre</b>	<b>2.00</b>
Cromo	0.05
Hierro	0.30
Mercurio	0.001
Plomo	0.01
Zinc	5.00

### **2.3 Técnicas para la remoción de iones metálicos**

La selección de la técnica de tratamiento para la remoción de iones metálicos en aguas residuales depende de múltiples factores, en este apartado se describen los aspectos más importantes de algunos de los procesos convencionales para el tratamiento de este tipo de efluentes incluyendo: Adsorción, cementación, filtración por membrana, métodos electroquímicos, fotocatalisis, electrodeposición, electrocoagulación y electroflotación.

#### **2.3.1 Adsorción**

Describe el proceso de transporte de masa donde el material que se desea remover pasa de la fase líquida a la fase sólida mediante interacciones físicas y/o químicas. Algunos de los materiales utilizados como adsorbentes provienen de materiales naturales, biopolímeros modificados, desechos biológicos y nanomateriales [16,22,23].

#### **2.3.2 Cementación**

Es un proceso heterogéneo en el que los iones metálicos presentes en la solución pasan a su estado metálico por la generación de una reacción de reducción espontánea que se genera en la interfaz del hierro y por consiguiente la oxidación de este último [16,22].

### **2.3.3 Filtración por membrana**

Resulta útil en la remoción de sólidos suspendidos, compuestos orgánicos e inorgánicos, tal es el caso de los metales pesados. Las principales variantes de esta metodología están en función del tamaño de partícula clasificándose en: Ultrafiltración, nanofiltración y ósmosis inversa [16,22,23].

### **2.3.4 Métodos electroquímicos**

Los métodos electroquímicos usados con mayor frecuencia en la industria metalúrgica son la electrocoagulación y electrodiálisis. La electrocoagulación aplica una diferencia de potencial a unos electrodos metálicos (normalmente aluminio y/o hierro). De esta forma, se produce una rápida desestabilización de los coloides por aplicación eléctrica y disolución de iones metálicos de los electrodos empleados. Mientras que la electrodiálisis es un proceso de membranas en el que los iones son transportados a través de una membrana de intercambio iónico utilizando la energía eléctrica como fuerza impulsora [16,22,23].

### **2.3.5 Fotocatálisis**

En este proceso el par electrónico ( $e^-/h^+$ ) se genera continuamente del semiconductor ( $TiO_2$ , principalmente) que es sometido a radiación solar, mediante una lámpara UV (254 nm) siendo la radiación solar la única fuente de energía, en intervalo de pH entre 3.5 - 4.5, obteniendo eficiencias de remoción alrededor del 80% [16,22,23].

### **2.3.6 Electrodeposición**

Se desarrolla aplicando energía eléctrica a la celda electroquímica para lograr reducir los iones metálicos en solución a su estado metálico elemental sobre la superficie del cátodo. Esta metodología ha sido aplicada ampliamente en la recuperación de metales preciosos y la remediación de aguas residuales. Algunas de sus ventajas respecto a otras técnicas son bajos costos de

operación, no generan lodos, no requieren reactivos químicos y poseen una alta selectividad [24,25].

### **2.3.7 Electrocoagulación**

Esta metodología, requiere de un ánodo de sacrificio que generalmente es de hierro o aluminio; posteriormente se aplica una corriente eléctrica para generar iones metálicos ( $\text{Al}^{3+}$  y/o  $\text{Fe}^{2+}$ ) y una serie de hidróxidos de metálicos como productos de la reacción química. Este hidróxido metálico funge como agente coagulante para desestabilizar los contaminantes metálicos presentes en el electrolito, haciendo que se aglomeren en partículas más grandes, si las condiciones son apropiadas. Las partículas aglomeradas se separan mediante procesos como floculación sedimentación o filtración, este tipo de enfoque elimina los iones metálicos de las aguas residuales al convertir el metal soluble en forma de su hidróxido insoluble [24,25].

### **2.3.8 Electroflotación**

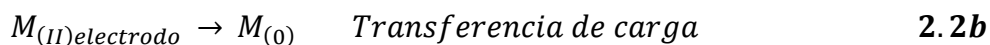
En el proceso de electroflotación, se generan pequeñas burbujas de hidrógeno y oxígeno a partir de la electrólisis del agua en el cátodo y el ánodo, respectivamente. Con el objetivo de incrementar la flotabilidad de las partículas sólidas formando pequeñas burbujas de gas que se adhieren a él, absorbiendo de esta manera los iones metálicos para llevarlos a la superficie del agua. Algunos de los aspectos más importantes a considerar en este tipo de sistemas que indudablemente influyen en la eficiencia de remoción de cada una de las técnicas mencionadas anteriormente son, voltaje aplicado, concentración inicial del contaminante, pH del electrolito, geometría del reactor, configuración por lote o continuo, tipo de electrodo, entre otras [24,25].

## 2.4 Mecanismo de deposición electroquímica de cadmio y cobre

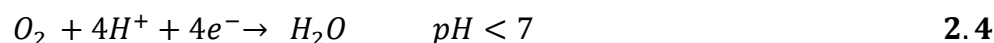
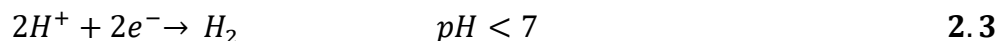
El desarrollo de este trabajo se basa en la recuperación de cadmio y cobre mediante electrodeposición electroquímica. El ión metálico disuelto (ya sea cobre o cadmio) se encuentra representado como ( $M^{2+}$ ) y es reducido electroquímicamente como se indica en la reacción **2.1**:



Donde se transfieren dos electrones. Una vez que los iones  $M^{2+}$  se reducen se trasladan del seno de la solución hacia la superficie del electrodo. La reacción general se presenta a continuación:



Sin embargo, existen reacciones secundarias que disminuyen la eficiencia de corriente, como la evolución de hidrógeno y reducción de oxígeno.



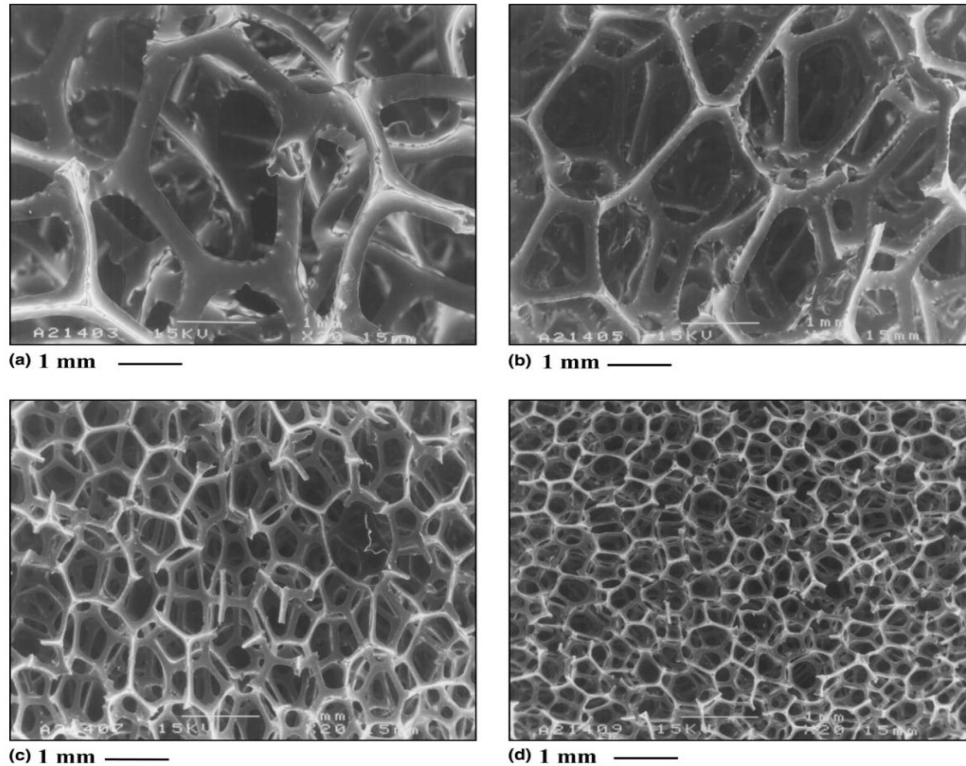
Minimizar estas reacciones secundarias es posible con la selección de potenciales y/o corriente de deposición adecuada; es decir en la zona donde el proceso es controlado por transporte de masa [26–29].

## 2.5 Carbón vítreo reticulado (RVC) como electrodo.

El RCV es una espuma sólida conformada por una red de celdas abiertas de carbón vítreo. La estructura RVC se debe a la polimerización de una resina combinada con agentes espumantes en una atmósfera inerte a 120°C, seguido del proceso de carbonización en un intervalo de 700 -1100°C. Las resinas comúnmente usadas son basadas en poliuretano y fenol, aunque también



pueden utilizarse las resinas epóxicas. El RVC tiene un volumen libre que oscila entre 90 - 97% dependiendo del grado de porosidad (10, 30, 60 y 100 poros por pulgada (ppi) presentados en la **Fig. 2.1**.



**Fig. 2.1:** Micrografías SEM de la porosidad de muestras RVC a) 10 b) 30 c) 60 y d) 100 ppi (poros por pulgada) [3].

El RVC es un material con una gama de aplicaciones bastante amplia debido a sus propiedades fisicoquímicas, tales como: baja densidad, baja expansión térmica, alta resistencia a la corrosión, mínima reactividad, alta porosidad, extensa área superficial, así como alta conductividad eléctrica y térmica, además de su bajo costo.

La primera vez que se usó este material fue a mediados de 1960, en un laboratorio de electroanálisis. No obstante, la diversificación de aplicaciones de este material ha sido posible gracias a la modificación de su superficie, y al uso de recubrimientos para desarrollo de otras aplicaciones correspondientes

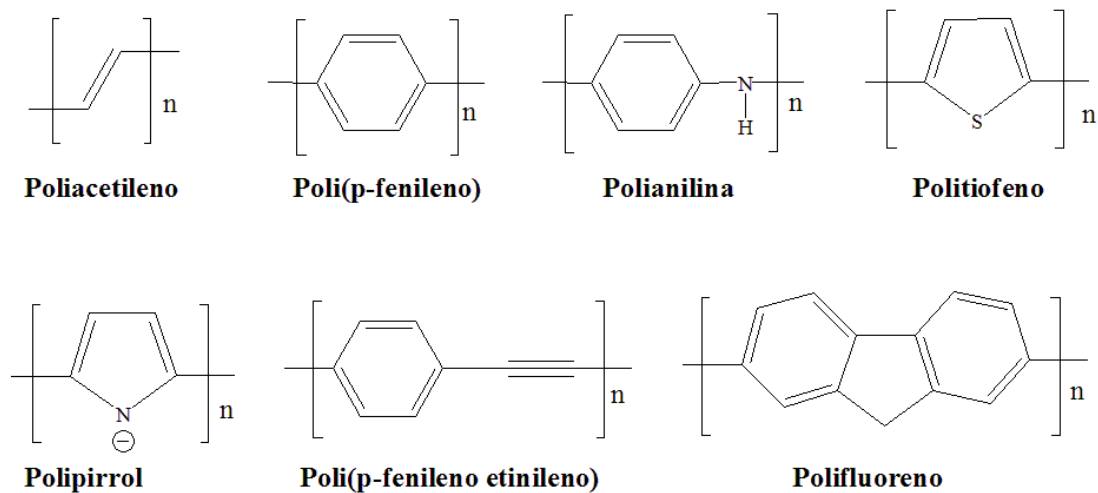
a sensores, filtración de combustible, síntesis orgánica, electrosíntesis, reactivo Fenton, baterías de almacenamiento, conversión de energía, manufactura de semiconductores, control acústico y remoción de metales [3–5]. Resultando ideal para ser usado como electrodo en el diseño de celdas electroquímicas en especial para la remoción de metales pesados, donde se requiere manejar altas densidades de corriente, baja resistencia al flujo tanto de fluidos como de energía eléctrica, debido a una alta velocidad de transporte de masa de las especies electroactivas en la superficie del electrodo, además su porosidad le confiere la capacidad de mantener materiales infundidos dentro de su estructura; sin embargo, este material es altamente frágil, motivo por el cual implica ser cuidadoso durante su manejo con el fin de garantizar que la distribución de potencial y/o corriente sea uniforme [3].

## 2.6 Polímeros conductores

Los polímeros conductores, presentan atractivas propiedades electrónicas como alta conductividad eléctrica, transiciones ópticas de baja energía, bajo potencial de ionización y alta afinidad electrónica debido a que poseen enlaces alternos simples ( $\sigma$ ) y dobles ( $\pi$ ). Precisamente estos enlaces conjugados  $\pi$  poseen la capacidad de eliminar metales pesados debido a sus propiedades quelantes, atribuidas a la presencia de grupos donadores de electrones funcionales (grupos amina y secundarios de aminas aromáticas) en la cadena del polímero [2,30]. Algunos de los polímeros (**Fig. 2.2**) que han sido investigados con mayor frecuencia son Polipirrol (PPy) [6,31], polianilina (PANi) [2,4,8,9,32], politiofeno (PT) [33,34], poli (3,4-etilendioxitiofeno) (PEDOT) [35], trans-poliacetileno [36] y poli (p-fenileno etileno) [37].

Entre los polímeros conductores mencionados anteriormente, la PANi es la más prometedora debido a sus excelentes propiedades eléctricas, electroquímicas, de electrocromismo y ópticas, bajo costo de monómero, proceso de síntesis simple y estabilidad ambiental, convirtiéndose en un excelente candidato para diferentes aplicaciones como los biosensores,

óptica, electrónica, baterías, como inhibidor de corrosión, y como removedor de contaminantes de aguas residuales [4,6,10,38,39].



**Fig. 2.2: Estructura química de polímeros conductores.**

### 2.6.1 Propiedades de polianilina (PANI)

En 1997 MacDiarmid planteó tres formas poliméricas de PANi, denominadas leucoemeraldina que presenta su estado reducido ( $x=0$ ), emeraldina semioxidada ( $x=0.5$ ) y la pernigranilina completamente oxidada ( $x=1$ ) [40]. A continuación, se enlistan algunas de las ventajas de PANi en relación con otros polímeros de su clase.

- i) El proceso de polimerización es bastante práctico, pues las condiciones de reacción y procedimiento presentan pocas restricciones; además, el proceso se puede realizar tanto por métodos químicos como electroquímicos.

- ii) La PANi no requiere medidas de seguridad especiales durante su manejo debido a que es muy estable en presencia del oxígeno y humedad.
- iii) Además, presenta propiedades de electrocromismo, permitiendo el cambio de color de amarillo transparente a verde alrededor de 0.2 V y gradualmente cambiado de verde a azul oscuro a potenciales superiores a 0.3 V. El cambio de color de amarillo transparente a verde se debe a la formación de cationes radicales de tipo Würster a 0.2 V, y que de verde a azul se debe a la formación de una estructura diimina y estados dopados con  $SO_4^{2-}$  en el polímero a potenciales por encima de 0.3 V. El deterioro de las propiedades electrocromáticas son causadas por la hidrólisis de la estructura de diimina formada por oxidación a 0.7 V [41].
- iv) Tiene la capacidad de reversibilidad en procesos óxido - reducción sin alterar sus propiedades [30].
- v) Es estable en condiciones de circuito cerrado a potenciales inferiores a 0.6 V vs Ag/AgCl [42,43].
- vi) Posee la capacidad de remover metales pesados debido a sus propiedades quelantes, las cuales son atribuidas a la presencia de grupos funcionales donadores de electrones (amina y grupos secundarios de aminas aromáticas) en la cadena del polímero [2].

### 2.6.2 Métodos de modificación de electrodos con polímeros

La modificación de la superficie de los algunos electrodos permite incrementar el grado de sensibilidad, existiendo básicamente cuatro métodos, en función de las reacciones sobre la superficie del WE: Adsorción, formación de enlaces covalentes, polimerización y deposición electroquímica.

- i) Adsorción: Permite fijar la suspensión modificada sobre la superficie del WE por interacción no covalente, y podría clasificarse en tres tipos: adsorción química, monocapas autoensambladas y revestimiento.
- ii) Formación de enlaces covalentes: En este proceso, algunos grupos que contienen oxígeno se unen a la superficie del electrodo sólido mediante reacciones de oxidación y reducción, y a las sustancias modificadas para formar enlaces covalentes.
- iii) Deposición electroquímica: Basada en reacciones redox inmersas en solventes acuosos o no acuosos, que pueden formar depósitos insolubles en la superficie del electrodo debido a los cambios en los iones centrales y externos en el estado de oxidación [10].
- iv) Polimerización electroquímica: Este proceso se lleva a cabo en una celda electroquímica que contiene solución electrolítica con una concentración determinada del monómero de interés, el cual una vez iniciado el proceso se divide en radicales libres e iones que comienzan a polimerizar y forman una película de polímero uniforme y estable sobre la superficie del electrodo. Una de las ventajas de esta técnica es que permite controlar sus propiedades, morfología, conductividad y espesor de la película polimérica [44].

### 2.6.3 Mecanismo de la electropolimerización de anilina

El mecanismo de electropolimerización de la anilina consta de las siguientes etapas: Iniciación, dimerización, oligomerización y polimerización (**Fig. 2.3**).

#### Iniciación

La fase de iniciación de la polimerización de anilina depende crucialmente del tipo oxidante / potencial anódico y el pH de los medios de reacción, pues determina diferencias significativas en la oxidabilidad de anilina, forma protonada (catión de anilinio), en las propiedades redox / ácido - base de sus especies reactivas formadas por un solo electrón (radical de anilina - ionización y radical catión de anilina / radical neutro) así como la oxidación de dos electrones (dicación de anilina / catión de nitrenio / nitreno).

Múltiples trabajos publicados referentes a este polímero proponen que en esta fase se forman los radicales catiónicos de anilina, es decir la oxidación del monómero [45–48].

#### Dimerización

Es bien sabido que la acidez juega un papel crucial en la regioselectividad de las reacciones de dimerización en la oligomerización oxidativa electroquímica/ polimerización de anilina.

La naturaleza de los productos diméricos formados durante la polimerización oxidativa de la anilina se desarrolla en soluciones ácidas a  $\text{pH} < 2$ .

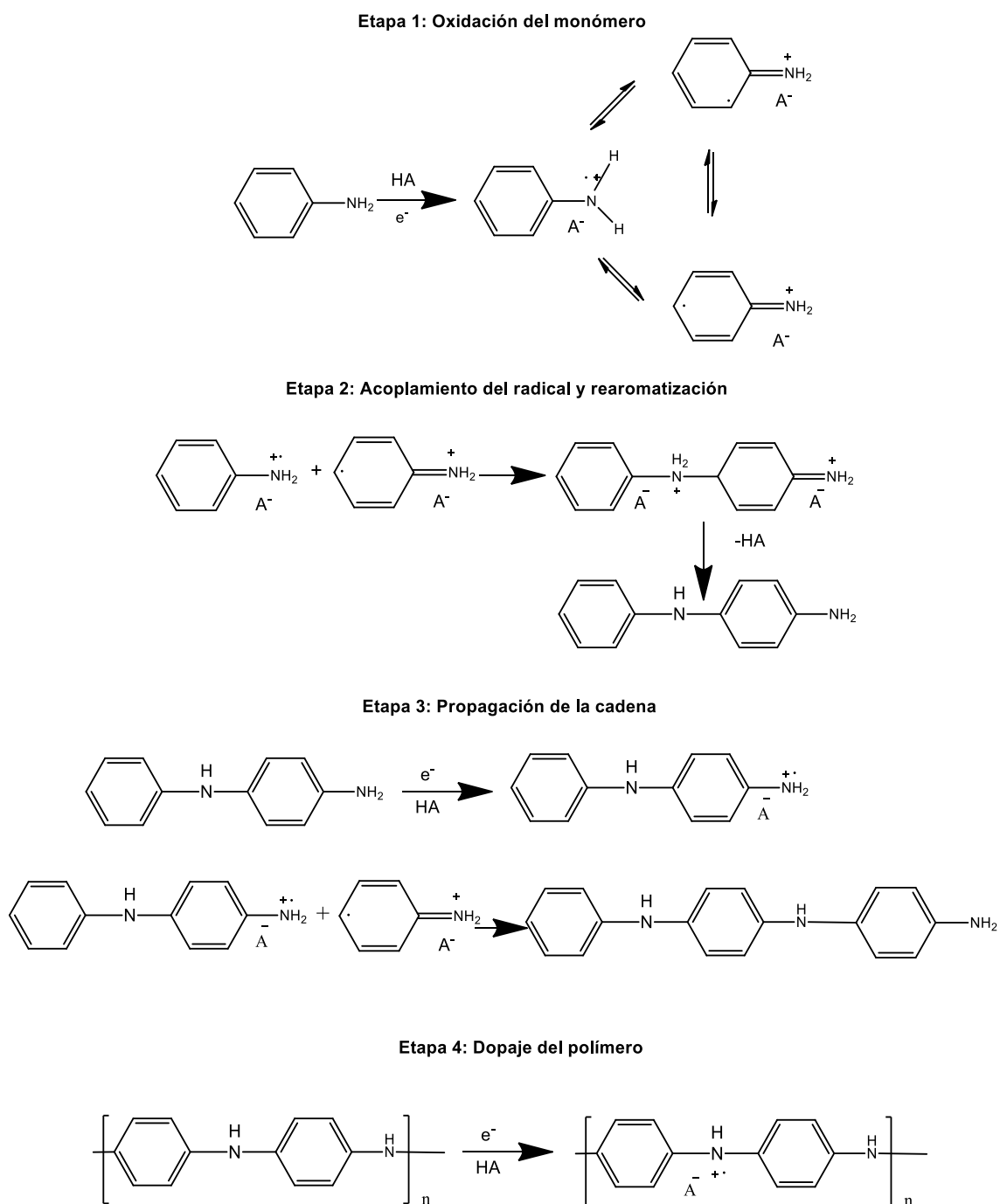
#### Oligomerización / polimerización y degradación

El potencial de oxidación de la cadena oxidada OANi / PANi depende no solo del grado de oxidación, sino también del grado de protonación y longitud de la cadena. Un mayor grado de protonación se acompaña de mayores potenciales de oxidación de las cadenas de pernigranilina. Por lo que el aumento en el potencial de oxidación de las formas completamente oxidadas de OANi aunado al incremento en la longitud de las cadenas en crecimiento desde N-

fenil-1,4-benzoquinonediimina hasta OANi / PANi similar a pernigranilina de alto peso molecular se considera razón probable de autoaceleración en la cinética de reacción.

La formación del radical catiónico de la anilina mediante la oxidación de la superficie del electrodo (etapa 1) es considerada determinante. Seguida del acoplamiento de radicales en sus formas *N*- y *para*- principalmente, y la eliminación de dos protones (etapa 2). Mientras que en la etapa 3, el dímero (oligómero) formado sufre oxidación sobre la superficie del electrodo junto con la anilina. Posteriormente, el catión radical del oligómero se acopla con un catión radical anilina, lo que resulta en la propagación de la cadena. Y finalmente, el ácido (HA) presente en la solución dopa el polímero formado para dar PANi / HA (etapa 4) [45–48]. La **Fig. 2.3** presenta el mecanismo de polimerización descrito anteriormente.





**Fig. 2.3: Mecanismo de electropolimerización de anilina [37].**

## 2.7 Efecto de condiciones experimentales en la remoción de metales pesados usando PANi

El pH es un factor de gran importancia pues influye directamente en el proceso de recuperación de iones metálicos. Algunos aspectos generales por considerar en la selección de las condiciones experimentales son:

- A pH >7 propicia la formación de hidróxidos metálicos.
- Cuando el pH es muy bajo se disminuye la capacidad de adsorción debido a un exceso de iones  $H^+$  que compiten con los iones metálicos por ocupar los mismos sitios activos [2,49].
- Además, a pH bajo PANi se encuentra protonada generando posiblemente una repulsión de cationes y por tanto un decremento en la capacidad de adsorción debido al agotamiento de los sitios activos [50].

Por otra parte, la concentración de la anilina representa una de las variables más importantes en la reacción de electropolimerización ya que de acuerdo con Hussain y Kumar [51] las bajas concentraciones del monómero ( $0.05$  a  $0.1 \text{ mol L}^{-1}$ ) permiten que la película presente una superficie suave, distribución homogénea y mejor adherencia a la superficie del electrodo, debido a que la velocidad de reacción de polimerización es más lenta. Cuando la velocidad de polimerización incrementa debido al aumento en la concentración de anilina se generan depósitos de PANi con superficie rugosa, en forma de escamas y muestra poca adherencia.

Considerando cada uno de los efectos descritos anteriormente, se seleccionaron las condiciones experimentales para la electrodeposición de cadmio y cobre, como se describe en el siguiente capítulo.

## CAPÍTULO 3

### 3. ELECTRODEPOSICIÓN DE CADMIO Y COBRE

En este capítulo se describe cada una de las etapas de la metodología experimental, referente tanto a las pruebas electroquímicas como el análisis correspondiente a cada uno de los resultados.

#### 3.1 Elaboración de electrodos de trabajo (WE)

Primero se llevó a cabo el corte de las probetas de bronce de 1 cm de altura a partir de la barra del metal, cuya área superficial corresponde a  $1.53 \text{ cm}^2$ . Posteriormente se soldó un alambre de cobre del número 12 sobre una de las caras de la probeta.



*Fig. 3.1: Elaboración de electrodos de trabajo con RVC.*

Una vez soldado el alambre, se sumergió cada probeta en acetona utilizando el baño ultrasónico con el fin de eliminar cualquier impureza depositada sobre la superficie metálica y se secaron cuidadosamente con aire caliente. Finalmente, dichas probetas de fueron encapsuladas en resina epóxica cristal, y desbastadas con lija SiC grado 120, 240, 320, 600.

Se cortaron electrodos RVC circulares de un diámetro de 1 cm x 0.5 cm de espesor. Los cuales se pegaron a la superficie metálica usando resina epóxica conductora, se dejaron secar durante 48 h (**Fig. 3.1**) y se verificó conductividad mediante multímetro.

### 3.2 Técnica analítica para detección de cadmio.

Consistió en reproducir la técnica de detección de cadmio implementada por Llovera et al., [49] que consiste en desarrollar la curva de calibración con diferentes concentraciones de cadmio en el electrolito de trabajo ( $0.05 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$  pH 3) mediante la técnica de Voltametría de pulso diferencial (DPSV), haciendo posible la determinación de la corriente en función de la concentración del cadmio presente en la solución.



**Fig. 3.2:** Soluciones para el análisis de Cd (II).

Se realizaron los cálculos estequiométricos correspondientes para preparar las siguientes soluciones (**Fig. 3.2**):

- i) Solución buffer:  $0.33 \text{ mol L}^{-1}$  de acetato de sodio ( $\text{CH}_3\text{COONa}$ ) + ácido acético ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) en un matraz volumétrico de 100 mL.
- ii) Solución del electrolito:  $1.2 \text{ mol L}^{-1}$  de sulfato de sodio ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) en un matraz volumétrico de 100 mL.
- iii) Solución de sulfato de cadmio ( $3\text{CdSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ )  $0.01 \text{ mol L}^{-1}$  en matraz volumétrico de 25 mL.

En una celda electroquímica de vidrio con una capacidad de 20 mL provista de 3 electrodos, WE grafito, contraelectrodo (CE) grafito y electrodo de referencia (RE) calomel saturado (SCE) se adicionaron 5 mL distribuidos de la

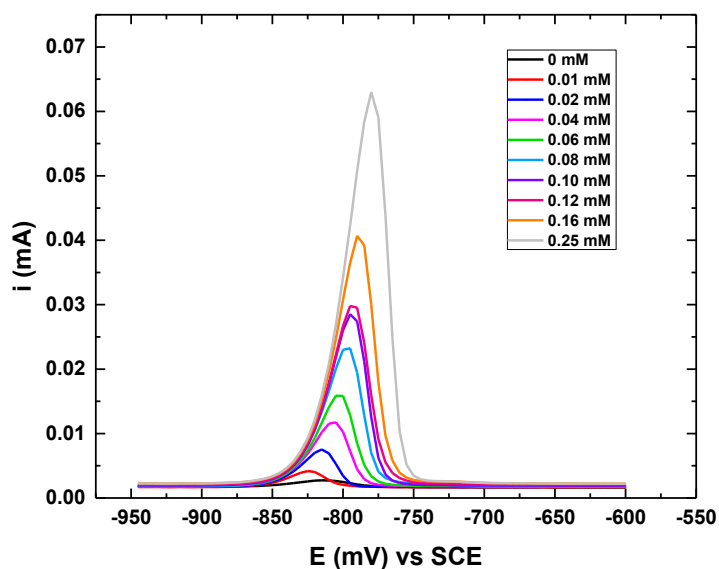
siguiente manera: 3 mL de la solución buffer + 2 mL del electrolito, con el fin de obtener una concentración de 0.2 mol L<sup>-1</sup> de CH<sub>3</sub>COONa/ CH<sub>3</sub>COOH y 0.05 mol L<sup>-1</sup> de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

La **Tabla 3.1** presenta las concentraciones utilizadas para elaborar la curva de calibración con respecto a las concentraciones de la sal de 3 CdSO<sub>4</sub>\* 8 H<sub>2</sub>O.

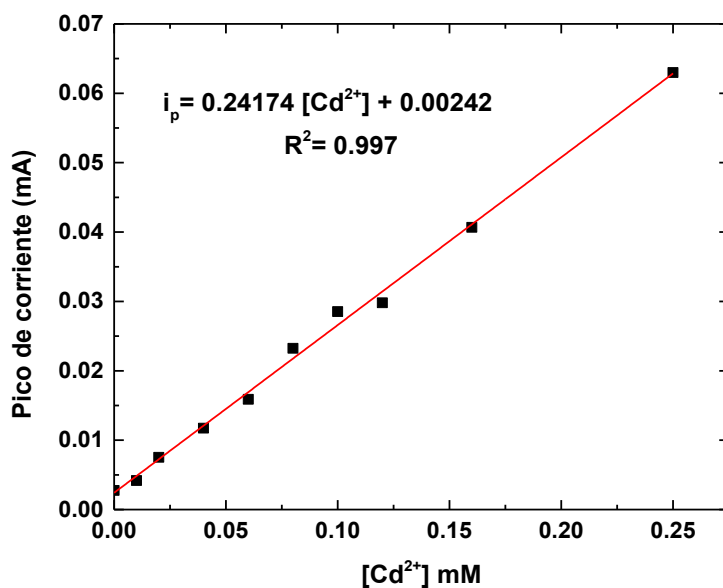
**Tabla 3.1: Concentraciones utilizadas en curva de calibración para detección de Cd (II).**

Solución	Concentración de Cd (II)		Volumen requerido de solución patrón (V <sub>1</sub> C <sub>1</sub> =V <sub>2</sub> C <sub>2</sub> )	
	(mmol L <sup>-1</sup> )	(mol L <sup>-1</sup> )	Vol. En mL 3CdSO <sub>4</sub> *8H <sub>2</sub> O (0.01 mol L <sup>-1</sup> )	Vol. En µL 3CdSO <sub>4</sub> *8H <sub>2</sub> O (0.01 mol L <sup>-1</sup> )
1	0.00	0.00000	0.000	0
2	0.01	0.00001	0.005	5
3	0.02	0.00002	0.010	10
4	0.03	0.00003	0.015	15
5	0.04	0.00004	0.020	20
6	0.06	0.00006	0.030	30
7	0.07	0.00007	0.035	35
8	0.08	0.00008	0.040	40
9	0.10	0.00010	0.050	50
10	0.12	0.00012	0.060	60
11	0.14	0.00014	0.070	70
12	0.16	0.00016	0.080	80
13	0.18	0.00018	0.090	90
14	0.20	0.00020	0.100	100
15	0.25	0.00025	0.125	125
			0.730	730.000

La **Fig. 3.4** muestra la curva de calibración a partir de los resultados de voltametría diferencial (DPSV) (**Fig. 3.3**) con un coeficiente de correlación lineal ( $R^2$ ) equivalente a 0.997, en la que podemos observar que la corriente incrementa en función de la concentración de  $[Cd(II)]$ , además de mostrar un ligero desplazamiento de la curva hacia potenciales más positivos.



**Fig. 3.3: Voltametría diferencial (DPSV) para Cd (II).**



[Cd(II)] mM	Pico de corriente mA
0.01	0.00417
0.02	0.00753
0.04	0.01173
0.06	0.01588
0.08	0.02324
0.10	0.02853
0.12	0.02980
0.16	0.04068
0.25	0.06298

**Fig. 3.4: Curva de calibración para análisis de Cd (II).**

### 3.3 Técnicas analíticas para detección del cobre

Para el caso del ión cobre, la determinación de la concentración se desarrolló mediante dos técnicas analíticas: Absorbancia y voltametría lineal. El procedimiento para implementar cada una de ellas, se describe a continuación.

#### 3.3.1 Absorbancia

La curva de calibración mediante absorbancia a 805 nm [52] se desarrolló analizando diferentes concentraciones de cobre (**Tabla 3.2**) en el electrolito de trabajo ( $0.05 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$  pH 3).

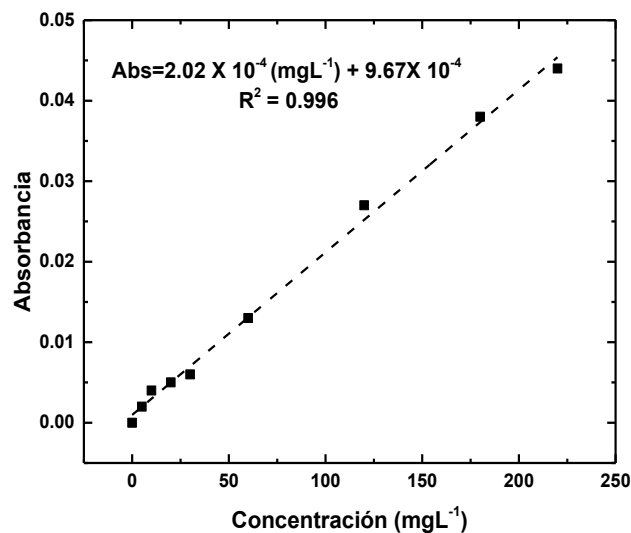
Las soluciones patrón requeridas fueron las siguientes:

- i) Solución del electrolito:  $0.05 \text{ mol L}^{-1}$  de sulfato de sodio ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) en un matraz volumétrico de 50 mL.
- ii) Solución de sulfato de cobre ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}$ )  $0.2 \text{ mol L}^{-1}$  en matraz volumétrico de 25 mL.

**Tabla 3.2: Concentraciones utilizadas en curva de calibración para detección de Cu (II).**

Solución	Concentración de Cu (II)			Volumen requerido de solución patrón ( $V_1C_1=V_2C_2$ )		
	ppm	m (g)	M (g/L)	Vol. En mL Electrolito (0.05 M $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) pH=3	Vol. En mL $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (0.2M)	Vol. En $\mu\text{L}$ $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (0.2 M)
1	0	0	0.00000	5.00	0.000	0
2	5	0.000025	0.00008	5.00	0.002	2
3	10	0.00005	0.00016	5.00	0.004	4
4	20	0.0001	0.00031	5.00	0.008	8
5	30	0.00015	0.00047	5.00	0.012	12
6	60	0.0003	0.00094	5.00	0.024	24
7	120	0.0006	0.00189	5.00	0.047	47
8	180	0.0009	0.00283	5.00	0.071	71
9	220	0.0011	0.00346	5.00	0.087	87
				<b>Vol. Total</b>	0.254	254

La concentración correspondiente a cada una de las absorbancias se determinó usando la ecuación de curva de calibración (**Fig. 3.5**).

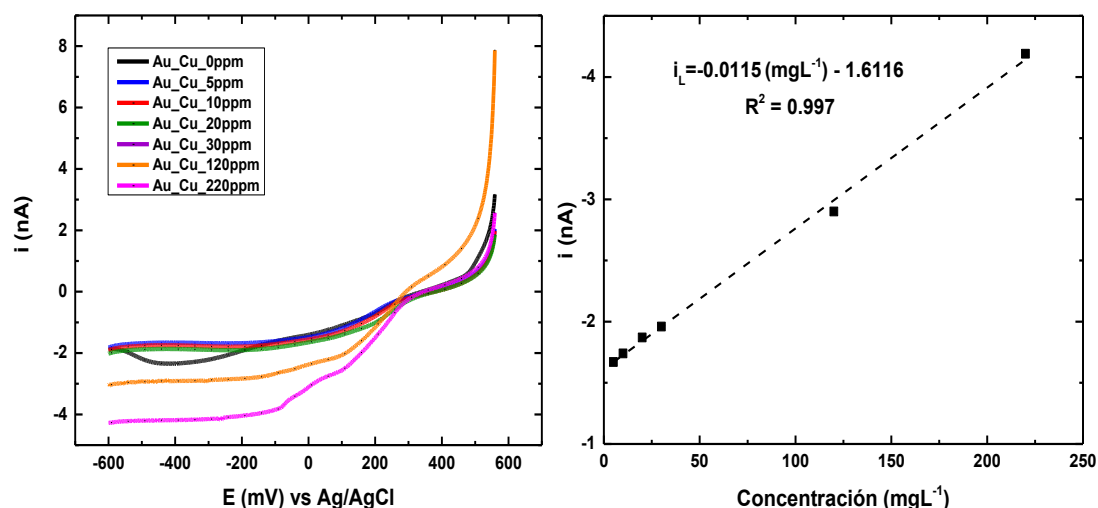


**Fig. 3.5:** Curva de calibración para determinación de cobre mediante absorbancia.

### 3.3.2 Voltametría lineal

Por otra parte, se desarrolló una segunda curva de calibración para la determinación de cobre, implementando la técnica electroquímica de voltametría lineal (LSV) (**Fig. 3.6**) usando microelectrodo de Au como WE, CE de platino y RE Ag/AgCl en celda electroquímica de 25 mL y las mismas concentraciones de la **Tabla 3.2** en un intervalo de potencial de 560 a -600 mV con una velocidad de barrido de 5 mV s<sup>-1</sup>.





**Fig. 3.6:** Curva de calibración usando voltametría lineal (A 400 mV vs Ag/AgCl).

### 3.4 Elaboración de electrodos modificados con PANi

En este apartado se describe cada una de las metodologías implementadas para elaborar electrodo modificado con PANi. En primera instancia se evaluó la electropolimerización de anilina sobre RVC con tratamiento electroquímico, posteriormente se eliminó el tratamiento electroquímico y finalmente se definen cuáles fueron las condiciones óptimas para la electropolimerización de la anilina.

#### 3.4.1 Electropolimerización de anilina sobre RVC con tratamiento electroquímico del RVC

En celda electroquímica de 250 mL se llevó a cabo la síntesis de PANi, provista de 3 electrodos; WE: RVC (0.8 x 0.7 x 0.4 cm aprox.), CE: Barra de grafito, RE: SCE. El volumen del electrolito fue de 200 mL, la composición de este cambió en función de la etapa del proceso (Tratamiento electroquímico, Electropolimerización).

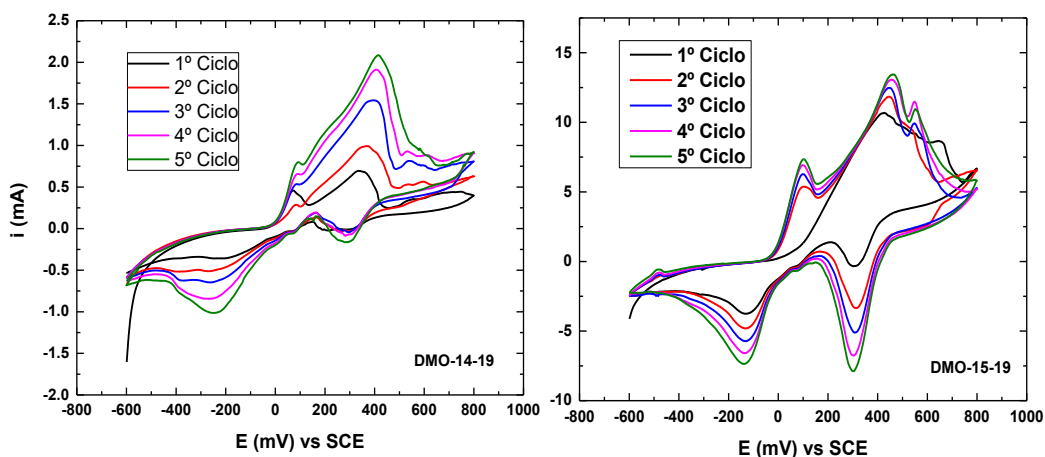


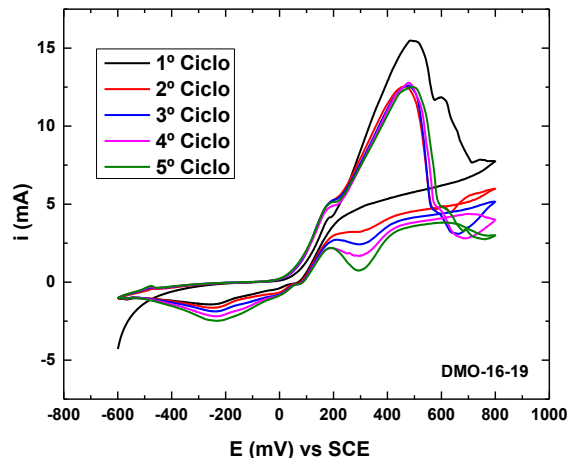
**Fig. 3.7:** Celda electroquímica usada en electropolimerización de anilina.

### Tratamiento electroquímico del RVC

El sustrato usado para el proceso de electropolimerización de la anilina fue RVC (100 ppi) tratado previamente mediante voltametría cíclica entre 0.6 y 0.8 V vs SCE a  $10 \text{ mV s}^{-1}$  (5 ciclos) en una solución  $0.5 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Las pruebas se llevaron a cabo en ausencia de oxígeno, aplicando la técnica de voltametría cíclica (BASi EPSILON 2000). Los resultados obtenidos para cada una de las pruebas realizadas se muestran en la **Fig. 3.8** modificando únicamente el número de ciclos, quedando de la siguiente manera: DMO-14-19 (20 ciclos), DMO-15-16 (5 ciclos), DMO-16-19 (10 ciclos).





**Fig. 3.8:** Tratamiento electroquímico RVC en  $0.5 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

### Electropolimerización de anilina

Posteriormente, se preparó una solución acuosa de  $0.5 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  +  $0.1 \text{ mol L}^{-1}$  de anilina en una atmósfera inerte de  $\text{N}_2$ . La electropolimerización de la anilina se desarrolló mediante voltametría cíclica, usando la metodología optimizada reportada en la literatura [4,53,54], que consta de dos etapas:

- i) Realizar 1 ciclo inicial en un intervalo de potencial entre  $-0.3$  y  $0.8 \text{ V}$  vs SCE, a  $2 \text{ mV s}^{-1}$ .
- ii) Ciclos posteriores entre  $-0.3$  y  $0.69 \text{ V}$  vs SCE, a  $100 \text{ mV s}^{-1}$ .

La temperatura utilizada durante el proceso fue la ambiental ( $\sim 25^\circ\text{C}$ ). Una barra de grafito como CE y el RE: SCE.

Se realizaron 20, 5 y 10 ciclos para DMO-14-19, DMO-15-19 y DMO-16-19 respectivamente (**Fig. 3.9**).

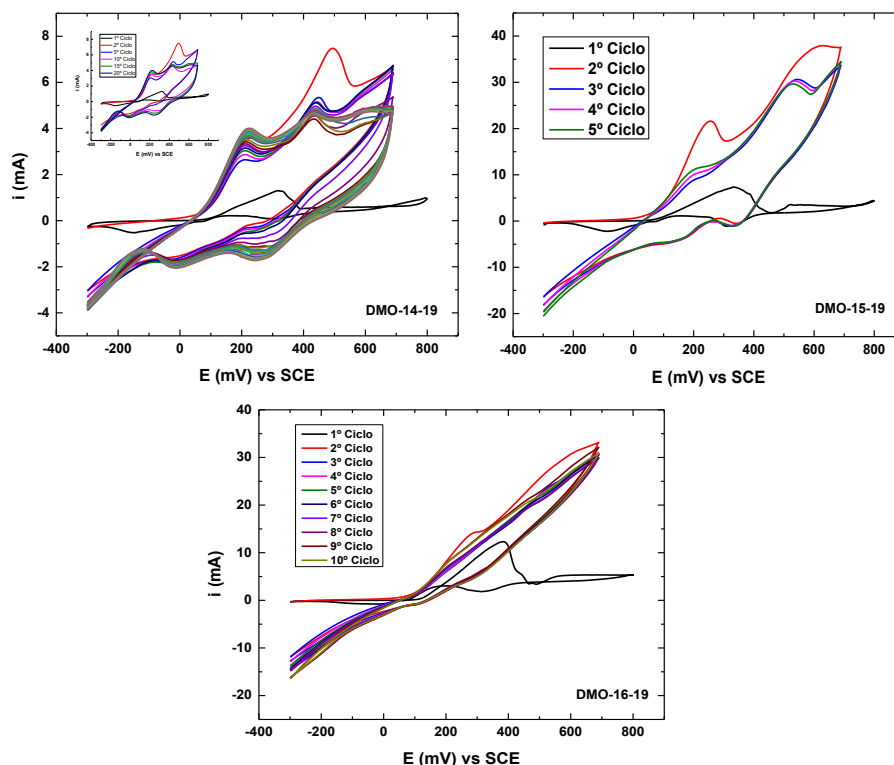


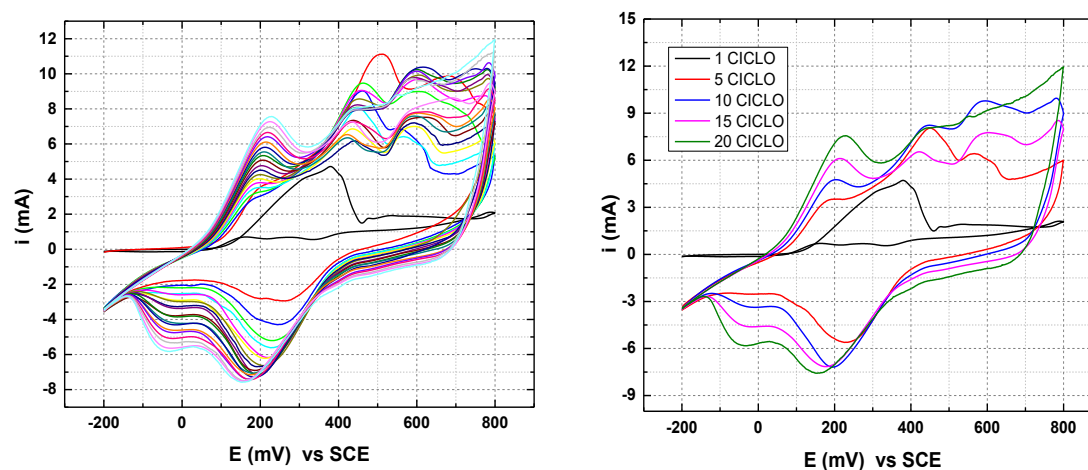
Fig. 3.9: Electropolimerización RVC/PANi (20, 5 y 10 ciclos).

Encontrando falta de reproducibilidad en los resultados, pues el comportamiento electroquímico de la película de PANi presentaba morfologías distintas en cada uno de los electrodos, a pesar de usar las mismas condiciones experimentales reportadas previamente. Posteriormente se implementaron algunas modificaciones a la metodología reportada. Los detalles se describen a continuación.

### 3.4.2 Electropolimerización de anilina sobre RVC sin tratamiento electroquímico del RVC

En la presente prueba se excluyó el tratamiento electroquímico del RVC, previo a la polimerización de PANi con el fin de corroborar si se generaba algún cambio en la película depositada. Se adicionaron 200 mL de solución  $0.5 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  +  $0.1 \text{ mol L}^{-1}$  de anilina y se realizaron 20 ciclos, el primero en un

intervalo de potencial de -200 a 800 mV con  $2 \text{ mV s}^{-1}$  y los restantes se modificó únicamente la velocidad de barrido a  $20 \text{ mV s}^{-1}$ .



**Fig. 3.10: Electropolimerización RVC/PANI (20 ciclos) sin tratamiento en  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .**

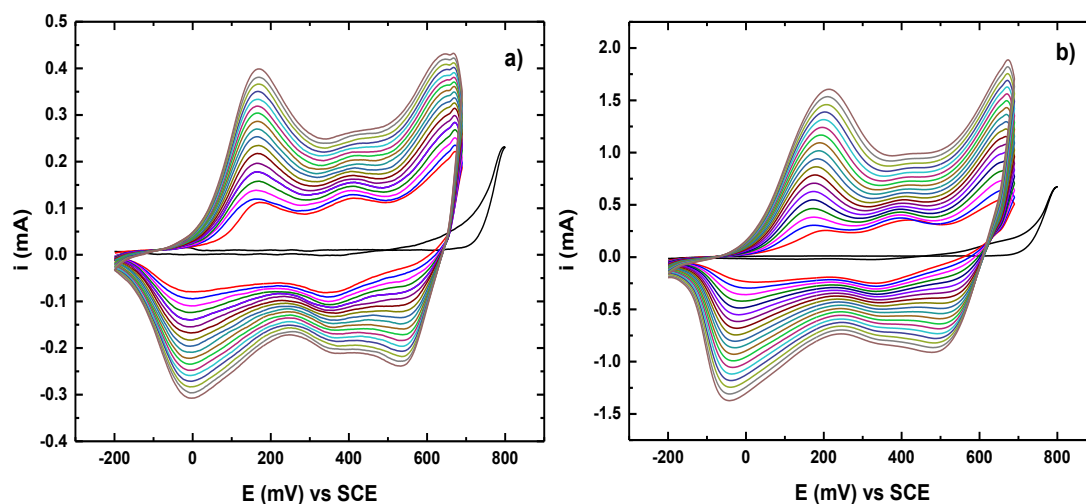
Los resultados mostrados en la **Fig. 3.10**, corresponden a los 20 ciclos desarrollados durante la electropolimerización de la anilina. Al comparar la **Fig. 3.10** vs **Fig. 3.9** se observa que el espectro con tratamiento en ácido muestra un ascenso más pronunciado en la zona anódica debido a que la superficie del RVC se encuentra oxidada al momento de concluir el tratamiento, incrementando las propiedades electrocatalíticas tanto en la reacción de evolución de hidrógeno (HER) como de reacción de reducción de oxígeno (ORR) [55], generando película de PANi en su forma pernigranilina (oxidada) con coloración oscura, mientras que cuando el tratamiento se excluye se observa coloración verde, que corresponde a la emeraldina.

### 3.4.3 Condiciones óptimas de electropolimerización de anilina sobre RVC y grafito.

Se adicionaron 200 mL de solución  $0.1 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  +  $0.1 \text{ mol L}^{-1}$  de anilina (paulatinamente) y se realizaron 20 ciclos, el primero en un intervalo de potencial de -200 a 800 mV con  $2 \text{ mV s}^{-1}$  y los restantes se modificó la

velocidad de barrido a  $20 \text{ mV s}^{-1}$  y el intervalo de potencial fue de  $-200$  a  $690$  mV. Al concluir la polimerización se lavó con agua destilada y acetona con el fin de eliminar residuos del monómero. Con esta metodología reportada en múltiples trabajos previos [4,43,53,56] se logró incrementar el espesor de la película PANi de manera proporcional y homogénea conforme al número de ciclos.

Además, se comprobó que la morfología de la película no depende del tipo de superficie y/o material (de la familia de carbono) donde se deposite. En la **Fig. 3.11** se muestra que los voltamogramas son prácticamente idénticos tanto en el grafito como el RVC. La morfología de PANi se encuentra asociada a la velocidad de adición de la anilina durante la reacción de polimerización, debe realizarse de manera paulatina ( $120 \mu\text{L min}^{-1}$ ) y con agitación.



**Fig. 3.11:** Electropolimerización de anilina sobre a) Grafito b) RVC (20 ciclos).

El pico de oxidación alrededor de  $190$  mV se asocia a la transformación de los depósitos en su forma reducida, es decir de leucoemeraldina a emeraldina que es la forma polimérica de mayor conductividad. Los picos de oxidación

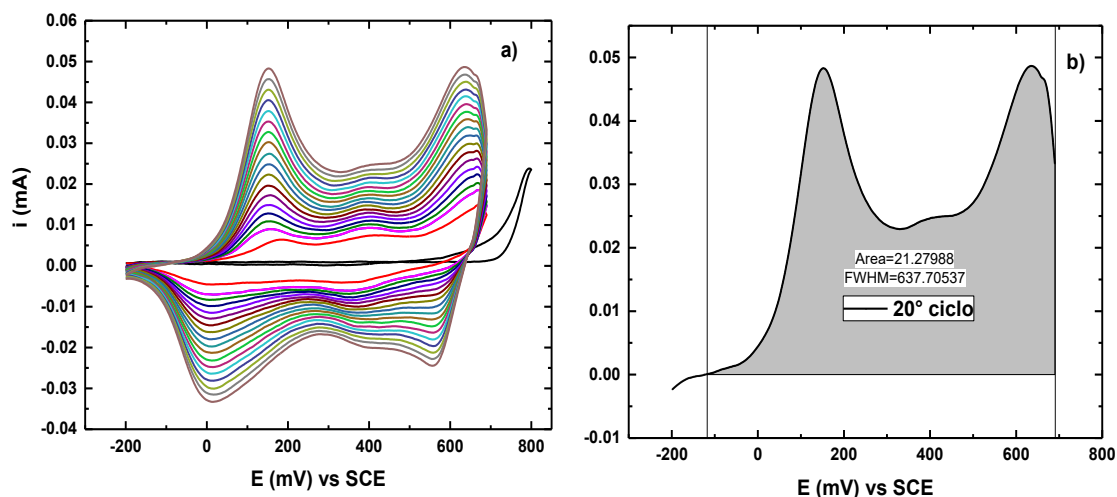
cercanos a 400 mV pueden identificarse y relacionarse a los de picos de reducción ubicados aproximadamente en 370 mV, se deben a la estructura ramificada de las capas PANi. Finalmente, la oxidación generada en 610 mV refiere a la transformación de emeraldina a pernigranilina, la forma polimérica completamente oxidada. Al situarse en la zona catódica, la película de PANi se reduce de pernigranilina a leucoemeraldina; estos picos conforman las principales señales de PANi depositada sobre la superficie [57–59].

### Determinación del espesor de la película

Al integrar el área bajo la curva del ciclo número 20 correspondiente a la zona de oxidación desde -117 a 690 mV (**Fig. 3.12**) es posible determinar la carga redox equivalente a (21.28 mC cm<sup>-2</sup>); aplicando la siguiente ecuación [60]:

$$d = q_{redox}V/(zrF) \quad 3.1$$

Donde V corresponde al volumen molar de la anilina (91.304 cm<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup>), r es el factor de rugosidad del WE (1), z eficiencia de carga (0.2), F constante de Faraday; el espesor de la película es de aproximadamente 1 μm.



**Fig. 3.12:** a) Electropolimerización de anilina sobre carbón vidriado (GC) 20 ciclos b) Cálculo de carga  $q_{redox}$ .

### 3.5 Electrodeposición de Cd (II) usando electrodo RVC y RVC/PANi

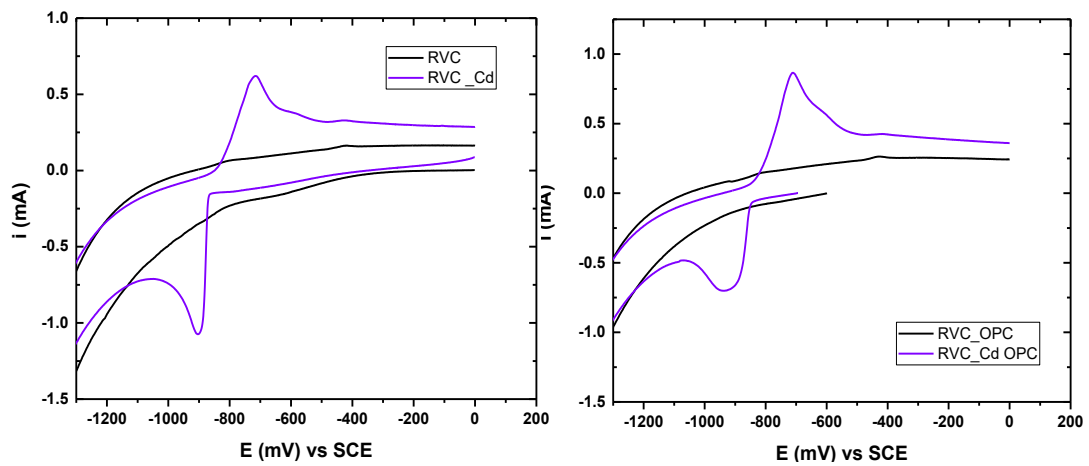
En celda electroquímica de 250 mL (5 bocas) provista de 3 electrodos; WE: RVC (0.8 x 0.7 x 0.4 cm), RVC/PANi10, RVC/PANi20; CE: Barra de grafito, RE: SCE. El volumen del electrolito fue de 200 mL de solución de sulfato de sodio ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) 0.05 mol  $\text{L}^{-1}$  pH 3. Todas las pruebas se llevaron a cabo en ausencia de oxígeno, aplicando la técnica de voltametría cíclica (BASi EPSILON 2000) en intervalo de potencial de 0 a 1500 mV con una velocidad de barrido de 10  $\text{mV s}^{-1}$ , en ausencia y presencia de 200  $\text{mg L}^{-1}$  de Cd (II).

A continuación, se muestran los resultados obtenidos (**Fig. 3.10**, **Fig. 3.11** y **Fig. 3.12**) para cada uno de los electrodos mencionados con anterioridad con un potencial inicial de 0 mV y con potencial de circuito abierto (OPC).

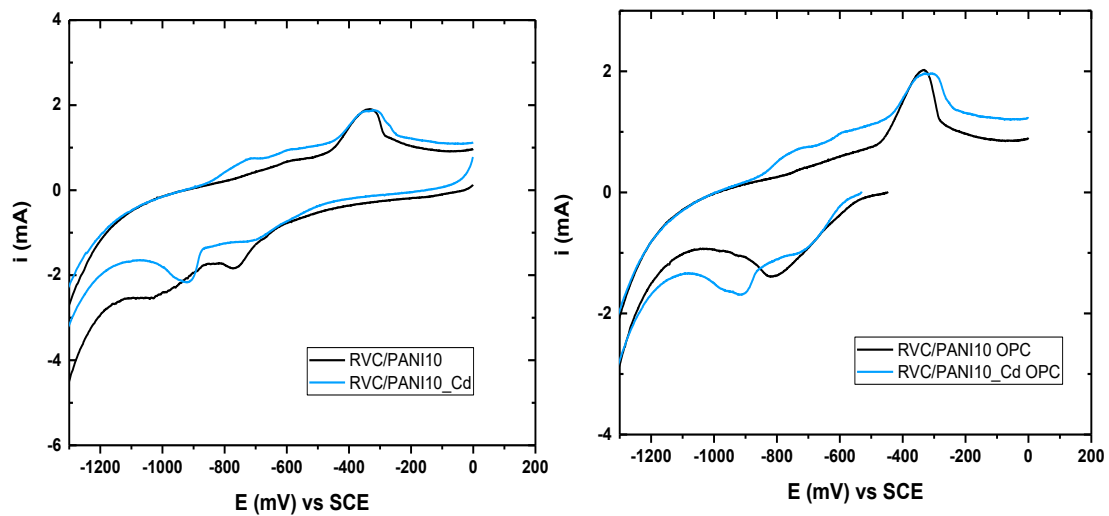
**Tabla 3.3: Potencial de circuito abierto de cada uno de los electrodos.**

Electrodo	OPC vs SCE (mV)	
	$\text{Na}_2\text{SO}_4$	$\text{Na}_2\text{SO}_4 + 200 \text{ mg L}^{-1} \text{ Cd (II)}$
RVC	-599	-694
RVC/PANi10	-446	-530
RVC/PANi20	-222	-486

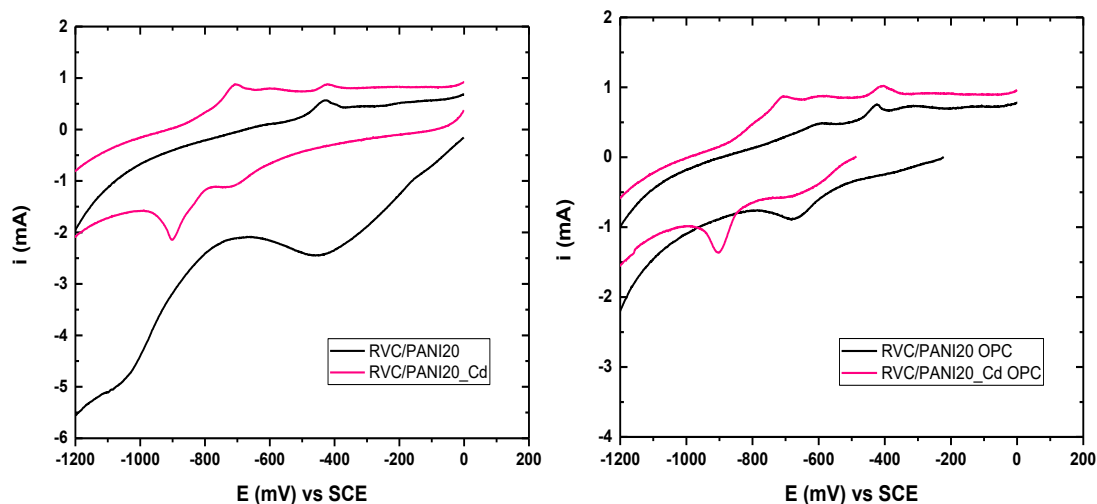




**Fig. 3.13:** RVC en  $0.05 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  pH 3 en presencia y ausencia de  $200 \text{ mg L}^{-1}$  Cd (II).



**Fig. 3.14:** RVC/PANi10 en  $0.05 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  pH 3 en presencia y ausencia de  $200 \text{ mg L}^{-1}$  Cd (II).



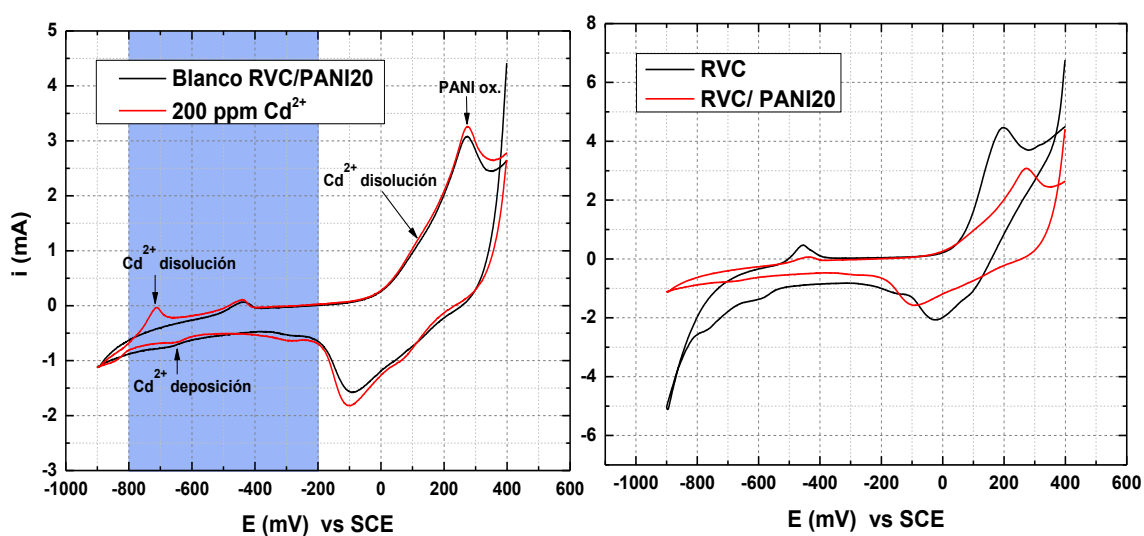
**Fig. 3.15:** RVC/PANi20 en  $0.05 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  pH 3 en presencia y ausencia de  $200 \text{ mg L}^{-1}$  Cd (II).

La electrodeposición de cadmio sobre electrodo RVC vs RVC/PANi no muestra cambios significativos, pues el potencial de deposición es de  $-900 \text{ mV}$  aproximadamente. En el caso del RVC se observa claramente el pico correspondiente a la deposición del cadmio, mientras que en electrodo modificado se tienen 2 picos traslapados uno de ellos refiere al cadmio depositado y el otro se encuentra asociado a la reducción de PANi, pues se observa en la curva correspondiente al blanco, es decir en ausencia de cadmio.

### Comportamiento electroquímico en $0.05 \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{Na}_2\text{SO}_4$ + $0.01 \text{ mol L}^{-1}$ $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Se adicionaron  $200 \text{ mL}$  de solución  $0.05 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  +  $0.01 \text{ mol L}^{-1}$   $\text{H}_2\text{SO}_4$  y se realizó voltametría cíclica entre  $400$  y  $-900 \text{ mV}$  con  $20 \text{ mV s}^{-1}$ , los resultados se muestran en la **Fig. 3.14**, en presencia y ausencia de  $200 \text{ mg L}^{-1}$  de Cd (II). Los resultados obtenidos son congruentes con los reportados en la literatura [61], a excepción de la intensidad de los picos pues en nuestro caso es menor lo cual puede atribuirse a que la concentración usada de Cd (II)

es menor. Con respecto al pico observado alrededor de los -450 mV, no se ha identificado con certeza, pero forma parte de la respuesta del RVC en el electrolito evaluado. La deposición del Cd (II) se llevó a cabo alrededor de -600 mV observándose un pico con baja intensidad, atribuible a una escasa remoción pues en esta escala de potencial la PANi no es conductora disminuyendo su capacidad de remoción considerablemente. Por este motivo se decidió no escalar las pruebas a la celda de placas paralelas y evaluar la eficiencia del electrodo modificado respecto a otro ion metálico, el cobre, debido a que su potencial estándar de reducción coincide con el estado parcialmente oxidado de PANi, es decir, a este potencial la película polimérica es conductora [57–59].

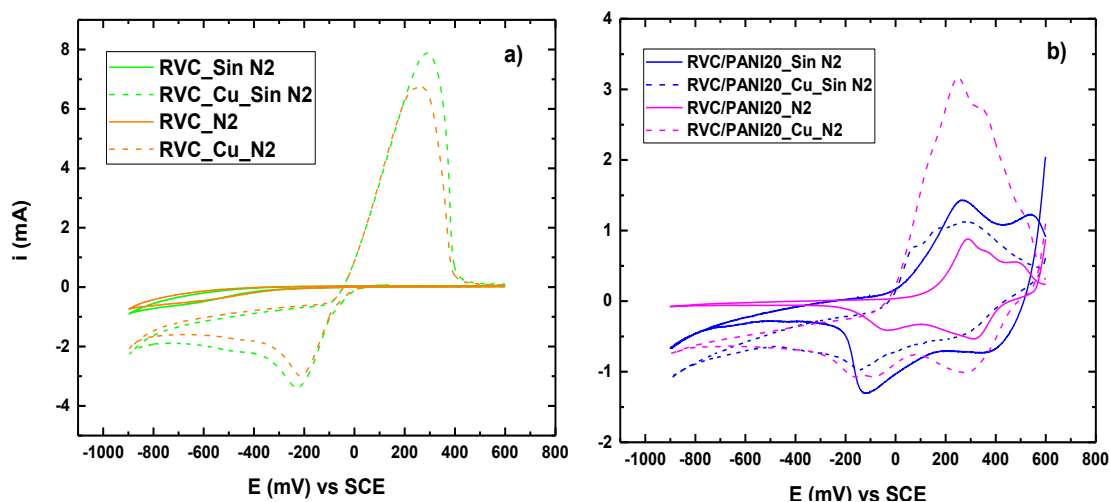


**Fig. 3.16:** Comportamiento electroquímico RVC/PANI20 en  $0.05 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  +  $0.01 \text{ mol L}^{-1}$   $\text{H}_2\text{SO}_4$  en ausencia y presencia de  $200 \text{ mg L}^{-1}$  de Cd (II).

### 3.6 Electrodeposición de Cu (II) usando electrodo RVC y RVC/PANi

Se adicionaron 200 mL de solución  $0.05 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  pH 3 y se realizó voltametría cíclica entre 600 y -900 mV con  $20 \text{ mV s}^{-1}$ , los resultados se muestran en **Fig. 3.17**, en presencia y ausencia de  $200 \text{ mg L}^{-1}$  de Cu (II). Los cambios observados en presencia y ausencia de nitrógeno no son significativos, por lo que resulta innecesario el uso de nitrógeno, durante el proceso de remoción del Cu (II). La máxima deposición se generó en un potencial aproximado de -200 mV y -100 mV para el RVC y RVC/PANi20 respectivamente, brindando una ligera ventaja respecto al potencial requerido para la recuperación del cobre, suficiente para continuar con la investigación.

Los resultados mostrados en la **Fig. 3.17**, son similares a los reportados en la literatura, donde la evolución de hidrógeno tiene lugar en potenciales suficientemente altos para no disminuir la efectividad de la electrodeposición de cobre [62].



**Fig. 3.17:** a) RVC b) RVC/PANi20 en  $0.05 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (pH 3) en presencia y ausencia de  $200 \text{ mg L}^{-1}$  Cu (II).

### 3.6.1 Determinación del coeficiente de difusión de Cu (II) usando electrodo de disco rotatorio (RDE)

El coeficiente de difusión se determinó mediante el uso del electrodo de disco giratorio (RDE), usando como WE: Carbón vidriado (GC) y GC/PANi, CE: Pt y RE: Ag/AgCl.



*Fig. 3.18: Electrodo de disco rotatorio (RDE).*

### Electropolimerización de anilina sobre carbón vidriado (GC).

Ambos electrodos de GC se pulieron a espejo, posteriormente en uno de ellos se realizó la electropolimerización de anilina, como se describió anteriormente.

En celda electroquímica de 20 mL se adicionaron 15 mL de solución 0.05 mol L<sup>-1</sup> de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> pH 3 y 3.149 x 10<sup>-3</sup> mol L<sup>-1</sup> de Cu (II), posteriormente se inició voltametría lineal (LSV) en RDE con un intervalo de potencial de 100 a -800 mV, 5 mV s<sup>-1</sup> y velocidad de giro de 0, 100, 400, 900, 1600, 2500 rpm (**Fig. 3.19**).

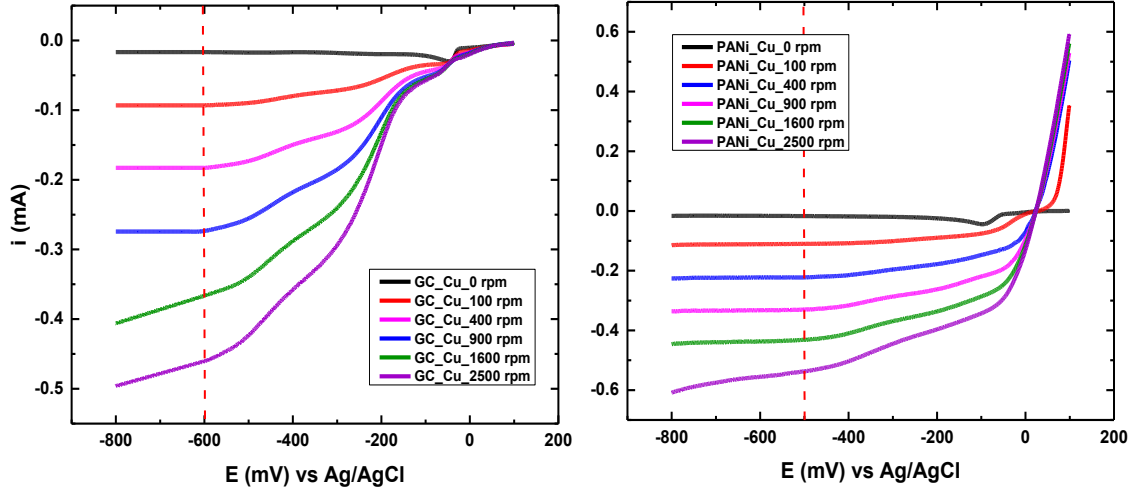


Fig. 3.19: Voltametría lineal WE: GC y GC/PANi usando RDE.

Se determinó corriente límite en -600 y -500 para los electrodos GC y GC/PANi respectivamente (Tabla 3.4 y Tabla 3.5), aplicando la ecuación de Levich (2) se calculó el coeficiente de difusión (D) [63,64], equivalente a  $1.193 \times 10^{-6}$  y  $1.515 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  respectivamente.

$$D = \left( \frac{\text{pendiente}}{0.62nFv^{-0.166} C_0} \right)^{1/0.67} \quad 3.2$$

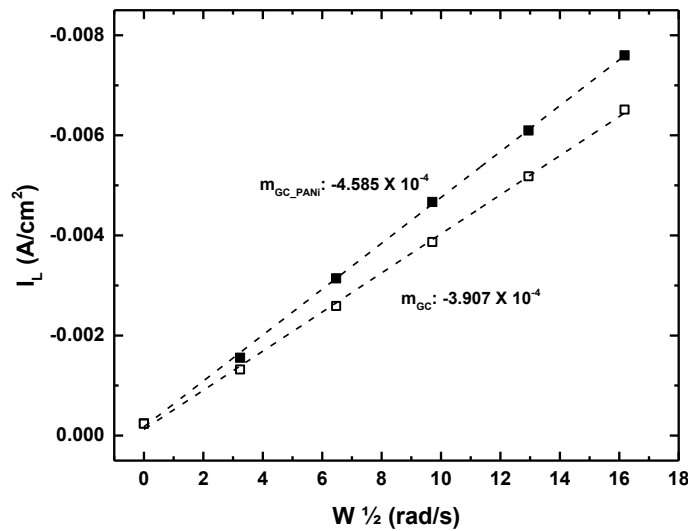


Fig. 3.20: Comparativa de  $I_L$  vs  $W^{1/2}$  de curvas mostradas en Fig. 3.19 (■ GC/PANi □ GC).

**Tabla 3.4: Parámetros cinéticos obtenidos mediante deposición de Cu (II) usando RDE y WE: GC.**

	W (rpm)	W (rad s <sup>-1</sup> )	W <sup>1/2</sup> (rad s <sup>-1</sup> )	I <sub>L</sub> x 10 <sup>-4</sup> (A)	I <sub>L</sub> x 10 <sup>-4</sup> (A cm <sup>-2</sup> )	D x 10 <sup>-6</sup> (cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> )
GC	0	0.000	0.000	-0.1672	-2.365	1.193
	100	10.472	3.236	-0.9327	-13.195	
	400	41.888	6.472	-1.8311	-25.905	
	900	94.248	9.708	-2.7346	-38.687	
	1600	167.552	12.944	-3.6622	-51.809	
	2500	261.800	16.180	-4.6052	-65.150	

**Tabla 3.5: Parámetros cinéticos obtenidos mediante deposición de Cu (II) usando RDE y WE: GC\_PANi.**

	W (rpm)	W (rad s <sup>-1</sup> )	W <sup>1/2</sup> (rad s <sup>-1</sup> )	I <sub>L</sub> x 10 <sup>-4</sup> (A)	I <sub>L</sub> x 10 <sup>-4</sup> (A cm <sup>-2</sup> )	D x 10 <sup>-6</sup> (cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> )
GC_PANi	0	0.000	0.000	-0.171	-2.419	1.515
	100	10.472	3.236	-1.100	-15.562	
	400	41.888	6.472	-2.220	-31.407	
	900	94.248	9.708	-3.300	-46.685	
	1600	167.552	12.944	-4.310	-60.974	
	2500	261.800	16.180	-5.370	-75.970	

Los resultados mostrados en la **Fig. 3.20** indican que la difusión de los iones Cu (II) es mayor en presencia de la película de PANi, lo cual podría traducirse en una disminución considerable en el tiempo de electrólisis.

### 3.7 Celda de flujo con placas paralelas

Este proceso fue desarrollado usando una celda de placas paralelas (**Fig. 3.21**) elaborada con bloques de acrílico (26 cm × 12 cm × 1 cm) con un compartimento para el electrolito de 2 L aproximadamente.

El cátodo y el ánodo están separados a una distancia aproximada de 0.7 cm formando el canal de flujo. El volumen de electrolito fue de 1L con una concentración de 0.05 mol L<sup>-1</sup> Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ajustado a pH 3 con solución concentrada de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. El electrolito fue bombeado (IWAKI Co., Ltd MD-15R-115NL01) a través del canal de flujo a una velocidad constante de 120 L h<sup>-1</sup> medida con un flujómetro (Blue-White Industries F-1000-RB).



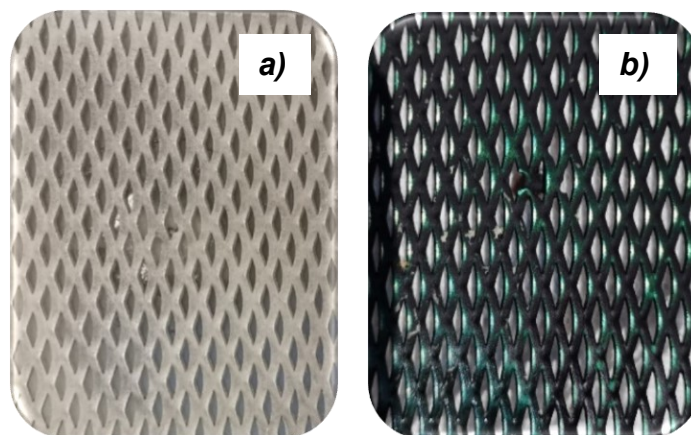
**Fig. 3.21: Celda de placas paralelas.**

El material de los dos cátodos evaluados fue lámina de cobre y electrodo modificado malla de Ti – Pt - PANi, mientras que el ánodo en ambos casos fue una malla de titanio platinizado (Ti - Pt), las dimensiones de cada electrodo 5 cm x 10 cm. La celda electroquímica se conectó a una fuente de alimentación (Agilent E3610A) y un multímetro digital (CRAFTSMAN 82140).



### 3.7.1 Electropolimerización potencioestática de PANi sobre malla de Ti-Pt

La película de PANi fue sintetizada potencioestáticamente sobre la malla de Ti-Pt a 0.9 V vs Ag/AgCl usando fuente de alimentación durante 20 min; en solución  $0.5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4 + 0.1 \text{ mol L}^{-1}$  anilina (99.5%, monómero) en atmósfera inerte de  $\text{N}_2$ . Después se lavó con agua destilada y acetona con el fin de remover trazas de monómero. Estas condiciones fueron similares a las reportadas por otros autores [65,66].

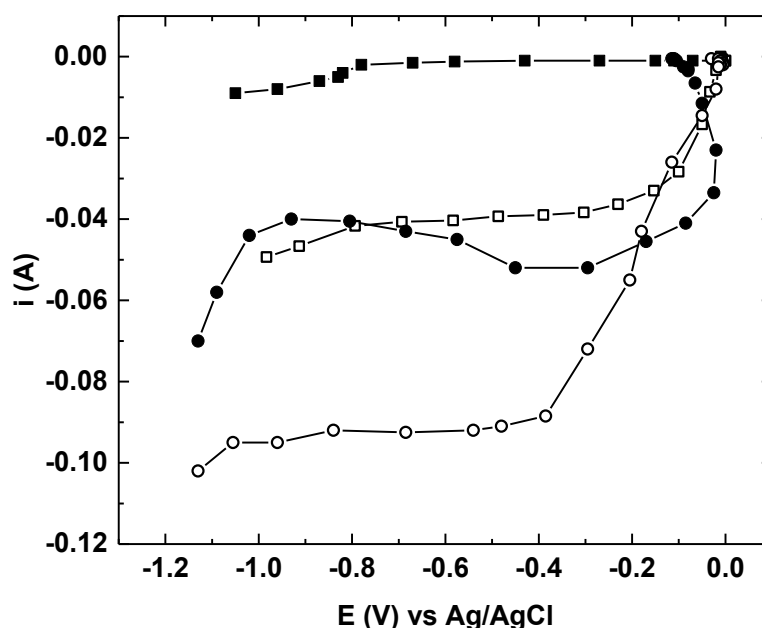


**Fig. 3.22:** Malla de Ti-Pt a) Electrodo sin modificar b) Electrodo modificado con película de PANi (Ti- Pt-PANi).

La película de PANi, en su forma polimérica emeraldina, fue evidente mediante el color verde que cubrió completamente el sustrato tal como se puede observar en la **Fig. 3.22**, además de alcanzar un valor constante de 0.43 V como potencial de circuito abierto característico del estado de oxidación de la emeraldina [67]. La elaboración del electrodo modificado se desarrolló para cada una de las electrolisis, comprobándose así la reproducibilidad del procedimiento de electropolimerización y la efectividad real para cada una de las condiciones evaluadas.

### 3.7.2 Curvas de polarización

En primer lugar, se evaluó el comportamiento electroquímico de cada uno de los electrodos de trabajo WE: Lámina de Cobre y electrodo modificado Ti-Pt-PANi, RE: Ag/ AgCl y CE: Malla de Ti-Pt, usando celda de flujo con placas paralelas, adicionando 1 L de electrolito  $0.05 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  pH 3 en ausencia y presencia de  $3.149 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  Cu (II) con un flujo de  $120 \text{ L h}^{-1}$  mediante curvas de polarización (**Fig. 3.23**). Previamente a la realización de las pruebas se estabilizó el potencial de circuito abierto durante 15 minutos, haciendo pasar el electrolito a través del canal de flujo.



**Fig. 3.23:** Comparativa de curvas de polarización usando WE: Lámina de cobre, malla de Ti-Pt-PANi en  $0.05 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  pH 3 en ausencia y presencia de  $3.149 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  Cu (II) (■ Cu, □ Cu-Cu (II), ● Ti-Pt-PANi y ○ Ti-Pt-PANi- Cu (II)).

La corriente límite (**Fig. 3.23**) de la curva de polarización del WE lámina de cobre (□) en presencia de  $3.149 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  Cu (II) es similar a la registrada en ausencia de cobre con el WE Ti-Pt-PANi (●) situada alrededor de  $-0.04 \text{ A}$ , este comportamiento está asociado a la reducción de PANi, por lo que en

presencia de Cu (II) se genera un desplazamiento hacia corrientes más negativas alcanzando una corriente límite de aproximadamente -0.10 A. Es decir que la corriente amplia en ausencia de Cu (II) es debido al estado reducido de PANi, por lo que la reducción de cobre podría proceder simultáneamente conservando el estado reducido de PANi comportamiento similar al reportado previamente por otros autores [68,69]. Otro aspecto importante que se puede observar es que el plateau para el electrodo modificado con PANi se encuentra entre -0.4 y -1.1 V, mientras que para el electrodo de cobre va de -0.4 a -0.8 V retrasando la evolución de H<sub>2</sub>. Se observó una reducción insignificante de la corriente no faradaica debido al electrolito de soporte (■).

Posteriormente se realizaron las electrólisis para evaluar la efectividad de remoción de cobre, aplicando distintas condiciones experimentales.

### **3.7.3 Electrodeposición de cobre usando celda de flujo con placas paralelas**

La electrodeposición de cobre se desarrolló mediante dos técnicas, la potenciostática que consistió en aplicar un voltaje fijo durante toda la prueba y la galvanostática por etapas, donde la energía se suministra en forma de corriente escalonada en función de la variación de la concentraciones de iones Cu (II) presentes en la solución de acuerdo con el modelo descrito en el **apartado 3.11.3**.

La **Fig. 3.24** muestra las condiciones evaluadas con cada una de las técnicas anteriores en la celda de placas paralelas usando como electrodos de trabajo WE: Lámina de Cobre y electrodo modificado Ti-Pt-PANi, RE: Ag/ AgCl y CE: Malla de Ti-Pt, adicionando 1 L de electrolito 0.05 mol L<sup>-1</sup> de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> pH 3 presencia de 0.787 x 10<sup>-3</sup>, 1.574 x 10<sup>-3</sup> y 3.149 x 10<sup>-3</sup> mol L<sup>-1</sup> Cu (II) con un flujo de 120 L h<sup>-1</sup>.

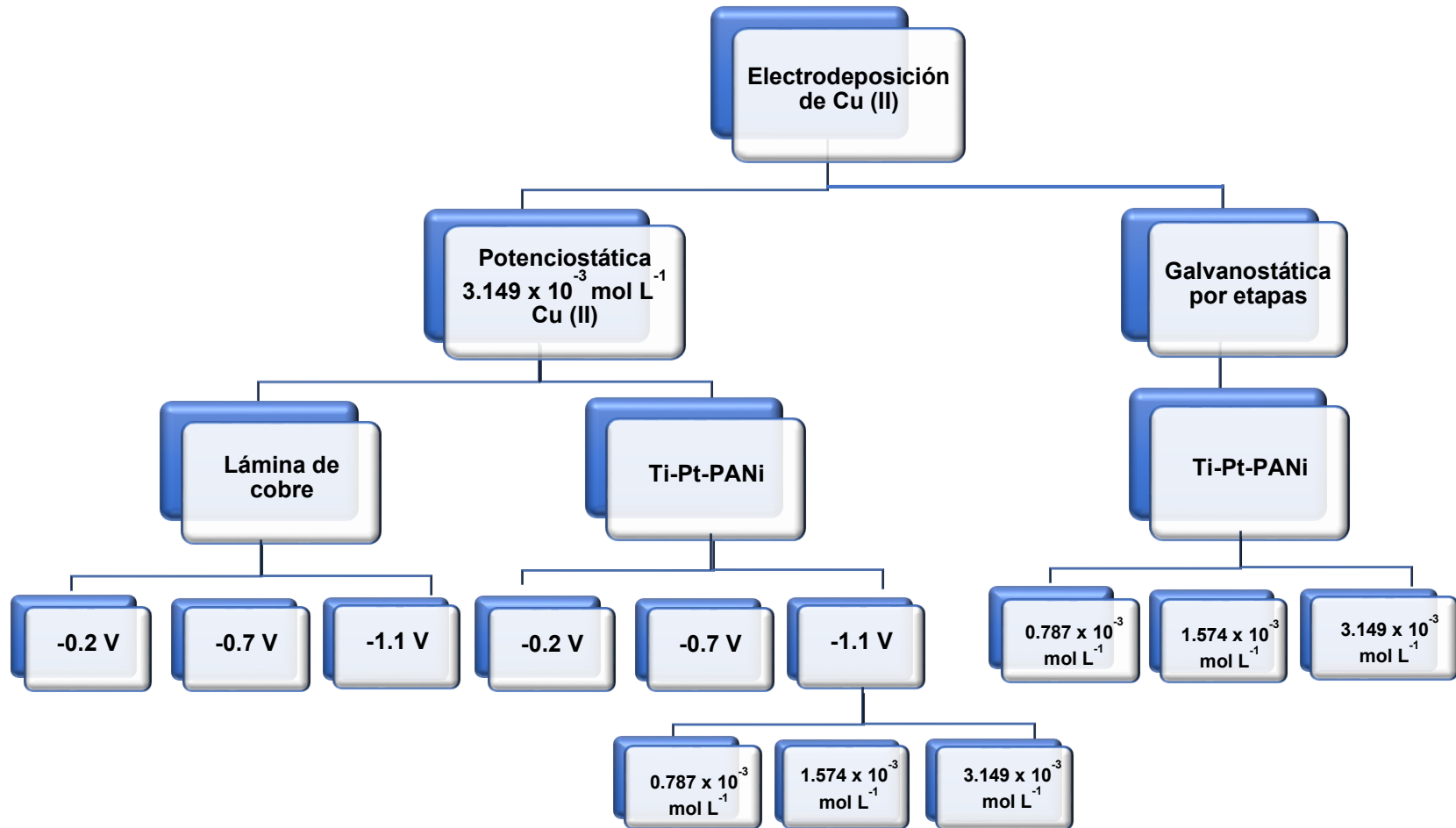
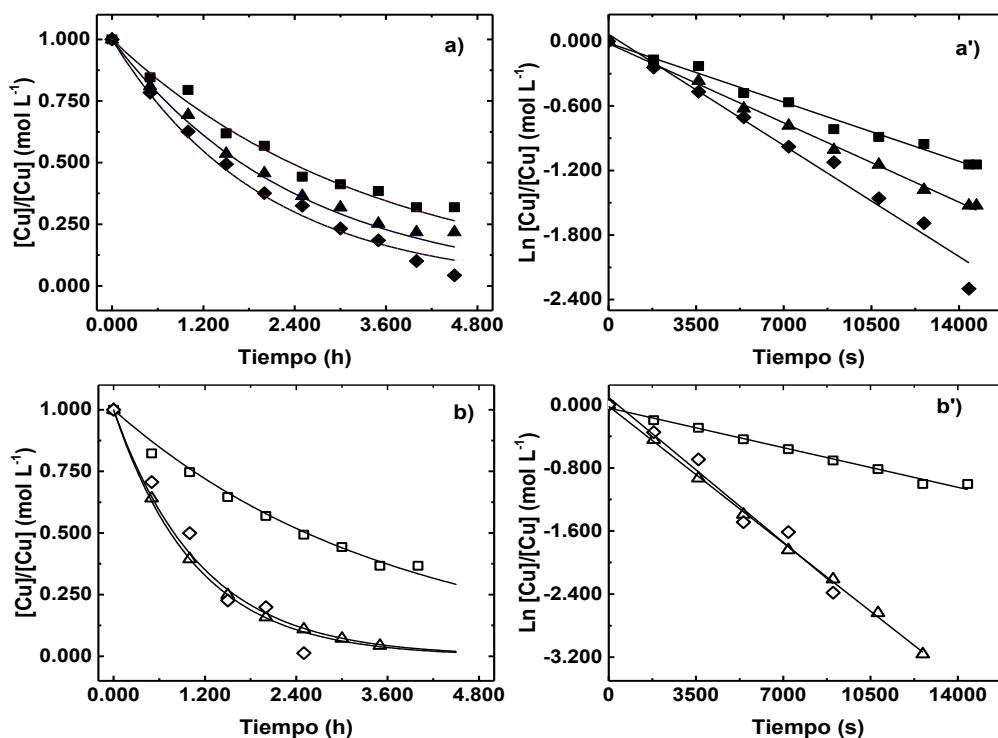


Fig. 3.24: Condiciones experimentales evaluadas en la electrodeposición de Cu (II).

### 3.7.4 Efecto del potencial aplicado en el proceso de electrodeposición potenciostática del cobre sobre Ti-Pt-PANi.

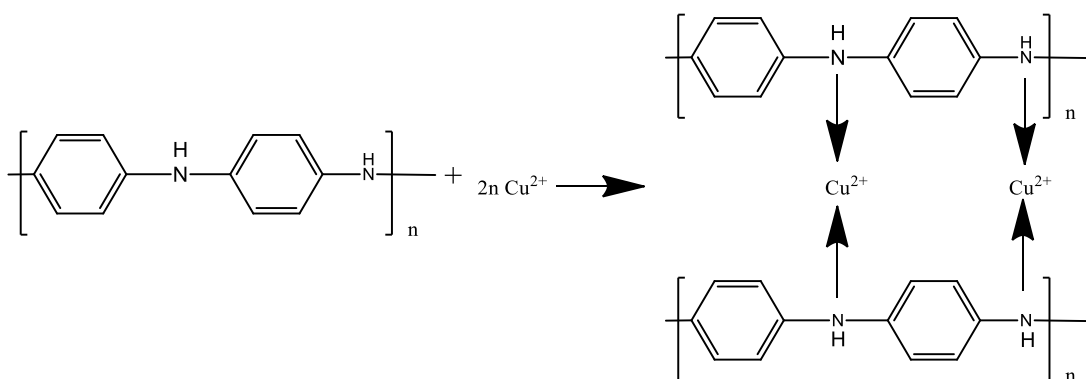
Para desarrollar cada una de las electrólisis se adicionó 1 L de electrolito  $0.05 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  pH 3 y  $3.149 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  Cu (II) en la celda de placas paralelas, y se estableció un flujo de  $120 \text{ L h}^{-1}$ ; usando WE: Lámina de Cobre y Malla de Ti-Pt- PANi, RE: Ag/ AgCl y CE: Malla de Ti-Pt.

La deposición electroquímica se desarrolló bajo condiciones potenciostáticas aplicando un potencial constante equivalente a  $-0.2$ ,  $-0.7$  y  $-1.1 \text{ V}$  vs Ag/AgCl con la fuente de alimentación. El monitoreo de la concentración de cobre se realizó mediante absorbancia ( $805 \text{ nm}$ ) [52] y voltametría lineal, muestreando cada 30 min, obteniendo los siguientes resultados.



**Fig. 3.25:** Perfil de concentración de  $3.149 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  Cu (II) en  $0.05 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  pH 3 sobre a) Electrodo de lámina de cobre b) Electrodo modificado Ti-Pt-PANi (■, □  $-0.2 \text{ V}$ , ▲, △  $-0.7 \text{ V}$  y ◆, ◇  $-1.1 \text{ V}$ , — simulado).

La **Fig. 3.25** describe el perfil de concentración normalizado para cada una de las electrólisis encontrando que el mejor desempeño se obtuvo usando el WE modificado Ti-Pt-PANi aplicando  $-1.1$  V vs Ag/AgCl, con una eficiencia de remoción del 98.8 % después de 2.5 h de electrólisis. Este comportamiento electroquímico es atribuido a la presencia de PANi pues posee propiedades quelantes, debido a la presencia de grupos funcionales donadores de electrones (amina y grupos secundarios de aminas aromáticas) en la cadena del polímero. Las aminas primarias y secundarias contenidas en las cadenas poliméricas de PANi permiten la formación de enlaces entre los anillos de benceno y los iones metálicos [2,70]. Brindando mayor estabilidad y adherencia a los depósitos del cobre (**Fig. 3.26**).

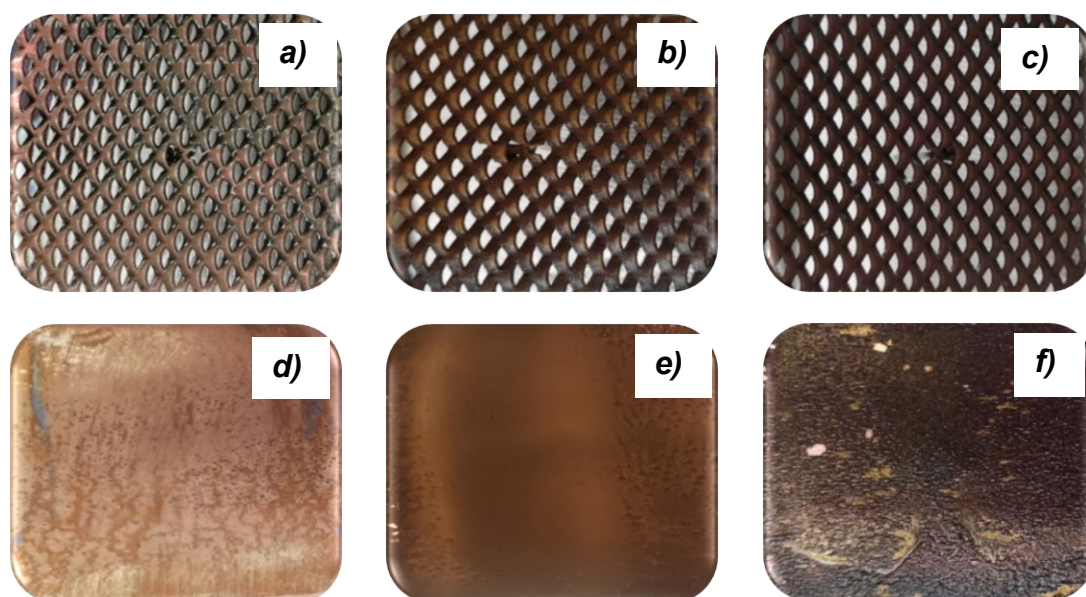


**Fig. 3.26: Formación de quelatos entre PANi y los iones de Cu (II) [2].**

El incremento en la eficiencia de remoción del cobre de manera paralela a un mayor potencial de trabajo con el electrodo modificado podría explicarse en función de que a potenciales de  $-0.2$  y  $-0.7$  V ocurren dos reacciones catódicas la reducción de PANi y de cobre, como se mencionó anteriormente (**Fig. 3.23**); sin embargo a  $-1.1$  V tenemos el punto de inflexión entre la reducción de PANi y el inicio de la evolución de  $H_2$  de tal manera que se logra eliminar reacciones catódicas secundarias, permitiendo que el potencial aplicado sea utilizado con mayor eficiencia en la reducción del cobre y esto se refleja en el incremento de la eficiencia de remoción bajo estas condiciones.

Aunado a ello, la película de PANi le confiere al electrodo ciertas propiedades tridimensionales, incrementando el área de contacto durante el proceso de electrodeposición respecto al electrodo de lámina de cobre considerado electrodo bidimensional.

Por otra parte, la morfología de los electrodos al término de las electrólisis se muestra en la **Fig. 3.27** donde los resultados son congruentes con las determinaciones analíticas; pues los depósitos de cobre son más compactos y homogéneos al usar el electrodo modificado Ti-Pt-PANi.



**Fig. 3.27:** *Morfología superficial de electrodos de trabajo de Ti-Pt-PANi a), b) y c) y lámina de cobre d), e) y f) correspondientes a potenciales de -0.2, -0.7 y -1.1 V vs Ag/AgCl respectivamente.*

### 3.7.5 Efecto de la concentración inicial en el proceso de electrodeposición potencioestática del cobre sobre Ti-Pt-PANi.

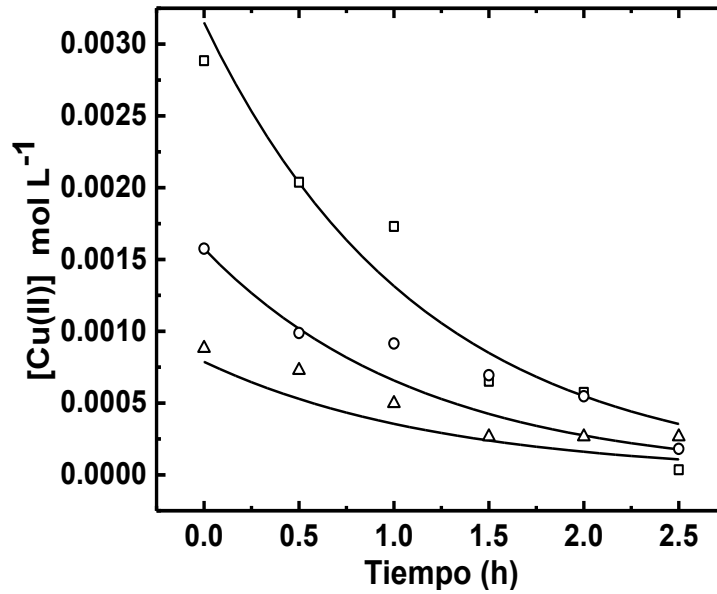
Por otra parte, se evaluó el efecto de la concentración inicial desde  $3.149 \times 10^{-3}$ ,  $1.574 \times 10^{-3}$  y  $0.787 \times 10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup> Cu (II) aplicando -1.1 V vs Ag/AgCl, usando electrodo de Ti-Pt-PANi. Al aplicar las condiciones descritas anteriormente, se encontró que la eficiencia de remoción disminuye en presencia de concentraciones más diluidas (**Fig. 3.28**), los valores corresponden a 98.8, 88.5 y 69.8% respectivamente. Este comportamiento electroquímico puede atribuirse a que el potencial de deposición en concentraciones inferiores es más negativo, de tal forma que interfieren en la efectividad de remoción las reacciones catódicas secundarias de reducción de oxígeno y evolución de hidrógeno tal como ha sido reportado en trabajos previos [71–73].

Finalmente, en la **Tabla 3.6** podemos apreciar el comparativo de las electrólisis desarrolladas para la electrodeposición de cobre, incluyendo cada una de las variables presentes en las condiciones experimentales.

**Tabla 3.6: Condiciones experimentales evaluadas durante la electrodeposición potencioestática de Cu (II).**

<i>WE</i>	<i>Potencial aplicado (V)</i>	<i>[Cu (II)] x10<sup>-3</sup> (mol L<sup>-1</sup>)</i>	<i>Eficiencia de remoción (%)</i>	<i>Tiempo de electrólisis (h)</i>
<b>Lámina de cobre</b>	-0.2	3.149	46.4	2.0
	-0.7	3.149	55.8	2.5
	<b>-1.1</b>	<b>3.149</b>	<b>95.8</b>	<b>4.5</b>
<b>Malla de Ti-Pt-PANi</b>	-0.2	3.149	63.4	4.0
	-0.7	3.149	95.8	3.5
	<b>-1.1</b>	<b>3.149</b>	<b>98.8</b>	<b>2.5</b>
	-1.1	1.574	88.5	2.5
	-1.1	0.787	69.8	1.5





*Fig. 3.28: Efecto de la concentración inicial del Cu (II) en 0.05 mol L<sup>-1</sup> Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a pH 3 sobre cátodo Ti-Pt-PANi con -1.1 V vs Ag/AgCl (□ 3.149 x 10<sup>-3</sup>, ○ 1.574 x 10<sup>-3</sup>, △ 0.787 x 10<sup>-3</sup> mol L<sup>-1</sup> y — simulado).*

### 3.7.6 Electrodeposición galvanostática por etapas del cobre

Esta metodología permitió optimizar el consumo de energía, pues la cantidad de corriente suministrada durante la electrodeposición de cobre se determinó en función de la concentración de iones presentes en la solución, aplicando el modelo para sistemas electroquímicos controlados por transporte de masa [52], donde la corriente límite está relacionada con la concentración de iones Cu (II) en la solución tal como se muestra en la siguiente ecuación:

$$I_L(t_j) = -nFV_R k_m A_s C(t_j) \quad 3.3$$

Donde  $I_L(t_j)$  corresponde a la corriente límite para cada intervalo de tiempo,  $n$  es el número de electrones,  $F$  es la constante de Faraday,  $V_R$  el volumen del reactor,  $k_m A_s$  'coeficiente volumétrico de transporte de masa',  $C(t_j)$  concentración en el intervalo de tiempo determinado.

En este modelo también establece una ecuación para relacionar la concentración con el tiempo:

$$C(t_j) = C(0) \exp(-k_m A_s t_j) \quad 3.4$$

Sustituyendo la ecuación (2) en la (1), obtenemos:

$$I_L(t_j) = -nFV_R k_m A_s [C(0) \exp(-k_m A_s t_j)] \quad 3.5$$

Mientras que la ecuación (2) puede expresarse de forma logarítmica:

$$\ln \left[ \frac{C(t_j)}{C(0)} \right] = -k_m A_s t_j \quad 3.6$$

Es decir, al graficar  $\ln = \frac{C(t_j)}{C(0)}$  respecto a  $t_j$  el valor de  $-k_m A_s$  corresponde al valor de la pendiente.

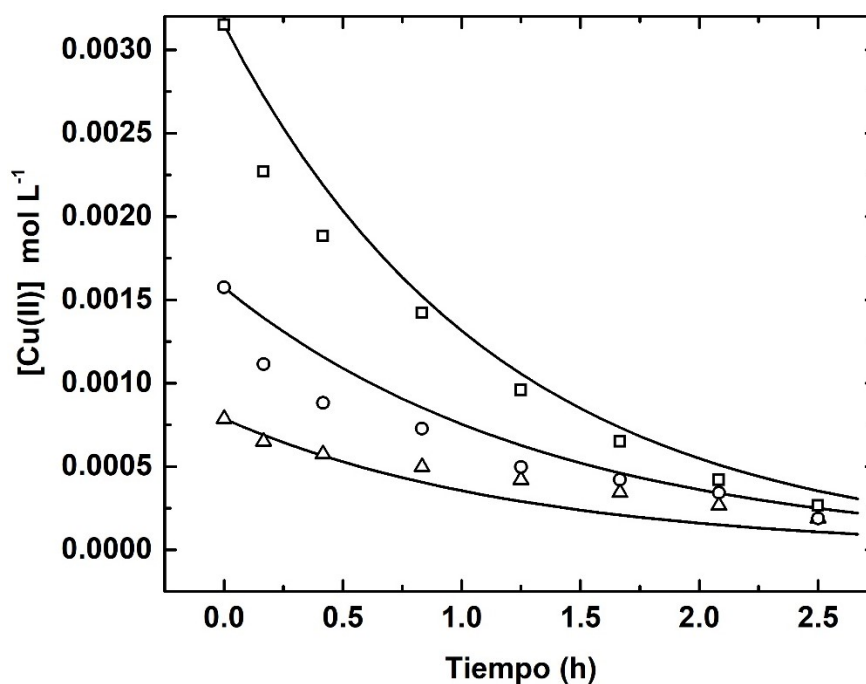
En este caso el valor del coeficiente volumétrico de transporte de masa se obtuvo a partir de los resultados experimentales mostrados en los apartados anteriores, correspondientes a la electrolisis potenciostática con distintos voltajes aplicados y con diferentes concentraciones.

Posteriormente, se realizaron los cálculos correspondientes (**Tabla 3.7**), aplicando la **Ec. 3.3** para obtener la corriente límite requerida para cada una de las concentraciones de Cu (II) en función del tiempo. Las concentraciones iniciales evaluadas durante la electrólisis por etapas fueron  $3.149 \times 10^{-3}$ ,  $1.574 \times 10^{-3}$  y  $0.787 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ , los resultados obtenidos se encuentran en la **Fig. 3.29**, donde claramente se observa que siguen el comportamiento electroquímico regido por transporte de masa.

La morfología superficial de los electrodos mostrada en la **Fig. 3.30** presenta nuevamente depósitos de cobre homogéneo y compacto.

**Tabla 3.7: Corriente límite aplicada para cada etapa de la electrolisis en función de la concentración de Cu (II).**

Tiempo (min)	Corriente límite (mA)		
	$0.787 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$	$1.574 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$	$3.149 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$
0	33.6	62.1	147.5
25	24.1	45.7	102.5
50	17.3	33.6	71.2
100	12.4	24.8	49.5
125	8.9	18.2	34.4
150	6.4	13.4	23.9
175	4.6	9.9	16.6
200	3.1	7.3	11.5
225	2.4	5.3	8.1



**Fig. 3.29: Electrólisis por etapas de Cu (II) para diferentes concentraciones (□  $3.149 \times 10^{-3}$ , ○  $1.574 \times 10^{-3}$ , △  $0.787 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  y — simulado).**

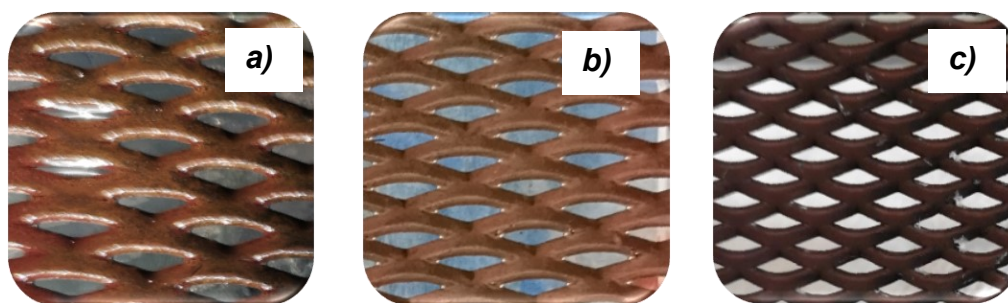
En base a la **Tabla 3.8**, la mayor eficiencia de remoción se obtuvo cuando la concentración inicial de Cu (II) fue de  $3.149 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  equivalente a 98.9%, mientras que la eficiencia de corriente fue de 77.8%.

Demostrándose nuevamente que en presencia de concentraciones iniciales más diluidas el proceso de electrodeposición es menos eficiente, al igual que la eficiencia de corriente; a pesar de que se logró incrementar significativamente respecto a las electrolisis en una sola etapa (modo potencioestático) pasando del 22.5, 34.2 y 70.4% a 56.6, 73.4 y 77.8 % respectivamente.

Reduciendo de manera considerable el consumo energético durante el proceso de electrodeposición, haciendo que el proceso sea mucho más atractivo; pues además de obtener el cobre en su estado puro, no se generan lodos u contaminantes secundarios, posee bajos costos de operación con altas eficiencias de remoción (76-98.9%).

**Tabla 3.8: Resultados comparativos de electrodeposición de Cu (II) mediante proceso galvanostático y potencioestático (WE: Ti-Pt-PANi).**

Proceso	[Cu (II)] x10 <sup>-3</sup> (mol L <sup>-1</sup> )	Eficiencia de remoción (%)	Eficiencia de corriente (%)
Galvanostático	0.787	76.0	56.6
	1.574	92.9	73.4
	3.149	<b>98.9</b>	<b>77.8</b>
Potencioestático	0.787	69.8	22.5
	1.574	88.5	34.2
	3.149	<b>98.8</b>	<b>70.4</b>



**Fig. 3.30: Morfología superficial del electrodo modificado Ti-Pt-PANi en presencia de a) 0.787 x 10<sup>-3</sup> b) 1.574 x 10<sup>-3</sup> c) 3.149 x 10<sup>-3</sup> mol L<sup>-1</sup> de Cu (II).**

Convirtiéndose en una alternativa bastante factible para la remediación de aguas residuales con concentraciones diluidas de cobre. Pues una vez depositado el cobre sobre el electrodo Ti-Pt-PANi es posible redisolverlo en la mínima cantidad de solución  $0.5 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  con el fin de obtener una solución concentrada para recuperar nuevamente, pero en esta ocasión sobre un electrodo de cobre para después comercializarlo.

# CAPÍTULO 4

## 4. MODELADO MATEMÁTICO

Los modelos matemáticos basados en redes neuronales artificiales (RNAs) poseen la capacidad de correlacionar variables de sistemas no lineales [74] mediante la conexión de unidades de procesamiento que operan en paralelo, de manera similar al funcionamiento del cerebro humano. Se caracterizan por excluir las restricciones de las aproximaciones clásicas para extraer la información deseada a partir de los datos de entrada y su entrenamiento correspondiente para que el modelo se familiarice con el sistema y “aprenda” lo cual le permite mejorar su desempeño [75–77].

En el presente capítulo se abordarán algunos conceptos básicos referentes a estos modelos, así como la funcionalidad e importancia de RNA aplicadas a sistemas electroquímicos para la remediación de aguas contaminadas con metales pesados.

### 4.1 Elementos principales de la red neuronal artificial (RNA)

Las RNAs están formadas por una serie de procesadores elementales, denominados neuronas artificiales, que constituyen dispositivos simples de cálculo que a partir de un vector de entrada procedente del mundo exterior o de estímulos recibidos de otras neuronas, proporcionan una respuesta única (salida). De tal forma que podemos definir tres tipos de neuronas principalmente: unidades de entrada, unidades ocultas y de salida (**Fig. 4.1**).

- ❖ Las neuronas de entrada reciben señales desde el entorno, provenientes de sensores o de otros sectores del sistema (como archivos de almacenamiento de patrones de aprendizaje).
- ❖ Las neuronas ocultas reciben estímulos y emiten salidas dentro del sistema, sin mantener contacto alguno con el exterior. En ellas se lleva

a cabo el procesamiento básico de la información, estableciendo su representación interna.

- ❖ Las neuronas de salida envían su señal directamente fuera del sistema una vez finalizado el tratamiento de información (salidas de la red).

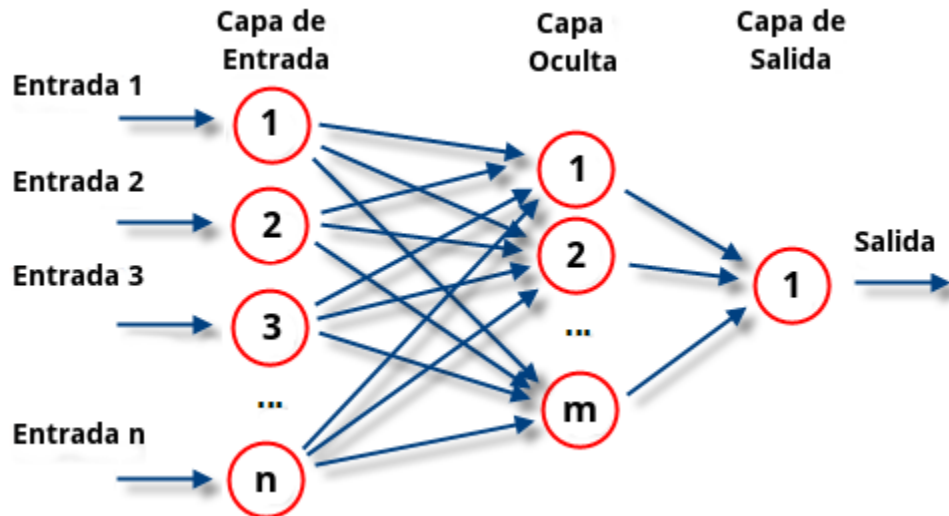


Fig. 4.1: Estructura de una RNA.

## 4.2 Estructura de la RNA

El éxito en la obtención de una red fiable y robusta depende fuertemente de la elección de las variables de proceso implicadas, del conjunto de datos disponibles y el dominio utilizado para fines de formación. Las estructuras neuronales artificiales constan de: procesos de aprendizaje, los algoritmos de entrenamiento y funciones de transferencia. Cada red consiste en neuronas artificiales agrupadas en capas y relacionadas entre sí por conexiones paralelas.

La fuerza de estas interconexiones se determina por el peso sináptico asociado a cada una de ellas. Para cada RNA, la primera capa constituye la capa de entrada (variables independientes) y la última forma la capa salida (variables dependientes). Una o más capas neuronales llamadas capas

ocultas se pueden ubicar entre ellas. Las capas ocultas actúan como detectores de funciones y en teoría, puede ser más de una capa oculta.

Sin embargo, la teoría de la aproximación universal, sugiere que una red con una sola capa oculta, pero con un número suficientemente grande de neuronas puede interpretar cualquier estructura de entrada-salida [78].

### **4.3 Proceso de aprendizaje**

Entre las propiedades deseables de una red neuronal, la capacidad de aprender de su entorno para mejorar su desempeño es seguramente la más importante. Pero ¿qué es aprender? desafortunadamente, no existe una definición general y universalmente aceptada, ya que este término se encuentra asociado con muchos conceptos diferentes que dependen de la perspectiva de cada persona. El aprendizaje es un proceso dinámico e iterativo que modifica los parámetros de una red. Este proceso es una respuesta a las señales que la red recibe de su entorno [78].

### **4.4 Algoritmo de entrenamiento**

La RNA es entrenada con un conjunto de datos de entrada/salida y mediante el algoritmo de entrenamiento apropiado, la función podrá ajustar los coeficientes de pesos hasta que la red neuronal obtiene el valor de salida [79]. Sin embargo, es muy difícil saber cuál es el algoritmo de entrenamiento adecuado para un problema dado. La elección depende de muchos factores, incluyendo la complejidad del problema, el número de datos seleccionados para el entrenamiento, el error, etc.

Actualmente existe una amplia gama de algoritmos con diferentes características de procesamiento y almacenamiento, siendo algunos de ellos el gradiente descendiente básico (*traingd*), gradiente descendiente con impulso (*traingdm*), Levenberg-Marquardt (*trainlm*), tasa de aprendizaje adaptable (*traingdx*), gradiente conjugado escalado (*trainscg*), retro propagación resiliente (*trainrp*), BFGS cuasi-Newton (*trainbfg*) y regularización



bayesiana (*trainbr*); identificados en Matlab mediante las abreviaturas mostradas entre paréntesis. Levenberg-Maquard es el algoritmo más usado en el ámbito de ingeniería debido a que posee tiempos de procesamiento computacionales muy cortos respecto al resto de los algoritmos mencionados anteriormente. Esta propiedad se debe a su diseño de aproximación de las segundas derivadas parciales sin tener que calcular la matriz Hessiana.

La ecuación de aproximación del algoritmo Levenberg-Maquard es:

$$x_{k+1} = x_k - [J^T J + \mu I]^{-1} J^T e \quad 4.1$$










Cuando el escalar, “ $\mu$ ”, es cero, se ajusta el método de Newton utilizando la matriz Hessiana aproximada, de lo contrario, cuando el escalar es un número grande, el método se convierte en gradiente descendente con un tamaño de paso pequeño. El método de Newton es más rápido y preciso cerca de un mínimo de error, por lo que el objetivo es cambiar hacia el método de Newton tan pronto como sea posible. Por lo tanto, “ $\mu$ ” se reduce después de cada paso exitoso (reducción en la función de rendimiento) y se incrementa solo cuando un paso tentativo podría aumentar la función de rendimiento. De esta forma, la función de rendimiento siempre se reduce en cada iteración del algoritmo [80,81].

#### 4.5 Función de transferencia

Existen distintas funciones de transferencia que pueden ser usadas como función de activación de la neurona, las cuales se muestran en la **Tabla 4.1**. No obstante, las funciones de transferencia no lineales usadas con mayor frecuencia en la capa oculta son la sigmoideal y tangente hiperbólica que están limitadas, son fácilmente diferenciables y poseen una porción lineal en la parte central, por lo que los conjuntos de datos que son ligeramente no lineales también pueden modelarse. Su popularidad también se atribuye a que permiten ajustarse a un gran número de no linealidades.

A pesar de las características descritas con anterioridad, este tipo de funciones, no pueden usarse en la capa de salida debido a que podrían introducir distorsión en las respuestas simuladas. De tal forma que la función lineal, es la mejor opción como función de transferencia en la salida, pues permite reducir el número de parámetros ajustados en la RNA; al sustituir con una conexión directa entre la capa de entrada y la oculta cualquier nodo de carácter lineal que se encuentre presente en la capa oculta (porque dos transformaciones lineales sucesivas pueden reducirse a una sola) [82].

**Tabla 4.1: Tipos de funciones de transferencia [67].**

Función	Entrada/Salida	Símbolo	Nombre en Matlab
Hard- limit	$a=0$ si $n<0$ $a=1$ si $n\leq 0$		hardlim
Hard- limit Simétrica	$a=-1$ si $n<0$ $a=1$ si $n\geq 0$		hardlims
Lineal	$a=n$		purelin
Lineal saturada	$a=0$ si $n<0$ $a=n$ si $0\leq n\leq 1$ $a=1$ si $n>1$		satlin
Lineal saturada simétrica	$a=-1$ si $n<-1$ $a=n$ si $-1\leq n\leq 1$ $a=1$ si $n>1$		satlins
Lineal positiva	$a=0$ si $n<0$ $a=n$ si $n\geq 0$		poslin
Sigmoidal	$a= \frac{1}{1+\exp^{-n}}$		logsig
Tangencial hiperbólica	$a= \frac{e^n - e^{-n}}{e^n + e^{-n}}$		tansig
Competitiva	$a=1$ si $n$ es máx. sino $a=0$		compet

## 4.6 Normalización de datos

La normalización adecuada de los datos, previamente al entrenamiento de la RNA es muy importante para obtener resultados favorables y reducir significativamente el tiempo de cálculo [83]. Con el fin de generar homogeneidad en la magnitud de los valores de entrada de los modelos RNA desarrollados en este trabajo se ha usado la normalización de datos de entrada de acuerdo a las **Ec. 4.2** y **Ec. 4.3** [84]:

$$x_i = 0.8 \left( \frac{x_i - x_{\min}}{x_{\max} - x_{\min}} \right) + 0.1 \quad 4.2$$

$$x_n = \frac{(x_{\max} - x_{\min})(x - x_{\min})}{x_{\max} - x_{\min}} + x_{\min} \quad 4.3$$

Estas expresiones matemáticas permiten evitar que el proceso de aprendizaje se detenga debido a la saturación de la función de transferencia no lineal (TANSIG, LOGSIG) en las primeras iteraciones del modelo [82], pues las funciones descritas anteriormente operan en intervalos de (0,1) y (-1,1) respectivamente.

## 4.7 Parámetros estadísticos

Los parámetros estadísticos aplicados en este trabajo fueron el coeficiente de determinación ( $R^2$ ), el mínimo cuadrado del error (MSE) y finalmente la prueba de pendiente-intercepto que permite validar la linealidad del modelo. Los dos primeros resultan clave para establecer la arquitectura óptima de la RNA, caracterizada por alcanzar un valor de MSE (**Ec. 4.4**) mínimo (cerca a cero) y el  $R^2$  (**Ec. 4.5**) máximo.  $R^2$  permite calcular la variabilidad existente entre los valores simulados y los datos experimentales. Este criterio es una cantidad entre 0 y 1 donde un valor más cercano a 1 representa un modelo con menor variabilidad de error. Los parámetros de prueba estadística se describen en las ecuaciones (**Ec. 4.4**) a (**Ec. 4.8**):

$$MSE = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^n (x_{exp(i)} - x_{sim(i)})^2 \quad 4.4$$

$$R^2 = 1 - \frac{SS_R}{SS_T} \quad 4.5$$

Donde:

$$SS_R = \sum_{i=1}^n (x_{exp(i)} - x_{sim(i)})^2 \quad 4.6$$

$$SS_T = \sum_{i=1}^n (x_{exp(i)} - \bar{x}_{exp})^2 \quad 4.7$$

Sin embargo, el coeficiente de determinación tiene una desventaja. Su valor incrementa de manera paralela al número de parámetros (pesos y bias) involucrados en la red neuronal. Con el fin de evitar este inconveniente, se introdujo el coeficiente de determinación ajustado. La relación entre  $R_a^2$  y  $R^2$  se da a continuación [40]:

$$R_a^2 = R^2 - \left( \frac{p-1}{n-p} \right) (1 - R^2) \quad 4.8$$

Donde  $p$  representa el número de parámetros en la RNA y  $n$  el número de muestras.

Por otra parte, los intervalos establecidos en la prueba pendiente-intercepto deben pasar por uno en el caso de la pendiente y por cero cuando se trata del intercepto.

Si estas condiciones se cumplen la validación del modelo se considera exitosa [85]. El error correspondiente a los coeficientes de regresión lineal es calculado mediante las siguientes ecuaciones:

$$S_b = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_{sim(i)} - \hat{x}_{sim(i)})^2}{(n-2) \sum_{i=1}^n (x_{exp(i)} - \bar{x}_{exp(i)})^2}} \quad 4.9$$

$$S_a = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_{sim(i)} - \hat{x}_{sim(i)})^2 \sum_{i=1}^n x_{exp(i)}^2}{n(n-2) \sum_{i=1}^n (x_{exp(i)} - \bar{x}_{exp(i)})^2}} \quad 4.10$$

Donde  $x_{sim(i)}$  representa el valor simulado y  $\hat{x}_{sim(i)}$  el valor de  $x_{sim}$  calculado mediante regresión lineal ( $\hat{x}_{sim} = a + b\bar{x}_{exp(i)}$ ) [85]. La diferencia entre  $x_{sim(i)} - \hat{x}_{sim(i)}$  corresponde al valor residual entre los datos originales y la línea de regresión. Por lo tanto, los intervalos de confianza o límites de la pendiente y la intersección se definen como:

$$Pendiente \quad \{b - (t_{(n-2)}s_b)\} < \mu_b < \{b + (t_{(n-2)}s_b)\} \quad 4.11$$

$$Intercepto \quad \{a - (t_{(n-2)}s_a)\} < \mu_a < \{a + (t_{(n-2)}s_a)\} \quad 4.12$$

Siendo  $t_{(n-2)}$  el valor crítico t de Student que proviene de tablas estadísticas, con un determinado nivel de confianza o significancia del 95% o 99% con  $n - 2$  grados de libertad.

### 4.8 Análisis de sensibilidad

El análisis de sensibilidad está basado en el algoritmo propuesto por Garson, el cual permite cuantificar la importancia relativa de las variables de entrada de la RNA de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$I_j = \frac{\sum_{h=1}^m (|W_{ih}W_{ho}| / \sum_{i=1}^n |W_{ih}|)}{\sum_{i=1}^n (\sum_{h=1}^m (|W_{ih}W_{ho}| / \sum_{i=1}^n |W_{ih}|))} \quad 4.13$$

Donde  $I_j$  es la importancia relativa de la variable de entrada sobre la variable de salida,  $i, h, o$  corresponde al número de neuronas en la capa de entrada,

oculta y de salida, respectivamente;  $W_{ih}$  y  $W_{ho}$  son los pesos de conexión entre la capa de entrada-oculta y capa oculta-salida;  $n$  es el número total de neuronas de la capa de entrada y  $m$  corresponde al número total de neuronas de la capa oculta [80,86]. Los resultados obtenidos a través de este análisis de sensibilidad se tomaron en consideración para la selección de las variables significativas; los detalles sobre este método se citan en otra parte [87].

De esta forma, la importancia de las variables de entrada se deduce de cada uno de los pesos obtenidos en su respectiva conexión neuronal de la RNA. Sin embargo, dado que se utilizan valores absolutos de los pesos, sólo es posible estimar la magnitud pero no la dirección de las contribuciones de entrada; es decir, si una entrada tiene un efecto positivo o negativo en la salida [88–90].

#### **4.9 Desarrollo y aplicación de RNAs aplicadas a la remoción de metales pesados**

El desarrollo de los modelos RNA resulta el complemento ideal para obtener mayor información de estos sistemas tan complejos; cuyo funcionamiento está inspirado en la estructura neuronal biológica y posee facilidad para modelar sistemas lineales así como no lineales sin conocimiento previo de un modelo empírico [91–93].

Estos modelos han sido aplicados exitosamente en innumerables trabajos referentes a la remoción de metales pesados de medios acuosos. Entre ellos se encuentra la predicción de la eficiencia de la adsorción de Pb (II) en un polímero modificado con dianhídrido piromelítico, donde Kiraz et al. (2018) [94] informaron que los mejores resultados se obtuvieron con 10 neuronas en la capa oculta y  $R^2 = 0.9858$ . Otro caso de capacidad de adsorción fue explorado por Deihimi, Irannajad y Rezai en 2018 utilizando lodo rojo activado para la eliminación de ferrocianuro y ferricianuro, obteniendo un modelo RNA capaz de predecir el porcentaje de remoción y la capacidad de adsorción del lodo

rojo con  $R^2 = 0.8560$  y  $0.9329$ , mientras que el RMSE fue de  $12.5667$  y  $10.8117$ , respectivamente [95].

Por otra parte, la eliminación de Se (IV) por los compuestos nZVI / rGO fue modelada y optimizada por Cao et al. [96] utilizando RNA-PSO y RNA-GA, según los resultados se mostró que el modelo RNA -GA propuso una mejor predicción, valor de  $R^2$  ( $0.9949$ ) considerando la influencia del pH inicial, temperatura, tiempo de contacto y concentración inicial en aguas residuales.

Aber, Amani y Mirzajani [97] desarrollaron un modelo para predecir la concentración de Cr (VI) residual en la solución utilizando la arquitectura de red de retropropagación de 3 capas con 4:10:1 neuronas en la primera, segunda y tercera capa, respectivamente. Una comparación entre los resultados del modelo y los datos experimentales arrojó un alto coeficiente de ( $R^2$   $0.976$ ).

Un modelo matemático que permite predecir el perfil de potencial del electrodo RVC/PANi en el proceso de reducción del Cr (VI) ( $70 \text{ mgL}^{-1}$ ), con el cual fue posible determinar que la región del WE cercana al CE registra potenciales catódicos más negativos, favoreciendo la reacción de evolución de hidrógeno (HER), en presencia de Cr (VI) [98]. La cuantificación de cadmio usando un electrodo de GC y RNA, permitió estudiar la influencia de la concentración del cadmio y densidad de corriente logrando optimizar parámetros clave mediante RNA [99].

Dos modelos cinéticos completos reportados en la literatura para la deposición de cobre ( $10, 50, 100$  y  $500 \text{ molm}^{-3}$ ) en medios de sulfato se modelan y comparan con datos experimentales (voltametría de barrido lineal) revelando la fase de las especies cuprosas como intermedias [100]. La predicción de adsorción de As (III) usando BP-RNA se realizó con el fin de reducir el costo de las pruebas experimentales. La comparación de los resultados

experimentales y simulados mostraron que el modelo puede predecir la eficiencia de adsorción con una exactitud aceptable [101].

La eficacia de eliminación de los iones Cd (II) fue predicha por Fawzy et al. [102] con un modelo RNA con una estructura de 5:10:1. Los datos experimentales indican que la concentración inicial fue el input más influyente y con base en el modelo de regresión ( $R^2$  0.873) se obtuvieron los factores experimentales óptimos.

La metodología RNA para el modelo se ha utilizado para la predicción del porcentaje de adsorción para la eliminación de iones Zn (II) del lixiviado por cáscara de avellana con arquitectura 4:8:4 y  $R^2$  0.99 [93]. El proceso de electrocoagulación se optimizó mediante RNA y el algoritmo genético (GA) para la eliminación de zinc del agua de lavado industrial por Kalaivani y Ananthalakshmi [103].

Mendoza et al. [104] utilizaron el modelo RNA para determinar la relevancia e importancia de las biomásas lignocelulósicas como características absorbentes y propiedades de los metales. El modelo RNA con pH, volumen de la solución de prueba, dosis de biomasa, concentración de metal y tiempo de contacto como variables de entrada y diez neuronas ocultas fue el mejor desempeño predictivo para la biosorción de iones Pb (II) en fibras de nanocelulosa con MSE ( $5.847 \times 10^{-5}$ ) y el  $R^2$  0.995 indica que el modelo predijo con éxito la eficiencia de sorción con una precisión razonable y el factor más significativo fue el tiempo de contacto [105].

Algunos otros autores han utilizado modelos RNA para estudiar la relación de la tasa de remoción de metal (MRR) y la rugosidad superficial (Ra) en el proceso de mecanizado electroquímico [106] y el proceso de oxidación electroquímica [74], incluso las técnicas analíticas han sido lideradas por redes neuronales, por ejemplo, Ensafi et al. [107] y Kudr et al. [108] presentó la comparación de los resultados obtenidos con RNA y espectrometría de

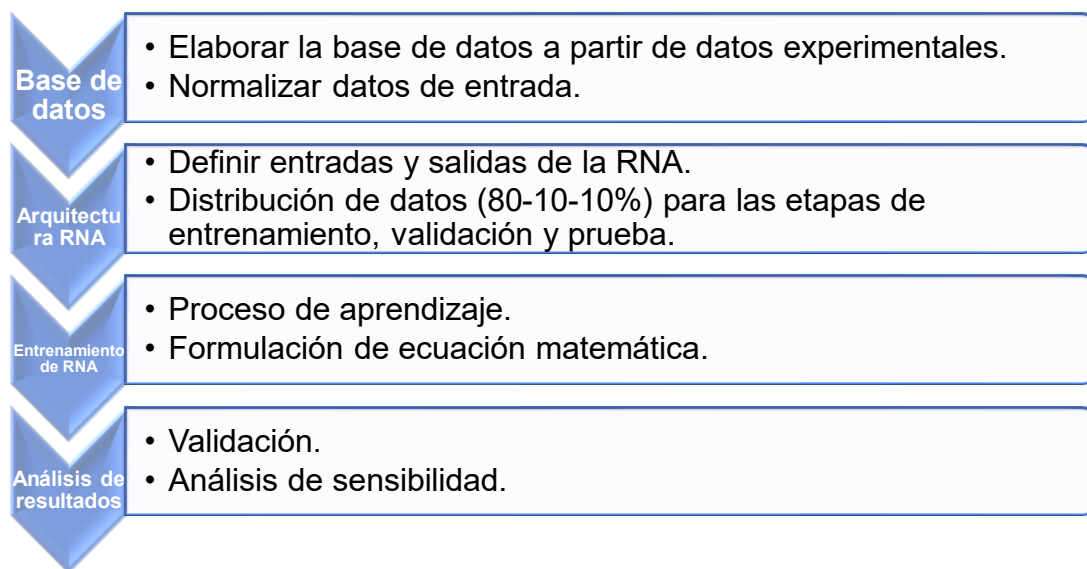


absorción atómica que muestra el gran potencial del método para la determinación simultánea de cobre, plomo y cadmio minimizando la intromisión de los otros iones, menores límites de detección y mejor sensibilidad.

Considerando el éxito de los trabajos descritos anteriormente, se han desarrollado dos modelos matemáticos mediante RNA. Uno para determinar la concentración final de cadmio, usando resultados experimentales de Llovera et al. [49]. El segundo modelo permite calcular el coeficiente de transporte de masa del cobre, así como la determinación de los parámetros necesarios para desarrollar una electrólisis por etapas del ión metálico; en función de las condiciones experimentales reportadas en el presente trabajo (CAPÍTULO 3).

Básicamente el desarrollo de ambos modelos consistió en cuatro etapas (**Fig. 4.2**): Elaborar la base de datos, definir la arquitectura RNA óptima mediante la selección cuidadosa de los parámetros de red tales como el número de neuronas, algoritmo de entrenamiento, funciones de transferencia en la capa oculta y de salida. Una vez concluida esta etapa, se procedió al entrenamiento de RNA, donde la función de transferencia va modificando los valores correspondientes a pesos y bias hasta reducir el MSE entre la respuesta de salida y los datos experimentales.

Finalmente se llevó a cabo la validación del modelo matemático, mediante distintas pruebas estadísticas como:  $R$ ,  $R^2$ ,  $R_a^2$ , cálculo de MSE y prueba pendiente-intercepto; dicha validación complementó con el análisis de sensibilidad a través del cual es posible definir la variable de entrada con mayor importancia relativa para brindar mayor atención y control durante la realización de pruebas experimentales a las condiciones del sistema que así lo requieran.



*Fig. 4.2: Metodología experimental del modelo RNA.*

#### 4.10 Modelo matemático para electrodeposición de cadmio

A partir de los resultados obtenidos experimentalmente Llovera et al. [49] para la eliminación de cadmio mediante técnicas galvanostáticas con flujo continuo (**Fig. 4.3**) se conformó una base de datos con 50 conjuntos de datos (80% fue usado para el entrenamiento, 10% validación y 10% prueba). Estos datos presentan gran variabilidad de condiciones experimentales tales como: Concentración inicial de cadmio, pH del catolito, densidad de corriente aplicada y tiempo de electrólisis como variables de entrada brindando mayor robustez al modelo RNA; con el fin de predecir la concentración final de cadmio. Cada una de las variables de entrada descritas anteriormente son independientes e influyen de manera significativa en proceso de remoción de cadmio de acuerdo al análisis de resultados experimentales desarrollado por Llovera et al. [49]. La **Tabla 4.2** muestra los intervalos de los parámetros operativos utilizados para la remoción de cadmio.

**Tabla 4.2: Parámetros operacionales usados para la remoción de cadmio.**

	Variable	Intervalo	Unidades
	pH	2-7	---
Entrada	Densidad de corriente	3.5 – 11.3	A m <sup>-2</sup>
	Tiempo de electrólisis	0-2	h
Salida	Concentración final Cd(II)	35 - 225	mg L <sup>-1</sup>



**Fig. 4.3: Reactor de placas paralelas con flujo continuo.**

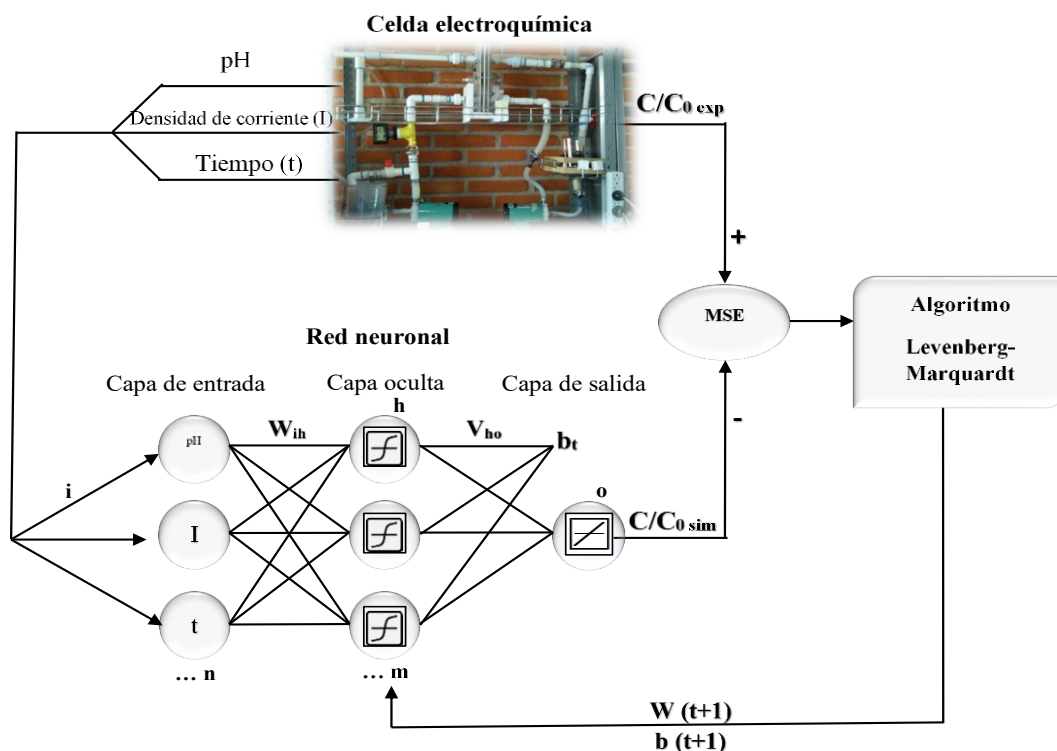
#### 4.10.1 Desarrollo del modelo

Para lograr la arquitectura óptima, fue necesario seleccionar el algoritmo de entrenamiento y el número de neuronas para la capa oculta. La **Fig. 4.4** muestra una representación del proceso de entrenamiento del modelo ANN para simular la concentración final de Cd (II). Como método de optimización, se utilizó el algoritmo de entrenamiento Levenberg-Marquardt en el software Matlab® versión 2015b (MathWorks, Inc., Natick, MA, EE. UU.) Para la programación y desarrollo del modelo RNA.

La determinación de parámetros de red óptimos en el modelo RNA se hizo mediante la evaluación de 12 configuraciones distintas (**Fig. 4.5**), cada una de ellas por triplicado. Modificando el número de neuronas y las funciones de

transferencia tangente sigmoideal (TANSIG) y logarítmica sigmoideal (LOGSIG) en la capa oculta. La **Fig. 4.5** muestra la comparación de dos modelos propuestos utilizando las funciones de transferencia TANSIG y LOGSIG. Se observa que el MSE muestra un valor mínimo para 4 neuronas ocultas utilizando la función de transferencia LOGSIG, mientras que la función TANSIG muestra un valor mínimo en 3.

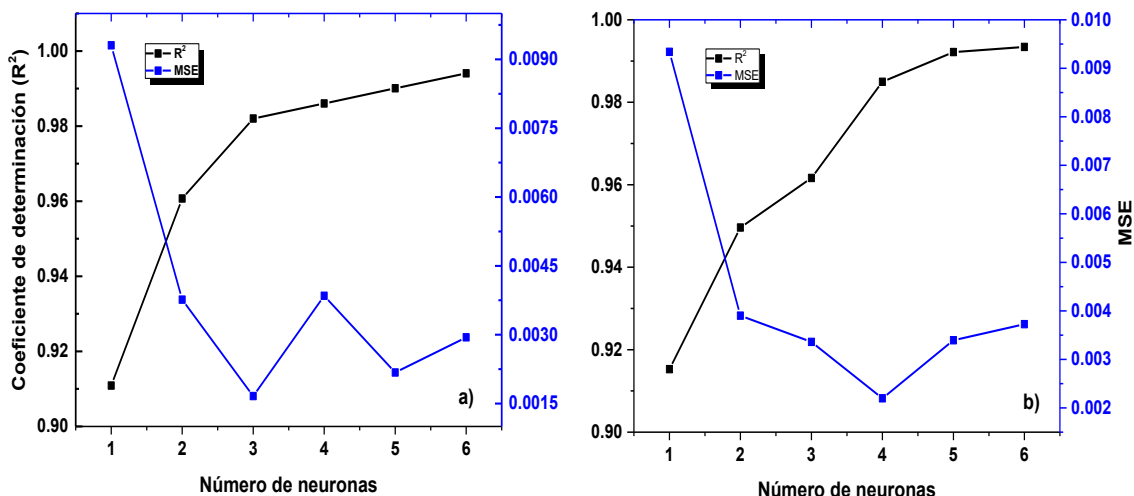
Es fundamental mencionar que continuar aumentando el número de neuronas ocultas genera sobreajuste, además de incrementar el número de coeficientes (pesos y sesgo) en la ecuación final. Por tanto, en este caso, el mejor rendimiento se demostró utilizando la función TANSIG con arquitectura 3: 3: 1. El valor  $R^2$  del modelo fue 0.9850 y el valor de MSE fue 0.00166. Obteniendo un mejor desempeño en cuanto a los resultados estadísticos del MSE y el coeficiente de determinación ( $R^2$ ) con la función tansig). Además de minimizar el número de coeficientes, pues solo se requieren 3 neuronas en la capa oculta, permitiendo que la expresión matemática resulte más sencilla.



**Fig. 4.4: Procedimiento usado para el proceso de aprendizaje de RNA.**

De tal forma, que la arquitectura óptima fue 3:3:1 para el conjunto de datos experimentales. A continuación, podemos apreciar la comparativa entre los resultados experimentales y los simulados con el modelo RNA (**Fig. 4.5**).

Mostrando una correlación satisfactoria entre los valores experimentales y simulados con  $R^2= 0.985$ , lo que demuestra que el modelo RNA es una alternativa prometedora para simular el perfil de concentración de cadmio a través del proceso electroquímico.



**Fig. 4.5: Parámetros estadísticos usando a) tansig b) logsig como función de transferencia.**

Los pesos y bias obtenidos a partir de esta arquitectura, se muestran en la **Tabla 4.3**; obteniendo la siguiente expresión matemática del proceso electroquímico de remoción del cadmio:

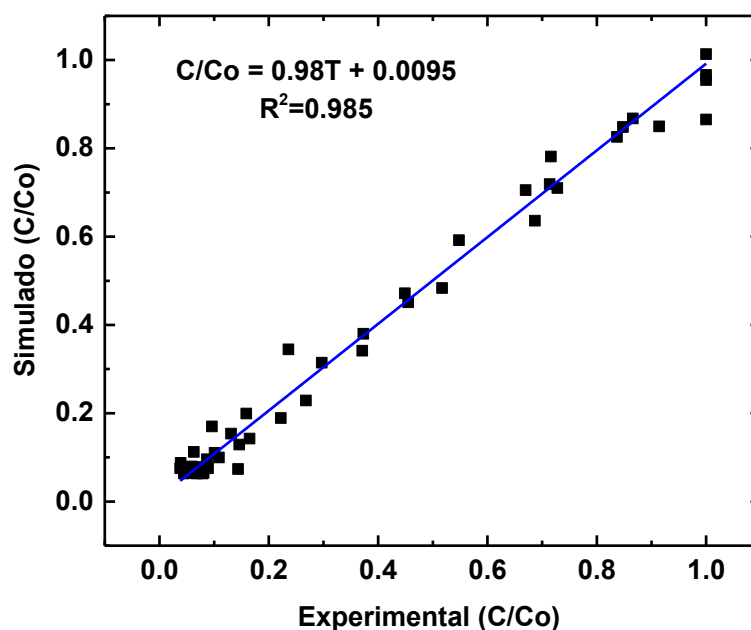
$$C/C_0 = \sum_{s=1}^S W_o(1,j) \times \left( \frac{2}{1 + \exp(-2 \times (\sum_{k=1}^K (W_i(j,k) \times x_{i, Norm}(k)) + b_1(j)))} - 1 \right) + b_2$$

$$C/C_0 = -\frac{0.764}{1 + e^{X_1}} + \frac{0.476}{1 + e^{X_2}} + \frac{6.234}{1 + e^{X_3}} - 0.169 \quad 4.14$$

Donde:  $X_1 = -12.044 t - 2.062 I - 5.358 pH + 6.766$

$$X_2 = 29.34 t + 15.624 I - 16.062 pH + 3.566$$

$$X_3 = 18.154 t + 3.252 I + 1.566 pH + 1.45$$



**Fig. 4.6:** Regresión lineal de los resultados experimentales vs los simulados.

**Tabla 4.3:** Pesos ( $W_o$ ,  $W_i$ ) y bias ( $b_1$  and  $b_2$ ) para el modelo RNA (3:3:1).

Número de neuronas (S)	Pesos			Bias		
	Capa oculta (S = 3, K = 3), $W_i = (S, K)$			Capa de salida (I = 1)		
	Tiempo (K = 1)	Densidad de corriente (K = 2)	pH (K = 3)	$W_o$ (S)	$b_1$ (S)	$b_2$ (I = 1)
1	6.022	1.031	2.679	-0.382	-3.383	3.804
2	-14.670	-7.812	8.031	0.238	-1.783	----
3	-9.077	-1.626	-0.783	3.117	-0.725	----

Finalmente, podemos corroborar el excelente desempeño del modelo, realizando las comparaciones entre los valores experimentales y los simulados para cada una de las variables (

**Fig. 4.7** y **Fig. 4.8**). Se observa que el modelo demuestra una alta precisión a pesar de la complicada relación no lineal entre las variables de entrada y sus capacidades de eliminación asociadas.

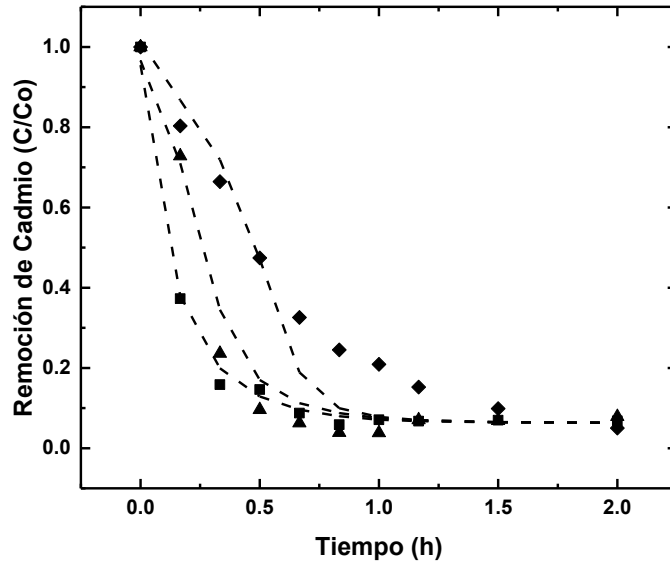


Fig. 4.7: Influencia de la densidad de corriente en la remoción de Cd (II) ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) (■ 11.5 ▲ 5.5 ◆ 3.5  $\text{A m}^{-2}$  --- Simulado).

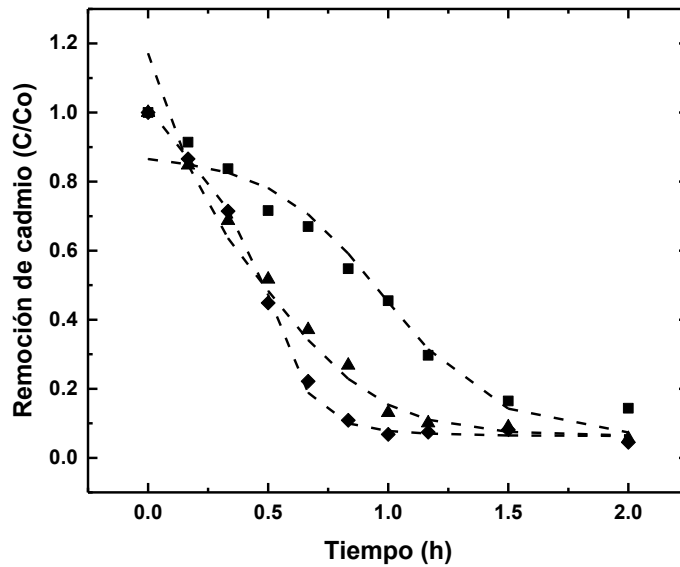


Fig. 4.8: Influencia de la densidad de corriente en la remoción de Cd (II) ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) (■ pH 2 ▲ pH 4 ◆ pH 6 --- Simulado).



### 4.10.2 Validación del modelo

La validación del desempeño del modelo fue mediante análisis estadístico, determinación del MSE,  $R^2$  y la prueba de la pendiente-intercepto, obteniendo los resultados que se presentan en la **Tabla 4.4**. Los resultados de la prueba de pendiente-intercepto indican un nivel de predicción satisfactorio con un 99% de confianza.

**Tabla 4.4: Resultados del análisis estadístico y prueba de la pendiente-intercepto.**

Variable de salida	Arquitectura	$R^2$	MSE	Prueba pendiente-intercepto			
				$a_{min}$	$a_{max}$	$b_{max}$	$b_{min}$
C/Co	3:3:1	0.9850	0.00166	-0.0609	0.1409	1.0012	0.5929

Por otra parte, la **Tabla 4.5** presenta los resultados comparativos de los modelos RNA aplicados a la remoción de metales pesados como  $Cr^{6+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Se^{4+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  y  $Cd^{2+}$  reportados en la literatura. La precisión del modelo RNA desarrollado ( $R^2$ ) en este trabajo fue similar a los resultados que han sido reportados por otros autores para el ión  $Cd^{2+}$ . Sin embargo, el valor de MSE presenta demasiada variabilidad. Este aspecto puede asociarse con múltiples factores, como la función de transferencia, el algoritmo de entrenamiento, la normalización de datos, el número de datos, neuronas de entrada, neuronas y capas ocultas utilizadas para desarrollar cada modelo. Considerando el modelo RNA desarrollado en estos trabajos, el número de datos utilizados varía de 29 a 396. En general, todos los modelos utilizaron una arquitectura simple, excepto [109]. En este caso, el autor utilizó dos capas ocultas para disminuir el MSE. Por otro lado, el enfoque RNA desarrollado por [104] para modelar diferentes metales pesados ( $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  y  $Zn^{2+}$ ) convirtiéndose en el modelo con la mayor cantidad de neuronas de entrada (igual a 10). El resto de los modelos se centró en un solo ión metálico y las neuronas de entrada oscilan entre 3 y 5. Las neuronas ocultas y el números de coeficientes

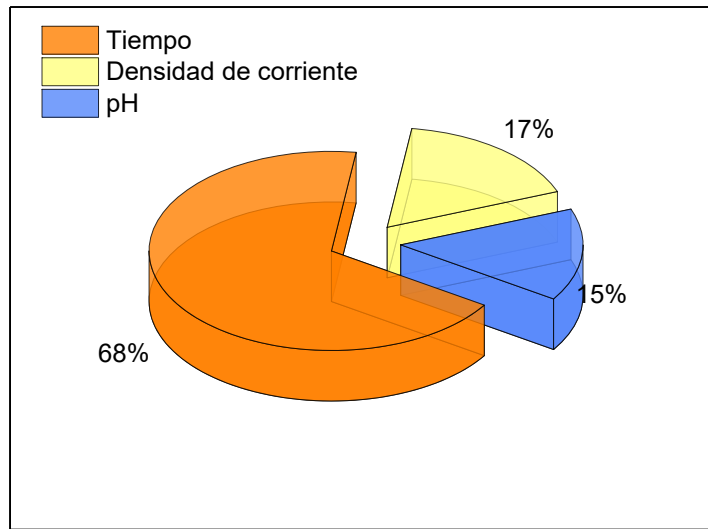
ajustados proporcionan cierta información sobre la complejidad del sistema. Con base en la información descrita anteriormente, las arquitecturas se muestran en orden decreciente de complejidad en la **Tabla 4.5**. De acuerdo con esto, la topología RNA propuesta tiene la arquitectura más simple (3: 3: 1), lo que resulta en menor tiempo de cómputo.

**Tabla 4.5: Resultados comparativos de modelos RNA aplicados en la remoción de metales pesados.**

Referencia	Metal removido	Número de datos	Arquitectura	Coeficientes		
				ajustados (Pesos y bias)	MSE	R <sup>2</sup>
[109]	Cd <sup>2+</sup>	396	5:8:8:1	129	0.27	0.980
[104]	Pb <sup>2+</sup> , Cd <sup>2+</sup> , Ni <sup>2+</sup> , and Zn <sup>2+</sup>	261	10:10:1	121	0.01	0.995
[105]	Pb <sup>2+</sup>	180	5:10:1	71	5.8472 x 10 <sup>-5</sup>	0.995
[94]	Pb <sup>2+</sup>	96	5:10:1	71	0.0058	0.9858
[97]	Cr <sup>6+</sup>	212	4:10:1	61	9	0.976
[102]	Cd <sup>2+</sup>	----	5:8:1	57	0.455	0.923
[93]	Zn <sup>2+</sup>	100	4:8:4	52	0.0064	0.990
[96]	Se <sup>4+</sup>	29	4:5:1	31	0.0020	0.9949
<b>Este trabajo</b>	<b>Cd<sup>2+</sup></b>	<b>50</b>	<b>3:3:1</b>	<b>16</b>	<b>0.00166</b>	<b>0.985</b>

### 4.10.3 Análisis de sensibilidad

Finalizando con un análisis de sensibilidad que permite determinar la importancia relativa de las variables de entrada; encontrando que el tiempo presenta el porcentaje más alto, seguido de la densidad de corriente y el pH (**Fig. 4.9**). Por lo que debe tomarse en cuenta como parámetro crítico al desarrollar la etapa experimental.



**Fig. 4.9:** Importancia relativa de las variables de entrada.

#### 4.11 Modelo matemático para electrodeposición de cobre

El desarrollo de este modelo, programado en el software Matlab® versión 2015b (MathWorks, Inc., Natick, MA, USA), consistió conformar una RNA a partir de los datos experimentales de la electrólisis de cobre en una celda de placas paralelas mostrados en el **apartado 3.7**. Esto se realizó para determinar una ecuación que permita calcular el coeficiente volumétrico de transporte de masa ( $k_m A_s$ ) en función de los parámetros operacionales del proceso tales como concentración inicial de Cu (II) ( $C_0$ , mol L<sup>-1</sup>), potencial aplicado (E, V), corriente (I, A), tiempo de electrólisis (t, h) y concentración final de Cu (II) (C, mol L<sup>-1</sup>). Las variables de entrada usadas en el modelo corresponden a variables experimentales independientes evaluadas durante la electrodeposición de cobre (**Apartado 3.7**), y su influencia en el proceso se corroboró mediante el análisis de resultados experimentales descrito en el mismo apartado y el análisis sensitivo (**Apartado 4.11.3**). La base de datos consta de 78 conjuntos de datos de los cuales el 80% fue usado para el entrenamiento, 10% validación y 10% prueba. La metodología se muestra en la **Fig. 4.10**.

Este programa realiza el cálculo de  $k_m A_s$  para posteriormente introducirlo como variable de entrada en el modelo matemático principal basado en las ecuaciones de transporte de masa para electrodos bidimensionales (**Apartado 3.11**), mostrando gráficamente el perfil de concentración de Cu (II) en función del tiempo, el número de etapas para la realizar la electrólisis y la corriente que se requiere suministrar en cada una de estas etapas, en cuestión de segundos.

Logrando optimizar significativamente el tiempo de experimentación ya que este modelo permite evaluar diferentes condiciones experimentales con el fin de visualizar la factibilidad de aplicación, disminuir costos asociados a pruebas innecesarias, y facilitar los cálculos requeridos previamente a la electrólisis por etapas.

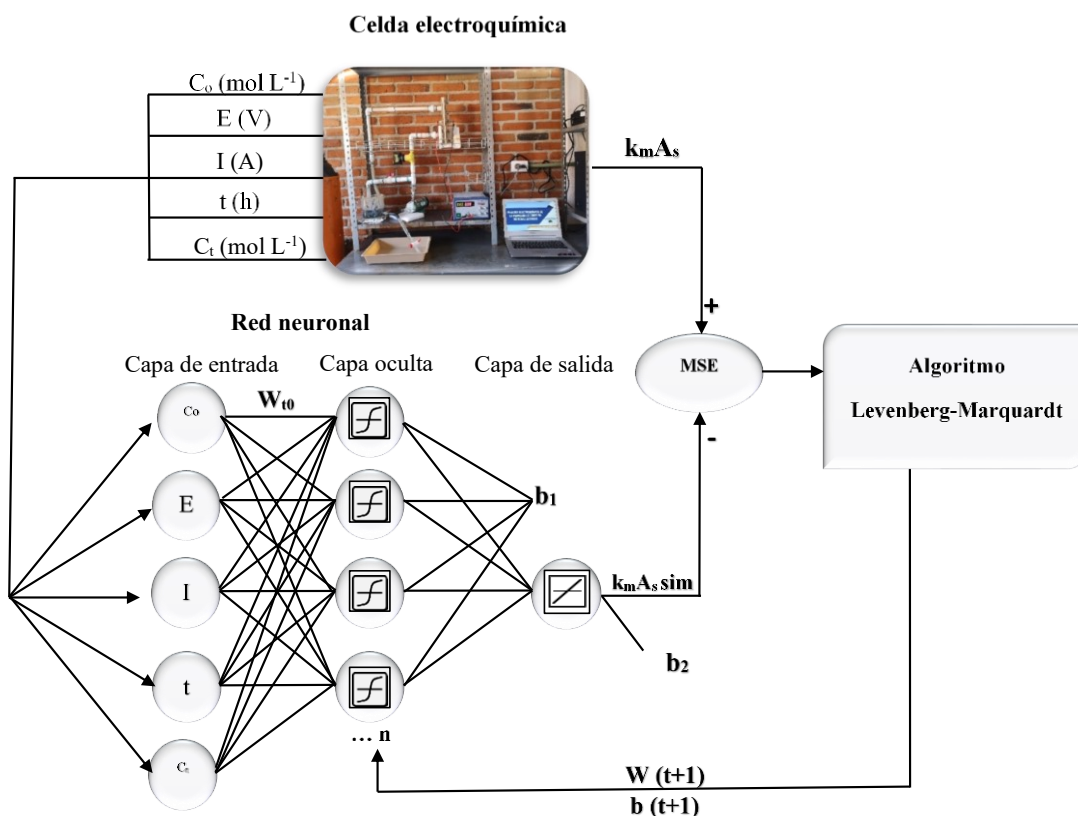


Fig. 4.10: Desarrollo de modelo RNA.

### 4.11.1 Desarrollo del modelo

En primera instancia se evaluaron 9 algoritmos de entrenamiento, con el fin de determinar cuál de ellos posee un mejor desempeño con una neurona en la capa oculta. Los resultados se muestran en la **Tabla 4.6**. De manera que el algoritmo de entrenamiento de Levenberg-Marquardt mostró un R más alto y un menor MSE.

Posteriormente, una serie de condiciones referentes a las funciones de transferencia se implementaron tanto en la capa oculta como la capa de salida, el tipo de ecuación para la normalización de entradas y salidas, intervalos de normalización, etc., estas variables se evaluaron con la finalidad de optimizar el modelo RNA.

**Tabla 4.6: Algoritmos de entrenamiento evaluados con una neurona en la capa oculta (tansig-purelin).**

Algoritmo	Función	R	MSE
Scaled Conjugate Gradient	trainscg	0.741	1.325x10 <sup>-6</sup>
BFGS Quasi-Newton	trainbfg	0.764	1.842x10 <sup>-9</sup>
Resilient Backpropagation	trainrp	0.743	9.633x10 <sup>-7</sup>
<b>Levenberg-Maquardt</b>	<b>trainlm</b>	<b>0.770</b>	<b>1.749x10<sup>-9</sup></b>
Conjugate Gradient with Powell/Beale Restarts	traincgb	0.749	2.107x10 <sup>-9</sup>
Fletcher-Powell Conjugate Gradient	traincgf	0.706	1.425x10 <sup>-4</sup>
Polak-Ribière Conjugate Gradient	traincgp	0.765	3.507x10 <sup>-9</sup>
One-Step Secant	trainoss	0.710	2.157x10 <sup>-9</sup>
Variable Learning Rate Backpropagation	traingdx	0.714	1.231x10 <sup>-8</sup>

La **Tabla 4.7** describe cada una de las arquitecturas evaluadas en el *modelo A* con la función de transferencia tansig-purelin y sus respectivos resultados estadísticos, encontrando que la arquitectura óptima fue 5:6:1 con el MSE equivalente a 4.523x10<sup>-10</sup> y un R de 0.945.

**Tabla 4.7: Arquitecturas evaluadas usando función de transferencia tansig-purelin.**

Modelo	Arquitectura	MSE	R
A	5:1:1	1.749x10 <sup>-9</sup>	0.770
	5:2:1	1.529x10 <sup>-9</sup>	0.858
	5:3:1	1.036x10 <sup>-9</sup>	0.893
	5:4:1	7.650x10 <sup>-10</sup>	0.905
	5:5:1	5.472x10 <sup>-10</sup>	0.936
	<b>5:6:1</b>	<b>4.523x10<sup>-10</sup></b>	<b>0.945</b>
	5:7:1	8.560x10 <sup>-9</sup>	0.943

Por otra parte, también se realizó el entrenamiento usando la función de transferencia logsig-purelin en el *modelo B*. Los resultados estadísticos se muestran en la **Tabla 4.8**, donde la arquitectura óptima resultó ser 5:6:1, es

decir el mismo número de neuronas en la capa oculta que al usar la función tansig; sin embargo, el R es inferior (0.931) y el MSE ( $6.892 \times 10^{-10}$ ) es mayor respecto a tansig. Demostrándose que la función de transferencia que otorga mejor desempeño del modelo es la función tansig.

**Tabla 4.8: Arquitecturas evaluadas usando función de transferencia logsig-purelin.**

Modelo	Arquitectura	MSE	R
B	5:1:1	$2.134 \times 10^{-9}$	0.747
	5:2:1	$1.589 \times 10^{-9}$	0.840
	5:3:1	$1.089 \times 10^{-9}$	0.872
	5:4:1	$9.028 \times 10^{-10}$	0.897
	5:5:1	$5.892 \times 10^{-10}$	0.916
	<b>5:6:1</b>	<b><math>6.892 \times 10^{-10}</math></b>	<b>0.931</b>
	5:7:1	$4.560 \times 10^{-9}$	0.901

La optimización del modelo RNA consistió en modificar la **ecuación 4.2** de normalización de las variables de entrada implementada en los modelos A y B por la **ecuación 4.3** mostrada a continuación en un intervalo de (0, 0.9):

$$x_n = \frac{(x_{m\acute{a}x} - x_{m\acute{i}n})(x - x_{m\acute{i}n})}{x_{m\acute{a}x} - x_{m\acute{i}n}} + x_{m\acute{i}n} \quad 4.3$$

Al realizar esta modificación, fue necesario evaluar nuevamente los 9 algoritmos de entrenamiento, con el fin de determinar cuál de ellos posee un mejor desempeño con una neurona en la capa oculta. Los resultados se muestran en la **Tabla 4.9** donde podemos observar que nuevamente el algoritmo de entrenamiento de Levenberg-Marquardt mostró un R más alto y un menor MSE.

Un aspecto interesante respecto a la evaluación de esta ecuación de normalización es que el R resulta superior únicamente al usar como algoritmo de entrenamiento Levenberg-Marquardt, Fletcher-Powell y Backpropagation, mientras que para el resto de los algoritmos evaluados el desempeño resultó inferior.

**Tabla 4.9: Algoritmos de entrenamiento evaluados con una neurona en la capa oculta.**

Algoritmo	Función	R	MSE
Scaled Conjugate Gradient	trainscg	0.704	$2.294 \times 10^{-1}$
BFGS Quasi-Newton	trainbfg	0.244	$1.247 \times 10^{-8}$
Resilient Backpropagation	trainrp	0.705	$2.135 \times 10^{-9}$
<b>Levenberg-Maquardt</b>	<b>trainlm</b>	<b>0.863</b>	<b><math>1.074 \times 10^{-9}</math></b>
Conjugate Gradient with Powell/Beale Restarts	traincgb	0.732	$8.392 \times 10^{-2}$
Fletcher-Powell Conjugate Gradient	traincgf	0.733	$8.734 \times 10^{-2}$
Polak-Ribière Conjugate Gradient	traincgp	0.713	$1.815 \times 10^{-2}$
One-Step Secant	trainoss	0.254	$3.950 \times 10^{-9}$
Variable Learning Rate Backpropagation	traingdx	0.783	$1.577 \times 10^{-1}$

Con el fin de seleccionar la función de transferencia más apropiada en la capa oculta, fue necesario evaluar distintas arquitecturas para tansig y logsig. En ambos casos se usó purelin para la capa de salida. Los resultados estadísticos se pueden apreciar en la **Tabla 4.10** y **Tabla 4.11** para el *modelo C* y *D* respectivamente.

**Tabla 4.10: Arquitecturas evaluadas usando función de transferencia tansig-purelin.**

Modelo	Arquitectura	MSE	R
C	5:1:1	$1.074 \times 10^{-9}$	0.863
	5:2:1	$4.117 \times 10^{-10}$	0.950
	<b>5:3:1</b>	<b><math>1.083 \times 10^{-10}</math></b>	<b>0.987</b>
	5:4:1	$3.408 \times 10^{-10}$	0.964
	5:5:1	$3.695 \times 10^{-10}$	0.961



**Tabla 4.11: Arquitecturas evaluadas usando función de transferencia logsig-purelin.**

Modelo	Arquitectura	MSE	R
D	5:1:1	$1.094 \times 10^{-9}$	0.860
	5:2:1	$6.329 \times 10^{-10}$	0.923
	5:3:1	$2.576 \times 10^{-10}$	0.969
	5:4:1	$1.864 \times 10^{-10}$	0.978
	<b>5:5:1</b>	<b><math>9.456 \times 10^{-11}</math></b>	<b>0.989</b>
	5:6:1	$1.073 \times 10^{-10}$	0.987

En el caso del *modelo D*, se requieren 5 neuronas en la capa oculta, para obtener resultados similares al *modelo C* en cuanto a R, lo que implica un mayor número de coeficientes ajustados. Además, el MSE es superior respecto en el *modelo C*. Por otra parte, se evaluó la función de transferencia tansig (*modelo E*) tanto en la capa oculta como en la capa de salida, normalizando previamente las entradas y salida de acuerdo con la **ecuación 4.3 (Tabla 4.12)**.

**Tabla 4.12: Arquitecturas evaluadas usando función de transferencia tansig-tansig.**

Modelo	Arquitectura	MSE	R
E	5:1:1	$1.155 \times 10^{-9}$	0.852
	5:2:1	$4.378 \times 10^{-10}$	0.946
	5:3:1	$2.012 \times 10^{-10}$	0.976
	<b>5:4:1</b>	<b><math>1.266 \times 10^{-10}</math></b>	<b>0.985</b>
	5:5:1	$2.311 \times 10^{-10}$	0.972

Finalmente, el *modelo F* permitió evaluar las funciones de transferencia tansig-tansig con un intervalo de normalización de (-1, 1), y los resultados se presentan en la **Tabla 4.13**.

**Tabla 4.13: Arquitecturas evaluadas usando función de transferencia tansig-tansig.**

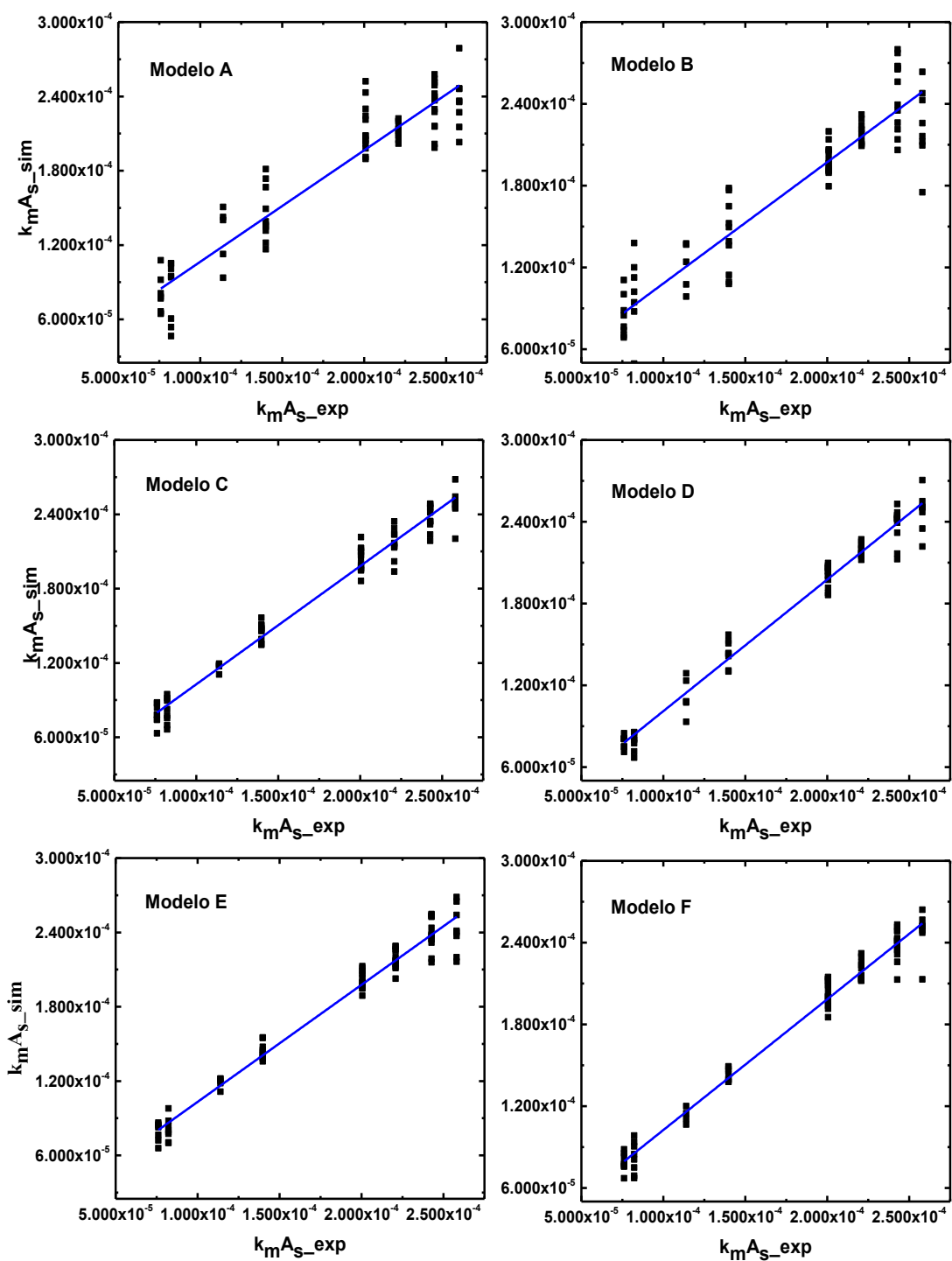
Modelo	Arquitectura	MSE	R
F	5:1:1	$1.047 \times 10^{-9}$	0.868
	5:2:1	$4.112 \times 10^{-10}$	0.950
	5:3:1	$1.402 \times 10^{-10}$	0.983
	<b>5:4:1</b>	<b><math>9.736 \times 10^{-11}</math></b>	<b>0.989</b>
	5:5:1	$3.513 \times 10^{-10}$	0.958

A continuación, se muestra la tabla comparativa **Tabla 4.14** con los mejores resultados obtenidos de las 53 configuraciones implementadas, (**Tablas 4.6 a 4.13**) a fin de visualizar con mayor detalle el desempeño de cada uno de los modelos. Con base a esta tabla (**Tabla 4.14**), los *modelos A* y *B* presentan el desempeño más bajo. Los *modelos E* y *F* tienen funciones de transferencia no lineales tanto en la capa oculta como en la de salida. Esta estructura requiere la desnormalización de la salida para obtener el valor real, introduciendo distorsión en las respuestas simuladas [43]. Por tanto, estos modelos fueron descartados.

Por otra parte, la **Fig. 4.11** muestra la distribución de los datos con respecto al modelo de regresión lineal. La diferencia de rendimiento entre el *modelo C* y *D* se consideró no significativa. Sin embargo, una evaluación de los coeficientes de determinación ajustados (0.965 y 0.959 para los *modelos C* y *D*, respectivamente) nos permite elegir el *modelo C* como modelo óptimo porque el desempeño fue mejor que el *modelo D* (**Tabla 4.14**). En otras palabras, el  $R_a^2$  para el *modelo C* aumenta significativamente mientras que el número de neuronas en la capa oculta disminuye. Caso contrario para el *modelo D*.

**Tabla 4.14: Resultados comparativos del desempeño correspondiente a los modelos desarrollados.**

Modelo	Función de transferencia (oculta-salida)	Arquitectura	Ecuación de normalización	Intervalo de normalización	MSE	R <sub>a</sub> <sup>2</sup>
A	tansig-purelin	5:6:1	$x_i = 0.8 \left( \frac{x_i - x_{\min}}{x_{\max} - x_{\min}} \right) + 0.1$	(0, 0.9)	4.523x10 <sup>-10</sup>	0.765
B	logsig-purelin	5:6:1	$x_i = 0.8 \left( \frac{x_i - x_{\min}}{x_{\max} - x_{\min}} \right) + 0.1$	(0, 0.9)	6.892x10 <sup>-10</sup>	0.706
<b>C</b>	<b>tansig-purelin</b>	<b>5:3:1</b>	$x_n = \frac{(x_{\max} - x_{\min})(x - x_{\min})}{x_{\max} - x_{\min} + x_{\min}}$	<b>(0, 0.9)</b>	<b>1.083x10<sup>-10</sup></b>	<b>0.965</b>
D	logsig-purelin	5:5:1	$x_n = \frac{(x_{\max} - x_{\min})(x - x_{\min})}{x_{\max} - x_{\min} + x_{\min}}$	(0, 0.9)	9.456x10 <sup>-11</sup>	0.959
E	tansig- tansig	5:4:1	$x_n = \frac{(x_{\max} - x_{\min})(x - x_{\min})}{x_{\max} - x_{\min} + x_{\min}}$	(0, 0.9)	1.266x10 <sup>-10</sup>	0.953
F	tansig- tansig	5:4:1	$x_n = \frac{(x_{\max} - x_{\min})(x - x_{\min})}{x_{\max} - x_{\min} + x_{\min}}$	(-1, 1)	9.736x10 <sup>-11</sup>	0.964



**Fig. 4.11:** Regresión de los resultados de  $k_m A_s$  experimentales vs los simulados.

Una vez encontrada la arquitectura óptima del modelo (5:3:1) con tansig se procedió a desarrollar la ecuación matemática para calcular  $k_m A_s$  se expresa de manera general como:

$$k_m A_s = \sum_{s=1}^S W_o(1,j) \times \left( \frac{2}{1 + \exp(-2 \times (\sum_{k=1}^K (W_i(j,k) \times x_{i, Norm}(k)) + b_1(j)))} - 1 \right) + b_2 \tag{4.15}$$

Donde  $k_m A_s$  =Coeficiente volumétrico de transporte de masa,  $S$  es el número de neuronas en la capa oculta ( $S = 3$ ),  $k$  es el número de neuronas en la capa de entrada ( $k = 5$ ),  $W$  son los pesos  $b$  las bias para el modelo RNA (5:3:1) mostrados en la **Tabla 4.15**.

**Tabla 4.15: Valores de pesos ( $W_o$ ,  $W_i$ ) y bias ( $b_1$ ,  $b_2$ ) para el modelo RNA (5:3:1).**

Neuronas (S)	Pesos					Bias		
	Capa oculta (S = 3, K = 5), $W_i = (S, K)$					Capa de salida (I = 1)	$b_1$ (S)	$b_2$ (I = 1)
	$C_0$ (K = 1)	E (K = 2)	I (K=3)	t (K=4)	C (K = 5)	$W_o$ (S)		
1	-3.811x10 <sup>1</sup>	5.919x10 <sup>-1</sup>	-5.639	-6.501x10 <sup>-5</sup>	-9.916x10 <sup>2</sup>	-2.353x10 <sup>-4</sup>	1.312	-3.108x10 <sup>-4</sup>
2	-6.810x10 <sup>2</sup>	-2.484	-2.808x10 <sup>1</sup>	1.497x10 <sup>-4</sup>	-1.932x10 <sup>2</sup>	7.512x10 <sup>-5</sup>	1.143	
3	-1.372x10 <sup>2</sup>	2.465	-2.850x10 <sup>1</sup>	-1.770x10 <sup>-4</sup>	-5.194x10 <sup>2</sup>	9.735x10 <sup>-5</sup>	4.158	

Al sustituir los valores de la **Tabla 4.15** en la **Ec. 4.15**, se obtiene la expresión matemática **Ec. 4.16** que permite determinar  $k_m A_s$  en función de las variables experimentales  $C_0$ ,  $E$ ,  $I$ ,  $t$ ,  $C$ .

$$k_m A_s = \frac{-4.706 \times 10^{-4}}{1 + e^{x_1}} + \frac{1.502 \times 10^{-4}}{1 + e^{x_2}} + \frac{1.947 \times 10^{-4}}{1 + e^{x_3}} - 3.108 \times 10^{-4} \quad 4.16$$

Donde:

$$x_1 = 76.220C_0 - 1.184E + 11.278I + 1.300 \times 10^{-4}t + 1983.200C + 1.312$$

$$x_2 = 1362.000C_0 + 4.968E + 56.160I - 2.994 \times 10^{-4}t + 386.400C + 1.143$$

$$x_3 = 274.400C_0 - 4.930E + 57.000I + 3.540 \times 10^{-4}t + 1038.820C + 4.158$$

De tal manera, que el usuario únicamente deberá introducir al modelo las variables que desea evaluar y de manera automática se realiza el cálculo. Una vez realizado el cálculo de  $k_m A_s$  se introduce como variable de entrada en el modelo matemático principal basado en las ecuaciones de transporte de masa (Ec. 3.3 a 3.6), mostrando como resultado el gráfico del perfil de concentración de Cu (II) en función del tiempo, el número de etapas para la realizar la electrólisis, la corriente que se requiere suministrar en cada una de estas etapas y la concentración correspondiente en cuestión de segundos.

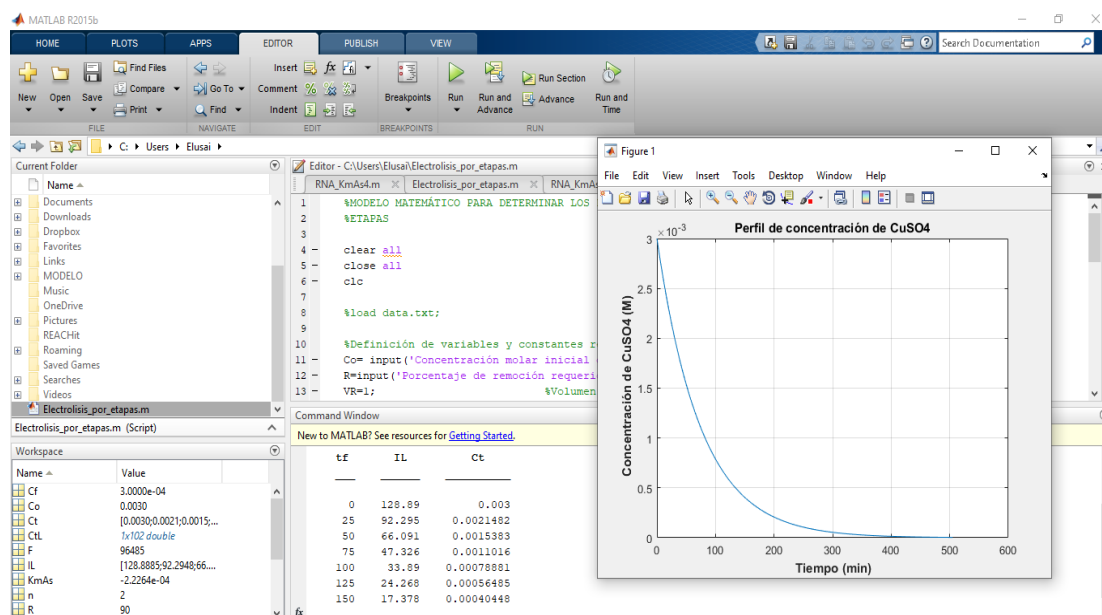
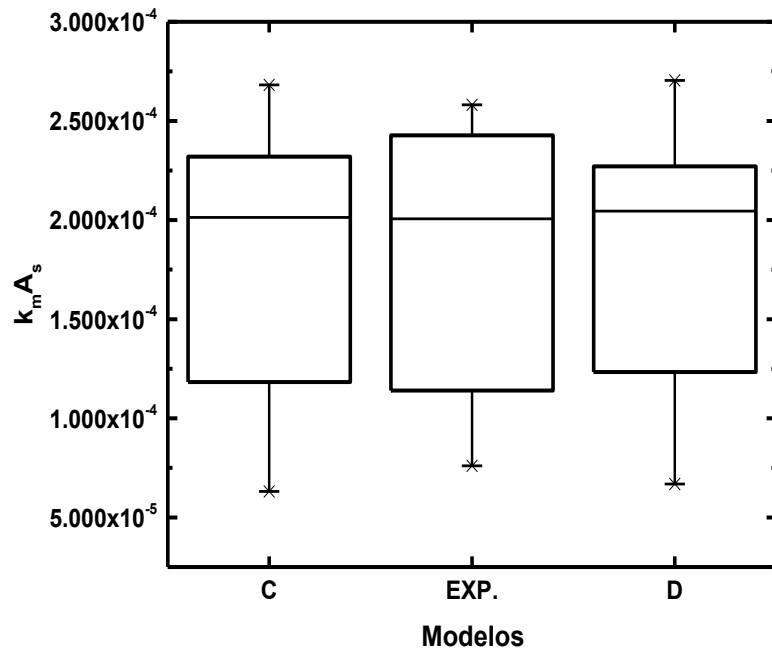


Fig. 4.12: Resultados del modelo matemático para la electrólisis por etapas.

### 4.11.2 Validación del modelo

El diagrama de caja (**Fig. 4.12**) mostró que los datos experimentales y predichos (aplicando el *modelo C* y *D*) presentan datos sesgados hacia la izquierda; entonces es posible que los datos no se distribuyan normalmente. Sin embargo, no hay valores atípicos. Los datos experimentales ilustran más dispersión que los datos predichos. La media del *modelo D* es ligeramente superior al valor experimental. Mientras que el *modelo C* presenta una media prácticamente idéntica al valor experimental.



**Fig. 4.13:** Comparación del desempeño entre el modelo C y D respecto a los datos experimentales.

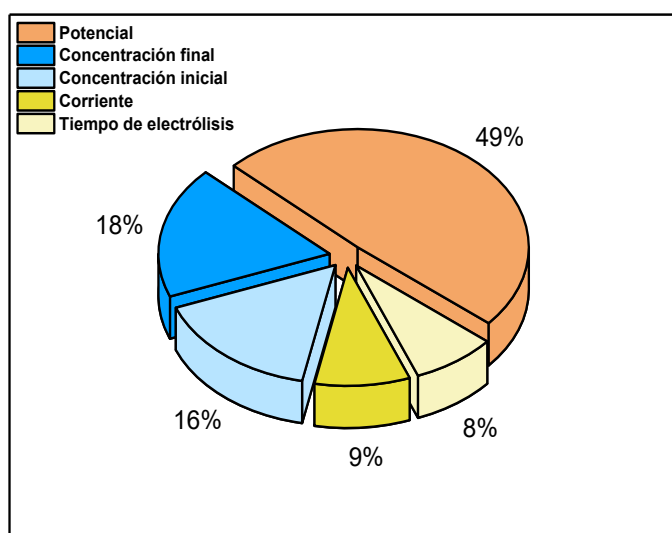
La validación del desempeño del modelo fue mediante análisis estadístico, determinación del MSE,  $R_a^2$  y la prueba de la pendiente-intercepto con un 99% de confianza, obteniendo los resultados que se presentan en la **Tabla 4.16**.

**Tabla 4.16: Resultados del análisis estadístico y prueba de la pendiente-intercepto.**

Modelo	Arquitectura	$R_a^2$	MSE	Prueba pendiente-intercepto			
				$a_{min}$	$a_{max}$	$b_{max}$	$b_{min}$
C	5:3:1	0.965	$1.083 \times 10^{-10}$	$-2.783 \times 10^{-6}$	$3.305 \times 10^{-5}$	1.150	0.961

### 4.11.3 Análisis de sensibilidad

Finalizando con un análisis de sensibilidad a partir de la ecuación de Garson (Ec. 4.13) que permite determinar la importancia relativa de las variables de entrada; encontrando que el potencial presenta el porcentaje más alto, seguido de la concentración final, concentración inicial, corriente y tiempo de electrólisis (Fig. 4.14). Indicando que la determinación del coeficiente  $k_m A_s$  se encuentra en función del potencial aplicado y la concentración final principalmente, o bien del porcentaje de remoción deseado. Sin embargo, los cinco parámetros influyen de alguna manera en la determinación del  $k_m A_s$ , por lo tanto, no pueden ser ignorados.



**Fig. 4.14: Importancia relativa de las variables de entrada.**



#### 4.11.4 Perfil de concentración de cobre aplicando coeficiente volumétrico de transporte de masa ( $k_m A_s$ ) simulado por RNA y modelo exponencial.

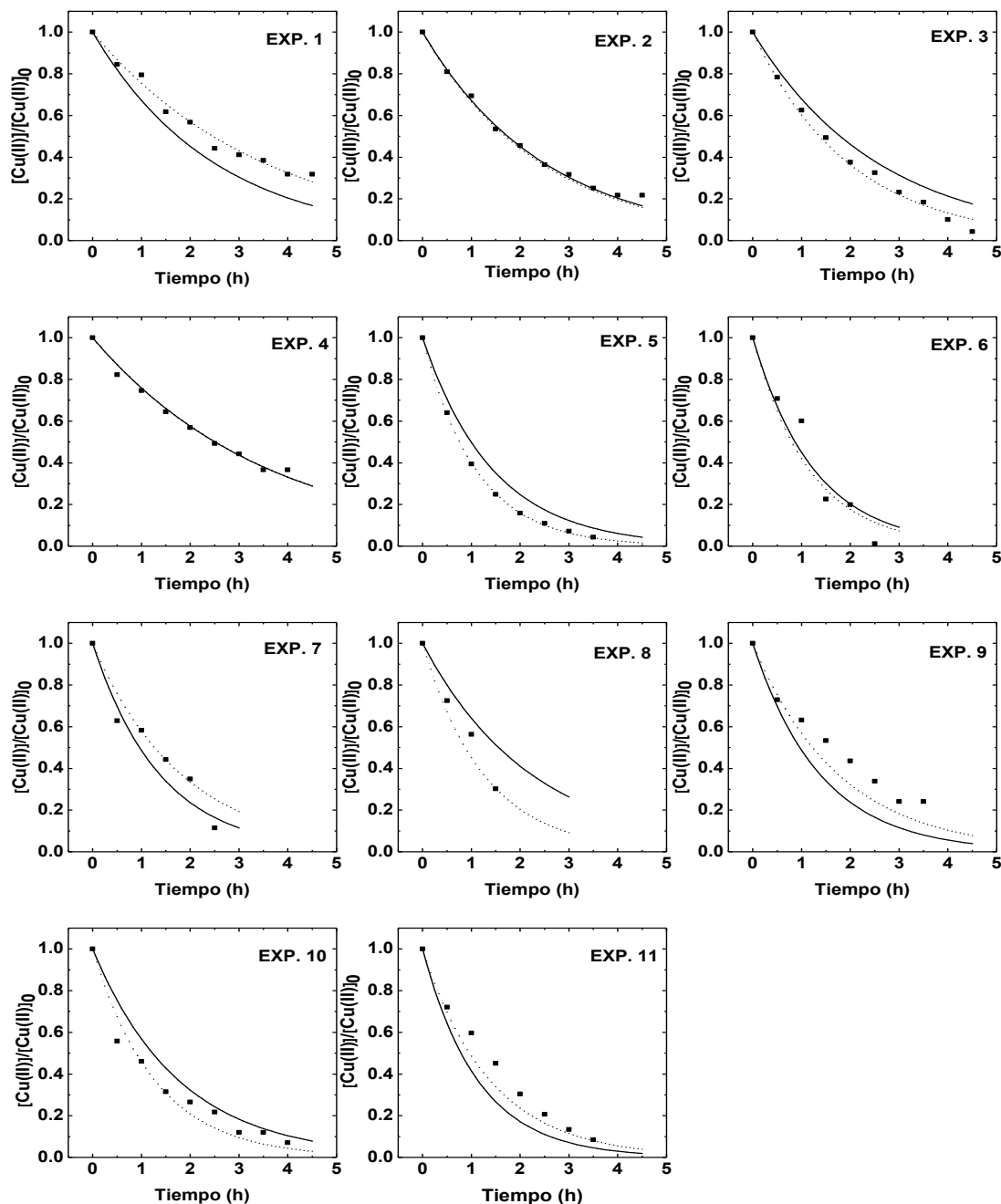
Con el fin de validar el desempeño del modelo RNA, los parámetros experimentales ( $C_0$ ,  $E$ ,  $I$ ,  $t$  y  $C$ ) fueron reemplazados en la ecuación RNA (**Ec. 4.16**) para predecir el valor de  $k_m A_s$ . Después de obtener el valor de  $k_m A_s$ , fue posible determinar el perfil de concentración de cobre aplicando la **Ec. 3.4** para cada experimento descrito anteriormente.

$$C(t_j) = C(0) \exp(-k_m A_s t_j) \quad 4.3$$

Por otro lado, se desarrolló el modelo exponencial para probar la efectividad del modelo RNA. Este modelo utiliza la **Ec. 3.4** como función objetivo, donde se utilizó el algoritmo de mínimos cuadrados, aplicando la función *lsqcurvefit* contenida en MATLAB. La **Fig. 4.15** muestra la comparación entre el perfil de concentración de cobre simulado con RNA, modelo exponencial y los datos experimentales correspondientes. En los experimentos 1, 2 y 3 se utilizó cátodo de placa de cobre. El resto de los experimentos se realizaron con un cátodo de Ti- Pt-PANi.

El mejor ajuste para los experimentos 2 y 4 se obtuvo con ambos modelos RNA y exponencial. Mientras que los experimentos 1, 3, 5, 6, 7, 8, 9, 10 y 11 resultaron ser altamente compatibles solo con el modelo RNA. El alto desempeño de la RNA con respecto al modelo exponencial podría estar relacionado con el número de variables experimentales involucradas en el modelo. El modelo RNA consideró cinco variables ( $C_0$ ,  $E$ ,  $I$ ,  $t$  y  $C$ ), y el modelo exponencial aplicó solo dos ( $C_0$  y  $t$ ). Sin embargo, es muy importante mencionar que el modelo exponencial requiere los datos experimentales del sistema electroquímico. Por tanto, es solo una herramienta que permite calcular el valor óptimo de  $k_m A_s$  a partir de datos experimentales ( $C(t)$ ). En

consecuencia, la ventaja del modelo RNA sobre el modelo exponencial es la versatilidad para predecir el comportamiento electroquímico sin experimentos.



**Fig. 4.15: Resultados comparativos del perfil de concentración de cobre utilizando  $k_m A_s$  experimentales y simulados (■ Experimental, ---- RNA — Exponencial).**

Finalmente, se muestran los valores de  $k_m A_s$  reportados en la literatura en la **Tabla 4.17** con el fin de comparar con los resultados obtenidos en el presente trabajo, validando las metodologías implementadas debido a que los valores obtenidos se encuentran dentro de los intervalos reportados a pesar de contar con sistemas y variables experimentales diversas.

Por otra parte, el contenido de esta tabla permite fortalecer la importancia de los modelos RNA pues debido a la complejidad de los sistemas electroquímicos no es posible establecer alguna relación lineal de manera directa pues la variabilidad de  $k_m A_s$  está en función de múltiples parámetros establecidos durante la experimentación. Sin embargo, este aspecto aporta confiabilidad en las aproximaciones generadas por el modelo RNA, y de alguna manera contribuye en la disminución de costos asociados a la experimentación.

**Tabla 4.17: Resultados comparativos de  $k_m A_s$ .**

Referencia	Electrodo	[Cu (II)] (mol L <sup>-1</sup> )	Electrolito	Velocidad de flujo (Lh <sup>-1</sup> )	$K_m A_s$ (s <sup>-1</sup> )
[26]	Carbón RVC	1.05x10 <sup>-2</sup>	0.1 molL <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-----	2.7x10 <sup>-5</sup> 2.0x10 <sup>-4</sup>
[52]	Lámina de cobre	0.30 0.03	0.1molL <sup>-1</sup> HNO <sub>3</sub> + SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	600	3.07x10 <sup>-5</sup> 3.76x10 <sup>-5</sup>
[71]	Acero inoxidable	0.01	0.5 molL <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-----	3.19x10 <sup>-7</sup>
[110]	Acero inoxidable	0.1	0.1 molL <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-----	1.23x10 <sup>-4</sup>
[111]	RVC	0.5x10 <sup>-3</sup>	0.5 molL <sup>-1</sup> Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> pH 3.5	0.18	3.09x10 <sup>-5</sup>
[112]	Carbón	1.05x10 <sup>-2</sup>	0.8 molL <sup>-1</sup> Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> pH 2.5	0.96	1.50x10 <sup>-6</sup>
[113]	Lámina de cobre	1.60x10 <sup>-2</sup>	0.4 molL <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-----	1.28x10 <sup>-5</sup> 2.37x10 <sup>-5</sup> 3.11x10 <sup>-5</sup>
<b>Este trabajo</b>	Ti-Pt-	3.15x10 <sup>-3</sup>	0.05 molL <sup>-1</sup> Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> pH3	120	2.43x10 <sup>-4</sup>
		1.57x10 <sup>-3</sup>			2.04 x10 <sup>-4</sup>
	7.87x10 <sup>-4</sup>	2.21x10 <sup>-4</sup>			
	3.15x10 <sup>-3</sup>	2.36 x10 <sup>-4</sup>			
	Lámina de cobre	1.57x10 <sup>-3</sup>			2.17 x10 <sup>-4</sup>
	7.87x10 <sup>-4</sup>	1.50 x10 <sup>-4</sup>			

# CAPÍTULO 5

## 5. CONCLUSIONES

En este capítulo se describe cada una de las conclusiones obtenidas mediante el desarrollo del presente trabajo de investigación. Por un lado, se detallan las conclusiones referentes a la fase experimental y por otro el modelado matemático que a su vez comprende dos etapas el modelo matemático para determinar la concentración final de cadmio y el modelo matemático que permite calcular el  $k_m A_s$  del cobre.

### 5.1 Conclusiones: Fase experimental

- La velocidad de adición de la anilina durante la electropolimerización influye directamente en la morfología de la película PANi.
- La eficiencia de remoción de Cd (II) es menor al Cu (II) debido a que el potencial de deposición de Cd (II) se encuentra en la zona de baja conductividad de PANi.
- El electrodo modificado Ti-Pt-PANi resulta más eficiente en la remoción de Cu (II) de soluciones acuosas diluidas que el electrodo bidimensional de lámina de cobre.
- La técnica analítica implementada para determinación de Cu (II) mediante voltametría lineal resultó consistente con los resultados obtenidos por absorbancia.
- La máxima efectividad de remoción de Cu (II) utilizando celda electroquímica de placas paralelas fue aplicando  $-1.1V$  vs Ag/AgCl con una concentración inicial de  $200 \text{ mgL}^{-1}$  en  $0.05 \text{ molL}^{-1}$  de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  pH 3 equivalente a un 98.8%.
- La eficiencia de remoción de Cu (II) usando electrodo modificado Ti-Pt-PANi es inferior en presencia de soluciones más diluidas.

## 5.2 Conclusiones: Modelado matemático

### Modelo matemático para cadmio:

- La arquitectura óptima para el modelo ANN de cadmio fue 3:3:1, correspondiente al número de neuronas en la capa de entrada, oculta y de salida.
- El análisis de sensibilidad demostró que la variable con mayor influencia en la eliminación electroquímica del cadmio fue el tiempo, seguido de la densidad de corriente aplicada y finalmente el pH del electrolito.
- La efectividad del modelo se validó utilizando criterios estadísticos como MSE (0.00166) y  $R^2$  (0.9850) que mostraron un ajuste satisfactorio entre los resultados simulados y los datos experimentales.
- Además, la prueba de pendiente-intercepto confirmó el buen desempeño del modelo con un 99% de confianza para predecir las complejas relaciones entre las variables de entrada y salida del proceso en la eliminación electroquímica de cadmio.

### Modelo matemático para cobre:

- La arquitectura óptima para el modelo RNA fue 5:3:1, correspondiente al número de neuronas en la capa de entrada, oculta y de salida.
- La efectividad del modelo se validó utilizando criterios estadísticos como MSE ( $1.083 \times 10^{-10}$ ) y  $R_a^2$  (0.965) que mostraron un ajuste satisfactorio entre los resultados simulados y los datos experimentales.
- La validación del modelo mediante la prueba de pendiente-intercepto con un 99% de confianza comprueba que la determinación del coeficiente de transporte de masa del cobre es correcta.
- El análisis sensitivo mostró que las condiciones experimentales influyen significativamente en la determinación del  $k_m A_s$ ; el orden de importancia relativa fue potencial, concentración final, concentración inicial, corriente y tiempo de electrólisis.

- La determinación del  $k_m A_s$  mediante modelo RNA mostró mejores resultados que el modelo exponencial.
- El modelo matemático RNA puede considerarse una alternativa viable para disminuir significativamente el tiempo de experimentación ya que este modelo permite evaluar diferentes condiciones experimentales con el fin de visualizar la factibilidad de aplicación, disminuir costos asociados a pruebas innecesarias, y facilitar los cálculos requeridos previamente a la electrólisis por etapas.

---

## REFERENCIAS

1. Yuan, G.L.; Liu, C.; Chen, L.; Yang, Z. Inputting history of heavy metals into the inland lake recorded in sediment profiles: Poyang lake in China. *J. Hazard. Mater.* **2011**, *185*, 336–345.
2. Kong, Y.; Wei, J.; Wang, Z.; Sun, T.; Yao, C.; Chen, Z. Heavy metals removal from solution by polyaniline/palygorskite composite. *J. Appl. Polym. Sci.* **2011**, *122*, 2054–2059.
3. Friedrich, J.; Ponce de León, C.; Reade, G.; Walsh, F. Reticulated vitreous carbon as an electrode material. *J. Electroanal. Chem.* **2004**, *561*, 203–217.
4. Dalmolin, C.; Canobre, S.C.; Biaggio, S.R.; Rocha-Filho, R.C.; Bocchi, N. Electropolymerization of polyaniline on high surface area carbon substrates. *J. Electroanal. Chem.* **2005**, *578*, 9–15.
5. Walsh, F.C.; Arenas, L.F.; Ponce de León, C.; Reade, G.W.; Whyte, I.; Mellor, B.G. The continued development of reticulated vitreous carbon as a versatile electrode material: Structure, properties and applications. *Electrochim. Acta* **2016**, *215*, 566–591.
6. Tramontina, J.; Machado, G.; Azambuja, D.S.; Piatnicki, C.M.S.; Samios, D. Removal of Cd +2 From Aqueous Solutions Onto Polypyrrole Coated Reticulated Vitreous Carbon Electrodes. *Mater. Res.* **2001**, *3*, 195–200.
7. Piatnicki, C.M.S.; Azambuja, D.S.; Hasse, E.E.S.; Castagno, K.R.L.; Guterres, S.B. Removal of Cu(II) from dilute solutions at polypyrrole modified electrodes. *Sep. Sci. Technol.* **2002**, *37*, 2459–2476.
8. Porras, A.; Gutierrez, S.; Vilches, F.; Alatorre Ordaz, A.; Herrasti, P.



- 
- Cr(VI) reduction using polyaniline coating on RVC electrodes. *ECS Trans.* **2007**, *3*, 37–45.
9. Ahmad Rafiqi, F.; Majid, K. Removal of copper from aqueous solution using polyaniline and polyaniline/ferricyanide composite. *J. Environ. Chem. Eng.* **2015**, *3*, 2492–2501.
  10. Lu, Y.; Liang, X.; Niyungeko, C.; Zhou, J.; Xu, J.; Tian, G. A review of the identification and detection of heavy metal ions in the environment by voltammetry. *Talanta* **2018**, *178*, 324–338.
  11. Sadegh Safarzadeh, M.; Bafghi, M.S.; Moradkhani, D.; Ojaghi Ilkhchi, M. A review on hydrometallurgical extraction and recovery of cadmium from various resources. *Miner. Eng.* **2007**, *20*, 211–220.
  12. Vasudevan, S.; Lakshmi, J. Effect of alternating and direct current in an electrocoagulation process on the removal of cadmium from water. *Sep. Purif. Technol.* **2011**, *80*, 643–651.
  13. Haider, F.U.; Liqun, C.; Coulter, J.A.; Cheema, S.A.; Wu, J.; Zhang, R.; Wenjun, M.; Farooq, M. Cadmium toxicity in plants: Impacts and remediation strategies. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* **2021**, *211*, 1–22.
  14. Sulaymon, A.H.; Sharif, A.O.; Thana, & Al-Shalchi, K.; Al-Shalchi, T.K. Removal of cadmium from simulated wastewaters by electrodeposition on stainless steel tubes bundle electrode. *Desalin. Water Treat.* **2011**, *29*, 218–226.
  15. Scott, W.W. *ASM Specialty Handbook ® Copper and Copper Alloys*; Davis & Associates, Ed.; 1st ed.; ASM International: USA, 2001; ISBN 2001022956.
  16. Al-Saydeh, S.A.; El-Naas, M.H.; Zaidi, S.J. Copper removal from

- 
- industrial wastewater: a comprehensive review. *J. Ind. Eng. Chem.* **2017**, *56*, 35–44.
17. Khattab, I.A.; Shaffei, M.F.; Shaaban, N.A.; Hussein, H.S.; Abd El-Rehim, S.S. Electrochemical removal of copper ions from dilute solutions using packed bed electrode. Part II. *Egypt. J. Pet.* **2013**, *22*, 205–210.
  18. Solomons, N.W. Biochemical, Metabolic, and Clinical Role of Copper in Human Nutrition. *J. Am. Coll. Nutr.* **1985**, *4*, 83–105.
  19. Sandstead, H. Some trace elements which are essential for human nutrition. *Prog. food Nutr. Sci.* **1975**, *1*, 371–391.
  20. SEMARNAT; CONAGUA *NOM-002-SEMARNAT-1996 Límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales*; SEMARNAT, CONAGUA, Eds.; Ed.; México, D.F., 2014;
  21. Diario Oficial de la Federación *NOM-127-SSA1-1994 Salud ambiental. Agua para uso y consumo humano. Límites permisibles de calidad y tratamientos a los que debe someterse el agua para su potabilización.*; DOF, Ed.; 2da. Ed.; México, D.F., 2000;
  22. Barakat, M.A. New trends in removing heavy metals from industrial wastewater. *Arab. J. Chem.* **2011**, *4*, 361–377.
  23. Shrestha, R.; Ban, S.; Devkota, S.; Sharma, S.; Joshi, R.; Tiwari, A.P.; Kim, H.Y.; Joshi, M.K. Technological trends in heavy metals removal from industrial wastewater: A review. *J. Environ. Chem. Eng.* **2021**, *9*, 2213–3437.
  24. Maarof, H.I.; Daud, W.M.A.W.; Aroua, M.K.D. Recent trends in removal and recovery of heavy metals from wastewater by electrochemical

- 
- technologies. *Rev. Chem. Eng.* **2017**, *33*, 359–386.
25. Qasem, N.A.A.; Mohammed, R.H.; Lawal, D.U. Removal of heavy metal ions from wastewater: a comprehensive and critical review. *Clean Water* **2021**, *4*, 1–15.
26. Ottewill, G.A.; Reade, G.W.; Campbell, S.A.; Ponce De Leon, C.; Walsh, F.C. Electrochemical removal of metal ions from aqueous solution: A student workshop. *J. Environ. Monit.* **2005**, *7*, 943–949.
27. Tsai, W.-C.; Wan, C.-C.; Wang, Y.-Y. Mechanism of copper electrodeposition by pulse current and its relation to current efficiency. *J. Appl. Electrochem.* **2002**, *32*, 1371–1378.
28. Zhang, C.; Jiang, Y.; Li, Y.; Hu, Z.; Zhou, L.; Zhou, M. Three-dimensional electrochemical process for wastewater treatment: A general review. *Chem. Eng. J.* **2013**, *228*, 455–467.
29. Grujicic, D.; Pesic, B. Electrodeposition of copper: the nucleation mechanisms. *Electrochim. Acta* **2002**, *47*, 2901–2912.
30. Le, T.H.; Kim, Y.; Yoon, H. Electrical and electrochemical properties of conducting polymers. *Polymers (Basel)*. **2017**, *9*, 1–32.
31. Piatnicki, C.M.S.; Azambuja, D.S.; Hasse, E.E.S.; Castagno, K.R.L.; Guterres, S.B. Removal of Cu(II) from dilute solutions at polypyrrole modified electrodes. *Sep. Sci. Technol.* **2002**, *37*, 2459–2476.
32. Eskandari, E.; Kosari, M.; Davood Abadi Farahani, M.H.; Khiavi, N.D.; Saeedikhani, M.; Katal, R.; Zarinejad, M. A review on polyaniline-based materials applications in heavy metals removal and catalytic processes. *Sep. Purif. Technol.* **2020**, *231*, 1–27.
33. Molaei, K.; Bagheri, H.; Asgharinezhad, A.A.; Ebrahimzadeh, H.;

- 
- Shamsipur, M. SiO<sub>2</sub>-coated magnetic graphene oxide modified with polypyrrole–polythiophene: A novel and efficient nanocomposite for solid phase extraction of trace amounts of heavy metals. *Talanta* **2017**, *167*, 607–616.
34. Chen, J.; Zhang, L.; Zhu, J.; Wang, N.; Feng, J.; Yan, W. Adsorption of polythiophene/TiO<sub>2</sub> composite for Zn (II), Pb (II) and Cu (II): Selectivity and synergistic effect investigation. *Appl. Surf. Sci.* **2018**, *459*, 318–326.
35. Vedhi, C.; Selvanathan, G.; Arumugam, P.; Manisankar, P. Electrochemical sensors of heavy metals using novel polymer-modified glassy carbon electrodes. *Ionics (Kiel)*. **2009**, *15*, 377–383.
36. Sall, M.L.; Diaw, A.K.D.; Gningue-Sall, D.; Efremova Aaron, S.; Aaron, J.J. Toxic heavy metals: impact on the environment and human health, and treatment with conducting organic polymers, a review. *Environ. Sci. Pollut. Res.* **2020**, *27*, 29927–29942.
37. Wallace, G.; Spinks, G.; Kane-Maguire, L.; Teasdale, P. *Conductive electroactive polymers Intelligent Polymer Systems*; Third Ed.; Taylor & Francis Group: United States of America, 2009; Vol. 1;.
38. Braun, D.; Cherdrón, H.; Rehahn, M.; Ritter, H.; Voit, B. *Polymer Synthesis: Theory and Practice*; 5th ed.; Springer: New York, 2013; Vol. 1;.
39. Bhadra, S.; Khastgir, D.; Singha, N.K.; Lee, J.H. Progress in preparation, processing and applications of polyaniline. *Prog. Polym. Sci.* **2009**, *34*, 783–810.
40. Liao, G.; Li, Q.; Xu, Z. The chemical modification of polyaniline with enhanced properties: A review. *Prog. Org. Coatings* **2019**, *126*, 35–43.

- 
41. Watanabe, A.; Mori, K.; Iwasaki, Y.; Nakamura, Y.; Niizuma, S. Electrochromism of polyaniline film prepared by electrochemical polymerization. *Macromolecules* **1987**, *20*, 1793–1796.
  42. Mirmohseni, A. and Solhjo, R. Preparation and characterization of aqueous polyaniline battery using a modified polyaniline electrode. *Eur. Polym. J.* **2003**, *39*, 219–223.
  43. Ruotolo, L.A.M.; Gubulin, J.C. Chromium(VI) reduction using conducting polymer films. *React. Funct. Polym.* **2005**, *62*, 141–151.
  44. Naveen, M.H.; Gurudatt, N.G.; Shim, Y.B. Applications of conducting polymer composites to electrochemical sensors: A review. *Appl. Mater. Today* **2017**, *9*, 419–433.
  45. Shim, Y.-B.; Park, S.-M. Electrochemistry of conductive polymers VII. Autocatalytic rate constant for polyaniline growth. *Synth. Met.* **1989**, *29*, 169–174.
  46. Ciric-Marjanovic, G. Recent advances in polyaniline research: Polymerization mechanisms, structural aspects, properties and applications. *Synth. Met.* **2013**, *177*, 1–47.
  47. Stilwell, D.E. Electrochemistry of Conductive Polymers II. Electrochemical Studies on Growth Properties of Polyaniline. *J. Electrochem. Soc.* **1988**, *135*, 2254–2262.
  48. Sapurina, I.; Stejskal, J. The mechanism of the oxidative polymerization of aniline and the formation of supramolecular polyaniline structures. *Polym. Int.* **2008**, *57*, 1295–1325.
  49. Llovera-Hernández, M.L.; Álvarez-Gallegos, A.; Hernández, J.A.; Silva-Martínez, S. Cadmium removal from dilute aqueous solutions under

- 
- galvanostatic mode in a flow-through cell. *Desalin. Water Treat.* **2015**, *57*, 1–9.
50. Nasar, A.; Mashkoo, F. Application of polyaniline-based adsorbents for dye removal from water and wastewater—a review. *Environ. Sci. Pollut. Res.* **2019**, *26*, 5333–5356.
51. Hussain, A.M.P.; Kumar, A. Electrochemical synthesis and characterization of chloride doped polyaniline. *Bull. Mater. Sci.* **2003**, *26*, 329–334.
52. Silva-Martínez, S.; Roy, S. Copper recovery from tin stripping solution: galvanostatic deposition in a batch-recycle system. *Sep. Purif. Technol.* **2013**, *118*, 6–12.
53. Gonçalves, E.S.; Dalmolin, C.; Biaggio, S.R.; Nascente, P.A.P.; Rezende, M.C.; Ferreira, N.G. Influence of heat treatment temperature on the morphological and structural aspects of reticulated vitreous carbon used in polyaniline electrosynthesis. *Appl. Surf. Sci.* **2007**, *253*, 8340–8344.
54. Valvo, M.; Roberts, M.; Oltean, G.; Sun, B.; Rehnlund, D.; Brandell, D.; Nyholm, L.; Gustafsson, T.; Edström, K. Electrochemical elaboration of electrodes and electrolytes for 3D structured batteries. *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1*, 9281–9293.
55. Saleh, M.M.; Awad, M.I.; Ohsaka, T. Characterization of Oxidized Reticulated Vitreous Carbon for Generation of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> from Flowing Acid Solutions. *ECS Trans.* **2007**, *3*, 67–78.
56. Belarb, E.; Blas-Ferrando, V.M.; Haro, M.; Maghraoui-Meherzi, H.; Gimenez, S. Electropolymerized polyaniline: A promising hole selective contact in organic photoelectrochemical cells. *Chem. Eng. Sci.* **2016**,

---

154, 143–149.

57. Wang, Z.; Liu, E.; Zhao, X. Glassy carbon electrode modified by conductive polyaniline coating for determination of trace lead and cadmium ions in acetate buffer solution. *Thin Solid Films* **2011**, *519*, 5285–5289.
58. Oh, M.; Park, S.J.; Jung, Y.; Kim, S. Electrochemical properties of polyaniline composite electrodes prepared by in-situ polymerization in titanium dioxide dispersed aqueous solution. *Synth. Met.* **2012**, *162*, 695–701.
59. Mazeikiene, R.; Malinauskas, A. Kinetic study of the electrochemical degradation of polyaniline. *Synth. Met.* **2001**, *123*, 349–354.
60. Pfeiffer, B.; Thyssen, A.; Schultze, J.W. Proton migration and water diffusion in polyaniline. *J. Electroanal. Chem* **1989**, *260*, 393–403.
61. Jović, V.D.; Trišović, T.; Jović, B.M.; Vojnović, M. The morphology of different metals electrodeposited onto polyaniline films. *J. Electroanal. Chem.* **1996**, *408*, 149–155.
62. Bonou, L. Nucleation and growth of copper on glassy carbon and steel. *J. Appl. Electrochem.* **1994**, *24*, 906–910.
63. Britto-Costa, P.H.; Ruotolo, L.A.M. Mass transfer study on the electrochemical removal of copper ions from synthetic effluents using reticulated vitreous carbon. *Environ. Technol. (United Kingdom)* **2013**, *34*, 437–444.
64. Nikolic, J.; Expósito, E.; Iniesta, J.; González-García, J.; Montie, V. Theoretical Concepts and Applications of a Rotating Disk Electrode. *J. Chem. Educ.* **2000**, *77*, 1191–1194.

- 
65. Mondal, S.K.; Prasad, K.R.; Munichandraiah, N. Analysis of electrochemical impedance of polyaniline films prepared by galvanostatic, potentiostatic and potentiodynamic methods. *Synth. Met.* **2005**, *148*, 275–286.
66. Muñoz, E.; Colina, Á.; Heras, A.; Ruiz, V.; Palmero, S.; López-Palacios, J. Electropolymerization and characterization of polyaniline films using a spectroelectrochemical flow cell. *Anal. Chim. Acta* **2006**, *573–574*, 20–25.
67. Mattoso, L.H.C.; Faria, R.M.; Bulhoses, L.O.S.; Macdiarmid, A.G. Influence of electropolymerization conditions on the molecular weight of polyaniline. *Polymer (Guildf)*. **1994**, *35*, 5104–5108.
68. Zhao, Y.; Zhao, H.; Liu, C.; Cai, Z.; Wang, J.; Fu, X. Cathodic deposition of copper on polyaniline-coated textiles from a citrate bath: effects of electroplating conditions. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **2015**, *26*, 3621–3628.
69. Tsakova, V.; Borissov, D.; Ivanov, S. Role of polymer synthesis conditions for the copper electrodeposition in polyaniline. *Electrochem. commun.* **2001**, *3*, 312–316.
70. Ghorbani, M.; Eisazadeh, H. Removal of COD, color, anions and heavy metals from cotton textile wastewater by using polyaniline and polypyrrole nanocomposites coated on rice husk ash. *Compos. Part B Eng.* **2013**, *45*, 1–7.
71. Zaki, M.M.; Nirdosh, I.; Sedahmed, G.H. Mass transfer characteristics of reciprocating screen stack electrochemical reactor in relation to heavy metal removal from dilute solutions. *Chem. Eng. J.* **2007**, *126*, 67–77.
72. Alebrahim, M.F.; Khattab, I.A.; Sharif, A.O. Electrodeposition of copper



- 
- from a copper sulfate solution using a packed-bed continuous-recirculation flow reactor at high applied electric current. *Egypt. J. Pet.* **2015**, *24*, 325–331.
73. Peng, C.; Liu, Y.; Bi, J.; Xu, H.; Ahmed, A.S. Recovery of copper and water from copper-electroplating wastewater by the combination process of electrolysis and electrodialysis. *J. Hazard. Mater.* **2011**, *189*, 814–820.
74. Viana, D.F.; Salazar-Banda, G.R.; Leite, M.S. Electrochemical degradation of reactive black 5 with surface response and artificial neural networks optimization models. *Sep. Sci. Technol.* **2018**, *53*, 2647–2661.
75. Khadom, A. Comparison of mathematical and artificial neural network models for inhibition of fuel oil ash under high temperature corrosion. *Corros. Eng. Sci. Technol.* **2016**, *51*, 278–284.
76. Khaled, K.F.; Al-Mobarak, N.A. A predictive model for corrosion inhibition of mild steel by thiophene and its derivatives using artificial neural network. *Int. J. Electrochem. Sci* **2012**, *7*, 1045–1059.
77. Khaled, K.F. Studies of iron corrosion inhibition using chemical, electrochemical and computer simulation techniques. *Electrochim. Acta* **2010**, *55*, 6523–6532.
78. Khataee, A.R.; Kasiri, M.B. Artificial neural networks modeling of contaminated water treatment processes by homogeneous and heterogeneous nanocatalysis. *J. Mol. Catal. A Chem.* **2010**, *331*, 86–100.
79. Mohanraj, M.; Jayaraj, S.; Muraleedharan, C. Applications of artificial neural networks for thermal analysis of heat exchangers. A review. *Int. J. Therm. Sci.* **2015**, *90*, 150–172.

- 
80. Demuth H., B.M. Neural Network Toolbox for use with MATLAB. User's guide version. **2005**, 846.
  81. Rodríguez, J.A.; El Hamzaoui, Y.; Hernández, J.A.; García, J.C.; Flores, J.E.; Tejeda, A.L. The use of artificial neural network (ANN) for modeling the useful life of the failure assessment in blades of steam turbines. *Eng. Fail. Anal.* **2013**, *35*, 562–575.
  82. Despagne, F.; Massart, L. Neural networks in multivariate calibration. *Analyst* **1998**, *123*, 157R-178R.
  83. Sola, J.; Sevilla, J. Importance of Input Data Normalization for the Application of Neural Networks to Complex Industrial Problems. *IEEE Trans. Nucl. Sci.* **1997**, *44*, 1464–1468.
  84. Hernández, J.A.; Colorado, D. Uncertainty analysis of COP prediction in a water purification system integrated into a heat transformer using several artificial neural networks. *Desalin. Water Treat.* **2013**, *51*, 1443–1456.
  85. Verma, S.P.; Cruz-Huicochea, R. Alternative approach for precise and accurate student's t critical values and application in geosciences. *J. Iber. Geol.* **2013**, *39*, 31–56.
  86. Khataee, A.R.; Mirzajani, O. UV/peroxydisulfate oxidation of C. I. Basic Blue 3: Modeling of key factors by artificial neural network. *Desalination* **2010**, *251*, 64–69.
  87. Goh, A.T.C. Seismic liquefaction potential assessed by neural networks. *J. Geotech. Eng* **1994**, *120*, 1467–1480.
  88. Humphrey, G.B.; Maier, H.R.; Wu, W.; Mount, N.J. Improved Validation Framework and R-Package for Artificial Neural Network Models. **2017**,

---

82–106.

89. Ghanizadeh, A.R.; Heidarabadizadeh, N.; Jalali, F. Artificial neural network back-calculation of flexible pavements with sensitivity analysis using Garson's and connection weights algorithms. *Innov. Infrastruct. Solut.* **2020**, *5*, 1–19.
90. Sun Maozhun; Liu Ji Improved Garson Algorithm based on Neural Network Model. In Proceedings of the Chinese Control And Decision Conference (CCDC); **2017**; pp. 4307–4312.
91. Fan, M.; Hu, J.; Cao, R.; Ruan, W.; Wei, X. A review on experimental design for pollutants removal in water treatment with the aid of artificial intelligence. *Chemosphere* **2018**, *200*, 330–343.
92. Agatonovic-Kustrin, S.; Beresford, R. Basic concepts of artificial neural network (ANN) modeling and its application in pharmaceutical research. *J. Pharm. Biomed. Anal.* **2000**, *22*, 717–727.
93. Turan, N.G.; Mesci, B.; Ozgonenel, O. Artificial neural network (ANN) approach for modeling Zn(II) adsorption from leachate using a new biosorbent. *Chem. Eng. J.* **2011**, *173*, 98–105.
94. Kiraz, A.; Canpolat, O.; Erkan, E.F.; Özer, Ç. Artificial neural networks modeling for the prediction of Pb(II) adsorption. *Int. J. Environ. Sci. Technol.* **2018**, *16*, 5079–5086.
95. Deihimi, N.; Irannajad, M.; Rezai, B. Prediction of removal percentage and adsorption capacity of activated red mud for removal of cyanide by artificial neural network. *Geosystem Eng.* **2018**, *21*, 273–281.
96. Cao, R.; Fan, M.; Hu, J.; Ruan, W.; Wu, X.; Wei, X. Artificial intelligence based optimization for the Se(IV) removal from aqueous solution by

- 
- reduced graphene oxide-supported nanoscale zero-valent iron composites. *Materials (Basel)*. **2018**, *11*, 1–19.
97. Aber, S.; Amani-Ghadim, A.R.; Mirzajani, V. Removal of Cr(VI) from polluted solutions by electrocoagulation: modeling of experimental results using artificial neural network. *J. Hazard. Mater.* **2009**, *171*, 484–490.
98. Ruotolo, L.A.M.; Gubulin, J.C. A mathematical model to predict the electrode potential profile inside a polyaniline-modified reticulate vitreous carbon electrode operating in the potentiostatic reduction of Cr(VI). *Chem. Eng. J.* **2011**, *171*, 1170–1177.
99. Zhao, M.; Du, L.; Qi, L.; Li, Y.; Li, Y.; Li, X. Numerical simulations and electrochemical experiments of the mass transfer of microvias electroforming under ultrasonic agitation. *Ultrason. Sonochem.* **2018**, *48*, 424–431.
100. Vazquez-Arenas, J.; Ortiz-Rodriguez, E.; Ricardez-Sandoval, L.A. A computational laboratory on the role of mass transport contributions in electrochemical systems: copper deposition. *Educ. Chem. Eng.* **2009**, *4*, 43–49.
101. Mandal, S.; Sivaprasad, P. V.; Venugopal, S.; Murthy, K.P.N. Artificial neural network modeling to evaluate and predict the deformation behavior of stainless steel type AISI 304L during hot torsion. *Appl. Soft Comput.* **2009**, *9*, 237–244.
102. Fawzy, M.; Nasr, M.; Nagy, H.; Helmi, S. Artificial intelligence and regression analysis for Cd(II) ion biosorption from aqueous solution by *Gossypium barbadense* waste. *Environ. Sci. Pollut. Res.* **2018**, *25*, 5875–5888.

- 
103. Kalaivani, S.; Ananthalakshmi, S. ANN modeling and GA optimization of zinc removal from wash water by electro-coagulation process. *Int. J. Futur. Revolut. Comput. Sci. Commun. Eng.* **2018**, *4*, 393–399.
104. Mendoza-Castillo, D.I.; Villalobos-Ortega, N.; Bonilla-Petriciolet, A.; Tapia-Picazo, J.C. Neural network modeling of heavy metal sorption on lignocellulosic biomasses: Effect of metallic ion properties and sorbent characteristics. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2015**, *54*, 443–453.
105. Kardam, A.; Raj, K.R.; Arora, J.K.; Srivastava, S. Artificial neural network modeling for biosorption of Pb(II) ions on nanocellulose fibers. *Bionanoscience* **2012**, *2*, 153–160.
106. Velpula, S.; Eswaraiah, K.; Chandramouli, S. Prediction of electric discharge machining process parameters using artificial neural network. *Mater. Today Proc.* **2019**, *18*, 2909–2916.
107. Ensafi, A.A.; Khayamian, T.; Benvidi, A.; Mirmomtaz, E. Simultaneous determination of copper, lead and cadmium by cathodic adsorptive stripping voltammetry using artificial neural network. *Anal. Chim. Acta* **2006**, *561*, 225–232.
108. Kudr, J.; Nguyen, H.V.; Gumulec, J.; Nejd, L.; Blazkova, I.; Ruttkay-Nedecky, B.; Hynek, D.; Kynicky, J.; Adam, V.; Kizek, R. Simultaneous automatic electrochemical detection of zinc, cadmium, copper and lead ions in environmental samples using a thin-film mercury electrode and an artificial neural network. *Sensors* **2014**, *15*, 592–610.
109. Manoharan, H.; Krishnamoorthy, S. Evaluation of artificial neural network and multiple regression model for Cd (II) sorption on activated carbons. *Elixir Pollut.* **2012**, *50*, 10414–10419.
110. Yaqub, A.; Ajab, H.; Khan, S.; Khan, S.; Farooq, R. Electrochemical

---

Removal of Copper and Lead from Industrial Wastewater: Mass Transport Enhancement. *Water Qual. Res. J. Canada* **2009**, *44*, 183–188.



111. Agarwal, I.C.; Rochon, A.M.; Gesser, H.D.; Sparling, A.B. Electrodeposition of six heavy metals on reticulated vitreous carbon electrode. *Water Res* **1984**, *18*, 227–232.
112. Bennion, D.N.; Newman, J. Electrochemical removal of copper ions from very dilute solutions. *J. Appl. Electrochem.* **1972**, *2*, 113–122.
113. Kaminari, N.M.S.; Ponte, M.J.J.S.; Ponte, H.A. Mass transfer correlation for the removal of copper ions from wastewater. *Therm. Eng.* **2010**, *9*, 63–68.

# ANEXO 1



Article

## Modelling of Behavior for Inhibition Corrosion of Bronze Using Artificial Neural Network (ANN)

D. Elusáí Millán-Ocampo <sup>1</sup> , Arianna Parrales-Bahena <sup>2</sup> , J. Gonzalo González-Rodríguez <sup>3</sup>, Susana Silva-Martínez <sup>3</sup>, Jesús Porcayo-Calderón <sup>3</sup> and J. Alfredo Hernández-Pérez <sup>3,\*</sup>

<sup>1</sup> Posgrado en Ingeniería y Ciencias Aplicadas del Centro de Investigación en Ingeniería y Ciencias Aplicadas (CIICAp-IICBA), Universidad Autónoma del Estado de Morelos (UAEM), Cuernavaca C.P. 62209, Mexico; daysi.millanoca@uaem.edu.mx

<sup>2</sup> CONACyT-Centro de Investigación en Ingeniería y Ciencias Aplicadas (CIICAp-IICBA), Universidad Autónoma del Estado de Morelos, Cuernavaca C.P. 62209, Mexico; arianna.parrales@uaem.mx

<sup>3</sup> Centro de Investigación en Ingeniería y Ciencias Aplicadas (CIICAp-IICBA), Universidad Autónoma del Estado de Morelos, Cuernavaca C.P. 62209, Mexico; ggonzalez@uaem.mx (J.G.G.-R.); ssilva@uaem.mx (S.S.-M.); jporcayoc@gmail.com (J.P.-C.)

\* Correspondence: alfredo@uaem.mx; Tel.: +52-777-329-7084

Received: 22 April 2018; Accepted: 24 May 2018; Published: 26 May 2018



**Abstract:** In this work, three models based on Artificial Neural Network (ANN) were developed to describe the behavior for the inhibition corrosion of bronze in 3.5% NaCl + 0.1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, using the experimental data of Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS). The database was divided into training, validation, and test sets randomly. The parameters process used as the inputs of the ANN models were frequency, temperature, and inhibitor concentration. The outputs for each ANN model and the components in the EIS spectrum ( $Z_{re}$ ,  $Z_{im}$ , and  $Z_{mod}$ ) were predicted. The transfer functions used for the learning process were the hyperbolic tangent sigmoid in the hidden layer and linear in the output layer, while the Levenberg–Marquardt algorithm was applied to determine the optimum values of the weights and biases. The statistical analysis of the results revealed that ANN models for  $Z_{re}$ ,  $Z_{im}$ , and  $Z_{mod}$  can successfully predict the inhibition corrosion behavior of bronze in different conditions, where what was considered included variability in temperature, frequency, and inhibitor concentration. In addition, these three input parameters were keys to describe the behavior according to a sensitivity analysis.

**Keywords:** corrosion; bronze; ketoconazole; Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS); Artificial Neural Network (ANN)

### 1. Introduction

Copper and alloys use are very common in the industry due to their multiple properties such as high electrical and thermal conductivities, mechanical workability, and corrosion resistance. One of the principal copper alloys is represented by bronze that forms a protective layer when it is exposed to the environment. However, the environmental pollutants are more aggressive and it is necessary to increase protection [1,2].

In order to decrease the effects of corrosion, organic inhibitors offer a good alternative. They are a practical and economically feasible strategy to attenuate the economic impact that is generated by the structural damage of material loss, and can contribute to the preservation of equipment and structures in optimal conditions [3,4]. The characteristics of organic compounds with the potential to protect metals from corrosion contain heteroatoms such as nitrogen, oxygen, sulfur, phosphorous or  $\pi$  bonds, which act as active centers to adsorb on the metal surface [5–8].

Recently, pharmaceutical drugs have attracted special attention given that they share a similar characteristic in their chemical structure. The azole group and derivatives have been used widely to protect copper and alloys. According to Antonijevic and Petrovic (2015) [9], the copper atom presents vacant *d* orbitals that form bonds with heteroatoms that donate electrons or generate an interaction with rings containing conjugated bonds,  $\pi$  electrons. The complex forms a protective film on the metallic surface that blocks aggressive ions [10–12].

Based on previous research, the electrochemical behavior of bronze was investigated in a corrosive electrolyte (3.5% NaCl + 0.1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) in the presence and absence of ketoconazole as a corrosion inhibitor at 25, 40, and 60 °C. The electrochemical evidence exhibited that ketoconazole inhibits the corrosion of the bronze, forming a protective layer with its conjugated bonds and nitrogen atoms that decrease both the charge transfer and the diffusion of aggressive species towards the metal surface. Hence, the ketoconazole acts as an adequate mixed type corrosion inhibitor [11].

Nowadays, it is necessary to develop other alternatives to better understand corrosion phenomena, reduce time, the number of experiments, as well as control the process. ANN models represent a good option to describe corrosion behavior [12,13]. This kind of a model is based on the biological functions of the brain where connections of neurons form a network. The prediction performance depends on a learning stage and corresponds to the correlation of the inputs and outputs of the model [14,15]. Some works have already demonstrated the efficiency of these models in corrosion systems using different conditions. For example, in the prediction of corrosion inhibition in pipeline steel [16–18], the resistance of dental metallic [19], to determine inhibitor efficiency applied in aluminium [20], and others [21–28].

Therefore, the present work aims to develop three ANN models based on the experimental data of EIS. These models are used to describe the behavior of the corrosion process of bronze with ketoconazole as an inhibitor and determine the different effects of the critical parameters, such as concentration, temperature, and frequency of the inhibitor in the EIS spectrum. Consequently, these models will be able to determine the corrosion in real time, decreasing the time and cost of experimentation for other conditions of the same system of bronze/electrolyte.

## 2. Experimental

The experimental database was prepared with the results obtained in EIS at 24 h, the bronze was exposed to the corrosive electrolyte (3.5% NaCl + 0.1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) at 25, 40, and 60 °C with inhibitor concentrations of 0, 5, 10, 25, 50, and 100 ppm. All electrochemical measurements were performed in a typical three-compartment glass cell using a calomel electrode and graphite as a reference and counter electrode, respectively [11].

EIS is widely used for the characterization of film inhibitor protection on the metal surface and to understand the physicochemical properties of the system mechanism reactions. This technique consists of applying low voltage as a perturbation signal allowing the measurement of the current response at a different frequency to develop the EIS diagram [27,29,30]. EIS spectrum classification is a Nyquist and Bode diagram; the first one contains  $Z_{re}$  ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ ) and  $Z_{im}$  ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ ); the second  $Z_{mod}$  respect to frequency (Hz).

## 3. Artificial Neural Network Methodology

### 3.1. Database Preparation

The database was composed by three inputs at the ANN: Temperature (°C), inhibitor concentration (ppm), and frequency (Hz). The outputs for each model were represented by  $Z_{re}$  ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ ),  $Z_{im}$  ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ ) and  $Z_{mod}$  ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ ). Table 1 shows the interval work for each input and output for the ANN model.



**Table 1.** Experimental intervals used to acquire the electrochemical impedance spectroscopy (EIS) values Input.

	Variable	Interval	Units
Input	Frequency (f)	0.01–100,000	Hz
	Temperature (T)	25, 40 and 60	°C
	Concentration (X)	0, 5, 10, 25, 50 and 100	ppm
Output	Z <sub>re</sub>	2.43–30,730.92	Ω·cm <sup>2</sup>
	Z <sub>im</sub>	0.06–14,635.77	Ω·cm <sup>2</sup>
	Z <sub>mod</sub>	2.54–34,028.29	Ω·cm <sup>2</sup>

### 3.2. Normalization Input Data

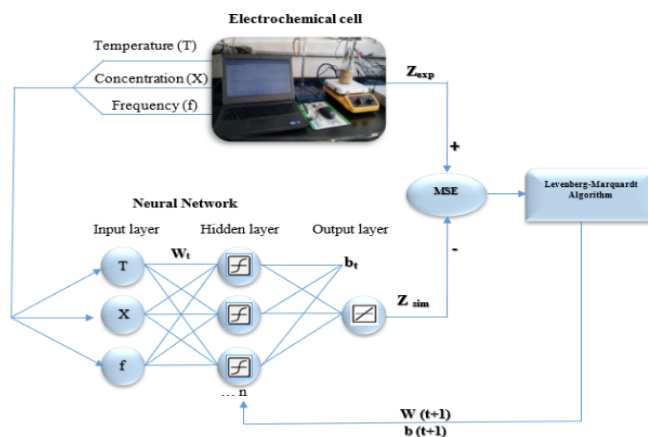
A satisfactory normalization is one of the most important aspects of the training process, which represents a direct influence on the model and offers benefits such as suitable results and a considerable decrease in calculation time [31]; because of that, all samples were normalized in the range of 0 to 1. The input database  $x_{i,Real}$  (from the training, validation, and test sets) were scaled to a new normalized value  $x_{i,Norm}$  using Equation (1) [32,33]:

$$x_{i,Norm} = 0.8 \left( \frac{x_{i,Real} - x_{\min}}{x_{\max} - x_{\min}} \right) + 0.1 \quad (1)$$

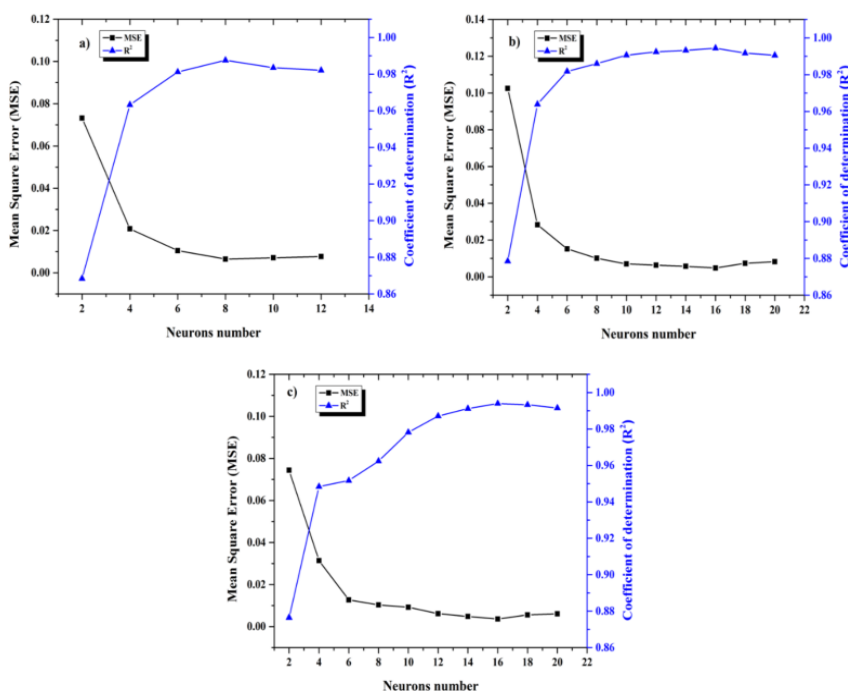
### 3.3. Development of ANN Models

Matlab<sup>®</sup> software (R2015b, Mathworks<sup>®</sup>, Natick, MA, USA) was used for the development of the three models, evaluating different combinations of activation functions and the number of neurons was increased until the best correlation between input and output variables was achieved. The training process was purposed to minimize the prediction error of the ANN through the different connections between weights and biases; it was possible using the hyperbolic tangent sigmoid transfer function in the hidden layer and linear transfer function in the output layer.

The Levenberg–Marquardt algorithm was used to determine the optimum values of the weights and biases using two parameters of the Mean Square Error (*MSE*) and the Coefficient of determination ( $R^2$ ). The database was randomly divided into training (60%), test subsets (20%), and validation (20%). Remarking that the last percentage corresponds to new data meaning than the validation values were not used during training. In order to obtain a good performance model and the optimum architecture, it was necessary to decrease differences between experimental and simulated values, increasing the number of neurons in the hidden layer gradually and determining *MSE* and  $R^2$  at the same time to find the minimum value for *MSE* and maximum for  $R^2$ , (Figure 1); when the *MSE* increased, the training was stopped because at this moment its generate overfitting in ANN and the performance associated to  $R^2$  value could not improve, such as in Figure 2, where the plot represents the  $R^2$  and *MSE* function of the number of neurons in the hidden layer for each ANN model.



**Figure 1.** Numerical method for the artificial neural network (ANN) learning process used to predict  $Z_{re}$ ,  $Z_{im}$  and  $Z_{mod}$ .



**Figure 2.** Mean Square Error ( $MSE$ ) and Coefficient of determination ( $R^2$ ) in function of neurons number for each ANN model (a)  $Z_{re}$ ; (b)  $Z_{im}$  and (c)  $Z_{mod}$ .

### 3.4. Statistical Analysis of Experimental and Predicted Data

The  $MSE$  parameter is commonly used to quantify the differences between the experimental and simulated values of the developed models. The  $R^2$  presents the strength of the linear proportion of variability in a dataset, and is the most often seen number between 0 and 1, and  $R^2$  near to 1 indicates that a regression line fits that data well [32]. Furthermore, the intercept-slope test (slope = 1 and intercept = 0) was achieved to validate the linearity and exactitude model [34].

The results obtained with ANN models were compared with the experimental data. The statistical parameters are describing in the following equations:

$$MSE = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^n \left( P_{sim(i)} - P_{exp(i)} \right)^2 \quad (2)$$

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n (P_{exp(i)} - P_{sim(i)})^2}{\sum_{i=1}^n (P_{exp(i)} - \bar{P}_{exp(i)})^2} \quad (3)$$

### 3.5. Sensitivity Analysis

Finally, the sensitivity analysis was applied to find the level of impact of frequency, temperature, concentration as input variables in the modeling output variable can be found through the neural weight matrix. The equation required to carry out this analysis is known as the Garson equation based on the partitioning of connection weights:

$$I_j = \frac{\sum_{m=1}^{N_h} \left( \frac{|W_{jm}^{ih}|}{\sum_{k=1}^{N_i} |w_{jm}^{ih}|} \times W_{mn}^{ho} \right)}{\sum_{m=1}^{N_i} \left\{ \frac{W_{km}^{ih}}{\sum_{k=1}^{N_h} |w_{km}^{ih}|} \times W_{mn}^{ho} \right\}} \quad (4)$$

where  $I_j$  is the relative importance of the frequency, temperature and concentration on the  $Z_{re}$ ,  $Z_{im}$  and  $Z_{mod}$ ,  $N_i$  and  $N_h$  are the quantity of input and hidden neurons, respectively;  $W$  are connection weights, the superscripts "I", "h" and "o" refer to input, hidden and output layers, respectively; and subscripts "k", "m" and "n" refer to input, hidden and output neurons, respectively [35].

## 4. Results and Discussion

### 4.1. ANN Model

As mentioned earlier, an ANN training was used to predict the corrosion inhibition behavior for bronze in 3.5% M NaCl + 0.1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution with the EIS database at 24 h of exposure to electrolyte; finding that the best architectures were  $Z_{re}$  (3:8:1),  $Z_{im}$  (3:16:1) and  $Z_{mod}$  (3:16:1) (see Figure 2) given that when the number of neurons is major to the values mentioned for each model, the coefficient  $R^2$  decreases and the  $MSE$  is major then the performance model was lower. All ANN models developed are described by the following equation:

$$Z_b = \sum_{s=1}^S W_o(1, j) \times \left( \frac{2}{1 + \exp(-2 \times (\sum_{k=1}^K (W_i(j, k) \times x_{i, Norm(k)} + b_1(j)))} - 1) \right) + b_2 \quad (5)$$

where  $Z_b = Z_{re}$ ,  $Z_{im}$ , and  $Z_{mod}$ ,  $S$  is the number of neurons in the hidden layer ( $S = 8, 16, 16$ ),  $k$  is the number of neurons in the input layer ( $K = 3$ ),  $W$  are weights and  $b$  the biases. The Tables 2–4 list the obtained parameters ( $W_i$ ,  $W_o$ ,  $b_1$ , and  $b_2$ ) used for each ANN model; where  $W_i$  represent weights in the hidden layer,  $W_o$  weights of the output layer; while  $b_1$  and  $b_2$  correspond to biases values in the hidden and output layer in the same order.

According to statistical analysis, the  $R^2$  value is reasonably high, which indicates the predictive power of the models (see Figure 3) for  $Z_{re}$  0.9875, 0.9944 correspond to  $Z_{im}$ , and finally 0.9876 for  $Z_{mod}$  (Table 5). In order to validate the ANN models, the intercept-slope test with 99% confidence was applied to demonstrate the linearity model, as mentioned before. The results are shown in Table 5, which indicates that the model is adequate to describe the behavior for inhibition corrosion of bronze considering that the slope = 1 and intercept = 0.

In addition, the comparison between the experimental and simulated results was possible plotting the spectrum EIS at the different temperatures (25, 40 and 60 °C) including inhibitor concentrations (0, 5, 10, 25, 50 and 100 ppm); the results obtained shows high correlation in Figure 4.

**Table 2.** Weights values ( $W_o, W_i$ ) and biases ( $b_1$  and  $b_2$ ) for  $Z_{re}$  model (3:8:1).

Number of Neurons (S)	Weights			Bias		
	Hidden Layer (S = 8, K = 3), $W_i = (S, K)$			Output Layer (l = 1)	$b_1$ (S)	$b_2$ (l = 1)
	Temperature (K = 2)	Concentration (K = 3)	Frequency (K = 1)	$W_o$ (S)		
1	-33.646	-20.438	0.787	-2747.15	38.4	3852.324
2	-0.083	-0.218	-14,401.331	10,146.758	1440	-
3	-35.456	20.288	-0.783	2747.545	9.26	-
4	29.495	212.895	237.096	3870.101	-43.1	-
5	-0.084	-0.222	-14,575.934	-3403.786	1460	-
6	-3.519	20.429	-0.783	-2747.269	-4.93	-
7	0.285	-0.118	-184.512	978.928	14.4	-
8	-55.035	-20.405	0.783	-2747.447	10.8	-

**Table 3.** Weights values ( $W_o, W_i$ ) and biases ( $b_1$  and  $b_2$ ) for  $Z_{im}$  model (3:16:1).

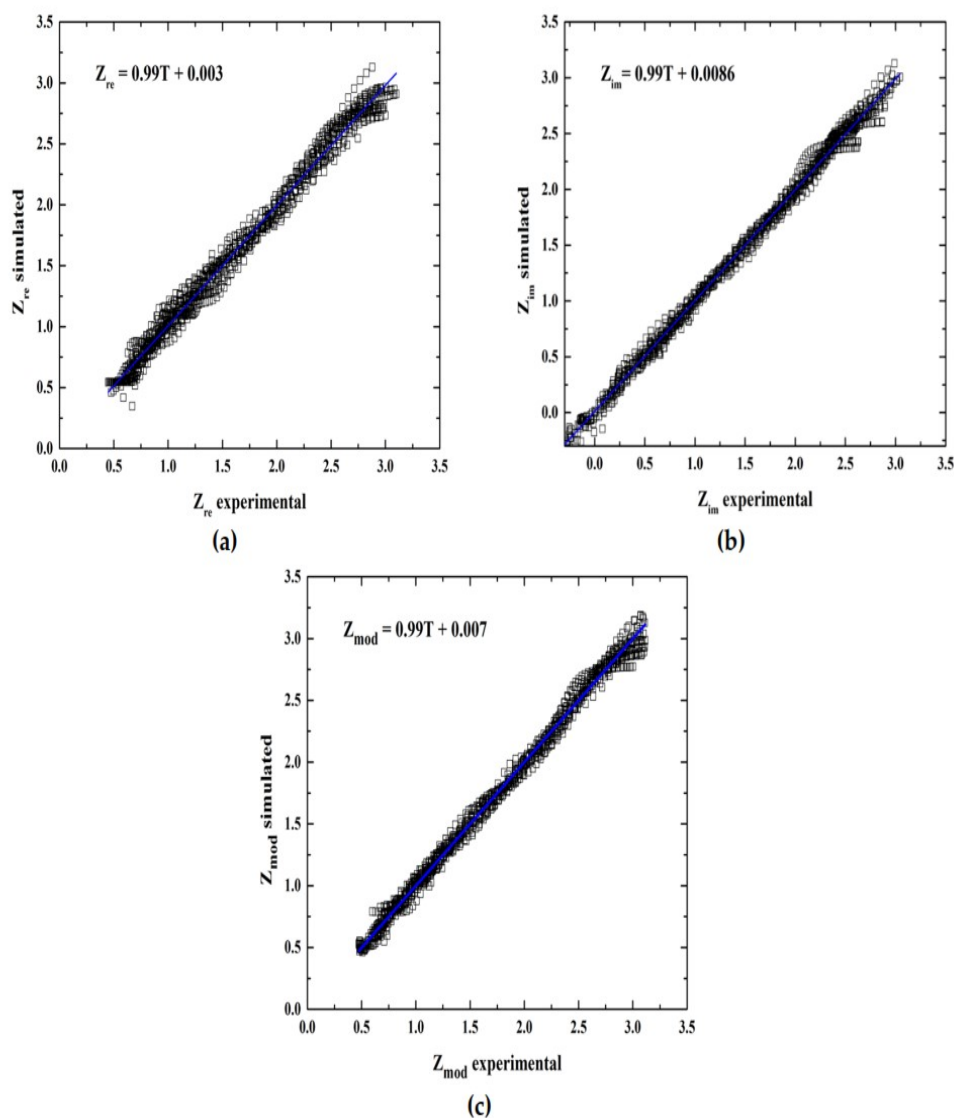
Number of Neurons (S)	Weights			Bias		
	Hidden Layer (S = 16, K = 3), $W_i = (S, K)$			Output Layer (l = 1)	$b_1$ (S)	$b_2$ (l = 1)
	Temperature (K = 2)	Concentration (K = 3)	Frequency (K = 1)	$W_o$ (S)		
1	6.614	-23.974	0	-764.894	-3.78	650.218
2	-0.036	-0.011	9166.232	-1805.728	-915	-
3	-0.191	0.322	21.357	-102.331	0.665	-
4	-332.336	-192.892	0.786	-363.086	329	-
5	-135.744	-142.424	0.003	650.751	142	-
6	1302.857	1486.882	361.305	368.812	-1950	-
7	-1.379	-4.616	-188.514	247.849	16.9	-
8	236.332	-946.128	93.239	97.318	173	-
9	11.089	-9.867	-0.003	-585.071	0.621	-
10	6.134	-3.169	-0.371	-21.576	0.216	-
11	-14.635	-17.402	-0.018	-291.533	10.9	-
12	-0.316	0.135	-262.205	187.906	23.3	-
13	-0.042	-0.012	9380.565	629.753	-937	-
14	-4.066	2.754	0.02	-396.08	-0.54	-
15	5.255	-17.41	-0.015	287.948	2.15	-
16	1.68	3.64	169.097	510.83	-14.6	-

**Table 4.** Weights values ( $W_o, W_i$ ) and biases ( $b_1$  and  $b_2$ ) for  $Z_{mod}$  model (3:16:1).

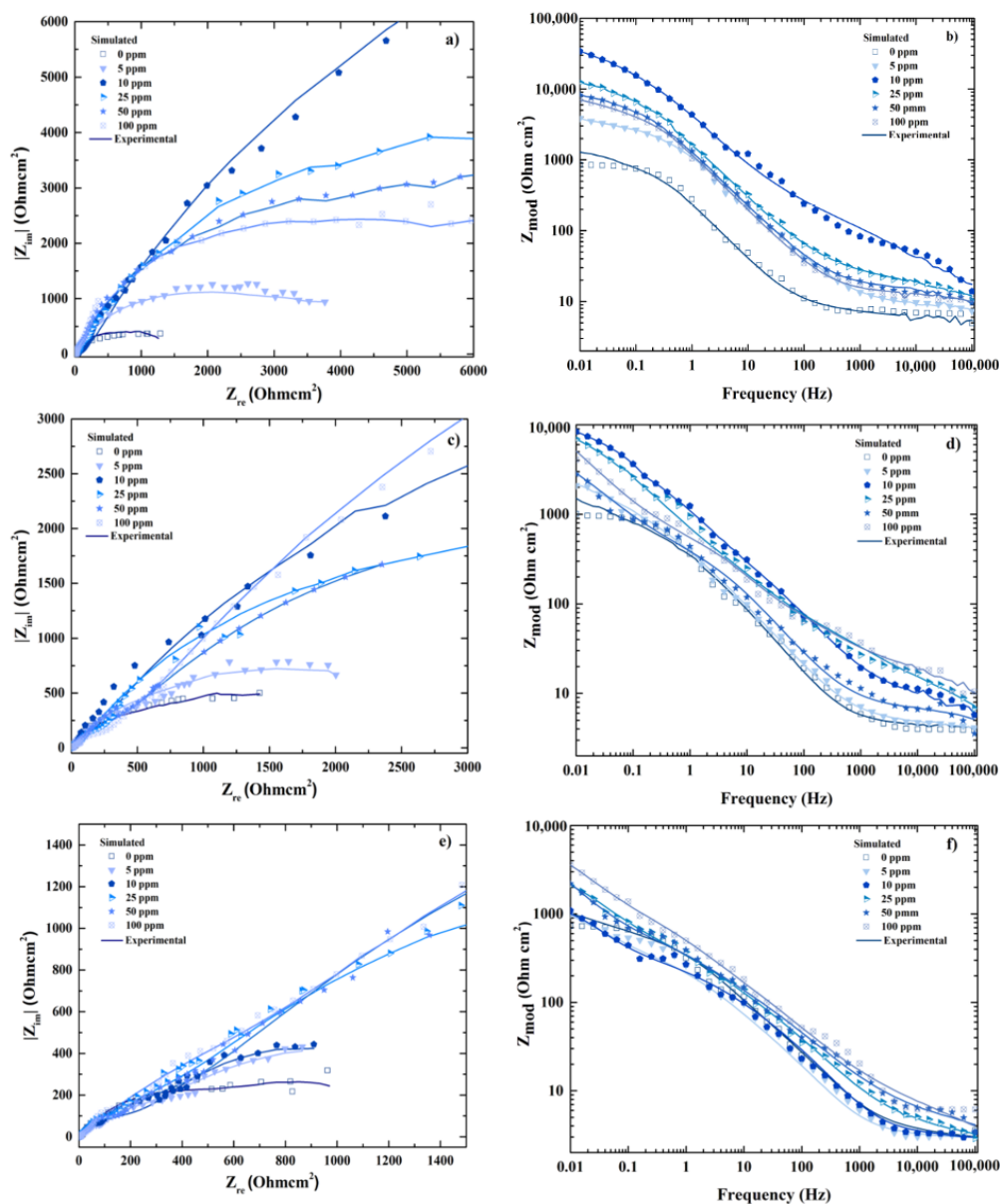
Number of Neurons (S)	Weights			Bias		
	Hidden Layer (S = 16, K = 3), $W_i = (S, K)$			Output Layer (l = 1)	$b_1$ (S)	$b_2$ (l = 1)
	Temperature (K = 2)	Concentration (K = 3)	Frequency (K = 1)	$W_o$ (S)		
1	-33.176	17.960	0.012	-547.000	-17.189	552.201
2	3.805	-69.199	1271.784	527.000	-61.965	-
3	0.083	1.466	251.299	-107.000	-22.409	-
4	-0.018	-0.092	-6863.647	-1800.000	685.730	-
5	-0.944	25.642	-0.678	-235.000	-7.706	-
6	-22.081	-11.516	0.534	-49.100	23.759	-
7	-0.017	-0.100	-7271.011	654.000	726.734	-
8	-33.898	-11.118	0.529	49.200	34.268	-
9	-0.940	21.966	-0.679	236.000	-6.602	-
10	-0.601	-0.365	37.056	-168.000	0.104	-
11	4.029	145.354	114.095	547.000	-22.550	-
12	-17.393	-10.582	15.370	0.084	8.632	-
13	20.647	-2.031	1124.730	-117.000	-110.286	-
14	-272.457	-176.891	278.738	-0.078	123.102	-
15	-0.020	-0.083	-6356.422	2930.000	634.291	-
16	-1982.569	417.592	-660.569	0.112	735.831	-

Table 5. Results of statistical analysis with intercept-slope test.

Output Variable	Architecture	$R^2$	MSE	Intercept Slope Test			
				$a_{\min}$	$a_{\max}$	$b_{\max}$	$b_{\min}$
$Z_{re}$	3:8:1	0.9875	0.00659	0.0251	-0.0079	1.0049	0.9862
$Z_{im}$	3:16:1	0.9944	0.00475	0.0186	-0.0013	1.0002	0.9878
$Z_{mod}$	3:16:1	0.9876	0.00686	0.0198	-0.0059	1.0009	0.9873

Figure 3. Regression performance of experimental and predicted values of electrochemical impedance spectroscopy for (a)  $Z_{re}$ , (b)  $Z_{im}$  and (c)  $Z_{mod}$ .





**Figure 4.** Comparison between experimental and simulated behavior of Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) composed by Nyquist (a,c,e) and Bode spectrum (b,d,f) for 25, 40 and 60 °C respectively.

#### 4.2. Sensitive Analysis of Input Variables

On the other hand, the sensitive analysis presented the same order of relative importance for the three ANN models. According to the results in Figure 5, the concentration represented the major relative importance followed by temperature and finally, the lowest percentage corresponded to the frequency in all cases; then the correct concentration measure could be considered as a critical parameter in the EIS test.

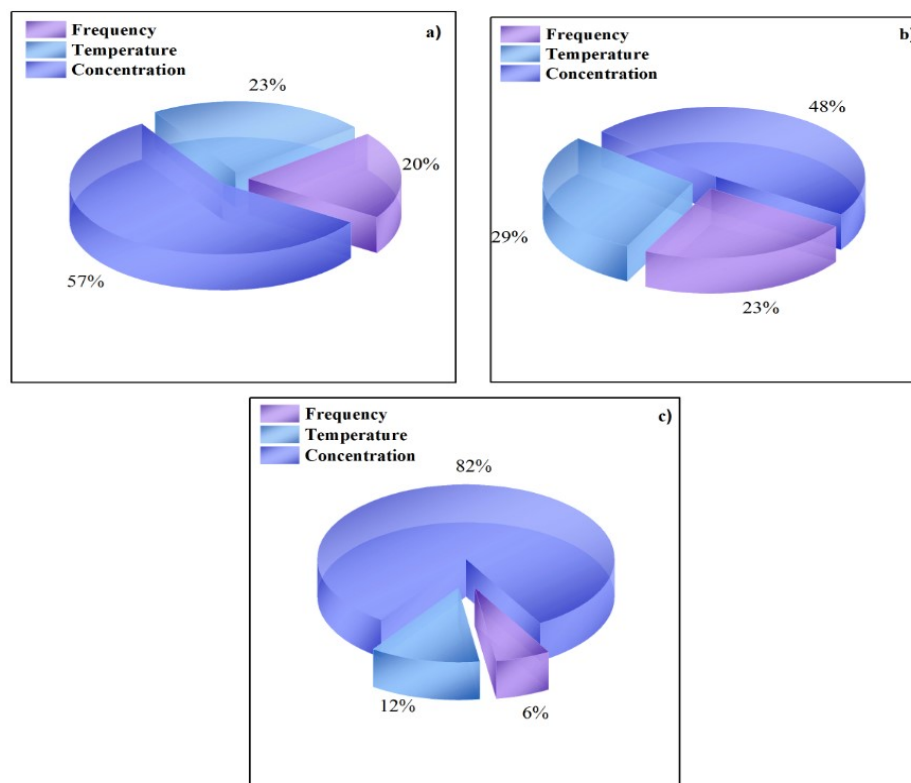


Figure 5. Relative importance (%) for input variables on the response to (a)  $Z_{re}$ ; (b)  $Z_{im}$  and (c)  $Z_{mod}$ .

## 5. Conclusions

Three ANN models were developed and validated satisfactorily to describe the behavior for the inhibition corrosion of bronze in 3.5% NaCl + 0.1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> indicating coefficients of determination equivalent to  $R^2 = 0.9875$ , 0.9944, and 0.9876, for  $Z_{re}$ ,  $Z_{im}$ , and  $Z_{mod}$  respectively. Additionally, the models achieved the intercept-slope test requirements.

The optimal architecture for  $Z_{re}$  model was obtained with (3:8:1) neurons, whereas for  $Z_{im}$  and  $Z_{mod}$  (3:16:1) neurons were used in the (input: hidden: output) layer respectively.

The sensitivity analysis revealed that, for the three ANN models, the variable with the greatest influence on the impedance response was the inhibitor concentration, followed by the temperature and the frequency.

Therefore, the three proposed ANN models can be used to estimate the variables involved in the EIS spectrum in a wide range of conditions extrapolating to other conditions of the same system of bronze/electrolyte.

**Author Contributions:** This work of research was conducted as a part of PhD thesis of D.E.M.-O. The authors D.E.M.-O., A.P.-B. and J.A.H.-P. realized and supervised the ANN model, J.G.G.-R. and J.P.-C. conceived and designed the experimental data, S.S.-M. realized statistical analysis. D.E.M.-O. and A.P.-B. drafted the manuscript and finally all authors reviewed and approved the final draft.

**Funding:** This research received no external funding.

**Acknowledgments:** The first author thank to the Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) for the economic support received for the development of this research.

**Conflicts of Interest:** The authors declare no conflict of interest.

## References

1. Sherif, E.M.; Park, S.M. 2-Amino-5-ethyl-1, 3, 4-thiadiazole as a corrosion inhibitor for copper in 3.0% NaCl solutions. *Corros. Sci.* **2006**, *48*, 4065–4079. [[CrossRef](#)]
2. Tian, H.; Cheng, Y.F.; Li, W.; Hou, B. Triazolyl-acylhydrazone derivatives as novel inhibitors for copper corrosion in chloride solutions. *Corros. Sci.* **2015**, *100*, 341–352. [[CrossRef](#)]
3. Porcayo-Calderón, J.; Martínez de la Escalera, L.M.; Canto, J.; Casales-Díaz, M. Imidazoline Derivatives Based on Coffee Oil as CO<sub>2</sub> Corrosion Inhibitor. *Int. J. Electrochem. Sci.* **2015**, *10*, 3160–3176.
4. Finšgar, M.; Milošev, I. Inhibition of copper corrosion by 1, 2, 3-benzotriazole: A review. *Corros. Sci.* **2010**, *52*, 2737–2749. [[CrossRef](#)]
5. Otmačić, H.; Stupnišek-Lisac, E. Copper corrosion inhibitors in near neutral media. *Electrochim. Acta* **2003**, *48*, 985–991. [[CrossRef](#)]
6. Marusic, K.; Otmačić-Curkovic, H.; Takenout, H. Inhibiting effect of 4-methyl-1-p-tolylimidazole to the corrosion of bronze patinated in sulphate medium. *Electrochim. Acta* **2011**, *56*, 7491–7502. [[CrossRef](#)]
7. Gece, G. Drugs: A review of promising novel corrosion inhibitors. *Corros. Sci.* **2011**, *53*, 3873–3898. [[CrossRef](#)]
8. Tüken, T.; Giray, E.S.; Fındıkkaran, G.; Sig, G. A new corrosion inhibitor for copper protection. *Corros. Sci.* **2014**, *84*, 21–29.
9. Petrovic, M.B.; Antonijevic, M.M. Copper Corrosion Inhibitors. A review. *Int. J. Electrochem. Sci.* **2015**, *10*, 1027–1053. [[CrossRef](#)]
10. Quraishi, M.A.; Sardar, R. Hector bases—A new class of heterocyclic corrosion inhibitors for mild steel in acid solutions. *J. Appl. Electrochem.* **2003**, *33*, 1163–1168. [[CrossRef](#)]
11. Millan-Ocampo, D.E.; Hernandez-Perez, J.A.; Porcayo-Calderon, J.; Flores-De Los Ríos, J.P.; Landeros-Martínez, L.L.; Salinas-Bravo, V.M.; Gonzalez-Rodriguez, J.G.; Martinez, L. Experimental and Theoretical Study of Ketoconazole as Corrosion Inhibitor for Bronze in NaCl + Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Solution. *Int. J. Electrochem. Sci.* **2017**, *1212*, 11428–1144522. [[CrossRef](#)]
12. Chen, F.F.; Breedon, M.; White, P.; Chu, C.; Dwaipayam, M.; Thomas, S.; Sapper, E.; Cole, I. Correlation between molecular features and electrochemical properties using an artificial neural network. *Mater. Des.* **2016**, *112*, 410–418.
13. Ndukwe, A.I.; Anyakwo, C.N. Modelling of Corrosion Inhibition of Mild Steel in Hydrochloric Acid by Crushed Leaves of Sida Acuta (Malvaceae). *Int. J. Eng. Sci.* **2017**, *6*, 22–33. [[CrossRef](#)]
14. Khaled, K.F.; Mobarak, N.A. A Predictive Model for Corrosion Inhibition of Mild Steel by Thiophene and Its Derivatives Using Artificial Neural Network. *Int. J. Electrochem. Sci.* **2012**, *7*, 1045–1059.
15. Khaled, K.F. Studies of iron corrosion inhibition using chemical, electrochemical and computer simulation techniques. *Electrochim. Acta* **2010**, *55*, 6523–6532. [[CrossRef](#)]
16. Colorado-Garrido, D.; Ortega-Toledo, D.M.; Hernández, J.A.; González-Rodríguez, J.G.; Uruchurtu, J. Neural networks for Nyquist plots prediction during corrosion inhibition of a pipeline steel. *J. Solid State Electrochem.* **2009**, *13*, 1715–1722. [[CrossRef](#)]
17. Efimov, A.A.; Moskvina, L.N.; Pykhiteev, O.Y.; Epimakhov, T.V. Simulation of corrosion processes in the closed system steel-water coolant. *Radiochemistry* **2011**, *53*, 19–25. [[CrossRef](#)]
18. Hernández, M.; Genescá, J.; Uruchurtu, J.; Barba, A. Correlation between electrochemical impedance and noise measurements of waterborne coatings. *Corros. Sci.* **2009**, *51*, 499–510. [[CrossRef](#)]
19. Mareci, D.; Suditu, G.D.; Chelariu, R.; Trincă, L.C.; Curteanu, S. Prediction of corrosion resistance of some dental metallic materials applying artificial neural networks. *Mater. Corros.* **2016**, *67*, 1213–1219. [[CrossRef](#)]
20. Komijani, H.; Rezaei-hassanabadi, S.; Parsaei, M.R.; Maleki, S. Radial basis function neural network for electrochemical impedance prediction at presence of corrosion inhibitor. *Period. Polytech. Chem. Eng.* **2017**, *61*, 128–132. [[CrossRef](#)]
21. Kumar, G.; Buchheit, R.G. Use of Artificial Neural Network Models to Predict Coated Component Life from Short-Term Electrochemical Impedance Spectroscopy Measurements. *Corrosion* **2008**, *64*, 241–254. [[CrossRef](#)]
22. Chelariu, R.; Suditu, G.D.; Mareci, D.; Bolat, G.; Cimpoesu, N.; Leon, F.; Curteanu, S. Prediction of Corrosion Resistance of Some Dental Metallic Materials with an Adaptive Regression Model. *JOM* **2015**, *67*, 767–774. [[CrossRef](#)]
23. Li, Y.; Zhang, Y.; Jungwirth, S.; Seely, N.; Fan, Y.; Shi, X. Corrosion inhibitors for metals in maintenance equipment: Introduction and recent developments. *Corros. Rev.* **2014**, *32*, 163–181. [[CrossRef](#)]



24. Shi, X.; Liu, Y.; Mooney, M.; Berry, M.; Hubbard, B.; Nguyen, T.A. Laboratory investigation and neural networks modeling of deicer ingress into portlan cement concret and its corrosion implications. *Corros. Rev.* **2010**, *28*, 105–154. [[CrossRef](#)]
25. Cristea, M.; Varvara, S.; Muresan, L. Popescu Neural networks approach for simul ation of electroc he mical impedance diagrams. *Indian J. Chem.* **2003**, *42A*, 764–768.
26. Ciucci, F.; Chen, C. Analysis of electrochemical impedance spectroscopy data using the distribution of relaxation times: A Bayesian and hierarchical Bayesian approach. *Electrochim. Acta* **2015**, *167*, 439–454. [[CrossRef](#)]
27. Bonora, P.; Deflorian, F.; Fedrizzi, L. Electrochemical impedance spectroscopy as a tool for investigating underpaint corrosion. *Electrochim. Acta* **1996**, *41*, 1073–1082. [[CrossRef](#)]
28. Boukhari, Y.; Boucherit, M.N.; Zaabat, M.; Amzert, S.; Brahim, K. Artificial intelligence to predict inhibition performance of pitting corrosion. *J. Fundam. Appl. Sci.* **2017**, *9*, 308–332. [[CrossRef](#)]
29. Macdonald, D.D. Reflections on the history of electrochemical impedance spectroscopy. *Electrochim. Acta* **2006**, *51*, 1376–1388. [[CrossRef](#)]
30. Sola, J.; Sevilla, J. Importance of input data normalization for the application of neural networks to complex industrial problems. *IEEE Trans. Nucl. Sci.* **1997**, *44*, 1464–1468. [[CrossRef](#)]
31. Bassam, A.; Conde-Gutierrez, R.A.; Castillo, J.; Laredo, G.; Hernandez, J.A. Direct neural network modeling for separation of linear and branched paraffins by adsorption process for gasoline octane number improvement. *Fuel* **2014**, *124*, 158–167. [[CrossRef](#)]
32. Khataee, A.R.; Kasiri, M.B. Artificial neural networks modeling of contaminated water treatment processes by homogeneous and heterogeneous nanocatalysis. *J. Mol. Catal. A Chem.* **2010**, *331*, 86–100. [[CrossRef](#)]
33. Hernández, J.A.; Colorado, D. Uncertainty analysis of COP prediction in a water purification system integrated into a heat transformer using several artificial neural networks. *Desalination Water Treat.* **2013**, *51*, 1443–1456. [[CrossRef](#)]
34. Ghorbani, M.A.; Khatibi, R.; Hosseini, B.; Bilgili, M. Relative importance of parameters affecting wind speed prediction using artificial neural networks. *Theor. Appl. Climatol.* **2013**, *114*, 107–114. [[CrossRef](#)]
35. Razvarz, S.; Jafari, R. ICA and ANN Modeling for Photocatalytic Removal of Pollution in Wastewater. *Math. Comput. Appl.* **2017**, *22*, 38. [[CrossRef](#)]



© 2018 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

# ANEXO 2

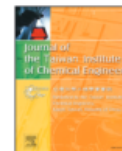
Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers 123 (2021) 272–283



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/jtice](http://www.elsevier.com/locate/jtice)



## Electrochemical deposition of copper using a modified electrode with polyaniline film: Experimental analysis and ANN-based prediction

D.E. Millán-Ocampo<sup>a</sup>, J. Porcayo-Calderón<sup>b</sup>, A. Álvarez-Gallegos<sup>b</sup>, J.E. Solís-Pérez<sup>b</sup>,  
J.A. Hernández-Pérez<sup>b,\*</sup>, S. Silva-Martínez<sup>b,\*</sup>

<sup>a</sup> Posgrado en Ingeniería y Ciencias Aplicadas del Centro de Investigación en Ingeniería y Ciencias Aplicadas (CICAp - IICBA), Universidad Autónoma del Estado de Morelos (UAEM), Av. Universidad 1001, Col. Chamilpa, C.P. 62209 Cuernavaca, Morelos, México

<sup>b</sup> Centro de Investigación en Ingeniería y Ciencias Aplicadas (CICAp), Universidad Autónoma del Estado de Morelos (UAEM), Av. Universidad 1001, Col. Chamilpa, C.P. 62209 Cuernavaca, Morelos, México

### ARTICLE INFO

#### Article History:

Received 2 March 2021

Revised 28 April 2021

Accepted 17 May 2021

Available online 2 June 2021

#### Keywords:

Copper  
Electrochemical removal  
Polyaniline  
ANN

### ABSTRACT

Wastewater from the electronics manufacturing industry contains relatively large amounts of dissolved copper in low concentrations ( $\leq 1000 \text{ mg L}^{-1}$ ). Its discharge to the environment represents a danger to the bio-environment. Among the different approaches proposed to separate toxic metal ions in low concentrations from solution, electroplating remains a practical method for removing metal ions. This work reports the potentiostatic and galvanostatic deposition of Cu(II) from dilute sulfate electrolyte containing  $50\text{--}200 \text{ mg L}^{-1}$  copper in a batch recycle reactor with a polyaniline-modified Pt-Ti mesh electrode. A copper plate electrode is also used for copper deposition and its performance is compared to that of the modified electrode (Pt-Ti-PANI). The experimental system is modeled by using artificial neural networks (ANN). The Pt-Ti-PANI electrode used for copper removal (99% in 2.5 h) is more efficient than the copper plate (96% in 4.5 h) in potentiostatic mode. The same is observed under the galvanostatic mode because it allows the optimization of copper deposition by applying controlled constant current steps under mass transport, thus minimizing energy consumption and process time. Six ANN configurations are tested to find the optimal architecture using process variables as inputs to the ANN models, such as initial concentration, potential, current, electrolysis time, and final concentration. The best ANN model (tansig-purelin) shows good agreement with the experimental data (ANN architecture 5:3:1 with adjusted determination coefficient 0.965 and mean square error of  $1.083 \times 10^{-10}$ ). The results show that the proposed ANN model successfully predicts the volumetric mass transport coefficient.

© 2021 Taiwan Institute of Chemical Engineers. Published by Elsevier B.V. All rights reserved.

### 1. Introduction

Pollution by heavy metals in the environment is a global problem due to the adverse health effects that it is generating such as heart disorders, brain damage, hepatic cirrhosis, cancer, and even death in high concentrations [1]. Despite the potential risk posed by heavy metals and their persistence in the environment, metals such as mercury, chromium, lead, copper, barium, and cadmium continue to be used in electroplating, alloys, paints, insecticides, batteries, the chemical industry, and mining [2,3]. This fact increases the importance of controlling heavy metal emissions to the environment and avoiding damage to health through the application of treatment technologies, such as chemical precipitation, ion-exchange, adsorption, membrane filtration, coagulation-flocculation, flotation, and electrochemical

methods [4,5]. Most of the technologies mentioned are very complex to remove heavy metal ions from dilute aqueous solutions ( $1\text{--}20 \text{ mg L}^{-1}$ ) and require high operating costs. However, electrochemistry is considered a clean technology with more significant application opportunities due to high removal efficiencies, low operating costs, and the versatility to implement innovative materials, such as the manufacture of modified electrodes [5,6]. For instance, modified electrodes have been made using conductive polymer films because of their electronic properties, such as high electrical conductivity, low energy optical transitions, low ionization potential, and high electronic affinity. These properties are attributed to the presence of alternating single and double bonds which can remove heavy metals due to their chelating properties, associated with functional electron donating groups (amine and secondary groups of aromatic amines) in the polymer chain [2,7]. Among the conducting polymers, polyaniline (PANI) is the most promising because it has good electrical, electrochemical, electrochromic and optical properties. In addition, the low cost of the monomer and the simple synthesis process make it an

\* Corresponding authors.

E-mail addresses: [alfredo@uaem.mx](mailto:alfredo@uaem.mx) (J.A. Hernández-Pérez), [ssilva@uaem.mx](mailto:ssilva@uaem.mx) (S. Silva-Martínez).

<https://doi.org/10.1016/j.jtice.2021.05.029>

1876-1070/© 2021 Taiwan Institute of Chemical Engineers. Published by Elsevier B.V. All rights reserved.

### Nomenclature

ANN	artificial neural network [-]
$b_1$	bias in the hidden layer [-]
$b_2$	bias in the output layer [-]
$C_0$	initial concentration [mol L <sup>-1</sup> ]
$C$	final concentration [mol L <sup>-1</sup> ]
$E$	potential [V]
$I$	current [A]
$I_j$	importance of the input variable [%]
$k_m A_s$	volumetric mass transport coefficient [s <sup>-1</sup> ]
MSE	mean Square Error [-]
pH	power of hydrogen [-]
$R$	coefficient of correlation [-]
$S$	standard deviation combined [-]
$T$	electrolysis time [h]
$W_i$	weights in the input layer [-]
$W_o$	weights in the output layer [-]
$X$	value [-]

excellent candidate for different applications such as biosensors, optics, electronics, and wastewater treatment [8–10]. For example, the use of PANi for the removal of 100 mg L<sup>-1</sup> Cu(II) was reported and compared with the performance of the compound PANi/ferrocyanide [6]; the PANi/ferrocyanide composite reduced the adsorption equilibrium time by 60% compared to PANi [6]. Furthermore, it was reported [11] that the reticulated vitreous carbon electrode was modified with PANi and exhibited almost 100% transformation from Cr(VI) to Cr(III).

At the present, Artificial Neural Networks (ANN) have been successfully applied in countless studies related to the removal of heavy metals from aqueous media [13,19–30]. ANN models are inspired by the biological functions of the human brain and represents a promising modeling technique, especially for complex systems with non-linear relationships. The signals that arrive connected with coefficients (weights) go through a transfer function to produce the output variable of the network. During the training data set and iteration of the value of the weights, it is possible to minimize the difference between the simulated and target values over many training cycles until the network reaches a specified level of accuracy [12–14]. The significance of ANN is characterized by excluding the restrictions of the classical approximations to extract the desired information from the input data and its corresponding training so that the model becomes familiar with the system and "learns" which allows it to improve its performance, create patterns, recognize information or solve complex systems that can be very useful for sectors such as economy [15], pharmaceuticals research [12], energy [16], corrosion studies [17], electrochemistry [18], etc.

Some studies have already shown the efficacy of ANN models to predict the removal of heavy metals, such as Zn(II) [13,19], Pb(II) [20,21], Se(IV) [22], Cr(VI) [23–25], Cd(II) [26,27], As(III) [28,29], Cu(II) [30], among others. Even analytical techniques have been led by neural networks [31,32] for the simultaneous determination of copper, lead, and cadmium minimizing interference from other ions, lower detection limits and better sensitivity.

In this work we have examined the performance of the copper deposition from dilute sulfate solutions containing 50–200 mg L<sup>-1</sup> copper in a batch recycle reactor. The diluted sulfate solutions are similar to the waste generated in electronic industries [33]. A polyaniline-modified Pt-Ti mesh (Pt-Ti-PANi) electrode and a platinized Ti-mesh anode were used in copper removal. The high electrical conductivity and chelating properties of PANi are exploited in the Pt-Ti-PANi electrode to improve copper removal. The batch recycle reactor

was operated under potentiostatic and galvanostatic control, using a mass transfer controlled metal plating model [34]. Thus, it should enable metal to be deposited at the highest rate and maximum current efficiency. Under the experimental conditions studied and focusing on the voltage and concentration variables, the ANN model predicts the volumetric mass transport coefficient ( $k_m A_s$ ), see Eq. (13) [35]. Thus, the model will make it possible to evaluate the best  $k_m A_s$  to optimize copper removal in a potential industrial effluent treatment application containing low copper concentration. Furthermore, this methodology can be applied to the removal of other heavy metals from different industrial effluents.

Hence, to contribute to the generation of new alternatives that allow the remediation of wastewater, the specific objectives of this work are a) develop a theoretical-experimental analysis of the polyaniline-modified electrode and compare it with the copper plate cathode in the electrochemical copper deposition, b) study the influence of experimental variables such as initial concentration, potential, current, electrolysis time, and final concentration, c) develop ANN models to predict the volumetric mass transport coefficient, and d) compare the copper concentration profile using the simulated  $k_m A_s$  value with the exponential model and experimental data.

## 2. Materials and methods

### 2.1. Chemicals

All solutions were prepared with distilled water (Millipore) using analytical grade reagents (Sigma Aldrich) such as sulfuric acid, copper sulfate, sodium sulfate and aniline (99.5%, monomer). Chemicals were used as received without further purification.

### 2.2. Electropolymerization of polyaniline

The PANi-modified Pt-Ti mesh electrode (Pt-Ti-PANi) was prepared as follows: a polyaniline film was potentiostatically synthesized at 0.9 V vs. Ag/AgCl (for 20 min) on a Pt-Ti mesh electrode (5 cm x 10 cm) in an electrolyte containing 0.5 mol L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and 0.1 mol L<sup>-1</sup> aniline with N<sub>2</sub> overflowing at the top of the solution. Followed by a wash with distilled water and acetone to remove traces of monomer. These conditions were similar to those reported by other authors [36,37]. Care must be taken during the preparation of the electrolyte solution. The sulfuric acid solution must be degassed under an inert N<sub>2</sub> atmosphere for approximately 10 min; then slowly add aniline to the acid solution with stirring at 120 μL min<sup>-1</sup>.

The PANi film, deposited in emeraldine form, is evidenced through the green coating on the substrate, depicted in Fig. 1. Furthermore, the open circuit potential of the modified electrode was 0.43 V, which according to Mattoso and collaborators [38] refers to the characteristic oxidation state of emeraldine.

### 2.3. Electrochemical removal of copper

This process was carried out using a batch recycle reactor made from acrylic blocks (26 cm x 12 cm x 1 cm) with one electrolyte compartment (1 L Pyrex reservoir) [39]. The cathode and anode were embedded in each block and separated with a 0.7 cm block, forming a flow channel. The cathode was a copper plate (5 cm x 10 cm) or a Pt-Ti-PANi (5 cm x 10 cm), and the anode was a Pt-Ti mesh (5 cm x 10 cm). The electrolyte (0.05 mol L<sup>-1</sup> Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (adjusted to pH 3 with H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)) was pumped (IWAKI Co., Ltd MD-15R-115NL01) through the channel at a constant flow velocity of 120 L h<sup>-1</sup> measured with a flow rate meter (Blue-White Industries F-1000-RB). The electrochemical cell was connected to a power supply (Agilent E3610A) and a digital multimeter (CRAFTSMAN 82,140). Copper removal was carried out by potentiostatic and galvanostatic mode. The potentiostatic mode consisted of the application of a constant potential during



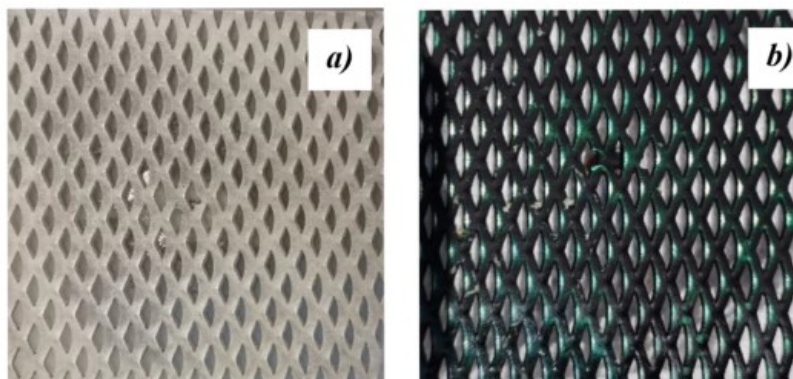


Fig. 1. Pt-Ti mesh: a) Unmodified electrode and b) Modified electrode with polyaniline film (Pt-Ti-PANI).

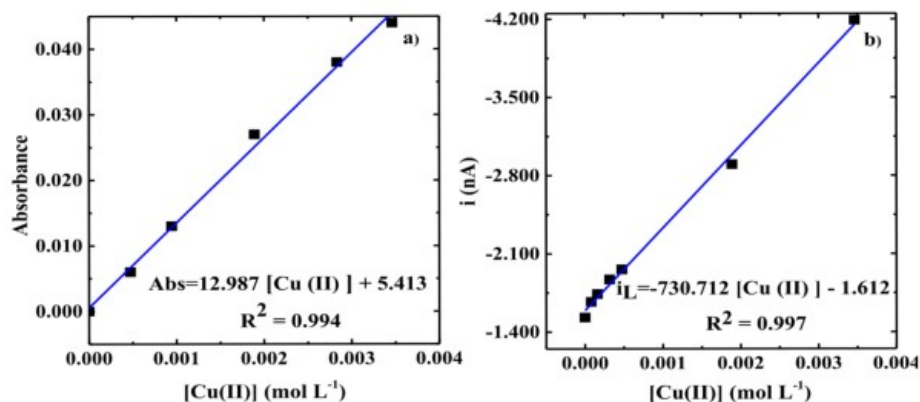


Fig. 2. Calibration curve for copper determination in  $0.05 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$  at pH 3 with a) absorbance measurements and b) LSV (potential range of 560 to  $-600 \text{ mV}$  and a sweep rate potential of  $5 \text{ mV s}^{-1}$ ).

electrolysis. For each cathode (copper plate and Pt-Ti-PANI), three potentials were evaluated:  $-0.2$ ,  $-0.7$ , and  $-1.1 \text{ V}$  vs. Ag/AgCl in the presence of  $3.149 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  copper ion. The galvanostatic mode allowed optimizing copper recovery through the application of seven controlled constant current steps. The necessary calculations for the galvanostatic mode were performed with the model described elsewhere [34].

#### 2.4. Copper analysis

The copper concentration was determined in samples taken from the electrochemical system using two calibration curves (Fig. 2). The first calibration curve (CC) was built with the absorbance measured from solutions of different concentrations of copper in  $0.05 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$  at pH 3 (Fig. 2a) measured at  $805 \text{ nm}$  [34]. The second CC was constructed from linear stripping voltammetry (LSV) recording voltammograms of various concentrations of Cu(II) ions using the limiting current at  $400 \text{ mV}$  vs. Ag/AgCl (Fig. 2b), this technique was developed in this work. A conventional electrochemical cell with a three-electrode assembly was used. A gold microelectrode ( $25 \mu\text{m}$  in diameter) was the working electrode, the platinum mesh the counter electrode,

and Ag/AgCl the reference electrode.  $0.05 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$  at pH 3 was used as electrolyte. LSV was carried out using a potential range of  $560$  to  $-600 \text{ mV}$  and a sweep rate potential of  $5 \text{ mV s}^{-1}$ .

#### 2.5. Artificial neural network design

Electrochemical copper deposition was simulated from experimental data using ANN with various model configurations to select the optimal architecture. As a first step, nine training algorithms with one neuron in the hidden layer were evaluated. The transfer functions for the hidden and output layer were logsig, tansig, and purelin with different combinations. The basic configuration of the ANN model is shown in Fig. 3. Each network was trained considering five input variables such as initial concentration ( $C_0$ ,  $\text{mol L}^{-1}$ ), potential ( $E$ , V), current ( $I$ , A), electrolysis time ( $t$ , h), and final concentration ( $C$ ,  $\text{mol L}^{-1}$ ) previously normalized to predict the volumetric mass transport coefficient ( $k_m A_s$ ,  $\text{s}^{-1}$ ). The normalization was carried out by applying two different equations:

$$x_i = 0.8 \left( \frac{x - x_{\min}}{x_{\max} - x_{\min}} \right) + 0.1 \quad (1)$$

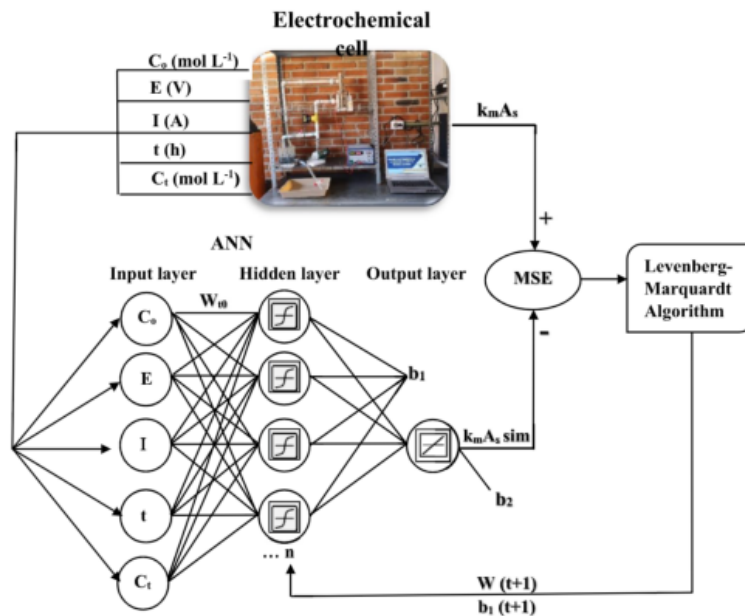


Fig. 3. Configuration of the ANN model.

$$x_i = \frac{(x_{\max} - x_{\min})(x - x_{\min})}{x_{\max} - x_{\min}} + x_{\min} \quad (2)$$

where  $x_i$  is the normalized data,  $x$  experimental data,  $x_{\max}$  and  $x_{\min}$  are the maximum and minimum numbers of the sample data, respectively.

The ANN toolbox of MATLAB (Version 2015b) was employed to develop the model using 78 data sets that were randomly divided between training sets (80%), entire database validation (10%), and testing sets (10%). Table 1 shows the experimental parameters used for these models.

The output of the ANN models was assessed using the outputs of the multiple regression equation, mean square error (MSE) and the adjusted determination coefficient ( $R^2$ ).  $R^2$  determines how much variability the predicted values have inherited from the experimental data. This criterion is a quantity between 0 and 1 where a value closer to 1 represents a model with less error variability. Statistical test parameters are described in Eqs. (3)–(7):

$$\text{MSE} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^n (x_{\text{exp}(i)} - x_{\text{sim}(i)})^2 \quad (3)$$

$$R^2 = 1 - \frac{\text{SS}_R}{\text{SS}_T} \quad (4)$$

Where:

$$\text{SS}_R = \sum_{i=1}^n (x_{\text{exp}(i)} - x_{\text{sim}(i)})^2 \quad (5)$$

$$\text{SS}_T = \sum_{i=1}^n (x_{\text{exp}(i)} - \bar{x}_{\text{exp}})^2 \quad (6)$$

However, the determination coefficient has a disadvantage. This increases as the parameters (weights and biases) increase. For this

Table 1

Ranges of experimental parameters used to the ANN models.

	Variable	Interval	Units
Input	Initial concentration	$7.874 \times 10^{-4}$	$\text{mol L}^{-1}$
		$1.574 \times 10^{-3}$	
		$3.149 \times 10^{-3}$	
	Potential	-0.2, -0.7, -1.1	V
	Current	-0.005 to -0.147	A
Output	Electrolysis time	0 a 1600	s
	Final concentration	$3.038 \times 10^{-3}$ to $3.532 \times 10^{-5}$	$\text{mol L}^{-1}$
	$k_m A_s$	$7.604 \times 10^{-5}$ to $2.581 \times 10^{-4}$	$\text{s}^{-1}$

reason, we introduce the adjusted determination coefficient to avoid this. The relation between  $R^2$  and  $R^2_a$  is given as below [40]:

$$R^2_a = R^2 - \left( \frac{p-1}{n-p} \right) (1 - R^2) \quad (7)$$

where  $p$  denotes the number of parameters in the artificial neural network and  $n$  samples number.

On the other hand, the intercept-slope was used as a linearity test to validate the results. According to Verma and coworkers [41], the slope and the confidence limits of the intercept must be close to one and zero, respectively. In this test, the errors in the linear regression coefficients are calculated with (8) and (9) mathematical expressions:

$$S_b = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_{\text{sim}(i)} - \hat{x}_{\text{sim}(i)})^2}{(n-2) \sum_{i=1}^n (x_{\text{exp}(i)} - \bar{x}_{\text{exp}(i)})^2}} \quad (8)$$

$$S_a = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_{\text{sim}(i)} - \hat{x}_{\text{sim}(i)})^2 \sum_{i=1}^n x_{\text{exp}(i)}^2}{n(n-2) \sum_{i=1}^n (x_{\text{exp}(i)} - \bar{x}_{\text{exp}})^2}} \quad (9)$$

Where  $x_{\text{sim}(i)}$  corresponds to the simulated value and  $\hat{x}_{\text{sim}(i)}$  the value of  $x_{\text{sim}}$  calculated by linear regression for the same value at  $x_{\text{sim}(i)}$  ( $\hat{x}_{\text{sim}} = a + b\bar{x}_{\text{exp}(i)}$ ). The difference  $x_{\text{sim}(i)} - \hat{x}_{\text{sim}(i)}$  is the residual,

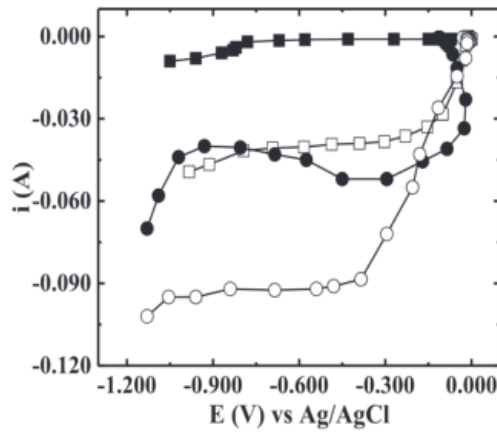


Fig. 4. Polarization curves for  $3.149 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \text{ Cu(II)}$  reduction in  $0.05 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$  at pH 3 (■ Cu(II), □ Cu-Cu(II), ● Pt-Ti-PANI and ○ Pt-Ti-PANI-Cu(II)).

between the original data and the regression line. Hence, the confidence intervals or limits of the slope and the intercept are given by the following equations:

$$\text{to slope } \{b - (t_{(n-2)}s_b)\} < \mu_b < \{b + (t_{(n-2)}s_b)\} \quad (10)$$

$$\text{to intercept } \{a - (t_{(n-2)}s_a)\} < \mu_a < \{a + (t_{(n-2)}s_a)\} \quad (11)$$

where  $t_{(n-2)}$  is the critical t of Student value obtained from statistical tables, at a certain level of confidence or significance of 95% or 99% (recommended) with  $n - 2$  degrees of freedom.

Finally, the relative importance of the input variables in the output network was quantified using the Garson model, applying Eq. (12) [42].

$$I_j = \frac{\sum_{h=1}^{m-1} \left( |W_{ih}W_{ho}| / \sum_{l=1}^n |W_{il}| \right)}{\sum_{i=1}^n \left( \sum_{h=1}^{m-1} \left( |W_{ih}W_{ho}| / \sum_{l=1}^n |W_{il}| \right) \right)} \quad (12)$$

where  $I_j$  is the relative importance of the input variable over the output variable;  $i$ ,  $h$ , and  $o$  refer to the neurons of the input, hidden and output layers, respectively.  $W_{ih}$  and  $W_{ho}$  are the connection weights between the hidden-input layer and the hidden-output layer,  $n$  is the total number of neurons in the input layer and  $m$  corresponds to the total number of neurons in the hidden layer. The results obtained through this sensitivity analysis were taken into consideration for the selection of the significant variables; details on this method are cited elsewhere [43].

### 3. Results and discussion

#### 3.1. Polarization curves

Fig. 4 shows the polarization curves taken manually with and without copper ion ( $3.149 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ) in  $0.05 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ , pH 3 at  $120 \text{ L h}^{-1}$  in an electrochemical reactor. The electrochemical

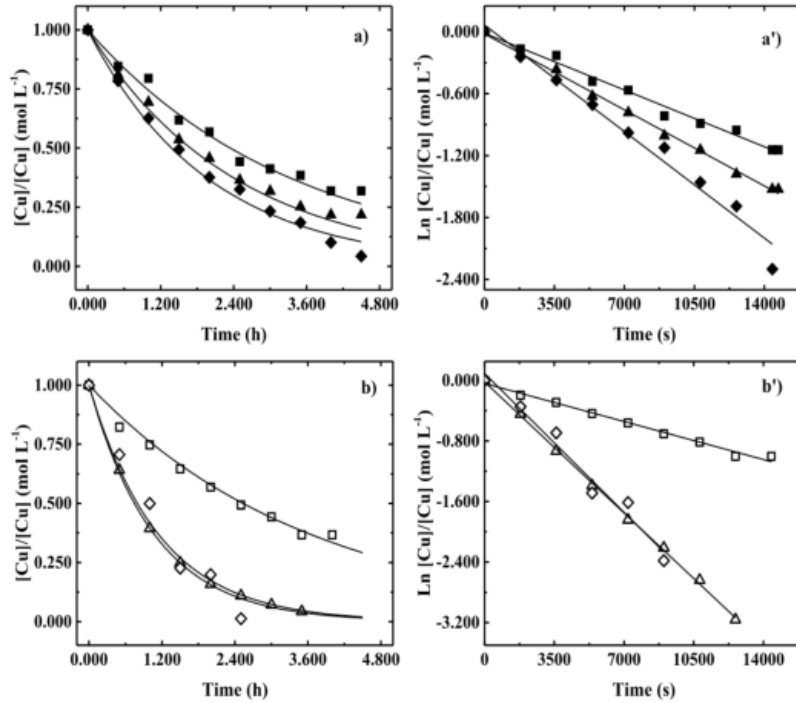


Fig. 5. Concentration profile of  $3.149 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \text{ Cu(II)}$  in  $0.05 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$  at pH 3 on a) a) copper plate cathode and b) b) Pt-Ti-PANI cathode (■, □ -0.2 V, ▲, △ -0.7 V and ◆, ◇ -1.1 V).



behavior of the copper plate cathode (open square symbol) shows a limiting current plateau at  $-0.04$  A extending from  $-0.4$  to  $-0.8$  V vs. Ag/AgCl. While in the modified electrode Pt-Ti-PANi (open circle symbol) it appears at  $-0.10$  A and the limiting current extends to  $-1.1$  V vs. Ag/AgCl, retarding the hydrogen evolution. The large current in the absence of copper was due to the reduced state of PANi (filled circle symbol); therefore, the reduction of copper could proceed while maintaining the reduced state of PANi [44,45]. A negligible reduction non-Faradaic current was observed due to the supporting electrolyte (filled square symbol).

### 3.2. Electrochemical removal of copper using copper plate and Pt-Ti-PANi cathodes

The electrochemical removal of copper consisted of applying constant potentials of  $-0.2$ ,  $-0.7$ , and  $-1.1$  V vs. Ag/AgCl, in  $0.05 \text{ mol L}^{-1}$   $\text{Na}_2\text{SO}_4$  at pH 3 electrolyte with  $3.149 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  Cu(II). The copper concentration of the electrolyte solution was evaluated as a function of the electrolysis time with two analytical techniques described in Section 2.4 that show consistent results.

The concentration profile was analyzed with the concentration-time Eq. (13) [35] for the two-dimensional electrode.

$$C(t_s) = C_0 \exp(-k_m A_s t) \quad (13)$$

where the volumetric mass transport coefficient ( $k_m A_s$ ) is equal to the slope. Fig. 5 shows that the relationship  $\ln(C/C_0)$  vs.  $t$  (14) was linear. Therefore, copper was deposited under mass transport control.

$$\ln(C(t_s)/C_0) = -k_m A_s t \quad (14)$$

Table 2 presents the comparative results of potentiostatic deposition for each cathode. According to these results, the PANi film modified electrode increases the removal efficiency and considerably reduces the electrolysis time (almost 50%).

The best results were obtained by applying  $-1.1$  V vs. Ag/AgCl in both cathode materials (Fig. 5). However, the modified electrode (Pt-Ti-PANi) produced higher removal yields in less electrolysis time (98.8% in 2.5 h) compared to the copper plate (95.8% in 4.5 h). This behavior is attributed to the chelating properties of PANi, forming a PANi/Cu complex due to the presence of functional electron donor groups (amine and secondary groups of aromatic amines) in the polymer chain [2,6,46]. Furthermore, according to Fig. 4, the potential of  $-1.1$  V represents the turning point between PANi reduction and  $\text{H}_2$  evolution, achieving the maximum transformation from  $\text{Cu}^{2+}$  to  $\text{Cu}^0$ ,

**Table 2**

Experimental results for potentiostatic deposition of copper.

WE	E (V)	[Cu(II)] $\times 10^{-3}$ (mol L $^{-1}$ )	Removal efficiency (%)	Electrolysis time (h)
Copper	-0.2	3.149	46.4	2.0
	-0.7	3.149	55.8	2.5
	-1.1	3.149	95.8	4.5
Pt-Ti-PANi	-0.2	3.149	63.4	4.0
	-0.7	3.149	95.8	3.5
	-1.1	3.149	98.8	2.5
	-1.1	1.574	88.5	2.5
	-1.1	0.787	69.8	1.5

eliminating secondary cathodic reactions. Thus, the use of Pt-Ti-PANi has the advantage of minimizing energy consumption, which makes this electrode more efficient than a copper plate electrode in the electrochemical removal of copper.

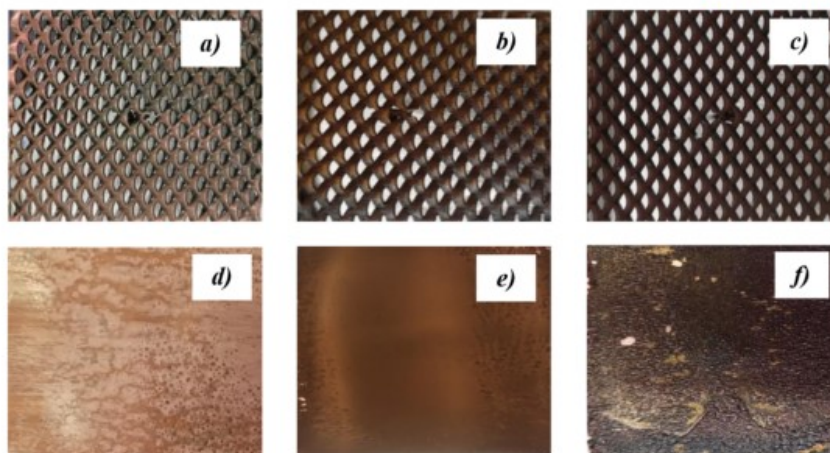
The surface morphology for each evaluated operating condition is presented in Fig. 6, with a good congruence between the analytical results and the deposited copper. This figure shows a reasonably homogeneous distribution and more compact copper deposits on the Pt-Ti-PANi surface.

### 3.3. Influence of initial copper concentration in the electrochemical process with Pt-Ti-PANi electrode

The influence of the initial copper concentration was analyzed using  $0.787 \times 10^{-3}$ ,  $1.574 \times 10^{-3}$ , and  $3.149 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  Cu(II) in sulfate electrolyte applying  $-1.1$  V vs. Ag/AgCl during electrodeposition on a modified electrode (Fig. 7). The results have shown that the copper removal efficiency decreases in parallel with the initial copper concentration. This behavior is attributed to the more negative deposition potential at lower concentrations. Therefore, cathodic side reactions of oxygen reduction and hydrogen evolution interfere with removal efficiency, as reported previously [47–49].

### 3.4. Optimization of electrochemical copper removal by applying controlled current steps

As mentioned above, the electrochemical removal of copper in galvanostatic mode was undertaken by applying seven controlled current steps, calculated through Eq. (13) (see Table 3) using Pt-Ti-



**Fig. 6.** Surface morphology of Pt-Ti-PANi (a-c) and flat copper plate (d-f), applying a potential (vs. Ag/AgCl) of  $-0.2$  (a, d),  $-0.7$  (b, e) and  $-1.1$  V (c, f) in  $0.05 \text{ mol L}^{-1}$   $\text{Na}_2\text{SO}_4$  at pH 3.

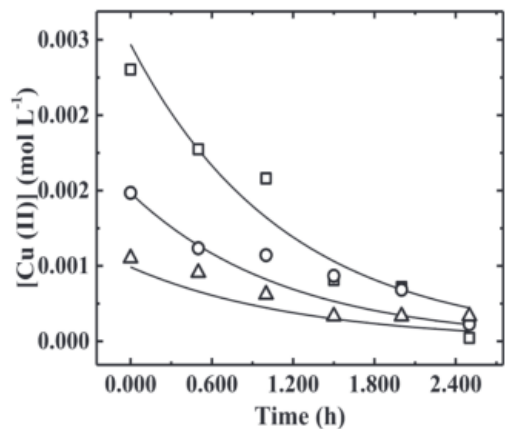


Fig. 7. Effect of initial copper concentration in  $0.05 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$  at pH 3 on Pt-Ti-PANI cathode with  $-1.1 \text{ V}$  vs Ag/AgCl ( $\square$   $3.149 \times 10^{-3}$ ,  $\circ$   $1.574 \times 10^{-3}$  and  $\triangle$   $0.787 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ).

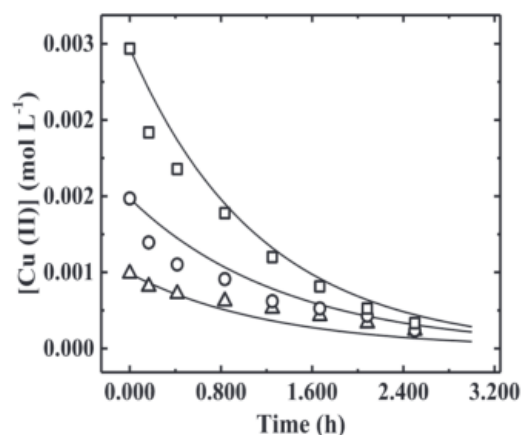


Fig. 8. Electrodeposition of copper by applying controlled current step ( $\square$   $3.149 \times 10^{-3}$ ,  $\circ$   $1.574 \times 10^{-3}$  and  $\triangle$   $0.787 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ).

PANI cathode. The number of time steps can be set by estimating the

Table 3

Limit current for each controlled current step.

Time (min)	Limit current (mA)		
	$0.787 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$	$1.574 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$	$3.149 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$
0	33.6	62.1	147.5
25	24.1	45.7	102.5
50	17.3	33.6	71.2
100	12.4	24.8	49.5
125	8.9	18.2	34.4
150	6.4	13.4	23.9
175	4.6	9.9	16.6
200	3.1	7.3	11.5

time required to deplete 90% of the metal ions, assuming mass transfer controlled metal deposition conditions. The influence of the initial copper concentration on the electrochemical deposition in the sulfate background electrolyte at pH 3 is illustrated in Fig. 8.

Finally, the comparison of the results of the copper electrodeposition through galvanostatic and potentiostatic modes is shown in Table 4. These results demonstrate that galvanostatic deposition with controlled current steps is an excellent alternative to optimize copper recovery because this process increases removal efficiency to 76, 93, and 99% for  $0.787 \times 10^{-3}$ ,  $1.574 \times 10^{-3}$ , and  $3.149 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  of copper and the average current efficiency is 57, 73 and 78%, respectively.

### 3.5. Artificial neural network modeling

Several training algorithms such as Scaled Conjugate Gradient, BFGS Quasi-Newton, Resilient Backpropagation, Levenberg-Marquardt, Conjugate Gradient with Powell/Beale Restarts, Fletcher-Powell Conjugate Gradient, Polak-Ribière Conjugate Gradient, One-Step Secant, and Variable Learning Rate Backpropagation were evaluated with one neuron in the hidden layer to determine the optimum learning algorithm. According to the statistical observations, Levenberg-Marquardt was the best among them (Table 5).

Subsequently, six ANN models were tested with the different combinations of transfer function in the input and hidden layer (log-sig, tansig, and purelin), modifying the equation and interval normalization to find the optimal architecture. Table 6 presents the best

Table 4

Comparative results for copper electrodeposition through galvanostatic and potentiostatic modes.

Process WE:	Initial concentration [Cu(II)] $\times 10^{-3}$ (mol L $^{-1}$ )	Final concentration [Cu(II)] (mol L $^{-1}$ )	Removal efficiency (%)	Current efficiency (%)
Galvanostatic	0.787	$1.890 \times 10^{-4}$	76.0	56.6
	1.574	$1.118 \times 10^{-4}$	92.9	73.4
	3.149	$3.465 \times 10^{-5}$	98.9	77.8
Potentiostatic	0.787	$2.378 \times 10^{-4}$	69.8	22.5
	1.574	$1.811 \times 10^{-4}$	88.5	34.2
	3.149	$3.780 \times 10^{-5}$	98.8	70.4

Table 5

Training algorithms evaluated with one neuron in the hidden layer (tansig-purelin).

Algorithms	Function	R	MSE
Scaled Conjugate Gradient	trainscg	0.704	$2.294 \times 10^{-1}$
BFGS Quasi-Newton	trainbfg	0.244	$1.247 \times 10^{-6}$
Resilient Backpropagation	trainrp	0.705	$2.135 \times 10^{-9}$
Levenberg-Marquardt	trainlm	0.863	$1.074 \times 10^{-9}$
Conjugate Gradient with Powell/Beale Restarts	traincgb	0.732	$8.392 \times 10^{-2}$
Fletcher-Powell Conjugate Gradient	traincgp	0.733	$8.734 \times 10^{-2}$
Polak-Ribière Conjugate Gradient	traincgp	0.713	$1.815 \times 10^{-2}$
One-Step Secant	trainoss	0.254	$3.950 \times 10^{-9}$
Variable Learning Rate Backpropagation	traingdx	0.783	$1.577 \times 10^{-1}$

architecture for each model developed; however, the E and F models have non-linear transfer functions both in the hidden and output layers. This structure requires the denormalization of the output to obtain the real value, introducing distortion in the simulated responses [50]. Therefore, these models were discarded.

Fig. 9 shows the data distribution with respect to the linear regression model. The difference in performance between model C and D was considered non-significant. However, an evaluation of the adjusted determination coefficients (0.965 and 0.959 for models C and D, respectively) allow us to choose model C as the optimal model because the performance was better than model D. In other words,



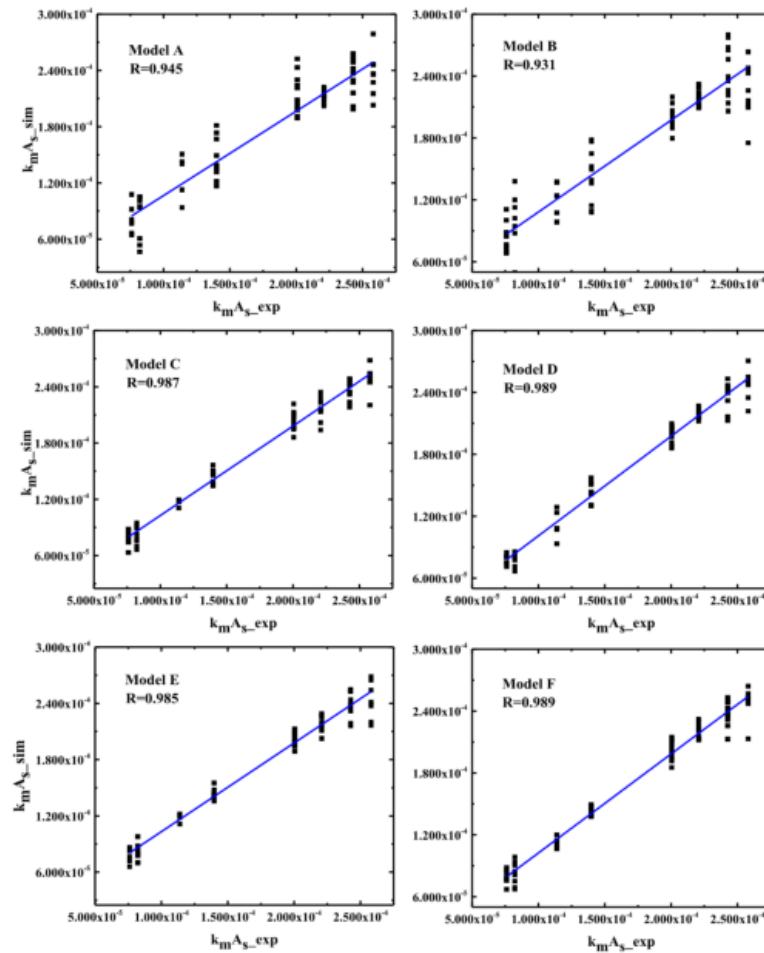
**Table 6**  
Comparative results of the performance of each of the ANN models developed.

Model	Transfer function (Hidden-output)	Architecture	Normalization equation	Normalization interval	MSE	$R_s^2$
A	tansig-purelin	5:6:1	$x_j = 0.8 \left( \frac{x - x_{\min}}{x_{\max} - x_{\min}} \right) + 0.1$	(0, 0.9)	$4.523 \times 10^{-10}$	0.765
B	logsig-purelin	5:6:1	$x_j = 0.8 \left( \frac{x - x_{\min}}{x_{\max} - x_{\min}} \right) + 0.1$	(0, 0.9)	$5.647 \times 10^{-10}$	0.706
C	tansig-purelin	5:3:1	$x_j = \left( \frac{x_{\max} - x_{\min}}{x_{\max} - x_{\min}} \right) \left( \frac{x - x_{\min}}{x_{\max} - x_{\min}} \right) + x_{\min}$	(0, 0.9)	$1.083 \times 10^{-10}$	0.965
D	logsig-purelin	5:5:1	$x_j = \left( \frac{x_{\max} - x_{\min}}{x_{\max} - x_{\min}} \right) \left( \frac{x - x_{\min}}{x_{\max} - x_{\min}} \right) + x_{\min}$	(0, 0.9)	$9.456 \times 10^{-11}$	0.959
E	tansig-tansig	5:4:1	$x_j = \left( \frac{x_{\max} - x_{\min}}{x_{\max} - x_{\min}} \right) \left( \frac{x - x_{\min}}{x_{\max} - x_{\min}} \right) + x_{\min}$	(0, 0.9)	$1.266 \times 10^{-10}$	0.953
F	tansig-tansig	5:4:1	$x_j = \left( \frac{x_{\max} - x_{\min}}{x_{\max} - x_{\min}} \right) \left( \frac{x - x_{\min}}{x_{\max} - x_{\min}} \right) + x_{\min}$	(-1, 1)	$9.736 \times 10^{-11}$	0.964

the  $R_s^2$  for model C increases significantly while the number of neurons in the hidden layer decreases. The contrary case for model D.

On the other hand, the box plot (Fig. 10) showed that the experimental and predicted data (applying model C and D) present data skewed to the left; then the data may not be distributed normally.

Nevertheless, there are no outliers. The experimental data illustrate more dispersion than the predicted data. The median value of model D is slightly higher than the experimental value. While model C presents a median practically identical to the experimental value.



**Fig. 9.** Regression performance of experimental and predicted values of  $k_m A_s$ .

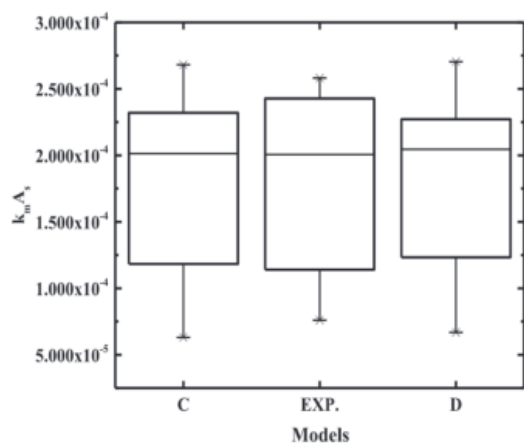


Fig. 10. Performance comparison between model C and D with respect to experimental data.

The predicted results of the model were validated by the intercept-slope test satisfactory with 99% confidence added to the statistical analysis given in Table 7. According to Table 8, the simplified equation to determine  $k_m A_s$  is given by Eq. (15).

$$k_m A_s = \frac{-4.706 \times 10^{-4}}{1 + e^{n_1}} + \frac{1.502 \times 10^{-4}}{1 + e^{n_2}} + \frac{1.947 \times 10^{-4}}{1 + e^{n_3}} - 3.108 \times 10^{-4} \quad (15)$$

where:

$$n_1 = 76.220C_0 - 1.184E + 11.278I + 1.300 \times 10^{-4}t + 1983.200C + 1.312$$

$$n_2 = 1362.000C_0 + 4.968E + 56.160I - 2.994 \times 10^{-4}t + 386.400C + 1.143$$

$$n_3 = 274.400C_0 - 4.930E + 57.000I + 3.540 \times 10^{-4}t + 1038.820C + 4.158$$

Sensitivity analysis is applied to find the level of impact of the input variables on the  $k_m A_s$  determined by the Garson Eq. (12). As illustrated in Figure 11, the potential applied represents the greatest relative importance followed by the final concentration, the initial concentration, the current, and finally, the lowest percentage corresponds to the electrolysis time. However, the five parameters influence the variable  $k_m A_s$  in some way, which cannot be ignored at all.

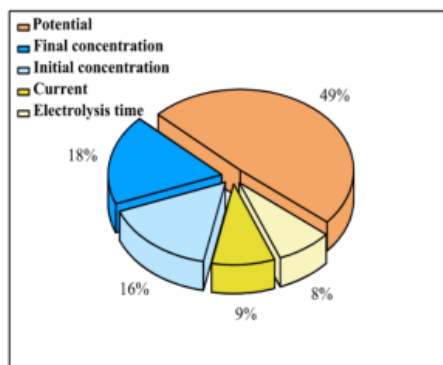


Fig. 11. Relative importance of the input variable.

### 3.6. Copper concentration profile applying $k_m A_s$ simulated by ANN and exponential model

In order to validate the performance of the ANN model, the experimental parameters ( $C_0$ ,  $E$ ,  $I$ ,  $t$ , and  $C$ ) were replaced in the ANN Eq. (15) to predict the value of  $k_m A_s$ . After obtaining the value of  $k_m A_s$ , it was possible to determine the copper concentration profile by applying Eq. (13) for each experiment described above.

On the other hand, the exponential model was developed to test the effectiveness of the ANN model. This model uses Eq. (13) as the goal function, where the least-squares algorithm was used, applying the *lsqcurvefit* function contained in MATLAB. Figure 12 shows the comparison between the simulated copper concentration profile with ANN and exponential models and the corresponding experimental data. In experiments 1, 2, and 3 copper plate cathode was used. The rest of the experiments were carried out with a Pt-Ti-PANI cathode.

The best fit for experiments 2 and 4 was obtained with both ANN and exponential models. Whereas, experiments 1, 3, 5, 6, 7, 8, 9, 10, and 11 turned out to be highly compatible only with the ANN model. The high performance of the ANN with respect to the exponential model could be related to the number of experimental variables involved in the model. The ANN model considered five variables ( $C_0$ ,  $E$ ,  $I$ ,  $t$ , and  $C$ ), and the exponential model applied only two ( $C_0$  and  $t$ ). However, it is very important to mention that the exponential model requires the experimental data of the electrochemical system. Therefore, it is only a tool that allows to calculate the optimal value of  $k_m A_s$ .

Table 7  
Results of statistical analysis and slope-intercept test.

Model	Architecture	$R^2$	MSE	Slope-intercept test			
				$a_{\min}$	$a_{\max}$	$b_{\max}$	$b_{\min}$
C	5:3:1	0.965	$1.083 \times 10^{-10}$	$-2.783 \times 10^{-6}$	$3.305 \times 10^{-5}$	1.150	0.961

Table 8  
Values of weights ( $W_o$ ,  $W_i$ ) and biases ( $b_1$ ,  $b_2$ ) for model C (5:3:1).

Neuron (S)	Weights					Biases		
	Hidden layer ( $S = 3, K = 5$ ), $W_i = (S, K)$					Output layer ( $l = 1$ )	$b_1$ (S)	$b_2$ ( $l = 1$ )
	$C_0$ ( $K = 1$ )	$E$ ( $K = 2$ )	$I$ ( $K = 3$ )	$t$ ( $K = 4$ )	$C$ ( $K = 5$ )	$W_o$ (S)		
1	$-3.811 \times 10^1$	$5.919 \times 10^{-1}$	-5.639	$-6.501 \times 10^{-5}$	$-9.916 \times 10^2$	$-2.353 \times 10^{-4}$	1.312	$-3.108 \times 10^{-4}$
2	$-6.810 \times 10^2$	-2.484	$-2.808 \times 10^1$	$1.497 \times 10^{-4}$	$-1.932 \times 10^2$	$7.512 \times 10^{-5}$	1.143	
3	$-1.372 \times 10^2$	2.465	$-2.850 \times 10^1$	$-1.770 \times 10^{-4}$	$-5.194 \times 10^2$	$9.735 \times 10^{-5}$	4.158	

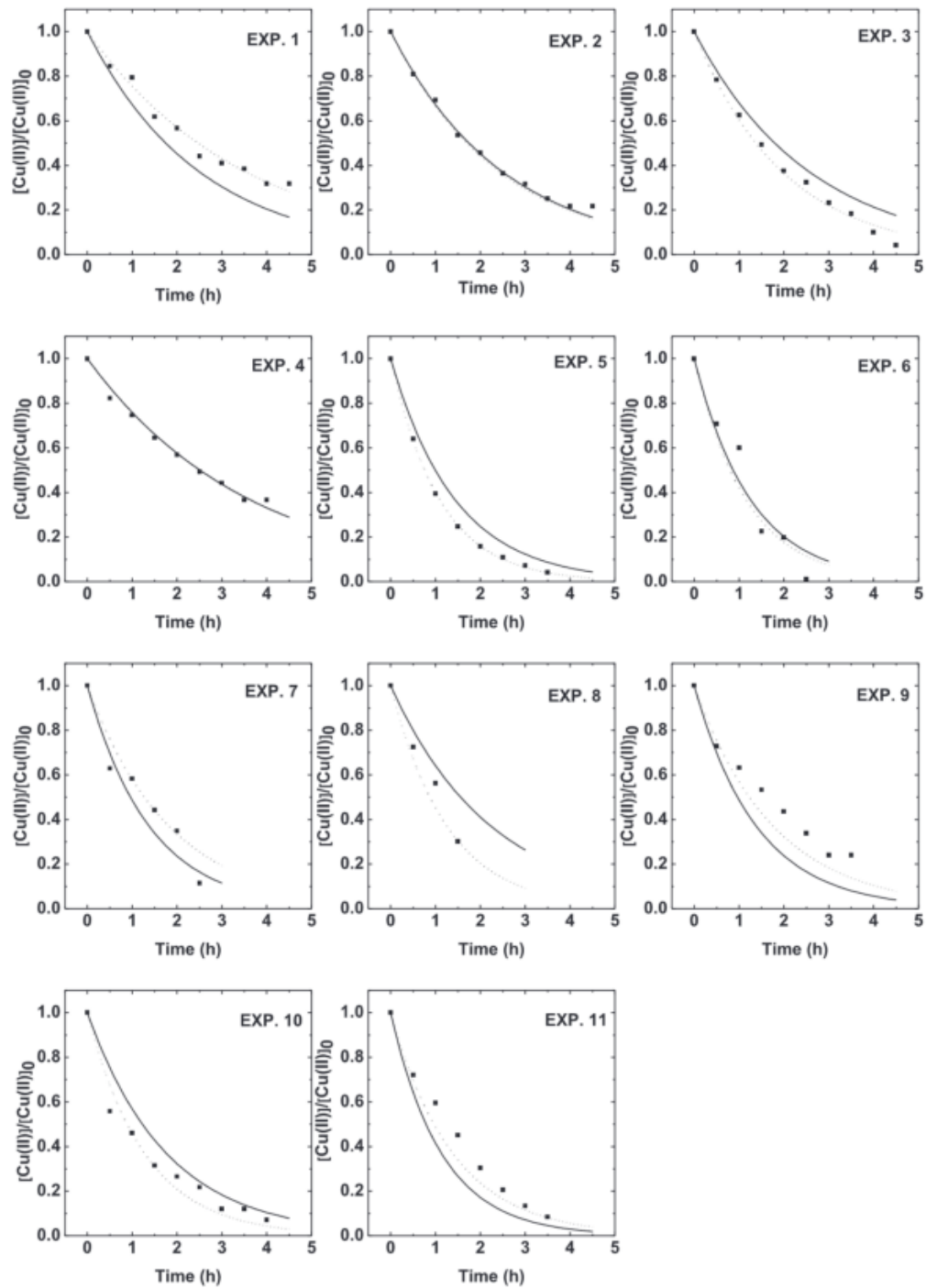


Fig. 12. Comparative results of the copper concentration profile using experimental and simulated  $k_m A_s$  (■ Linearized, — ANN □ Exponential).

from experimental data ( $C(t)$ ). Consequently, the advantage of the ANN model over the exponential model is the versatility to predict the electrochemical behavior without experiments.

#### 4. Conclusions

The rate of addition of aniline to the sulfuric acid solution used for the electropolymerization step directly influences the morphology of the PANi film. The modified Ti-Pt-PANi electrode is more effective in removing copper from dilute aqueous solutions than the two-dimensional copper plate electrode. The analytical technique implemented to determine Cu(II) by linear stripping voltammetry was consistent with absorbance results. The maximum effectiveness of Cu(II) removal using Ti-Pt-PANi in the electrochemical cell was applying  $-1.1$  V with an initial copper concentration of  $3.149 \times 10^{-3}$  mol L $^{-1}$  in  $0.05$  mol L $^{-1}$  of Na $_2$ SO $_4$  at pH 3 equivalent to 98.8%. The copper removal efficiency using a modified Ti-Pt-PANi electrode is lower in the presence of more dilute solutions attributed to secondary cathodic reactions.

The optimal architecture for the  $k_m A_s$  model was obtained with 5:3:1 neurons. The statistical results and the requirements of the intercept-slope test show that the proposed ANN model to predict  $k_m A_s$  in the electrochemical deposition of copper can be used successfully. Additionally, the sensitivity analysis revealed that the variable with the greatest preponderance on the model was the applied potential with 49%. The high performance of the ANN model with respect to the exponential model could be related to the number of experimental variables involved in the model. The proposed ANN model offers the advantage of being simple to implement, cost-effective, accurate and reliable for copper removal studies.

#### Declaration of Competing Interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

#### CRediT authorship contribution statement

**D.E. Millán-Ocampo:** Methodology, Investigation, Software, J. Porcayo-Calderón: Investigation, Formal analysis, A. Álvarez-Gallego: Data curation, Validation, J.E. Solís-Pérez: Software, Validation, J. A. Hernández-Pérez: Conceptualization, Supervision, Writing – review & editing, S. Silva-Martínez: Conceptualization, Supervision, Writing – review & editing.

#### Acknowledgments

D.E.M.-O., is grateful to the National Council for Science and Technology (CONACYT) of Mexico for the given support.

#### References

- Briffa J, Sinagra E, Blundell R. Heavy metal pollution in the environment and their toxicological effects on humans. *Heliyon* 2020;6:1–26. doi: 10.1016/j.heliyon.2020.e04691.
- Kong Y, Wei J, Wang Z, Sun T, Yao C, Chen Z. Heavy metals removal from solution by polyaniline/palygorskite composite. *J Appl Polym Sci* 2011;122:2054–9. doi: 10.1002/app.34195.
- Pereira LS, Ribas JLC, Vicari T, Silva SB, Stival J, Baldan AP, et al. Effects of ecologically relevant concentrations of cadmium in a freshwater fish. *Ecotoxicol Environ Saf* 2016;130:29–36. doi: 10.1016/j.ecoenv.2016.03.046.
- Al-Saydeh SA, El-Naas MH, Zaidi SJ. Copper removal from industrial wastewater: a comprehensive review. *J Ind Eng Chem* 2017;56:35–44. doi: 10.1016/j.jiec.2017.07.026.
- Fu F, Wang Q. Removal of heavy metal ions from wastewaters: a review. *J Environ Manag* 2011;92:407–18. doi: 10.1016/j.jenvman.2010.11.011.
- Ahmad Rafiqi F, Majid K. Removal of copper from aqueous solution using polyaniline and polyaniline/ferricyanide composite. *J Environ Chem Eng* 2015;3:2492–501. doi: 10.1016/j.jece.2015.09.013.
- Le TH, Kim Y, Yoon H. Electrical and electrochemical properties of conducting polymers. *Polymers (Basel)* 2017;9:1–32. doi: 10.3390/polym9040150.
- Eskandari E, Kosari M, Davood Abadi Farahani MH, Khiavi ND, Saediikhani M, Katal R, et al. A review on polyaniline-based materials applications in heavy metals removal and catalytic processes. *Sep Purif Technol* 2020;231:1–27. doi: 10.1016/j.seppur.2019.115901.
- Oh M, Park SJ, Jung Y, Kim S. Electrochemical properties of polyaniline composite electrodes prepared by in-situ polymerization in titanium dioxide dispersed aqueous solution. *Synth Met* 2012;162:695–701. doi: 10.1016/j.synthmet.2012.02.021.
- Watanabe A, Mori K, Iwasaki Y, Nakamura Y, Niizuma S. Electrochromism of polyaniline film prepared by electrochemical polymerization. *Macromolecules* 1987;20:1793–6. doi: 10.1021/ma00174a015.
- Porras A, Gutierrez S, Vilches F, Alatorre Ordaz A, Herrasti P. Cr(VI) reduction using polyaniline coating on RVC electrodes. *ECS Trans* 2007;3:37–45. doi: 10.1149/1.2806949.
- Agatonovic-Kustrin S, Beresford R. Basic concepts of artificial neural network (ANN) modeling and its application in pharmaceutical research. *J Pharm Biomed Anal* 2000;22:717–27. doi: 10.1016/S0731-7085(99)00272-1.
- Turan NG, Mesci B, Ozgonenel O. Artificial neural network (ANN) approach for modeling Zn(II) adsorption from leachate using a new biosorbent. *Chem Eng J* 2011;173:98–105. doi: 10.1016/j.cej.2011.07.042.
- Fan M, Hu J, Cao R, Ruan W, Wei X. A review on experimental design for pollutants removal in water treatment with the aid of artificial intelligence. *Chemosphere* 2018;200:330–43. doi: 10.1016/j.chemosphere.2018.02.111.
- Thawornwong S, Enke D. The adaptive selection of financial and economic variables for use with artificial neural networks. *Neurocomputing* 2004;56:205–32. doi: 10.1016/j.neucom.2003.05.001.
- Hamzaoui YEL, Rodríguez JA, Hernández JA, Salazar V. Optimization of operating conditions for steam turbine using an artificial neural network inverse. *Appl Therm Eng* 2015;75:648–57. doi: 10.1016/j.applthermaleng.2014.09.065.
- Xia X, Nie JF, Davies CHJ, Tang WN, Xu SW, Birbilis N. An artificial neural network for predicting corrosion rate and hardness of magnesium alloys. *Mater Des* 2015;90:1034–43. doi: 10.1016/j.matdes.2015.11.040.
- Razvarz S, Jafari R. ICA and ANN modeling for photocatalytic removal of pollution in wastewater. *Math Comput Appl* 2017;22:1–10. doi: 10.3390/mca22030038.
- Kalaivani S, Ananthalakshmi S. ANN modeling and GA optimization of zinc removal from wash water by electro-coagulation process. *Int J Futur Revolut Comput Sci Commun Eng* 2018;4:393–9.
- Kiraz A, Canpolat O, Erkan EF, Özer C. Artificial neural networks modeling for the prediction of Pb(II) adsorption. *Int J Environ Sci Technol* 2018;16:5079–86. doi: 10.1007/s13762-018-1798-4.
- Kardam A, Raj KR, Arora JK, Srivastava S. Artificial neural network modeling for biosorption of Pb (II) ions on nanocellulose fibers. *Bionanoscience* 2012;2:153–60. doi: 10.1007/s12668-012-0045-6.
- Cao R, Fan M, Hu J, Ruan W, Wu X, Wei X. Artificial intelligence based optimization for the Se(IV) removal from aqueous solution by reduced graphene oxide-supported nanoscale zero-valent iron composites. *Materials (Basel)* 2018;11:1–19. doi: 10.3390/ma11030428.
- Aber S, Amani-Ghadim AR, Mirzajani V. Removal of Cr(VI) from polluted solutions by electrocoagulation: modeling of experimental results using artificial neural network. *J Hazard Mater* 2009;171:484–90. doi: 10.1016/j.jhazmat.2009.06.025.
- Ruotolo LAM, Gubulin JC. A mathematical model to predict the electrode potential profile inside a polyaniline-modified reticulate vitreous carbon electrode operating in the potentiostatic reduction of Cr(VI). *Chem Eng J* 2011;171:1170–7. doi: 10.1016/j.cej.2011.05.017.
- Mandal S, Mahapatra SS, Patel RK. Enhanced removal of Cr(VI) by cerium oxide polyaniline composite: optimization and modeling approach using response surface methodology and artificial neural networks. *J Environ Chem Eng* 2015;3:870–85. doi: 10.1016/j.jece.2015.03.028.
- Zhao M, Du L, Qi L, Li Y, Li X. Numerical simulations and electrochemical experiments of the mass transfer of microvias electroforming under ultrasonic agitation. *Ultrason Sonochem* 2018;48:424–31. doi: 10.1016/j.ultsonch.2018.07.002.
- Fawzy M, Nasr M, Nagy H, Helmi S. Artificial intelligence and regression analysis for Cd(II) ion biosorption from aqueous solution by Gossypium barbadense waste. *Environ Sci Pollut Res* 2018;25:5875–88. doi: 10.1007/s11356-017-0922-1.
- Mandal S, Sivaprasad PV, Venugopal S, Murthy KPN. Artificial neural network modeling to evaluate and predict the deformation behavior of stainless steel type AISI 304L during hot torsion. *Appl Soft Comput* 2009;9:237–44. doi: 10.1016/j.asoc.2008.03.016.
- Rodríguez-Romero JA, Mendoza-Castillo DI, Reynel-Ávila HE, De Haro-Del Río DA, González-Rodríguez LM, Bonilla-Petriciolet A, et al. Preparation of a new adsorbent for the removal of arsenic and its simulation with artificial neural network-based adsorption models. *J Environ Chem Eng* 2020;8:1–11. doi: 10.1016/j.jece.2020.103928.
- Vazquez-Arenas J, Ortiz-Rodríguez E, Ricardez-Sandoval LA. A computational laboratory on the role of mass transport contributions in electrochemical systems: copper deposition. *Educ Chem Eng* 2009;4:43–9. doi: 10.1016/j.cec.2009.08.001.
- Ensaifi AA, Khayamian T, Benvidi A, Mirmomtaz E. Simultaneous determination of copper, lead and cadmium by cathodic adsorptive stripping voltammetry using artificial neural network. *Anal Chim Acta* 2006;561:225–32. doi: 10.1016/j.aca.2006.01.015.

- [32] Kudr J, Nguyen HV, Gumulec J, Nejdil L, Blazkova I, Ruttikay-Nedecky B, et al. Simultaneous automatic electrochemical detection of zinc, cadmium, copper and lead ions in environmental samples using a thin-film mercury electrode and an artificial neural network. *Sensors* 2014;15:592–610. doi: 10.3390/s150100592.
- [33] Van Nguyen N, Chun Lee J, Jha MK, Yoo K, Jeong J. Copper recovery from low concentration waste solution using dowex G-26 resin. *Hydrometallurgy* 2009;97:237–42. doi: 10.1016/j.hydromet.2009.03.003.
- [34] Silva-Martinez S, Roy S. Copper recovery from tin stripping solution: galvanostatic deposition in a batch-recycle system. *Sep Purif Technol* 2013;118:6–12. doi: 10.1016/j.seppur.2013.06.030.
- [35] Walsh Frank. *A first course in electrochemical engineering*. *Electrochem. Consult.* 1993:381–4.
- [36] Mondal SK, Prasad KR, Munichandraiah N. Analysis of electrochemical impedance of polyaniline films prepared by galvanostatic, potentiostatic and potentiodynamic methods. *Synth Met* 2005;148:275–86. doi: 10.1016/j.synthmet.2004.10.010.
- [37] Muñoz E, Colina Á, Heras A, Ruiz V, Palmero S, López-Palacios J. Electropolymerization and characterization of polyaniline films using a spectroelectrochemical flow cell. *Anal Chim Acta* 2006;573–574:20–5. doi: 10.1016/j.aca.2006.01.029.
- [38] Mattoso LHC, Faria RM, Bulhoes LOS, Macdiarmid AG. Influence of electropolymerization conditions on the molecular weight of polyaniline. *Polymer (Guildf)* 1994;35:5104–8. doi: 10.1016/0032-3861(94)90672-6.
- [39] Llovera-Hernández ML, Álvarez-Gallegos A, Hernández JA, Silva-Martínez S. Cadmium removal from dilute aqueous solutions under galvanostatic mode in a flow-through cell. *Desalin Water Treat* 2015;57:1–9. doi: 10.1080/19443994.2015.1126411.
- [40] Ricci L. Adjusted R-squared type measure for exponential dispersion models. *Stat Probab Lett* 2010;80:1365–8. doi: 10.1016/j.spl.2010.04.019.
- [41] Verma SP, Cruz-Huicochea R. Alternative approach for precise and accurate student's t critical values and application in geosciences. *J Iber Geol* 2013;39:31–56. doi: 10.5209/rev\_jIGE.2013.v39.n1.41747.
- [42] Khataee AR, Kasiri MB. Artificial neural networks modeling of contaminated water treatment processes by homogeneous and heterogeneous nanocatalysis. *J Mol Catal A Chem* 2010;331:86–100. doi: 10.1016/j.molcata.2010.07.016.
- [43] Goh ATC. Seismic liquefaction potential assessed by neural networks. *J Geotech Eng* 1994;120:1467–80.
- [44] Zhao Y, Zhao H, Liu C, Cai Z, Wang J, Fu X. Cathodic deposition of copper on polyaniline-coated textiles from a citrate bath: effects of electroplating conditions. *J Mater Sci Mater Electron* 2015;26:3621–8. doi: 10.1007/s10854-015-2878-6.
- [45] Tsakova V, Borissov D, Ivanov S. Role of polymer synthesis conditions for the copper electrodeposition in polyaniline. *Electrochem Commun* 2001;3:312–6. doi: 10.1016/S1388-2481(01)00160-6.
- [46] Ghorbani M, Eisazadeh H. Removal of COD, color, anions and heavy metals from cotton textile wastewater by using polyaniline and polypyrrole nanocomposites coated on rice husk ash. *Compos Part B Eng* 2013;45:1–7. doi: 10.1016/j.compositesb.2012.09.035.
- [47] Zaki MM, Nirdosh I, Sedahmed GH. Mass transfer characteristics of reciprocating screen stack electrochemical reactor in relation to heavy metal removal from dilute solutions. *Chem Eng J* 2007;126:67–77. doi: 10.1016/j.cej.2006.08.030.
- [48] Alebrahim MF, Khattab IA, Sharif AO. Electrodeposition of copper from a copper sulfate solution using a packed-bed continuous-recirculation flow reactor at high applied electric current. *Egypt J Pet* 2015;24:325–31. doi: 10.1016/j.ejpc.2015.07.009.
- [49] Peng C, Liu Y, Bi J, Xu H, Ahmed AS. Recovery of copper and water from copper-electroplating wastewater by the combination process of electrolysis and electro-dialysis. *J Hazard Mater* 2011;189:814–20. doi: 10.1016/j.jhazmat.2011.03.034.
- [50] Despaigne F, Massart L. Neural networks in multivariate calibration. *Analyst* 1998;123:157R–78R. doi: 10.1039/A805562L.



# ANEXO 3

International Journal of Environmental Science and Technology  
https://doi.org/10.1007/s13762-021-03636-w

ORIGINAL PAPER



## Modeling of electrochemical removal of cadmium under galvanostatic mode using an artificial neural network

D. E. Millán-Ocampo<sup>1</sup> · A. Parrales-Bahena<sup>2</sup> · Ma. de Lourdes Llovera-Hernández<sup>1</sup> · S. Silva-Martínez<sup>3</sup> · J. Porcayo-Calderón<sup>3</sup> · J. A. Hernández<sup>3</sup>

Received: 3 April 2020 / Revised: 8 August 2021 / Accepted: 8 September 2021  
© Islamic Azad University (IAU) 2021

### Abstract

In this research, the final concentration of cadmium in an electrochemical removal process is estimated by an artificial neural network (ANN) model. The ANN model based on experimental data obtained by a removal process of cadmium from dilute aqueous solutions under galvanostatic mode in a flow-through cell. The pH, current density, and electrolysis time were considered as input variables. An analysis of the hyperbolic tangential-sigmoidal (TANSIG) and logarithmic-sigmoidal (LOGSIG) transfer function was developed to obtain the best accuracy model. To validate the accuracy and the adaptability of the model proposed, statistical and linearity tests (slope-intercept) were performed. The best model with architecture 3:3:1 was validated with a  $R^2$  value of 0.9850 and a  $MSE$  value of 0.00166, besides approved linearity tests with 99% confidence.

**Keywords** Cadmium · Electrochemical removal · Artificial neural network

### Abbreviations

ANN	Artificial neural network
$b_1$	Bias in the hidden layer
$b_2$	Bias in the output layer
$I$	Current density
$Rf_j$	Relative importance of the input variable
MSE	Mean Square Error
pH	Power of hydrogen
$R^2$	Coefficient of determination
S	Standard deviation combined

$t$	Electrolysis time
$W_i$	Weights in the input layer
$W_o$	Weights in the output layer
$x$	Value

### Introduction

Among the most polluting heavy metals present in wastewater from industries is cadmium. The discharge of sewage with considerable concentrations of cadmium into bodies of water causes adverse effects on the environment, animals, and human health, which is considered a critical problem. Concerning human health, the intake of water and food contaminated with cadmium has led to harmful effects at renal and pulmonary levels, in the male reproductive system, bone damage, nervous system damage, cancer, and even death (Elsherief 2003; Bazrafshan et al. 2006; Järup and Åkesson 2009; Fu and Wang 2011; Zwolak 2020). Therefore, removing cadmium from wastewater, besides other heavy metals, is deemed imperative. Cadmium removal can be achieved through chemical precipitation, ion exchange, adsorption, membrane separation, electrochemical removal, among others. In particular, electrochemical techniques have several advantages over others, such as their high selectivity, low operating costs, and do not generate toxic sludge (Barakat 2011). However, the presence of a dilute concentration of

Editorial responsibility: Samareh Mirkia.

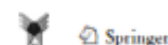
✉ J. A. Hernández  
alfredo@uaem.mx

<sup>1</sup> Posgrado en Ingeniería y Ciencias Aplicadas, Centro de Investigación en Ingeniería y Ciencias Aplicadas (CIICAp), Universidad Autónoma del Estado de Morelos (UAEM), Av. Universidad 1001. Col. Chamilpa, C.P. 62209 Cuernavaca, Morelos, México

<sup>2</sup> CONACyT-Centro de Investigación en Ingeniería y Ciencias Aplicadas (CIICAp), Universidad Autónoma del Estado de Morelos (UAEM), Av. Universidad 1001. Col. Chamilpa, C.P. 62209 Cuernavaca, Morelos, México

<sup>3</sup> Centro de Investigación en Ingeniería y Ciencias Aplicadas (CIICAp), Universidad Autónoma del Estado de Morelos (UAEM), Av. Universidad 1001. Col. Chamilpa, C.P. 62209 Cuernavaca, Morelos, México

Published online: 20 September 2021



heavy metal ions causes the removal rates to decrease, and therefore also the efficiency. Consequently, the selection and design process for electrochemical reactors, as well as the search for optimal operating parameters, is complicated (Baghban et al. 2014).

Numerous studies have focused on determining the optimal operating parameters to increase the removal efficiency of some heavy metals. Since experiments are limited by the processing time and operating costs, studies have leaned toward using empirical models to explain the phenomenon with high accuracy and to be able to replace some experiments. One of the most common tools in empirical modeling has been artificial neural networks (ANNs) as it is a tool capable of learning the relationships between variables present in nonlinear phenomena (Fan et al. 2018). An artificial neural network (ANN) is a simplified model for the treatment of information, whose principle, the human brain, inspires the processing mechanism. ANNs have been successfully applied in many studies related to the elimination of heavy metals from aqueous media. For instance, (Aber et al. 2009) established a model to calculate the concentration of residual Cr(VI) from synthetic and real wastewater using the electrocoagulation (EC) process. The ANN model considered as input data: time, current density, Cr(VI) concentration, and sodium chloride concentration. The coefficient of determination  $R^2$  value of 0.976 showed the effectiveness of the model to predict the residual Cr(VI) in the solution. The application of ANN was also used by (Turan et al. 2011) to predict the percentage adsorption efficiency for the removal Zn(II) ions from leachate. In the study, the authors considered hazelnut shell as adsorbent material due to its cheap, readily available, and effective. The input variables considered were: adsorbent dosage, pH, time, and temperature. Using a backpropagation algorithm, the coefficient of determination  $R^2$  obtained was 0.99. (Manoharan and Krishnamoorthy 2012) employed ANN to predict the percentage of Cd(II) removal from wastewater using activated carbons (coconut oil cake, neem oil cake, and commercial carbon). The time, pH, distinctive character of the activated carbons, the weight of activated carbons, and cadmium ion concentration were applied as input variables. The experimental data were best fitted with the ANN model, obtaining an  $R^2$  about 0.98.

The efficiency of nanocellulose fibers derived from rice straw for the reduction of lead ions from an aqueous solution has also been modeled using ANN (Kardam

et al. 2012). The study included time, metal concentration, biomass dosage, volume, and pH as input data. The  $R^2$  value of 0.995 indicated that the model successfully predicted the sorption efficiency. Other reported models that used the ANN technique were developed by (Mendoza-Castillo et al. 2015). Their models were formulated to determine the removal efficiency of  $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ , and  $Zn^{2+}$  ions from aqueous solutions. The sorption process considered lignocellulosic biomasses as sorbent mediums (i.e., raw plum kernels, nutshell, and jacaranda fruit). The  $R^2$  values obtained ranged from 0.973 to 0.995, proving a good estimation. Recently, (Kiraz et al. 2018) developed a model based on ANNs to predict the efficiency of the Pb(II) adsorption on a polymer modified with pyromellitic dianhydride. The ANN model included: time, pH, Pb(II) concentration, amount of adsorbent, and temperature as input variables. The authors mentioned that the best model acquired a  $R^2$  value of 0.9858 using the available data. Another case of adsorption capacity was modeled with ANN by (Deihimi et al. 2018). In the study, activated red mud was used for removal ferrocyanide and ferricyanide. The results indicated that the suggested ANN models estimate the objective variables (removal percentage and adsorption capacity) accurately with a  $R^2$  value higher to 0.8560. In a study developed by (Cao et al. 2018), ANN models associated with PSO and GA to estimate the removal of Se(IV) from aqueous solutions by reduced graphene oxide-supported nanoscale zero-valent iron (nZVI/rGO) composites were created. The purpose was to evaluate the effects of different operating conditions (pH, temperature, time, and concentration) on the removal of Se(IV). According to the results, the ANN-GA model offered a better prediction than the other models, obtaining a value of  $R^2 = 0.9949$ . Finally, (Fawzy et al. 2018) developed an ANN model to determine the removal efficiency of Cd(II) ions from aqueous solutions using *Gossypium barbadense* waste as biosorbent material. The model comprised five input attributes, which were pH, Cd(II) concentration, biosorbent dosage, particle size, and time. The authors determine that the model was appropriate for the prediction of Cd(II) ion removal efficiency ( $R^2 = 0.923$ ).

Consequently, this research aims to obtain an ANN-based model to estimate the final cadmium concentration in an electrochemical removal process. The best model was made considering an evaluation of two ANN models with different transfer functions in the training process. The contributions of this research are: a) an ANN-based



model developed to predict the final cadmium concentration in an electrochemical removal process; b) determine the accuracy of the ANN model from a statistical analysis that had the best performance; and c) an analysis of variables (pH, applied current density and time) to define the critical parameters that affect removal efficiency when diluting cadmium concentrations exist.

## Materials and methods

In general, to design an ANN model, a systematic procedure is followed that considers five important steps (Velpula et al. 2019): a) obtain of experimental dataset, b) dataset pre-processing, c) building the network architecture, d) training and testing the ANN architecture, and e) validate the performance of the ANN model. The development of the steps in this study is described as follows.

### Description of experimental database

As a first step, it was necessary to collect the experimental database consisted of 50 sets were randomly split between training, validation and test sets (80% used to training, 10% test, and 10% validation of all database) referred to the removal process of cadmium from dilute aqueous solutions under galvanostatic mode in a flow-through cell shown in Fig. 1.

The experimental database was reported by Llovera-Hernández et al. (2015), where the authors mentioned that the velocity of electrolyte ( $0.5 \text{ mol L}^{-1}$

**Table 1** Intervals of the operational parameters used to cadmium removal

	Variable	Interval	Units
Input	pH	2–7	---
	Current density	3.5–11.3	$\text{A m}^{-2}$
	Electrolysis time	0–2	h
Output	$\text{Cd}^{2+}$ concentration	35–225	$\text{mg L}^{-1}$

$\text{Na}_2\text{SO}_4$  + cadmium) in a flow cell was constant and equivalent to 4.6 LPM, includes different intervals of initial cadmium concentration, pH, electrolysis time, and current density. The experimental tests were carried out with removal efficiency of about 81 to 99%. In that investigation, the authors mentioned that pH, current density, and electrolysis time are critical parameters that influence the removal process.

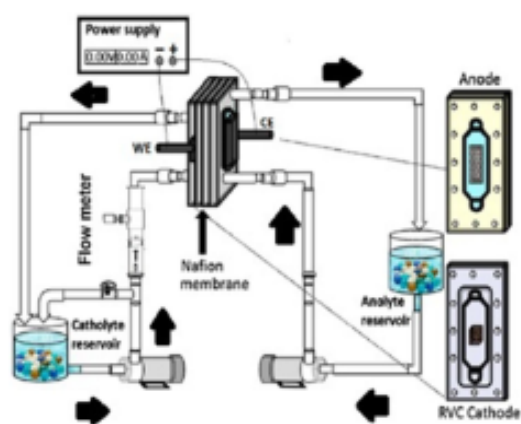
Table 1 shows the operational parameters ranges used to cadmium removal. It is essential to mention that all the specifications and conditions of the removal process were reported previously by Llovera-Hernández et al. (2015).

### Artificial neural network model obtain

In general terms, ANNs are an Artificial Intelligence (AI) method capable of correlate variables of nonlinear systems (Viana et al. 2018) through the connection of processing units (called neurons) operating in parallel. These neurons created transmit information that traduce in output variable of the network. The neurons in parallel are established in different layers. The input layer represents the input variable data to the network model, i.e., the representative variables of the process, whereas the output layer represents the response concerning the input information. One or more hidden layers are intercalated between the input layer and the output layer, depending on the system to evaluate and establishing connections that provide information about the relationship between the input variables and the output response.

The connections between neurons are known as synaptic weights, and are determined by the learning algorithm. To each hidden neuron required the network input term that consists of a multiplying the weight with its respective input, which is added for each neuron through the bias value, more details about this procedure are shown in (Han et al. 2012).

Before building the artificial neural network architecture, it is essential to pre-processing the input data to standardize the values and decrease the training time. The use of



**Fig. 1** The electrochemical flow-through cell was used by (Llovera-Hernández et al., 2015)



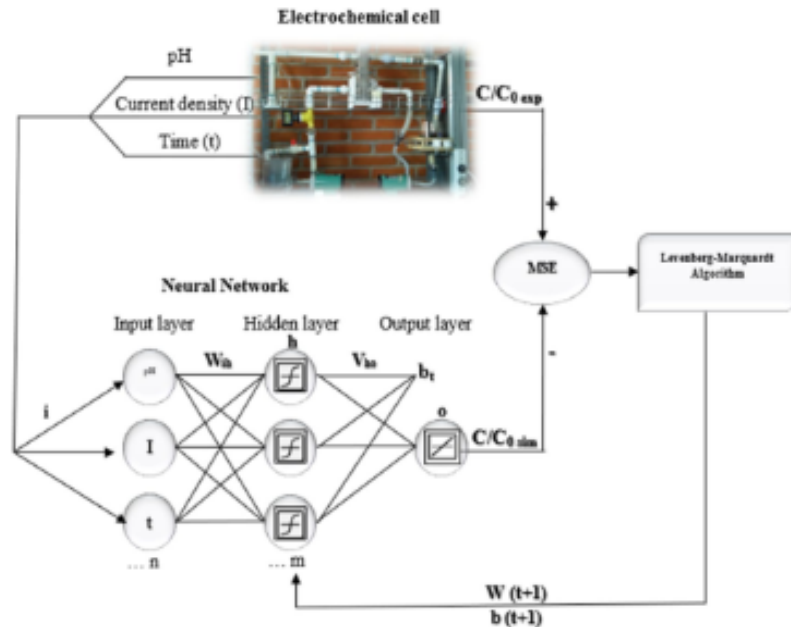
standardization (or normalization) provides an adjust based on comparing its proportions instead of their magnitudes. This process must be related to the transfer function selected for the training process. For the hidden layer, most outstanding are the tangential-sigmoidal function (TANSIG) and the logarithmic-sigmoidal (LOGSIG). Usually, a linear transfer function (PURELIN) is used for the output layer. The ANN model is generally represented according to the transfer function selected.

In this case, Levenberg–Marquardt algorithm was applied as optimization method. During the training and testing of the network, the configuration and selection of the number of hidden neurons are realized as a function of the mean square error (*MSE*), and the correlation coefficient ( $R^2$ ). These statistical parameters are fundamental to establish the architecture of the network with which to reach an accurate prediction. The best model is represented by  $R^2$  Eq. (1) closer to 1 and *MSE* Eq. (2) nearly zero.

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{j=1}^k (x_{e(j)} - x_{o(j)})^2}{\sum_{j=1}^k (x_{e(j)} - \bar{x}_e)^2} \tag{1}$$

$$MSE = \frac{1}{K} \sum_{j=1}^k (x_{e(j)} - x_{o(j)})^2 \tag{2}$$

**Fig. 2** Numerical methodology for the ANN model to simulate the final concentration of  $Cd^{2+}$



To confirm the simulated data with the ANN model, linearity tests are recommended to achieve. This analysis aims to determine the relationship between two variables (one dependent and another independent) and calculate the coefficients of the slope and the intercept, representing the line's equation. The reference values are one and zero for the slope and the intercept respectively, this methodology called slope-intercept linearity test was described by (Verma and Cruz-Huicochea 2013).

After obtaining the ANN model, it is possible to determine the influence that input variables have concerning the output variable through the neural weight matrix. To evaluate the relative importance of each variable present in the model, Garson (Khataee and Kasiri 2010) proposed an equation that considers each value of the connection weights. This process is called sensitivity analysis and is determined according to the Eq. (A.1).

### Results and discussion

As mentioned earlier, for the formulation of the model is necessary to consider the normalization of input variables. In the literature, various equations of normalizations have been applied for some transfer functions. In this case, Eq. (3) is one of the most used (Millán-Ocampo et al. 2018) and adequate for the use of TANSIG and LOGSIG transfer

functions. Therefore, all data (training, validation, and test sets) were normalized in the range of 0.1 to 0.9, calculated as follows:

$$y = 0.8 \left( \frac{x_j - x_{\min}}{x_{\max} - x_{\min}} \right) + 0.1 \quad (3)$$

Based on the experimental analysis reported by (Llovera-Hernández et al. 2015) three variables considered significant for the cadmium removal process were selected for the input layer. The input variables for the model were: pH, current density, and electrolysis time. At the same time, the output variable was represented by the concentration of cadmium ( $\text{mg L}^{-1}$ ).

To achieve the optimal architecture, it was necessary to select the training algorithm and the number of neurons for the hidden layer. Figure 2 depicts a representation of the ANN model training process to simulate the final concentration of  $\text{Cd}^{2+}$ . As an optimization method, the training Levenberg–Marquardt algorithm was used in Matlab® software version 2015b (MathWorks, Inc., Natick, MA, USA), and was selected for the ANN model development.

The best ANN architecture was selected according to the statistical parameters mentioned above. Figure 3 shows the comparison of two proposed models using TANSIG and

LOGSIG transfer functions. It is observed that the MSE shows a minimum value for 4 hidden neurons using the LOGSIG transfer function, while the TANSIG function shows a minimum value at 3. It is essential to mention that continuing to increase the number of hidden neurons generate overfitting, besides coefficients (weights and bias) in the final equation. Therefore, in this case, the best performance was shown using the TANSIG function with architecture 3:3:1. The  $R^2$  value of the model was 0.9850, and the MSE value was 0.00166.

In the statistical analysis, the slope-intercept test was also performed to verify that the simulated data are within the range defined by the limits of the target and not outside it. The values of the statistical test and the slope-intercept test are presented in Table 2. The results of the slope-intercept test indicate a satisfactory prediction level with 99% confidence according to t-Student. Consequently, these statistical results ( $R^2 > 0.985$ , intercept and slope test) guarantee the validity of proposed ANN model (3:3:1) to predicts the  $\text{Cd}^{2+}$  removal.

Once the model was validated, the final  $\text{Cd}^{2+}$  concentration equation was obtained. The absolute architecture of the model was of 3 neurons in the input layer, 3 neurons in the hidden layer, and 1 in the output layer. As it has a TANSIG transfer function in the hidden layer and

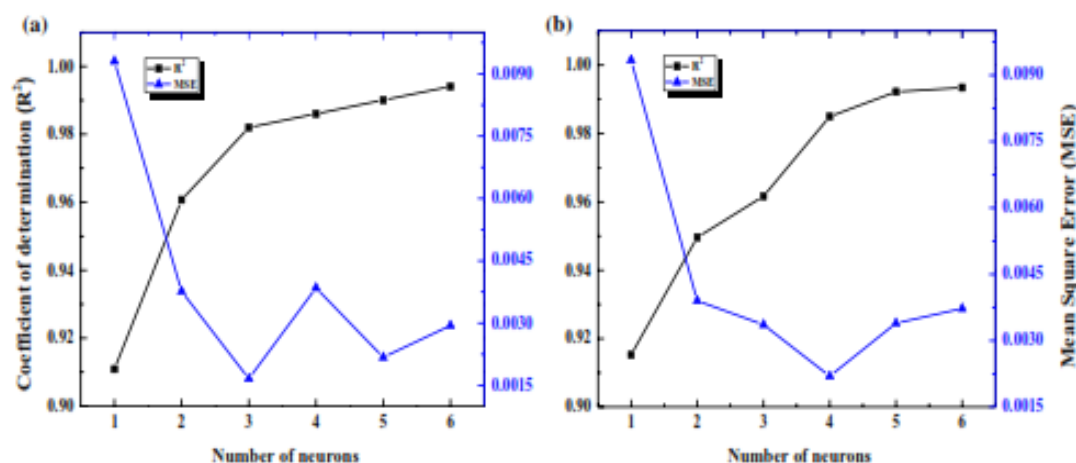


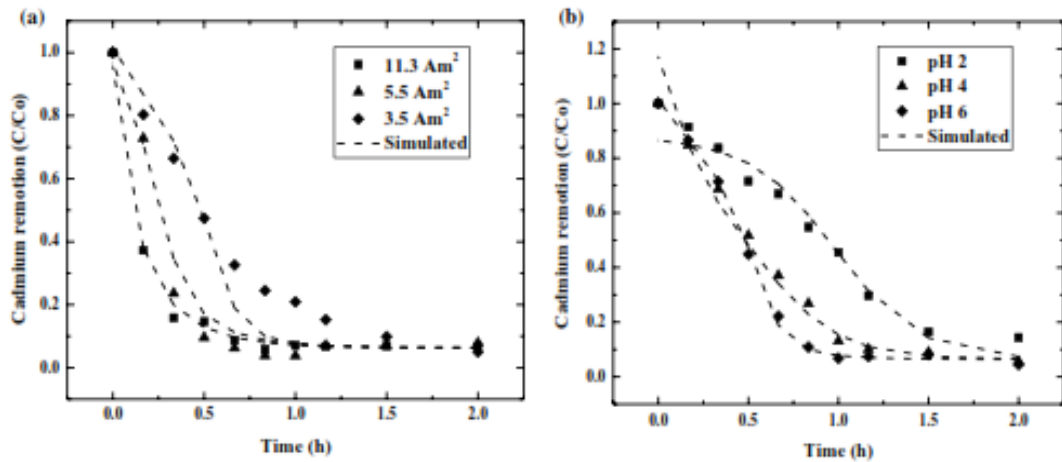
Fig. 3 Statistical parameters using a TANSIG and b LOGSIG as a transfer function in the hidden layer

Table 2 Results of statistical analysis and intercept slope test

Output variable	Architecture	$R^2$	MSE	Intercept Slope Test			
				$a_{\min}$	$a_{\max}$	$b_{\min}$	$b_{\max}$
C/Co	3:3:1	0.9850	0.00166	-0.0609	0.1409	1.0012	0.5929

**Table 3** Weights values ( $W_i$ ,  $W_j$ ) and bias ( $b_1$  and  $b_2$ ) for the ANN model (3:3:1)

Number of neurons ( $S$ )	Weights			Bias		
	Hidden Layer ( $S=3, K=3$ ), $W_i=(S, K)$			Output Layer ( $l=1$ )	$b_1(S)$	$b_2(l=1)$
	Time ( $K=1$ )	Current density ( $K=2$ )	pH ( $K=3$ )	$W_o(S)$		
1	6.022	1.031	2.679	-0.382	-3.383	3.804
2	-14.670	-7.812	8.031	0.238	-1.783	---
3	-9.077	-1.626	-0.783	3.117	-0.725	---



**Fig. 4** Cadmium concentration profile and effect of: **a** current density, and **b** pH as a function of time

PURELIN transfer function in the output layer, the final equation is expressed as follows:

$$C/C_o = \sum_{j=1}^S W_o(1,j) \times \left( \frac{2}{1 + \exp\left(-2 \times \left(\sum_{k=1}^K (W_i(j,k) \times x_{i, Norm}(k)) + b_1(j)\right)\right)} - 1 \right) + b_2 \tag{4}$$

where  $n_1$ ,  $n_2$ , and  $n_3$  correspond to artificial neural network input term:

where  $C/C_o$ =Cadmium concentration,  $S$  is the number of neurons in the hidden layer ( $S=3$ ),  $k$  is the number of neurons in the input layer ( $K=3$ ),  $W$  are weights and  $b$  the biases.

The weights and bias values ( $W_i$ ,  $W_o$ ,  $b_1$ , and  $b_2$ ) obtained are shown in Table 3. These values are replaced in Eq. (4) and, thus, get a model capable of predicting the final cadmium concentration as a function of time  $t$ , current density  $I$ , and  $pH$ .

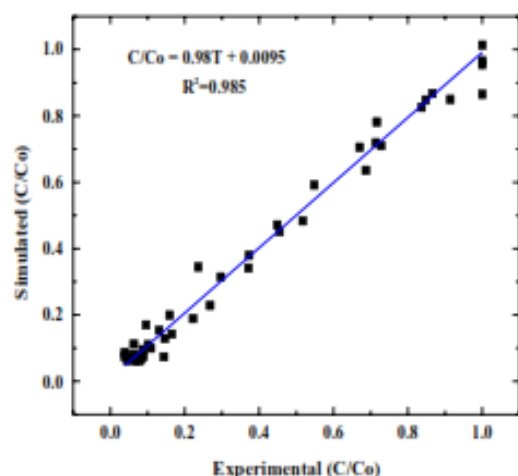
$$C/C_o = \frac{-0.764}{1 + e^{n_1}} + \frac{0.476}{1 + e^{n_2}} + \frac{6.234}{1 + e^{n_3}} - 0.169 \tag{5}$$

$$n_1 = -12.044t - 2.062I - 5.358pH + 6.766$$

$$n_2 = 29.34t + 15.624I - 16.062pH + 3.566$$

$$n_3 = 18.154t + 3.252I + 1.566pH + 1.45$$

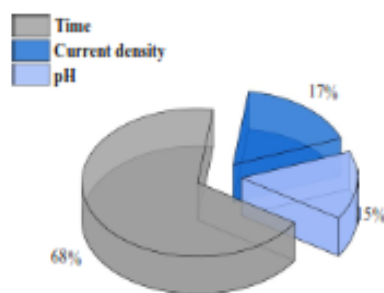
The comparison between the experimental and simulate the profile of cadmium concentration as a function of time is illustrated in Fig. 4 for each input variable. It is observed that the model demonstrates high accuracy despite the complicated nonlinear relationship between the input variables and their associated removal capabilities.



**Fig. 5** Regression performance of experimental and simulated values of final cadmium concentration

Figure 5 shows the satisfactory correlation between experimental and simulated values with  $R^2 = 0.985$ , which demonstrates that the ANN model is a promising alternative to simulate the cadmium concentration profile through the electrochemical process.

Table 4 presents the comparison results about ANN models applied to heavy metals removal as  $\text{Cr}^{6+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Se}^{4+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  and  $\text{Cd}^{2+}$ . The accuracy of the ANN model developed ( $R^2$ ) was similar to the results that have been reported by other authors for  $\text{Cd}^{2+}$  ion. However, the MSE value presents too much variability. This aspect can



**Fig. 6** Sensitive analysis of the ANN model to predict final cadmium concentration

be associated with multiples factors, such as transfer function, training algorithm, data normalization, sample number, input neurons, hidden neurons, and hidden layers used to develop each model. Considering the ANN model developed in these works, the number of data used varies from 29–396. In general, all models used a simple architecture, except Manoharan and Krishnamoorthy 2012. In this case, the author used two hidden layers to decrease the MSE. On the other hand, the ANN approach developed by Mendoza-Castillo et al. 2015 was used for modeling different heavy metals ( $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ , and  $\text{Zn}^{2+}$ ) becoming the model with the major quantity input neurons (equal to 10). The rest of the models was focused on only one ion metal and input neurons oscillate between 3 and 5. The hidden neurons and adjusted coefficients numbers provide some information about the complexity of the system. Based on these facts, the architectures are shown in decreasing order of complexity in Table 4. According to this, the ANN topology proposed has

**Table 4** Comparative results for ANN models applied to heavy metal removal

Reference	Metal removal	Number of samples	Architecture	Adjusted coefficients (weights and biases)	MSE	$R^2$
(Manoharan and Krishnamoorthy 2012)	$\text{Cd}^{2+}$	396	5:8:8:1	129	0.27	0.980
(Mendoza-Castillo et al. 2015)	$\text{Pb}^{2+}$ , $\text{Cd}^{2+}$ , $\text{Ni}^{2+}$ , and $\text{Zn}^{2+}$	261	10:10:1	121	0.01	0.995
(Kardam et al. 2012)	$\text{Pb}^{2+}$	180	5:10:1	71	$5.8472 \times 10^{-5}$	0.995
(Kiraz et al. 2018)	$\text{Pb}^{2+}$	96	5:10:1	71	0.0058	0.9858
(Aber et al. 2009)	$\text{Cr}^{6+}$	212	4:10:1	61	9	0.976
(Fawzy et al. 2018)	$\text{Cd}^{2+}$	—	5:8:1	57	0.455	0.923
(Turan et al. 2011)	$\text{Zn}^{2+}$	100	4:8:4	52	0.0064	0.990
(Cao et al. 2018)	$\text{Se}^{4+}$	29	4:5:1	31	0.0020	0.9949
This work	$\text{Cd}^{2+}$	50	3:3:1	16	0.00166	0.985



the simplest architecture (3:3:1), resulting in less compute time (see Eq. 5).

The results of the sensitivity analysis (Fig. 6) were obtained programming the Garson's Eq. (A.1) in Matlab® software version 2015b (MathWorks, Inc., Natick, MA, USA) for the best model. The variable with greater preponderance over the model was the electrolysis time, getting a relative index of 68%. The variables that follow in order of importance are current density and pH, which influence the removal capacity by 17% and 15%, respectively.

**Conclusion**

This study has developed an ANN model that successfully predicts the final concentration of Cd<sup>2+</sup> in an electrochemical removal process. Experimental data were obtained by the process of cadmium removal from dilute aqueous solutions in a galvanostatic mode in a flow-through cell. Three variables were considered significant for the removal process. The input variables for the model were: pH, current density, and electrolysis time. The output variable was represented by the concentration of cadmium.

To obtain a model with high precision, a training analysis using the TANSIG and LOGSIG transfer functions in the hidden layer was performed. The best model was obtained using TANSIG function with a structure of three neurons in the input layer, three neurons in the hidden layer, and one neuron in the output layer. The model was validated with statistical tests achieving a R<sup>2</sup> value of 0.9850 and MSE value of 0.00166. Also, the intercept slope test confirmed the higher predicting performance of the model with 99% confidence. The sensitivity analysis demonstrated that the variable with the most considerable influence on the electrochemical removal of cadmium was time, followed by the applied current density and pH of the electrolyte.

**Appendix A**

- Sensitivity analysis is obtained according to the following equation:

$$RI_j = \frac{\sum_{h=1}^m (|W_{ih}W_{ho}| / \sum_{j=1}^n |W_{ih}|)}{\sum_{j=1}^n (\sum_{h=1}^m (|W_{ih}W_{ho}| / \sum_{j=1}^n |W_{ih}|))} \tag{A.1}$$

where RI<sub>j</sub> is the relative importance of the input variable on the output variable; *i*, *h* and *o* refer to input, hidden, and output layers neurons, respectively. W<sub>ih</sub> and W<sub>ho</sub> are the connection weights between input-hidden layer; and hidden-output layer, *n* is the total number of input layer neurons and *m* correspond to the total number of hidden layer neurons.

To do so, first it's necessary to build the matrix with absolute weights W<sub>ih</sub> and V<sub>ho</sub>.

$$|W_{ih}| = \begin{bmatrix} W_{11} & W_{12} & W_{13} \\ W_{21} & W_{22} & W_{23} \\ W_{31} & W_{32} & W_{33} \end{bmatrix} \quad |V_{ho}| = \begin{bmatrix} V_{11} \\ V_{21} \\ V_{31} \end{bmatrix} \tag{B.1}$$

Second, for each line in the matrix |W<sub>ih</sub>| the sum is obtained.

$$W_1 = w_{11} + w_{12} + w_{13}$$

$$W_2 = w_{21} + w_{22} + w_{23}$$

$$W_3 = w_{31} + w_{32} + w_{33}$$

The numerator of Eq. (B.1) was represented by the multiplication of |W<sub>ih</sub>||V<sub>ho</sub>| and divided by sum of each column as showed in the next matrix:

$$|N| = \begin{bmatrix} \frac{w_{11}v_{11}}{w_1} & \frac{w_{12}v_{11}}{w_1} & \frac{w_{13}v_{11}}{w_1} \\ \frac{w_{21}v_{21}}{w_2} & \frac{w_{22}v_{21}}{w_2} & \frac{w_{23}v_{21}}{w_2} \\ \frac{w_{31}v_{31}}{w_3} & \frac{w_{32}v_{31}}{w_3} & \frac{w_{33}v_{31}}{w_3} \end{bmatrix} \quad \begin{aligned} N_1 &= \frac{w_{11}v_{11}}{w_1} + \frac{w_{21}v_{21}}{w_2} + \frac{w_{31}v_{31}}{w_3} \\ N_2 &= \frac{w_{12}v_{11}}{w_1} + \frac{w_{22}v_{21}}{w_2} + \frac{w_{32}v_{31}}{w_3} \\ N_3 &= \frac{w_{13}v_{11}}{w_1} + \frac{w_{23}v_{21}}{w_2} + \frac{w_{33}v_{31}}{w_3} \end{aligned}$$

The denominator is represented by N<sub>T</sub> :

$$N_T = N_1 + N_2 + N_3$$

Finally, the relative importance  $I_j$  for each input variable was calculated as follows:

$$I_1 = (N_1/N_T)(100)$$

$$I_2 = (N_2/N_T)(100)$$

$$I_3 = (N_3/N_T)(100)$$

**Acknowledgements** The authors are grateful to the National Council for Science and Technology (CONACyT) of Mexico and the Catedras CONACyT program 2017 under project No. 404 for the grant given to D.E.M-O and the support provided to A.P-B, respectively.

## Declarations

**Conflicts of interest** The authors declare that they have no conflict of interest.

## References

- Aber S, Amani-Ghadim AR, Mirzajani V (2009) Removal of Cr(VI) from polluted solutions by electrocoagulation: modeling of experimental results using artificial neural network. *J Hazard Mater* 171:484–490. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.06.025>
- Baghban E, Mehrabani-Zeinabad A, Moheb A (2014) The effects of operational parameters on the electrochemical removal of cadmium ion from dilute aqueous solutions. *Hydrometallurgy* 149:97–105. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2014.07.013>
- Barakat MA (2011) New trends in removing heavy metals from industrial wastewater. *Arab J Chem* 4:361–377. <https://doi.org/10.1016/j.arabjch.2010.07.019>
- Bazrafshan E, Mahvi AH, Nasserli S et al (2006) Removal of cadmium from industrial effluents by electrocoagulation process using iron electrodes. *Iran J Environmental Heal Sci Eng* 3:261–266
- Cao R, Fan M, Hu J et al (2018) Artificial intelligence based optimization for the Se(IV) removal from aqueous solution by reduced graphene oxide-supported nanoscale zero-valent iron composites. *Materials (basel)* 11:1–19. <https://doi.org/10.3390/ma11030428>
- Deihimi N, Irannajad M, Rezai B (2018) Prediction of removal percentage and adsorption capacity of activated red mud for removal of cyanide by artificial neural network. *Geosystem Eng* 21:273–281. <https://doi.org/10.1080/12269328.2018.1424042>
- Elsherief AE (2003) Removal of cadmium from simulated wastewaters by electrodeposition on spiral wound steel electrode. *Electrochim Acta* 48:2667–2673. [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(03\)00314-1](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(03)00314-1)
- Fan M, Hu J, Cao R et al (2018) A review on experimental design for pollutants removal in water treatment with the aid of artificial intelligence. *Chemosphere* 200:330–343. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.02.111>
- Fawzy M, Nasr M, Nagy H, Helmi S (2018) Artificial intelligence and regression analysis for Cd(II) ion biosorption from aqueous solution by *Gossypium barbadense* waste. *Environ Sci Pollut Res* 25:5875–5888. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-0922-1>
- Fu F, Wang Q (2011) Removal of heavy metal ions from wastewaters: a review. *J Environ Manage* 92:407–418. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2010.11.011>
- Han J, Kamber M, Pei J (2012) Data mining. Concepts and techniques., 3rd edn. Elsevier, Massachusetts, USA.
- Järup L, Åkesson A (2009) Current status of cadmium as an environmental health problem. *Toxicol Appl Pharmacol* 238:201–208. <https://doi.org/10.1016/j.taap.2009.04.020>
- Kardam A, Raj KR, Arora JK, Srivastava S (2012) Artificial neural network modeling for biosorption of Pb(II) ions on nanocellulose fibers. *Bionanoscience* 2:153–160. <https://doi.org/10.1007/s12668-012-0045-6>
- Khataee AR, Kasiri MB (2010) Artificial neural networks modeling of contaminated water treatment processes by homogeneous and heterogeneous nanocatalysis. *J Mol Catal A Chem* 331:86–100. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2010.07.016>
- Kiraz A, Canpolat O, Erkan EF, Özer Ç (2018) Artificial neural networks modeling for the prediction of Pb(II) adsorption. *Int J Environ Sci Technol* 16:5079–5086. <https://doi.org/10.1007/s13762-018-1798-4>
- Llovera-Hernández ML, Álvarez-Gallegos A, Hernández JA, Silva-Martínez S (2015) Cadmium removal from dilute aqueous solutions under galvanostatic mode in a flow-through cell. *Desalin Water Treat* 57:1–9. <https://doi.org/10.1080/19443994.2015.1126411>
- Manoharan H, Krishnamoorthy S (2012) Evaluation of artificial neural network and multiple regression model for Cd (II) sorption on activated carbons. *Elixir Pollut* 50:10414–10419
- Mendoza-Castillo DI, Villalobos-Ortega N, Bonilla-Petriciolet A, Tapia-Picazo JC (2015) Neural network modeling of heavy metal sorption on lignocellulosic biomasses: Effect of metallic ion properties and sorbent characteristics. *Ind Eng Chem Res* 54:443–453. <https://doi.org/10.1021/ie503619j>
- Millán-Ocampo DE, Parrales-Bahena A, González-Rodríguez JG et al (2018) Modelling of behavior for inhibition corrosion of bronze using Artificial Neural Network (ANN). *Entropy* 20:1–11. <https://doi.org/10.3390/e20060409>
- Turan NG, Mesci B, Ozgonenel O (2011) Artificial neural network (ANN) approach for modeling Zn(II) adsorption from leachate using a new biosorbent. *Chem Eng J* 173:98–105. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.07.042>
- Velpula S, Eswaraiiah K, Chandramouli S (2019) Prediction of electric discharge machining process parameters using artificial neural network. *Mater Today Proc* 18:2909–2916. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.07.160>
- Verma SP, Cruz-Huicochea R (2013) Alternative approach for precise and accurate student's t critical values and application in geosciences. *J Iber Geol* 39:31–56. [https://doi.org/10.5209/rev\\_JIGE.2013.v39.n1.41747](https://doi.org/10.5209/rev_JIGE.2013.v39.n1.41747)
- Viana DF, Salazar-Banda GR, Leite MS (2018) Electrochemical degradation of reactive black 5 with surface response and artificial neural networks optimization models. *Sep Sci Technol* 53:2647–2661. <https://doi.org/10.1080/01496395.2018.1463264>
- Zwolak I (2020) The role of selenium in arsenic and cadmium toxicity: an updated review of scientific literature. *Biol Trace Elem Res* 193:44–63. <https://doi.org/10.1007/s12011-019-01691-w>