



Artur Serpa de Carvalho Rego

**Otimização dos parâmetros da deslignização
do bagaço de cana-de-açúcar com peróxido
de hidrogênio alcalino através de modelo
neural**

Dissertação de Mestrado

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais e Processos Químicos e Metalúrgicos da PUC-Rio como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química e de Materiais.

Orientador: Prof. Brunno Ferreira dos Santos
Co-orientadora: Prof^a. Cecília Vilani

Rio de Janeiro
Dezembro de 2017



Artur Serpa de Carvalho Rego

**Otimização dos parâmetros da
deslignização do bagaço de cana-de-
açúcar com peróxido de hidrogênio
alcalino através de modelo neural**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais e Processos Químicos e Metalúrgicos da PUC-Rio como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química e de Materiais. Aprovada pela Comissão Examinadora abaixo assinada.

Prof. Brunno Ferreira dos Santos

Orientador

Departamento de Engenharia Química e de Materiais – PUC-Rio

Prof^a. Cecília Vilani

Co-orientadora

Departamento de Engenharia Química e de Materiais – PUC-Rio

Dr^a. Bernadete Elizardo Pereira da Costa Delgado

UFRJ

Prof. Francisco José Moura

Departamento de Engenharia Química e de Materiais – PUC-Rio

Prof. Marcio da Silveira Carvalho

Coordenador(a) Setorial do Centro Técnico Científico - PUC-Rio

Rio de Janeiro, 20 de dezembro de 2017

Todos os direitos reservados. É proibida a reprodução total ou parcial do trabalho sem autorização da universidade, do autor e do orientador.

Artur Serpa de Carvalho Rego

Graduou-se em Engenharia Química pela Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (Rio de Janeiro, Brasil).

Ficha Catalográfica

<p>Rego, Artur Serpa de Carvalho</p> <p>Otimização dos parâmetros da deslignização do bagaço de cana-de-açúcar com peróxido de hidrogênio alcalino através de modelo neural / Artur Serpa de Carvalho Rego; orientador: Brunno Ferreira dos Santos; co-orientador: Cecília Vilani. – 2017.</p> <p>95 f. : il. color. ; 30 cm</p> <p>Dissertação (mestrado)–Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Engenharia Química e de Materiais, 2017.</p> <p>Inclui bibliografia</p> <p>1. Engenharia de Materiais – Teses. 2. Engenharia Química – Teses. 3. Bagaço de cana-de-açúcar. 4. Pré-tratamento. 5. Peróxido de hidrogênio. 6. Lignina. 7. Redes neurais artificiais. I. Santos, Brunno Ferreira dos. II. Vilani, Cecília. III. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Engenharia Química e de Materiais. IV. Título.</p>
--

CDD: 620.11

Agradecimentos

Aos meus pais, Flavia e José Eduardo, e minha irmã Isabel por sempre acreditarem no meu potencial e sempre me apoiarem.

À PUC-Rio, a universidade a qual me acolheu desde a graduação, um lugar que posso chamar de segunda casa.

Ao meu orientador Prof. Dr. Brunno Ferreira dos Santos pelo suporte na solução dos problemas encontrados ao longo do desenvolvimento deste trabalho.

À minha co-orientadora Prof^a. Dr^a Cecília Vilani, professora quem me acompanha desde a graduação, quem me convidou para este projeto ao entrar no mestrado.

Ao meu grupo de pesquisa, em especial Anna Vieira e Isabelle Cunha pela ajuda nos experimentos e Caroline Grossi pela ajuda com a construção das redes neurais.

À Prof^a. Dr^a. Ana Rosa Martins pela ajuda e disponibilização dos equipamentos do laboratório para os primeiros experimentos.

Aos meus amigos do Colégio Santo Agostinho, Alberto Nogueira, André Nogueira, Beatriz Vergaça, Elisa Salgado, Isadora Sampaio, José Henrique Blanco, Kaio Caiazza e Lucas Tamaki.

Aos meus amigos da PUC-Rio, Alexandre Solberg, Ingrid Obeid, Pablo Esteban Salinas, Renata Nofal e Zeca Carvalho.

Aos meus amigos que fiz nos anos de mestrado, Aimée Valente, Alexandre Cruz, Ana Dourado, Cristiane Leal, Felipe Zanone, Júlia Cardoso e Marla Horta.

Ao técnico da casa XXI, Henrique Meira, pela ajuda com os equipamentos e materiais de laboratório.

Ao Instituto SENAI de Inovação pela disponibilização de materiais e equipamentos para a realização das análises necessárias.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo apoio financeiro.

Resumo

Rego, Artur Serpa de Carvalho; Santos, Brunno Ferreira dos; Vilani, Cecília. **Otimização dos parâmetros da deslignização do bagaço de cana-de-açúcar com peróxido de hidrogênio alcalino através de modelo neural.** Rio de Janeiro, 2017. 95p. Dissertação de Mestrado - Departamento de Departamento de Engenharia Química e de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

O Brasil é o maior produtor de cana-de-açúcar do mundo, produzindo a maior quantidade de resíduo em forma de bagaço, que atualmente é queimado na indústria para geração de energia elétrica, apesar de ainda possuir potencial para produzir outros compostos de maior valor agregado, como etanol de segunda geração, ácido lático, butanodiol e etc. Neste trabalho, foi avaliado o desempenho do pré-tratamento do bagaço de cana-de-açúcar utilizando peróxido de hidrogênio em meio alcalino. Com o intuito de retirar a lignina para liberar os carboidratos no meio, foram realizados experimentos variando a temperatura (25 °C – 45 °C) e concentração de peróxido de hidrogênio (1,5 % - 7,5 %) a pH 11,5 por 1 h em um *shaker* orbital a 100 rpm. O desempenho do pré-tratamento foi medido utilizando o método gravimétrico de Klason para quantificar a lignina, o HPLC para determinar as concentrações de xilose e glicose e o infravermelho para determinar mudanças na estrutura da biomassa. A análise de Klason indicou 45 °C/7,5 % como melhor condição de solubilização, com 75,4 % de solubilização, as análises de HPLC indicaram 45 °C/7,5 % como melhor condição para a obtenção de glicose com concentração de 1,66 g/L e 25 °C/7,5 % para obtenção de xilose com concentração de 0,82 g/L e as análises de FT-IR indicaram 25 °C/1,5 % como melhor condição de oxidação, com 66,9 % de oxidação de lignina. Para cada análise, foi proposto um modelo de rede neural artificial. A rede das análises de Klason teve a topologia *trainlm/logsig/4* com SSE 0,00723 e R² 0,995, a rede das análises de glicose teve topologia *trainlm/logsig/4* com SSE 0,0328 e R² 0,97384, a rede das análises de xilose teve topologia *trainlm/logsig/5* com SSE 0,289 e R² 0,87441 e a rede das análises de FT-IR teve topologia *trainlm/logsig/5* com SSE 0,0316 e R² 0,98414.

Palavras-chave

Bagaço de cana-de-açúcar; Pré-tratamento; Peróxido de hidrogênio; Lignina; Redes neurais artificiais;

Abstract

Rego, Artur Serpa de Carvalho; Santos, Brunno Ferreira dos (Advisor); Vilani, Cecília (Co-Advisor). **Optimization of the parameters of delignification of sugarcane bagasse with alkaline hydrogen peroxide through neural model.** Rio de Janeiro, 2017. 95p. Dissertação de Mestrado - Departamento de Departamento de Engenharia Química e de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Brazil leads the world in sugarcane production, consequently produces also the greatest amount of sugarcane bagasse. Currently, this sugarcane bagasse is leveraged for power generation in the mills, but this biomass still has a potential for production of others value-added compounds such as the second-generation ethanol, lactic acid, butanediol and etc. The present work was carried out in order to study the efficiency of the delignification process of sugarcane bagasse with alkaline hydrogen peroxide. Two variable were assessed experimentally: temperature (25 °C - 45 °C) and H₂O₂ concentration (1.5 % -7.5 %) at pH 11.5 for 1 h in an orbital shaker at 100 rpm. The Klason Method was used to measure concentration of extracted lignin, HPLC was used to measure the concentration of glucose and xylose and FT-IR analysis was applied to identify lignin structure in the samples. The Klason analysis indicated the 45 °C/7,5 % as the optimum condition with 75,4 % of the lignin solubilized, the glucose analysis indicated 45 °C/7,5 % as the optimum condition with a concentration of 1,66 g/L, the xylose analysis indicated 25 °C/7,5 % as the optimum condition with a concentration of 0,82 g/L, and the FT-IR analysis indicated 25 °C/1,5 % as the optimum condition with 66,9 % of the lignin oxidized. For each analysis, an ANN model was proposed. The network of the Klason analysis had a trainlm/logsig/4 topology with SSE 0,00723 and R² 0,995, the network of the glucose analysis had a trainlm/logsig/4 topology with SSE 0,0328 and R² 0,97384, the network of the xylose analysis had a trainlm/logsig/5 topology with SSE 0,289 and R² 0,87441, the network of the FT-IR analysis had a trainlm/logsig/5 topology with SSE 0,0316 and R² 0,98414.

Keywords

Sugarcane bagasse; Pretreatment; Hydrogen peroxide; Lignin; Artificial neural networks;

Sumário

1	Introdução	13
2	Objetivos	16
2.1.	Objetivos gerais	16
2.2.	Objetivos específicos	16
3	Revisão bibliográfica	17
3.1.	Cana-de-açúcar	17
3.2.	Biomassa lignocelulósica	17
3.2.1.	Celulose	18
3.2.2.	Hemicelulose	19
3.2.3.	Lignina	20
3.3.	Pré-tratamento	21
3.3.1.	Tipos de pré-tratamento	22
3.3.1.1.	Pré-tratamento químico	24
3.3.1.2.	Processo Kraft	25
3.3.1.3.	Pré-tratamento com peróxido de hidrogênio alcalino (PHA)	26
3.4.	Redes neurais artificiais (RNAs)	29
3.4.1.	Arquiteturas de redes neurais	31
3.4.1.1.	Rede <i>Feedforward</i> de uma única camada	32
3.4.1.2.	Rede <i>Feedforward</i> de múltiplas camadas	32
3.4.2.	Número de neurônios em cada camada	33
3.4.3.	Treinamento das redes neurais artificiais	34
3.4.3.1.	Treinamento supervisionado	34
3.4.3.2.	Treinamento não-supervisionado	35
3.4.3.3.	Algoritmo <i>Backpropagation</i>	36
3.4.4.	Funções de ativação	37
3.4.4.1.	Função linear	38
3.4.4.2.	Função logística	38
3.4.4.3.	Função tangente hiperbólica	39
4	Metodologia experimental	40

4.1. Preparo da biomassa	40
4.2. Análise granulométrica do bagaço de cana-de-açúcar triturado	40
4.3. Pré-tratamento com peróxido de hidrogênio alcalino (PHA)	41
4.4. Determinação da lignina insolúvel (Método Klason)	41
4.5. Determinação de glicose e xilose	42
4.5.1. Construção das curvas-padrão de glicose e xilose	43
4.6. Análise de infravermelho	43
4.7. Desenvolvimento dos modelos de redes neurais artificiais	43
4.7.1. Número de neurônios na Camada de Entrada	44
4.7.2. Número de neurônios na Camada de Saída	44
4.7.3. Número de neurônios na Camada Intermediária	44
4.7.4. Algoritmos de treinamento e funções de ativação	44
4.7.5. Definição dos vetores de treinamento e teste	45
5 Resultados e discussões	46
5.1. Análise granulométrica do bagaço de cana-de-açúcar	46
5.2. Análise da composição química do bagaço de cana-de-açúcar	48
5.3. Determinação da lignina insolúvel	48
5.4. Determinação das concentrações de açúcares por HPLC	50
5.5. Determinação do grau de oxidação da lignina	54
5.6. Desenvolvimento dos modelos de redes neurais	56
5.6.1. Modelo 1 – Análises de Método Klason	58
5.6.2. Modelo 2 – Análise de concentração de xilose por HPLC	63
5.6.3. Modelo 3 – Análise da concentração de glicose por HPLC	68
5.6.4. Modelo 4 – Análise de oxidação de lignina por infravermelho	73
6 Conclusão	79
7 Sugestões de trabalhos futuros	81
8 Referências bibliográficas	82
9 Anexos	89
9.1. Curvas de calibração de xilose e glicose	89
9.2. Código	90
9.3. Parâmetros dos modelos	94

Lista de figuras

Figura 1 - Estrutura da biomassa lignocelulósica (10).	18
Figura 2 - Molécula de celobiose e polimêro da celulose (11).	19
Figura 3 - Monomêros formadores da hemicelulose (17).	20
Figura 4 - Estrutura hipotética da lignina (14).	21
Figura 5 - Efeito do pré-tratamento (22).	22
Figura 6 - Representação do neurônio de McCulloch e Pitts.	31
Figura 7 - Redes <i>Feedforward</i> de uma única camada.	32
Figura 8 - Rede <i>Feedforward</i> de múltiplas camadas.	33
Figura 9 - Treinamento supervisionado (52).	35
Figura 10 - Treinamento não supervisionado (52).	36
Figura 11 - Gráfico da função linear e sua derivada.	38
Figura 12 - Gráfico da função logística e sua derivada.	39
Figura 13 - Gráfico da função tangente hiperbólica e sua derivada.	39
Figura 14 - Fluxograma do procedimento de pré-tratamento.	41
Figura 15 - Arquitetura proposta para a rede neural.	45
Figura 16 - Fração mássica retida em função do diâmetro médio da partícula.	47
Figura 17 - Fração mássica acumulada em função do diâmetro médio da partícula.	47
Figura 18 - Extração de lignina nas diferentes temperaturas e concentrações de peróxido de hidrogênio avaliadas.	50
Figura 19 - Concentração de glicose e xilose para diferentes concentrações de peróxido de hidrogênio a 25 °C.	51
Figura 20 - Concentração de glicose e xilose para diferentes concentrações de peróxido de hidrogênio a 35 °C.	52
Figura 21 - Concentração de glicose e xilose para diferentes concentrações de peróxido de hidrogênio a 45 °C.	53
Figura 22 - Espectros do bagaço não tratado e do bagaço tratado a 25 °C e 1,5 % de peróxido de hidrogênio.	55
Figura 23 - Janela da simulação indicando os parâmetros da simulação com dados de Klason na topologia <i>trainlm/logsig/4</i> .	60
Figura 24 - Gráficos da simulação da rede com topologia <i>trainlm/logsig/4</i> .	61
Figura 25 - Gráficos da simulação da rede com topologia <i>trainlm/logsig/4</i> .	62

Figura 26 - Superfície de resposta para o modelo proposto na topologia <i>trainlm/logsig/4</i> .	63
Figura 27 - Janela da simulação indicando os parâmetros da simulação com dados de HPLC para xilose na topologia <i>trainlm/logsig/5</i> .	65
Figura 28 - Gráficos da simulação da rede com topologia <i>trainlm/logsig/5</i> .	66
Figura 29 - Gráficos da simulação da rede com topologia <i>trainlm/logsig/5</i> .	67
Figura 30 - Superfície de resposta para o modelo proposto na topologia <i>trainlm/logsig/5</i> .	68
Figura 31 - Janela da simulação indicando os parâmetros da simulação com dados de HPLC para glicose na topologia <i>trainlm/logsig/4</i> .	70
Figura 32 - Gráficos da simulação da rede com topologia <i>trainlm/logsig/4</i> .	71
Figura 33 - Gráficos da simulação da rede com topologia <i>trainlm/logsig/4</i> .	72
Figura 34 - Superfície de resposta para o modelo proposto na topologia <i>trainlm/logsig/4</i> .	73
Figura 35 - Janela da simulação indicando os parâmetros da simulação com dados de FT-IR na topologia <i>trainlm/logsig/5</i> .	75
Figura 36 - Gráficos da simulação da rede com topologia <i>trainlm/logsig/5</i> .	76
Figura 37 - Gráficos da simulação da rede com topologia <i>trainlm/logsig/5</i> .	77
Figura 38 - Superfície de resposta para o modelo proposto na topologia <i>trainlm/logsig/5</i> .	78
Figura 39 - Curva de calibração para xilose feita para leitura no HPLC.	89
Figura 40 - Curva de calibração para glicose feita para leitura no HPLC.	90

Lista de tabelas

Tabela 1 - Composição média do bagaço de cana (9).	18
Tabela 2 - Métodos de pré-tratamento de material lignocelulósico (25).	23
Tabela 3 - Valores de pH para diferentes tratamentos químicos (4).	24
Tabela 4 - Dados obtidos pela análise granulométrica.	46
Tabela 5 - Composição química do bagaço não tratado.	48
Tabela 6 - Frações de lignina em diferentes temperaturas e concentrações de peróxido de hidrogênio.	49
Tabela 7 - Absorbâncias em 1030 cm^{-1} e 1420 cm^{-1} , razão CO/Aromático e porcentagem de lignina oxidada para cada amostra.	54
Tabela 8 - Topologias testadas para o ajuste da rede neural artificial dos resultados do Método Klason.	59
Tabela 9 - Topologias testadas para o ajuste da rede neural artificial dos resultados de HPLC para concentrações de xilose.	64
Tabela 10 - Topologias testadas para o ajuste da rede neural artificial dos resultados de HPLC para concentrações de glicose.	69
Tabela 11 - Topologias testadas para o ajuste da rede neural artificial dos resultados de FT-IR.	74
Tabela 12 - Pesos e <i>bias</i> dos neurônios na camada intermediária do modelo com dados das análises de Klason.	94
Tabela 13 - Pesos e <i>bias</i> do neurônio na camada de saída do modelo com dados das análises de Klason.	94
Tabela 14 - Pesos e <i>bias</i> dos neurônios na camada intermediária do modelo com dados de HPLC para xilose.	94
Tabela 15 - Pesos e <i>bias</i> do neurônio na camada de saída do modelo com dados de HPLC para xilose.	94
Tabela 16 - Pesos e <i>bias</i> dos neurônios na camada intermediária do modelo com dados de HPLC para glicose.	95
Tabela 17 - Pesos e <i>bias</i> do neurônio na camada saída do modelo com dados de HPLC para glicose.	95
Tabela 18 - Pesos e <i>bias</i> dos neurônios na camada intermediária do modelo com dados de FT-IR.	95
Tabela 19 - Pesos e <i>bias</i> do neurônio na camada de saída do modelo com dados de FT-IR.	95

*Sim, o passado pode machucar. Mas do modo como vejo,
você pode fugir dele ou aprender com ele.*

Rafiki, O Rei Leão.

1 Introdução

Nas últimas décadas é crescente o interesse em descobrir e desenvolver novas técnicas de produzir energia, com o interesse específico de serem renováveis e menos poluentes. Uma das maneiras é a produção de etanol, este pode ser produzido a partir de diferentes matérias-primas. No Brasil, o interesse na geração de etanol surgiu em meados da década de 70 com o Programa Nacional do Álcool (Pró-Álcool) devido à crise do petróleo.

O Brasil é líder de produção de cana-de-açúcar com uma produção de 658,7 milhões de toneladas (1) fazendo com que o etanol gerado no país gire em torno desta matéria-prima, com esta produção de cana-de-açúcar, a produção de etanol gira em torno de 29 bilhões de litros na safra de 2015 (1).

Mesmo sendo uma produção mais “limpa”, a geração do etanol também gera resíduos, cerca de 28 % (2) da massa cana-de-açúcar é tido como resíduo no final do processo nas formas de palha de cana e bagaço de cana. Levando-se em conta a safra de 2015, o total de resíduos ficaria em torno de 192 milhões de toneladas. O bagaço de cana pode ser usado como matéria-prima na produção de etanol de segunda geração, porém a sua estrutura não favorece o processo de hidrólise e fermentação.

O bagaço de cana-de-açúcar é formado, basicamente, por celulose, hemicelulose e lignina, este último age como uma barreira natural na planta, impedindo o acesso de microrganismos aos carboidratos. É necessária então a retirada da lignina (pré-tratamento) para permitir que a biomassa possa ser processada, inicialmente com uma hidrólise enzimática para quebra dos carboidratos em açúcares, e posterior fermentação destes.

O pré-tratamento é de grande importância, pois é a partir dele que o rendimento será aumentado. O processo mais tradicional para retirar a lignina é o processo Kraft, um pré-tratamento químico, já bem estabelecido e vastamente utilizado na indústria de papel e celulose.

O processo em si envolve a digestão da biomassa em uma mistura de sulfito de sódio e hidróxido de sódio, conhecido como licor branco. Durante o processo, cerca de metade da biomassa é dissolvida e junto aos produtos químicos da polpação formam uma corrente líquida chamada de licor negro

fraco. A parte líquida é separada da polpa e mandada para um sistema de recuperação que possibilita a reutilização dos componentes inorgânicos, enquanto os componentes orgânicos dissolvidos são usados para a geração de energia (3). No Brasil, cerca de 80 % da lignina retirada de biomassas é proveniente da extração pelo processo Kraft (4).

Apesar de já ser bem implementado e economicamente viável, o processo Kraft apresenta uma grande geração de resíduos, para cada tonelada de polpa produzida, o processo gera também 10 toneladas de licor negro fraco, altamente rico em compostos de enxofre que são altamente tóxicos e poluentes, como ácido sulfídrico (H_2S) e dióxido de enxofre (SO_2).

Uma alternativa a este processo seria o pré-tratamento alcalino, pois consegue solubilizar a lignina mesmo sem utilizar o sulfito de sódio, sendo então menos agressivo ao meio ambiente devido a não liberação de gases tóxicos e poluentes e a não geração de compostos sulfonados. Porém, por ter um rendimento menor do que com o processo Kraft, este tipo de tratamento representa cerca de 12 % da lignina extraída no Brasil (4).

Uma das modificações que podem ser feitas ao processo alcalino, é a adição de um agente oxidante, como o peróxido de hidrogênio. Este não representa perigos, quando utilizados em baixas concentrações, e também se dissocia somente em água e oxigênio, não representando risco ambiental. Dessa forma, o peróxido pode ser utilizado em conjunto com a base para aumentar a solubilização de lignina.

Em relação ao bagaço de cana-de-açúcar, o peróxido de hidrogênio é fundamental para a remoção da lignina da parede celular da planta e solubilização de carboidratos. Além disso, o pré-tratamento com peróxido de hidrogênio é mais efetivo na solubilização da lignina, aumentando a digestibilidade da biomassa lignocelulósica.

Para avaliar a performance do pré-tratamento, vários métodos analíticos podem ser empregados como, por exemplo, o método Klason e a análise de HPLC são procedimentos quantitativos para determinar a porcentagem de lignina e concentração de açúcares, respectivamente. Já a análise de infravermelho é utilizada para identificar estruturas no material.

Apesar de ser importante a realização de experimentos e métodos analíticos para a determinação da eficiência da solubilização de lignina e liberação de açúcares no meio, nem sempre os procedimentos são capazes de expressar a condição ótima de operação para obter os melhores resultados.

Desta forma, é importante que haja o suporte de ferramentas computacionais que sejam capazes de otimizar o seu sistema.

As redes neurais artificiais são ferramentas apropriadas para otimização e detecção de erros e falhas no sistema. Sivapathasekaran et al. (5) utilizou esta ferramenta para otimizar a produção de biosurfactante, obtendo um resultado satisfatório, um aumento de 70 %, quando comparado com o caso não otimizado, na produção de biosurfactante, mostrando que as redes neurais realmente são ferramentas boas para realizar a otimização.

No presente estudo, foi realizado o pré-tratamento do bagaço de cana-de-açúcar utilizando peróxido de hidrogênio em meio alcalino, com as análises de Klason, Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC) e infravermelho (FT-IR) para obter os resultados. Além disso, 4 modelos foram propostos para o pré-tratamento do bagaço de cana-de-açúcar com peróxido de hidrogênio. O primeiro modelo consistiu na predição de porcentagem de lignina na biomassa tratada. Os segundo e terceiro modelos consistiram na predição da concentração de xilose e glicose, respectivamente. E o quarto modelo consistiu na predição da porcentagem de lignina oxidada. A proposta era identificar a melhor topologia para a rede neural para a predição da informação de interesse. Para assegurar que a performance esteja adequada, foi analisado os valores numéricos do coeficiente de determinação (R^2), soma quadrada dos erros (SSE) e parâmetros da reta (coeficientes linear e angular).

2 Objetivos

2.1. Objetivos gerais

Avaliar o pré-tratamento químico de bagaço de cana-de-açúcar, coletado em feira de rua, utilizando peróxido de hidrogênio em meio alcalino e, a partir dos resultados obtidos, desenvolver e treinar uma rede neural, para cada análise realizada, que fosse capaz de prever a eficiência para cada análise.

2.2. Objetivos específicos

1. Analisar o bagaço de cana-de-açúcar não tratado em relação à composição, determinando as frações de lignina (Gravimetria de Klason), concentrações de xilose e glicose (Cromatografia líquida de alta eficiência) e fração oxidada de lignina (infravermelho), e granulometria;
2. Estudar as condições de pré-tratamento com peróxido de hidrogênio em meio alcalino variando temperatura e concentração de peróxido de hidrogênio;
3. Analisar a composição do bagaço de cana-de-açúcar já tratado, determinando as frações de lignina (Gravimetria de Klason), concentrações de xilose e glicose (Cromatografia líquida de alta eficiência) e fração oxidada de lignina (infravermelho);
4. Desenvolver, treinar e testar os modelos neurais propostos;
5. Desenvolver uma superfície de resposta com as topologias melhor ajustadas aos modelos;

3 Revisão bibliográfica

3.1. Cana-de-açúcar

A cana-de-açúcar é um vegetal composto de seis espécies diferentes do gênero *Saccharum*, é utilizado na produção de açúcar e etanol, sendo um dos principais produtos agrícolas do Brasil. Originalmente cultivada na Índia, foi introduzida no Brasil na época das colonizações e, atualmente, é cultivada em regiões tropicais e subtropicais, como a América do Sul, África e vizinhanças (6).

Inicialmente a cana era destinada aos animais, como ração e, posteriormente passou a ser utilizada na produção de alimentos, em especial o açúcar (7). Mais tarde, o Brasil seria líder mundial no mercado deste produto, o que mostra que a cana sempre possuiu um papel relevante na economia do país.

O desenvolvimento da cana está dividido em dois ciclos, sendo o primeiro ciclo denominado cana-planta, quando a cultura ainda não sofreu o primeiro corte, podendo durar 12 ou 18 meses. O segundo ciclo, chamado de cana-soca, inicia-se após o primeiro corte e tem um período de 12 meses. A cultura é semi perene, pois permite vários cortes sem que haja a necessidade de replantio, porém, para manter a alta produtividade é necessário que haja aplicação de insumos agrícolas a cada safra (8).

3.2. Biomassa lignocelulósica

A biomassa lignocelulósica é constituída principalmente de celulose, hemicelulose e lignina, além de outros componentes em frações menores, chamados de extrativos. A proporção de cada constituinte irá variar de acordo com a biomassa. O bagaço de cana tem uma composição média que pode ser vista na Tabela 1.

Tabela 1 - Composição média do bagaço de cana (9).

Componente	Composição
Celulose	38 % - 50 %
Hemicelulose	25 % - 27 %
Lignina	20 % - 30 %
Extrativos	5 % - 20 %

A estrutura da biomassa é lamelar. A celulose é compactada devido a ligações de hidrogênio. A lignina dá revestimento a celulose e atua como fixador dos carboidratos, sendo que a hemicelulose possui ligação com a lignina como mostra a Figura 1.

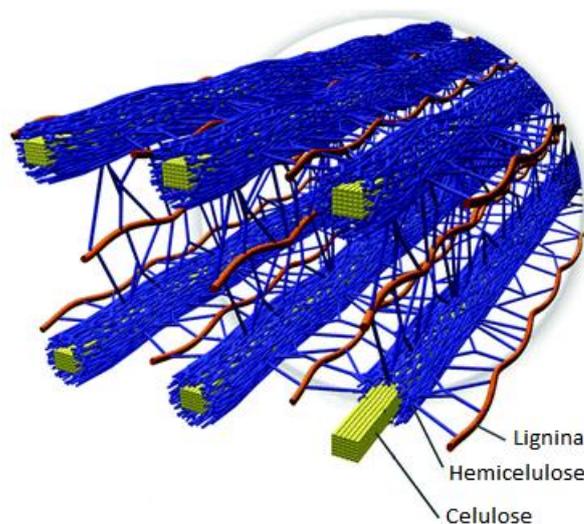


Figura 1 - Estrutura da biomassa lignocelulósica (10).

3.2.1. Celulose

A celulose é o principal constituinte da biomassa lignocelulósica, é um polímero de cadeia longa composto por somente um monômero, a D-glicose, podendo ser representado da seguinte forma: $(C_6H_{10}O_5)_n$. Os monômeros estão ligados por ligações glicosídicas β 1-4, conferindo um forte grupamento cristalino e compacto a ela, como mostra a Figura 2.

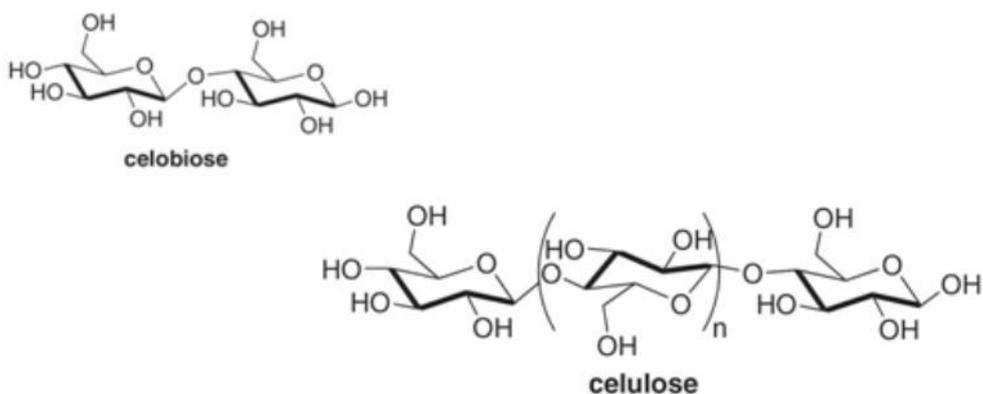


Figura 2 - Molécula de celobiose e polímero da celulose (11).

Está presente nas paredes celulares de plantas e algumas bactérias, sendo então o polímero de maior abundância no planeta, constituindo aproximadamente metade da biomassa e com uma produção anual de cerca de 100 bilhões de toneladas (12).

Sua estrutura física e morfológica é altamente complexa e os detalhes estruturais são difíceis de serem determinados experimentalmente (13). A espectroscopia de infravermelho, ressonância magnética e difratometria de raios-X mostram que a molécula da celulose tem forte tendência a fazer formar ligações de hidrogênio intramoleculares e intermoleculares (14).

Levando em consideração a grande disponibilidade dessa molécula na natureza, a mesma apresenta uma grande vantagem em relação a combustíveis fósseis, já que é uma fonte renovável.

3.2.2. Hemicelulose

Assim como a celulose, a hemicelulose também é um carboidrato, porém é formada por diferentes unidades de açúcares, além de D-glicose, possui também monômeros de D-manose, D-galactose, D-xilose, L-arabinose, ácido D-glucurônico e ácido D-galacturônico em sua estrutura (15). Os monômeros estão representados na Figura 3.

A hemicelulose é uma macromolécula ramificada e de cadeia curta, possui estrutura amorfa, além de serem solúveis em álcalis fortes, sendo suscetíveis ao pré-tratamento químico (16).

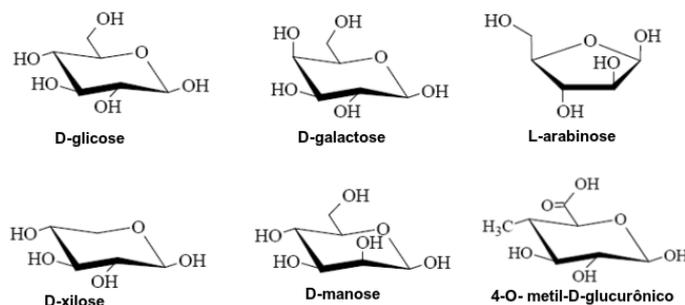


Figura 3 - Monomêros formadores da hemicelulose (17).

3.2.3. Lignina

É um componente de extrema importância para os vegetais. Possui como papel, o transporte de água, nutrientes e metabólitos, sendo responsável também pela resistência mecânica, além de agir como uma parede de proteção contra agentes externos. Durante o desenvolvimento das células, a lignina vai sendo incorporada como o último componente da parede celular, fortalecendo e enrijecendo as paredes celulares (18).

Sua estrutura é bastante heterogênea e consiste de redes de anéis aromáticos unidos, formando um arranjo amorfo com grandes quantidades de ligações cruzadas entre anéis aromáticos (19). A estrutura hipotética da lignina está representada na Figura 4.

Possui grande interesse industrial após sofrer tratamento físico-químico, podendo ser utilizada na geração de produtos de maior valor como ácido gálico, óleos, fenol, ácido acético e outros (20). Podendo ser utilizada até mesmo em projetos ambientais para tratamento de efluentes, quando oxidada (21).

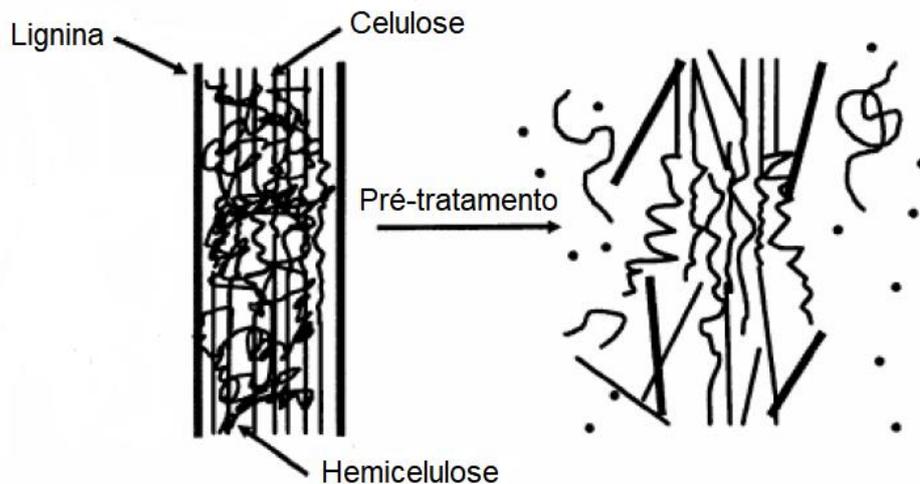


Figura 5 - Efeito do pré-tratamento (22).

O pré-tratamento tem como objetivo a quebra da matriz lignocelulósica, rompendo o elo da lignina e da estrutura cristalina da celulose. Esta fase pode ser considerada eficiente quando consegue maximizar a acessibilidade do ataque biológico, isso é, o contato das enzimas com o substrato e minimiza a formação de coprodutos inibidores. Os pré-tratamentos ácidos podem resultar em altas concentrações de furfural na fase líquida, enquanto que altas concentrações de ferulato e acetato podem ser resultado do pré-tratamento alcalino. Para a posterior etapa de fermentação com microrganismos, estes compostos estarão presentes junto dos açúcares, atrapalhando o processo (23).

O resultado final desta fase do processo é a ampliação da área superficial das partículas internas do substrato, causada pela solubilização ou degradação da lignina e da hemicelulose, devido à ligação entre os dois. No final, o processo leva a um fracionamento dos componentes e causa a abertura da estrutura da celulose (24).

No que tange ao custo, o processo de pré-tratamento é uma das etapas mais caras para a geração de etanol a partir da biomassa. Sendo assim, otimizar e baratear o custo do mesmo apresenta um grande potencial de pesquisa e desenvolvimento.

3.3.1. Tipos de pré-tratamento

A quantidade de celulose a ser degradada em açúcares fermentáveis está relacionada inversamente com a quantidade de lignina que está contida na biomassa, ou seja, quanto menor a quantidade de lignina, maior a quantidade de

celulose processada na hidrólise. Para a enzima conseguir realizar a hidrólise da celulose, é necessário que haja um contato direto entre o complexo enzimático e o substrato, porém, esse contato é dificultado quando a biomassa não é tratada devido à complexidade da matriz lignocelulósica (9).

Existem diversos métodos de pré-tratamento que podem ser usados para quebrar o contato da lignina com os carboidratos presentes na biomassa, dessa maneira, aumentando a eficiência da hidrólise enzimática.

O pré-tratamento da biomassa pode ser dividido em quatro categorias: físico, químico, biológico e combinado. A escolha de cada um deles dependerá do quanto é necessário separar e qual a finalidade. A Tabela 2 mostra diferentes métodos de pré-tratamento e quais as mudanças que cada categoria causa na biomassa tratada.

Tabela 2 - Métodos de pré-tratamento de material lignocelulósico (25).

Métodos	Operações que ocasionam mudança no substrato	Tipo de mudança	Referências
Físico	Moagem e trituração (bola energia vibratória, rolo duplo, pressão martelo); radiação(raios de elétrons, raios , micro-ondas); altas temperaturas (pirólises, explosão a vapor).	Aumento de área superficial e tamanho dos poros da partícula, diminuição do grau de polimerização.	(26) (27) (28)
Químico	Bases, ácidos, gases, agentes redutores e oxidantes, solventes orgânicos.	Deslignificação, diminuição do grau de polimerização e cristalinidade da celulose associada com o inchaço da amostra, aumento da porosidade.	(29) (30) (31)
Biológico	Bolor branco (<i>Pleurotus</i> , <i>Pycnoporus</i> , <i>Ischnoderma</i> , <i>Phlebia</i> , etc.).	Deslignificação e redução do grau de polimerização da celulose e hemicelulose.	(32) (33)
Combinado	Tratamento alcalino associado com explosão a vapor, moagem acompanhada com tratamento alcalino ou tratamento ácido.	Degradação da hemicelulose, deslignificação, aumento da área superficial e aumento do tamanho dos poros.	(34)

Os tratamentos físicos têm eficiência baixa no aumento da digestibilidade da biomassa quando comparados com os tratamentos químicos (35). Os tratamentos combinados também não apresentam grande aumento da digestibilidade quando comparados com tratamentos simples (36). Dessa forma,

os tratamentos químicos são os mais interessantes devido a sua eficiência e custo.

3.3.1.1. Pré-tratamento químico

São os processos mais utilizados na indústria de papel e celulose. Fazem uso de reagentes e condições de operação específicas para que ocorra o cozimento do material lignocelulósico. Podem ser classificados de acordo com o pH de operação do processo (37), como mostra a Tabela 3.

Tabela 3 - Valores de pH para diferentes tratamentos químicos (4).

Processo	pH
Ácido	1,0 – 3,0
Bissulfito	4,5
Neutro	6,0 – 8,0
Alcalino	11,0 – 14,0

A utilização de diferentes produtos químicos para tratamento é alvo de um grande número de pesquisas, sempre buscando o aumento da eficiência do processo, aliado a um custo não proibitivo. Os diversos produtos utilizados são ácidos, bases, gases, solventes orgânicos, álcoois, agentes oxidantes e redutores.

Das substâncias supracitadas, as bases mostram-se de grande interesse, uma vez que degradam menos a celulose, o que é interessante para o processo de hidrólise e fermentação, além disso, quando comparados aos outros reagentes, possuem menores custos (38).

Os tratamentos envolvendo agentes oxidantes são bem relevantes também, principalmente para a remoção de lignina. Podem ocorrer tanto em meio ácido quanto em meio básico (39). A utilização do meio básico para o tratamento de biomassa é vastamente empregada, sendo o agente oxidante adicionado para o aumento da eficiência do processo de remoção de lignina.

O pré-tratamento busca remoção da lignina, porém também é necessário que não ocorra degradação da cadeia lignocelulósica para uso posterior. A lignina está ligada intimamente com a hemicelulose na estrutura da biomassa, sendo assim é esperado que ocorra um grau de degradação desse carboidrato, e dependendo das condições de operação, até mesmo da celulose (9).

3.3.1.2. Processo Kraft

O processo Kraft é o mais utilizado para a extração de lignina, é vastamente utilizado na indústria de papel e celulose. Cerca de 130 milhões de toneladas de polpa Kraft são produzidas anualmente, o que representa dois terços da produção de celulose. A vantagem do processo reside na capacidade de conseguir fracionar quase todas espécies de madeira e a vantagem econômica por ter um alto rendimento. Porém, este processo possui um grande impacto ambiental, já que se utiliza de uma mistura de sulfito de sódio (Na_2S) e hidróxido de sódio (NaOH), também chamado de licor branco, fazendo com que o resultado da polpação tenha componentes sulfonados, como H_2S e SO_2 , além de óxidos de nitrogênio (NO_x), que são altamente poluentes (3).

A eficiência do processo de retirada de lignina é determinada pelo número Kappa. Este leva em conta a quantidade de permanganato de potássio utilizado no método analítico conforme mostra a equação 1.

$$K = \frac{p \times f}{w} \quad (1)$$

Na qual 'p' é a quantidade de permanganato consumido no teste, 'f' é o fator de correção para o consumo de permanganato e 'w' é a massa de polpa da espécie analisada.

É um número que varia de 1 a 100, avaliando o quanto a lignina é retirada. Quanto menor for o seu valor, maior terá sido o rendimento do processo, pois indica que houve um menor consumo de permanganato.

Buzala et al. (40) realizou um estudo com sete espécies de madeira (*Populus trichocarpa*, *Populus maximowiczii*, *Populus tremula*, *Betula pendula*, *Fagus sylvatica*, *Pinus sylvestrii* e polpa kraft de pinheiro) que seriam utilizadas para a geração de etanol. Os experimentos foram feitos de forma que as suspensões compostas de cavacos de cada uma das madeiras e do licor branco em um reator em temperatura entre 140 °C e 172 °C por 120 min. Os resultados mostraram que a espécie que teve o menor valor de número Kappa, mostrou também a maior liberação de glicose e outros açúcares redutores no meio.

3.3.1.3.

Pré-tratamento com peróxido de hidrogênio alcalino (PHA)

O aumento da ação enzimática pode ocorrer através da degradação da lignina, que atua como barreira natural. Diversos microrganismos têm capacidade de degradar a lignina naturalmente, porém o mecanismo envolvido nesse processo não é conhecido. Supõe-se que o peróxido de hidrogênio liberado por microrganismos atua no processo, mostrando que essa substância tem sua importância para atuar no pré-tratamento (41), (42) e (43).

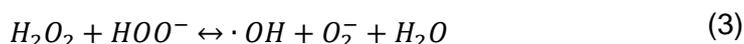
O peróxido de hidrogênio é um líquido límpido e incolor, completamente miscível em água e altamente reativo, possuindo um alto poder de oxidação. A substância em si não é um catalisador, porém com adição de um agente externo, o peróxido dissocia-se em diferentes radicais que agem de maneira similar a um catalisador (44). A utilização de peróxido de hidrogênio em madeiras não é recente, tem sido usado extensamente como alvejante em polpas de madeira com grande concentração de lignina na produção de papel (45).

Um mecanismo proposto para a dissociação do peróxido de hidrogênio, explicando o porquê de este ser tão reativo quando em contato com a biomassa foi proposto por Gould (46). Segundo o estudo, o peróxido de hidrogênio sofre dissociações quando em pH alcalino (próximo a 11,5), isso faz com que sejam formados íons hidroperóxido (HOO^-), que futuramente irão reagir com o próprio peróxido para formar íons hidroxila e superóxido. O mecanismo será descrito de maneira mais completa a seguir.

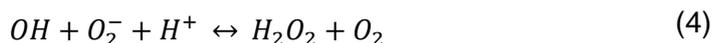
A um pH alcalino, o peróxido de hidrogênio (H_2O_2) dissocia-se na forma de hidroperóxido (HOO^-), como mostra a equação 2.



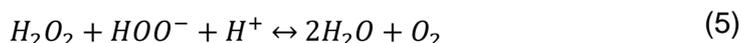
Com o pH em 11,5, o hidroperóxido pode reagir com o peróxido de hidrogênio não dissociado para a formação de radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$) e superóxido (O_2^-), como mostra a equação 3.



Na ausência de outros reagentes, os radicais hidroxila e superóxido reagem entre si para a formação de O_2 e água conforme a equação 4.



A reação global de decomposição do peróxido de hidrogênio fica determinada pela equação 5.



Por fim, a dissociação do peróxido de hidrogênio pode ser definida simplesmente pela formação de água e oxigênio, conforme a equação 6.



Um dos pontos mais interessantes de se analisar nesse mecanismo é que o peróxido de hidrogênio forma no final, água e oxigênio, não há a presença de nenhum outro resíduo, dessa forma, observa-se que seu impacto ambiental será baixo ou até mesmo nulo. A baixa concentração, o peróxido é seguro de ser manuseado e está disponível em grandes quantidades. Porém, é importante salientar que em maiores concentrações, acima de 35 %, o peróxido de hidrogênio possui uma natureza explosiva.

Ao analisar a reação global (equação 6), por balanço de massa, é possível prever que a quantidade máxima formada de oxigênio é de 0,5 mol para cada mol de peróxido de hidrogênio. Dessa forma, ao serem colocados outros compostos que reagem com a hidroxila ou com o superóxido, a quantidade de oxigênio no final não será máxima, devido a competição com outras reações do mecanismo.

Quando o peróxido de hidrogênio se decompõe em condições alcalinas na presença de um substrato que contém lignina, a formação de oxigênio é menor do que a máxima, indicando que os intermediários das reações estão envolvidos na reação de oxidação da lignina. Considerando ainda o fato de que o pH ótimo para o processo de deslignização é por volta de 11,5, fica evidente que os intermediários gerados pela equação 3 estão envolvidos, já que esta é dependente do pH.

O aumento do pH para valores maiores que 11,5 aumenta a concentração do íon hidroperóxido, mostrando que o íon não é tão significativo na oxidação da lignina, já que, para valores de pH maiores que 11,5, o processo de deslignização tem uma eficiência menor do que quando o pH é 11,5.

Durante a aplicação de peróxido de hidrogênio alcalino, o material tratado fica desintegrado em pequenas e dispersas fibras (46). A parede celular perde maioria da sua estrutura rígida e torna-se menos uniforme em sua textura (47) e (48), gerando pontos de acesso para a hidrólise enzimática.

O pré-tratamento com peróxido de hidrogênio alcalino expande a matriz da biomassa lignocelulósica, gerando maior contato entre as enzimas e a celulose (44). Sendo assim, o pré-tratamento em resíduos lignocelulósicos, como o bagaço de cana, faz com que ocorra um grande aumento na capacidade da enzima de realizar o processo de hidrólise para uma futura fermentação para geração de etanol de segunda geração.

No experimento proposto por Gray (44), fava de milho, palha de trigo, *switchgrass* e *miscanthus* foram utilizadas para obter açúcares. As amostras foram moídas para passar em peneiras de 5 mm, com uma determinação de umidade menor que 10 % da biomassa. O pré-tratamento se seguiu com uma solução com concentração de peróxido de hidrogênio igual a 10 % a pH 11,5, por 24 h à temperatura ambiente (25 °C) e rotação de 90 rpm. Após completada esta etapa, o material foi filtrado e lavado com água destilada, e a parte insolúvel foi levada para secar na estufa a 45 °C por 48 h e armazenada à temperatura ambiente para realização de análises.

Ao final do pré-tratamento, os resultados variaram para diferentes tipos de biomassa, em todos os casos ocorreu a diminuição do percentual de lignina. Para a fava de milho e palha de trigo, a quantidade de lignina presente era menos da metade quando comparada com o material antes do pré-tratamento. Para *switchgrass* e *miscanthus*, houve uma redução de cerca de 40 % da lignina quando comparada com o valor inicial. Isso mostra que o tratamento com peróxido de hidrogênio alcalino é capaz de retirar a lignina da matriz lignocelulósica e permitir uma melhor hidrólise enzimática.

No mesmo experimento, foi comparada a eficiência do tratamento do peróxido de hidrogênio alcalino em relação ao tratamento feito somente com NaOH. Os resultados mostraram que o tratamento alcalino, mas não oxidante diminuía a quantidade de lignina contida na biomassa, porém tinha uma efetividade menor do que o processo oxidante.

Quando comparado com o experimento de Gould (49) que utilizou palha de trigo, casca de semente, *kenaf* e outros materiais lignocelulósicos, moídos a 2 mm de diâmetro, a solução utilizada tinha concentração de peróxido de hidrogênio igual a 1 % com pH 11,5, sendo que o experimento teve duração de 16 h a temperatura ambiente (25 °C). Os resultados indicaram que cerca de

metade da lignina tinha sido dissolvida. A comparação mostra que com o aumento da concentração de peróxido, não necessariamente irá ocorrer um grande aumento na dissolução da lignina, mas sim uma maior dissolução da hemicelulose.

No experimento de Sun et al. (50), a palha de centeio sofreu uma série de remoções até que fosse realizado o pré-tratamento com peróxido de hidrogênio alcalino, inicialmente a biomassa sofreu uma remoção de ceras com uma mistura tolueno-etanol, após isso, foram removidos extrativos solúveis em água, para então ser tratada com o peróxido de hidrogênio alcalino.

O experimento avaliou como a solubilização de lignina seria afetada variando a temperatura, de 20 °C até 70 °C, mantendo a concentração de peróxido de hidrogênio constante em 2 %(m/v) por 12 h. Os resultados mostraram que mais da metade da lignina foi removida a 20 °C e que quase 90 % da lignina foi removida a 70 °C. Mostrando que o aumento de temperatura também pode ter um efeito positivo na solubilização de lignina.

Outro estudo proposto por Rabelo et al. (9), os experimentos foram realizados tendo o bagaço de cana como substrato e variando temperatura e concentração de peróxido de hidrogênio. Além disso, avaliou-se que o tempo não era relevante no tratamento, pois após cerca de 45 min, não havia mais formação significativa de oxigênio, mostrando que todo o peróxido já havia sofrido decomposição.

3.4. Redes neurais artificiais (RNAs)

Ao longo do desenvolvimento de um processo químico, tanto para indústria quanto para pesquisa, é necessário o estudo de várias propriedades, o que pode levar a problemas experimentais. A utilização de modelos estatísticos surge como uma tentativa de solução destes, uma vez que pode tanto buscar uma otimização do sistema como auxiliar na detecção de falhas.

Uma maneira de aplicar os modelos estatísticos é utilizando o planejamento experimental. Este possui a finalidade de auxiliar no preparo e execução dos experimentos e nas análises subsequentes. A partir de um número pequeno de experimentos, é possível obter uma grande quantidade de dados, fazendo com que haja um gasto menor de custo e tempo, racionalizando os resultados para somente o necessário, baseado em uma probabilidade estatística (51).

Esse planejamento dá como resultado, como as variáveis envolvidas e as interações entre as mesmas, afetam a resposta do sistema. Rabelo et al. (9) utilizou o planejamento experimental no pré-tratamento de bagaço de cana-de-açúcar com peróxido de hidrogênio alcalino, avaliando 3 variáveis do processo, tempo (h), temperatura (°C) e concentração de peróxido de hidrogênio (%(v/v)). Foi reportado que tanto o tempo quanto a temperatura não tiveram influência significativa para o aumento da concentração de glicose no meio.

Outra maneira de se aplicar os modelos estatísticos é na utilização de redes neurais artificiais, estes são sistemas os quais possuem a capacidade de simular matematicamente sistemas neurológicos biológicos. RNAs são compostos por unidades de processamentos simples (nodos) que estão dispostos em uma ou mais camadas. A partir de conexões feitas entre os nodos, e com seus pesos associados, é calculada a resposta de saída (52).

Um neurônio artificial baseia-se em um neurônio biológico. O segundo pode ser dividido em três partes: o dendrito, que recebe a informação de um neurônio anterior, o corpo celular que tem a função de processar a informação recebida e a partir deste processamento, transmitir ou não a resposta através do axônio. Analogamente falando, o neurônio artificial também pode ser dividido em três partes: a camada de entrada, que recebe as informações das variáveis de entrada, correspondendo assim aos dendritos, a camada intermediária, que processa a informação obtida na entrada, correspondendo assim ao corpo celular, e então a partir da resposta, passa ou não a informação para a camada de saída, correspondente ao axônio.

O modelo de neurônio proposto por McCulloch e Pitts (53) é uma simplificação de como o neurônio biológico funciona. Matematicamente falando, ele descreve que há n terminais de entrada (x_1, x_2, \dots, x_n), que representam os dendritos, e possui somente um terminal de saída (Y), representando o axônio. Para simular o que seria uma sinapse, ou seja, um sinal que o corpo celular de um neurônio biológico transmitiria, os terminais de entrada possuem pesos acoplados a eles (W_1, W_2, \dots, W_n).

Um neurônio biológico somente dispara um sinal quando a soma dos impulsos que ele recebe é maior que o seu limiar (*threshold*). Dessa maneira, o modelo simula o comportamento do corpo celular fazendo uma soma dos valores da multiplicação da variável com seu peso correspondente ($x_i \cdot W_i$). Assim, quando comparado com o valor do *threshold* do neurônio, ocorre a decisão de disparar ou não a resposta. Para a ativação do neurônio neste modelo, é

necessário que haja uma 'função de ativação'. Originalmente, neste modelo, a função de ativação é dada pela função de limiar mostrada na equação 7.

$$\sum_{i=1}^n x_i W_i \geq \theta \quad (7)$$

Onde n é o número de entradas no neurônio, W_i é o peso associado à entrada x_i , e θ é o limiar (*threshold*) do neurônio. Dessa forma, o neurônio será ativado quando a soma ponderada for igual ou ultrapassar o limite estabelecido pelo *threshold*. Um esquema do neurônio de McCulloch e Pitts pode ser visto na Figura 6.

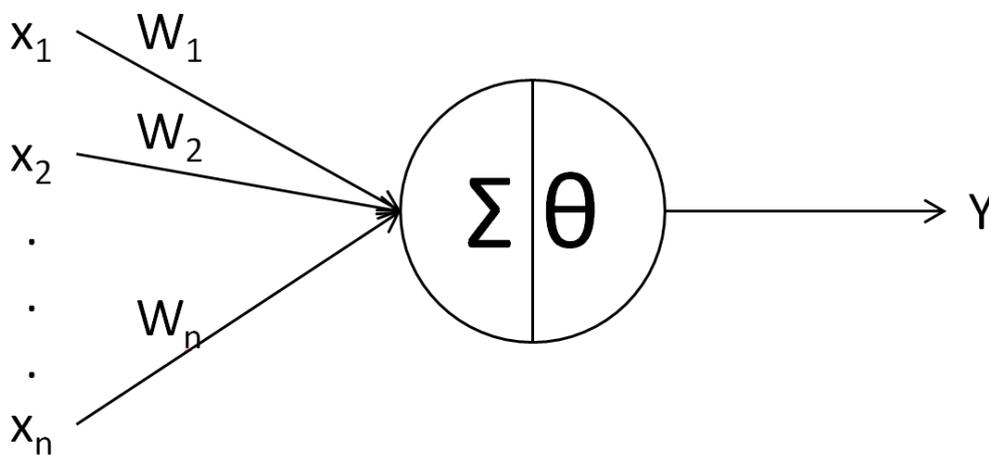


Figura 6 - Representação do neurônio de McCulloch e Pitts.

O trabalho de O'Dwyer et al. (54) reportou que é possível utilizar as RNAs para correlacionar os parâmetros estruturais da biomassa, como quantidade de lignina, quantidade de acetil e cristalinidade de celulose, porém, não utiliza as redes para tentar prever como as condições de pré-tratamento afetarão a quantidade de lignina na biomassa tratada e as concentrações de açúcares no meio.

3.4.1. Arquiteturas de redes neurais

Definir a arquitetura de uma rede neural artificial é de grande importância, visto que, somente um neurônio não possui a capacidade de resolver problemas complexos, já que a função de ativação irá produzir uma resposta para todas as variáveis de entrada, sendo que estas podem não se comportar de maneira

similar, gerando erros em sistemas com um grau um pouco mais elevado de complexidade. Faz-se então necessário a construção de uma rede de neurônios.

Para este trabalho, serão vistas as arquiteturas *Feedforward* de uma única camada e de múltiplas camadas.

3.4.1.1.

Rede *Feedforward* de uma única camada

É arquitetura mais simples de todas, constituída de uma camada de entrada, uma camada intermediária e uma camada de saída. A camada de entrada corresponde às variáveis do processo. O nível intermediário faz a associação das informações de entrada, possuindo um peso fixo associado. Tem capacidade de resolver somente problemas de que sejam linearmente separáveis, tendo uma aplicação bem restrita, dado à sua simplicidade. Apesar disso, possuem a capacidade de resolver problemas de múltiplas variáveis, mas por só usarem uma função de ativação, tratando todas as variáveis da mesma forma, problemas mais complexos, geram maiores erros. As redes *Perceptron Simples* e *Adaline* são exemplos dessa arquitetura. A Figura 7 ilustra uma rede *Feedforward* de uma única camada (55).

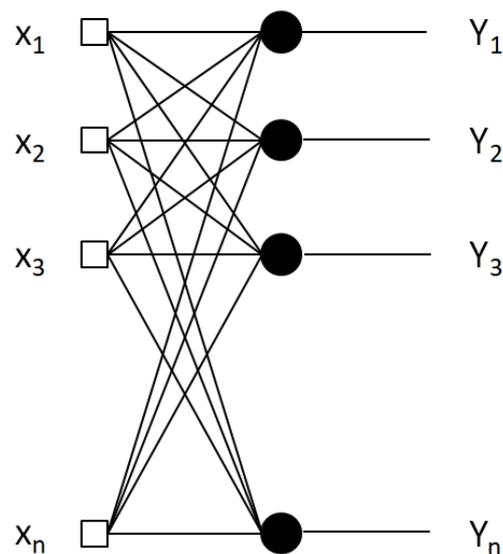


Figura 7 - Redes *Feedforward* de uma única camada.

3.4.1.2.

Rede *Feedforward* de múltiplas camadas

Tem um princípio similar às redes de uma única camada, porém, agora possuem camadas intermediárias ocultas que conferem uma maior capacidade para a rede resolver problemas complexos. Diferente da rede de uma única

camada por poderem resolver problemas que não são linearmente separáveis. A camada de entrada e saída tem a mesma funcionalidade que a rede citada na seção 3.4.1.1, a primeira recebe as informações das variáveis de entrada e a segunda continua sendo a resposta do problema. Já a camada intermediária, possui os pesos como parâmetro ajustável e conexões não lineares entre os neurônios, dando maior flexibilidade na solução do problema. A rede *Perceptron de Múltiplas Camadas* (MLP) é um exemplo deste tipo de rede. A Figura 8 ilustra uma rede *Feedforward* de múltiplas camadas (55).

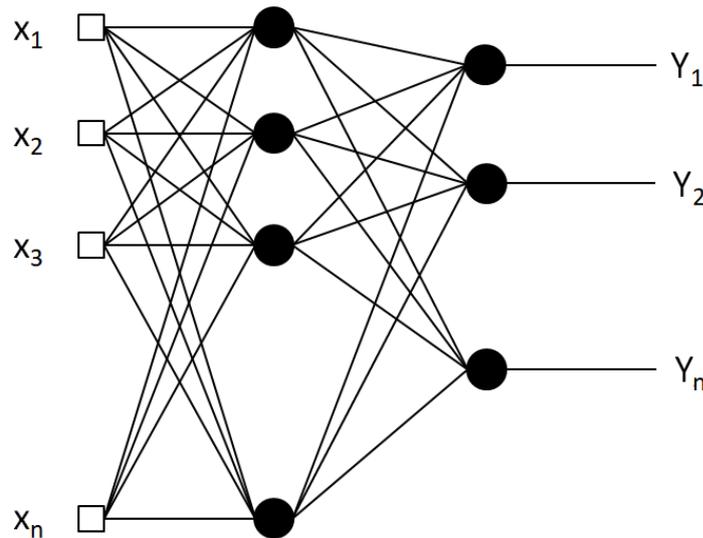


Figura 8 - Rede *Feedforward* de múltiplas camadas.

3.4.2. Número de neurônios em cada camada

Uma vez que a arquitetura da rede é decidida, o passo seguinte está em determinar o número de neurônios que estarão presentes em cada camada. Não há uma definição geral quanto ao número destes, sendo um parâmetro variável para cada problema.

A camada de entrada representa as variáveis de entrada do problema, logo, em geral, o número de neurônios na camada de entrada representa o número de variáveis do seu problema. O número de neurônios na camada de saída dependerá da resposta que é esperada deste.

A escolha do número de neurônios na camada intermediária envolve uma complexidade maior. Existem vários métodos de determinar quantos neurônios serão utilizados nessa camada, sendo o método de tentativa e erro, o mais utilizado. Porém existem outros métodos matemáticos que podem ajudar nessa definição como *Weka*, *Neuralware*, Método *Baron* e Método *Masters* (56).

É importante definir corretamente o número de neurônios na camada intermediária, já que, se o número for muito pequeno, a rede não terá a capacidade de resolver o problema estabelecido e se o número de neurônios for muito grande, o tempo para resolver o problema será alto, além da resposta ser tendenciosa.

3.4.3. Treinamento das redes neurais artificiais

A utilização de uma rede neural artificial para solucionar um problema passa inicialmente por uma fase de aprendizagem. A rede por si possui a capacidade de aprender através de exemplos e, a partir disso, realizar interpolações e extrapolações.

Um algoritmo de treinamento é um conjunto bem-definido de procedimentos utilizado para ajustar os parâmetros de uma rede neural artificial, fazendo com que esta “aprenda” uma determinada função. Não há apenas um algoritmo de aprendizagem, existe diversos, cada um possuindo suas vantagens e desvantagens.

O aprendizado de uma rede neural pode ser dividido em dois tipos: o aprendizado supervisionado e o aprendizado não supervisionado.

3.4.3.1. Treinamento supervisionado

É o método mais comumente utilizado para treinamento de redes neurais artificiais. Possui este nome, pois são dados à rede tanto os dados de entrada quanto os dados de saída desejada por um supervisor externo (professor). Desta forma, realizando as ligações entre pares de saída e de entrada, há o ajuste dos parâmetros da rede como mostra a Figura 9.

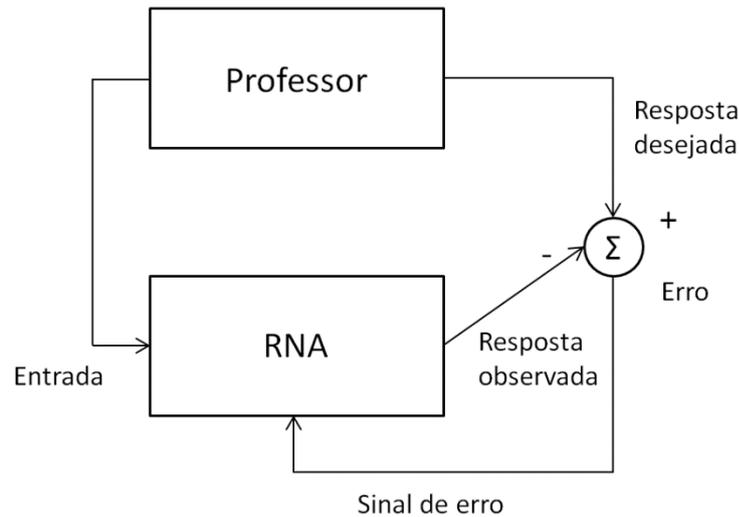


Figura 9 - Treinamento supervisionado (52).

O “professor” direciona o treinamento, mostrando para a rede o que é um comportamento bom ou ruim. Para isso, ele passa a saída desejada para a rede e a mesma calcula outro valor de saída, um erro é calculado comparando os dois valores, fazendo com que os parâmetros sejam ajustados para a minimização do erro (52). Normalmente utiliza-se como parâmetro de desempenho da rede, a soma dos erros quadráticos, mostrada na equação 8.

$$e(n) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n (y_{di} - y_i)^2 \quad (8)$$

Onde n é número de nodos de saída da rede, y_{di} é a saída desejada para o nodo i , e y_i é a saída corrente da rede.

A desvantagem deste método de treinamento está justamente na necessidade da presença de um “professor”, sem a presença deste, a rede não terá a capacidade de aprender estratégias novas em situações que não são cobertas pelos exemplos pelo treinamento da rede (52).

3.4.3.2. Treinamento não-supervisionado

Diferente do método citado anteriormente, não há a presença de um “professor” neste caso. O aprendizado ocorre apenas pela entrada de dados na rede, fazendo com que este somente seja possível quando existe uma redundância nos dados de entrada, na ausência de redundância, não há

possibilidade de encontrar padrões, impossibilitando o aprendizado da rede. A Figura 10 ilustra o funcionamento de um treinamento não supervisionado (52).

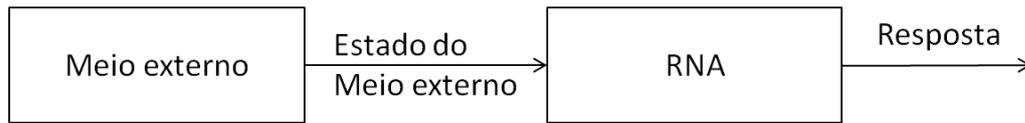


Figura 10 - Treinamento não supervisionado (52).

3.4.3.3. Algoritmo *Backpropagation*

É o algoritmo mais comum no treinamento de redes de múltiplas camadas. O algoritmo *Backpropagation* é do tipo supervisionado, utilizando pares (entrada-saída desejada) para ajustar os pesos da rede por meio de correção de erros. O treinamento da rede por este método ocorre em duas fases: a primeira, a fase *forward* e a segunda, a fase *backward* (52).

Na fase *forward*, a entrada de dados é feita na camada de entrada da rede. A camada seguinte calcula seu sinal de saída que irá servir como entrada para a camada seguinte a esta. Por último, as saídas calculadas na camada de saída são comparadas com os valores de saída desejados.

Já a fase *backward* começa pela última camada, a partir desta, os nodos da camada atual ajustam seus pesos de forma que o erro seja minimizado. Para calcular o erro de um nodo da camada intermediária, é utilizado o erro dos nodos presentes na camada seguinte, ponderando pelo peso das conexões entre os nodos.

As fases *forward* e *backward* sendo aplicadas sucessivas vezes fazem os pesos e o limiar dos neurônios serem ajustados automaticamente para cada iteração, ocasionando uma diminuição na soma dos erros produzidos pela resposta quando comparado ao desejado (57).

Nesse algoritmo, existem dois parâmetros que influenciam no desempenho do processo de aprendizagem, são eles a taxa de aprendizado e o termo de momentum.

A taxa de aprendizado (η) é um termo constante que varia de 0 a 1 que interfere na convergência do aprendizado. Uma taxa muito pequena implica em mudanças mais suaves nos valores de pesos e limiares, porém aumenta o tempo necessário para o aprendizado e, além disso, pode causar um problema de mínimo local, chamado de *trapping*, no qual a rede não converge para o valor

verdadeiro do mínimo global. Por outro lado, um número muito alto leva a mudanças mais bruscas e pode causar uma oscilação em torno do mínimo global. O valor da taxa de aprendizado então deve ser o mais alto possível de modo que não leve a oscilação (57).

O termo de momentum (α) é um termo que visa aumentar a taxa de aprendizado sem levar à oscilação durante a aplicação do algoritmo de *Backpropagation*. Ele leva em consideração os efeitos das mudanças anteriores dos pesos na direção do movimento atual dos pesos (57).

A equação 9 mostra como é calculada a variação do peso.

$$\Delta w_{ij}^{t+1} = \eta s_i e_j + \alpha w_{ij}^t \quad (9)$$

Onde Δw_{ij}^{t+1} e w_{ij}^t são as variações do peso do neurônio j em relação à conexão i no instante t+1 e t respectivamente, η é a taxa de aprendizado, α é o termo de momentum, s_i é o valor de entrada pela conexão i do neurônio j e e_j é o valor do erro calculado do neurônio j.

No trabalho foram utilizadas, além do próprio algoritmo de *Backpropagation*, outras variações como o *Levenberg-Marquadt Backpropagation*, *Bayesian Regularization Backpropagation*, *One-Step Secant Backpropagation* e *Conjugate Gradient With Powell/Beale Restarts Backpropagation*. Os algoritmos têm uma capacidade de maior de otimizar os parâmetros da rede, porém, precisam de uma maior quantidade de memória para realizar o processamento.

3.4.4. Funções de ativação

Essas funções possuem a responsabilidade de processar as entradas de cada neurônio, gerando uma saída, de acordo com os *bias* e pesos correspondentes do neurônio. Em casos de sistemas dinâmicos, as equações utilizadas são as diferenciais, enquanto que, para casos discretos, as equações utilizadas são as de diferença. Diversas equações matemáticas podem ser utilizadas como funções de ativação, a ideal será determinada pela estrutura e propriedade da rede. Algumas das funções mais comuns estão listadas a seguir (58).

3.4.4.1. Função linear

Realiza uma transição linear entre dois estados, em outras palavras, a função repete o valor de entrada na saída do neurônio. É utilizada normalmente na camada de saída da rede (59). A equação 10 representa a função linear e a equação 11 representa a sua derivada. A Figura 11 mostra uma representação gráfica da função linear e de sua derivada para valores genéricos de 'p'.

$$f(x) = p \cdot x \quad (10)$$

$$f'(x) = p \quad (11)$$

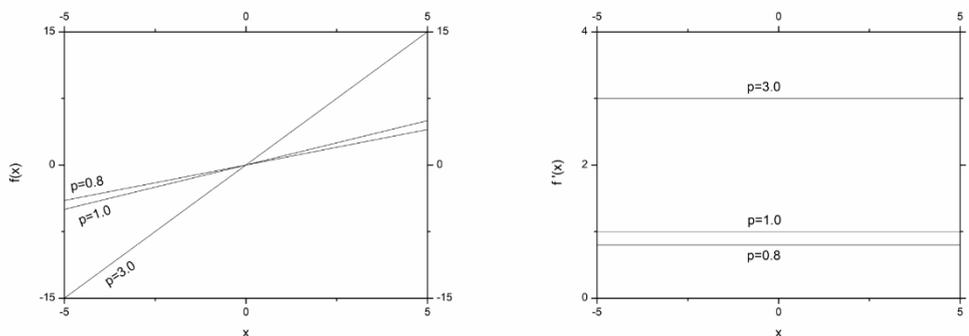


Figura 11 - Gráfico da função linear e sua derivada.

3.4.4.2. Função logística

Realiza uma transição não linear entre dois estados, sendo limitada por valores entre 0 e 1. É utilizada normalmente nas camadas intermediárias da rede. A equação 12 representa a função logística e a equação 13 representa a sua derivada (59). A Figura 12 mostra uma representação gráfica da função logística e de sua derivada para valores genéricos de 'p'.

$$f(x) = \frac{1}{1 + e^{-p \cdot x}} \quad (12)$$

$$f'(x) = p \cdot f(x) \cdot (1 - f(x)) \quad (13)$$

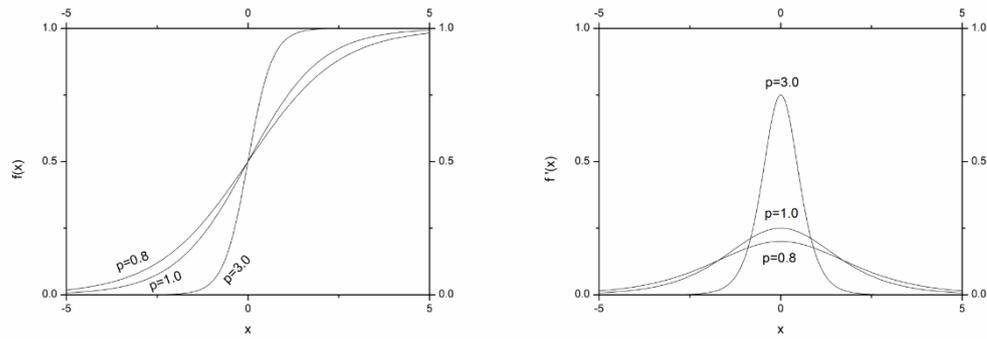


Figura 12 - Gráfico da função logística e sua derivada.

3.4.4.3. Função tangente hiperbólica

Realiza uma transição não linear entre dois estados, sendo limitada por valores entre -1 e 1, podendo assim, assumir valores negativos, diferente da função logística (59). É utilizada normalmente nas camadas intermediárias da rede. A equação 14 representa a função tangente hiperbólica e a equação 15 representa a sua derivada. A Figura 13 mostra uma representação gráfica da função tangente hiperbólica e de sua derivada para valores genéricos de 'p'.

$$f(x) = \tanh(p \cdot x) \quad (14)$$

$$f'(x) = p \cdot (1 - f(x)^2) \quad (15)$$

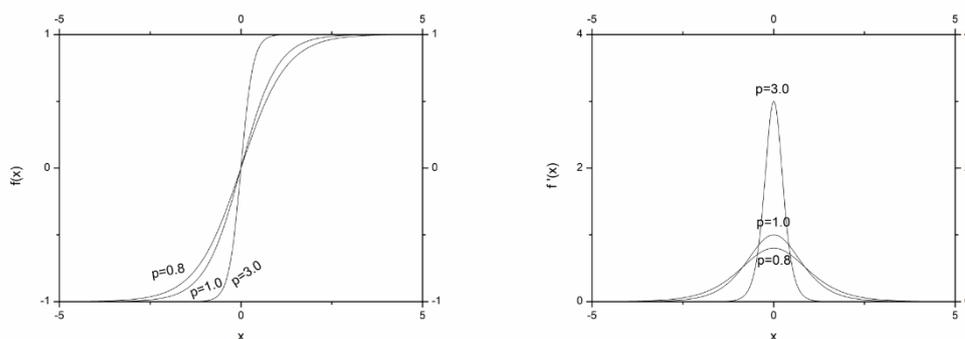


Figura 13 - Gráfico da função tangente hiperbólica e sua derivada.

4 Metodologia experimental

4.1. Preparo da biomassa

O bagaço de cana foi obtido em feiras de rua na cidade do Rio de Janeiro. A biomassa foi lavada com água corrente e colocada na estufa a 45 °C por 48 h. Após isso, a biomassa foi triturada com o auxílio de um triturador elétrico. O bagaço triturado foi colocado em um ambiente sem umidade.

4.2. Análise granulométrica do bagaço de cana-de-açúcar triturado

Foram utilizadas peneiras da série de Tyler de 10, 24, 35, 42 e 48 *mesh* para a separação do material. As peneiras foram inicialmente pesadas e posteriormente empilhadas na seguinte ordem, começando na parte inferior: a bandeja inferior, 48, 42, 35, 24 e 10 *mesh*.

Aproximadamente 39,00 g do bagaço foram adicionados na parte superior da série de peneiras e estas foram presas em um agitador eletromagnético sendo agitadas por 30 min. Após este período, as peneiras foram pesadas para determinar a massa retida em cada uma delas.

A fração mássica retida foi calculada dividindo a massa de bagaço na peneira pela soma das massas de todas as peneiras. A equação 16 mostra como é calculada a fração mássica retida na peneira de 10 *mesh*.

$$\%_{+10} = \left(\frac{M_{+10}}{M_{+10} + M_{+24} + M_{+35} + M_{+42} + M_{+48} + M_{fundo}} \right) \times 100 \quad (16)$$

M_{+10} : massa das partículas retidas na peneira de 10 *mesh*, em g;

M_{+24} : massa das partículas retidas na peneira de 24 *mesh*, em g;

M_{+35} : massa das partículas retidas na peneira de 35 *mesh*, em g;

M_{+42} : massa das partículas retidas na peneira de 42 *mesh*, em g;

M_{+48} : massa das partículas retidas na peneira de 48 *mesh*, em g;

M_{fundo} : massa das partículas retidas na bandeja inferior, em g;

4.3.

Pré-tratamento com peróxido de hidrogênio alcalino (PHA)

Foram pesados 2,0 g de bagaço de cana triturado e colocados em erlenmeyers de 250 mL. Em um béquer de 100 mL, foi preparada a solução de pré-tratamento, adicionando-se a quantidade necessária de peróxido para obter-se a concentração desejada. Após isso, à solução foi adicionada uma solução de hidróxido de potássio 5,0 mol.L⁻¹ até pH igual a 11,5, e por fim, completou-se o volume com água destilada.

A solução de pré-tratamento foi colocada nos erlenmeyers com o bagaço triturado e os frascos colocados em um *shaker* na temperatura do teste com agitação constante por 1 h. Todos os testes foram realizados em duplicata.

Após o fim do tempo do teste, foi realizada uma filtração à vácuo utilizando filtros de café. A fração sólida foi lavada com 200 mL de água destilada e colocada em tubos falcon e levada para secagem em estufa a 45 °C. Após secos, foram levados para análise gravimétrica de Klason, análise de açúcares por HPLC e infravermelho.

A fração líquida foi colocada em erlenmeyers de 250 mL e, após 24 h, acidificada a pH 2,0 utilizando uma solução de HCl 2,0 mol.L⁻¹. Após mais 24 h, a solução foi centrifugada a 4000 rpm por 10 min. A solução sobrenadante foi descartada e o precipitado levado à estufa para secagem.

A Figura 14 mostra um fluxograma simplificado do procedimento descrito acima.

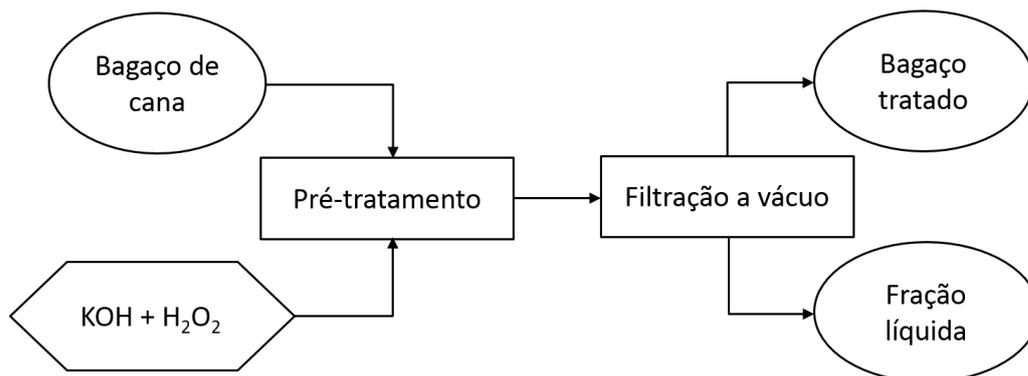


Figura 14 - Fluxograma do procedimento de pré-tratamento.

4.4.

Determinação da lignina insolúvel (Método Klason)

O método para determinação de lignina insolúvel de Klason seguiu o procedimento padrão NREL (60).

Pesa-filtros foram lavados com água destilada e levados para secar na estufa a 105 °C. A cada 1 h, os pesa-filtros foram retirados da estufa e levados à temperatura ambiente em um dessecador. A massa foi anotada. O procedimento foi realizado até a massa constante do pesa-filtro (M_1).

Pesou-se cerca de 300,0 mg de cada amostra seca do bagaço (M_A), em béqueres de 10,0 mL devidamente identificados. Adicionou-se 3,0 mL de ácido sulfúrico 72 % em cada béquer. Agitou-se a mistura com o auxílio de um bastão de vidro a cada 5 min por 1 h.

Depois de decorrido o tempo de hidrólise, o conteúdo dos béqueres foi transferido quantitativamente para frascos de 500 mL, utilizando 84,0 mL de água destilada, sendo a concentração ácida do meio diluída para 4 %. As amostras foram autoclavadas por 1 h a 121 °C e 1,1 bar. Após a descompressão da autoclave, os frascos foram retirados e resfriados até a temperatura ambiente.

O conteúdo do frasco foi então filtrado à vácuo com os pesa-filtros já pesados. Os pesa-filtros foram levados para a estufa a 105 °C para secagem. A cada 1 h, os pesa-filtros foram retirados da estufa e levados ao dessecador até temperatura constante. Os pesa-filtros foram pesados e a massa anotada. O procedimento foi repetido até a obtenção da massa constante (M_2).

A quantidade de lignina insolúvel foi determinada pela massa do pesa-filtro com a amostra, menos a massa do pesa-filtro seco vazio como mostra a equação 17 abaixo.

$$(\%)Lig_{insolúvel} = \frac{M_2 - M_1}{M_A} \times 100 \quad (17)$$

M_1 : massa do pesa-filtro vazio seco, em g;

M_2 : massa do pesa-filtro com lignina, em g;

M_A : massa da amostra seca, em g;

4.5.

Determinação de glicose e xilose

Alíquotas de cada hidrolisado, obtido após a filtração da hidrólise ácida, foram neutralizadas com bicarbonato de sódio, com cuidado para evitar a formação de espuma, até pH neutro. Os hidrolisados neutralizados foram filtrados diretamente em *via/s* utilizando filtros Milipore de 0,22 µm.

Foram então analisados por HPLC, utilizando uma coluna SUPELCOSIL LC-NH2 (250 x 4,6 mm) em um cromatógrafo Shimadzu. Como fase móvel, foi

empregado uma solução de acetonitrila 75 % com fluxo de $1,0 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, a $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Os compostos foram monitorados com um detector de índice de refração Shimadzu RID-10A.

Os cromatogramas das amostras foram comparados com os padrões dos açúcares (glicose e xilose) a serem analisados. A quantificação foi realizada por meio de curvas de calibração de cada composto.

4.5.1.

Construção das curvas-padrão de glicose e xilose

A curva-padrão para a quantificação dos açúcares consistiu de 7 pontos: 0,1; 0,2; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 4,0 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. As soluções foram preparadas em balões volumétricos de 10 mL a partir de soluções padrão $50 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ de glicose e xilose.

4.6.

Análise de infravermelho

Amostras de 3,0 mg do bagaço tratado e não tratado, previamente secados em estufa e dessecador, foram misturadas a 297,0 mg de KBr, transformadas em pastilhas de prensagem e submetidas a análise na região do infravermelho ($400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$) em um espectrômetro de infravermelho Perkin Elmer Spectrum Two. A resolução foi de 4 cm^{-1} e o *software* utilizado para o processamento dos dados foi o Spectrum.

A razão entre a absorbância do comprimento de onda característico da ligação do tipo CO (1030 cm^{-1}) e a absorbância do comprimento de onda característico de anéis aromáticos (1420 cm^{-1}) foi calculada para a bagaço de cana tratado e não tratado (61). Após isso, uma nova razão foi calculada, dividindo a razão calculada antes do tratamento pela razão calculada depois do tratamento. Este último valor, dá uma expectativa de quanta lignina foi oxidada na biomassa.

4.7.

Desenvolvimento dos modelos de redes neurais artificiais

As redes neurais foram criadas utilizando o *software* MATLAB 2016b e seguiram a metodologia proposta por Albuquerque (62).

1. Definição da arquitetura da rede;
 - a) Número de neurônios na camada de entrada;
 - b) Número de neurônios na camada de saída;
 - c) Número de camadas intermediárias;
 - d) Número de neurônios nas camadas intermediária;
 - e) Função de ativação em cada camada;

- f) Algoritmo de treinamento da rede;
2. Definição dos vetores de treinamento;
3. Treinamento da rede proposta;
4. Teste da rede proposta;
5. Cálculo do erro de desvio da saída prevista para a saída real;
6. Cálculo do desempenho da rede a partir do erro quadrado médio (SSE);
7. Teste de aceitabilidade do SSE;

4.7.1.

Número de neurônios na Camada de Entrada

Para a camada de entrada, foram empregados dois neurônios, cada um representando as variáveis avaliadas: temperatura e concentração de peróxido de hidrogênio.

4.7.2.

Número de neurônios na Camada de Saída

Foi empregado apenas um neurônio na camada de saída, correspondente à variável que se desejava prever. Foram elaborados 4 modelos neurais: fração de lignina, concentração de xilose, concentração de glicose e oxidação de lignina.

4.7.3.

Número de neurônios na Camada Intermediária

A quantidade escolhida de neurônios nesta camada está relacionada diretamente com a capacidade de convergência da rede. O número de neurônios foi determinado de forma heurística, variando de um valor mínimo (2 neurônios) até um valor máximo (5 neurônios). Foi utilizada somente uma camada intermediária. Para a escolha da melhor combinação, foi feita a análise do coeficiente da reta (R^2) para treinamento e teste, índices de erro e números de parâmetro da rede.

4.7.4.

Algoritmos de treinamento e funções de ativação

Foram utilizados os seguintes algoritmos de treinamento nas redes:

- *Levenberg-Marquardt with Bayesian Regularization Backpropagation (trainbr)*;
- *Levenberg-Marquardt Backpropagation (trainlm)*;
- *Gradient Descent with Momentum and Adaptive Learning Rate Backpropagation (traingdx)*;

- *One-Step Secant Backpropagation (trainoss)*;
- *Conjugate Gradient with Powell/Beale Restarts (traincgb)*;

Para os 4 modelos, as funções de ativação testadas na camada intermediária foram: a função logística (*logsig*) e a função tangente hiperbólica (*tansig*). Para a camada de saída, a única função de ativação utilizada foi a função linear (*purelin*).

Um modelo esquemático das redes utilizadas pode ser visto na Figura 15.

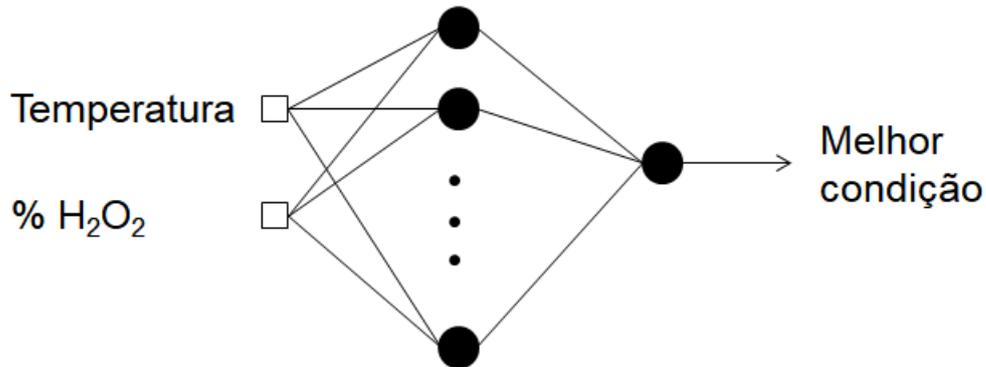


Figura 15 - Arquitetura proposta para a rede neural.

4.7.5. Definição dos vetores de treinamento e teste

O banco de dados utilizado para treinamento e teste dos quatro modelos constituiu dos resultados obtidos pelas análises descritas nas seções 4.4, 4.5 e 4.6. Para cada modelo proposto, 66,7 % dos dados foi utilizado para treinamento e os outros 33,3 % para o teste da rede. Ao final do teste, avaliou-se a capacidade de predição da rede comparando graficamente os resultados obtidos com os valores do banco de dados.

5 Resultados e discussões

5.1. Análise granulométrica do bagaço de cana-de-açúcar

Após o bagaço ser seco, o mesmo passou por um processo de trituração, permitindo que parte deste fosse submetido a uma análise granulométrica. O bagaço triturado passou por uma série de peneiras de 10, 24, 35, 42 e 48 *mesh*, tendo suas frações mássicas retidas e acumuladas, calculadas. O resultado da análise é apresentado na Tabela 4.

Tabela 4 - Dados obtidos pela análise granulométrica.

Peneiras (TY)	dp (mm) (63)	Massa retida (g)	Fração mássica retida (%)	Fração mássica acumulada (%)
10	1,7	3,9	10,1	100
24	0,71	23,75	61,4	89,9
35	0,425	8,62	22,3	28,5
42	0,355	1,81	4,7	6,2
48	0,3	0,18	0,5	1,5
Fundo	-	0,42	1,1	1,1

A partir dos dados da tabela acima, foram feitos dois gráficos, um relacionando a massa retida em cada peneira em função do tamanho médio da partícula (Figura 16), e outro com a massa acumulada em função do diâmetro médio da partícula (Figura 17).

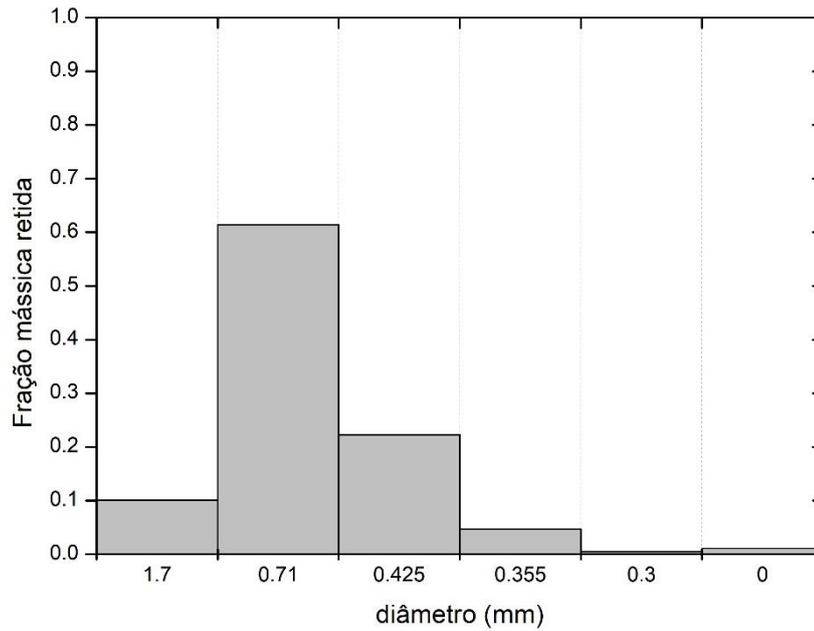


Figura 16 - Fração mássica retida em função do diâmetro médio da partícula.

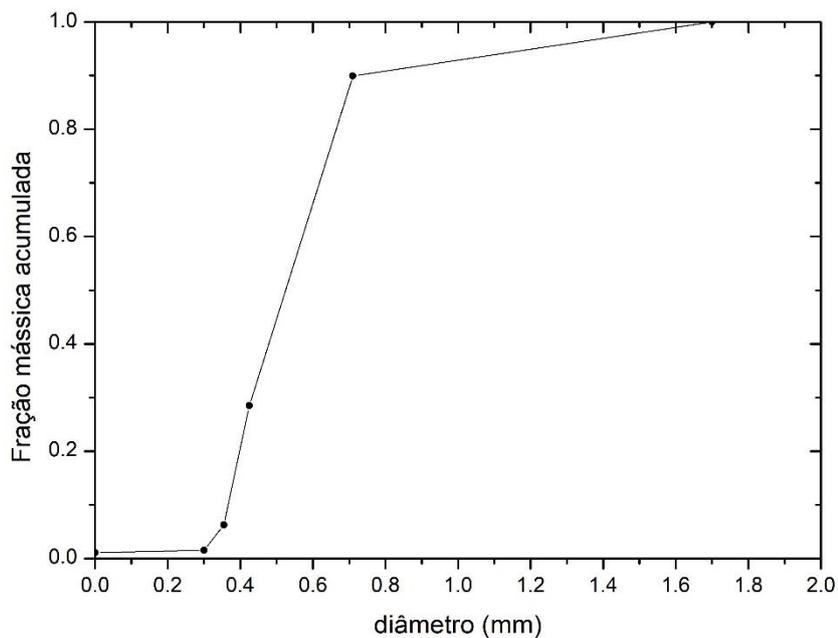


Figura 17 - Fração mássica acumulada em função do diâmetro médio da partícula.

Pelos dados observados, a maioria das partículas de bagaço encontrou-se no diâmetro médio de 0,71 mm, valor menor do que nos experimentos de Gray (44) e Gould (49), sendo assim, este tamanho de partícula pode indicar uma maior superfície de contato para o tratamento.

5.2.

Análise da composição química do bagaço de cana-de-açúcar

A Tabela 5 mostra a composição química do bagaço não tratado. O teor de cinzas é uma informação que fornece uma estimativa da quantidade de substâncias inorgânicas presentes na biomassa, tais como, sulfatos, oxalatos, carbonatos e silicatos, assim como íons, tais quais, cálcio, potássio, magnésio e manganês (64). O valor encontrado está dentro do esperado para o bagaço de cana-de-açúcar.

O teor de lignina fica em uma média de 14,7 %, um valor baixo, quando comparado com os encontrados na literatura. Os valores esperados ficam entre 20 - 30 %, porém diferentes biomassas podem ter valores bem variados do teor de lignina, dependendo das condições de plantação e cultivo da colheita. Como o bagaço foi proveniente de feiras de rua, não há como ter controle dessas condições.

Os valores de concentração de glicose e xilose, também ficaram abaixo dos encontrados em valores da literatura como mostra o estudo de Gray (44). Porém, assim como os valores de lignina, essas quantidades dependem da origem da biomassa, que não foi controlada.

Tabela 5 - Composição química do bagaço não tratado.

Componente	Composição
Cinzas (%)	1,2 ± 0,1
Lignina (%)	14,7 ± 0,14
Glicose (g/L)	0,75 ± 0,0
Xilose (g/L)	0,67 ± 0,02

5.3.

Determinação da lignina insolúvel

A quantificação de lignina insolúvel foi feita através do método Klason. Sendo este um método gravimétrico, a porcentagem de lignina é obtida pela razão entre a massa restante do processo de hidrólise ácida e a massa inicial utilizada na análise. Os valores das frações de lignina para diferentes concentrações e temperaturas estão dispostos na Tabela 6.

Tabela 6 - Frações de lignina em diferentes temperaturas e concentrações de peróxido de hidrogênio.

Amostra	Fração de lignina (%)	Média (%)	Desvio (%)
Não tratado (1)	14,8	14,7	0,14
Não tratado (2)	14,5		
25 °C/ 1,5 % (1)	13,7	13,6	0,07
25 °C/ 1,5 % (2)	13,5		
25 °C/ 3,0 % (1)	10,1	10,0	0,15
25 °C/ 3,0 % (2)	9,8		
25 °C/ 4,5 % (1)	7,1	7,5	0,33
25 °C/ 4,5 % (2)	7,8		
25 °C/ 7,5 % (1)	6,5	6,6	0,03
25 °C/ 7,5 % (2)	6,6		
35 °C/ 1,5 % (1)	12,4	11,9	0,52
35 °C/ 1,5 % (2)	11,4		
35 °C/ 3,0 % (1)	7,6	8,2	0,54
35 °C/ 3,0 % (2)	8,7		
35 °C/ 4,5 % (1)	6,5	6,2	0,28
35 °C/ 4,5 % (2)	5,9		
35 °C/ 7,5 % (1)	4,5	4,1	0,33
35 °C/ 7,5 % (2)	3,8		
45 °C/ 1,5 % (1)	10,8	10,3	0,49
45 °C/ 1,5 % (2)	9,8		
45 °C/ 3,0 % (1)	5,7	5,3	0,43
45 °C/ 3,0 % (2)	4,8		
45 °C/ 4,5 % (1)	5,1	4,8	0,22
45 °C/ 4,5 % (2)	4,6		
45 °C/ 7,5 % (1)	3,5	3,6	0,15
45 °C/ 7,5 % (2)	3,8		

Os valores apresentados na Tabela 6 mostram que, para uma mesma temperatura, quanto maior a concentração de peróxido na solução de pré-tratamento, maior é a solubilização de lignina da biomassa. Segundo Gray (44), no experimento com 10 % (m/v) de peróxido a 25 °C, houve uma diminuição de mais de 50 % da lignina para fava de milho e palha de trigo, tendo valores parecidos com os encontrados na Tabela 5. Para a condição de 7,5 % (m/v) de peróxido de hidrogênio a 25°C, houve uma redução de 55,3 % do teor de lignina.

A tabela também mostra que o aumento da temperatura faz com que a solubilidade de lignina aumente consideravelmente. As solubilizações de lignina são de 55,3 %, 71,9 % e 75,4 %, para 25 °C, 35 °C e 45 °C, respectivamente, levando em consideração a concentração de 7,5 % (m/v) de peróxido de

hidrogênio. Porém, é importante notar que não há um aumento tão grande entre 35 °C e 45 °C quanto entre 25 °C e 35 °C, mostrando que se ocorrer um maior aumento de temperatura, não necessariamente ocorrerá um grande aumento na solubilização de lignina.

Desta forma, o método Klason mostra que a melhor condição para solubilização de lignina é 45 °C e 7,5 % com 75,4 % da lignina solubilizada, enquanto que, 25 °C e 1,5 % mostra-se como a pior condição para a solubilização com 7,4 % da lignina solubilizada.

A Figura 18 mostra os valores de extração de lignina. Pode-se notar que há um aumento da extração com o aumento da concentração de peróxido, assim como com o aumento de temperatura.

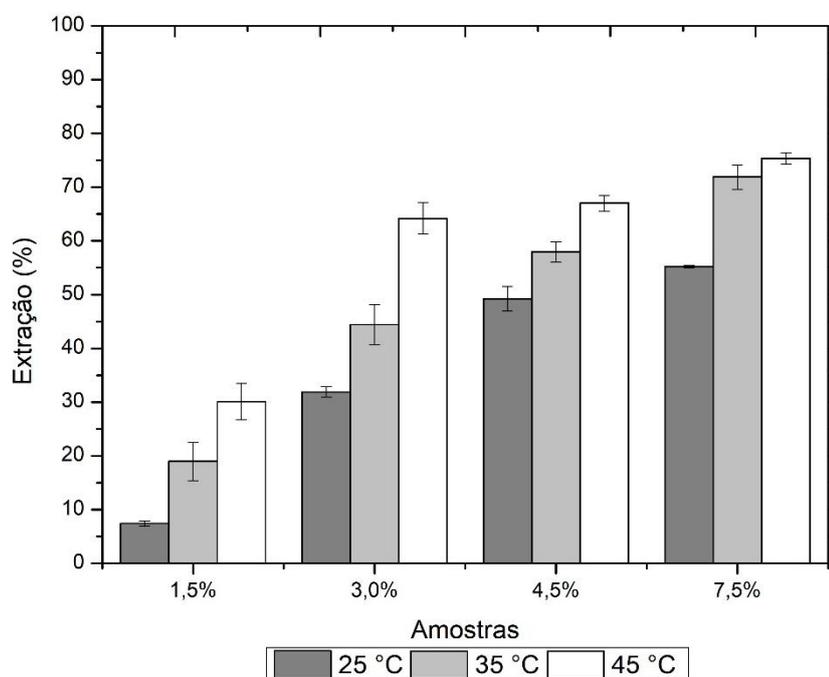


Figura 18 - Extração de lignina nas diferentes temperaturas e concentrações de peróxido de hidrogênio avaliadas.

5.4.

Determinação das concentrações de açúcares por HPLC

A Figura 19 mostra as concentrações de glicose e xilose para diferentes concentrações de peróxido à temperatura de 25 °C. Pelo gráfico é possível observar que, com o aumento da concentração de peróxido, há um aumento na concentração de glicose presente, sendo notado logo na concentração mais baixa de peróxido de hidrogênio (1,5 % (m/v)), quando ocorre um aumento da concentração de 0,75 g/L para 1,35 g/L de glicose. Na maior concentração de peróxido (7,5 % (m/v)), ocorre a maior concentração de glicose, 1,61 g/L.

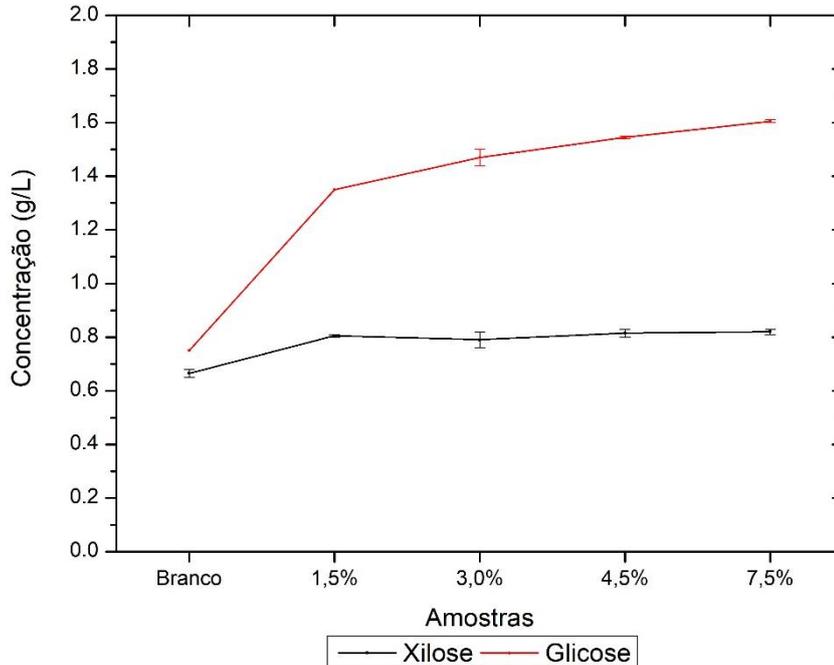


Figura 19 - Concentração de glicose e xilose para diferentes concentrações de peróxido de hidrogênio a 25 °C.

O mesmo gráfico mostra que a concentração de xilose aumenta quando o bagaço é tratado com peróxido de hidrogênio. Porém, nota-se que mesmo com o aumento da concentração de peróxido, a concentração de xilose, diferentemente da concentração e glicose, não aumenta. Os valores ficam estáveis, sem variação significativa em torno de 0,8 g/L.

Estes resultados podem indicar que o tratamento pode causar uma quebra de celulose em glicose, porém a hemicelulose não é tão afetada com a presença de peróxido, já que não ocorre um aumento na concentração de xilose, açúcar constituinte desse carboidrato.

A Figura 20 mostra as concentrações de glicose e xilose para diferentes concentrações de peróxido a 35 °C. Assim, como o gráfico da Figura 19, a concentração de glicose sobe conforme ocorre o aumento da concentração de peróxido de hidrogênio. O valor inicial é de 0,75 g/L e quando o tratamento é feito com a solução de 7,5 % de peróxido, o valor de concentração de glicose sobe para 1,47 g/L.

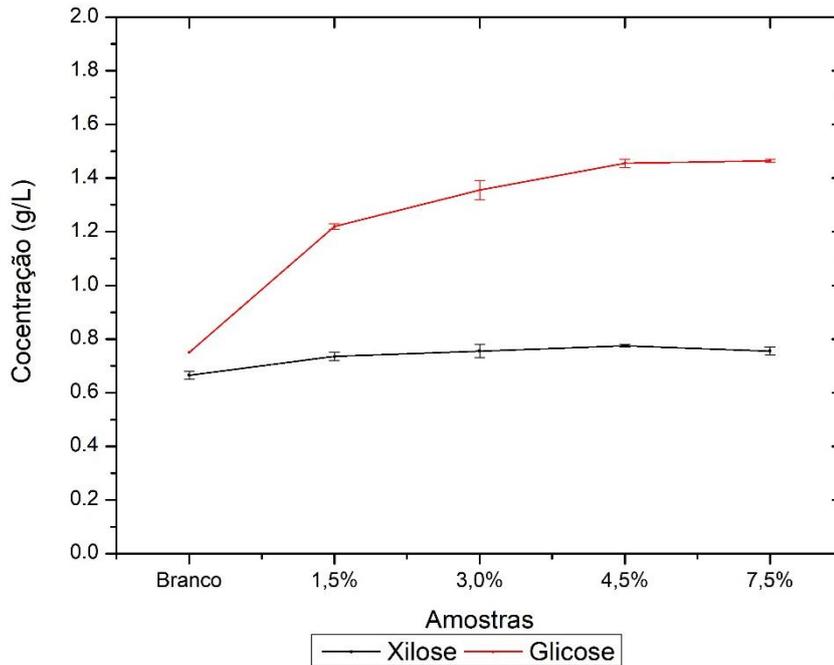


Figura 20 - Concentração de glicose e xilose para diferentes concentrações de peróxido de hidrogênio a 35 °C.

O comportamento da xilose segue o mesmo perfil. O valor aumenta quando ocorre o tratamento, porém quando há um aumento na concentração de peróxido, não há um aumento na concentração de xilose, os valores ficam estáveis, sem variação significativa em torno de 0,76 g/L.

Vale notar que mesmo com uma maior solubilização de lignina, indicada na Figura 18, não há um aparente aumento na concentração de açúcares, pelo contrário, há uma pequena redução se comparado com os valores obtidos a 25 °C.

A Figura 21 mostra as concentrações de glicose e xilose para diferentes concentrações de peróxido a 45 °C. O gráfico tem o mesmo comportamento dos anteriores. A concentração de glicose sobe conforme ocorre o aumento da concentração de peróxido de hidrogênio. O valor inicial é de 0,75 g/L e quando o tratamento é feito com a solução de 7,5 % de peróxido de hidrogênio, o valor de concentração de glicose sobe para 1,66 g/L.

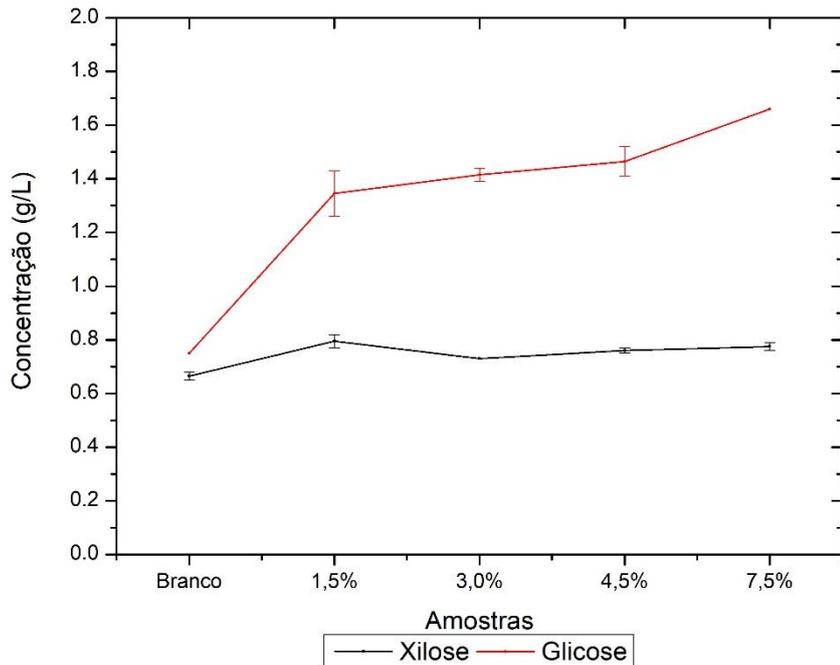


Figura 21 - Concentração de glicose e xilose para diferentes concentrações de peróxido de hidrogênio a 45 °C.

A xilose também apresenta o mesmo perfil, um aumento com o tratamento, mas sem alterações com diferentes concentrações de peróxido. Atinge também um platô em torno de 0,77 g/L.

Novamente, uma maior solubilização não apresentou uma grande diferença na concentração de açúcares, visto que para concentração de peróxido de hidrogênio de 7,5 %, a concentração de glicose é de 1,61 g/L a 25 °C e 1,66 g/L para 45 °C.

Os valores apresentados para as concentrações de açúcares estão de acordo com o estudo de Gray (44). Foi apontado que há um aumento da concentração da glicose quando ocorre um pré-tratamento utilizando peróxido de hidrogênio, porém, a variação da concentração de xilose não apresenta grandes variações. Isso pode indicar que o tratamento causa uma quebra de celulose, mas não da hemicelulose, sendo interessante então para a produção de etanol de segunda geração, pois ocorre a liberação de açúcares fermentáveis no meio. RABELO et al. (9) também reportou um aumento na concentração de glicose conforme ocorre o aumento da concentração de peróxido de hidrogênio.

É interessante notar que o tratamento com peróxido de hidrogênio alcalino aumenta as concentrações de açúcares, visto que os valores estes são maiores quando ocorre algum tipo de tratamento. Porém, os valores mostrados indicam que este tipo de tratamento é eficiente na deslignização da biomassa. Para que

ocorresse um grande aumento das concentrações de glicose e xilose, seria necessário um processo enzimático para quebra de carboidratos (celulose e hemicelulose), que ficaram mais acessíveis devido a dissolução da lignina.

5.5. Determinação do grau de oxidação da lignina

A Tabela 7 apresenta os valores da absorvância correspondente a ligação CO (1030 cm^{-1}), absorvância correspondente a estruturas aromáticas (1420 cm^{-1}), a razão entre as absorvâncias e a quantidade de lignina oxidada para cada amostra. Para calcular a quantidade de lignina oxidada, dividiu-se a razão CO/Aromático da amostra tratada pela razão CO/Aromático da amostra não tratada.

Tabela 7 - Absorvâncias em 1030 cm^{-1} e 1420 cm^{-1} , razão CO/Aromático e porcentagem de lignina oxidada para cada amostra.

Amostra	Absorvância 1030	Absorvância 1420	CO/Aromático	Lignina oxidada (%)
Não tratado	0,5835	0,2926	1,99	-
25 °C/ 1,5 % (1)	0,1777	0,1366	1,30	65,2
25 °C/ 1,5 % (2)	0,1489	0,1086	1,37	68,8
25 °C/ 3,0 % (1)	0,1788	0,163	1,10	55,0
25 °C/ 3,0 % (2)	0,1329	0,1377	0,97	48,4
25 °C/ 4,5 % (1)	0,0583	0,0679	0,86	43,1
25 °C/ 4,5 % (2)	0,1066	0,1122	0,95	47,6
25 °C/ 7,5 % (1)	0,1419	0,1494	0,95	47,6
25 °C/ 7,5 % (2)	0,17	0,1732	0,98	49,2
35 °C/ 1,5 % (1)	0,1892	0,1782	1,06	53,2
35 °C/ 1,5 % (2)	0,1395	0,1262	1,11	55,4
35 °C/ 3,0 % (1)	0,1856	0,1813	1,02	51,3
35 °C/ 3,0 % (2)	0,1365	0,145	0,94	47,2
35 °C/ 4,5 % (1)	0,0691	0,0756	0,91	45,8
35 °C/ 4,5 % (2)	0,0917	0,0979	0,94	47,0
35 °C/ 7,5 % (1)	0,1835	0,1887	0,97	48,8
35 °C/ 7,5 % (2)	0,0637	0,0785	0,81	40,7
45 °C/ 1,5 % (1)	0,1015	0,0998	1,02	51,0
45 °C/ 1,5 % (2)	0,0903	0,0922	0,98	49,1
45 °C/ 3,0 % (1)	0,1918	0,191	1,00	50,4
45 °C/ 3,0 % (2)	0,1347	0,1339	1,01	50,4
45 °C/ 4,5 % (1)	0,0731	0,0758	0,96	48,4
45 °C/ 4,5 % (2)	0,1413	0,1498	0,94	47,3
45 °C/ 7,5 % (1)	0,1275	0,1404	0,91	45,5
45 °C/ 7,5 % (2)	0,1213	0,1343	0,90	45,3

A razão entre as absorvâncias foi maior na amostra de bagaço, antes do tratamento com peróxido de hidrogênio. Isso ocorre devido a composição química da biomassa, na qual a quantidade de ligações do tipo CO é maior do que a quantidade de anéis aromáticos, já que na estrutura da biomassa, todos os componentes têm ligação do tipo CO e somente a lignina possui anéis aromáticos (65).

Com a oxidação da biomassa, a tendência da absorvância referente às ligações C-O tende a diminuir, já que a quantidade desse tipo de ligação diminui com este processo (56). Isto pode ser observado na Tabela 7. Os valores de absorvância referentes ao comprimento de onda 1030 cm^{-1} nas amostras tratadas são todas menores que o valor de absorvância no mesmo comprimento de onda para a amostra não tratada.

Pela Tabela 7, observa-se também que a oxidação da lignina diminui com o aumento da temperatura e com o aumento da concentração de peróxido de hidrogênio. Isso pode ser devido a uma maior dissociação de peróxido de hidrogênio em água e oxigênio a temperaturas e concentrações mais altas, fazendo com que não haja formação íons hidroperóxido, hidroxila e superóxido, conforme descrito na seção 3.3.1.3, por consequência, não ocorrendo a oxidação da biomassa.

A Figura 22 mostra o espectro do bagaço sem tratamento e do bagaço tratado para a condição de 25 °C e $1,5\%$ de peróxido de hidrogênio.

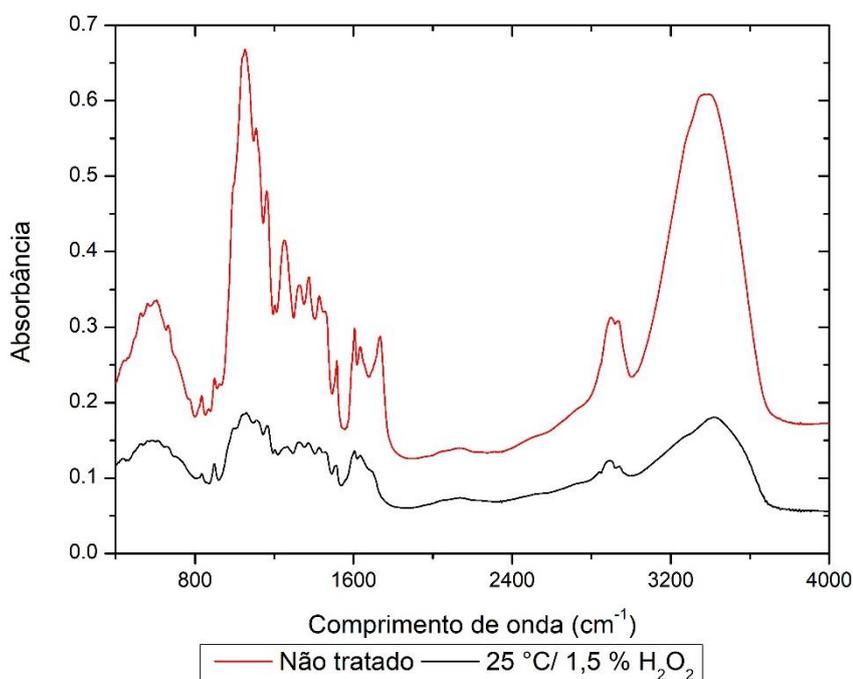


Figura 22 - Espectros do bagaço não tratado e do bagaço tratado a 25 °C e $1,5\%$ de peróxido de hidrogênio.

Pela imagem, é possível notar que houve mudança na estrutura da biomassa, em toda extensão do espectro do bagaço tratado a 25 °C/1,5 % de peróxido de hidrogênio. Ocorre uma diminuição nas absorvâncias quando comparadas com as absorvâncias do bagaço que não sofreu nenhum tratamento.

5.6.

Desenvolvimento dos modelos de redes neurais

A modelagem foi abordada utilizando cada uma das análises realizadas nos tópicos anteriores. O primeiro modelo foi feito utilizando os dados de fração de lignina obtidos no método Klason. O segundo modelo foi feito utilizando os dados de concentração de glicose obtidos pela análise por HPLC. O terceiro modelo foi feito utilizando os dados de concentração de xilose obtidos, também, pela análise por HPLC. E o quarto, e último, modelo foi feito utilizando somente dados de absorvância obtidos pela análise de infravermelho.

Em todos os casos, as topologias foram testadas variando a quantidade de neurônios na camada intermediária, função de ativação e algoritmo de treinamento.

1. Escolha do número de neurônios: Foram variados o número de neurônios na camada intermediária, de 2 a 5, mantendo o algoritmo de treinamento e funções de ativação fixos.
2. Escolha do algoritmo de treinamento: Foram testados 5 algoritmos de treinamento com função de ativação e número de neurônios fixos.
3. Escolha da função de ativação: Foram testadas duas funções de ativação diferentes na camada intermediária, mantendo o algoritmo de treinamento e número de neurônios que tiveram melhor desempenho.

Em todos os casos, a primeira função de ativação na camada intermediária testada foi a *logsig* (função logística), posteriormente a *tansig* (função tangente hiperbólica). Na camada de saída, a função de ativação foi a *purelin* (função linear) em todos os casos.

O número de neurônios na camada intermediária foi escolhido a partir de uma relação matemática que leva em consideração o número de neurônios de entrada e a quantidade de dados disponíveis para o treinamento da rede. Desta forma, se a relação for respeitada, não ocorrerá problema de dimensionamento na rede. A relação está descrita na equação 18.

$$n_{CI} = \frac{n_{TR} - n_s}{n_e + n_s + 1} \quad (18)$$

n_{CI} : número de neurônios de camada intermediária;

n_{TR} : número de parâmetros de treinamento;

n_s : número de neurônios de camada de saída;

n_e : número de neurônios de camada de entrada;

Para definir qual a melhor topologia de rede neural para cada modelo, são avaliados 3 parâmetros, o coeficiente de determinação (R^2), mostrado na equação 19, a soma dos quadrados dos erros (SSE), mostrada na equação 20, e os coeficientes da reta gerada pelo modelo (A e B).

$$R^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - \bar{y})^2}{\sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - \bar{y})^2 + \sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2} \quad (19)$$

y_i : valor observado;

\hat{y}_i : valor estimado;

\bar{y} : valor médio;

$$SSE = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n (y_{di} - y_i)^2 \quad (20)$$

y_{di} : valor desejado de saída;

y_i : valor calculado de saída;

O primeiro parâmetro avaliado no modelo foi o coeficiente de determinação (R^2) tanto para o teste quanto para o treinamento. Em casos em que o valor de R^2 do teste esteja muito longe em ordem de grandeza com o valor de R^2 do treinamento, a rede em si não irá possuir uma boa capacidade de predição. Um modelo com valor baixo de R^2 do treinamento, não teve boa capacidade de aprendizado, logo não conseguirá relacionar as variáveis de maneira correta.

Após o valor do R^2 , o próximo parâmetro avaliado é o SSE. Este erro avalia a soma quadrada da distância entre a dispersão (experimental) e a reta que foi melhor ajustada no modelo (calculado). Sendo assim, quanto menor este valor, mais próximo os valores calculados estão dos valores experimentais, indicando que a predição do modelo está boa.

Os últimos parâmetros analisados são os coeficientes da reta gerada pelo modelo. Por se tratar de uma curva linear, as melhores ajustadas serão aquelas que tiverem coeficiente angular (A) próximos de 1 e coeficientes lineares (B) próximos de 0.

Tendo esses três parâmetros definidos, é possível analisar então qual a melhor topologia para que o modelo tenha uma boa capacidade de predição.

As superfícies de resposta foram construídas utilizando os valores de pesos e *bias* gerados pela rede (seção 9.3). Os valores de temperatura foram variados de 25 °C até 45 °C com passo de 1 °C e os valores de concentração de peróxido de hidrogênio foram variados de 1,5 % até 7,5 %, com passo de 0,3 %. Esses valores foram utilizados na equação da função de ativação da camada intermediária de acordo com a melhor topologia, gerando então 441 pontos para cada superfície dos modelos propostos.

5.6.1.

Modelo 1 – Análises de Método Klason

Este modelo teve por objetivo, prever a melhor condição na qual haveria uma maior solubilização de lignina, ou seja, uma menor fração deste componente. As diversas topologias propostas foram testadas e estão dispostas na Tabela 8. Para cada topologia proposta, estão arranjados também os seus respectivos valores de R^2 do teste, SSE, além dos parâmetros da reta ajustada pelo modelo (A e B).

Tabela 8 - Topologias testadas para o ajuste da rede neural artificial dos resultados do Método Klason.

Topologia	Nº de neurônios na Camada Intermediária	Algoritmo de treinamento	Função de ativação	SSE	R ²	A	B
1	2	trainbr	logsig	0.0455	0.99169	1.008	-5.95E-04
2	3	trainbr	logsig	0.0314	0.98635	1.013	-2.11E-03
3	4	trainbr	logsig	0.0163	0.99652	0.968	1.65E-03
4	5	trainbr	logsig	0.023	0.96906	1.022	6.46E-04
5	2	trainlm	logsig	0.0166	0.99397	1.005	1.38E-03
6	3	trainlm	logsig	0.0291	0.98140	1.083	-1.13E-02
7	4	trainlm	logsig	0.0072	0.99500	0.981	1.59E-03
8	5	trainlm	logsig	0.0133	0.98966	1.002	-1.68E-03
9	2	trainoss	logsig	0.0644	0.97569	1.144	-1.16E-02
10	3	trainoss	logsig	0.0695	0.96257	0.905	5.55E-03
11	4	trainoss	logsig	0.204	0.84110	0.872	1.11E-02
12	5	trainoss	logsig	0.139	0.89391	0.819	1.94E-02
13	2	traingdx	logsig	0.0459	0.98470	0.996	9.28E-04
14	3	traingdx	logsig	0.261	0.88549	1.150	-1.14E-02
15	4	traingdx	logsig	0.0538	0.98022	1.021	-6.68E-04
16	5	traingdx	logsig	0.747	0.63960	1.667	-5.89E-02
17	2	traincgb	logsig	0.0417	0.98261	0.986	-4.26E-04
18	3	traincgb	logsig	0.0263	0.98393	0.959	5.02E-03
19	4	traincgb	logsig	0.0272	0.99315	1.020	-1.30E-04
20	5	traincgb	logsig	0.147	0.94796	0.824	1.24E-02
21	2	trainbr	tansig	0.154	0.99382	0.973	1.54E-03
22	3	trainbr	tansig	0.209	0.99322	1.006	1.15E-04
23	4	trainbr	tansig	0.187	0.99051	1.040	-3.67E-03
24	5	trainbr	tansig	0.141	0.98972	1.020	-2.20E-03
25	2	trainlm	tansig	0.0727	0.99264	1.014	-2.19E-03
26	3	trainlm	tansig	0.108	0.99604	1.015	-2.38E-03
27	4	trainlm	tansig	0.0323	0.99360	0.948	5.21E-03
28	5	trainlm	tansig	0.055	0.99743	1.010	-2.42E-03
29	2	trainoss	tansig	0.168	0.99051	1.000	-5.79E-05
30	3	trainoss	tansig	0.329	0.80636	0.885	1.27E-02
31	4	trainoss	tansig	0.260	0.94526	1.047	-2.39E-02
32	5	trainoss	tansig	0.089	0.97838	0.898	4.79E-03
33	2	traingdx	tansig	0.302	0.97174	0.977	1.12E-04
34	3	traingdx	tansig	0.369	0.97427	1.026	-1.51E-03
35	4	traingdx	tansig	1.77	0.84020	1.026	3.34E-04
36	5	traingdx	tansig	0.338	0.95732	1.029	-1.32E-03
37	2	traincgb	tansig	0.139	0.98977	0.978	1.70E-03
38	3	traincgb	tansig	0.219	0.92878	0.908	4.44E-03
39	4	traincgb	tansig	0.282	0.96623	0.995	5.31E-04
40	5	traincgb	tansig	0.308	0.71609	0.699	2.53E-02

De acordo com os resultados, a topologia nº 7, é a que melhor se adequa ao modelo proposto, visto que, possui um valor de R^2 igual a 0,995 próximo a 1 e SSE igual a 0,00723, o valor mais baixo dentre as 40 topologias propostas. Vale ressaltar também que os valores dos parâmetros da reta estão próximos dos considerados ideais, o valor de A é 0,981, próximo de 1 e o valor de B é $1,59 \times 10^{-3}$, próximo de 0.

A Figura 23 mostra a janela que o programa gera de resposta, nela é possível ver a estrutura das camadas na parte superior. Para este caso, dois neurônios na entrada, 4 neurônios na camada intermediária com a função de ativação 'logsig' e um neurônio na camada de saída com a função de ativação 'purelin'. Na parte do meio da figura, é possível ver o nome do algoritmo de treinamento (*trainlm*) e o parâmetro que foi utilizado para medir a performance da rede (SSE). E na parte inferior, está indicado o número de interações, o tempo no qual decorreu a simulação, além do valor encontrado para o SSE.

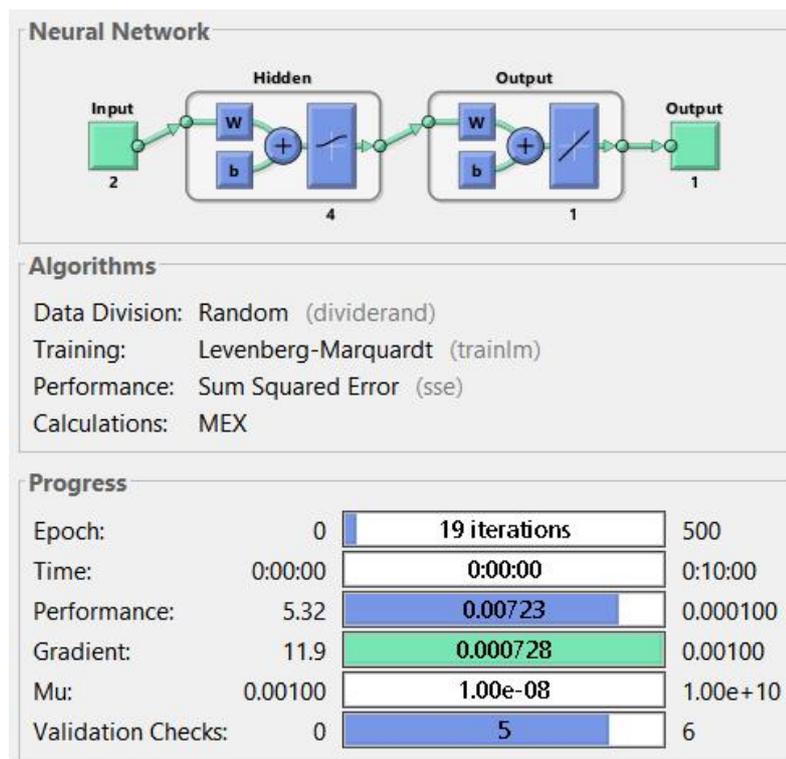


Figura 23 - Janela da simulação indicando os parâmetros da simulação com dados de Klason na topologia *trainlm/logsig/4*.

O gráfico da Figura 24 apresenta a relação entre as frações de lignina calculadas (abscissa) e as frações de lignina observadas experimentalmente (ordenada) no teste. O valor de R^2 igual a 0,995, próximo a 1, mostra que o modelo conseguiu ser bem ajustado de modo a calcular valores próximos aos

experimentais, indicando que o modelo está bem adequado para prever a melhor condição de solubilização de lignina.

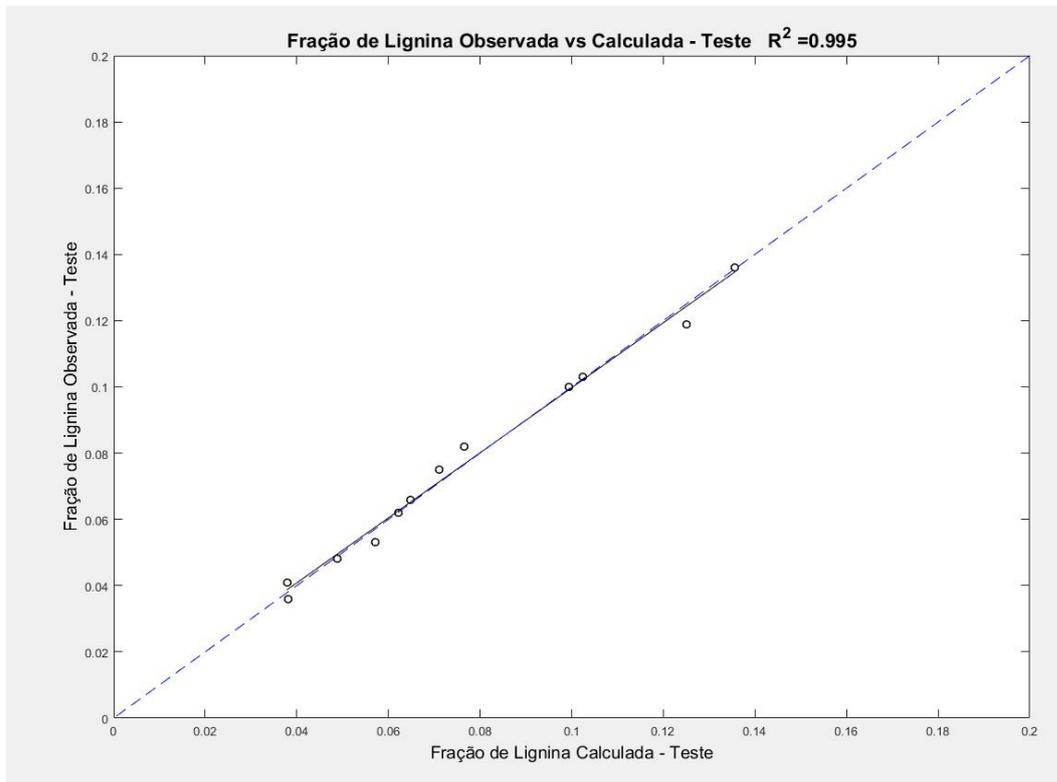


Figura 24 - Gráficos da simulação da rede com topologia *trainlm/logsig/4*.

O gráfico da Figura 25 mostra os valores de fração de lignina calculados pelo modelo (triângulos azuis) e os valores de fração de lignina encontrados experimentalmente (reta preta) que foram utilizados para o teste da rede. Essa proximidade explica o valor baixo de SSE para a topologia melhor ajustada.

Neste mesmo gráfico, percebe-se que a condição de menor fração de lignina é o último ponto, que representa a condição de 45 °C e 7,5 % de H₂O₂. Este dado está coerente ao encontrado na Tabela 5, no qual esta condição também mostra o menor valor de fração de lignina, mostrando que a rede possui uma boa capacidade de predição.

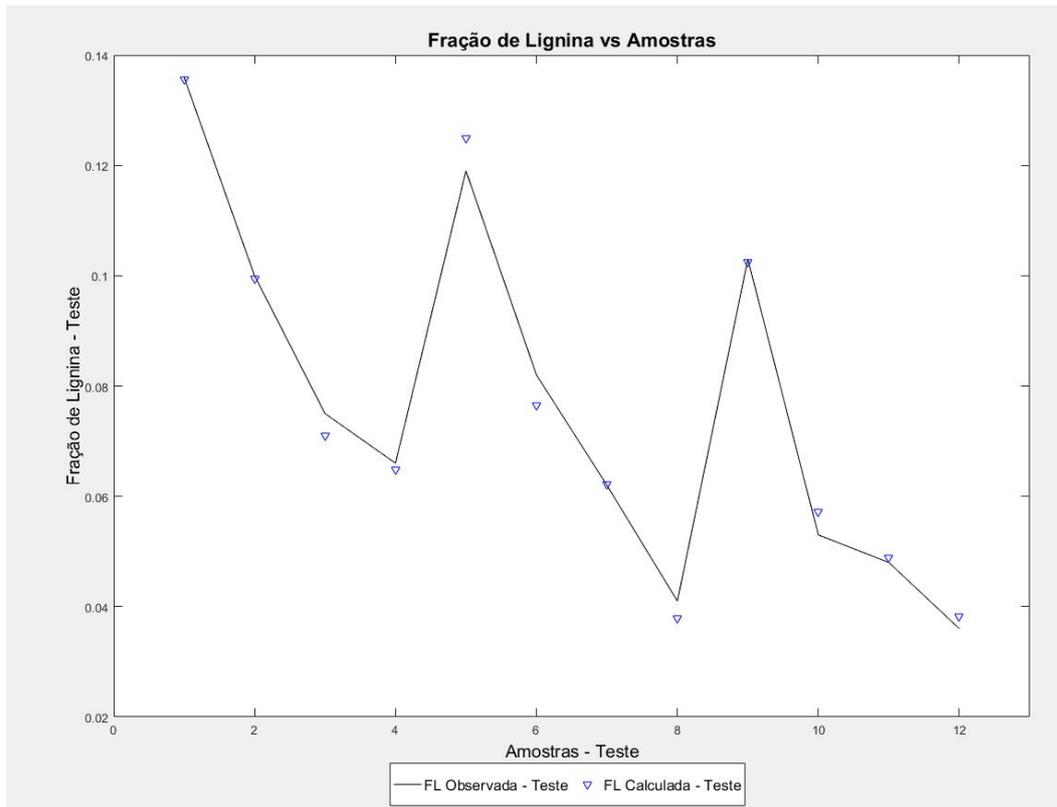


Figura 25 - Gráficos da simulação da rede com topologia *train1m/logsig/4*.

A Figura 26 mostra a superfície de resposta gerada a partir do modelo na topologia nº 7 da Tabela 8. A partir do gráfico, nota-se que a fração de lignina diminui com o aumento de temperatura e também com o aumento da concentração de peróxido de hidrogênio. Obtendo assim, um comportamento semelhante ao que foi observado experimentalmente.

Porém, o modelo não possui um valor mínimo global de fração de lignina, já que, os limites não podem ser os valores mínimos ou máximos globais. Para que este valor pudesse ser encontrado, seria necessária a realização de mais experimentos com temperaturas mais altas que 45 °C e concentrações de peróxido de hidrogênio maiores que 7,5 % para achar um valor de mínimo global para fração de lignina.

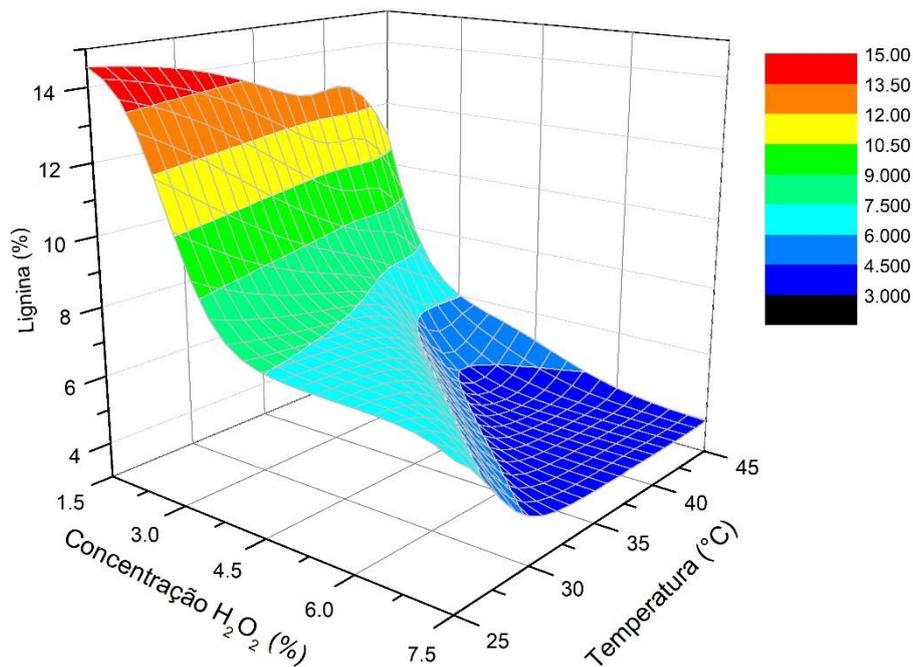


Figura 26 - Superfície de resposta para o modelo proposto na topologia *trainlm/logsig/4*.

Pela superfície de nível, é possível observar a existência de uma região de mínimo para concentrações de peróxido de hidrogênio maiores que 6 % e temperaturas acima de 35 °C. Também se observa que as curvas de nível não apresentam nenhum comportamento atípico em regiões que não foram realizados experimentos.

5.6.2.

Modelo 2 – Análise de concentração de xilose por HPLC

Este modelo tinha por objetivo, prever a melhor condição na qual haveria uma maior concentração de xilose. As diversas topologias propostas foram testadas e estão dispostas na Tabela 9. Para cada topologia proposta, estão arranjados também os seus respectivos valores de R² do teste, SSE, além dos parâmetros da reta ajustada pelo modelo (A e B).

Tabela 9 - Topologias testadas para o ajuste da rede neural artificial dos resultados de HPLC para concentrações de xilose.

Topologia	Nº de neurônios na Camada Intermediária	Algoritmo de treinamento	Função de ativação	SSE	R ²	A	B
1	2	trainbr	logsig	1.49	0.63526	2.010	-0.784
2	3	trainbr	logsig	0.654	0.70810	0.773	0.181
3	4	trainbr	logsig	0.542	0.73829	0.721	0.222
4	5	trainbr	logsig	1.28	0.67362	1.178	-0.140
5	2	trainlm	logsig	0.391	0.26896	0.336	0.517
6	3	trainlm	logsig	0.355	0.75988	0.897	0.085
7	4	trainlm	logsig	0.308	0.77605	0.763	0.185
8	5	trainlm	logsig	0.289	0.87441	1.046	-0.034
9	2	trainoss	logsig	0.784	0.66933	1.160	-0.128
10	3	trainoss	logsig	0.479	0.65243	0.698	0.239
11	4	trainoss	logsig	0.456	0.71224	0.774	0.174
12	5	trainoss	logsig	0.537	0.72280	1.217	-0.170
13	2	traingdx	logsig	1.48	0.23609	0.559	0.338
14	3	traingdx	logsig	1.06	0.28066	0.971	0.015
15	4	traingdx	logsig	0.634	0.75194	1.039	-0.032
16	5	traingdx	logsig	1.16	0.42922	0.987	0.018
17	2	traincgb	logsig	0.436	0.68949	0.583	0.326
18	3	traincgb	logsig	0.882	0.80624	0.929	0.054
19	4	traincgb	logsig	0.423	0.59871	0.658	0.267
20	5	traincgb	logsig	0.407	0.79122	0.743	0.202
21	2	trainbr	tansig	5.34	0.69011	1.221	-0.172
22	3	trainbr	tansig	4.03	0.59489	1.021	-0.020
23	4	trainbr	tansig	5.48	0.67450	1.353	-0.272
24	5	trainbr	tansig	5.37	0.66082	1.507	-0.391
25	2	trainlm	tansig	2.87	0.81455	0.874	0.096
26	3	trainlm	tansig	2.52	0.82391	1.030	-0.027
27	4	trainlm	tansig	4.89	0.56736	1.605	-0.471
28	5	trainlm	tansig	1.98	0.53103	0.689	0.242
29	2	trainoss	tansig	2.86	0.16504	1.722	-0.566
30	3	trainoss	tansig	2.05	0.75266	0.805	0.152
31	4	trainoss	tansig	2.86	0.70895	1.116	-0.092
32	5	trainoss	tansig	0.849	0.60865	0.532	0.363
33	2	traingdx	tansig	6.01	0.16264	0.530	0.364
34	3	traingdx	tansig	4.03	0.67221	0.839	0.121
35	4	traingdx	tansig	3.95	0.56517	0.556	0.346
36	5	traingdx	tansig	3.89	0.57465	1.208	-0.148
37	2	traincgb	tansig	1.03	0.77938	0.971	0.018
38	3	traincgb	tansig	2.56	0.69389	0.561	0.327
39	4	traincgb	tansig	3.04	0.58065	0.563	0.340
40	5	traincgb	tansig	1.44	0.70651	0.771	0.176

Diferente do modelo 1, este modelo não conseguiu ter uma topologia que apresente um bom ajuste. Analisando os valores de SSE, estes possuem valores bem mais altos quando comparados aos valores obtidos no modelo da análise de Klason e os valores de R^2 ficaram relativamente distantes de 1.

É possível observar que a topologia nº 8 é a que melhor se adequa ao modelo proposto, visto que, possui um valor de R^2 igual a 0,87441 e SSE igual a 0,289, o valor mais baixo dentre as 40 topologias propostas. Os parâmetros da reta ajustada pelo modelo foram de 1,046 para o coeficiente angular e -0,034 para o coeficiente linear.

A Figura 27 mostra a janela que o programa gera de resposta, na qual é possível ver a estrutura das camadas na parte superior. Para este caso, dois neurônios na entrada, 5 neurônios na camada intermediária com a função de ativação 'logsig' e um neurônio na camada de saída com a função de ativação 'purelin'. Na parte do meio da figura, é possível ver o nome do algoritmo de treinamento (*trainlm*) e o parâmetro que foi utilizado para medir a performance da rede (SSE). E na parte inferior, está indicado o número de interações, o tempo no qual decorreu a simulação, além do valor encontrado para o SSE.

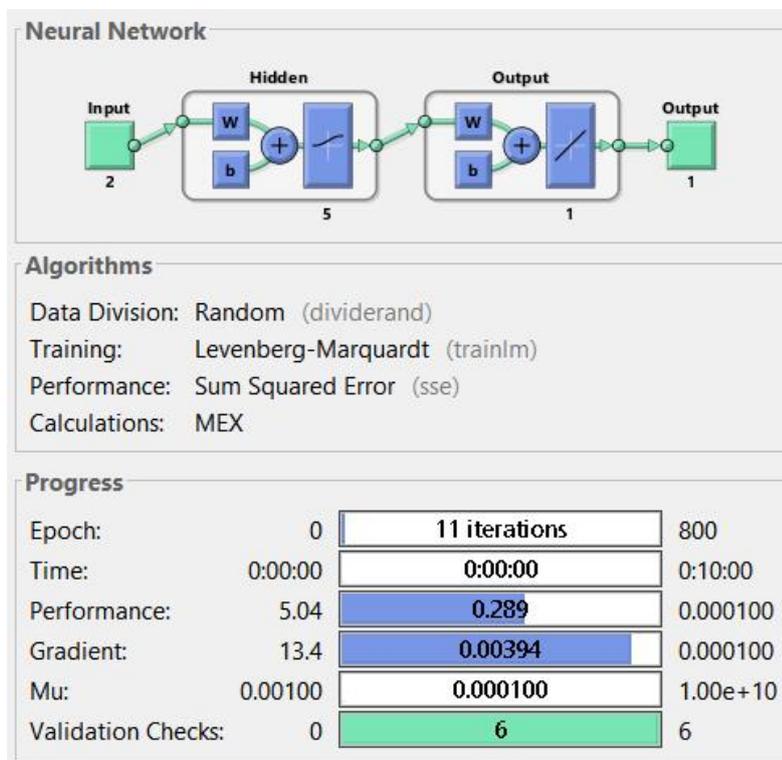


Figura 27 - Janela da simulação indicando os parâmetros da simulação com dados de HPLC para xilose na topologia *trainlm/logsig/5*.

O gráfico da Figura 28 apresenta a relação entre as concentrações de xilose calculadas (abscissa) e as concentrações de xilose observadas experimentalmente (ordenada) no teste. O valor de R^2 igual a 0,87441, distante 1, mostra que o modelo, diferente do modelo 1, não conseguiu ser bem ajustado de modo a calcular valores próximos aos experimentais, indicando que o modelo pode não estar bem adequado para prever a melhor condição de maior concentração de xilose.

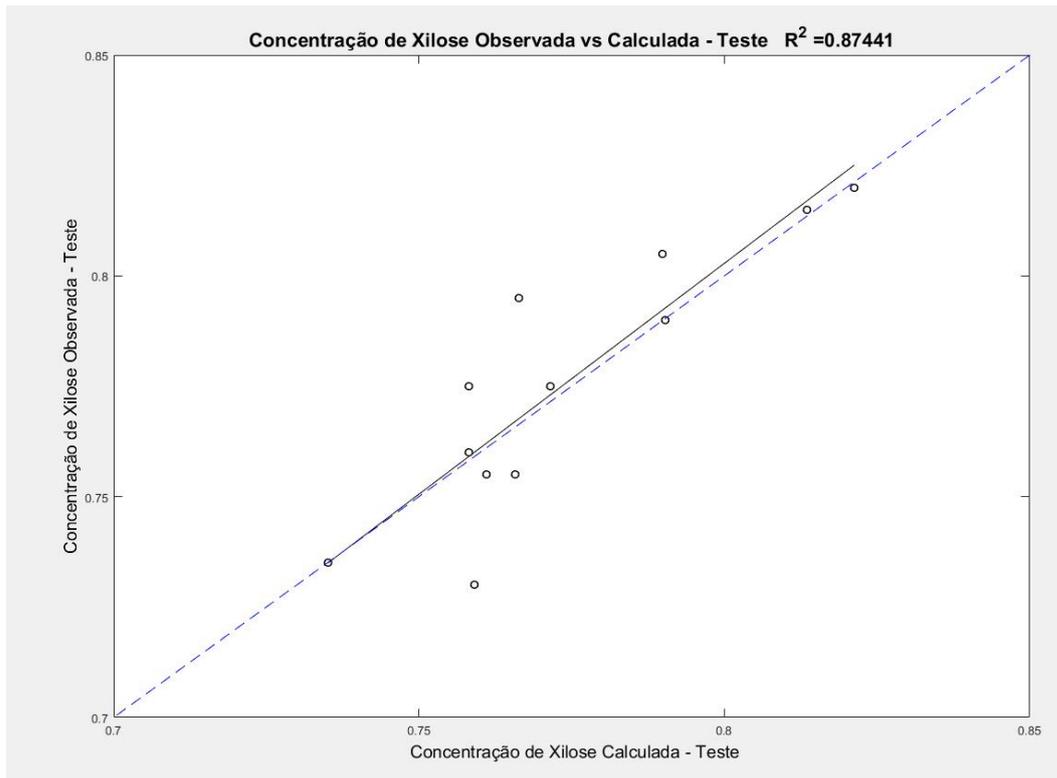


Figura 28 - Gráficos da simulação da rede com topologia *trainlm/logsig/5*.

O gráfico da Figura 29 mostra os valores de concentração de xilose calculados pelo modelo (triângulos azuis) e os valores de concentração de xilose encontrados experimentalmente (reta preta) que foram utilizados para o teste da rede. Nota-se que os valores calculados se encontram distantes aos experimentais, mostrando que o ajuste do modelo está distante do ideal e explicando os valores relativamente mais altos de SSE encontrados para as topologias testadas.

Neste mesmo gráfico, percebe-se que a condição de maior concentração de xilose é na amostra nº 4, que representa a condição de 25 °C e 7,5 % de H_2O_2 . Este dado está coerente ao encontrado nas Figuras 19, 20 e 21,

mostrando que, mesmo o modelo não estando tão bem ajustado, ele é capaz de prever a melhor condição na qual ocorre a maior concentração de xilose.

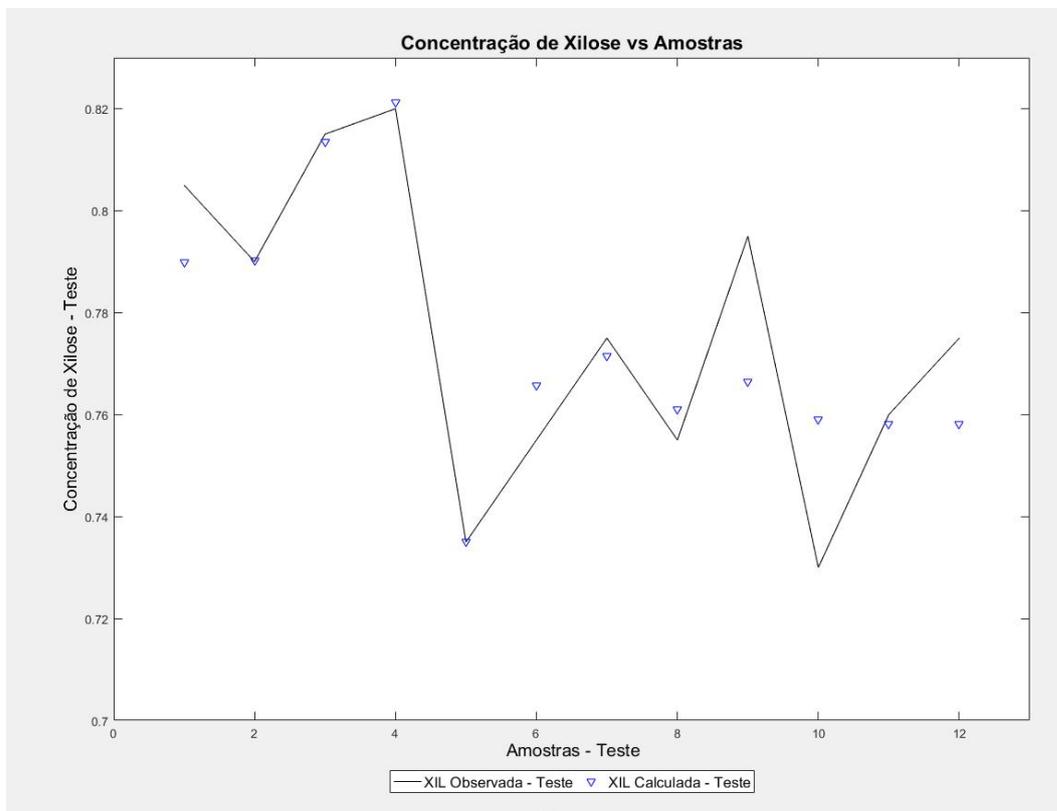


Figura 29 - Gráficos da simulação da rede com topologia *trainlm/logsig/5*.

A Figura 30 mostra a superfície de resposta gerada a partir do modelo na topologia nº 8 da Tabela 9. A partir do gráfico, nota-se que a concentração de xilose diminui com o aumento de temperatura e aumenta para concentrações até 3,0 % de peróxido de hidrogênio, porém para concentrações de peróxido de hidrogênio maiores que este valor, a concentração de xilose atinge um platô a uma temperatura constante, comportamento semelhante ao observado experimentalmente, como mostrado nas Figuras 19, 20 e 21.

Porém, o modelo não possui um valor máximo global de concentração de xilose, já que, os limites não podem ser os valores mínimos ou máximos globais. Para que este valor pudesse ser encontrado, seria necessária a realização de mais experimentos com temperaturas menores que 25 °C e concentrações maiores que 7,5 % de peróxido de hidrogênio para achar um máximo global de concentração de xilose na superfície de resposta.

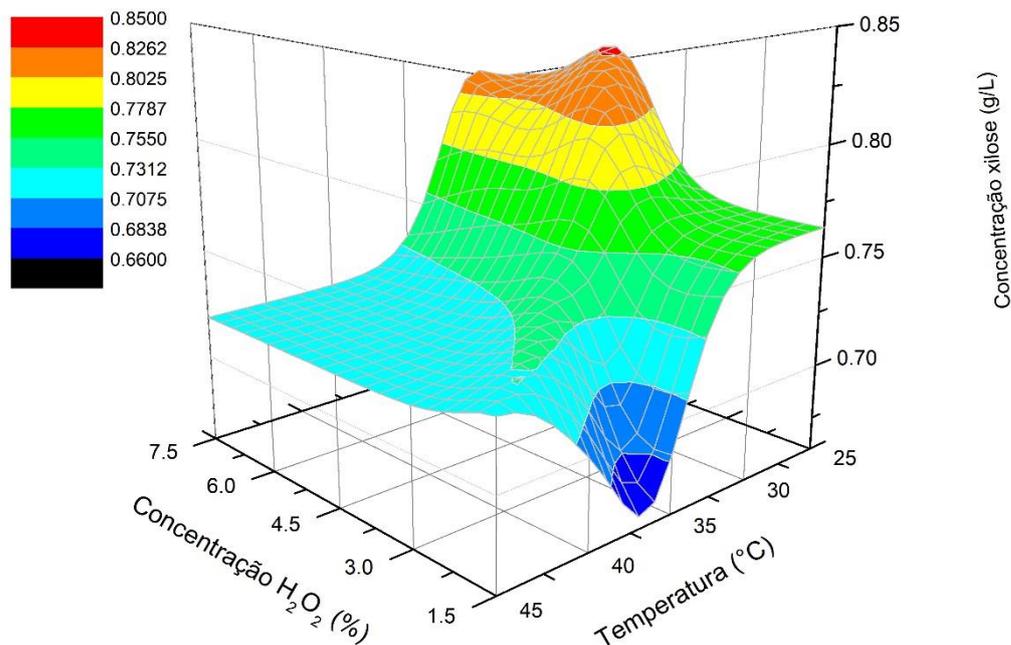


Figura 30 - Superfície de resposta para o modelo proposto na topologia *trainlm/logsig/5*.

A superfície de resposta mostrou um comportamento bem variado em toda sua extensão, porém isso pode ser devido a um problema de escala que possui uma extensão pequena, o que mostra que na verdade o perfil não é tão variável quanto ele aparenta. Esse perfil é condizente com o que é observado experimentalmente, no qual concentração de xilose possui uma baixa variação.

5.6.3.

Modelo 3 – Análise da concentração de glicose por HPLC

Este modelo tinha por objetivo, predizer a melhor condição na qual haveria uma maior concentração de glicose. As diversas topologias propostas foram testadas e estão dispostas na Tabela 10. Para cada topologia proposta, estão arranjados também os seus respectivos valores de R^2 do teste, SSE, além dos parâmetros da reta ajustada pelo modelo (A e B).

Tabela 10 - Topologias testadas para o ajuste da rede neural artificial dos resultados de HPLC para concentrações de glicose.

Topologia	Nº de neurônios na Camada Intermediária	Algoritmo de treinamento	Função de ativação	SSE	R ²	A	B
1	2	trainbr	logsig	0.120	0.94983	0.917	0.124
2	3	trainbr	logsig	0.178	0.97666	1.061	-0.092
3	4	trainbr	logsig	0.102	0.97153	0.952	0.075
4	5	trainbr	logsig	0.141	0.98368	1.000	0.008
5	2	trainlm	logsig	0.245	0.81290	0.741	0.381
6	3	trainlm	logsig	0.193	0.93743	1.007	-0.005
7	4	trainlm	logsig	0.0328	0.97384	1.087	-0.129
8	5	trainlm	logsig	0.110	0.99569	0.910	0.137
9	2	trainoss	logsig	0.692	0.57232	0.915	0.145
10	3	trainoss	logsig	0.154	0.91011	1.109	-0.172
11	4	trainoss	logsig	0.082	0.96606	1.051	-0.081
12	5	trainoss	logsig	0.346	0.82711	0.923	0.104
13	2	traingdx	logsig	0.461	0.70313	1.128	-0.176
14	3	traingdx	logsig	0.818	0.63638	0.846	0.218
15	4	traingdx	logsig	0.531	0.55564	0.898	0.151
16	5	traingdx	logsig	0.355	0.82202	1.021	-0.025
17	2	traincgb	logsig	0.205	0.81443	0.725	0.404
18	3	traincgb	logsig	0.083	0.93124	1.124	-0.192
19	4	traincgb	logsig	0.110	0.97882	0.983	0.023
20	5	traincgb	logsig	0.187	0.53929	0.879	0.139
21	2	trainbr	tansig	0.807	0.85744	1.062	-0.086
22	3	trainbr	tansig	1.40	0.85019	1.074	-0.110
23	4	trainbr	tansig	0.678	0.97786	0.996	0.006
24	5	trainbr	tansig	0.688	0.97911	1.014	-0.020
25	2	trainlm	tansig	0.533	0.94212	1.121	-0.184
26	3	trainlm	tansig	0.135	0.96018	1.081	-0.111
27	4	trainlm	tansig	0.099	0.97996	0.921	0.120
28	5	trainlm	tansig	0.0632	0.94800	0.893	0.160
29	2	trainoss	tansig	1.43	0.87801	1.095	-0.134
30	3	trainoss	tansig	1.06	0.77515	1.001	-0.006
31	4	trainoss	tansig	0.667	0.53431	0.726	0.393
32	5	trainoss	tansig	0.288	0.77373	1.163	-0.243
33	2	traingdx	tansig	2.57	0.49219	0.765	0.365
34	3	traingdx	tansig	2.08	0.64116	1.287	-0.432
35	4	traingdx	tansig	2.30	0.72302	1.805	-1.181
36	5	traingdx	tansig	6.12	0.36424	0.174	1.169
37	2	traincgb	tansig	1.36	0.51438	0.959	0.024
38	3	traincgb	tansig	0.707	0.95171	1.078	-0.127
39	4	traincgb	tansig	1.28	0.47227	0.968	0.040
40	5	traincgb	tansig	0.174	0.97747	0.954	0.071

O modelo 3 possui valores de R^2 próximos a 1, assim como o modelo 1 e valores baixos de SSE. Sendo assim, diferente do modelo 2, o modelo para concentrações de glicose possui topologias que ajustam bem a rede proposta.

É possível ver que a topologia nº 7 é a que melhor se adequa ao modelo proposto, visto que, possui um valor de R^2 igual a 0,97384 e SSE igual a 0,0328, o valor mais baixo dentre as 40 topologias propostas. Os parâmetros da reta ajustada pelo modelo foram de 1,087 para o coeficiente angular e -0,129 para o coeficiente linear.

A Figura 31 mostra a janela que o programa gera de resposta, nela é possível ver a estrutura das camadas na parte superior. Para este caso, dois neurônios na entrada, 4 neurônios na camada intermediária com a função de ativação 'logsig' e um neurônio na camada de saída com a função de ativação 'purelin'. Na parte do meio da figura, é possível ver o nome do algoritmo de treinamento (*trainlm*) e o parâmetro que foi utilizado para medir a performance da rede (SSE). E na parte inferior, está indicado o número de interações, o tempo no qual decorreu a simulação, além do valor encontrado para o SSE.

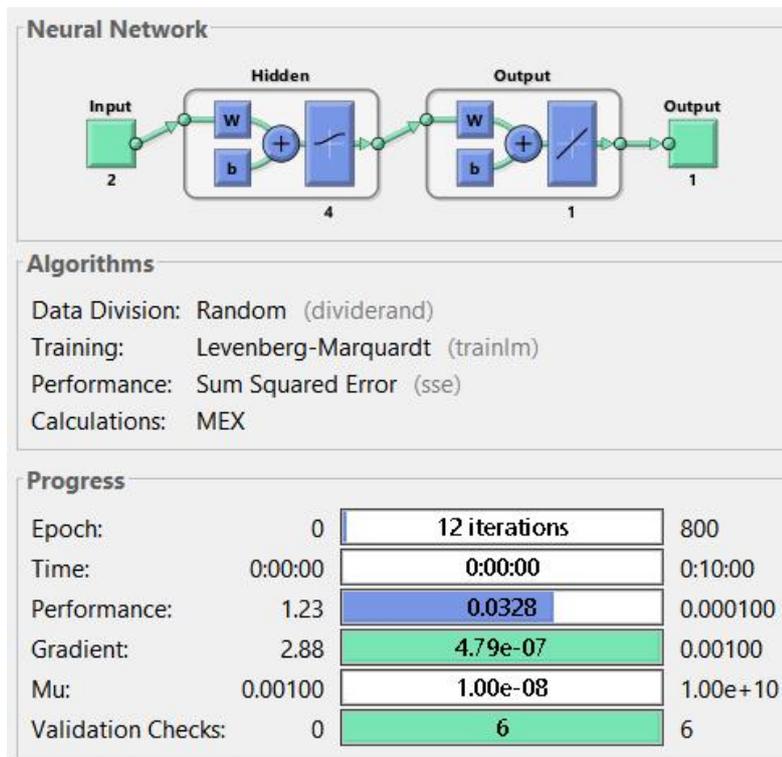


Figura 31 - Janela da simulação indicando os parâmetros da simulação com dados de HPLC para glicose na topologia *trainlm/logsig/4*.

O gráfico da Figura 32 apresenta a relação entre as concentrações de glicose calculadas (abscissa) e as concentrações de glicose observadas

experimentalmente (ordenada) no teste. O valor de R^2 igual a 0,97384, próximo a 1, mostra que o modelo, assim como o modelo 1, conseguiu ser bem ajustado de modo a calcular valores próximos aos experimentais, indicando que o modelo pode estar bem adequado para prever a melhor condição de maior concentração de glicose.

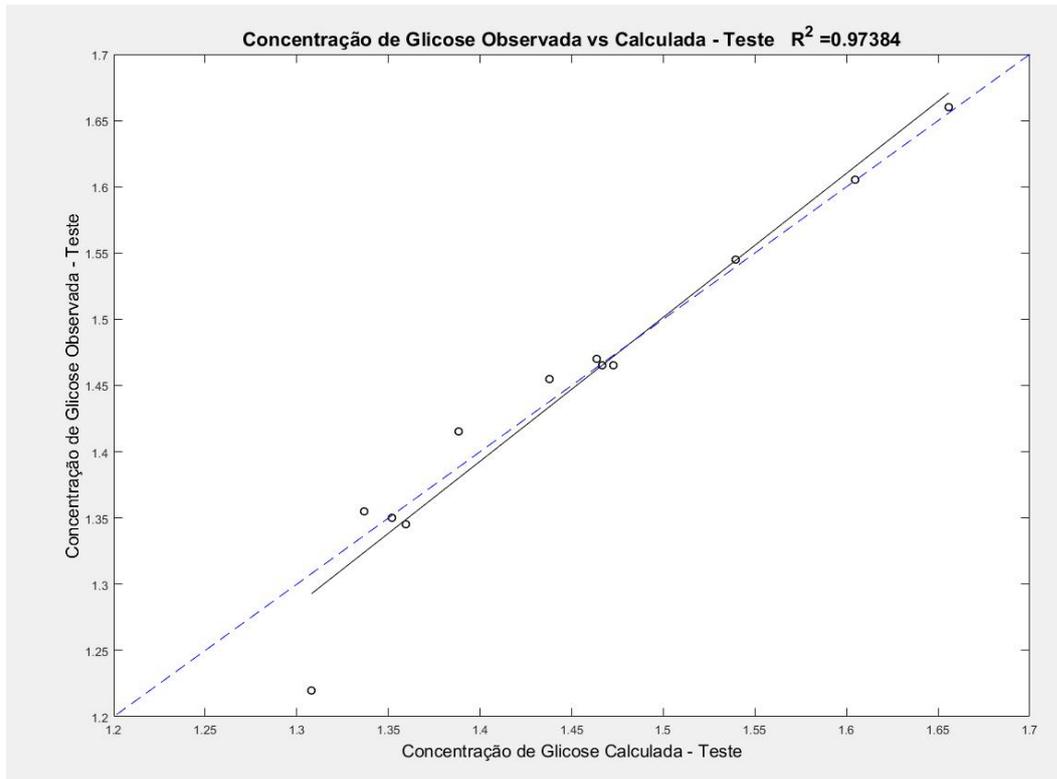


Figura 32 - Gráficos da simulação da rede com topologia *trainlm/logsig/4*.

O gráfico da Figura 33 mostra os valores de concentração de glicose calculados pelo modelo (triângulos azuis) e os valores de concentração de glicose encontrados experimentalmente (reta preta) que foram utilizados para o teste da rede. Nota-se que os valores calculados se encontram próximos aos experimentais, mostrando que o modelo está bem ajustado para a predição da concentração de glicose e explicando os valores baixos de SSE.

Neste mesmo gráfico, percebe-se que a condição de maior concentração de glicose é na amostra nº 12, que representa a condição de 45 °C e 7,5 % de H_2O_2 . Este dado está coerente ao encontrado nas Figuras 19, 20 e 21, confirmando que o modelo está bem ajustado, tendo a capacidade de prever a melhor condição para a maior concentração de glicose.

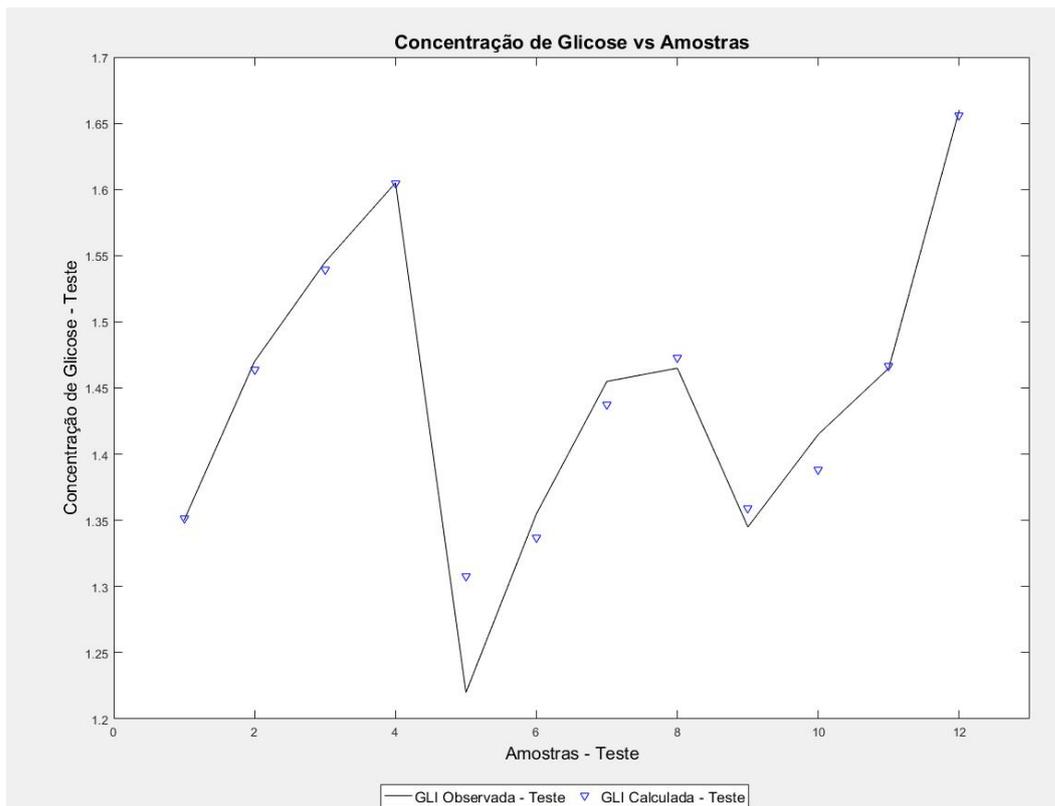


Figura 33 - Gráficos da simulação da rede com topologia *trainlm/logsig/4*.

A Figura 34 mostra a superfície de resposta gerada a partir do modelo na topologia nº 7 da Tabela 10. A partir do gráfico, nota-se que a concentração de glicose aumenta com o aumento da concentração de peróxido de hidrogênio, já a variação de temperatura, apresenta uma influência variável, a concentração inicialmente diminui, porém, ao continuar o aumento de temperatura, a concentração de glicose volta a subir.

Porém, modelo não possui um valor máximo global de concentração de glicose, já que, os limites não podem ser os valores mínimos ou máximos globais. Para que este valor pudesse ser encontrado, seria necessária a realização de mais experimentos com temperaturas menores que 25 °C ou maiores que 45 °C e concentrações maiores de 7,5 % peróxido de hidrogênio para achar um máximo global de concentração de glicose.

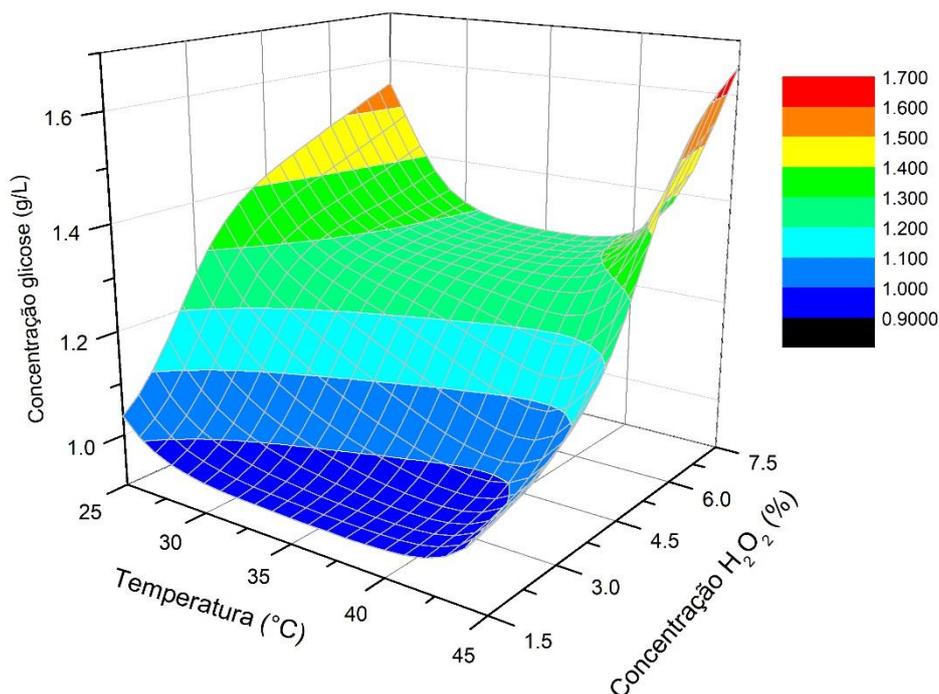


Figura 34 - Superfície de resposta para o modelo proposto na topologia *trainlm/logsig/4*.

A superfície de resposta mostra que a variação de glicose não varia tanto com a temperatura quando as concentrações de peróxido de hidrogênio são mais baixas que 4,5 %, porém ao aumentar a concentração, nota-se que há uma clara queda na concentração de glicose na temperatura de 35 °C. Os resultados experimentais respaldam esse perfil para a concentração de peróxido de hidrogênio igual a 7,5 %, porém a superfície mostra que o mesmo perfil ocorre em valores de concentração de peróxido de hidrogênio que não foram avaliada experimentalmente.

5.6.4.

Modelo 4 – Análise de oxidação de lignina por infravermelho

Este modelo tinha por objetivo, prever a melhor condição na qual haveria a maior fração de lignina oxidada. As diversas topologias propostas foram testadas e estão dispostas na Tabela 11. Para cada topologia proposta, estão arranjados também os seus respectivos valores de R^2 do teste, SSE, além dos parâmetros da reta ajustada pelo modelo (A e B).

Tabela 11 - Topologias testadas para o ajuste da rede neural artificial dos resultados de FT-IR.

Topologia	Nº de neurônios na Camada Intermediária	Algoritmo de treinamento	Função de ativação	SSE	R ²	A	B
1	2	trainbr	logsig	0.0866	0.97186	1.025	-0.017
2	3	trainbr	logsig	0.0911	0.97705	0.973	0.012
3	4	trainbr	logsig	0.0586	0.97069	1.013	-0.009
4	5	trainbr	logsig	0.079	0.98674	1.184	-0.088
5	2	trainlm	logsig	0.0664	0.96899	0.907	0.037
6	3	trainlm	logsig	0.0573	0.97329	1.348	-0.170
7	4	trainlm	logsig	0.0979	0.96487	1.085	-0.042
8	5	trainlm	logsig	0.0316	0.98414	0.924	0.036
9	2	trainoss	logsig	0.0782	0.97267	1.194	-0.100
10	3	trainoss	logsig	0.0974	0.97893	1.226	-0.103
11	4	trainoss	logsig	0.0589	0.89650	0.899	0.044
12	5	trainoss	logsig	0.557	0.56512	0.899	0.039
13	2	traingdx	logsig	0.505	0.75926	1.515	-0.261
14	3	traingdx	logsig	0.603	0.39737	0.838	0.070
15	4	traingdx	logsig	0.434	0.33657	0.779	0.107
16	5	traingdx	logsig	1.04	0.19429	0.437	0.282
17	2	traincgb	logsig	0.139	0.96070	0.983	0.011
18	3	traincgb	logsig	0.112	0.81886	1.130	-0.077
19	4	traincgb	logsig	0.0654	0.09190	1.074	-0.036
20	5	traincgb	logsig	0.360	0.45504	0.527	0.281
21	2	trainbr	tansig	0.471	0.96934	0.952	0.025
22	3	trainbr	tansig	0.166	0.90520	0.985	0.004
23	4	trainbr	tansig	0.494	0.98661	1.005	-0.007
24	5	trainbr	tansig	0.251	0.98395	0.925	0.043
25	2	trainlm	tansig	1.22	0.59760	1.020	0.003
26	3	trainlm	tansig	0.0586	0.98130	1.022	-0.015
27	4	trainlm	tansig	0.325	0.85059	1.065	-0.031
28	5	trainlm	tansig	0.162	0.91093	1.108	-0.049
29	2	trainoss	tansig	0.505	0.94545	0.952	0.024
30	3	trainoss	tansig	0.531	0.88198	0.701	0.158
31	4	trainoss	tansig	0.47	0.97148	1.424	-0.204
32	5	trainoss	tansig	0.306	0.97859	1.062	-0.032
33	2	traingdx	tansig	1.19	0.76897	0.751	0.109
34	3	traingdx	tansig	0.47	0.96184	1.058	-0.028
35	4	traingdx	tansig	2.17	0.64263	0.854	0.065
36	5	traingdx	tansig	1.25	0.70753	1.005	-0.009
37	2	traincgb	tansig	0.488	0.94563	1.041	-0.024
38	3	traincgb	tansig	0.259	0.97652	1.042	-0.026
39	4	traincgb	tansig	0.379	0.81476	0.965	0.012
40	5	traincgb	tansig	0.353	0.86416	0.977	0.013

Assim como os modelos 1 e 3, o modelo das análises de infravermelho possuem valores de R^2 próximos a 1 e baixos valores de SSE. Sendo assim, diferente do modelo 2, o modelo para oxidação de lignina possui topologias que ajustam bem à rede proposta.

É possível ver que a topologia n° 8 é a que melhor se adequa ao modelo proposto, visto que, possui um valor de R^2 igual a 0,98414 e SSE igual a 0,0316, o valor mais baixo dentre as 40 topologias propostas. Os parâmetros da reta ajustada pelo modelo foram de 0,924 para o coeficiente angular e 0,036 para o coeficiente linear.

A Figura 35 mostra a janela que o programa gera de resposta, nela é possível ver a estrutura das camadas na parte superior. Para este caso, dois neurônios na entrada, 5 neurônios na camada intermediária com a função de ativação 'logsig' e um neurônio na camada de saída com a função de ativação 'purelin'. Na parte do meio da figura, é possível ver o nome do algoritmo de treinamento (*trainlm*) e o parâmetro que foi utilizado para medir a performance da rede (SSE). E na parte inferior, está indicado o número de interações, o tempo no qual decorreu a simulação, além do valor encontrado para o SSE.

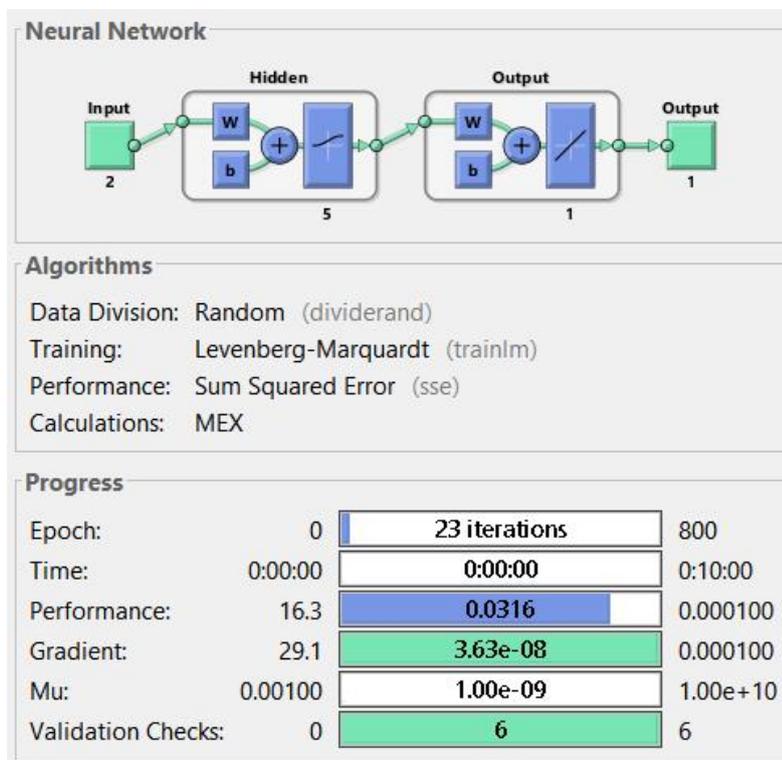


Figura 35 - Janela da simulação indicando os parâmetros da simulação com dados de FT-IR na topologia *trainlm/logsig/5*.

O gráfico da Figura 36 apresenta a relação entre as frações de lignina oxidada calculadas (abscissa) e as frações de lignina oxidada observadas experimentalmente (ordenada) no teste. O valor de R^2 igual a 0,98414, próximo a 1, mostra que o modelo, assim como os modelos 1 e 3, conseguiu ser bem ajustado de modo a calcular valores próximos aos experimentais, indicando que o modelo pode estar bem adequado para prever a melhor condição de maior fração e lignina oxidada.

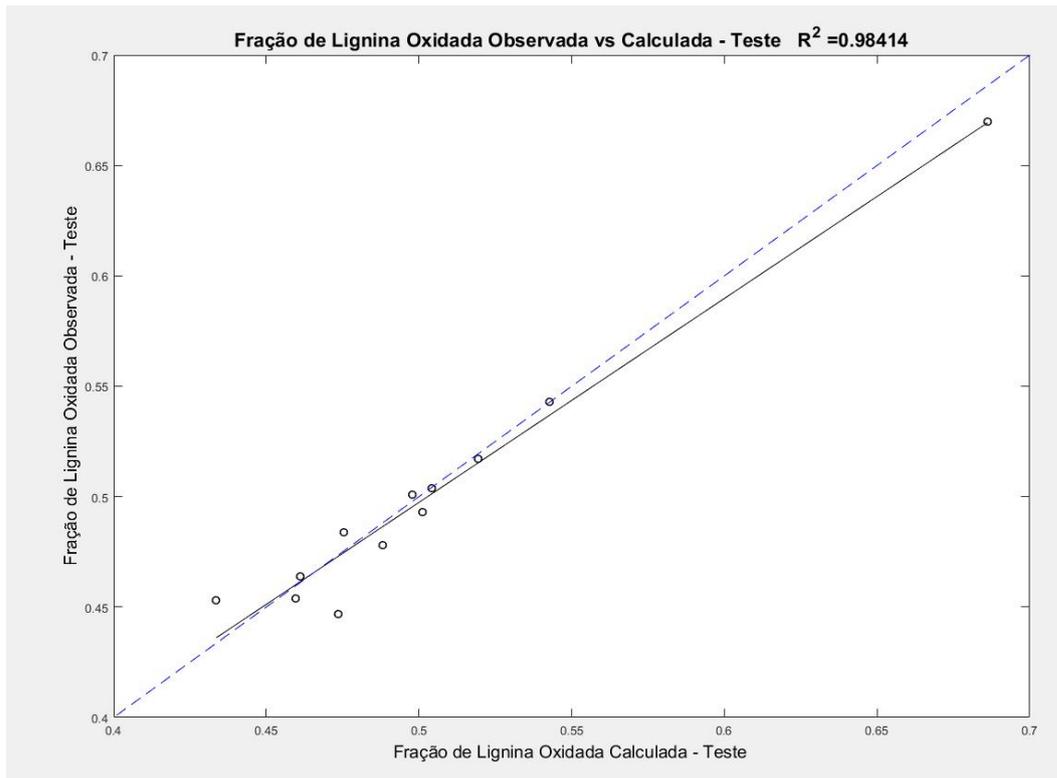


Figura 36 - Gráficos da simulação da rede com topologia *trainlm/logsig/5*.

O gráfico da Figura 37 mostra as frações de lignina oxidada calculadas pelo modelo (triângulos azuis) e as frações de lignina oxidada encontradas experimentalmente (reta preta) que foram utilizados para o teste da rede. Nota-se que os valores calculados se encontram próximos aos experimentais, mostrando que o modelo está bem ajustado para a predição da fração de lignina oxidada.

Neste mesmo gráfico, percebe-se que a condição de maior fração de lignina oxidada é na amostra nº 1, que representa a condição de 25 °C e 1,5 % de H_2O_2 . Este dado está coerente ao encontrado na Tabela 7, mostrando que o modelo está bem ajustado, tendo a capacidade de prever a melhor condição para a maior fração de lignina oxidada.

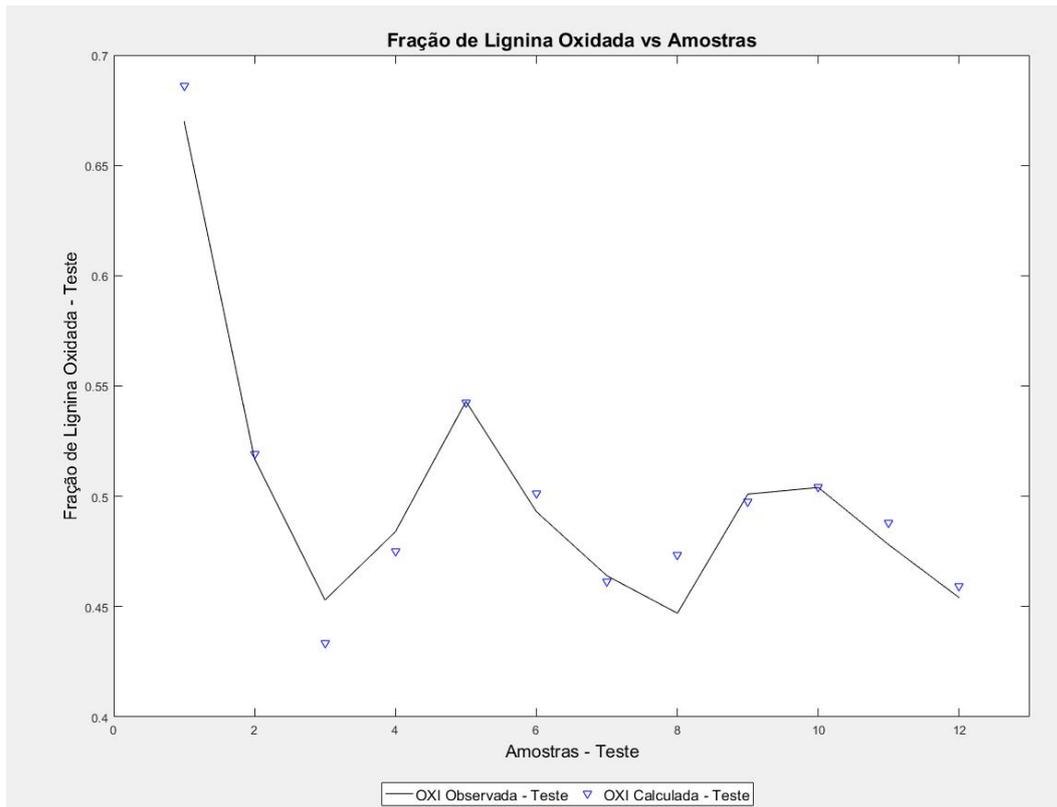


Figura 37 - Gráficos da simulação da rede com topologia *trainlm/logsig/5*.

A Figura 38 apresenta a superfície de resposta gerada a partir do modelo na topologia nº 8 da tabela 11. A partir do gráfico, nota-se que a oxidação de lignina diminui com o aumento da concentração de peróxido de hidrogênio até 4,5 % e volta a subir após 6,5 %. O aumento da temperatura causa uma diminuição na quantidade de lignina oxidada quando a concentração de peróxido é 1,5 %, mas em outras concentrações, a variação de temperatura não teve influência.

Porém, o modelo não possui um valor máximo global de fração de lignina oxidada, já que, os limites não podem ser os valores mínimos ou máximos globais. Para que este valor pudesse ser encontrado, seria necessária a realização de mais experimentos com temperaturas menores que 25 °C e concentrações de peróxido de hidrogênio menor que 1,5 % para encontrar um máximo global de fração de lignina oxidada.

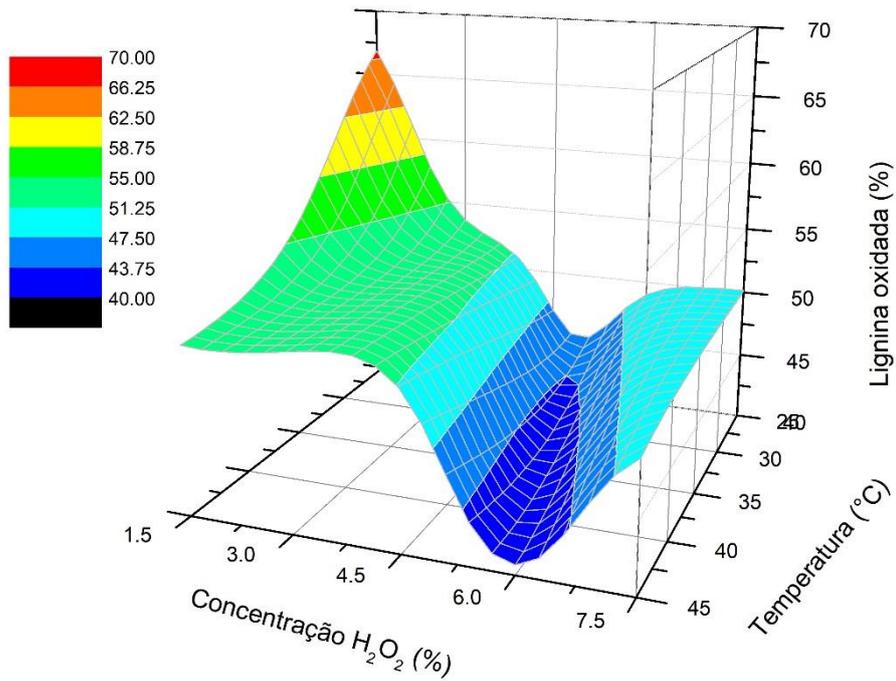


Figura 38 - Superfície de resposta para o modelo proposto na topologia *trainlm/logsig/5*.

A superfície de resposta mostra que há uma queda da quantidade de lignina oxidada quando as concentrações de peróxido de hidrogênio estão entre 4,5 % e 6,5 %. Ressalta-se que esses valores não foram avaliados experimentalmente, mostrando a importância de construir este tipo de gráfico para detectar possíveis falhas e escolher em qual condição não deve ser trabalhada.

6 Conclusão

Neste trabalho foi avaliado o desempenho do pré-tratamento com peróxido de hidrogênio alcalino de forma a deixar o bagaço de cana-de-açúcar mais suscetível à hidrólise enzimática. Os experimentos foram realizados variando a temperatura (°C) e concentração de peróxido de hidrogênio (% (m/v)) e a interação entre essas duas variáveis foi observada através das análises pelo Método Klason, HPLC e FT-IR. Além disto, para cada tipo de análise realizada, foi proposto um modelo de redes neurais artificiais que fosse capaz de prever a melhor condição.

Os testes realizados mostraram que a deslignização do bagaço de cana-de-açúcar é maior a medida que se aumenta a temperatura e a concentração de peróxido de hidrogênio, nas condições avaliadas, tendo 45 °C e 7,5 % de peróxido de hidrogênio como a melhor condição de solubilização de lignina. O tratamento mostra então que é eficiente na deslignização do bagaço de cana-de-açúcar, tendo cerca de 75,4 % da lignina removida da biomassa.

A liberação de xilose mostrou um aumento com o tratamento com peróxido de hidrogênio alcalino, porém não mostrou grandes variações nem com o aumento de temperatura nem com o aumento da concentração de peróxido de hidrogênio, tendo 25 °C e 7,5 % de peróxido de hidrogênio como a melhor condição para liberação de xilose, com 0,82 g/L. Já a liberação de glicose, além de mostrar um aumento com o tratamento com peróxido de hidrogênio alcalino, mostrou também aumento quanto maior era a concentração de peróxido de hidrogênio, o aumento da temperatura mostrou que diminui a liberação de glicose até cerca de 35 °C e após este valor, há um aumento na liberação de glicose, tendo 45 °C e 7,5 % de peróxido de hidrogênio como a melhor condição para liberação de glicose, com 1,66 g/L. O tratamento não mostrou ter grande eficiência na liberação de açúcares, o que não impactou os resultados, haja vista que este não era o objetivo do processo, mas sim retirar lignina e tornar os carboidratos mais suscetíveis a hidrólise enzimática.

A oxidação da lignina mostrou uma diminuição com o aumento da temperatura e com o aumento da concentração de peróxido de hidrogênio, tendo 25 °C e 1,5 % de peróxido de hidrogênio como a melhor condição para oxidar a

lignina. O processo de tratamento com peróxido de hidrogênio alcalino mostrou-se eficiente na oxidação da lignina, visto que em que todos os casos estudados, cerca de 50 % da lignina foi oxidada, tendo como exceção o melhor caso, no qual 66,9 % da lignina foi oxidada.

Os modelos de redes neurais artificiais 1, 3 e 4, mostraram bons ajustes tendo valores baixos de SSE (0,0072; 0,0328; 0,0316, respectivamente) e valores de R^2 (0,995; 0,97384; 0,98414, respectivamente) próximos de 1, indicando que os valores calculados por cada um deles estão próximos dos observados experimentalmente. Já o modelo 2, apresentou valor relativamente mais alto de SSE (0,289) e valor de R^2 (0,87441) distante de 1, mostrando que os valores calculados no modelo estão distantes ao observado experimentalmente, sendo assim, o modelo em si não mostrou um bom ajuste. Porém todos eles foram capazes de, nas topologias propostas (*trainlm/logsig/4*; *trainlm/logsig/5*; *trainlm/logsig/4*; *trainlm/logsig/5*, respectivamente), prever a melhor condição de cada um dos casos.

As superfícies de resposta indicaram que para ter uma melhor otimização, é necessário a realização de mais experimentos, em faixas mais abrangentes tanto de temperatura quanto de concentração de peróxido de hidrogênio. A superfície do modelo 1 indica que são necessários experimentos com concentrações de peróxido de hidrogênio maiores que 7,5 % e temperaturas maiores que 45 °C para ter uma minimização da quantidade de lignina no bagaço de cana-de-açúcar. A superfície do modelo 2 mostra a necessidade de realizar mais experimentos a temperaturas abaixo de 25 °C para uma maximização da concentração de xilose, já a superfície do modelo 3 indica que mais experimentos são necessários com concentrações maiores de 7,5 % e temperaturas menores que 25 °C e maiores 45 °C para a maximização da glicose. A superfície do modelo 4 mostra que são necessários a realização de mais experimentos a temperaturas menores que 25 °C e concentrações de peróxido de hidrogênio menores que 1,5 % para uma maximização da oxidação da lignina.

Por fim, o pré-tratamento utilizando peróxido de hidrogênio alcalino é eficiente no processo de deslignização do bagaço de cana-de-açúcar e as redes neurais podem ser utilizadas para determinar as melhores condições de operação.

7 Sugestões de trabalhos futuros

Para trabalhos futuros, sugere-se algumas adições para um maior desenvolvimento e aprendizado já propostos por esta Dissertação de Mestrado, como as mostradas a seguir:

- Realizar testes com bagaço de cana-de-açúcar proveniente de fonte controlada;
- Realizar estudos com tamanhos de partículas maiores e menores do que os já utilizados nos experimentos da dissertação;
- Realizar experimentos com condições mais abrangentes, com temperaturas menores que 25 °C e maiores que 45 °C e concentrações de peróxido de hidrogênio menores que 1,5 % e maiores que 7,5 %;
- Realizar a hidrólise enzimática nos bagaços não tratado e tratado e depois realizar as leituras de HPLC para ter uma determinação da quantidade de açúcares;
- Realizar estudos comparativos com pré-tratamento químico utilizando somente base e analisar o quanto a adição do componente oxidante altera a deslignização;
- Realizar análise termogravimétrica para ter uma melhor ideia de composição tanto do bagaço não tratado e do bagaço tratado;
- Determinar a cinética da hidrólise enzimática, variando a temperatura e pH do meio;
- Realizar a fermentação com o bagaço não tratado e bagaço tratado para determinar o quanto o tratamento altera o rendimento na produção de etanol;

8

Referências bibliográficas

1. CONAB, C., **Acompanhamento da safra brasileira Cana-de-açúcar**, 2014.
2. SEABRA, J., **Análise de opções tecnológicas para uso integral da biomassa no setor de cana-de-açúcar e suas implicações**, Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas-SP, 2008.
3. TRAN, H.; VAKKILAINEN, E. K., **Advances in the Kraft chemical recovery process**. In: SOURCE 3RD ICEP INTERNATIONAL COLLOQUIUM ON EUCALYPTUS PULP, BELO HORIZONTE, BRAZIL, p.4-7, 2007.
4. CASTRO, H., **Papel e celulose**. Apostila: Processos Químicos Industriais II. Escola de Engenharia de Lorena-Universidade de São Paulo. Lorena, 2009.
5. SIVAPATHASEKARAN, C.; MUKHERJEE, S.; RAY, A.; GUPTA, A.; SEN, R., **Artificial neural network modeling and genetic algorithm based medium optimization for the improved production of marine biosurfactant**. *Bioresource technology*, 101(8):2884-2887, 2010.
6. SILVA, V. F. N. D., **Estudos de pré-tratamento e sacarificação enzimática de resíduos agroindustriais como etapas no processo de obtenção de etanol celulósico**. Tese de doutorado, Universidade de São Paulo, 2009.
7. TÁVORA, F. L., **História e economia dos biocombustíveis no Brasil**. Brasília, DF: Senado Federal, 2011.
8. MORI, N. R., **Etanol celulósico a partir da palha e do bagaço de cana-de-açúcar: pré-tratamentos e conversão biotecnológica não convencionais**. Tese de doutorado, Universidade de São Paulo, 2015.

9. RABELO, S., **Avaliação do desempenho do pré-tratamento com peróxido de hidrogênio alcalino para a hidrólise enzimática de cana-de-açúcar**. Tese de doutorado. Universidade Estadual de Campinas, 2007.
10. BRANDT, A.; GRÄSVIK, J.; HALLETT, J. P.; WELTON, T., **Deconstruction of lignocellulosic biomass with ionic liquids**. Green Chemistry, 15(3):550-583, 2013.
11. FERREIRA, V. F.; ROCHA, D. R.; SILVA, F. C., **Potencialidades e oportunidades na química da sacarose e outros açúcares**. Química Nova, 32:623-638, 2009.
12. YANG, H.; YAN R.; CHEN, H.; LEE, D. H.; ZHENG, C., **Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis**. Fuel, 86(12):1781-1788, 2007.
13. O'SULLIVAN, A. C., **Cellulose: the structure slowly unravels**. Cellulose, 4(3):173-207, 1997.
14. FENGEL, D.; WEGENER, G., **Wood: chemistry, ultrastructure, reactions**. Walter de Gruyter, 1983.
15. CADETE, R. M., **Isolamento e caracterização de leveduras fermentadoras de D-xilose, L-arabinose ou D-celobiose e produtoras de celulasas e xilanases associadas à madeira em decomposição**. UFMG, 2009.
16. SHLESER, R., **Ethanol production in Hawaii: processes, feedstocks, and current economic feasibility of fuel grade ethanol production in Hawaii**. Hawaii State Department of Business, Economic Development & Tourism, Energy Division, 1994.
17. PITARELO, A., **Avaliação da susceptibilidade do bagaço e da palha de cana-de-açúcar à bioconversão via pré-tratamento a vapor e hidrólise enzimática**. UFPR, Curitiba, 2007.
18. FENGEL, D.; WEGENER, G., **Wood: chemistry, ultrastructure, reactions**. Walter de Gruyter, 613:1960-82, 1984.
19. ARGYROPOULOS, D, S.; MENACHEM, S. B., **Lignin**. In: BIOTECHNOLOGY IN THE PULP AND PAPER INDUSTRY, p. 127-158. Springer, 1997.

20. BRIENZO, M., **Extração de hemicelulose do bagaço de cana-de-açúcar para produção de xilo-oligossacarídeos**. Tese de doutorado, Universidade de São Paulo, 2010.
21. LABAT, G. A. A.; GONÇALVES, A. R., **Oxidation in acidic medium of lignins from agricultural residues**. Applied biochemistry and biotechnology, 148(1-3): 151-161, 2008.
22. HSU, T.; LADISCH, R.; TSAO, G., **Alcohol from cellulose**. Chem. Intermed, 1203(3):3, 1980.
23. GRAY, K. A.; ZHAO, L.; EMPTAGE, M., **Bioethanol**. Current opinion in chemical biology, 10(2):141-146, 2006.
24. PANDEY, A.; SOCCOL, C. R.; NIGAM, P.; SOCCOL, V. T., **Biotechnological potential of agro-industrial residues. I: sugarcane bagasse**. Bioresource technology, 74(1):69-80, 2000.
25. SZCZODRAK, J.; FIEDUREK, J., **Technology for conversion of lignocellulosic biomass to ethanol**. Biomass and Bioenergy, 10(5-6):367–375, 1996.
26. KOULLAS, D.; CHRISTAKOPOULOS, P.; KEKOS, D.; MACRIS, B. J. ; KOUKIOS, E. G., **Correlating the effect of pretreatment on the enzymatic hydrolysis of straw**. Biotechnology and bioengineering, 39(1):113–116, 1992.
27. AZUMA, J.; ASAI, T.; ISAKA, M.; KOSHIJIMA, T., **Effects of microwave irradiation on enzymatic susceptibility of crystalline cellulose**. Journal of fermentation technology, 63(6):529–536, 1985.
28. RAMOS, L.; NAZHAD, M.; SADDLER, J., **Effect of enzymatic hydrolysis on the morphology and fine structure of pretreated cellulosic residues**. Enzyme and Microbial Technology, 15(10):821–831, 1993.
29. SZCZODRAK, J.; LLCZUK, Z.; ROGALSKI, J.; LEONOWICZ, A., **Intensification of oak sawdust enzymatic hydrolysis by chemical or hydrothermal pretreatment**. Biotechnology and bioengineering, 28(4):504–510, 1986.
30. FARID, M. A.; SHAKER, H. M.; EL-DIWANY, A. I., **Effect of peracetic acid, sodium hydroxide and phosphoric acid on**

- cellulosic materials as a pretreatment for enzymatic hydrolysis.** *Enzyme and microbial technology*, 5(6):421–424, 1983.
31. BES, R.; GAS, G.; MOLINIER, J.; VIDAL, P.; MATHIEU, J.; MORA, J., **Enhancement of poplar cellulose susceptibility to cellulase enzyme hydrolysis by ozonation.** *The Journal of the International Ozone Association*, 11(2):217-226. 1989.
32. ROLZ, C.; DE LEON, R.; DE ARRIOLA, M.; DE CABRERA, S., **Biodelignification of lemon grass and citronella bagasse by white-rot fungi.** *Applied and environmental microbiology*, 52(4):607–611, 1986.
33. MES-HARTREE, M.; YU, E.; REID, I.; SADDLER, J., **Suitability of aspenwood biologically delignified with *Pheblia tremellosus* for fermentation to ethanol or butanediol.** *Applied microbiology and biotechnology*, 26(2):120–125, 1987.
34. PURI, V.; PEARCE, G., **Alkali-explosion pretreatment of straw and bagasse for enzymic hydrolysis.** *Biotechnology and bioengineering*, 28(4):480–485, 1986.
35. FAN, L.; LEE, Y.-H. ; GHARPURAY, M., **The nature of lignocellulosics and their pretreatments for enzymatic hydrolysis.** In: *MICROBIAL REACTIONS*, p. 157–187. Springer, 1982.
36. GHARPURAY, M.; LEE, Y.-H. ; FAN, L., **Structural modification of lignocellulosics by pretreatments to enhance enzymatic hydrolysis.** *Biotechnology and bioengineering*, 25(1):157–172, 1983.
37. SHREVE, R. N.; BRINK, J. A., **Indústrias de processos químicos.** In: *INDÚSTRIAS DE PROCESSOS QUÍMICOS*. Guanabara Dois, 1980.
38. CHANG, V. S.; NAGWANI, M.; HOLTZAPPLE, M. T., **Lime pretreatment of crop residues bagasse and wheat straw.** *Applied biochemistry and biotechnology*, 74(3):135–159, 1998.
39. GONÇALVES, A. R., **Oxidação de ligninas e modelos de lignina com oxigênio molecular em meio ácido.** 1995.

40. BUZAŁA, K. P.; KALINOWSKA, H.; MAŁACHOWSKA, E.; PRZYBYSZ, P., **The utility of selected kraft hardwood and softwood pulps for fuel ethanol production.** *Industrial Crops and Products*, 108:824–830, 2017.
41. FORNEY, L. J.; REDDY, C. A.; TIEN, M.; AUST, S., **The involvement of hydroxyl radical derived from hydrogen peroxide in lignin degradation by the white rot fungus *phanerochaete chrysosporium*.** *Journal of Biological Chemistry*, 257(19):11455–11462, 1982.
42. TIEN, M.; KIRK, T. K., **Lignin-degrading enzyme from *phanerochaete chrysosporium*: purification, characterization, and catalytic properties of a unique H₂O₂-requiring oxygenase.** *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 81(8):2280–2284, 1984.
43. GOULD, J. M.; FREER, S., **High-efficiency ethanol production from lignocellulosic residues pretreated with alkaline H₂O₂.** *Biotechnology and Bioengineering*, 26(6):628–631, 1984.
44. GRAY, M. K., **Alkaline hydrogen peroxide pretreatment for its use in an on-farm bioprocessing facility.** *Biosystems and Agricultural Engineering*, University of Kentucky, United States, 2013.
45. REICHERT, J.; PETE, R., **Peroxide bleaching of groundwood.** *TAPPI J*, 32(3):97, 1949.
46. GOULD, J. M., **Studies on the mechanism of alkaline peroxide delignification of agricultural residues.** *Biotechnology and bioengineering*, 27(3):225–231, 1985.
47. MARTEL, P.; GOULD, J. M., **Cellulose stability and delignification after alkaline hydrogen peroxide treatment of straw.** *Journal of applied polymer science*, 39(3):707–714, 1990.
48. SELIG, M. J.; VINZANT, T. B.; HIMMEL, M. E.; DECKER, S. R., **The effect of lignin removal by alkaline peroxide pretreatment on the susceptibility of corn stover to purified cellulolytic and xylanolytic enzymes.** *Applied biochemistry and biotechnology*, 155(1-3):94–103, 2009.

49. GOULD, J. M., **Alkaline peroxide delignification of agricultural residues to enhance enzymatic saccharification**. *Biotechnology and bioengineering*, 26(1):46–52, 1984.
50. SUN, R. C.; FANG, J.; TOMKINSON, J., **Delignification of rye straw using hydrogen peroxide**. *Industrial Crops and Products*, 12(2):71–83, 2000.
51. NETO, B. B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E., **Como Fazer Experimentos-: Pesquisa e Desenvolvimento na Ciência e na Indústria**. Bookman Editora, 2010.
52. DE PÁDUA BRAGA, A.; DE LEON FERREIRA, A. C. P.; LUDERMIR, T. B., **Redes neurais artificiais: teoria e aplicações**. LTC Editora, 2007.
53. MCCULLOCH, W. S.; PITTS, W., **A logical calculus of the ideas immanent in nervous activity**. *The bulletin of mathematical biophysics*. 5(4):115–133, 1943.
54. P O'DWYER, J.; ZHU, L.; GRANDA, C. B.; CHANG, V. S. ; HOLTZAPPLE, M. T., **Neural network prediction of biomass digestibility based on structural features**. *Biotechnology progress*, 24(2):283–292, 2008.
55. DIAS GROSSI, C., **Modelagem com redes neurais para predição do crescimento microbiano em um reator batelada**. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, 2017.
56. WITEK-KROWIAK, A.; CHOJNACKA, K.; PODSTAWCZYK, D.; DAWIEC, A.; POKOMEDA, K., **Application of response surface methodology and artificial neural network methods in modelling and optimization of biosorption process**. *Bioresource technology*, 160:150–160, 2014.
57. SANCHEZ, E. C. M., **Controle por aprendizado acelerado e neurofuzzy de sistemas servo-hidráulicos de alta frequência**. Dissertação de mestrado, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, 2009.
58. VON ZUBEN, F. J.; **Redes neurais aplicadas ao controle de máquina de indução**. Dissertação de mestrado, Unicamp, 1993.

59. KOSKO, B., **Neural networks and fuzzy systems: a dynamical systems approach to machine intelligence**. Book and disk. Vol. 1 Prentice hall, 1992.
60. SLUITER, A.; HAMES, B.; RUIZ, R.; SCARLATA, C.; SLUITER, J.; TEMPLETON, D. ; CROCKER, D., **Determination of structural carbohydrates and lignin in biomass**. Laboratory analytical procedure, 1617:1–16, 2008.
61. SRINIVAS, K.; DE CARVALHO OLIVEIRA, F.; TELLER, P. J.; GONÇALVES, A. R.; HELMS, G. L.; AHRING, B. K., **Oxidative degradation of biorefinery lignin obtained after pretreatment of forest residues of douglas fir**. Bioresource technology, 221:394–404, 2016.
62. ALBUQUERQUE, C. D. D. C., **Processo de produção de bioemulsificante por candida lipolytica: otimização, ampliação de escala e desenvolvimento de softsensor baseado em redes neurais artificiais**. 2006.
63. GREEN, D. W.; PERRY, R. H., **Perry's Chemical Engineers' Handbook/** edición Don W. Green y Robert H. Perry. Número C 660.28 P47 2008. 1973.
64. CURVELO, A. A. D. S., **Processos de deslignificação organossolve**. São Carlos, 1992.
65. VALIM, I. C.; FIDALGO, J. L.; REGO, A. S.; VILANI, C.; MARTINS, A. R. F.; SANTOS, B. F., **Neural network modeling to support an experimental study of the delignification process of sugarcane bagasse after alkaline hydrogen peroxide pre-treatment**. Bioresource technology, 243:760–770, 2017.

9 Anexos

9.1. Curvas de calibração de xilose e glicose

As curvas de calibração das leituras de HPLC para xilose e glicose estão dispostas abaixo.

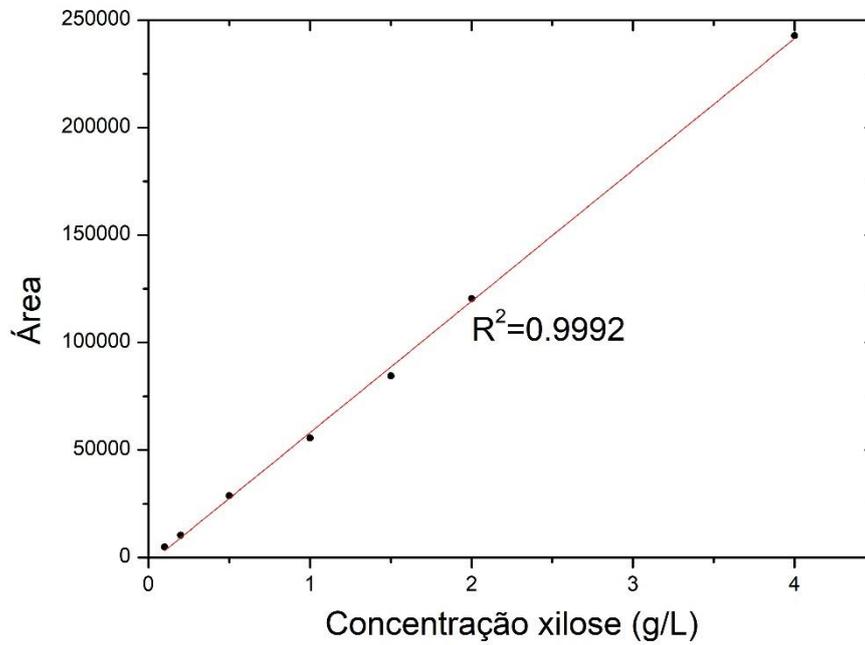


Figura 39 - Curva de calibração para xilose feita para leitura no HPLC.

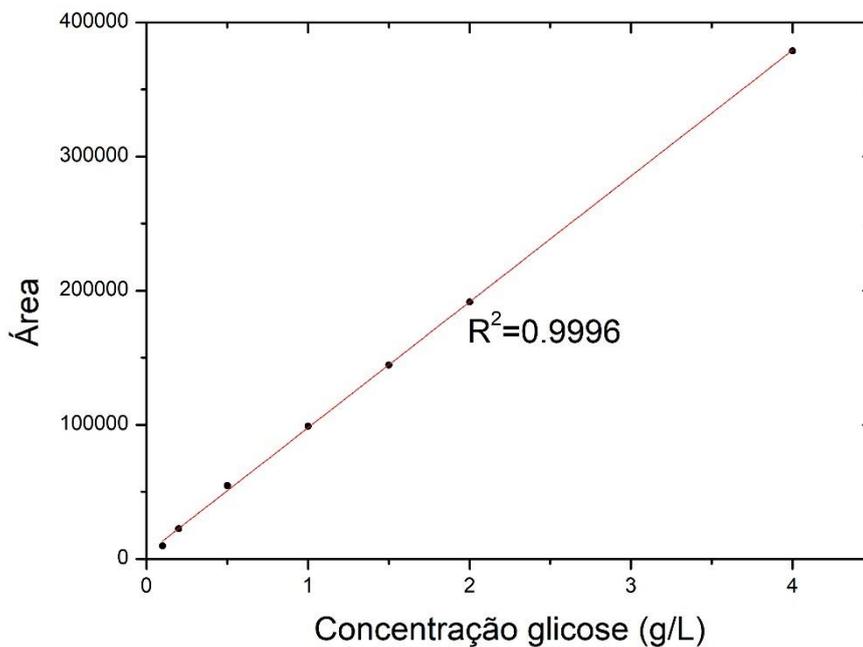


Figura 40 - Curva de calibração para glicose feita para leitura no HPLC.

9.2. Código

Abaixo, o código utilizado no MATLAB 2016b para rodar os modelos das redes neurais.

```
close all; %fecha todas as janelas abertas
clear all; %limpa as informações de todas as variáveis salvas
clc; %apaga os dados da janela de comando

%Carregamento e Normalização da Planilha de dados
dat_treinamento = load('treinamento.dat'); %carrega a planilha com
todos os dados
dat_t_treinamento = dat_treinamento'; %calcula a matriz transposta
da matriz de dados
in_tr = dat_t_treinamento(1:2,1:end); %define os dados de entrada
do treinamento
out_tr = dat_t_treinamento(3,1:end); %define os dados de saída do
treinamento

[in_tr_norm, ft_in_tr_norm] = mapminmax(in_tr, 0, 1);
%normalização dos dados de entrada do treinamento
[out_tr_norm, ft_out_tr_norm] = mapminmax(out_tr, 0, 1);
%normalização dos dados de saída do treinamento

%Carregamento e Normalização dos dados do teste
dat_teste = load('teste.dat'); %carrega a planilha com todos os
dados
dat_t_teste = dat_teste'; %calcula a matriz transposta da matriz
de dados
in_teste = dat_t_teste(1:2,1:end); %define os dados de entrada do
teste
```

```

out_teste = dat_t_teste(3,1:end); %define os dados de saída do
teste

[in_teste_norm] = mapminmax('apply', in_teste, ft_in_tr_norm);
%normalizacao dos dados de entrada do teste usando os mesmos
parametros do treinamento
[out_teste_norm] = mapminmax('apply', out_teste, ft_out_tr_norm);
%normalização dos dados de saída do teste usando os mesmos
parâmetros do treinamento

%-----

%Criação da rede
rede = feedforwardnet(5); %rede feedforward com 2 camadas
intermediarias e 10 neurônios em cada camada intermediaria

%Definição das funções de ativação e treinamento
rede.layers{1}.transferFcn = 'logsig'; %função de ativação da
primeira camada intermediaria
rede.layers{2}.transferFcn = 'purelin'; %função de ativação da
camada de saída
rede.trainFcn = 'trainlm'; %algoritmo de treinamento

%Parâmetros do treinamento
rede.trainParam.epochs = 800; %número máximo de iterações do
treinamento
rede.trainParam.time = 600; %tempo máximo de treinamento
rede.performFcn='sse'; %função erro a ser minimizada
rede.trainParam.goal = 1e-4; %valor de convergência da rede
rede.trainParam.min_grad = 1e-4; %gradiente mínimo da rede

%Inicialização
rede.initFcn = 'initlay'; %Inicialização dos pesos e bias
rede = init(rede); %Inicialização da rede

%Treinamento a rede
rede = train(rede, in_tr_norm, out_tr_norm);

%-----

%Simulação da rede com os dados de treinamento
out_calc_tr_norm = sim(rede,in_tr_norm(:,:)); %simula a rede com
os dados de entrada do treinamento e devolve a saída calculada e
normalizada
out_calc_tr_desnorm = mapminmax('reverse', out_calc_tr_norm,
ft_out_tr_norm); %desnormaliza a saída calculada do treinamento

%-----

%Simulação da rede com os dados do teste
out_calc_teste_norm = sim(rede,in_teste_norm(:,:)); %simula a rede
com os dados de entrada do teste
out_calc_teste_desnorm = mapminmax('reverse', out_calc_teste_norm,
ft_out_tr_norm); %desnormaliza a saída calculada do teste

%-----

% GRAFICOS

```

```

%Gráficos do Treinamento -----

%Criação da reta de ajuste linear para o treinamento
[coef_curvel, error1] = polyfit(out_calc_tr_desnorm,out_tr,1);
%define os coeficientes da reta de ajuste 1
Y_curvel = polyval(coef_curvel, out_calc_tr_desnorm, error1);
%define a variável y da reta de ajuste
X_curvel = out_calc_tr_desnorm; %define a variável x da reta de
ajuste

%Criação da reta modelo
x= 0 : 1;
y = x;

%Cálculo do R2 e dos coeficientes de erro da reta 1
r2_curvel = calc_r2(out_calc_tr_desnorm,out_tr);
sse_curvel = sse(rede, out_tr, out_calc_tr_desnorm);
mse_curvel = immse(out_tr, out_calc_tr_desnorm);
rmse_curvel = sqrt(mse_curvel);

%Gráficos do treinamento
figure(1) %abre uma janela para plotar a imagem
subplot(2,2,1); %divide a janela de imagem em 4 quadrantes: 2 na
horizontal e 2 na vertical, e plota o primeiro conjunto de curvas
no primeiro quadrante da figura 1
plot(out_calc_tr_desnorm,out_tr,'or'); %gráfico da saída real x
saída calculada
hold on %permite que mais de uma curva seja plotada no mesmo
gráfico
plot(X_curvel,Y_curvel,'-k'); %plota a reta de melhor ajuste dos
pontos (reta calculada)
plot(x,y,'--b'); %plota a reta modelo (y = x)
title1 = strcat('Fração de Lignina Observada vs Calculada -
Treinamento R^2 =', num2str(r2_curvel)); %artifício para plotar
texto e valores no título do gráfico
title(title1,'FontSize',11); %título do primeiro gráfico
xlabel('Fração de Lignina Calculada - Treinamento','FontSize',9);
%legenda do eixo x, com fonte de tamanho 9
ylabel('Fração de Lignina Observada - Treinamento','FontSize',9);
%legenda do eixo y, com fonte de tamanho 9
hold off %encerra os plots no mesmo gráfico

subplot(2,2,2); %plota o segundo conjunto de curvas no segundo
quadrante da figura 1
plot(out_tr,'-k'); %gráfico da saída real
hold on
plot(out_calc_tr_desnorm,'vm'); %gráfico da saída calculada
xlabel('Amostras - Treinamento','FontSize',9); %legenda do eixo x,
com fonte de tamanho 9
ylabel('Fração de Lignina - Treinamento','FontSize',9); %legenda
do eixo y, com fonte de tamanho 9
legend('FL Observada - Treinamento','FL Calculada - Treinamento');
%legenda do gráfico
title('Fração de Lignina vs Amostras','FontSize',11); %título do
gráfico, com fonte do tamanho 11
hold off

%Gráficos do Teste -----

```

```

%Criação da reta de ajuste linear para o teste
[coef_curve2, error2] =
polyfit(out_calc_teste_desnorm,out_teste,1); %define os
coeficientes da reta de ajuste 1
Y_curve2 = polyval(coef_curve2, out_calc_teste_desnorm); %define a
variavel y da reta
X_curve2 = out_calc_teste_desnorm; %define a variável x da reta

%Cálculo do R2 e dos coeficientes de erro da reta 2
r2_curve2 = calc_r2(out_calc_teste_desnorm,out_teste);
sse_curve2 = sse(rede, out_teste, out_calc_teste_desnorm);
mse_curve2 = immse(out_teste, out_calc_teste_desnorm);
rmse_curve2 = sqrt(mse_curve2);

subplot(2,2,3); %plota o terceiro conjunto de curvas no terceiro
quadrante da figura 1
plot(out_calc_teste_desnorm,out_teste,'og');
hold on %permite que mais de uma curva seja plotada no mesmo
gráfico
plot(X_curve2,Y_curve2,'-k'); %plota a reta de melhor ajuste dos
pontos
plot(x,y,'--b')
title2 = strcat('Fração de Lignina Observada vs Calculada - Teste
R^2 =', num2str(r2_curve2)); %artifício para plotar texto e
valores no título
title(title2,'FontSize',11);
xlabel('Fração de Lignina Calculada - Teste','FontSize',9);
%legenda do eixo x
ylabel('Fração de Lignina Observada - Teste','FontSize',9);
%legenda do eixo y
hold off

subplot(2,2,4); %plota o quarto conjunto de curvas no quarto
quadrante da figura 1
plot(out_teste,'-k'); %saída real do teste
hold on
plot(out_calc_teste_desnorm,'vb'); %saída calculada pela rede - om
para aparecer pontos
title('Fração de Lignina vs Amostras','FontSize',11);
xlabel('Samples - Test','FontSize',9);
ylabel('Fração de Lignina - Teste','FontSize',9);
legend('FL Observada - Teste','FL Calculada - Teste');
hold off

colordef white; %cor de fundo dos gráficos

%-----

%Armazenamento dos parâmetros da rede

weight_c1 = rede.IW{1}; %sempre, na camada de entrada, usa-se IW.
bias_c1 = rede.b{1};

weight_c2 = rede.LW{2,1}; %LW e usado nas camadas seguinte; 2 e 1
significam que a informação vem da camada 1, e processada, e sai
pela camada 2.
bias_c2 = rede.b{2};

```

```
savefig ('Klason_32'); %salva o gráfico como arquivo editável do
matlab
```

```
save 'Klason_32'; %salva a rede, com todos os parâmetros e
variáveis do teste que foi rodado
```

9.3.

Parâmetros dos modelos

Os parâmetros (pesos e *bias*) de cada modelo proposto estão dispostos nas tabelas a seguir.

Tabela 12 - Pesos e *bias* dos neurônios na camada intermediária do modelo com dados das análises de Klason.

Camada Intermediária			
Neurônios	Pesos		<i>Bias</i>
1	7,426665	6,817347	-1,15323
2	-1,8635	-7,10129	-5,66854
3	9,701649	-4,14343	-9,224
4	-0,31773	-3,92806	9,685714

Tabela 13 - Pesos e *bias* do neurônio na camada de saída do modelo com dados das análises de Klason.

Camada de Saída					
Neurônios	Pesos				<i>Bias</i>
1	-0,62246	1,345104	0,347409	0,232893	-0,55623

Tabela 14 - Pesos e *bias* dos neurônios na camada intermediária do modelo com dados de HPLC para xilose.

Camada Intermediária			
Neurônios	Pesos		<i>Bias</i>
1	7,426665	6,817347	-1,15323
2	-1,8635	-7,10129	-5,66854
3	9,701649	-4,14343	-9,224
4	-0,31773	-3,92806	9,685714

Tabela 15 - Pesos e *bias* do neurônio na camada de saída do modelo com dados de HPLC para xilose.

Camada de Saída					
Neurônios	Pesos				<i>Bias</i>
1	-0,62246	1,345104	0,347409	0,232893	-0,55623

Tabela 16 - Pesos e *bias* dos neurônios na camada intermediária do modelo com dados de HPLC para glicose.

Camada Intermediária			
Neurônios	Pesos		<i>Bias</i>
1	7,426665	6,817347	-1,15323
2	-1,8635	-7,10129	-5,66854
3	9,701649	-4,14343	-9,224
4	-0,31773	-3,92806	9,685714

Tabela 17 - Pesos e *bias* do neurônio na camada saída do modelo com dados de HPLC para glicose.

Camada de Saída					
Neurônios	Pesos			<i>Bias</i>	
1	-0,62246	1,345104	0,347409	0,232893	-0,55623

Tabela 18 - Pesos e *bias* dos neurônios na camada intermediária do modelo com dados de FT-IR.

Camada Intermediária			
Neurônios	Pesos		<i>Bias</i>
1	7,426665	6,817347	-1,15323
2	-1,8635	-7,10129	-5,66854
3	9,701649	-4,14343	-9,224
4	-0,31773	-3,92806	9,685714

Tabela 19 - Pesos e *bias* do neurônio na camada de saída do modelo com dados de FT-IR.

Camada de Saída					
Neurônios	Pesos			<i>Bias</i>	
1	-0,62246	1,345104	0,347409	0,232893	-0,55623