



Isabelle Cunha Valim

**Estratégias de modelagem e otimização
aplicadas ao processo de deslignização do
bagaço da cana-de-açúcar**

Dissertação de Mestrado

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre pelo Programa de Pós-graduação em Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos do Departamento de Engenharia Química e de Materiais do Centro Técnico Científico da PUC-Rio.

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

Rio de Janeiro
Agosto de 2018



Isabelle Cunha Valim

**Estratégias de modelagem e otimização
aplicadas ao processo de deslignização do
bagaço da cana-de-açúcar**

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre pelo Programa de Pós-graduação em Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos do Departamento de Engenharia Química e de Materiais do Centro Técnico Científico da PUC-Rio. Aprovada pela Comissão Examinadora abaixo assinada.

Prof. Brunno Ferreira dos Santos

Orientador

Departamento de Engenharia Química e de Materiais – PUC-Rio

Profa. Cecília Vilani

Co-orientadora

Departamento de Engenharia Química e de Materiais – PUC-Rio

Prof. Florian Alain Yannick Pradelle

Departamento de Engenharia Mecânica – PUC-Rio

Prof. Rafael Ramos de Andrade

Universidade Federal de São Paulo – UNIFESP

Prof. Márcio da Silveira de Carvalho

Coordenador Setorial do Centro Técnico Científico – PUC-Rio

Rio de Janeiro, 31 de Agosto de 2018

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

Isabelle Cunha Valim

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

Ficha Catalográfica

Valim, Isabelle Cunha

Estratégias de modelagem e otimização aplicadas ao processo de deslignização do bagaço da cana-de-açúcar / Isabelle Cunha Valim; orientador: Brunno Ferreira dos Santos; co-orientadora: Cecília Vilani. – 2018.

115 f: il. color. ; 30 cm

Dissertação (mestrado) – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Engenharia Química e de Materiais.

Inclui bibliografia

1. Engenharia de Materiais – Teses. 2. Engenharia Química – Teses. 3. Bagaço de cana-de-açúcar;. 4. Extração de lignina;. 5. Otimização;. 6. Planejamento experimental;. 7. Inteligência artificial.. 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.

CDD: 620.11

Agradecimentos

Ao meu marido Sheriton Valim, com quem amo compartilhar a vida. Obrigada por todo o incentivo e ajuda.

À minha família, especialmente minha mãe Vania Cunha e meu irmão Fillipe Cunha por cada sorriso de orgulho perante minhas conquistas. Também sou grata ao meu pai José Luiz que, com certeza, está vibrando lá do céu.

Aos professores Brunno Santos e Cecília Vilani. Resumi-los a orientadores é muito pouco para mim. Obrigada por todo apoio e amizade. Obrigada por me fazerem descobrir um novo amor na profissão.

À minha “*minion*” Anna Vieira pela disponibilidade e disposição em trabalhar pelo sucesso desse trabalho.

À professora Ana Rosa Martins pela ajuda e disponibilidade dos equipamentos para os primeiros experimentos.

Aos meus amigos João Marcos, Mayara Santos, Rafael Fuly e Talita Lisa pela compreensão nos meus momentos de ausência.

Aos meus amigos da PUC-Rio Amanda Balassiano, Ana Dourado, Julia Cardoso, Mayra Tavares, Rafael Basílio e Renata Nofal. Em particular, aqueles que pertencem ao meu grupo de pesquisa Artur Serpa, Caroline Dias, Felipe Zalone e Juliana Fidalgo por toda ajuda no trabalho realizado.

Ao técnico Henrique Meira por toda assistência prestada durante a etapa do processo realizada na PUC-Rio.

Ao Departamento de Física da PUC-Rio pela disponibilidade do equipamento para realização de análises.

Ao Instituto de Química Verde SENAI pela parceria nesse trabalho.

Ao CNPq e à PUC-Rio, pelos auxílios concedidos, sem os quais este trabalho não poderia ter sido realizado.

Resumo

Valim, Isabelle Cunha; Santos, Brunno Ferreira dos; Vilani, Cecília. **Estratégias de modelagem e otimização aplicadas ao processo de deslignização do bagaço da cana-de-açúcar**. Rio de Janeiro, 2018. 115p. Dissertação de Mestrado – Departamento de Engenharia Química e de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

O bagaço da cana-de-açúcar é uma biomassa vegetal que possui muito potencial de uso devido aos seus três elementos estruturais: celulose, hemicelulose e lignina. Para servir como matéria prima na produção de insumos, o bagaço da cana-de-açúcar precisa passar por um processo de pré-tratamento. Nesse estudo, duas metodologias para o processo de pré-tratamento do bagaço da cana-de-açúcar foram utilizadas: a deslignização via peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e via dióxido de carbono supercrítico ($ScCO_2$). Para o estudo utilizando H_2O_2 , foram desenvolvidos modelos a partir de planejamento experimental, Algoritmos Genéticos (GA, do inglês *Genetic Algorithms*), Redes Neurais Artificiais (RNA) e Neuro-Fuzzy (ANFIS). As variáveis independentes foram temperatura (25 – 60°C), concentração de H_2O_2 (2 – 15% m/v) e pH (10 – 13), tendo como resposta os teores de lignina residual e oxidada no processo, através de análises de FT-IR e análise pelo método de Klason. Para o estudo utilizando $ScCO_2$ foram construídos modelos a partir de RNA e ANFIS. As variáveis estudadas no processo foram: temperatura (35 – 100°C), pressão (75- 300 bar) e teor de etanol na solução de co-solvente (0 – 100%). De modo geral, para os dois processos, os modelos desenvolvidos consideram as variáveis independentes como sendo neurônios na camada de entrada e as variáveis dependentes como sendo neurônios na camada de saída. Todos os modelos neurais e ANFIS desenvolvidos neste trabalho foram avaliados pelo coeficiente de correlação (R^2) e índices de erro (SSE, MSE e RMSE), além do número de parâmetros. Os resultados mostraram que, dentre estas estratégias estudadas, os modelos neurais se mostraram mais satisfatórios para predição das respostas do pré-tratamento com H_2O_2 , já que se encaixa nos índices de performance estipulados. O mesmo ocorreu no modelo neural para predição do teor de lignina residual no pré-tratamento com $ScCO_2$. Para cada modelo polinomial e neural desenvolvido, foi realizada a investigação das superfícies de respostas e das curvas de contorno. Com esse recurso, foi possível a identificação dos melhores pontos operacionais para os processos, visando a minimização dos teores de lignina residual e oxidada na biomassa.

Palavras-chave

Bagaço de cana-de-açúcar; Extração de lignina; Otimização;
Planejamento experimental; Inteligência artificial.

Abstract

Valim, Isabelle Cunha; Santos, Brunno Ferreira dos (Advisor); Vilani, Cecília (Co-Advisor). **Modeling and optimization strategies in sugarcane bagasse delignification process**. Rio de Janeiro, 2018. 115p. Dissertação de Mestrado – Departamento de Engenharia Química e de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Sugarcane bagasse is a plant biomass that has a great potential for use due to its three structural elements: cellulose, hemicellulose and lignin. To serve as raw material in the production of other products, sugarcane bagasse needs to undergo a pre-treatment process. In this study, two methodologies for the sugarcane bagasse pretreatment process were used: delignification via hydrogen peroxide (H_2O_2) and via supercritical carbon dioxide ($ScCO_2$). The models for study the process with H_2O_2 were developed from experimental planning, Genetic Algorithms (GA), Artificial Neural Networks (ANN) and Neuro-Fuzzy (ANFIS). The independent variables were: temperature (25-60 ° C), H_2O_2 concentration (2 - 15% m/v) and pH (10-13). The residual and oxidized lignin contents in the process were evaluated from FT-IR and Klason method analysis. The models for study the process with $ScCO_2$ were developed from RNA and ANFIS. The variables studied in the process were: temperature (35-100 ° C), pressure (75-300 bar) and ethanol content in the aqueous solution of co-solvent (0-100%). In general, for the two processes, the developed models consider the independent variables to be neurons in the input layer and the dependent variables to be neurons in the output layer. All the neural and ANFIS models developed in this study were evaluated by the correlation coefficient (R^2) and error indexes (SSE, MSE and RMSE), as well as the number of parameters. From the stipulated indices of performance, among the results obtained by the different strategies, the neural models were the most satisfactory for the prediction of pretreatment responses with H_2O_2 . The same occurred in the neural model for prediction of the residual lignin content in the pre-treatment with $ScCO_2$. Response surfaces and the contour curves were investigated for each polynomial and neural model developed. With this resource, it was possible to identify the best operational points for the processes, pointing at minimizing the residual and oxidized lignin contents in the biomass.

Keywords

Sugarcane bagasse; Lignin extraction; Optimization; Experimental design; Artificial intelligence.

Sumário

| | | |
|---------|--|----|
| 1 | Introdução | 18 |
| 2 | Objetivos | 20 |
| 2.1 | Objetivos gerais | 20 |
| 2.2 | Objetivos Específicos | 20 |
| 3 | Revisão Bibliográfica | 22 |
| 3.1 | Cana-de-açúcar | 22 |
| 3.2 | Biomassa Lignocelulósica | 23 |
| 3.2.1 | Celulose | 24 |
| 3.2.2 | Hemicelulose | 25 |
| 3.2.3 | Lignina | 26 |
| 3.3 | Pré-tratamento | 26 |
| 3.3.1 | Pré-tratamento Químico | 28 |
| 3.3.2 | Pré-tratamento Físico | 32 |
| 3.4 | Modelagem e Otimização | 34 |
| 3.4.1 | Planejamento Experimental | 34 |
| 3.4.2 | Algoritmos Genéticos | 36 |
| 3.4.2.1 | <i>Crossover</i> | 37 |
| 3.4.2.2 | Mutação | 38 |
| 3.4.2.3 | Critério de Parada | 39 |
| 3.4.3 | Redes Neurais Artificiais | 39 |
| 3.4.3.1 | Arquitetura de Redes Neurais Artificiais | 41 |
| 3.4.3.2 | Número de neurônios em cada camada | 43 |
| 3.4.3.3 | Treinamento das Redes Neurais Artificiais | 43 |
| 3.4.3.4 | Algoritmo <i>Backpropagation</i> | 44 |
| 3.4.3.5 | Funções de Ativação | 45 |
| 3.4.4 | Sistema de Inferência Adaptativa Neuro-Difusa | 48 |
| 3.4.4.1 | Sistema de inferência | 48 |
| 3.4.4.2 | Funções de pertinência | 50 |
| 3.4.4.3 | Métodos de grupamento | 51 |
| 4 | Materiais e Métodos | 53 |
| 4.1 | Tratamento primário do material lignocelulósico | 53 |
| 4.2 | Análise granulométrica do material lignocelulósico | 53 |
| 4.3 | Pré-tratamento com H ₂ O ₂ | 54 |
| 4.3.1 | Planejamento experimental | 54 |
| 4.3.2 | Procedimento experimental | 54 |
| 4.4 | Pré-tratamento com ScCO ₂ | 55 |
| 4.4.1 | Procedimento experimental | 55 |
| 4.5 | Análises realizadas após a etapa de pré-tratamento da biomassa | 57 |
| 4.5.1 | Determinação de lignina residual por Método Klason | 57 |
| 4.5.2 | Determinação de lignina oxidada a partir de análises de infravermelho. | 58 |
| 4.6 | Modelagem e Otimização | 59 |

| | | |
|----------|---|------------|
| 4.6.1 | Construção de modelos de predição pelo Método dos Mínimos Quadrados | 59 |
| 4.6.2 | Construção de modelos de predição por Algoritmos Genéticos | 59 |
| 4.6.3 | Construção de modelos de predição por Redes Neurais Artificiais | 59 |
| 4.6.4 | Construção de modelos de predição por Neuro-Fuzzy | 62 |
| 4.6.5 | Validação matemática dos modelos | 62 |
| 4.6.6 | Construção das superfícies de respostas e curvas de contorno | 63 |
| 5 | Resultados e Discussões | 64 |
| 5.1 | Análise granulométrica do material lignocelulósico | 64 |
| 5.2 | Análise da composição de lignina no bagaço | 65 |
| 5.3 | Determinação de lignina residual por Método Klason | 65 |
| 5.3.1 | No processo de pré-tratamento com H ₂ O ₂ | 65 |
| 5.3.2 | No processo de pré-tratamento com ScCO ₂ | 66 |
| 5.4 | Determinação de lignina oxidada por FT-IR | 67 |
| 5.4.1 | No processo de pré-tratamento com H ₂ O ₂ | 67 |
| 5.4.2 | No processo de pré-tratamento com ScCO ₂ | 68 |
| 5.5 | Construção dos Modelos | 69 |
| 5.5.1 | No processo de pré-tratamento com H ₂ O ₂ | 69 |
| 5.5.1.1 | Predição do teor de lignina residual por Mínimos Quadrados | 69 |
| 5.5.1.2 | Predição do teor de lignina residual por GA | 75 |
| 5.5.1.3 | Predição do teor de lignina residual por Redes Neurais Artificiais | 79 |
| 5.5.1.4 | Predição do teor de lignina residual por Neuro-Fuzzy | 85 |
| 5.5.2 | No processo de pré-tratamento com ScCO ₂ | 85 |
| 5.5.2.1 | Predição do teor de lignina residual por Redes Neurais Artificiais | 86 |
| 5.5.2.2 | Predição do teor de lignina residual por Neuro-Fuzzy | 90 |
| 6 | Conclusão | 92 |
| 7 | Sugestão para Trabalhos Futuros | 94 |
| 8 | Referências bibliográficas | 95 |
| 9 | Anexos | 104 |
| 9.1 | Código para desenvolvimento dos modelos ANN | 104 |
| 9.2 | Código para desenvolvimento dos modelos GA | 106 |
| 9.3 | Código para geração das superfícies de respostas e curvas de contorno dos modelos polinomiais | 108 |
| 9.4 | Código para geração das superfícies de respostas e curvas de contorno dos modelos neurais | 109 |
| 9.5 | Manual para utilização da Toolbox para geração de modelos ANFIS | 110 |

Lista de figuras

| | | |
|-------------|---|----|
| Figura 3.1 | Estrutura da biomassa lignocelulósica. | 24 |
| Figura 3.2 | Estrutura da molécula de celulose. Fonte: Ferreira e Rocha, 2009. | 24 |
| Figura 3.3 | Estrutura da molécula de hemicelulose. Fonte: Ferreira e Rocha, 2009. | 25 |
| Figura 3.4 | Estrutura da molécula de lignina. Fonte: Ferreira e Rocha, 2009. | 26 |
| Figura 3.5 | Efeito do pré-tratamento na biomassa. Fonte: Sari e Budiyono, 2014. | 27 |
| Figura 3.6 | Representação espacial dos níveis de cada variável estudada no processo. | 35 |
| Figura 3.7 | Mecanismo do operador genético <i>crossover</i> . Fonte: Eiben e Smith, 2007. | 38 |
| Figura 3.8 | Mecanismo do operador genético mutação. Fonte: Eiben e Smith, 2007. | 39 |
| Figura 3.9 | Representação matemática de um neurônio artificial. Fonte: Rego, 2017. | 41 |
| Figura 3.10 | Rede <i>Feedforward</i> de uma única camada [1]. | 42 |
| Figura 3.11 | Rede <i>Feedforward</i> de múltiplas camadas [1]. | 43 |
| Figura 3.12 | Representação gráfica da função linear <i>purelin</i> e sua derivada. | 46 |
| Figura 3.13 | Representação gráfica da função não linear <i>logsig</i> e sua derivada. | 46 |
| Figura 3.14 | Representação gráfica da função não linear <i>tansig</i> e sua derivada. | 47 |
| Figura 3.15 | Representação esquemática da atuação das funções de ativação <i>tansig</i> e <i>purelin</i> . | 47 |
| Figura 3.16 | Estrutura geral da arquitetura ANFIS. Fonte: Akkaya, 2016. | 49 |
| Figura 3.17 | Gráficos e equações das funções de pertinência. | 51 |
| Figura 4.1 | Fluxograma do procedimento experimental do pré-tratamento do bagaço da cana-de-açúcar com H_2O_2 . | 55 |
| Figura 4.2 | Fluxograma do procedimento experimental do pré-tratamento do bagaço da cana-de-açúcar com $ScCO_2$. | 56 |
| Figura 4.3 | Imagem do conjunto de extração supercrítica Maqnagua utilizado neste trabalho. | 57 |
| Figura 5.1 | Fração mássica e Fração mássica acumulada em função do diâmetro médio de partícula. | 64 |
| Figura 5.2 | Diagrama de Pareto do modelo por Mínimos Quadrados para predição de lignina residual no processo de pré-tratamento com H_2O_2 . | 71 |

| | | |
|-------------|--|----|
| Figura 5.3 | Superfície de resposta e curva de contorno da interação entre as variáveis temperatura e concentração de peróxido para o modelo de predição por MMQ do teor de lignina residual após pré-tratamento com H ₂ O ₂ . | 73 |
| Figura 5.4 | Superfície de resposta e curva de contorno da interação entre as variáveis temperatura e pH para o modelo de predição por MMQ do teor de lignina residual após pré-tratamento com H ₂ O ₂ . | 74 |
| Figura 5.5 | Superfície de resposta e curva de contorno da interação entre as variáveis concentração de peróxido e pH para o modelo de predição por MMQ do teor de lignina residual após pré-tratamento com H ₂ O ₂ . | 74 |
| Figura 5.6 | Comportamento dos dados preditos pelo modelo otimizado por GA com relação aos dados experimentais do processo de pré-tratamento com H ₂ O ₂ . | 76 |
| Figura 5.7 | Superfície de resposta e curva de contorno da interação entre as variáveis temperatura e concentração de peróxido para o modelo de predição por GA do teor de lignina residual após pré-tratamento com H ₂ O ₂ . | 77 |
| Figura 5.8 | Superfície de resposta e curva de contorno da interação entre as variáveis temperatura e pH para o modelo de predição por GA do teor de lignina residual após pré-tratamento com H ₂ O ₂ . | 78 |
| Figura 5.9 | Superfície de resposta e curva de contorno da interação entre as variáveis concentração de H ₂ O ₂ e pH para o modelo de predição por GA do teor de lignina residual após pré-tratamento com H ₂ O ₂ . | 78 |
| Figura 5.10 | Janela do software Matlab R2018a indicando os parâmetros de simulação do modelo neural 3-4-1 (<i>tansig-purelin / trainbr</i>) para predição do teor de lignina residual após pré-tratamento com H ₂ O ₂ . | 81 |
| Figura 5.11 | Gráficos da simulação do modelo neural 3-4-1 (<i>tansig-purelin / trainbr</i>) para predição do teor de lignina residual após pré-tratamento com H ₂ O ₂ . | 82 |
| Figura 5.12 | Superfície de resposta e curva de contorno da interação entre as variáveis temperatura e concentração de peróxido para o modelo neural 3-4-1 (<i>tansig-purelin / trainbr</i>). | 82 |
| Figura 5.13 | Superfície de resposta e curva de contorno da interação entre as variáveis temperatura e pH para o modelo neural 3-4-1 (<i>tansig-purelin / trainbr</i>). | 83 |
| Figura 5.14 | Superfície de resposta e curva de contorno da interação entre as variáveis concentração de peróxido e pH para o modelo neural 3-4-1 (<i>tansig-purelin / trainbr</i>). | 83 |
| Figura 5.15 | Topologia do modelo ANFIS desenvolvido para predição do teor de lignina residual no processo de pré-tratamento com H ₂ O ₂ . | 85 |

| | |
|--|----|
| Figura 5.16 Gráficos da simulação do modelo neural com 1 camada intermediária 3-4-1 (<i>tansig-purelin / traincgb</i>) para predição do teor de lignina residual após pré-tratamento com ScCO ₂ . | 87 |
| Figura 5.17 Superfície de resposta e curva de contorno da interação entre as variáveis temperatura e pressão para o modelo neural 3-4-1 (<i>tansig-purelin / traincgb</i>). | 88 |
| Figura 5.18 Superfície de resposta e curva de contorno da interação entre as variáveis temperatura e teor de etanol para o modelo neural 3-4-1 (<i>tansig-purelin / traincgb</i>). | 89 |
| Figura 5.19 Superfície de resposta e curva de contorno da interação entre as variáveis pressão e teor de etanol para o modelo neural 3-4-1 (<i>tansig-purelin / traincgb</i>). | 89 |
| Figura 5.20 Topologia do modelo ANFIS desenvolvido para predição do teor de lignina residual no processo de pré-tratamento com ScCO ₂ . | 90 |

Lista de tabelas

| | | |
|-------------|--|----|
| Tabela 3.1 | Composição média do bagaço da cana-de-açúcar. | 23 |
| Tabela 3.2 | Métodos de pré-tratamento na biomassa. | 28 |
| Tabela 3.3 | Valores de pH para diferentes tipo de pré-tratamento químico. | 29 |
| Tabela 4.1 | Valores utilizados no planejamento experimental para o processo de deslignização do bagaço da cana-de-açúcar. | 54 |
| Tabela 4.2 | Condições experimentais realizadas para estudo do processo de deslignização do bagaço da cana-de-açúcar usando ScCO ₂ . | 56 |
| Tabela 5.1 | Teores de lignina residual nas condições experimentais avaliadas para o processo de deslignização do bagaço com H ₂ O ₂ . | 65 |
| Tabela 5.2 | Teores de lignina residual nas condições experimentais avaliadas para o processo de deslignização do bagaço com ScCO ₂ . | 66 |
| Tabela 5.3 | Teores de lignina oxidada nas condições experimentais avaliadas para o processo de deslignização do bagaço com H ₂ O ₂ . | 67 |
| Tabela 5.4 | Teores de lignina oxidada em todas as condições experimentais avaliadas para o processo de deslignização do bagaço com ScCO ₂ . | 68 |
| Tabela 5.5 | Cálculo de efeito das variáveis sobre a predição do teor de lignina residual por MMQ no processo de pré-tratamento com H ₂ O ₂ . | 70 |
| Tabela 5.6 | Comparação entre os teores médios de lignina residual obtidos experimentalmente e preditos pelo modelo por MMQ para o pré-tratamento com H ₂ O ₂ . | 72 |
| Tabela 5.7 | ANOVA para o modelo de predição de lignina residual por MMQ no pré-tratamento com H ₂ O ₂ . | 72 |
| Tabela 5.8 | ANOVA para o modelo de predição de lignina residual otimizado por GA no pré-tratamento com H ₂ O ₂ . | 76 |
| Tabela 5.9 | Topologias testadas para o ajuste do modelo ANN com 1 camada intermediária para predição do teor de lignina residual no processo de pré-tratamento com H ₂ O ₂ . | 80 |
| Tabela 5.10 | Tabela com os pesos e os <i>bias</i> que descrevem o modelo neural 3-4-1 (<i>tansig-purelin / trainbr</i>). | 81 |
| Tabela 5.11 | Topologias testadas para o ajuste do modelo ANN com 2 camadas intermediárias para predição do teor de lignina residual no processo de pré-tratamento com H ₂ O ₂ . | 84 |
| Tabela 5.12 | Topologias testadas para o ajuste do modelo ANN com 1 camada intermediária para predição do teor de lignina residual no processo de pré-tratamento com ScCO ₂ . | 86 |
| Tabela 5.13 | Tabela com os pesos e os <i>bias</i> que descrevem o modelo neural 3-4-1 (<i>tansig-purelin / traincgb</i>). | 87 |

Lista de abreviaturas

ANFIS – *Adaptive Neuro-Fuzzy Inference System*
ANOVA – Análise de Variância
ANN - *Artificial Neural Network*
DCCR – Delineamento Composto Central Rotacional
FT-IR – *Fourier-Transform Infrared Spectroscopy*
GA – *Genetic Algorithms*
H₂O₂ – Peróxido de Hidrogênio
MMQ – Método dos Mínimos Quadrados
MSE – *Mean Squared Error*
RMSE – *Root Mean Squared Error*
ScCO₂ – Dióxido de Carbono Supercrítico
SSE – *Sum Squared Error*

Lista de variáveis

- A_i, B_i – Valores difusos das variáveis x e y no ANFIS
- b_i – Bia associado ao neurônio i
- dX – Direção de busca da função
- dX_{prev} – Direção de busca anterior da função
- $\frac{d_{perf}}{dX}$ – Derivada da performance com relação aos pesos e *bias* do neurônio X
- e – Erros associados
- e_j – Valor do erro calculado do neurônio j
- gX – Gradiente da função
- gX_{prev} – Valor do gradiente calculado na iteração anterior
- I – Matriz identidade
- jX – Matriz jacobiana da performance com relação aos pesos e *bias* do neurônio X
- k – Número de variáveis de processo avaliadas no planejamento experimental
- M_1 – Massa do cadinho filtrante de placa porosa seco vazio, em gramas
- M_2 – Massa do cadinho filtrante de placa porosa com lignina, em gramas
- $M_{amostra}$ – Massa da amostra de lignina seca, em gramas
- M_{10} – Massa das partículas retidas na peneira de 10 *mesh*, em gramas
- M_{12} – Massa das partículas retidas na peneira de 10 *mesh*, em gramas
- M_{32} – Massa das partículas retidas na peneira de 10 *mesh*, em gramas
- M_{35} – Massa das partículas retidas na peneira de 10 *mesh*, em gramas
- M_{48} – Massa das partículas retidas na peneira de 10 *mesh*, em gramas
- n_{CI1} – Número de neurônios na 1^o camada intermediária
- n_{CI2} – Número de neurônios na 2^o camada intermediária
- n_E – Número de neurônios na camada de entrada
- N_p – Número de parâmetros modificáveis na ANN
- n_S – Número de neurônios na camada de saída
- p_i, q_i, r_i – Parâmetros a serem ajustados no ANFIS
- s_i – Valor de entrada pela conexão i do neurônio j
- x, y – Variáveis difusas de entrada no ANFIS
- x_1 – Codificação da primeira variável a ser estudada nos processos (temperatura)
- x_2 – Codificação da segunda variável a ser estudada nos processos (concentração de H_2O_2 ou pressão)
- x_3 – Codificação da terceira variável a ser estudada nos processos (pH ou teor de etanol na solução aquosa de co-solvente)
- X_{step} – Valores de pesos e *bias* calculados na iteração anterior
- y_i – Resposta experimental do processo
- \hat{y}_i – Resposta predita pelos modelos
- \bar{y} – Resposta média dos modelos
- α – Ponto axial do planejamento experimental desenvolvido

α_{mo} – Termo momentum
 β_i – Parâmetros do modelo de regressão
 γ – Parâmetro escalar
 Δw_{ij}^{t+1} e w_{ij}^t – Variações do peso do neurônio j em relação à conexão i nos instantes $t + 1$ e t , respectivamente
 η – Taxa de aprendizado
 θ – Valor limiar do neurônio na ANN
 μ – Função de pertinência
 w_n – Peso atribuído à cada informação na ANN
 W_i – Grau de aplicabilidade de uma regra no ANFIS
 \overline{W}_i – Grau de aplicabilidade normalizado

*I think I found my place. Can't you feel it
growing stronger? Little conquerors!*

Walk, Foo Fighters.

1

Introdução

Com a crescente demanda industrial e os sérios problemas ambientais enfrentados, como a alta emissão de CO_2 , buscar alternativas mais sustentáveis e economicamente viáveis tornou-se um grande desafio na sociedade atual.

Dentre as diversas linhas de atuação da química verde, destaca-se a produção de compostos químicos a partir de resíduos lignocelulósicos que, muitas vezes, são queimados pelas indústrias, a fim de gerar energia nas caldeiras. Um exemplo é a utilização do bagaço da cana-de-açúcar, resíduo gerado na produção de etanol, que oferece uma ampla e barata fonte de recursos renováveis, como a celulose e a hemicelulose presentes na biomassa.

A biomassa é composta por três elementos estruturais: celulose, hemicelulose e lignina. A celulose e a hemicelulose são os compostos de interesse nesse trabalho, já que são constituídas de xilose e glicose que podem ser hidrolisadas para açúcares redutores. Estes açúcares são encaminhados para posteriores processos de fermentação, de onde se é possível obter ácido láctico ou etanol de segunda geração, por exemplo. A lignina, por ser a fração lignocelulósica que atua como proteção à estrutura da biomassa, deve ser extraída de forma a tornar disponível os compostos de interesse, aumentando o rendimento do processo, onde os açúcares presentes na biomassa servirão como matéria prima. No entanto, a lignina extraída não é descartada, podendo servir como produto de valor agregado em outros processos, após tratamento adequado.

No Brasil, o processo para extração de lignina da biomassa mais utilizado é o processo Kraft (hidróxido de sódio e sulfeto de sódio). No entanto, trata-se de um método com muita geração de resíduos intermediários e com alta capacidade poluidora. Nesse cenário, surgem rotas sustentáveis alternativas para extração de lignina como, por exemplo, as que utilizam peróxido de hidrogênio (H_2O_2) ou dióxido de carbono supercrítico (ScCO_2).

O tratamento alcalino com H_2O_2 no material lignocelulósico é vantajoso, já que pode ser realizado em condições de temperatura e pressão mais baixas. O peróxido de hidrogênio apresenta-se como um reagente de simples manuseamento, além de ser facilmente obtido em grande escala. Como se dissocia em oxigênio e água, representa baixo perigo ambiental, sem formação de resíduos.

Em relação ao fluido supercrítico, o dióxido de carbono (CO_2) é o mais

utilizado por não ser tóxico, apresentar alta capacidade de difusão, ser naturalmente abundante, além de apresentar ponto crítico fácil de ser alcançado. Entretanto, por ser um solvente pouco polar, o ScCO_2 quando utilizado sozinho apresenta algumas limitações que o impede de reagir com a lignina e de solubilizar os produtos polares gerados por essa macromolécula. Essa limitação pode ser minimizada com a adição de um co-solvente que proporcione melhora na capacidade solvente da mistura e aumente o rendimento da extração. O co-solvente utilizado neste trabalho foi álcool etílico hidratado 92,8° INPM (etanol comercial).

Para saber as condições ideais dos parâmetros avaliados nos processos de deslignização do bagaço da cana-de-açúcar sugeridos neste trabalho, foram aplicadas diversas estratégias de modelagem matemática: modelagem estatística, a partir do uso de planejamento experimental e modelagens inteligentes, a partir do uso de GA, ANN e ANFIS.

A utilização de modelagem inteligente vem sendo amplamente estudada devido à simplicidade em descrever os processos, sem que seja preciso conhecimento profundo dos fenômenos envolvidos. Trata-se de uma estratégia que permite o estudo preciso de sistemas bastante complexos como, por exemplo, fermentações. Na literatura, não são relatados trabalhos utilizando modelagem inteligente para estudo dos processos de pré-tratamento do bagaço da cana-de-açúcar com H_2O_2 e ScCO_2 .

O planejamento de experimentos é uma estratégia que permite a obtenção do maior número possível de informações sobre o processo, realizando-se um número mínimo de experimentos. Para isso, os experimentos realizados devem ser minimamente controlados, a fim de se obter medidas precisas para as respostas do processo. A partir daí, é possível construir um modelo polinomial que descreva o processo. O Método dos Mínimos Quadrados (MMQ) é comumente utilizado para cálculo dos parâmetros do modelo obtido a partir do planejamento experimental. No entanto, GA pode ser utilizado na busca dos parâmetros otimizados do modelo polinomial desenvolvido. ANN e ANFIS, por sua vez, possuem alto desempenho na aprendizagem de mapeamentos não lineares, além da capacidade de reconhecimento e associação de padrões e se apresentam como alternativas à modelagem clássica, por apresentarem boa capacidade de predição.

Com os modelos definidos, é possível construir superfícies de respostas e curvas de contorno, onde é realizada a identificação das melhores condições operacionais para os processos de pré-tratamento do bagaço da cana-de-açúcar aqui estudados.

2 Objetivos

2.1 Objetivos gerais

O objetivo desse trabalho é estudar as rotas sustentáveis dos processos de pré-tratamento do bagaço da cana-de-açúcar, com a utilização de H_2O_2 e $ScCO_2$, visando a minimização dos teores de lignina residual e oxidada.

Para o processo de pré-tratamento via H_2O_2 , as variáveis estudadas são temperatura ($^{\circ}C$), concentração de H_2O_2 (% m/v) e pH, ao passo que, no processo de pré-tratamento via $ScCO_2$, as variáveis estudadas são temperatura ($^{\circ}C$), pressão (bar) e teor de etanol utilizado na solução aquosa de co-solvente (%).

2.2 Objetivos Específicos

1. Adaptar e aplicar a metodologia de pré-tratamento do bagaço da cana-de-açúcar.
2. Desenvolver os experimentos com base em planejamento experimental para o processo de pré-tratamento com H_2O_2 .
3. Para o processo de pré-tratamento com H_2O_2 , estudar e avaliar as variáveis temperatura ($^{\circ}C$), concentração de H_2O_2 (% m/v) e pH.
4. Para o processo de pré-tratamento com $ScCO_2$, estudar e avaliar as variáveis temperatura ($^{\circ}C$), pressão (bar) e teor de etanol na solução aquosa de co-solvente (%).
5. Quantificar o teor de lignina residual na biomassa.
6. Estimar o teor de lignina oxidada no processo.
7. Desenvolver e validar os modelos polinomiais de predição das respostas do processo, obtidos a partir da avaliação dos resultados experimentais.
8. Desenvolver e validar os modelos inteligentes de predição das respostas do processo, obtidos a partir da avaliação dos resultados experimentais.

9. Construir as superfícies de respostas para cada modelo desenvolvido, a fim de se obter um direcionamento para o valor ótimo de cada variável estudada no processo.

3

Revisão Bibliográfica

A seguir, alguns aspectos pertinentes ao trabalho serão abordados para maior esclarecimento.

3.1

Cana-de-açúcar

A cana-de-açúcar, um vegetal do tipo gramínea pertencente ao gênero *Saccharum*, é um dos principais produtos agrícolas do Brasil, utilizada, principalmente, na produção de açúcar e etanol. Inicialmente cultivada na Indonésia e Nova Guiné, foi introduzida no Brasil na época das colonizações e, atualmente, é cultivada em regiões tropicais e subtropicais, como África e América do Sul [2].

Segundo relatório da Companhia Nacional de Abastecimento (CONAB) [3], o Brasil é o maior exportador mundial de açúcar, com estimativa de 23,60 milhões de toneladas na safra de 2018/2019. No atual cenário do país, devido ao aumento da demanda pelo uso de etanol, o percentual de cana-de-açúcar destinado à sua produção é de 64,77% no acumulado da safra de 2018/2019, totalizando aproximadamente 4,81 bilhões de litros de etanol produzidos até junho de 2018. Tais dados mostram a importância da cana-de-açúcar na economia brasileira.

Entretanto, há uma grande geração de resíduos após a utilização da cana-de-açúcar como matéria prima. As próprias usinas produtoras de etanol costumam usar o bagaço da cana-de-açúcar como fonte energética, se tornando autossuficientes quanto à utilização de energia e obtenção de vapor. Contudo, impulsionado por questões ambientais, a queima desse material não é a melhor alternativa, já que emite uma grande quantidade de contaminantes na atmosfera [4].

O bagaço de cana-de-açúcar, no entanto, pode ter destino diferente, alternativo à queima para produção de energia. Seus componentes possuem alto potencial, podendo ser encaminhados à inúmeros processos industriais que utilizam a fibra como matéria prima na produção de papel e celulose, móveis e medula destinada à alimentação animal, por exemplo. Além disso, as frações de celulose e hemicelulose podem ser transformadas, via hidrólise, em açúcares

fermentáveis que são utilizados como matéria prima para produção de ácido láctico, etanol de segunda geração ou diversos outros produtos de maior valor agregado.

3.2

Biomassa Lignocelulósica

A biomassa lignocelulósica é composta por celulose, hemicelulose e lignina, além de outros componentes em frações menores, chamados de extrativos. A proporção de cada constituinte varia de acordo com a biomassa. A Tabela 3.1 apresenta a composição média do bagaço da cana-de-açúcar, de acordo com [5].

Tabela 3.1: Composição média do bagaço da cana-de-açúcar.

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

A estrutura da biomassa é lamelar. As cadeias de celulose são compactadas através das ligações de hidrogênio. A lignina reveste a celulose e atua como um fixador das cadeias de celulose e hemicelulose, sendo esta última responsável pela ligação entre celulose e lignina [6]. A Figura 3.1 mostra a estrutura da biomassa lignocelulósica descrita.

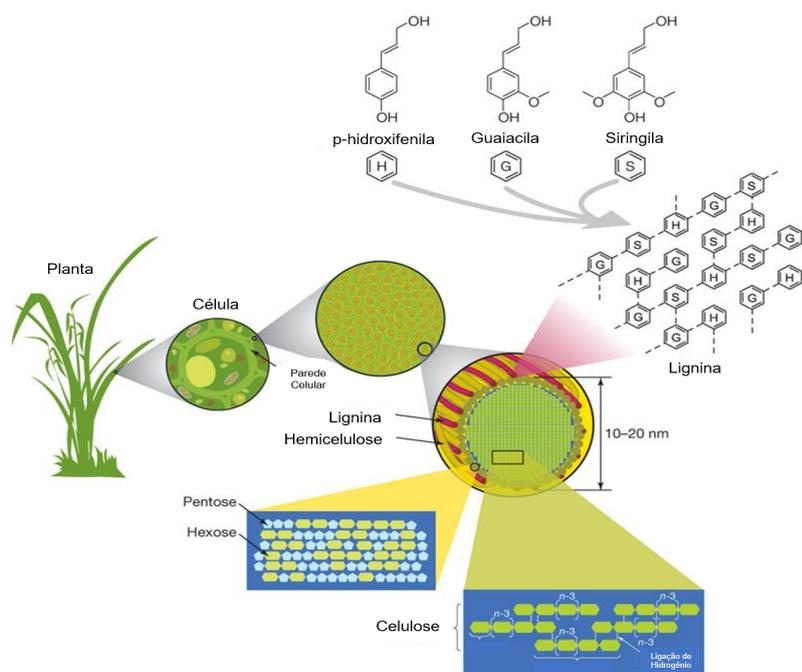


Figura 3.1: Estrutura da biomassa lignocelulósica [7].

3.2.1 Celulose

A celulose é o principal constituinte da biomassa lignocelulósica. É composta, exclusivamente, por monômeros de D-glicose unidos por ligações glicosídicas $\beta,1-4$, que conferem a ela um forte agrupamento cristalino e compacto, sendo assim o principal componente hidratado de carbono da célula da parede da biomassa [8].

Essas unidades de glicose ligam-se de forma linear, formando longas cadeias poliméricas com parte amorfo e parte cristalina. A celulose é um polímero natural, caracterizado como homopolissacarídeo linear com a celobiose como unidade repetitiva. Sua fórmula geral é $(C_6H_{10}O_5)_n$ [6]. A Figura 3.2 apresenta a estrutura da molécula de celulose.

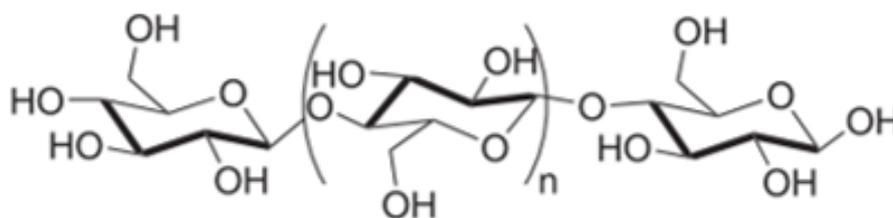


Figura 3.2: Estrutura da molécula de celulose [9].

Após a extração, a celulose é empregada principalmente na indústria de produção de papel e celulose. Os éteres de celulose possuem vasta aplicação industrial, que varia de auxiliares na polimerização em grande escala, aditivos para adesivos de papéis de parede e tintas, aos espessantes de viscosidade em cosméticos, gêneros alimentícios e farmacêuticos [10].

Outro destino para a molécula extraída é a produção de etanol celulósico, na qual se obtém a glicose a ser fermentada a partir de um processo de hidrólise da celulose. Essa hidrólise pode ser enzimática, pela ação de um coquetel enzimático que age em sinergia com a matéria prima, ou química, quando submetida a uma solução ácida de ácido sulfúrico ou clorídrico. Geralmente, essa celulose é extraída da cana-de-açúcar [11].

A utilização da celulose como matéria prima em outros processos apresenta grande vantagem com relação à utilização de combustíveis fósseis, já que é uma fonte renovável que pode ser encontrada em grande quantidade na natureza [12].

3.2.2

Hemicelulose

A hemicelulose está presente em todas as camadas da parede celular dos vegetais, apesar de ser encontrada em maior concentração nas camadas primária e secundária, onde se associa à celulose e à lignina [6].

Assim como a celulose, também é um carboidrato. Entretanto, é um polissacarídeo ramificado com baixo grau de polimerização sendo constituído por uma mistura de polímeros de pentoses, como a D-xilose e a L-arabinose e, em menor quantidade, polímeros de hexoses como D-glicose, D-galactose, D-manose e ácidos glucorônicos. A hemicelulose varia na estrutura e composição, dependendo da fonte natural [9].

Essas características conferem à substância, em comparação com a celulose, maior facilidade de ser hidrolisada para seus monossacarídeos constituintes [13].

A Figura 3.3 apresenta a estrutura da molécula de hemicelulose.

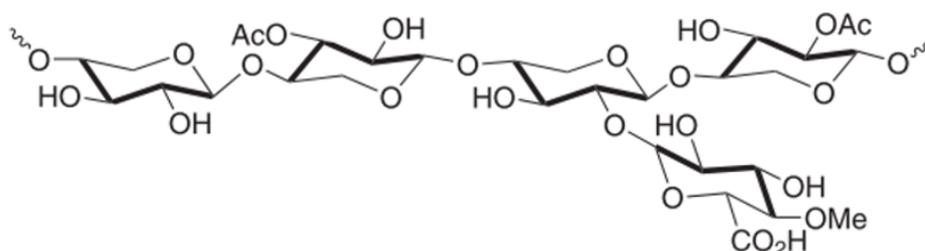


Figura 3.3: Estrutura da molécula de hemicelulose [9].

3.2.3

Lignina

A lignina se apresenta como uma substância de extrema importância para os vegetais. É responsável pelo transporte de água, nutrientes e metabólitos, além de ser responsável pela resistência mecânica e agir como uma parede de proteção contra agentes externos [14].

Apresenta estrutura bastante heterogênea, constituída de uma rede de anéis aromáticos unidos, formando um arranjo amorfo com grandes quantidades de ligações cruzadas entre anéis aromáticos [12]. A Figura 3.4 apresenta a estrutura hipotética da molécula de lignina.

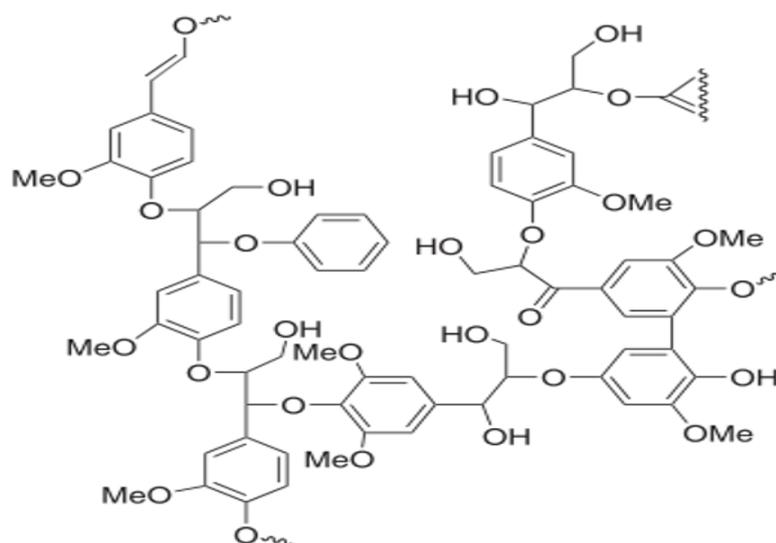


Figura 3.4: Estrutura da molécula de lignina [9].

Após transformações físico-químicas, a lignina gera diversos insumos de vasto interesse industrial como a vanila, ácido gálico, óleos, fenol e ácido acético [15]. Quando oxidada, a lignina possibilita a remoção de metais pesados em efluentes [16]. É utilizada, também, na fabricação de filmes, poliuretanos, fibras de carbono e fertilizantes [17].

3.3

Pré-tratamento

Para a conversão da biomassa em produtos de maior valor agregado, é necessário que a biomassa seja submetida a uma etapa de hidrólise dos carboidratos em açúcares fermentáveis e, subsequentemente, a uma etapa de fermentação. No entanto, a biomassa lignocelulósica possui grande resistência, fazendo com que o rendimento desse processo seja inferior a 20%, segundo [18].

O pré-tratamento surge com o objetivo de reduzir o grau de cristalinidade da celulose, dissociar o complexo lignina-celulose, aumentar a área superficial da biomassa, preservar as pentoses maximizando os rendimentos em açúcares e evitar, ou minimizar, a formação dos compostos inibidores do processo em todas as etapas: separação dos materiais lignocelulósicos, hidrólise e, em alguns casos, a posterior fermentação [19].

O processo de separação dos materiais lignocelulósicos, ou deslignização, é realizado através do rompimento da parede celular da biomassa vegetal, permitindo remover, solubilizar ou despolimerizar a lignina [20]. Em outras palavras, o processo de deslignização consiste na extração da lignina presente no meio, com o objetivo de aumentar a digestibilidade do material e, por consequência, a disponibilidade de celulose para hidrólise em açúcares fermentáveis. No entanto, como a lignina está ligada à hemicelulose na estrutura da biomassa, é esperado que ocorra degradação parcial desse carboidrato. Dependendo das condições empregadas, pode-se observar, inclusive, degradação de celulose no processo de pré-tratamento [5].

A Figura 3.5 mostra um esquema do pré-tratamento realizado na biomassa.

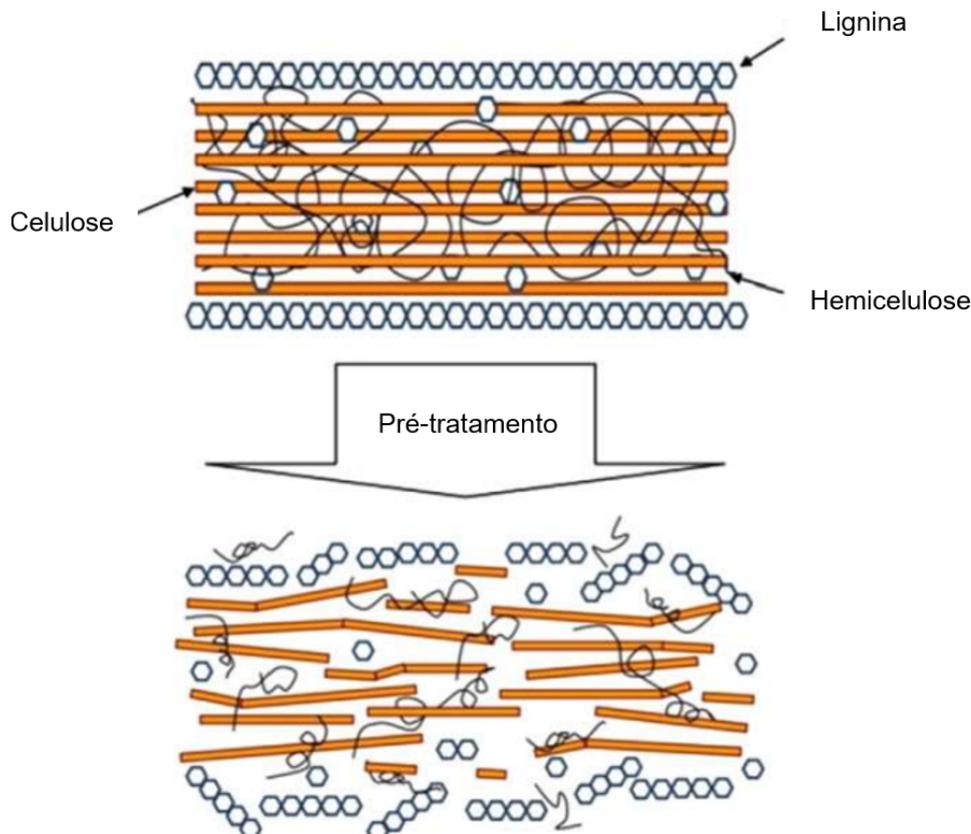


Figura 3.5: Efeito do pré-tratamento na biomassa [21].

Com relação ao custo, o processo de pré-tratamento é uma das etapas

mais caras na conversão da biomassa lignocelulósica em produto de valor agregado. Sendo assim, estudos de modelagem e otimização para maximização do lucro apresentam grande potencial de pesquisa e desenvolvimento.

Existem diversos tipos de pré-tratamento que podem ser utilizados para remoção da lignina na biomassa aumentando, assim, a eficiência da hidrólise enzimática. A escolha do processo de pré-tratamento depende da finalidade ou proposta de utilização das frações lignocelulósicas [22] [23].

O pré-tratamento da biomassa pode ser dividido em quatro categorias: físico, químico, biológico e combinado. A Tabela 3.2 apresenta os diferentes métodos de pré-tratamento e as mudanças observadas na biomassa tratada.

Tabela 3.2: Métodos de pré-tratamento na biomassa.

| Métodos | Operações que ocasionam mudança na biomassa | Tipo de mudança observada | Referências |
|-----------|---|---|----------------------|
| Físico | Moagem e trituração (bola, energia vibratória, rolo duplo, pressão); radiação; altas temperaturas (pirólise, explosão a vapor). | Aumento da área superficial e tamanho dos poros da partícula, além da diminuição do grau de polimerização. | [24] [25] [26] |
| Químico | Bases; ácidos; gases; agentes redutores e oxidantes; solventes orgânicos. | Deslignização, diminuição do grau de polimerização e cristalinidade da celulose associada ao inchaço da amostra, além do aumento da porosidade. | [27] [28] [29] |
| Biológico | Bolor branco (Pleurorus, Pycnoporus, Ischnoderma, Phlebia, etc) | Deslignização e redução do grau de polimerização da celulose e hemicelulose. | [30] [31] |
| Combinado | Tratamento alcalino associado com explosão a vapor; moagem acompanhada com tratamento alcalino ou tratamento ácido. | Degradação da hemicelulose, deslignização, aumento da área superficial e aumento do tamanho dos poros. | [32] |

3.3.1

Pré-tratamento Químico

Os processos químicos são os mais utilizados comercialmente na indústria de papel e celulose. Podem ser classificados de acordo com o pH de operação do processo, como mostra a Tabela 3.3.

Tabela 3.3: Valores de pH para diferentes tipo de pré-tratamento químico.

| 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 o pré-tratamento promove a realização de um grande número de pesquisas, sempre visando o aumento da eficiência e minimização dos custos do processo. Os diversos produtos utilizados podem ser ácidos, bases, gases, solventes orgânicos, álcoois, agentes oxidantes e redutores. Dentre esses produtos, as bases são os agentes de pré-tratamento mais usuais, uma vez que degradam menos a celulose, interessante para o processo de hidrólise e fermentação, além de formar menos inibidores com relação aos outros tipos de pré-tratamento. Além disso, é relatada na literatura, realização de hidrólise com a necessidade de menor carga enzimática em biomassas remanescentes do processo de pré-tratamento em meio alcalino [5].

Os tratamentos químicos que envolvem a utilização de agentes oxidantes também é de significativa relevância. A oxidação em meio alcalino é a metodologia mais comumente utilizada e a adição do agente oxidante favorece a remoção da lignina no meio [33]. Acredita-se que o H_2O_2 liberado pelos microrganismos atua no processo, indicando a importância de atuação dessa substância no pré-tratamento [12].

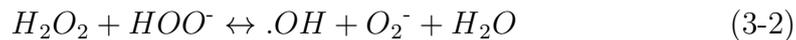
O H_2O_2 é um líquido incolor, completamente miscível em água e altamente reativo, com alto poder de oxidação. Embora não seja um catalisador, atua como tal já que, com a adição de um agente externo, o peróxido dissocia-se em diferentes radicais que agem de maneira similar [?].

EM [34] foi proposto um mecanismo para explicar a dissociação do H_2O_2 e o motivo dele ser tão reativo quando em contato com a biomassa. Segundo o estudo, durante sua atuação, o H_2O_2 sofre dissociação em pH alcalino, formando o ânion hidroperóxido (HOO^-), que se apresenta como principal espécie reativa. Porém, em meio alcalino (com pH próximo a 11,5), o peróxido é instável e se decompõe em radicais hidroxila (OH^-) e superóxido (O_2^-). Estes radicais são os responsáveis pela oxidação da estrutura da lignina, devido ao ataque aos grupos hidrofílicos, como carboxilas, realizando quebras de ligações e levando à dissolução da lignina e da hemicelulose. O mecanismo é descrito a seguir de maneira mais completa.

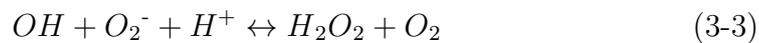
A um pH alcalino, o H_2O_2 dissocia-se na forma de hidroperóxido (HOO^-), conforme mostra a Equação 3-1.



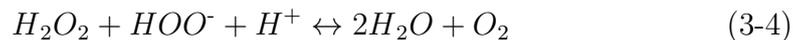
Com o pH em 11,5, o hidroperóxido pode reagir com o peróxido de hidrogênio não dissociado para a formação de radicais hidroxila (OH^-) e superóxido (O_2^-), como mostra a Equação 3-2.



Na ausência de outros reagentes, os radicais hidroxila e superóxido reagem entre si para a formação de O_2 e água, conforme a Equação 3-3.



A reação global de decomposição do peróxido de hidrogênio é determinada pela Equação 3-4



Por fim, a dissociação do peróxido de hidrogênio pode ser definida, simplesmente, pela formação de água e oxigênio, conforma a Equação 3-5.



É importante observar que, ao final do mecanismo, o peróxido se dissocia em água e oxigênio. Como não há a formação de nenhum outro resíduo, pode-se considerar que não ocorre impacto ambiental com sua utilização no processo de pré-tratamento da biomassa.

Quando o H_2O_2 se decompõe em condições alcalinas na presença de um substrato que contém lignina, a formação de oxigênio é menor 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, segundo [5], por volta de 11,5, fica evidente que os intermediários gerados na reação apresentada pela Equação 3-2 estão envolvidos, já que esta é dependente do pH.

Foram realizados experimentos de pré-tratamento em fava de milho, palha de trigo, *switchgrass* e *miscanthus* em [?], visando a obtenção de açúcares disponíveis para a etapa de hidrólise enzimática. As amostras foram moídas para passar em peneiras de 5 mm. O pré-tratamento foi realizado com uma solução 10% de H_2O_2 a pH 11,5 por 24h à temperatura ambiente (25 °C) e rotação de 90 rpm. O material remanescente do processo foi filtrado e lavado com água destilada e a parte insolúvel, levada à estufa a 45°C por

48h e, posteriormente, armazenada à temperatura ambiente para realização das análises.

Ao final do pré-tratamento, em todas as biomassas estudadas, observou-se a redução do teor de lignina presente no meio. Para a fava de milho e palha de trigo, a quantidade de lignina era menos da metade da quantidade original. Para *switchgrass* e *miscanthus*, observou-se uma redução de cerca de 40%. Como proposto, o peróxido de hidrogênio alcalino foi capaz de extrair a lignina do material lignocelulósico, permitindo maior acesso aos carboidratos na etapa posterior do processo.

No mesmo experimento, [?] comparou a eficiência do pré-tratamento utilizando H_2O_2 com o pré-tratamento utilizando apenas NaOH. O procedimento de pré-tratamento com o agente oxidante apresentou menor quantidade de lignina residual na biomassa do que o processo sem o agente oxidante.

Em [35] foram realizados experimentos para avaliar o pré-tratamento utilizando H_2O_2 . As biomassas utilizadas por ele foram palha de trigo, casca de semente, além de outros materiais lignocelulósicos triturados à 2 mm de diâmetro. A solução utilizada apresentava 1% de H_2O_2 com pH 11,5. O experimento teve duração de 16h à temperatura ambiente (25°C). Os resultados indicaram que cerca de 50% da lignina havia sido dissolvida.

Analisando os trabalhos [?] e [35] pode-se concluir que com o aumento da concentração de peróxido, não necessariamente ocorrerá aumento na extração da lignina presente no meio, mas sim a ocorrência de dissolução da hemicelulose junto à dissolução de lignina.

No trabalho de [36], a biomassa utilizada foi a palha de centeio, que passou por diversos processos de preparo antes de ser submetida ao pré-tratamento com H_2O_2 . O experimento avaliou a influência da temperatura, que variou entre 20°C e 70°C na extração da lignina do material lignocelulósico. A concentração de H_2O_2 foi mantida em 2% por 12h. Observou-se que mais de 50% da lignina foi removida a 20°C, enquanto quase 90% foi removida a 70°C.

Já no trabalho de Rabelo, 2007 [5], as variáveis temperatura e concentração de H_2O_2 também foram avaliadas durante o pré-tratamento do bagaço da cana-de-açúcar. Além disso, observou-se que a variável tempo não se mostrava relevante no processo pois, cerca de 45 min após o início, não havia mais formação significativa de oxigênio, mostrando que todo peróxido já havia sofrido decomposição.

3.3.2

Pré-tratamento Físico

Os processos físicos têm por objetivo tornar a matriz lignocelulósica mais acessível às enzimas do complexo celulase. Por isso, esses processos estão relacionados com a redução do tamanho de partícula e a redução da cristalinidade e do grau de polimerização da celulose e, conseqüentemente, com o aumento da superfície de contato da biomassa [33] [37].

Os processos físicos são vantajosos por serem insensíveis às características físicas e químicas da biomassa utilizada, ou seja, podem ser aplicados à qualquer biomassa, independente das suas características estruturais e composição [37].

Em [22] foi investigado o processo de pré-tratamento por hidrotérmólise. Esse método não requer descompressão rápida e não utiliza catalisadores químicos externos. A temperatura desse pré-tratamento varia entre 160°C e 240 °C, com aplicação de alta pressão para manter a água no estado líquido e remover hemicelulose e parte da lignina. Neste trabalho, observou-se que o pré-tratamento por hidrotérmólise foi capaz de remover até 80% da hemicelulose presente na palha do milho, além de se mostrar eficiente também para a palha de trigo e o bagaço da cana-de-açúcar.

Por sua vez, [38] estudou o processo de pré-tratamento por explosão a vapor, que consiste na utilização de altas temperaturas e pressões, seguindo de expansão abrupta do conteúdo do reator à pressão atmosférica. Durante o processo, a hemicelulose é parcialmente hidrolisada e recuperada na forma de um hidrolisado hidrosolúvel, resultando em um material lignocelulósico altamente acessível às etapas posteriores de hidrólise e fermentação.

Segundo [33], a explosão a vapor na presença de CO₂ é uma alternativa para se aproximar das condições ideais para remover os componentes que dificultam a hidrólise enzimática da biomassa. Dessa forma, é possível trabalhar a temperaturas mais baixas, se comparada com outras metodologias de explosão a vapor, o que proporciona maiores rendimentos, menores custos, menor impacto ambiental e maior segurança para o operador [39]. Neste contexto, vem sendo estudadas metodologias de pré-tratamento com CO₂ na forma supercrítica.

Fluido supercrítico pode ser definido como um solvente que se encontra em condições de temperatura e pressão acima do ponto crítico [40]. Nessas condições, os fluidos apresentam propriedades semelhantes às de líquidos (densidade) e gases (compressibilidade), o que lhes confere características peculiares, que podem ser utilizadas para produção de compostos de interesse industrial.

O fluido supercrítico mais utilizado é o CO₂ que, por sua vez, não é tóxico, não agride o meio ambiente, apresenta alta capacidade de difusão, é inerte, tem baixa viscosidade e é naturalmente abundante, além de ser gasoso em temperatura ambiente [41] e de apresentar ponto crítico fácil de ser alcançado.

Entretanto, por ser um solvente pouco polar, o ScCO₂ quando utilizado sozinho, possui algumas limitações que o impede de reagir com a lignina e de solubilizar os produtos polares gerados por essa macromolécula. Essa limitação pode ser minimizada com a adição de um co-solvente que proporcione melhora na capacidade solvente da mistura e aumente o rendimento da extração [42].

O uso de co-solventes em extração com fluido supercrítico tem sido empregado com o intuito de melhorar a eficiência, aumentando a produtividade e modificando a seletividade do processo. Seu uso pode alterar algumas características da mistura, tais como polaridade e interações específicas com o soluto [43].

Em [44], a utilização de 1-butanol como co-solvente possibilitou rendimento de 94,5% no processo de deslignização do bagaço da cana-de-açúcar. No entanto, esse resultado foi obtido com a utilização de 60% de 1-butanol em relação à fração líquida, o que levou à degradação parcial dos polissacarídeos da biomassa.

Segundo [45], as variáveis temperatura e pressão influenciam diretamente no processo de pré-tratamento com ScCO₂. Com a alteração dessas variáveis, ocorre alteração na densidade do fluido, característica responsável pela capacidade solvente do ScCO₂. Meireles, 2008 relata ainda que, em geral, o aumento da pressão à temperatura constante causa o aumento da densidade do fluido supercrítico, elevando o seu poder solvente. Já o efeito da temperatura à pressão constante, leva à diminuição na densidade do solvente supercrítico.

Em [46], foi avaliada a influência das variáveis temperatura e pressão, além da utilização de etanol como co-solvente para o processo de pré-tratamento em cavacos de madeira de *Pinus taeda* e bagaço de cana-de-açúcar. No estudo, foi desenvolvida uma estratégia de planejamento experimental fatorial com a temperatura variando entre 142°C e 198°C e pressão variando entre 14,7 MPa e 23,2 MPa. A proporção do etanol utilizado como co-solvente variou entre 50% e 100%.

Neste trabalho, observou-se que o pré-tratamento das biomassas estudadas apresentou alta eficiência quanto à remoção de lignina. Segundo os autores, a pressão exerceu um pequeno efeito sobre a deslignização. Por outro lado, a temperatura é um parâmetro importante e de forte efeito no processo. Os melhores resultados foram obtidos no experimento realizado a 190°C e 16 MPa, apresentando teores de extração de 93,1% e 88,4% para o cavaco de

madeira e o bagaço da cana-de-açúcar, respectivamente. Quanto ao teor de co-solvente, para ambas biomassas, o melhor resultado foi obtido com a utilização da proporção 1:1 na mistura etanol-água. No caso do bagaço da cana-de-açúcar, observou-se que maior proporção de etanol pode aumentar o rendimento do pré-tratamento, mantendo o teor de extração de lignina acima de 80%.

3.4

Modelagem e Otimização

Com a demanda do desenvolvimento de processos mais eficientes, com menores custos e impactos ambientais, torna-se necessária a utilização de ferramentas computacionais para se alcançar soluções ótimas. Visando a aplicação de métodos de otimização, é relevante que se construa um modelo matemático que descreva, de forma adequada, o processo a ser estudado.

Métodos clássicos de otimização, em geral, utilizam o gradiente da função objetivo para verificação do resultado, implicando que a função objetivo deva ser contínua em todos os pontos. Outro problema observado ocorre quando a função objetivo é multimodal, apresentando diversos pontos críticos no domínio estudado. Quando isso ocorre, os pontos críticos encontrados, na maioria das vezes, não são os globais. Dessa forma, observa-se a limitação de se otimizar o problema apenas a uma solução local, dependendo do ponto inicial fornecido.

No contexto da deslignização do bagaço da cana-de-açúcar, é importante ressaltar a importância da construção de modelos matemáticos de predição que correlacionem análises qualitativas não destrutivas com valores quantificados de lignina após o pré-tratamento da biomassa, visto que as metodologias usualmente aplicadas para quantificação desses teores são demoradas. Na literatura não são encontrados muitos trabalhos sobre modelagem e otimização dos processos de pré-tratamento. Dessa forma, é de extrema importância a investigação sobre o comportamento das variáveis envolvidas nos processos para que os experimentos sejam melhor direcionados, a fim de se obter o maior rendimento com menor custo. Nesse trabalho, propõe-se a modelagem utilizando a estratégia de planejamento experimental, cujos parâmetros dos modelos são obtidos por MMQ, além da modelagem por sistemas inteligentes, através da utilização de GA, ANN e ANFIS.

3.4.1

Planejamento Experimental

O planejamento consciente dos experimentos auxilia no estudo de influência das variáveis sobre as respostas desejadas, além de ser indispensável na obtenção de resultados confiáveis e análises estatísticas consistentes. A par-

tir da utilização do planejamento experimental, é possível extrair do sistema em estudo o máximo de informação útil, executando um número mínimo de experimentos.

Experimentos delineados em esquemas fatoriais são aqueles que envolvem combinações entre os níveis de dois ou mais fatores. Entende-se por fatores as variáveis preditoras ou independentes, que apresentam seus níveis fixados, segundo o interesse do pesquisador. O esquema fatorial é dito completo quando são realizadas todas as combinações possíveis entre os níveis de cada fator [47].

Dá-se o nome de Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR) ao planejamento experimental desenvolvido levando-se em consideração pontos axiais definidos. De modo geral, num DCCR com dois níveis originais, tem-se 2^k pontos fatoriais + $2 \cdot k$ pontos axiais + número de pontos centrais. Os pontos axiais utilizados, geralmente são pontos do tipo $\pm\alpha = (2^k)^{1/4}$ [47].

Para um processo com 3 fatores, a disposição espacial dos níveis pode ser representada como um cubo no R^3 , onde os eixos correspondem às variáveis avaliadas. Os vértices do cubo equivalem aos pontos fatoriais do delineamento, enquanto os pontos axiais estão situados na região exterior ao cubo. No interior, observa-se o ponto central. A Figura 3.6 ilustra a representação espacial descrita.

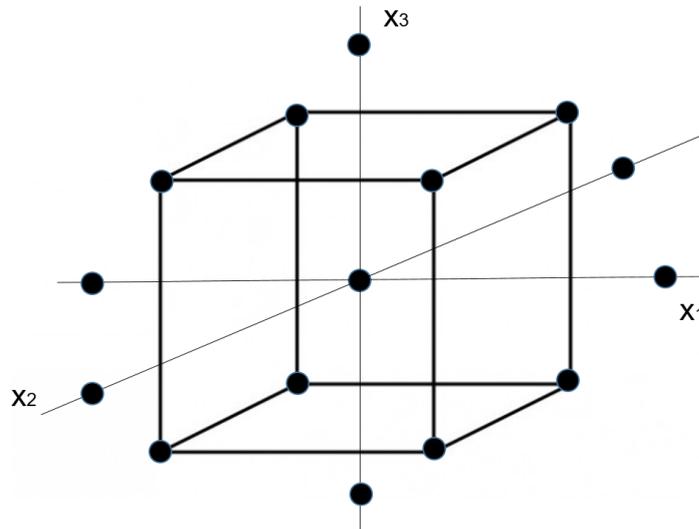


Figura 3.6: Representação espacial dos níveis de cada variável estudada no processo.

Para o planejamento fatorial completo com três variáveis independentes (2^3), por exemplo, é necessária a realização de 17 ensaios, sendo 8 ensaios fatoriais, 6 ensaios em pontos axiais, que são essenciais para a construção de um modelo de 2ª ordem, além de 3 ensaios na condição central, indispensáveis para avaliar a qualidade de repetibilidade do processo.

A partir dos resultados avaliados nos experimentos, é possível a construção de um modelo matemático empírico que, após validação estatística, pode ser usado na obtenção de superfícies de respostas, de onde se pode determinar as condições otimizadas para o processo.

EM [5] foi utilizado um planejamento fatorial completo 2^3 para avaliar a influência do tempo reacional entre 6h e 24h, da temperatura entre 20°C e 60°C e da concentração de H_2O_2 entre 1% e 5% no pré-tratamento do bagaço da cana-de-açúcar. Os resultados obtidos indicaram que o tempo de pré-tratamento não foi significativo a 90% de confiança. As superfícies de respostas obtidas apresentaram pontos de máximo nas extremidades, o que levou à realização de novos ensaios com o objetivo de se encontrar o ponto ótimo para as variáveis estudadas no processo. Nessa nova etapa, foi desenvolvido um planejamento fatorial 2^2 + configuração estrela, tendo como fatores as variáveis temperatura entre 50°C e 70°C e concentração de H_2O_2 entre 4,17% e 9,83%. O tempo de reação, já que não se mostrou significativo na etapa anterior, permaneceu fixo em 6h. Os resultados desse novo planejamento mostraram que, para a nova faixa estudada, a variável temperatura também não se mostrou significativa para 90% de confiança. O modelo proposto determinou o valor ótimo para concentração de H_2O_2 em torno de 7%. Como temperatura e tempo de reação foram avaliadas como variáveis não significativas, concluiu-se que o máximo rendimento do processo pode ser obtido a 25°C e 1h, por exemplo.

Além disso, [48] utilizou novamente planejamento fatorial para determinar a necessidade de redução do tamanho de partícula do bagaço da cana-de-açúcar, assim como para otimizar as condições de pré-tratamento e a carga das enzimas na hidrólise. A partir do planejamento, foi possível concluir que o pré-tratamento com H_2O_2 aumentou a digestibilidade enzimática da biomassa sem a necessidade de redução prévia do tamanho de partícula.

3.4.2

Algoritmos Genéticos

Algoritmos Genéticos são técnicas heurísticas de otimização global que quase não necessitam de interferência humana. Baseiam-se na teoria de seleção natural, onde todos os indivíduos, dentro de um sistema, competem entre si. Operações de *crossover* e mutação são aplicadas aos indivíduos da população, de forma que os mais aptos sejam selecionados com mais frequência que os menos aptos, a fim de que as boas características passem a predominar na população de soluções [49].

Ao contrário dos métodos como gradiente que seguem a derivada da função para achar o ponto crítico, quase sempre local, os Algoritmos Genéticos

não ficam estagnados nesse ponto, procurando indivíduos ainda melhores que levem à otimização para um ponto crítico global do problema.

Computacionalmente falando, a população é constituída por um conjunto de indivíduos aleatórios, formados a partir da concatenação dos valores das variáveis de interesse. A partir daí, utilizando a função objetivo pré-definida, avalia-se a adequação do indivíduo ao problema. O método de ranqueamento é utilizado para classificar os indivíduos com base em sua aptidão para que os melhores tenham maior chance de serem selecionados. Nesse ponto, operadores genéticos (*crossover* e mutação) são utilizados para gerar novos indivíduos, teoricamente mais aptos à solução. O algoritmo é encerrado quando se atinge o critério de parada pré-especificado [50].

Em [51], utilizou-se GA para estimação de parâmetros cinéticos do processo de fermentação em batelada da cana-de-açúcar para produção de etanol. Os experimentos foram realizados para temperaturas entre 28°C e 40°C. Como resultado, obteve-se correlação maior que 98% entre os dados preditos pelo modelo otimizado e os dados simulados. Além disso, observou-se que a utilização de GA impede que ocorra problema de definição de ponto inicial para a busca no espaço amostral, observado nos métodos de otimização clássica.

Em [52] foi utilizado GA a fim de otimizar o processo de fermentação para produção de etanol. Os parâmetros avaliados no trabalho foram temperatura (entre 30°C e 40°C), pH (entre 5,1 e 6,5) e tempo de fermentação (entre 30h e 50h) do processo. Os experimentos foram realizados conforme o planejamento experimental desenvolvido e o modelo obtido foi utilizado como função de avaliação para o algoritmo. A técnica de otimização por Algoritmos Genéticos previu uma concentração máxima de cerca de 60 g/L de etanol sob condição experimental de 31°C, pH em 5,13 e 44h de fermentação.

3.4.2.1

Crossover

O *crossover* corresponde à troca de informações sobre os parâmetros que constituem dois indivíduos. A permutação das informações entre eles ocorre através do rompimento dos dois indivíduos em um mesmo local aleatório. Neste processo, são gerados dois descendentes compostos, em parte, pelas informações que constituíam cada um dos indivíduos originais [51]. Dessa forma, não é possível se obter um indivíduo com características novas, dado que sua formação é baseada, apenas, na mescla de informações previamente existentes.

Na execução do operador *crossover*, o algoritmo implementado no *software* Matlab seleciona aleatoriamente a informação a ser passada para os in-

divíduos da próxima geração. Em problemas com restrições lineares, a implementação padrão da função de *crossover* cria o novo indivíduo como uma média ponderada das informações aleatoriamente selecionadas dos indivíduos antecessores [53].

A Figura 3.7 mostra o mecanismo de *crossover* a partir de dois indivíduos.

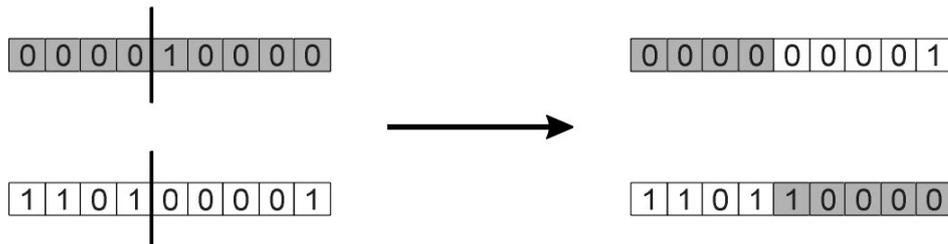


Figura 3.7: Mecanismo do operador genético *crossover* [54].

O uso desse operador genético influencia diretamente no resultado obtido pelo algoritmo. A utilização do *crossover* aumenta a variabilidade genética dos indivíduos, tendo como objetivo principal a produção de uma nova geração com maior qualidade, isto é, com indivíduos que se aproximem cada vez mais da solução ótima [49].

A probabilidade de que determinado indivíduo seja selecionado para o *crossover* é um dos parâmetros que pode ser alterado no algoritmo. Se este valor for de 100%, nenhum indivíduo segue intacto para a próxima geração, o que pode afastar a otimização da solução ótima. Entretanto, se esse valor for de 0%, a próxima geração será formada apenas por cópias dos indivíduos antecessores, o que desfavorece a variabilidade genética para descoberta da solução [55].

3.4.2.2 Mutação

A muta o ocorre através da troca de uma informa o por outra em um mesmo indivíduo, fazendo com que ele apresente características inéditas. Esta mudança torna possível a busca pela soluço ótima em regiões não exploradas pelos indivíduos da gera o anterior [49].

Na execu o do operador de muta o, o algoritmo implementado no *software* Matlab modifica aleatoriamente a informa o a ser passada para o indivíduo da próxima gera o [53].

A Figura 3.8 mostra o mecanismo de muta o em um indivíduo.



Figura 3.8: Mecanismo do operador genético mutação [54].

Assim como o operador *crossover*, a mutação é responsável na manutenção da variabilidade genética da população. Além disso, é fundamental para que as soluções obtidas não sejam pontos críticos locais, visto que é utilizada como ferramenta para ampliação do espaço de busca [49].

A probabilidade com que determinado indivíduo seja selecionado para a mutação também é um parâmetro que pode ser manipulado no algoritmo. Se este valor for de 100%, os indivíduos serão tão afetados que o método se assemelharia a uma estratégia de busca aleatória. Por outro lado, se este valor for de 0%, os indivíduos da próxima geração seriam constituídos exclusivamente por efeitos de *crossover* [55].

3.4.2.3

Critério de Parada

O término da execução do algoritmo não significa que a otimização foi completa e satisfatória. Os critérios de parada mais comumente utilizados pelo *software* Matlab são o número de gerações, valor esperado para o indivíduo mais apto, minimização da diferença dos valores dos indivíduos entre gerações e tempo máximo para execução da rotina computacional [53].

A minimização da diferença dos valores dos indivíduos entre as gerações indica que o método convergiu para uma solução satisfatória. No entanto, caso a interrupção da rotina seja ocasionada pela extrapolação do tempo de processamento ou do número de gerações pré-determinado, por exemplo, o resultado observado ao final tende a ser mais adequado que os valores utilizados como entrada, mas, não necessariamente, essa é a solução ótima do problema.

3.4.3

Redes Neurais Artificiais

A definição de um modelo altamente preciso para estudos quantitativos depende de condições como a distribuição de variáveis, o número de preditores e a complexidade das interações entre as variáveis. A escolha de um método estatístico que seja robusto e possa resolver essas relações complexas torna-se um trabalho crucial. ANN é um método estatístico capaz de explorar as

relações complexas existentes entre as variáveis de uma forma simples, criando um modelo de alta precisão [56].

São sistemas capazes de simular matematicamente sistemas neurais biológicos, compostos por unidades de processamentos simples (neurônios) dispostos em uma ou mais camadas. A partir das conexões estabelecidas entre esses neurônios e seus pesos associados, é calculada a resposta de saída [57].

Neurônios artificiais baseiam-se na estrutura de um neurônio biológico, que pode ser dividida em três partes: o dentrito, que recebe a informação do neurônio anterior; o corpo celular, que tem a função de processar a informação recebida e gerar respostas; e o axônio, responsável por transmitir as respostas geradas ao neurônio seguinte. O neurônio artificial, por sua vez, pode também ser dividido em três partes: a camada de entrada, que recebe as informações das variáveis de entrada; a camada intermediária, que processa a informação obtida na entrada; e a camada de saída, que corresponde à saída das informações [12].

Matematicamente falando, há n terminais de entrada (x_1, x_2, \dots, x_n) e somente um terminal de saída (y) no neurônio. No processamento das informações pelo neurônio, é levada em consideração a soma de todas as informações recebidas por ele. Cada informação possui um peso diferente (w_1, w_2, \dots, w_n) , proporcional à variável que está sendo representada pelo neurônio. Esse peso é levado em consideração na soma das informações. Dessa forma, a informação pode ser representada como uma multiplicação entre a variável e seu peso correspondente $(x_i \cdot w_i)$.

Uma função de ativação é necessária para estimular o neurônio, que dispara ou não o sinal com a informação, dependendo da avaliação do seu valor com o limiar definido para o neurônio. A Equação 3-6 apresenta a avaliação realizada na decisão de ativação do neurônio no algoritmo.

$$\sum_{i=1}^n (x_i \cdot w_i) \geq \theta \quad (3-6)$$

n : número de terminais de entrada do neurônio.

$x_i \cdot w_i$: valor da informação de peso w_i associado ao terminal de entrada x_i .

θ : valor limiar do neurônio.

Além dos pesos, as redes neurais apresentam um parâmetro independente chamado *bias*, elemento que serve para aumentar o grau de liberdade dos ajustes dos pesos. A presença dos *bias* evita o chamado *trapping*, o encalhamento em um mínimo local, e ajuda na convergência da rede [58].

Com o somatório calculado, a informação é direcionada para uma função de ativação responsável por ativar ou não a saída, dependendo do valor do somatório encontrado. Por fim, no terminal de saída, a resposta é passada para o neurônio seguinte, até que a informação percorra toda a rede neural, gerando a solução do problema.

A Figura 3.9 apresenta o esquema descrito de um neurônio artificial.

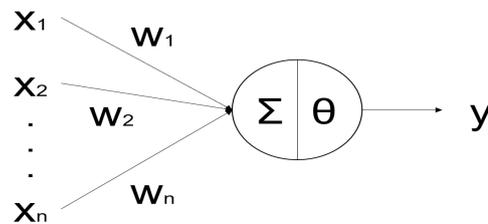


Figura 3.9: Representação matemática de um neurônio artificial [12].

A utilização de ANN na modelagem de bioprocessos vem sendo amplamente discutida. Por se tratar de sistemas com modelagens fenomenológicas complexas, o uso desse tipo de modelagem inteligente permite com que os resultados desejados sejam obtidos de forma simples, sem que seja preciso conhecer a fundo as reações envolvidas no processo.

Em [59], ANN foi utilizada para modelagem do pré-tratamento para liberação de polifenóis e açúcares de folhagem caída de pinheiro. Em [60], por sua vez, utilizou-se a modelagem com ANN para avaliar o desempenho de um biorreator anaeróbico para determinação do conteúdo de metano no rendimento de biogás, a partir da fração orgânica de resíduos sólidos urbanos.

No contexto do pré-tratamento do bagaço da cana-de-açúcar, [61] utilizou ANN na identificação das condições experimentais executadas, além da predição do teor de lignina oxidada na biomassa durante o processo.

3.4.3.1

Arquitetura de Redes Neurais Artificiais

A utilização de um único neurônio artificial para resolução de problemas não é recomendada, já que ele possui capacidade limitada. Nesse cenário, faz-se necessária a associação de vários neurônios em uma rede para resolução de sistemas complexos.

A chamada rede *Feedforward* de uma única camada é a arquitetura existente mais simples. É composta por 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, atribuindo a elas um peso fixo associado. A camada de saída possui as conexões e tem seus pesos ajustados linearmente. Esse tipo de rede é capaz de resolver problemas com várias variáveis, mas apresenta restrições de complexidade. A Figura 3.10 apresenta uma rede *Feedforward* de uma única camada.

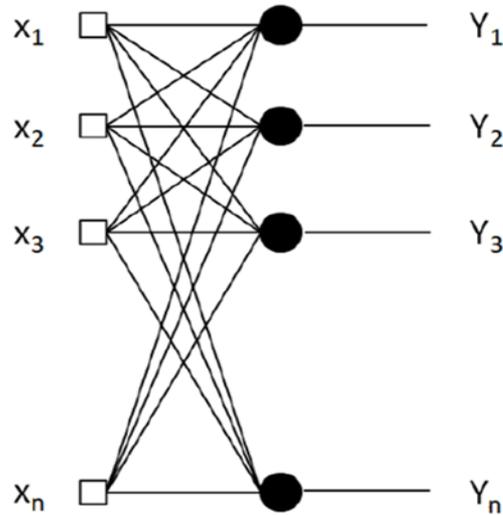


Figura 3.10: Rede *Feedforward* de uma única camada [1].

Por sua vez, a rede *Feedforward* de múltiplas camadas apresenta camadas intermediárias ocultas que proporcionam à rede neural maior capacidade para resolução de problemas complexos, como problemas que não são linearmente separáveis.

As camadas de entrada e saída apresentam a mesma funcionalidade apresentada na rede *Feedforward* de uma única camada. Já na camada intermediária, os pesos passam a ser parâmetros ajustáveis, proporcionando maior flexibilidade na solução do problema. A Figura 3.11 apresenta uma rede *Feedforward* de múltiplas camadas.

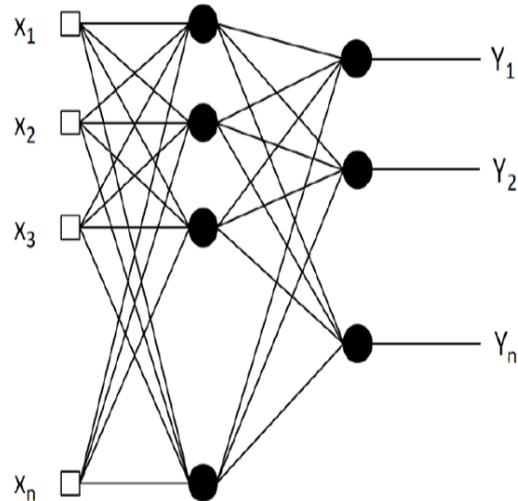


Figura 3.11: Rede *Feedforward* de múltiplas camadas [1].

3.4.3.2

Número de neurônios em cada camada

Decidida a arquitetura da rede, deve-se determinar a quantidade de neurônios presente em cada camada. A escolha ocorre heurísticamente, desde que sejam respeitadas algumas restrições. Em geral, esse parâmetro é variado de acordo com a complexidade do problema a ser modelado.

O número de neurônios na camada de entrada deve ser igual ao número de variáveis do processo que serão fornecidas à rede e o número de neurônios da camada de saída deve ser igual ao número de respostas que pretende se obter com o modelo neural desenvolvido.

O número de neurônios da camada intermediária é obtido por tentativa e erro. No entanto, uma escolha errada pode causar problemas de *underfitting*, quando a estrutura proposta se mostra insuficiente para resolução do problema ou *overfitting*, quando a rede é superdimensionada, o que leva à diminuição da capacidade de generalização e as respostas do problema se tornam tendenciosas.

3.4.3.3

Treinamento das Redes Neurais Artificiais

Existem vários algoritmos de treinamento disponíveis para redes neurais. A principal diferença entre eles é a maneira como os pesos são ajustados. Os algoritmos de treinamento são classificados em dois grandes grupos: treinamento supervisionado e treinamento não supervisionado.

No treinamento não supervisionado, são fornecidos à rede apenas os dados de entrada e o aprendizado ocorre a partir da regularidade nos dados observados. Já no treinamento supervisionado, a rede neural é alimentada com os dados de entrada e os dados de saída esperados. A rede é estimulada e, levando em consideração os parâmetros de entrada, confere se os parâmetros de saída calculados correspondem aos dados de saída fornecidos. Esse ajuste é realizado a partir da minimização do erro entre a saída calculada pela rede durante o treinamento e a saída fornecida como dado de treinamento.

Um dos algoritmos de treinamento supervisionado mais utilizados é o de retropropagação, mais conhecido como *Backpropagation* [57].

3.4.3.4

Algoritmo *Backpropagation*

O algoritmo *Backpropagation* utiliza pares de dados de entrada e saída para ajustar os pesos e *bias* da rede, por meio da correção de índices de erro. O treinamento da rede neural por esse algoritmo ocorre em duas fases: fase *forward* e fase *backward*.

Na fase *forward*, a entrada dos dados de treinamento são feitos pela camada de entrada. A camada seguinte calcula seu sinal de saída, que irá servir como entrada para outra camada mais à frente. Ao final, as respostas calculadas na camada de saída são comparadas com os dados fornecidos à rede.

A fase *backward* se inicia pela camada de saída. O erro calculado nessa camada é retropropagado e, a partir daí, os neurônios da camada intermediária imediatamente anterior ajustam seus pesos, de forma a minimizar o erro.

A taxa de aprendizado da rede e o termo de momentum são dois parâmetros que influenciam o desempenho do processo de aprendizagem. A taxa de aprendizado (η) é um termo constante que varia entre 0 e 1. Segundo [12], uma taxa muito pequena implica em mudanças mais suaves nos valores de pesos e *bias*, porém aumenta o tempo necessário para o aprendizado. Além disso, pode causar problema de *trapping*. Por outro lado, uma taxa muito alta leva à mudanças mais bruscas e pode causar oscilação em torno do mínimo global. O termo de momentum (α_{mo}) é um termo que visa aumentar a taxa de aprendizado sem ocasionar a 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 [62].

A Equação 3-7 mostra como é calculada a variação do peso.

$$\Delta w_{ij}^{t+1} = \eta s_i e_j + \alpha_{mo} w_{ij}^t \quad (3-7)$$

Δw_{ij}^{t+1} e w_{ij}^t : variações do peso do neurônio j em relação à conexão i nos instantes $t + 1$ e t , respectivamente.

η : taxa de aprendizado.

α_{mo} : termo momentum.

s_i : valor de entrada pela conexão i do neurônio j .

e_j : valor do erro calculado do neurônio j .

O treinamento pelo algoritmo *Backpropagation* pode, por muitas vezes, ser lento e apresentar baixo desempenho, principalmente se tratando da modelagem de problemas mais complexos.

No *software* Matlab, a implementação do algoritmo combina taxa de aprendizado adaptável com treinamento de momentum, sendo este um parâmetro de treinamento adicional. O *Backpropagation* calcula as derivadas da performance com relação aos pesos e *bias*. Desta forma, cada variável é ajustada de acordo com o gradiente de descida. A cada iteração, se o desempenho diminui com relação ao objetivo, a taxa de aprendizado é aumentada [63]. A Equação 3-8 apresenta o cálculo realizado pelo método.

$$dX = \alpha_{mo} \cdot dX_{prev} + \gamma \cdot \alpha_{mo} \cdot \frac{d_{perf}}{dX} \quad (3-8)$$

dX : direção de busca da função.

α_{mo} : termo momentum.

dX_{prev} : direção de busca anterior da função.

γ : parâmetro escalar.

$\frac{d_{perf}}{dX}$: derivada da performance com relação aos pesos e *bias* do neurônio

X.

3.4.3.5

Funções de Ativação

Essas funções são utilizadas no processamento das informações em cada neurônio, gerando uma saída calculada de acordo com os pesos e *bias* do neurônio. Três tipos de equações matemáticas são mais comumente utilizadas como funções de ativação: função linear, função logística e função tangente hiperbólica. A ideal será determinada pela disposição e arquitetura da rede neural proposta [12].

A função linear é utilizada normalmente na camada de saída da rede. Esse tipo de função realiza uma transição linear entre dois estados. No *software*

Matlab, essa função recebe o nome de *purelin*. A Equação 3-9 representa a função linear e a Equação 3-10 representa sua derivada. A Figura 3.12 mostra graficamente a função linear e sua derivada para valores genéricos de p [64].

$$f(x) = p.x \tag{3-9}$$

$$f'(x) = p \tag{3-10}$$

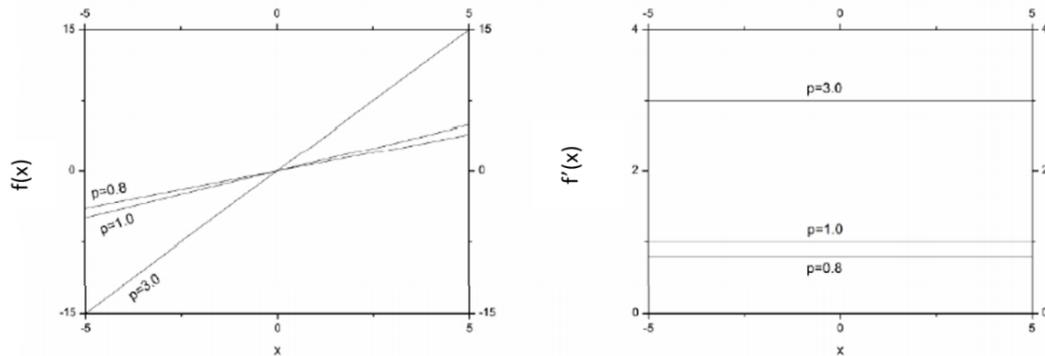


Figura 3.12: Representação gráfica da função linear *purelin* e sua derivada.

A função logística, por sua vez, é utilizada nas camadas intermediárias da rede neural e realiza uma transição não linear entre dois estados, sendo limitada por valores entre 0 e 1. No *software* Matlab, essa função recebe o nome de *logsig*. A Equação 3-11 representa a função logística e a Equação 3-12 representa sua derivada. A Figura 3.13 mostra graficamente a função logística e sua derivada para valores genéricos de p [64].

$$f(x) = \frac{1}{1 + e^{-p \cdot x}} \tag{3-11}$$

$$f'(x) = p \cdot f(x) \cdot (1 - f(x)) \tag{3-12}$$

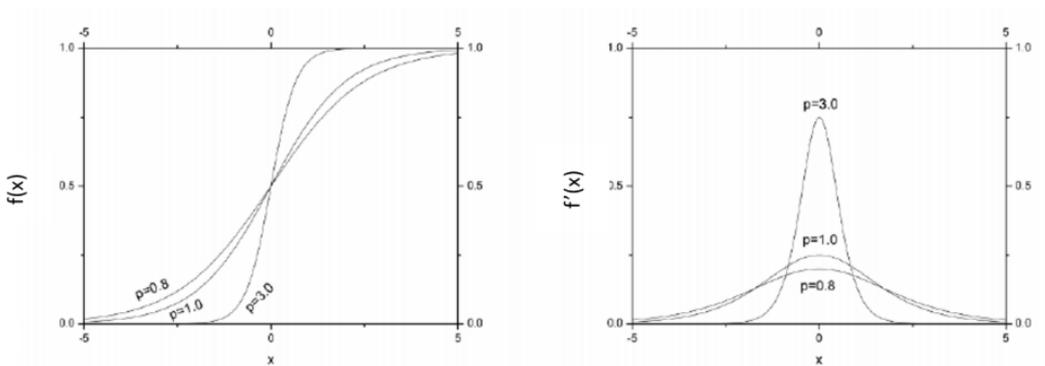


Figura 3.13: Representação gráfica da função não linear *logsig* e sua derivada.

A função tangente hiperbólica também é utilizada nas camadas intermediárias da rede neural e, assim como a função logística, realiza uma transição não linear entre dois estados. No entanto, essa função é limitada por valores entre -1 e 1. No *software* Matlab, essa função recebe o nome de *tansig*. A Equação 3-13 representa a função tangente hiperbólica e a Equação 3-14 representa sua derivada. A Figura 3.14 mostra graficamente a função tangente hiperbólica e sua derivada para valores genéricos de p [64].

$$f(x) = \tanh(p \cdot x) \tag{3-13}$$

$$f'(x) = p \cdot (1 - f(x)^2) \tag{3-14}$$

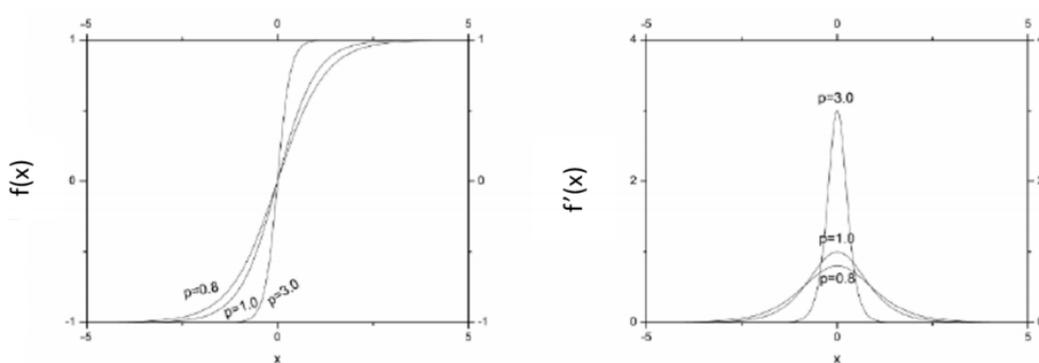


Figura 3.14: Representação gráfica da função não linear *tansig* e sua derivada.

A Figura 3.15 mostra um exemplo de utilização das funções de ativação *tansig* e *purelin* em uma rede neural [65].

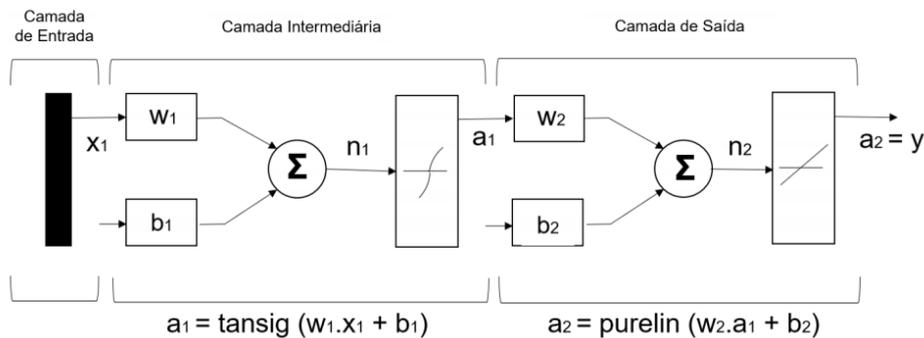


Figura 3.15: Representação esquemática da atuação das funções de ativação *tansig* e *purelin*.

3.4.4

Sistema de Inferência Adaptativa Neuro-Difusa

Um sistema de inferência adaptativa neuro-difusa (*Adaptative Neural Fuzzy Inference System* - ANFIS), é um sistema híbrido que funciona como uma rede neural artificial, simulando um processo de inferência em sistemas difusos. De um ponto de vista estatístico, também é uma técnica de regressão não linear com a capacidade de aproximar qualquer função definida em um domínio compacto [66].

Esse tipo de modelagem permite unir ao processamento linguístico de um sistema de inferência a capacidade de adaptação e aprendizagem das redes neurais [67].

Em [68] foi utilizada modelagem ANFIS para predição do poder calorífico da biomassa. O conjunto de entrada para o modelo de previsão foi baseado em análises de carbono fixo, cinza e matéria volátil. Em [69], por sua vez, utilizou-se modelagem ANFIS para estimar as frações lignocelulósicas de determinada biomassa utilizada em um processo de pirólise. Em [70], a modelagem ANFIS foi utilizada com o objetivo de se investigar a viabilidade de predição da qualidade do efluente de um sistema de reator de leito anaeróbico sequencial de fluxo ascendente.

Todos os casos relatados na literatura tratam de problemas que envolvem bastante não linearidade e complexidade. No entanto, para todos eles a modelagem ANFIS foi capaz de modelar o processo envolvido satisfatoriamente.

3.4.4.1

Sistema de inferência

O sistema de inferência está embutido na arquitetura ANFIS e pode ser de dois tipos: o modelo Takagi-Sugeno e o modelo Mamdani. No modelo Mamdani, as funções de pertinência das variáveis são conjuntos *fuzzy*. No entanto, para o sistema de inferência proposto em [71], as funções de pertinência das variáveis estão em função das variáveis de entrada. As regras apresentam, portanto, a forma geral apresentada na Equação 3-15.

$$R_i : \text{Se } (x \text{ é } A_i) \text{ E } (y \text{ é } B_i) \text{ Então } (z_i = f_i(x, y) = p_i \cdot x + q_i \cdot y + r_i) \quad (3-15)$$

x, y : variáveis difusas de entrada sobre os universos de domínio.

A_i, B_i : valores difusos das variáveis x e y sobre os mesmos universos de domínio.

$f_i(x, y)$: função do tipo linear, onde p_i , q_i e r_i são os parâmetros a serem ajustados.

Em um sistema de inferência, o ANFIS recebe os valores das variáveis existentes no formato de conjuntos clássicos. Esses dados são transformados em variáveis linguísticas através de interações nas camadas intermediárias do modelo. Em [72] são apresentadas como as cinco camadas existentes no modelo são descritas. A Figura 3.16 mostra a estrutura geral de uma arquitetura ANFIS.

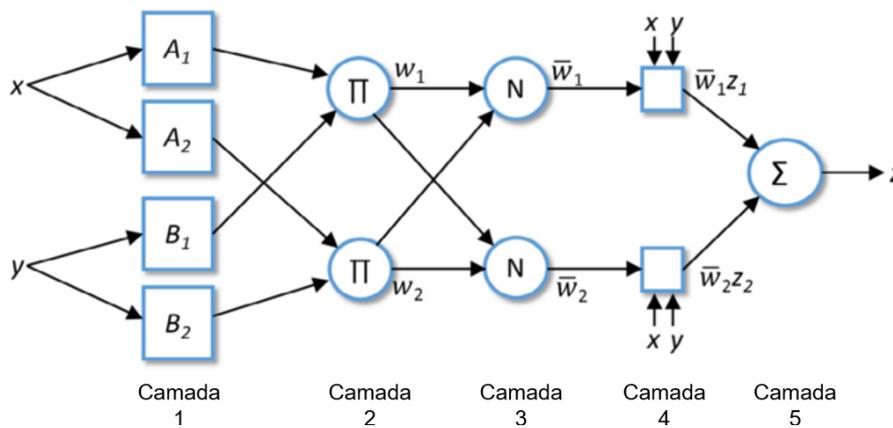


Figura 3.16: Estrutura geral da arquitetura ANFIS [68].

A primeira camada é do tipo adaptativa e a função é definida de acordo com a Equação 3-16, onde x é a entrada do neurônio i . O valor difuso linguístico associado a essa função do neurônio é a chamada função de pertinência (μ).

$$O_i^1 = \mu A_i(x) \tag{3-16}$$

A segunda camada é do tipo não adaptativa e, portanto, não possui parâmetros a serem ajustados. Neste ponto do algoritmo, uma função fixa de multiplicação dos sinais de entrada na camada é executada, resultando no grau de aplicabilidade (W_i) de uma regra, como mostrado na Equação 3-17.

$$W_i = \mu A_i(x) \cdot \mu B_i(y), i = 1, 2, 3, 4, 5 \tag{3-17}$$

A terceira camada é não adaptativa. Nesta camada, a razão entre a aplicabilidade da regra e a soma da aplicabilidade de todo o sistema de regras é calculado para cada neurônio. As saídas dessa camada são chamadas de

aplicabilidade normalizada. A Equação 3-18 mostra o cálculo realizado nesta etapa do algoritmo.

$$\overline{W}_i = \frac{W_i}{W_1 + W_2 + W_3 + W_4 + W_5}, i = 1, 2, 3, 4, 5 \quad (3-18)$$

A quarta camada é do tipo adaptativa com função de ativação, representada pela Equação 3-19, onde W_i são as saídas da camada anterior e $p_i.x$, $q_i.y$ e r_i são os parâmetros a serem justados, chamados de parâmetros consequentes.

$$O_i^4 = \overline{W}_i \cdot f_i = \overline{W}_i(p_i.x + q_i.y + r_i) \quad (3-19)$$

A quinta e última camada também é do tipo não adaptativa e consiste em apenas um neurônio que calcula a saída final como a soma de todos os sinais de entrada da camada anterior, conforme mostra a Equação 3-20.

$$O_i^5 = \sum_i \overline{W}_i \cdot f_i = \frac{\sum_i W_i \cdot f_i}{\sum_i W_i} \quad (3-20)$$

O modelo de inferência do tipo Takagi-Sugeno está sujeito a dois problemas quando a dimensão de dados de entrada é muito grande. O primeiro problema é a falha do raciocínio da rede e o segundo problema é o aumento exponencial do número de pertinências [73]. Para evitar essas situações, são aplicadas técnicas de agrupamento (*clustering*) aos dados.

3.4.4.2

Funções de pertinência

A função de pertinência especifica o grau de relevância (μ) com que a entrada x satisfaz o valor linguístico, isto é, reflete o conhecimento que se tem em relação à intensidade com que o objeto pertence ao conjunto *fuzzy*.

Existem diversos tipos de funções de pertinência. As mais utilizadas são: trapezoidal (*trapmf*), triangular (*trimf*), gaussiana (*gaussmf*), gaussiana combinada (*gauss2mf*) e sigmoideal (*sigmf*). A Figura 3.17 apresenta cada função de pertinência matemática graficamente [74].

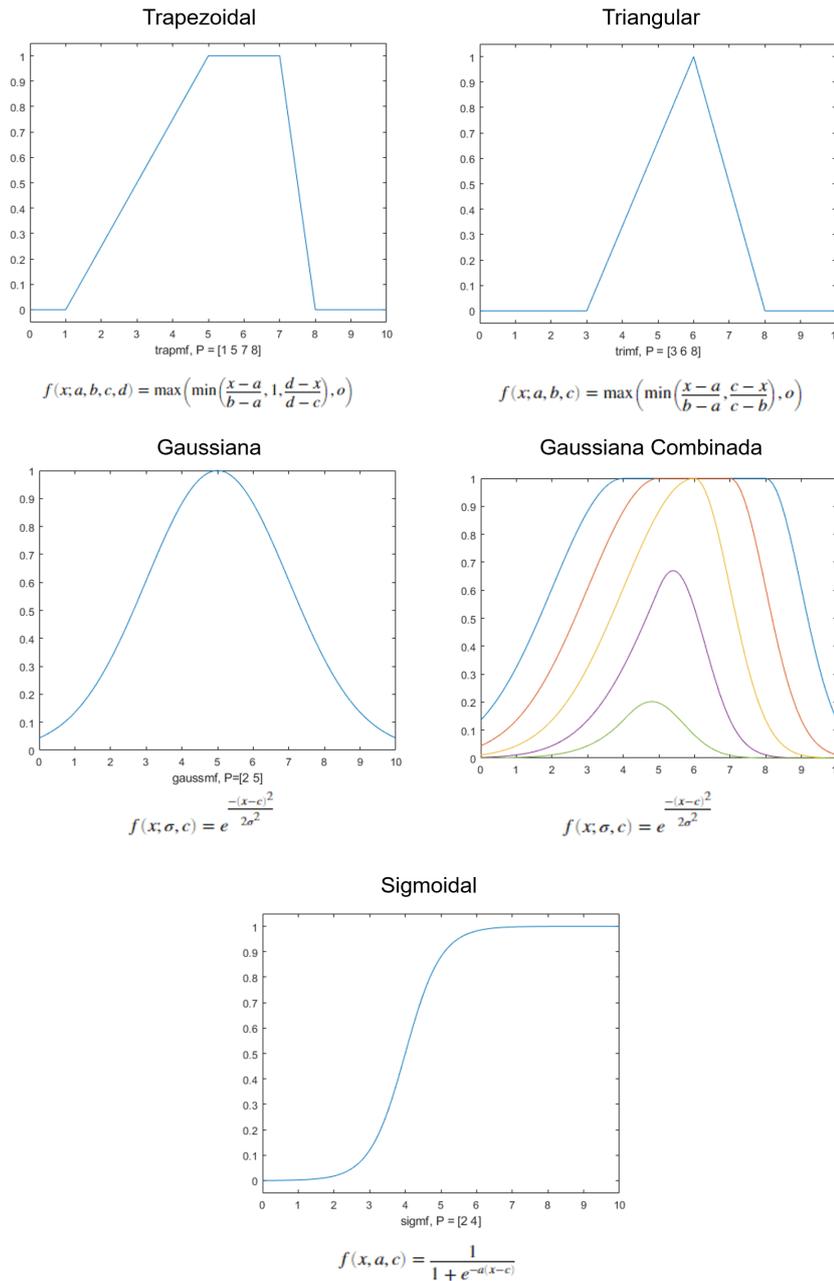


Figura 3.17: Gráficos e equações das funções de pertinência.

3.4.4.3 Métodos de agrupamento

Clustering é a classificação de objetos em diferentes grupos ou o particionamento de dados com algumas características em comum. O ANFIS apresenta diversas métodos para se estabelecer o agrupamento dos dados. Os mais conhecidos são o Método do Particionamento de Grade (*Grid Partitioning*) e o Método de Grupamento Subtrativo (*Subtractive Clustering*).

No Método do *Grid Partition*, cada variável de entrada é associada a

uma função de pertinência uniformemente distribuída. Uma regra é criada para cada combinação de função de pertinência e o parâmetro consequente de cada regra corresponde a uma função de saída diferente. Esse método se mostra eficiente quando o número de características para o grupamento dos dados é menor que seis. Acima desse valor, é necessária a utilização de um computador com maiores recursos de memória para execução da aplicação de forma satisfatória [75].

No Método de *Subtractive Clustering*, cada variável de entrada é associada a uma função de pertinência do tipo Gaussiana. Uma regra é aplicada para cada grupo de dados criado. Nesse caso, cada variável de saída é associada a uma função de pertinência do tipo linear [75].

Segundo [68], no Método de *Subtractive Clustering* é assumido que cada ponto de dados é um possível centro do grupo. Com base na concentração de pontos de dados vizinhos, calcula-se um grau de probabilidade de cada ponto de dados ser definido como centro do grupo. O ponto de dados com a maior probabilidade de ser o primeiro centro do grupo é determinado pelo algoritmo. Para se decidir o próximo grupo de dados e sua localização central, elimina-se todos os pontos de dados próximos ao primeiro centro determinado anteriormente. O algoritmo continua até que todos os dados estejam dentro dos raios pré-determinados para cada centro de grupo, ou seja, até que todos os dados de entrada fornecidos pertençam a um grupo.

O raio dos grupos é o valor usado como base de treinamento para os grupos. A determinação do seu valor é importante para que seja gerado, da melhor maneira possível, o número necessário de grupos para o sistema de inferência difusa. Outro parâmetro importante é o fator *Squash*. Esse fator é multiplicado pelo valor do raio para se determinar grupos vizinhos. Esse parâmetro influencia diretamente no número de regras difusas geradas inicialmente no sistema de inferência [73].

4

Materiais e Métodos

Neste capítulo, serão abordados aspectos pertinentes à preparação dos materiais, realização das etapas experimentais e modelagens desenvolvidas.

4.1

Tratamento primário do material lignocelulósico

A fonte lignocelulósica utilizada neste trabalho foi o bagaço da cana-de-açúcar, cedido pelo Instituto SENAI de Inovação em Química Verde.

O material foi lavado exaustivamente em água corrente. Em seguida, foi seco em estufa a 45°C por 48h.

A biomassa foi triturada com o auxílio de um triturador elétrico e armazenada em dessecador para posterior utilização.

4.2

Análise granulométrica do material lignocelulósico

Peneiras com valores de *mesh* na série Tyler de 10, 12, 32, 35 e 48 foram utilizadas para separação do material. As peneiras foram inicialmente pesadas e empilhadas, começando com a bandeja inferior, do maior valor de *mesh* para o menor valor de *mesh*.

Aproximadamente 33,0 g do bagaço da cana-de-açúcar foram adicionados na parte superior da série de peneiras presas em um agitador magnético. O sistema permaneceu sob agitação por 30 min. Após esse período, as peneiras foram novamente pesadas para determinação da massa retida em cada uma delas.

A fração mássica retida foi calculada pela divisão da massa de bagaço da cana-de-açúcar na peneira pela soma das massas de material em todas as peneiras. A equação 4-1 mostra como é o cálculo realizado para determinação da fração mássica retida na peneira de 10 *mesh*.

$$\%_{10} = \frac{M_{10}}{M_{10} + M_{12} + M_{32} + M_{35} + M_{48}} \times 100 \quad (4-1)$$

M_{10} : massa das partículas retidas na peneira de 10 *mesh*, em gramas.

M_{12} : massa das partículas retidas na peneira de 12 *mesh*, em gramas.

M_{32} : massa das partículas retidas na peneira de 32 *mesh*, em gramas.

M_{35} : massa das partículas retidas na peneira de 35 *mesh*, em gramas.

M_{48} : massa das partículas retidas na peneira de 48 *mesh*, em gramas.

4.3

Pré-tratamento com H_2O_2

4.3.1

Planejamento experimental

Um DCCR com 3 variáveis independentes (temperatura, concentração de H_2O_2 e pH) foi usado para avaliar os parâmetros do processo de deslignização do bagaço da cana-de-açúcar. Ao total, foram realizados 17 ensaios: 8 ensaios fatoriais, 6 ensaios nos pontos axiais para permitir a construção de um modelo de 2ª ordem e 3 ensaios no ponto central, indispensáveis para avaliar a qualidade de repetibilidade do processo.

A Tabela 4.1 descreve os níveis em que cada variável foi estudada. As variáveis foram codificadas como x_1 , x_2 e x_3 , respectivamente.

Tabela 4.1: Valores utilizados no planejamento experimental para o processo de deslignização do bagaço da cana-de-açúcar.

| Variáveis | Código | -1,68 | -1 | 0 | +1 | +1,68 |
|----------------------------------|--------|-------|------|------|------|-------|
| Temperatura (°C) | x_1 | 25,0 | 32,1 | 42,5 | 52,9 | 60,0 |
| Concentração de H_2O_2 (% m/v) | x_2 | 2,0 | 4,6 | 8,5 | 12,4 | 15,0 |
| pH | x_3 | 10,0 | 10,6 | 11,5 | 12,4 | 13,0 |

4.3.2

Procedimento experimental

O processo experimental para extração de lignina do bagaço da cana-de-açúcar com H_2O_2 foi desenvolvido conforme [61], adaptado de [5]. Alíquotas de 2,0 g de bagaço de cana-de-açúcar foram colocadas em erlenmeyers de 250 mL. Foi utilizado um béquer de 100 mL para o preparo da solução de pré-tratamento, onde foi adicionada a quantidade necessária de H_2O_2 para se obter a concentração necessária em cada experimento. Foi adicionada, também, uma solução de hidróxido de potássio (KOH) 5,0 mol.L⁻¹ até que o pH atingisse o valor desejado em cada condição experimental. Por fim, completou-se o volume com água destilada.

Um volume de 50 mL dessa solução alcalina de pré-tratamento foi despejado nos erlenmeyers contendo a biomassa. Os erlenmeyers foram colocados

em um *shaker* na temperatura desejada para o teste sob agitação constante em 150 rpm durante 1h. Todos os ensaios foram realizados em duplicata.

Ao final desta etapa, o material foi submetido a uma filtração à vácuo. A fração sólida foi lavada com 200 mL de água destilada e armazenada em tubos falcon, levados para a secagem em estufa a 45°C. Após secos, foram levados para análise de Klason e FT-IR.

A fração líquida foi colocada, novamente, no erlenmeyer de 250 mL. Após 24h, foi acidificada a pH 2,0 com uma solução de H_2SO_4 1 mol.L⁻¹. Após mais 24h, a solução foi centrifugada a 3.000 rpm por 10 min. A solução sobrenadante foi descartada e o precipitado foi levado à estufa para secagem.

A Figura 4.1 mostra o fluxograma do procedimento experimental descrito.

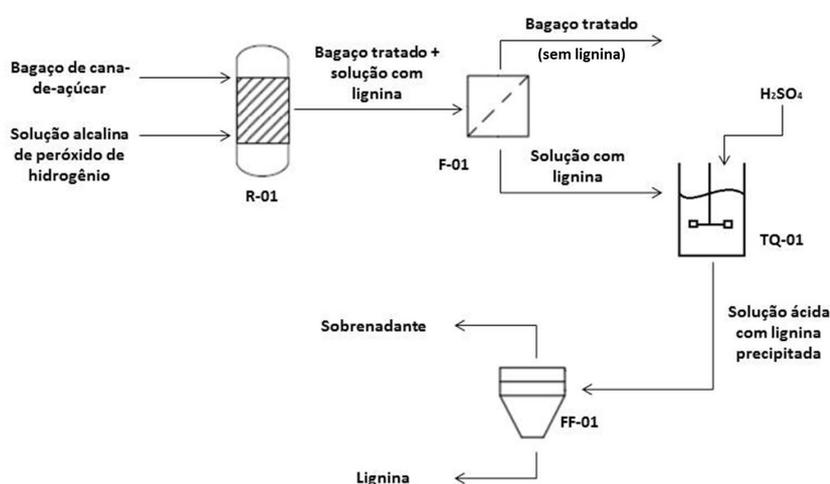


Figura 4.1: Fluxograma do procedimento experimental do pré-tratamento do bagaço da cana-de-açúcar com H_2O_2 .

4.4

Pré-tratamento com ScCO_2

4.4.1

Procedimento experimental

O processo experimental para extração de lignina do bagaço da cana-de-açúcar com ScCO_2 foi desenvolvido conforme [44].

As reações foram processadas em um conjunto de extração supercrítica Maqnagua. Alíquotas de 46g de bagaço de cana-de-açúcar foram colocadas no equipamento, juntamente com 500 mL da solução aquosa de etanol comercial 92,8° INPM. A reação no extrator ocorreu durante 1h, incluindo o tempo

de estabilização da temperatura após a pressurização do CO_2 em estado supercrítico no reator.

Após esse período, o extrato foi coletado e a biomassa foi lavada com 550 mL de uma solução de NaOH 1% (m/v) para remoção da lignina adsorvida nas fibras do material. A polpa obtida foi filtrada, lavada com água destilada e seca em estufa para análises posteriores.

A tabela 4.2 apresenta as condições de temperatura, pressão e teor de etanol na solução aquosa de co-solvente utilizadas em cada experimento.

Tabela 4.2: Condições experimentais realizadas para estudo do processo de deslignização do bagaço da cana-de-açúcar usando ScCO_2 .

| Ensaio | Temperatura (°C) | Pressão (bar) | % Etanol |
|--------|------------------|---------------|----------|
| 1 | 74,0 | 190 | 50 |
| 2 | 35,0 | 300 | 100 |
| 3 | 91,0 | 75 | 100 |
| 4 | 100,0 | 190 | 0 |
| 5 | 84,0 | 180 | 50 |
| 6 | 47,0 | 75 | 0 |
| 7 | 105,0 | 75 | 0 |
| 8 | 100,0 | 300 | 100 |
| 9 | 47,0 | 75 | 100 |
| 10 | 35,0 | 300 | 0 |
| 11 | 77,0 | 190 | 50 |

A Figura 4.2 mostra o fluxograma do procedimento experimental descrito e a Figura 4.3 mostra o equipamento de extração utilizado neste trabalho.

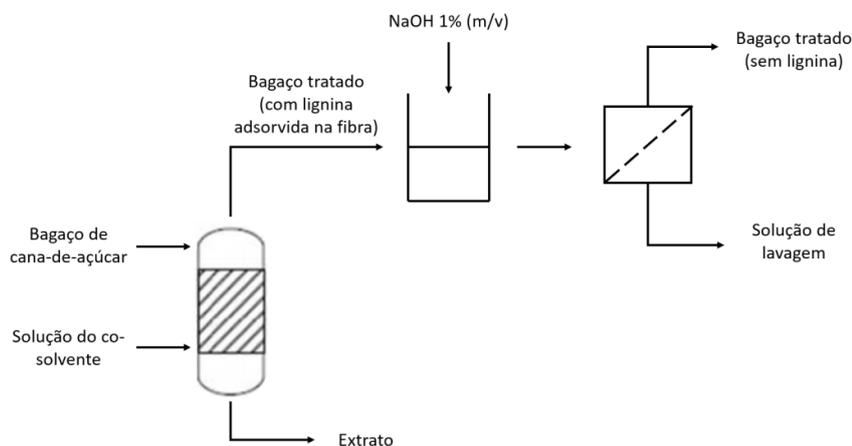


Figura 4.2: Fluxograma do procedimento experimental do pré-tratamento do bagaço da cana-de-açúcar com ScCO_2 .



Figura 4.3: Imagem do conjunto de extração supercrítica Maqagua utilizado neste trabalho.

4.5

Análises realizadas após a etapa de pré-tratamento da biomassa

4.5.1

Determinação de lignina residual por Método Klason

O método Klason para determinação de lignina residual seguiu o procedimento padrão NREL, segundo [76].

Cadinhos filtrantes com placa porosa foram lavados com água destilada e levados para secagem em estufa a 105°C. A cada 1h, os cadinhos foram retirados da estufa e levados ao dessecador, até atingir temperatura ambiente. As massas dos cadinhos foram anotadas e o procedimento foi repetido até que se obtivesse massa constante.

Uma alíquota de 300,0 mg de cada amostra seca do bagaço foi colocada em tubos falcon devidamente identificados. Adicionou-se 3,0 mL de H₂SO₄ 72 % (m/v) em cada tubo. A mistura foi agitada com auxílio de um vortex a cada 5 min até que a biomassa estivesse completamente solubilizada na solução ácida.

Depois de ocorrido o tempo da hidrólise, o conteúdo dos tubos falcon foi transferido para frascos de 500 mL, com a adição de 84 mL de água destilada, fazendo com que a concentração ácida no meio fosse diluída para 4 % (m/v). As amostras foram levadas para um autoclave, onde permaneceram a 121°C e 1,1 bar por 1h. Após a descompressão do autoclave, os frascos foram resfriados até a temperatura ambiente.

O conteúdo do frasco passou por uma filtração à vácuo, utilizando-se os cadinhos filtrantes com placa porosa previamente pesados. Após essa etapa, os cadinhos foram levados, novamente, para secagem em estufa à 105°C. A cada 1h, os cadinhos foram retirados da estufa e levados ao dessecador, até atingir temperatura ambiente. As massas dos cadinhos foram anotadas e o procedimento foi repetido até que se obtivesse massa constante.

O teor de lignina residual foi determinado pela diferença da massa do cadinho filtrante de placa porosa seco com a amostra e da massa do cadinho filtrante de placa porosa seco sem a amostra, como mostra a equação 4-2.

$$\%Lignina_{\text{residual}} = \frac{M_2 - M_1}{M_{\text{amostra}}} \quad (4-2)$$

M_1 : massa do cadinho filtrante de placa porosa seco vazio, em gramas.

M_2 : massa do cadinho filtrante de placa porosa com lignina, em gramas.

M_{amostra} : massa da amostra de lignina seca, em gramas.

4.5.2

Determinação de lignina oxidada a partir de análises de infravermelho.

A lignina oxidada no bagaço de cana-de-açúcar após o pré-tratamento pode ser estimada a partir de análises de FT-IR (*Fourier Transform Infrared Spectroscopy*).

Amostras da biomassa após o pré-tratamento foram analisadas em um espectrômetro Bruker. Todos os espectros foram realizados em uma faixa de comprimento de onda de 400 cm^{-1} a 4000 cm^{-1} . A resolução espectral foi definida em 4 cm^{-1} . As amostras não precisaram passar por nenhuma preparação anterior, sendo diretamente dispostas sobre o leitor óptico do aparelho. Os espectros foram obtidos em duplicata para cada amostra.

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 característica de anéis aromáticos (1420 cm^{-1}) foi calculada para cada amostra de biomassa antes e após o tratamento. Em sequência, foi calculada uma nova razão. Dividiu-se a razão calculada para o bagaço após o pré-tratamento pela razão calculada para o bagaço antes do pré-tratamento, conforme a equação 4-3. Este último valor fornece uma estimativa de quanta lignina foi oxidada na biomassa, conforme [61] e [77].

$$Lignina_{\text{oxidada}} = \frac{(CO/Aromático)_{\text{após o tratamento}}}{(CO/Aromático)_{\text{antes do tratamento}}} \quad (4-3)$$

4.6

Modelagem e Otimização

Todos os modelos foram desenvolvidos em um computador Windows 10 64 bits, com processador Intel Core i5-5200U CPU 2.2 GHz e memória 8 Gb.

4.6.1

Construção de modelos de predição pelo Método dos Mínimos Quadrados

A Equação 4-4 apresenta a estrutura dos modelos de predição para as respostas dos processos. O *software* Statistica 7.0 foi utilizado para cálculo dos coeficientes e validação estatística dos modelos.

$$y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_3 x_3 + \beta_{12} x_1 x_2 + \beta_{13} x_1 x_3 + \beta_{23} x_2 x_3 + \beta_{11} x_1^2 + \beta_{22} x_2^2 + \beta_{33} x_3^2 \quad (4-4)$$

A variável de saída do modelo y corresponde à resposta do processo avaliada em cada modelo. x_1 , x_2 e x_3 representam as variáveis codificadas para efeitos lineares. $x_1 x_2$, $x_1 x_3$ e $x_2 x_3$ representam a interação entre as variáveis codificadas. Além disso, os demais termos representam os parâmetros do modelo de regressão, que foram estimados por MMQ.

4.6.2

Construção de modelos de predição por Algoritmos Genéticos

O polinômio apresentado na Equação 4-4 também corresponde aos modelos utilizados para a metodologia com GA. O *software* Matlab R2018a foi utilizado na busca dos parâmetros otimizados. Todos os parâmetros foram determinados através da minimização da função objetivo, fazendo com que as respostas preditas sejam as mais próximas possíveis dos valores obtidos experimentalmente, conforme visto na equação 4-5.

$$F_{obj} = \sum (\hat{y}_i - y_i)^2 \quad (4-5)$$

y_i : valor observado experimentalmente

\hat{y}_i : valor predito pelo modelo

4.6.3

Construção de modelos de predição por Redes Neurais Artificiais

Os modelos neurais para predição das respostas dos processos foram desenvolvidos com o *software* Matlab R2018a. Para a camada de entrada, foram

utilizados 3 neurônios referentes às condições experimentais dos processos. Na camada de saída, foi utilizado apenas 1 neurônio, referente à variável que se desejava prever em cada modelo.

A quantidade de neurônios na camada intermediária está relacionada com a capacidade de convergência da rede. O número de neurônios foi determinado de forma heurística dentro de uma faixa de segurança, o que impossibilitou a ocorrência de *underfitting* ou *overfitting*.

Uma boa estratégia é adotar o número mínimo de neurônios na camada intermediária como sendo maior ou igual à quantidade de neurônios utilizada na camada de entrada. O número máximo de neurônios é limitado pelo cálculo do número de parâmetros modificáveis da rede, que não deve ser maior que a quantidade de dados disponíveis para a etapa de treinamento.

Segundo [1], as equações 4-6 e 4-7 podem ser utilizadas para calcular o número de parâmetros modificáveis na rede neural com 1 e 2 camadas, respectivamente.

$$N_p = n_{CI1} \times (n_E + n_S + 1) + n_S \quad (4-6)$$

$$N_p = n_{CI2} \times (n_{CI1} + n_S + 1) + n_{CI1} \times (n_E + 1) + n_S \quad (4-7)$$

N_p : Número de parâmetros modificáveis na rede.

n_{CI1} : Número de neurônios na 1ª camada intermediária.

n_{CI2} : Número de neurônios na 2ª camada intermediária.

n_E : Número de neurônios na camada de entrada.

n_S : Número de neurônios na camada de saída.

As funções de ativação testadas nas camadas intermediárias foram a função logística (*logsig*) e a função tangente hiperbólica (*tansig*). Na camada de saída, a função de ativação utilizada foi a função linear (*purelin*).

Os algoritmos de treinamento aplicados são derivações do algoritmo *Backpropagation* (*traingdx*). Dentre as variações mais populares, se destacam o algoritmo *Levenberg-Marquardt Backpropagation* (*trainlm*), *Bayesian Regularization Backpropagation* (*trainbr*), *Conjugate Gradient With Powell-Beale Restarts Backpropagation* (*traincgb*) e *One-Step Secant Backpropagation* (*trainoss*).

Na implementação do *trainlm* no *software* Matlab, é calculada uma matriz jacobiana do desempenho com relação aos pesos e *bias*. Cada variável é ajustada de acordo com o método de *Levenberg-Marquardt*, onde cada componente do gradiente é ponderada de acordo com a sua curvatura. Dessa

forma, a convergência na direção de decrescimento do gradiente é acelerada [78]. A Equação 4-8 apresenta o cálculo realizado pelo método.

$$dX = \frac{-(jX^2 + I\gamma)}{jX.e} \quad (4-8)$$

dX : direção de busca da função.

jX : matriz jacobiana da performance com relação aos pesos e *bias* do neurônio X.

I : matriz identidade.

γ : parâmetro escalar.

e : erros associados.

É importante observar que quando γ é zero, a minimização ocorre de acordo com o método de Newton, utilizando a matriz hessiana na aproximação. Quando γ é maior, o método se aproxima do método do gradiente descendente com passo pequeno. Como o método de Newton converge mais rápido, a implementação deste algoritmo tem por objetivo diminuir este parâmetro a cada iteração bem sucedida [79].

O algoritmo *trainbr*, por sua vez, realiza a regularização *bayesiana* dentro do algoritmo de *Levenberg-Marquardt*. Este artifício é utilizado para minimizar uma combinação linear de erros quadrados e pesos, além de modificar essa combinação para que, ao final do treinamento, a rede resultante apresente boa capacidade de generalização [80].

O algoritmo *traincgb* é implementado segundo o método de Powell-Beale, onde a direção de busca é redefinida periodicamente para o negativo do gradiente. Esta redefinição ocorre quando o número de iterações é igual ao número de parâmetros avaliados na função [81]. Os pesos e *bias* para cada neurônio são ajustados de acordo com a Equação 4-9.

$$X = X + \gamma.dX \quad (4-9)$$

γ : parâmetro escalar.

dX : direção de busca da função.

Neste algoritmo, a direção de busca dX é calculada de acordo com a Equação 4-10.

$$dX = -gX + dX_{prev} * X_{prev} \quad (4-10)$$

gX : gradiente da função.

dX_{prev} : direção de busca anterior da função.

X_{step} : valor dos pesos e *bias* na iteração anterior.

Por fim, a implementação do algoritmo de treinamento *trainoss* tem por finalidade preencher a lacuna entre os algoritmos de gradiente conjugado e quasi-Newton. Este algoritmo assume que a matriz hessiana na iteração anterior é a matriz identidade, não sendo necessário o cálculo de inversão de matrizes toda vez que a nova direção de busca for determinada. Por conta disso, este algoritmo requer menos esforço computacional se comparado aos algoritmos que utilizam métodos de gradiente conjugado [82]. Os pesos e *bias* para cada neurônio também são ajustados de acordo com a Equação 4-9. Entretanto, para este caso, dX é calculado de acordo com a Equação 4-11.

$$dX = -gX + \gamma_1 \cdot X_{step} + \gamma_2 \cdot gX_{prev} \quad (4-11)$$

gX : gradiente da função.

γ_1 e γ_2 : parâmetros escalares.

X_{step} : valores de pesos e *bias* calculados na iteração anterior.

gX_{prev} : valor do gradiente calculado na iteração anterior.

4.6.4

Construção de modelos de predição por Neuro-Fuzzy

Os modelos ANFIS foram desenvolvidos com a *Fuzzy Logic Toolbox*, aplicação acessada no *software* Matlab R2018a. Assim como nos modelos neurais, foram utilizados 3 neurônios na camada de entrada referente às condições experimentais dos processos. Na camada de saída, o único neurônio presente é referente à variável que se desejava prever em cada modelo.

Os modelos ANFIS desenvolvidos foram baseados em *subtractive clustering* e utilizaram o algoritmo de treinamento híbrido.

4.6.5

Validação matemática dos modelos

Os modelos polinomiais desenvolvidos foram validados estatisticamente através da ANOVA. Por sua vez, os modelos neurais foram validados pelo coeficiente de correlação (R^2) e índices de erro como SSE (*Sum Squared Error*), MSE (*Mean Squared Error*) e RMSE (*Root Mean Squared Error*).

As Equações 4-12, 4-13, 4-14 e 4-15 apresentam como são calculados o coeficiente de correlação e os índices de erro, onde y_i é o valor observado experimentalmente, \hat{y}_i é o valor predito pelo modelo e \bar{y} é o valor médio.

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - \bar{y})^2}{\sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - \bar{y})^2 + \sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2} \quad (4-12)$$

$$SSE = \sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2 \quad (4-13)$$

$$MSE = \frac{1}{n} \cdot \sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2 \quad (4-14)$$

$$RMSE = \sqrt{\frac{1}{n} \cdot \sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2} \quad (4-15)$$

4.6.6

Construção das superfícies de respostas e curvas de contorno

Para construção das superfícies de respostas e curvas de contorno referentes aos modelos desenvolvidos a partir do processo de pré-tratamento com H_2O_2 , uma variável por vez foi fixada em seu valor definido no ponto central do planejamento experimental desenvolvido, enquanto as outras variáveis foram variadas de acordo com o intervalo de estudo definido.

Já para o processo de pré-tratamento com $ScCO_2$, uma variável por vez foi fixada no seu valor intermediário com relação aos outros valores utilizados no experimento, enquanto as outras variáveis também foram variadas de acordo com o intervalo investigado neste trabalho.

5 Resultados e Discussões

A seguir, serão apresentados os resultados dos estudos realizados, além dos modelos desenvolvidos.

5.1 Análise granulométrica do material lignocelulósico

Após o tratamento primário de lavagem e secagem, o bagaço da cana-de-açúcar foi triturado. Uma amostra desse bagaço foi submetida a uma análise granulométrica.

O bagaço passou por uma série de peneiras de 10, 12, 32, 35 e 48 *mesh*. Dessa forma, foi possível calcular as frações mássicas retidas e acumuladas. A correspondência entre o valor de *mesh* e do tamanho em mm da partícula, é definida de acordo com [83].

A Figura 5.1 relaciona a fração mássica e a fração mássica acumulada em cada peneira com o tamanho médio da partícula.

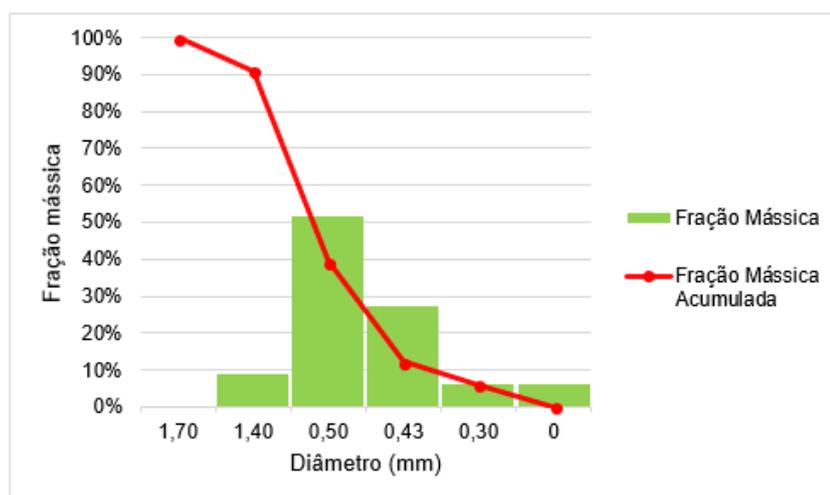


Figura 5.1: Fração mássica e Fração mássica acumulada em função do diâmetro médio de partícula.

A partir dos dados obtidos, é possível observar que há maior predominância de partículas com diâmetro médio de 0,5 mm na biomassa analisada, valor menor do que o observado nos experimentos reportados em [?] e em

[48]. A fração mássica acumulada indica que 39,4% da amostra analisada é composta por partículas de tamanho igual ou menor a esse. Sendo assim, a realização dos experimentos com esse tamanho de partícula pode proporcionar uma maior superfície de contato para o tratamento com H_2O_2 no bagaço da cana-de-açúcar.

5.2

Análise da composição de lignina no bagaço

Para fins de comparação, foi determinada a quantidade de lignina presente em uma amostra de bagaço de cana-de-açúcar que não foi submetida a nenhum pré-tratamento.

O valor médio encontrado para o teor de lignina residual foi de 20,45% \pm 0,17% , o que está de acordo com os valores entre 20% e 30%, reportados na literatura.

5.3

Determinação de lignina residual por Método Klason

5.3.1

No processo de pré-tratamento com H_2O_2

A quantificação da lignina residual foi medida através de um método gravimétrico, no qual o teor de lignina residual foi obtido pela razão entre a massa restante do processo de hidrólise ácida e a massa inicial utilizada na análise.

Os valores dos teores de lignina residual para todas as condições experimentais são mostradas na Tabela 5.1.

Tabela 5.1: Teores de lignina residual nas condições experimentais avaliadas para o processo de deslignização do bagaço com H_2O_2 .

| Temperatura (°C) | % H_2O_2 (m/v) | pH | Lignina Residual (1)(%) | Lignina Residual (2)(%) | Lignina Residual (3)(%) | Lignina Residual (4)(%) | Lignina Residual (Média)(%) | Desvio Padrão (%) |
|------------------|------------------|------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-----------------------------|-------------------|
| Não tratado | | | 20,57 | 20,33 | - | - | 20,45 | 0,17 |
| 32,1 | 4,6 | 10,6 | 19,67 | 19,60 | 19,03 | 19,17 | 19,37 | 0,31 |
| 52,9 | 4,6 | 10,6 | 20,30 | 21,30 | 21,60 | 22,03 | 21,31 | 0,74 |
| 32,1 | 12,4 | 10,6 | 12,37 | 12,27 | 16,57 | 15,80 | 14,25 | 2,25 |
| 52,9 | 12,4 | 10,6 | 9,83 | 10,37 | 5,47 | 11,07 | 9,18 | 2,53 |
| 32,1 | 4,6 | 12,4 | 11,40 | 16,67 | 10,63 | 10,40 | 12,27 | 2,96 |
| 52,9 | 4,6 | 12,4 | 6,80 | 6,27 | 7,83 | 8,27 | 7,29 | 0,92 |
| 32,1 | 12,4 | 12,4 | 10,03 | 8,17 | 11,70 | 7,33 | 9,31 | 1,95 |
| 52,9 | 12,4 | 12,4 | 7,70 | 7,67 | 7,40 | 7,37 | 7,53 | 0,17 |
| 25,0 | 8,5 | 11,5 | 10,47 | 11,17 | 11,03 | 10,13 | 10,70 | 0,48 |
| 60,0 | 8,5 | 11,5 | 7,37 | 7,10 | 5,70 | 4,37 | 6,13 | 1,39 |
| 42,5 | 2,0 | 11,5 | 20,27 | 19,23 | 18,67 | 17,77 | 18,98 | 1,05 |
| 42,5 | 15,0 | 11,5 | 7,83 | 7,47 | 8,00 | 5,57 | 7,22 | 1,12 |
| 42,5 | 8,5 | 10,0 | 17,97 | 18,63 | 17,00 | 15,23 | 17,21 | 1,48 |
| 42,5 | 8,5 | 13,0 | 8,37 | 6,53 | 9,03 | 8,43 | 8,09 | 1,08 |
| 42,5 | 8,5 | 11,5 | 10,33 | 9,53 | 5,87 | 4,83 | 7,64 | 2,70 |
| 42,5 | 8,5 | 11,5 | 11,23 | 10,73 | 10,77 | 10,07 | 10,70 | 0,48 |
| 42,5 | 8,5 | 11,5 | 12,17 | 8,83 | 8,33 | 7,80 | 9,28 | 1,97 |

No ensaio realizado à 52,9°C, 4,6% de H₂O₂ e pH de 10,6, o valor médio apresentado para o teor de lignina residual é maior que o obtido para a amostra que não foi submetida a nenhum processo. No entanto, o valor aferido na análise se encontra dentro dos limites quando o desvio padrão é considerado. Dessa forma, considera-se que esta condição experimental foi a única que não se mostrou satisfatória para extração de lignina da biomassa.

Os valores apresentados na Tabela 5.1 mostram que, para uma mesma temperatura, quanto maior o valor de concentração de H₂O₂ ou maior o valor de pH no experimento, menor é o teor de lignina residual na biomassa. Contudo, a literatura relata que o aumento da concentração de H₂O₂ não necessariamente proporciona maior poder de extração de lignina ao processo. Frações de hemicelulose também podem estar sendo solubilizadas, o que não é interessante para o ponto de vista dos processos posteriores como hidrólise e fermentação [?] [35].

Em [84] e em [85] foi relatado que no pré-tratamento com H₂O₂ à temperatura de 30°C e concentração de 2% durante 8h, foi alcançada remoção de cerca de 50% e 60% de lignina na biomassa, respectivamente. Entretanto, em concordância com [36], a utilização de maiores temperaturas, quando associada à valores mais elevados para concentração de H₂O₂ ou pH, favorece a retirada de lignina da biomassa.

5.3.2 No processo de pré-tratamento com ScCO₂

Analogamente ao conteúdo mostrado na seção 5.3.1, os teores de lignina residual obtidos para todas as condições experimentais do pré-tratamento com ScCO₂ são apresentados na Tabela 5.2.

Tabela 5.2: Teores de lignina residual nas condições experimentais avaliadas para o processo de deslignização do bagaço com ScCO₂.

| Temperatura (°C) | Pressão (bar) | Teor de etanol (%) | Lignina Residual (1)(%) | Lignina Residual (2)(%) | Lignina Residual (Média)(%) | Desvio Padrão (%) |
|------------------|---------------|--------------------|-------------------------|-------------------------|-----------------------------|-------------------|
| | Não tratado | | 20,57 | 20,33 | 20,45 | 0,17 |
| 74 | 190 | 50 | 19,03 | 18,23 | 18,63 | 0,57 |
| 35 | 300 | 100 | 18,23 | 17,40 | 17,82 | 0,59 |
| 91 | 75 | 100 | 16,20 | 14,93 | 15,57 | 0,90 |
| 100 | 190 | 0 | 19,13 | 18,13 | 18,63 | 0,71 |
| 84 | 180 | 50 | 14,80 | 15,13 | 14,97 | 0,24 |
| 47 | 75 | 0 | 15,40 | 14,53 | 14,97 | 0,61 |
| 105 | 75 | 0 | 18,73 | 21,90 | 20,32 | 2,24 |
| 100 | 300 | 100 | 12,43 | 11,90 | 12,17 | 0,38 |
| 47 | 75 | 100 | 17,70 | 17,80 | 17,75 | 0,07 |
| 35 | 300 | 0 | 17,63 | 18,40 | 18,02 | 0,54 |
| 77 | 190 | 50 | 18,97 | 18,93 | 18,95 | 0,02 |

Em [86], é mencionado que os pré-tratamentos físicos apresentam menor eficiência no aumento da digestibilidade da biomassa, se comparados com os pré-tratamentos químicos. Os processos aqui estudados não foram avaliados na mesma escala e nas mesmas faixas de temperatura e, portanto, esse relato não pôde ser confirmado. No entanto, ao que tudo indica, os intervalos determinados para as variáveis estudadas não foram ideais para se atingir a minimização do teor de lignina residual no material. Neste trabalho, a condição experimental que apresenta menor teor de lignina residual é o ensaio realizado à 100°C, 300 bar e 100% de etanol na solução co-solvente.

5.4

Determinação de lignina oxidada por FT-IR

A estimativa da quantidade de lignina oxidada foi feita através de análises de FT-IR, no qual o teor de lignina oxidada foi obtido pela razão entre comprimentos de onda característicos de estruturas presentes na lignina.

5.4.1

No processo de pré-tratamento com H₂O₂

Os valores dos teores de lignina oxidada para todas as condições experimentais do pré-tratamento com H₂O₂ são apresentadas na Tabela 5.3.

Tabela 5.3: Teores de lignina oxidada nas condições experimentais avaliadas para o processo de deslignização do bagaço com H₂O₂.

| Temperatura (°C) | %H ₂ O ₂ (m/v) | pH | Amostra (1) | | Amostra (2) | | Amostra (3) | | Amostra (4) | | Razão | Média | Lignina Oxidada (%) |
|------------------|--------------------------------------|------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|---------|--------|---------------------|
| | | | 1420 cm ⁻¹ | 1030 cm ⁻¹ | | | |
| Não tratado | | | 0,02937 | 0,1494 | - | - | - | - | - | - | 5,08682 | - | - |
| 32,1 | 4,6 | 10,6 | 0,02194 | 0,11650 | 0,02229 | 0,11757 | 0,02265 | 0,11123 | 0,02260 | 0,11157 | 5,10801 | 100,42 | 100,42 |
| 25 | 8,5 | 11,5 | 0,02022 | 0,10872 | 0,02065 | 0,11124 | 0,02061 | 0,11770 | 0,02105 | 0,11954 | 5,53836 | 108,88 | 108,88 |
| 32,1 | 12,4 | 10,6 | 0,02568 | 0,13600 | 0,02611 | 0,13883 | 0,01324 | 0,08879 | 0,01356 | 0,09128 | 6,01271 | 118,20 | 118,20 |
| 32,1 | 4,6 | 12,4 | 0,03537 | 0,21729 | 0,03603 | 0,22148 | 0,02207 | 0,11852 | 0,02264 | 0,12144 | 5,75615 | 113,16 | 113,16 |
| 32,1 | 12,4 | 12,4 | 0,02457 | 0,12275 | 0,02492 | 0,12458 | 0,02254 | 0,10940 | 0,02289 | 0,11182 | 4,93346 | 96,99 | 96,99 |
| 42,5 | 2 | 11,5 | 0,02016 | 0,10465 | 0,03921 | 0,20267 | 0,03952 | 0,20562 | 0,03421 | 0,16499 | 5,19066 | 102,04 | 102,04 |
| 42,5 | 15 | 11,5 | 0,03421 | 0,16499 | 0,03440 | 0,16727 | 0,02573 | 0,14296 | 0,02614 | 0,14577 | 5,20451 | 102,31 | 102,31 |
| 42,5 | 8,5 | 10 | 0,02792 | 0,12051 | 0,02867 | 0,12364 | 0,03350 | 0,15435 | 0,03394 | 0,15515 | 4,45189 | 87,52 | 87,52 |
| 42,5 | 8,5 | 13 | 0,03149 | 0,17359 | 0,03214 | 0,17754 | 0,00995 | 0,05976 | 0,01032 | 0,06077 | 5,73277 | 112,70 | 112,70 |
| 42,5 | 8,5 | 11,5 | 0,03203 | 0,18161 | 0,03263 | 0,18453 | 0,04543 | 0,23356 | 0,04596 | 0,23647 | 5,40286 | 106,21 | 106,21 |
| 42,5 | 8,5 | 11,5 | 0,01428 | 0,08101 | 0,02574 | 0,12751 | 0,03277 | 0,17867 | 0,03355 | 0,18232 | 5,37831 | 105,73 | 105,73 |
| 42,5 | 8,5 | 11,5 | 0,02537 | 0,14877 | 0,02591 | 0,15031 | 0,03900 | 0,18344 | 0,03900 | 0,18344 | 5,26811 | 103,56 | 103,56 |
| 52,9 | 4,6 | 10,6 | 0,04046 | 0,19770 | 0,04122 | 0,20105 | 0,02223 | 0,10378 | 0,02229 | 0,10486 | 4,78415 | 94,05 | 94,05 |
| 52,9 | 12,4 | 10,6 | 0,03620 | 0,19987 | 0,03677 | 0,20243 | 0,02840 | 0,16070 | 0,02909 | 0,16443 | 5,58437 | 109,78 | 109,78 |
| 52,9 | 4,6 | 12,4 | 0,04872 | 0,27749 | 0,05054 | 0,28350 | 0,03184 | 0,18376 | 0,03240 | 0,18712 | 5,71292 | 112,31 | 112,31 |
| 52,9 | 12,4 | 12,4 | 0,03986 | 0,21425 | 0,04054 | 0,21817 | 0,03629 | 0,17412 | 0,03691 | 0,17723 | 5,08909 | 100,04 | 100,04 |
| 60 | 8,5 | 11,5 | 0,01371 | 0,09597 | 0,01420 | 0,09818 | 0,01371 | 0,09597 | 0,01420 | 0,09818 | 6,95704 | 136,77 | 136,77 |

A razão entre as absorvâncias deveria ter sido maior na amostra de bagaço antes do pré-tratamento, o que não aconteceu com relação à todas as condições experimentais. No entanto, é adequado que o valor de absorvância no comprimento de onda de 1030 cm⁻¹ seja maior que o valor de absorvância no comprimento de onda de 1420 cm⁻¹, já que a quantidade de ligações do tipo CO existe em maior quantidade na estrutura da biomassa se comparada à quantidade das estruturas aromáticas, presentes somente à lignina [61].

Com a oxidação da biomassa, a tendência da absorvância no comprimento de onda de 1030 cm^{-1} é diminuir, já que a quantidade de ligações CO diminui. Neste trabalho, isso não foi observado para todas as condições experimentais analisadas.

Os resultados obtidos não são confiáveis por não apresentarem sentido físico quanto à oxidação da biomassa. Sendo assim, não é coerente que sejam desenvolvidos modelos de predição a partir deles. Acredita-se que a metodologia da análise de FT-IR sem o prévio preparo da amostra não foi a estratégia ideal a ser adotada. O bagaço da cana-de-açúcar estudado se apresentou difícil de ser triturado e, ao ser colocado sobre o leitor óptico do equipamento, pode não ter sido bem posicionado, ocasionando leituras equivocadas. Uma estratégia alternativa ao uso desse equipamento de leitura direta pode ser o uso do equipamento com análise de FT-IR através da confecção de pastilhas com KBr.

5.4.2 No processo de pré-tratamento com ScCO_2

Analogamente ao conteúdo mostrado na seção 5.4.1, os teores de lignina oxidada obtidos para todas as condições experimentais do pré-tratamento com ScCO_2 estão apresentados na Tabela 5.4.

Tabela 5.4: Teores de lignina oxidada em todas as condições experimentais avaliadas para o processo de deslignização do bagaço com ScCO_2 .

| Temperatura (°C) | Pressão (bar) | Teor de etanol (%) | Amostra (1) | | Amostra (2) | | Razão Média | Lignina Oxidada (%) |
|---------------------|------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-------------|------------------------|
| | | | 1420 cm^{-1} | 1030 cm^{-1} | 1420 cm^{-1} | 1030 cm^{-1} | | |
| | | Não tratado | 0,02937 | 0,1494 | - | - | 5,08682 | - |
| 74 | 190 | 50 | 0,06343 | 0,25009 | 0,06154 | 0,25362 | 4,03200 | 79,26 |
| 35 | 300 | 100 | 0,00904 | 0,05432 | 0,00963 | 0,05459 | 5,83880 | 114,78 |
| 91 | 75 | 100 | 0,03133 | 0,10978 | 0,03227 | 0,11059 | 3,46551 | 68,13 |
| 100 | 190 | 0 | 0,04274 | 0,17829 | 0,04327 | 0,17914 | 4,15578 | 81,70 |
| 84 | 180 | 50 | 0,06570 | 0,15892 | 0,06623 | 0,16242 | 2,43562 | 47,88 |
| 47 | 75 | 0 | 0,03438 | 0,10066 | 0,03496 | 0,10162 | 2,91731 | 57,35 |
| 105 | 75 | 0 | 0,04102 | 0,15398 | 0,04222 | 0,15509 | 3,71358 | 73,00 |
| 100 | 300 | 100 | 0,07778 | 0,25723 | 0,07548 | 0,25982 | 3,37469 | 66,34 |
| 47 | 75 | 100 | 0,03399 | 0,11410 | 0,03487 | 0,11477 | 3,32412 | 65,35 |
| 35 | 300 | 0 | 0,05001 | 0,16585 | 0,05144 | 0,16955 | 3,30620 | 65,00 |
| 77 | 190 | 50 | 0,03780 | 0,18182 | 0,03885 | 0,18334 | 4,76461 | 93,67 |

Assim como na avaliação dos resultados de lignina oxidada no processo de pré-tratamento com H_2O_2 , é possível observar que as absorvâncias para o comprimento de onda 1030 cm^{-1} são maiores que as absorvâncias para o comprimento de onda de 1420 cm^{-1} em todos os ensaios. No entanto, esperava-se a diminuição dessas absorvâncias com relação aos valores obtidos na amostra de bagaço de cana-de-açúcar antes do pré-tratamento. Dessa forma,

os resultados obtidos também não serão utilizados para o desenvolvimento de modelos de predição de lignina oxidada, pela mesma justificativa apresentada anteriormente.

5.5

Construção dos Modelos

Os modelos foram desenvolvidos após realização das análises do método Klason, onde a variável a ser predita foi o teor de lignina residual na biomassa.

5.5.1

No processo de pré-tratamento com H₂O₂

5.5.1.1

Predição do teor de lignina residual por Mínimos Quadrados

O software Statistica 7.0 foi utilizado no cálculo dos coeficientes de regressão do modelo quadrático desenvolvido. A Equação 5-1 apresenta o modelo com 95% de confiança para predição de lignina residual obtido a partir do estudo das variáveis temperatura (x_1), concentração de H₂O₂ (x_2) e pH (x_3).

$$y = 330,3798 + 0,5794x_1 - 8,0189x_2 - 47,5571x_3 - 0,0117x_1x_2 - 0,0485x_1x_3 + 0,5170x_2x_3 - 0,0005x_1^2 + 0,1072x_2^2 + 1,8134x_3^2 \quad (5-1)$$

O efeito das variáveis estudadas sobre a resposta de interesse é apresentado na Tabela 5.5, juntamente com a inferência sobre a média da população realizada a partir do teste *t de Student*.

Tabela 5.5: Cálculo de efeito das variáveis sobre a predição do teor de lignina residual por MMQ no processo de pré-tratamento com H_2O_2 .

| Fatores | Efeitos | Erro Padrão | t(7) | p-valor | Estimativas por Intervalo (95%) | |
|----------|---------|-------------|--------|---------------|---------------------------------|-----------------|
| | | | | | Limite Inferior | Limite Superior |
| Média | 9,132 | 1,112 | 8,209 | 0,0001 | 6,502 | 11,763 |
| x_1 | -2,572 | 1,045 | -2,460 | 0,0435 | -5,044 | -0,099 |
| x_1^2 | -0,116 | 1,147 | -0,101 | 0,9225 | -2,829 | 2,597 |
| x_2 | -5,839 | 1,050 | -5,563 | 0,0008 | -8,321 | -3,357 |
| x_2^2 | 3,262 | 1,166 | 2,798 | 0,0266 | 0,505 | 6,019 |
| x_3 | -6,329 | 1,050 | -6,030 | 0,0005 | -8,811 | -3,847 |
| x_3^2 | 2,938 | 1,166 | 2,520 | 0,0398 | 0,181 | 5,695 |
| x_1x_2 | -0,950 | 1,366 | -0,695 | 0,5093 | -4,181 | 2,281 |
| x_1x_3 | -0,908 | 1,366 | -0,665 | 0,5275 | -4,139 | 2,322 |
| x_2x_3 | 3,629 | 1,366 | 2,656 | 0,0326 | 0,398 | 6,860 |

Como o modelo foi construído considerando-se 95% de confiança, seu nível de significância é $\alpha = 0,05$. Dessa forma, se o p -valor de alguma variável se apresentar maior do que α , essa variável é dita como não significativa para o modelo. Outra forma de se avaliar o grau de significância estatística das variáveis para o modelo é através do Diagrama de Pareto, apresentado na Figura 5.2. Por essa análise, observa-se que os termos de interação entre temperatura e concentração de H_2O_2 (x_1x_2) e entre temperatura e pH (x_1x_3), além do termo quadrático da temperatura (x_1^2), não são significativos para predição do teor de lignina residual no processo.

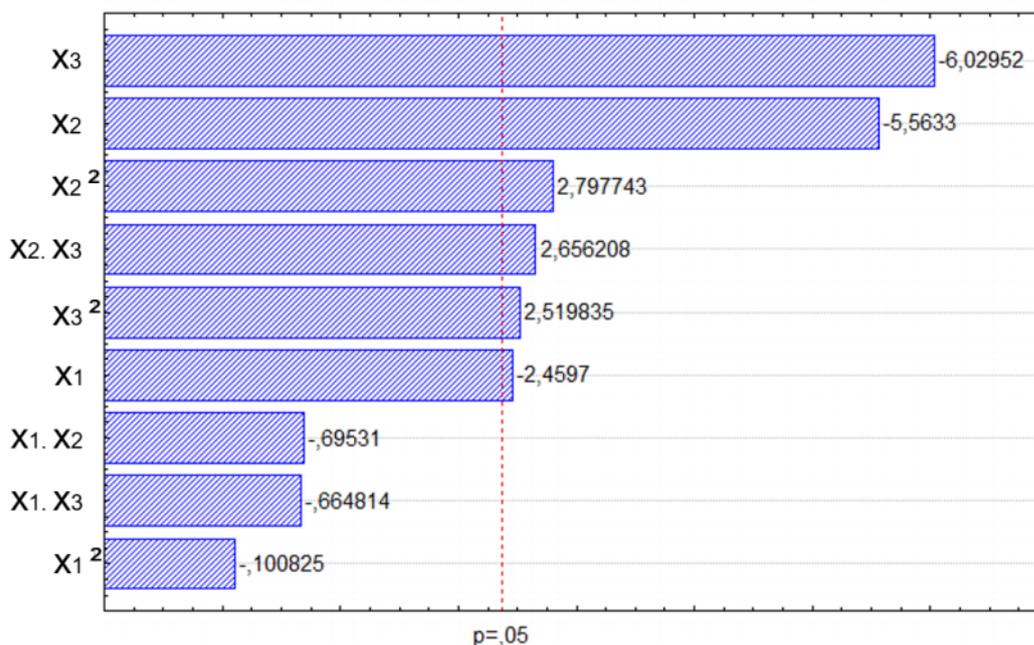


Figura 5.2: Diagrama de Pareto do modelo para predição de lignina residual no processo de pré-tratamento com H₂O₂.

Por não serem significativos para o modelo de predição desenvolvido, esses termos poderiam ser incorporados aos resíduos. No entanto, para que seja possível realizar a comparação deste modelo polinomial com o modelo polinomial obtido por GA, opta-se por avaliar o modelo em sua forma completa.

A Tabela 5.6 apresenta os teores médios de lignina residual no pré-tratamento com H₂O₂ obtidos experimentalmente e os valores preditos pelo modelo desenvolvido por MMQ. Vale ressaltar que os dados são próximos, o que indica a boa capacidade de predição do modelo.

A Tabela 5.7 apresenta a ANOVA construída para validação matemática. O *Teste F* foi a ferramenta utilizada para verificar a adequabilidade do modelo de predição do teor de lignina residual no pré-tratamento com H₂O₂.

Considerando-se 9 graus de liberdade para os termos da regressão e 7 graus de liberdade para os resíduos, o valor de $F_{tabelado}$ para o nível de significância em 5% é de 3,68.

Tabela 5.6: Comparação entre os teores médios de lignina residual obtidos experimentalmente e preditos pelo modelo por MMQ para o pré-tratamento com H_2O_2 .

| Temperatura (°C) | % H_2O_2 (m/v) | pH | Lignina Residual Experimental(%) | Lignina Residual Predita(%) |
|---------------------|---------------------|------|-------------------------------------|--------------------------------|
| 32,1 | 4,6 | 10,6 | 19,37 ±0,31 | 20,47 |
| 52,9 | 4,6 | 10,6 | 21,31 ±0,74 | 19,83 |
| 32,1 | 12,4 | 10,6 | 14,25 ±2,25 | 11,96 |
| 52,9 | 12,4 | 10,6 | 9,18 ±2,53 | 9,41 |
| 32,1 | 4,6 | 12,4 | 12,27 ±2,96 | 11,42 |
| 52,9 | 4,6 | 12,4 | 7,29 ±0,92 | 8,96 |
| 32,1 | 12,4 | 12,4 | 9,31 ±1,95 | 10,16 |
| 52,9 | 12,4 | 12,4 | 7,53 ±0,17 | 5,81 |
| 25,0 | 8,5 | 11,5 | 10,70 ±0,48 | 11,16 |
| 60,0 | 8,5 | 11,5 | 6,13 ±1,39 | 6,95 |
| 42,5 | 2,0 | 11,5 | 18,98 ±1,05 | 18,60 |
| 42,5 | 15,0 | 11,5 | 7,22 ±1,12 | 8,87 |
| 42,5 | 8,5 | 10,0 | 17,21 ±1,48 | 18,56 |
| 42,5 | 8,5 | 13,0 | 8,09 ±1,08 | 8,01 |
| 42,5 | 8,5 | 11,5 | 7,64 ±2,70 | 9,21 |
| 42,5 | 8,5 | 11,5 | 10,70 ±0,48 | 9,21 |
| 42,5 | 8,5 | 11,5 | 9,28 ±1,97 | 9,21 |

Tabela 5.7: ANOVA para o modelo de predição de lignina residual por MMQ no pré-tratamento com H_2O_2 .

| Fontes de Variação | Soma dos Quadrados | Graus de Liberdade | Quadrados Médios | $F_{calculado}$ | $F_{tabelado}$ |
|--------------------|-----------------------|-----------------------|---------------------|-----------------|----------------|
| Regressão | 350,78 | 9 | 38,98 | | |
| Resíduos | 26,25 | 7 | 3,75 | 10,4 | 3,68 |
| Total | 377,03 | 16 | | | |
| | | | | R^2 | 93,04 |

Pela ANOVA, observa-se que o valor de $F_{calculado}$ igual a 10,4 é maior que o valor de $F_{tabelado}$ já determinado. Esse fato confirma que a regressão foi significativa e o modelo pode ser utilizado para análise preditiva. O R^2 apresentado fornece uma medida da proporção da variação explicada pelo modelo em relação à variação total das respostas e, para esse caso, a porcentagem da variação explicada pelo modelo é de 93,04%.

As superfícies de respostas e curvas de contorno estão apresentadas nas Figuras 5.3, 5.4 e 5.5.

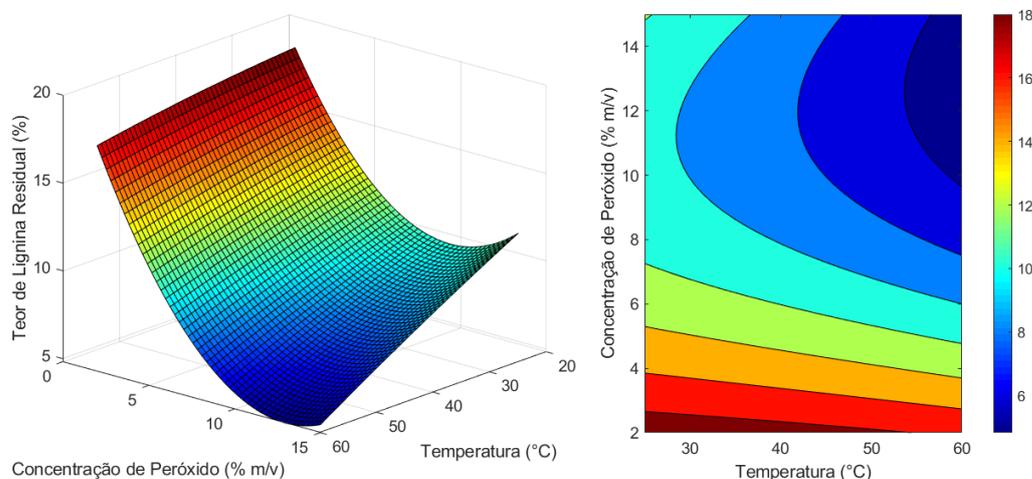


Figura 5.3: Superfície de resposta e curva de contorno da interação entre as variáveis temperatura e concentração de peróxido para o modelo de predição por MMQ do teor de lignina residual após pré-tratamento com H_2O_2 .

Da Figura 5.3, é possível observar que a diminuição do valor da concentração de H_2O_2 no experimento leva ao maior teor de lignina residual na biomassa. Para valores mais altos de temperatura, a utilização de 8% de H_2O_2 começa a se mostrar satisfatória para a minimização do teor de lignina residual. A tendência de formação do vale que indica as condições ótimas para as variáveis estudadas no processo de pré-tratamento é observada para temperaturas acima de $30^{\circ}C$ e concentração acima de 10%.

Da mesma forma, a Figura 5.4 apresenta a interação entre as variáveis temperatura e pH.

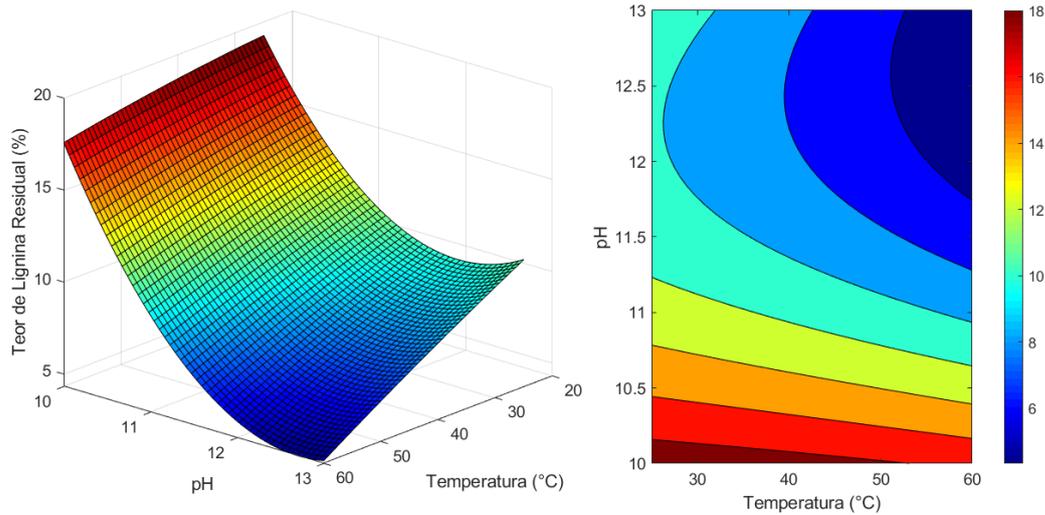


Figura 5.4: Superfície de resposta e curva de contorno da interação entre as variáveis temperatura e pH para o modelo de predição por MMQ do teor de lignina residual após pré-tratamento com H_2O_2 .

De acordo com a superfície, a utilização dos menores valores de pH levam ao aumento do teor de lignina residual no processo, independente da temperatura utilizada. O ponto que indica a minimização da resposta do processo é observado a partir da temperatura de $35^{\circ}C$ e pH a partir de 11,5.

A Figura 5.5 mostra a interação entre as variáveis concentração de H_2O_2 e pH.

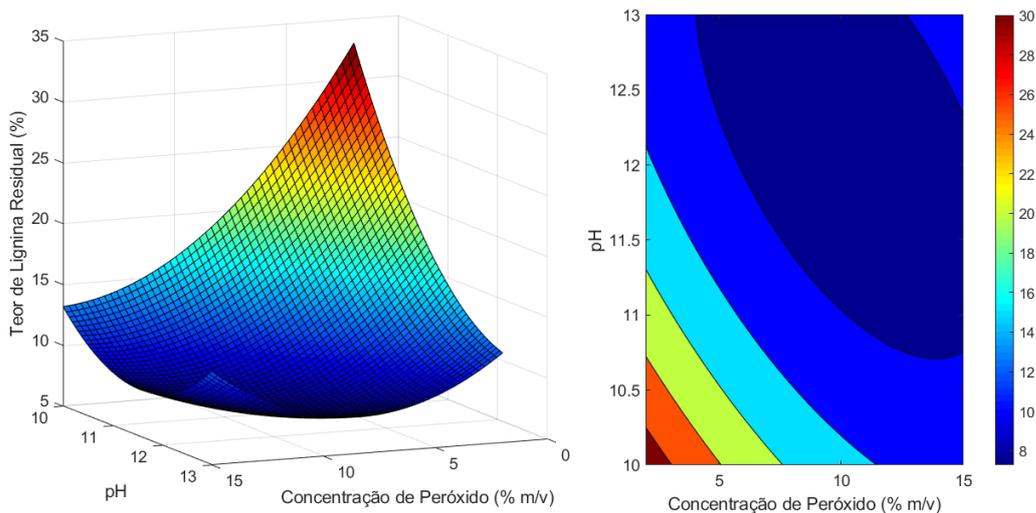


Figura 5.5: Superfície de resposta e curva de contorno da interação entre as variáveis concentração de peróxido e pH para o modelo de predição por MMQ do teor de lignina residual após pré-tratamento com H_2O_2 .

Neste caso, é possível observar a formação de um vale bem definido indicando que, para minimizar o teor de lignina residual, podem ser utilizados valores de pH entre 11 e 13, aproximadamente, dependendo do valor de concentração a ser empregado.

Segundo [5], o valor ótimo para a variável pH no processo de pré-tratamento do bagaço da cana-de-açúcar com H_2O_2 é de 11,5. Sendo assim, de acordo com a Figura 5.5 e tendo como base a informação da literatura, a utilização da concentração de 8% de H_2O_2 é suficiente para que o teor de lignina residual no processo seja minimizado.

Em [5], foi recomendada, para essa condição otimizada de pH, a utilização de 7% de H_2O_2 no processo, valor próximo ao encontrado neste trabalho.

Tendo sido definidos os valores ótimos das variáveis concentração e pH, analisou-se novamente a superfície apresentada na Figura 5.3. A partir da concentração de H_2O_2 pré-determinada, é possível observar que a temperatura mais adequada para a minimização do teor de lignina residual no processo é a de 60°C.

5.5.1.2

Predição do teor de lignina residual por GA

Algoritmos Genéticos foram utilizados na busca dos valores otimizados dos parâmetros do modelo quadrático para predição do teor de lignina residual no processo de pré-tratamento com H_2O_2 , apresentado na Equação 5-2.

$$y = 329,7001 + 0,782x_1 - 7,8805x_2 - 48,2977x_3 - 0,0122x_1x_2 - 0,0634x_1x_3 + 0,5062x_2x_3 - 8,5002 \cdot 10^{-4}x_1^2 + 0,1077x_2^2 + 1,8771x_3^2 \quad (5-2)$$

Esse tipo de modelagem não exige que pontos iniciais de busca sejam fornecidos. Todavia, para melhor direcionamento ao ótimo do processo, os parâmetros estimados pelo modelo por MMQ foram utilizados como ponto de partida na busca dos parâmetros do modelo otimizado por GA. O algoritmo foi executado utilizando-se uma população de 7.500 indivíduos com 11.000 gerações. Os operadores de *crossover* e mutação foram utilizados em 80% e 25%, respectivamente.

A Figura 5.6 apresenta o comportamento dos teores de lignina residual preditos pelo modelo com relação aos teores médios de lignina residual obtidos experimentalmente no processo de pré-tratamento com H_2O_2 . É possível observar que o modelo é capaz de seguir a tendência dos valores experimentais, realizando uma bom ajuste dos dados.

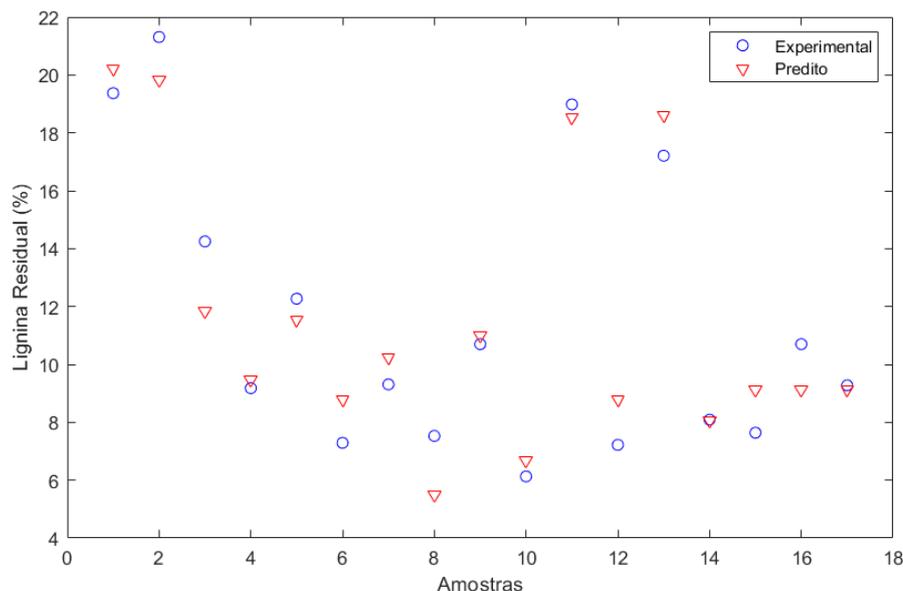


Figura 5.6: Comportamento dos dados preditos pelo modelo otimizado por GA com relação aos dados experimentais do processo de pré-tratamento com H₂O₂.

A Tabela 5.8 apresenta a ANOVA construída para validação do modelo.

Tabela 5.8: ANOVA para o modelo de predição de lignina residual otimizado por GA no pré-tratamento com H₂O₂.

| Fontes de Variação | Soma dos Quadrados | Graus de Liberdade | Quadrados Médios | F _{calculado} | F _{tabelado} |
|--------------------|--------------------|--------------------|------------------|------------------------|-----------------------|
| Regressão | 354,00 | 9 | 39,33 | | |
| Resíduos | 26,37 | 7 | 3,77 | 10,4 | 3,68 |
| Total | 380,37 | 16 | | | |
| | | | | R² | 93,07 |

Assim como no modelo desenvolvido por MMQ, são considerados 9 graus de liberdade para a regressão e 7 graus de liberdade para os resíduos. Dessa forma, o valor de $F_{tabelado}$ para o nível de significância de 5% é de 3,68.

Pela ANOVA, observa-se que o valor de $F_{calculado}$ também é de 10,4. Esse valor é maior que o valor de $F_{tabelado}$, o que confirma que o modelo é satisfatório e pode ser utilizado para predição do teor de lignina residual. O R² aponta que o modelo desenvolvido é capaz de explicar 93,07% da variabilidade das variáveis envolvidas no processo.

As superfícies de respostas e curvas de contorno para o modelo de predição desenvolvido a partir de GA estão apresentadas nas Figuras 5.7, 5.8 e 5.9.

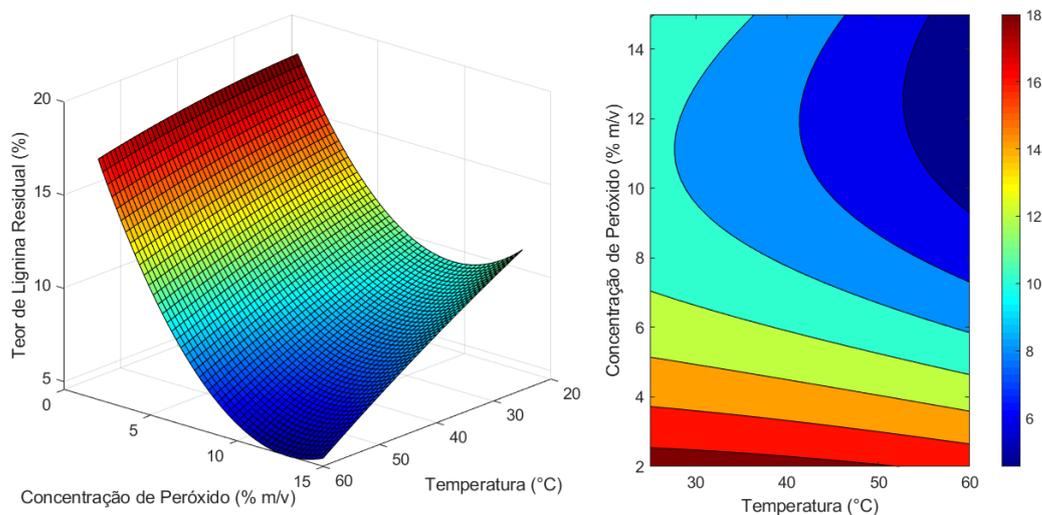


Figura 5.7: Superfície de resposta e curva de contorno da interação entre as variáveis temperatura e concentração de peróxido para o modelo de predição por GA do teor de lignina residual após pré-tratamento com H_2O_2 .

A Figura 5.7 confirma o que foi discutido na Figura 5.3 referente à superfície de resposta da interação entre temperatura e concentração de peróxido para o modelo desenvolvido a partir de MMQ. A diminuição da concentração de H_2O_2 , neste caso, também leva ao aumento do teor de lignina residual. Para temperaturas acima de $30^{\circ}C$, a utilização de 10% de H_2O_2 faz com que o teor de lignina residual comece a diminuir, o que indica que houve maior eficácia no processo de pré-tratamento empregado.

A Figura 5.8 também confirma os resultados mostrados anteriormente.

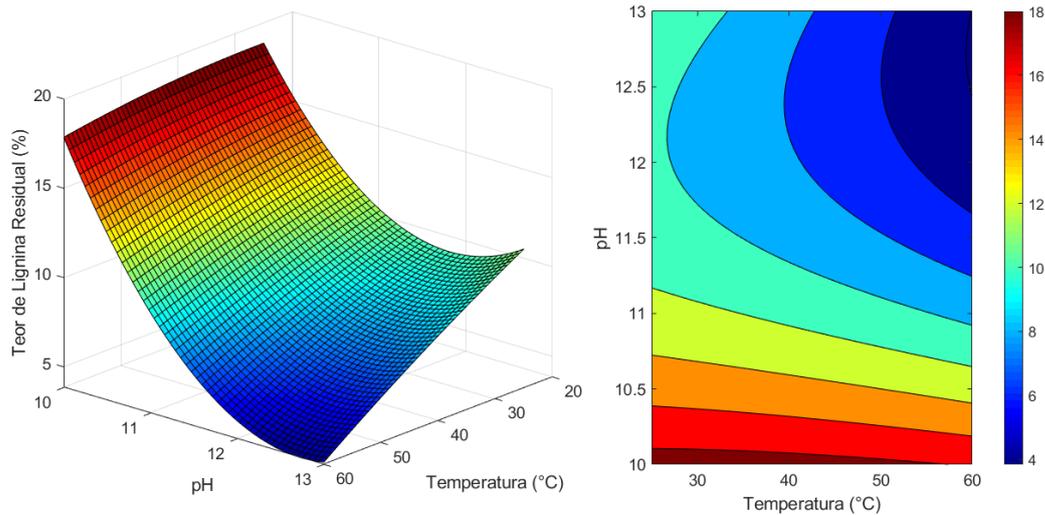


Figura 5.8: Superfície de resposta e curva de contorno da interação entre as variáveis temperatura e pH para o modelo de predição por GA do teor de lignina residual após pré-tratamento com H_2O_2 .

Para o pH de 11,5, pré-determinado na literatura como o ótimo para o processo, a utilização de 35°C leva à diminuição do teor de lignina residual nos experimentos.

A Figura 5.9 também apresenta um ponto de mínimo bem definido, onde é possível que se alcance o menor teor de lignina residual no processo de pré-tratamento. Para o pH de 11,5, acredita-se que a utilização de 8% de H_2O_2 seja suficiente para que se alcance o objetivo.

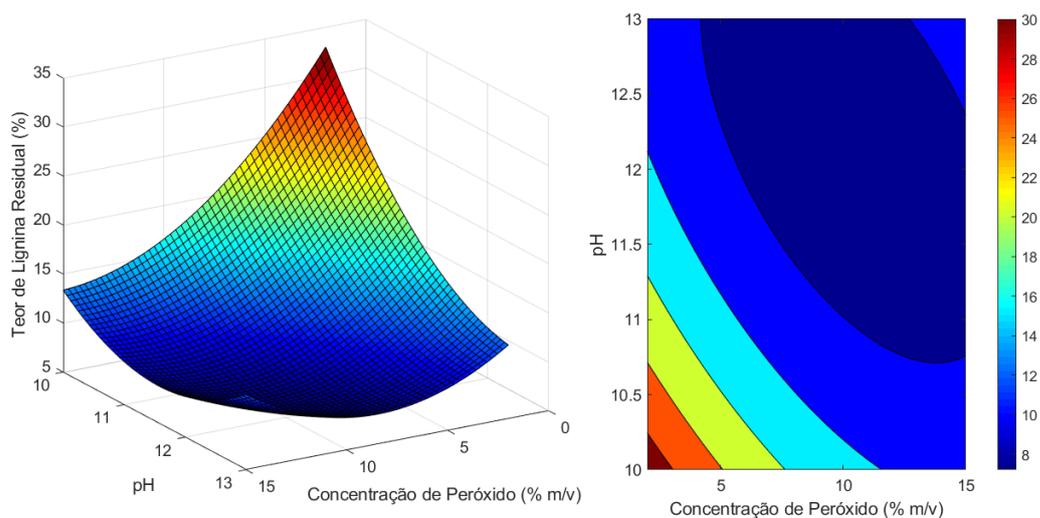


Figura 5.9: Superfície de resposta e curva de contorno da interação entre as variáveis concentração de H_2O_2 e pH para o modelo de predição por GA do teor de lignina residual após pré-tratamento com H_2O_2 .

Em [87], a modelagem com GA foi utilizada em conjunto com MMQ para estimação dos parâmetros cinéticos de dois modelos distintos de pírolise. Resíduos agrícolas foram submetidos à análises de termogravimetria com diferentes condições de aquecimento e as curvas obtidas nas análises foram utilizadas como referência para adequação dos modelos desenvolvidos. Ao contrário da proposta ao uso dos métodos apresentados até agora neste trabalho, o autor utilizou os parâmetros encontrados por GA como palpite inicial na utilização de MMQ, a fim de se obter um modelo de predição melhor ajustado. Como resultado, os parâmetros preditos pelos modelos desenvolvidos se mostraram em concordância com os valores encontrados na literatura.

Em [52], utilizou-se as técnicas de modelagem a partir de MMQ e GA na otimização dos parâmetros do processo de fermentação do melaço da cana-de-açúcar para produção de etanol. As variáveis estudadas foram temperatura, pH, concentração total de açúcares redutores e tempo de fermentação. O planejamento experimental desenvolvido resultou em uma modelagem por Mínimos Quadrados, cujos parâmetros estimados foram utilizados como palpite inicial na busca dos parâmetros do modelo otimizado por GA. A técnica de otimização previu um rendimento máximo de 59,6 g/L de etanol à condição experimental de 31°C, pH de 5,13, 216 g/L de açúcares redutores e 44h de processo. A validação experimental do resultado apresentou rendimento de 58,4 g/L de etanol na fermentação, indicando que o modelo é satisfatório para a predição das condições ótimas dos parâmetros.

Neste trabalho, a utilização de GA se mostrou equivalente à utilização de MMQ, já que os dois modelos apresentam o mesmo valor para o $F_{calculado}$ e valores muito próximos de coeficiente de correlação. Este fato indica que o modelo polinomial desenvolvido já se encontra otimizado, não sendo capaz de realizar predições mais próximas por limitação dos métodos. Ao que tudo indica, a modelagem com o polinômio quadrático não é capaz de explorar as interações mais complexas entre as variáveis de estudo.

5.5.1.3

Predição do teor de lignina residual por Redes Neurais Artificiais

Redes Neurais Artificiais também foram utilizadas como ferramenta no desenvolvimento de um modelo capaz de prever o teor de lignina residual no processo de pré-tratamento com H_2O_2 .

A base de dados utilizada para treinamento e teste é proveniente das análises por método Klason. Foram calculadas médias entre as quadruplicatas analisadas, a fim de se obter mais vetores para melhor utilização das ANNs. Dessa forma, foram utilizados 187 conjuntos de entrada, sendo 130 para

treinamento e 57 para teste, o que caracteriza uma proporção aproximada de 70% e 30%, respectivamente.

Inicialmente, um modelo neural formado por apenas 1 camada intermediária foi implementado. Os 3 neurônios presentes na camada de entrada são referentes às variáveis independentes do processo: temperatura, concentração de H_2O_2 e pH, enquanto a camada de saída é constituída de 1 neurônio, referente à variável dependente a ser predita: o teor de lignina residual.

A Tabela 5.9 apresenta algumas topologias testadas para o modelo de predição do teor de lignina residual no processo de pré-tratamento com H_2O_2 . Para cada topologia proposta, pode-se observar seus valores correspondentes de R^2 , índices de erro e número de parâmetros da rede.

Tabela 5.9: Topologias testadas para o ajuste do modelo ANN com 1 camada intermediária para predição do teor de lignina residual no processo de pré-tratamento com H_2O_2 .

| Neurônios (camada intermediária) | Função de ativação | Algoritmo de treinamento | R^2 | SSE | MSE | RMSE | Número de parâmetros |
|----------------------------------|--------------------|--------------------------|-------|-------|----------|----------|----------------------|
| 4 | <i>logsig</i> | <i>trainlm</i> | 98,76 | 0,496 | 0,003815 | 0,061769 | 21 |
| 10 | <i>logsig</i> | <i>trainlm</i> | 98,76 | 0,510 | 0,003923 | 0,062634 | 51 |
| 10 | <i>tansig</i> | <i>trainlm</i> | 98,53 | 0,365 | 0,002808 | 0,052988 | 51 |
| 4 | <i>tansig</i> | <i>trainlm</i> | 97,25 | 0,641 | 0,004931 | 0,070219 | 21 |
| 20 | <i>tansig</i> | <i>trainlm</i> | 98,65 | 0,437 | 0,003362 | 0,057979 | 101 |
| 4 | <i>tansig</i> | <i>traincgb</i> | 93,20 | 1,140 | 0,008769 | 0,093644 | 21 |
| 4 | <i>logsig</i> | <i>traincgb</i> | 92,76 | 1,340 | 0,010308 | 0,101527 | 21 |
| 10 | <i>logsig</i> | <i>traincgb</i> | 79,43 | 2,490 | 0,019154 | 0,138397 | 51 |
| 4 | <i>logsig</i> | <i>trainoss</i> | 94,91 | 0,667 | 0,005131 | 0,071629 | 21 |
| 4 | <i>tansig</i> | <i>trainoss</i> | 95,08 | 0,741 | 0,005700 | 0,075498 | 21 |
| 4 | <i>tansig</i> | <i>traincgb</i> | 95,26 | 0,646 | 0,004969 | 0,070493 | 21 |
| 4 | <i>logsig</i> | <i>traincgb</i> | 95,31 | 0,796 | 0,006123 | 0,078250 | 21 |
| 4 | <i>logsig</i> | <i>trainbr</i> | 98,78 | 0,532 | 0,004092 | 0,063971 | 21 |
| 6 | <i>logsig</i> | <i>trainbr</i> | 98,78 | 0,527 | 0,004054 | 0,063670 | 31 |
| 14 | <i>tansig</i> | <i>trainbr</i> | 98,80 | 0,530 | 0,004077 | 0,063851 | 71 |
| 4 | <i>tansig</i> | <i>trainbr</i> | 98,71 | 0,479 | 0,003685 | 0,060701 | 21 |

De acordo com as simulações apresentadas, é possível observar que aumentar o número de neurônios na camada intermediária não levou à melhora significativa em nenhum modelo. Em alguns casos, essa estratégia proporcionou uma pequena diminuição nos valores de índices de erro. No entanto, o número de parâmetros da rede aumentou de tal forma que seu uso não é justificável.

Deste modo, a topologia mais adequada apresenta 4 neurônios na camada intermediária, função de treinamento *tansig* e algoritmo de treinamento *trainbr*. O modelo neural 3-4-1 (*tansig-purelin* / *trainbr*) desenvolvido é capaz de explicar 98,71% da variabilidade das variáveis estudadas no processo, apresentando índices de erro SSE, MSE e RMSE com valores de 0,479, 0,003685

e 0,060701, respectivamente. A Tabela 5.10 apresenta os pesos e os *bias* que descrevem este modelo.

Tabela 5.10: Tabela com os pesos e os *bias* que descrevem o modelo neural 3-4-1 (*tansig-purelin / trainbr*).

| | Camada intermediária | | | | Camada de saída | |
|---------|----------------------|-----------------|-----------------|------------|-----------------|------------|
| | $w_{j1}(i = 1)$ | $w_{j2}(i = 2)$ | $w_{j3}(i = 3)$ | θ_j | $w_{j1}(k = 1)$ | θ_k |
| $j = 1$ | 0,5708 | 1,0768 | 2,6064 | 0,9555 | -1,3732 | -0,21324 |
| $j = 2$ | -1,0346 | -0,3738 | -0,7282 | -0,3030 | 0,6525 | |
| $j = 3$ | -0,2569 | 0,4227 | 0,8953 | 0,5287 | 0,4392 | |
| $j = 4$ | 1,0217 | 0,2034 | 1,4678 | 0,7994 | 1,1819 | |

A Figura 5.10 apresenta a janela de simulação do software, na qual se vê, na parte superior, a estrutura do modelo neural. Na parte inferior, está indicado o SSE, usado no cálculo dos outros índices de erro. Para este caso, onde se utilizou o algoritmo de treinamento que implementa o método *Backpropagation* com Regularização Bayesiana, é possível também observar o número de parâmetros efetivos. O uso de 4 neurônios na camada intermediária limitou a capacidade da ANN à 21 parâmetros modificáveis. No entanto, para este caso, apenas 14,4 parâmetros foram efetivamente utilizados para os cálculos realizados.

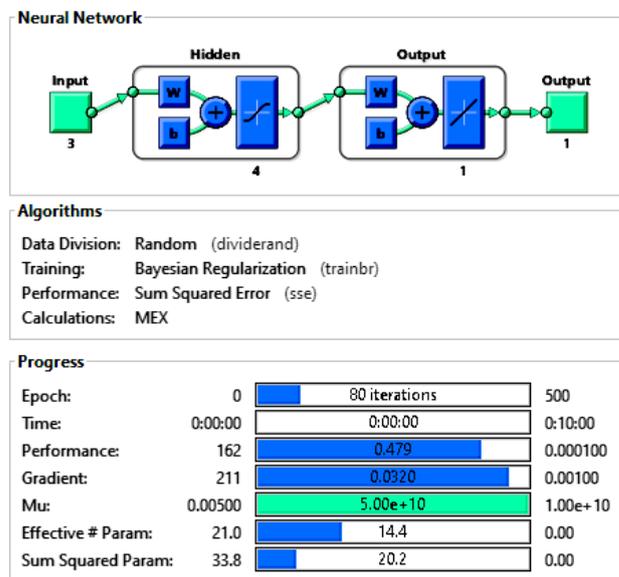


Figura 5.10: Janela do software Matlab R2018a indicando os parâmetros de simulação do modelo neural 3-4-1 (*tansig-purelin / trainbr*) para predição do teor de lignina residual após pré-tratamento com H₂O₂.

A Figura 5.11(a) mostra a correlação entre os teores de lignina residual experimentais e preditos pelo modelo neural. O valor de R² igual a 98,71%

indica que o modelo foi bem ajustado. Por sua vez, a Figura 5.11(b) mostra o comportamento das respostas experimentais e previstas do processo. Nota-se que os dados previstos pelo modelo se encontram próximos aos dados obtidos experimentalmente, o que explica os baixos valores dos índices de erro apresentados.

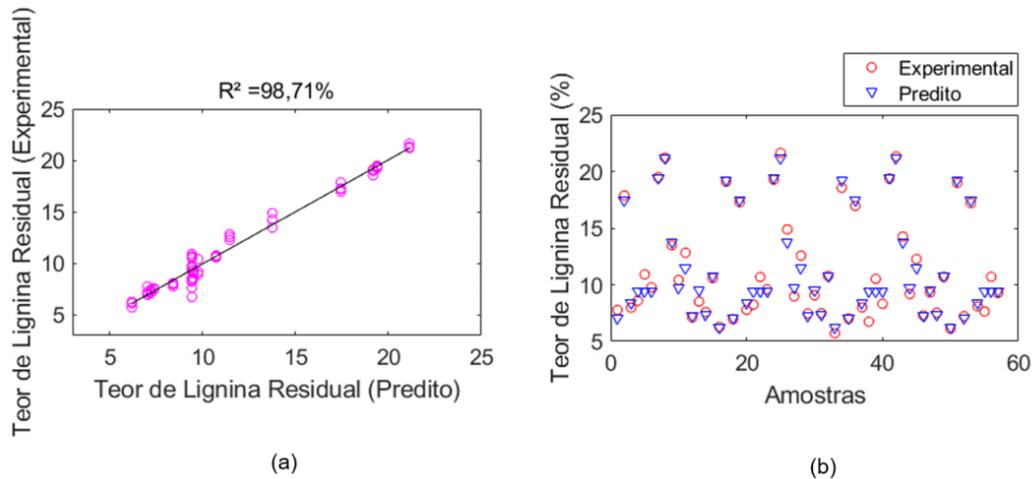


Figura 5.11: Gráficos da simulação do modelo neural $3-4-1$ (*tansig-purelin / trainbr*) para predição do teor de lignina residual após pré-tratamento com H_2O_2 .

As superfícies de respostas e curvas de contorno para o modelo neural $3-4-1$ (*tansig-purelin / trainbr*) estão apresentadas nas Figuras 5.12, 5.13 e 5.14.

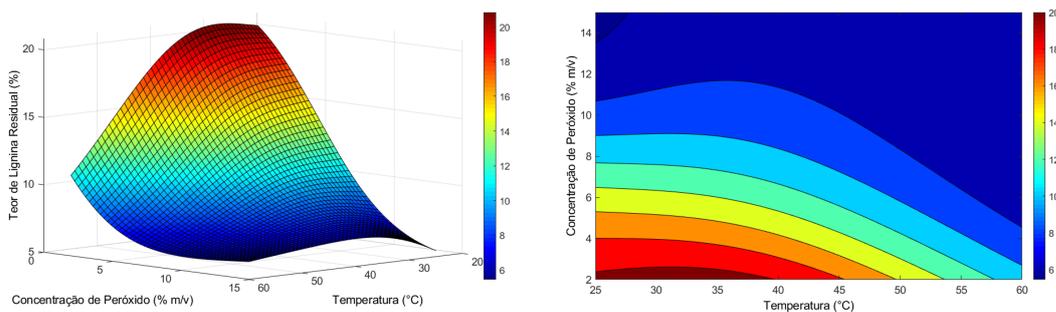


Figura 5.12: Superfície de resposta e curva de contorno da interação entre as variáveis temperatura e concentração de peróxido para o modelo neural $3-4-1$ (*tansig-purelin / trainbr*).

Da Figura 5.12, é possível observar que a diminuição do valor da concentração de H_2O_2 no experimento leva ao maior teor de lignina residual na biomassa. No entanto, para temperaturas acima de $55^\circ C$, a utilização de 4% de H_2O_2 começa a se mostrar satisfatória para diminuição do teor de lignina residual na biomassa. Para temperaturas em torno de $25^\circ C$, a utilização de 14%

de H_2O_2 também se mostra uma alternativa satisfatória para minimização do teor de lignina residual no processo. Contudo, como relatado anteriormente, a utilização de valores mais elevados para concentração de H_2O_2 pode levar à degradação dos açúcares presentes na biomassa, o que não é desejado.

A Figura 5.13, por sua vez, apresenta a interação entre as variáveis temperatura e pH.

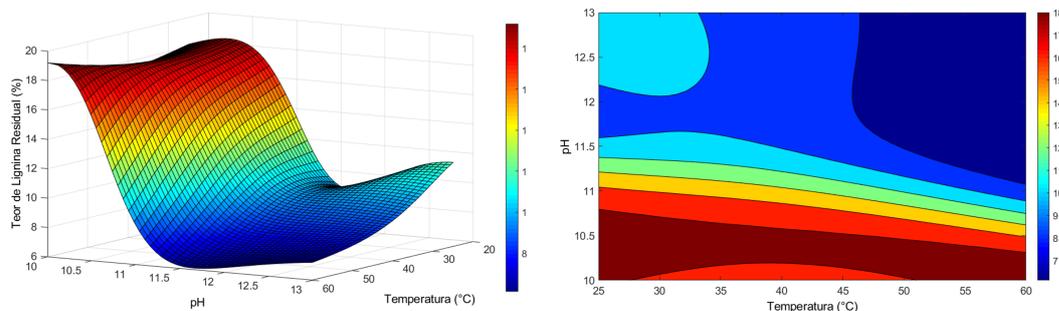


Figura 5.13: Superfície de resposta e curva de contorno da interação entre as variáveis temperatura e pH para o modelo neural 3-4-1 (*tansig-purelin / trainbr*).

De acordo com a superfície, para o valor de pH em 11,5, experimentos com valores de temperatura em aproximadamente 50°C, levam à diminuição do teor de lignina residual.

A Figura 5.14 mostra a interação entre as variáveis concentração de H_2O_2 e pH.

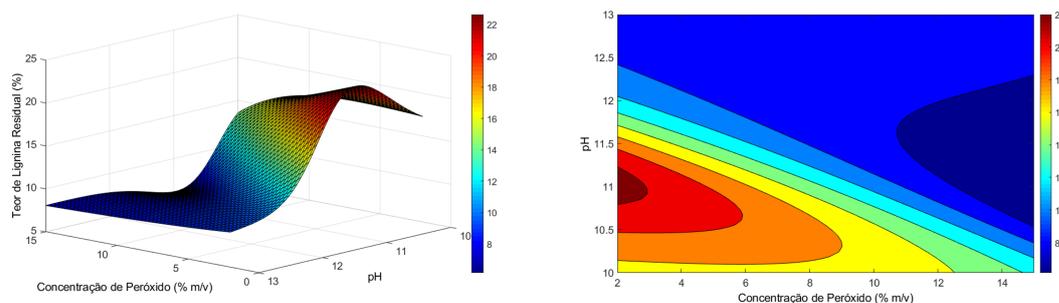


Figura 5.14: Superfície de resposta e curva de contorno da interação entre as variáveis concentração de peróxido e pH para o modelo neural 3-4-1 (*tansig-purelin / trainbr*).

Neste caso, é possível observar que a utilização dos menores valores de concentração combinados aos menores valores de pH não são recomendados para o processo. Considerando o pH de 11,5 como valor ótimo, recomenda-se o uso de aproximadamente 11% de H_2O_2 para se atingir a minimização do teor de lignina residual.

Definidos os valores ótimos de concentração e pH pelo modelo neural, a Figura 5.12 é novamente analisada, de onde se conclui que, para concentração de H_2O_2 em 11%, o teor de lignina residual no processo é minimizado por qualquer valor da faixa de temperatura investigada nesse trabalho, podendo o ótimo ser fixado em $25^\circ C$, assim como determinado em [5].

Continuando a investigação acerca do modelo neural, foi estudada a influência da inserção de uma segunda camada intermediária para predição da resposta do processo. A camada de entrada continua sendo composta pelas 3 variáveis independentes do processo e a camada de saída, pela variável dependente do processo.

A Tabela 5.11 apresenta algumas topologias testadas para o modelo neural com 2 camadas intermediárias para predição do teor de lignina residual no processo de pré-tratamento com H_2O_2 . Para cada topologia proposta, pode-se observar seus valores correspondentes de R^2 , índices de erro e número de parâmetros da rede.

Tabela 5.11: Topologias testadas para o ajuste do modelo ANN com 2 camadas intermediárias para predição do teor de lignina residual no processo de pré-tratamento com H_2O_2 .

| Neurônios (camada intermediária)(1) | Função de ativação | Neurônios (camada intermediária)(2) | Função de ativação | Algoritmo de treinamento | R^2 | SSE | MSE | RMSE | Número de parâmetros |
|-------------------------------------|--------------------|-------------------------------------|--------------------|--------------------------|-------|-------|----------|----------|----------------------|
| 8 | <i>logsig</i> | 6 | <i>tansig</i> | <i>trainbr</i> | 98,59 | 0,448 | 0,003446 | 0,058704 | 93 |
| 4 | <i>logsig</i> | 3 | <i>logsig</i> | <i>trainbr</i> | 98,86 | 0,559 | 0,004300 | 0,065574 | 35 |
| 4 | <i>tansig</i> | 3 | <i>tansig</i> | <i>trainbr</i> | 98,81 | 0,548 | 0,004215 | 0,064926 | 35 |
| 4 | <i>tansig</i> | 3 | <i>logsig</i> | <i>trainlm</i> | 98,49 | 0,348 | 0,002677 | 0,051739 | 35 |
| 4 | <i>tansig</i> | 6 | <i>logsig</i> | <i>trainlm</i> | 98,73 | 0,522 | 0,004015 | 0,063367 | 53 |
| 3 | <i>tansig</i> | 4 | <i>logsig</i> | <i>trainlm</i> | 96,76 | 0,640 | 0,004923 | 0,070165 | 33 |
| 4 | <i>tansig</i> | 3 | <i>logsig</i> | <i>trainoss</i> | 95,88 | 0,655 | 0,005038 | 0,070982 | 35 |
| 4 | <i>logsig</i> | 3 | <i>logsig</i> | <i>trainoss</i> | 95,59 | 0,612 | 0,004708 | 0,068613 | 35 |
| 4 | <i>logsig</i> | 3 | <i>tansig</i> | <i>trainoss</i> | 36,89 | 5,000 | 0,038462 | 0,196116 | 35 |
| 4 | <i>tansig</i> | 6 | <i>logsig</i> | <i>traingdx</i> | 92,39 | 0,756 | 0,005815 | 0,076259 | 53 |
| 4 | <i>tansig</i> | 3 | <i>logsig</i> | <i>traincgb</i> | 97,51 | 0,605 | 0,004654 | 0,068219 | 35 |

Da Tabela 5.11, é possível inferir que a inserção de uma segunda camada intermediária não serviu para melhorar o poder de predição do modelo neural apresentado anteriormente. Os índices de erro não diminuíram e o valor do coeficiente de correlação não aumentou satisfatoriamente, de modo que se justificasse o aumento do número de parâmetros da rede.

Segundo [88], o fato do modelo neural apresentar melhor ajuste é atribuído à capacidade de maior generalização dos dados, se comparado com o MMQ. Essa maior precisão pode estar relacionada à sua habilidade de melhor considerar as não linearidades presentes no sistema, enquanto o modelo proposto nas metodologias de MMQ e GA foi um polinômio de 2° ordem. O modelo neural 3-4-1 (*tansig-purelin / trainbr*) se mostrou superior aos modelos

polinomiais utilizados para predição do teor de lignina residual, apresentando maior coeficiente de correlação.

5.5.1.4

Predição do teor de lignina residual por Neuro-Fuzzy

Um modelo ANFIS também foi desenvolvido para predição do teor de lignina residual no processo de pré-tratamento do bagaço da cana-de-açúcar com H_2O_2 . As variáveis de entrada do sistema, assim como nos outros modelos, são temperatura, concentração de H_2O_2 e pH. Todos os dados foram normalizados entre 0 e 1. A Figura 5.15 apresenta a estrutura da topologia do modelo ANFIS desenvolvido.

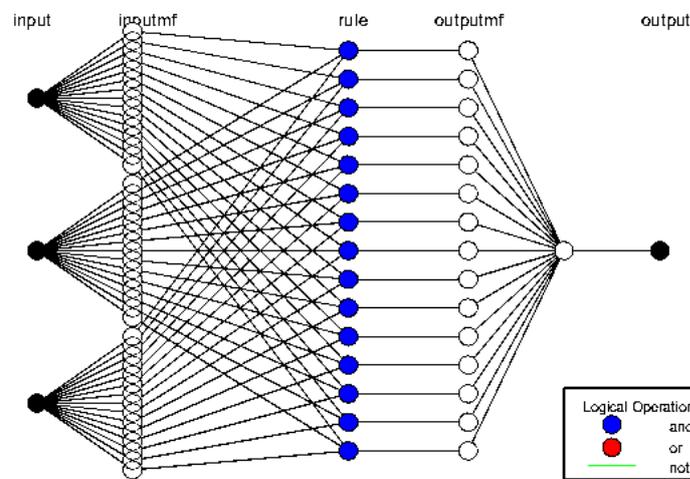


Figura 5.15: Topologia do modelo ANFIS desenvolvido para predição do teor de lignina residual no processo de pré-tratamento com H_2O_2 .

A função de pertinência obtida foi do tipo Gaussiana, gerando 15 regras. O modelo ANFIS apresentou R^2 de 98,89% e índices de erro SSE, MSE e RMSE de 0,2019, 0,001553 e 0,039416, respectivamente.

No entanto, este modelo utilizou 150 parâmetros modificáveis na realização dos cálculos, quantidade maior que o número de vetores de entrada para treinamento da rede. Tal fato caracteriza *overfitting* e, por isso, este modelo não é recomendável para predição da resposta do processo.

5.5.2

No processo de pré-tratamento com $ScCO_2$

5.5.2.1

Predição do teor de lignina residual por Redes Neurais Artificiais

Foram desenvolvidos também modelos neurais para predição do teor de lignina residual no processo de pré-tratamento com ScCO_2 . A base de dados utilizada para treinamento e teste é proveniente das análises por Método Klason das amostras desse processo. Para aumentar a quantidade de conjuntos disponíveis na base de dados, foram calculadas médias entre as duplicatas dos experimentos. Dessa forma, foram utilizados 33 vetores, sendo 22 para treinamento e 11 para teste, o que caracteriza uma proporção aproximada de 67% e 33%, respectivamente.

Inicialmente, um modelo neural formado por apenas 1 camada intermediária foi implementado. Os 3 neurônios presentes na camada de entrada são referentes às variáveis estudadas no processo: temperatura, pressão e teor de etanol na mistura do co-solvente, enquanto a camada de saída é constituída de 1 neurônio, referente à resposta a ser predita: o teor de lignina residual.

Para este caso, o número de neurônios na camada intermediária é fixado em 4. A utilização de mais neurônios faz com que o número de parâmetros da rede seja maior que o número de vetores utilizados para treinamento, ocasionando *overfitting*.

A Tabela 5.12 apresenta algumas topologias testadas para o modelo de predição do teor de lignina residual no processo de pré-tratamento com ScCO_2 com 1 camada intermediária. Para cada topologia proposta, pode-se observar seus valores correspondentes de R^2 , índices de erro e número de parâmetros da rede.

Tabela 5.12: Topologias testadas para o ajuste do modelo ANN com 1 camada intermediária para predição do teor de lignina residual no processo de pré-tratamento com ScCO_2 .

| Neurônios (camada intermediária) | Função de ativação | Algoritmo de treinamento | R^2 | SSE | MSE | RMSE | Número de parâmetros |
|----------------------------------|--------------------|--------------------------|--------|-------|----------|----------|----------------------|
| 4 | <i>tansig</i> | <i>trainbr</i> | 41,44 | 1,130 | 0,008692 | 0,093233 | 21 |
| 4 | <i>logsig</i> | <i>trainbr</i> | 41,50 | 0,907 | 0,006977 | 0,083528 | 21 |
| 4 | <i>tansig</i> | <i>trainlm</i> | 78,10 | 0,388 | 0,002985 | 0,054632 | 21 |
| 4 | <i>logsig</i> | <i>trainlm</i> | 35,10 | 0,032 | 0,000242 | 0,015566 | 21 |
| 4 | <i>tansig</i> | <i>trainoss</i> | 55,64 | 0,395 | 0,003038 | 0,055122 | 21 |
| 4 | <i>logsig</i> | <i>trainoss</i> | -43,47 | 0,690 | 0,005308 | 0,072854 | 21 |
| 4 | <i>tansig</i> | <i>traingdx</i> | 34,31 | 0,606 | 0,004662 | 0,068275 | 21 |
| 4 | <i>logsig</i> | <i>traingdx</i> | -27,03 | 0,561 | 0,004315 | 0,065692 | 21 |
| 4 | <i>tansig</i> | <i>traincgb</i> | 88,09 | 0,153 | 0,001177 | 0,034306 | 21 |
| 4 | <i>logsig</i> | <i>traincgb</i> | 76,25 | 0,311 | 0,002392 | 0,048911 | 21 |

A topologia que melhor modela o processo de pré-tratamento com

ScCO₂ apresenta função de treinamento *tansig* e algoritmo de treinamento *traincgb*. O modelo neural 3-4-1 (*tansig-purelin* / *traincgb*) desenvolvido é capaz de explicar 88,09% da variabilidade das variáveis estudadas no processo, apresentando índices de erro SSE, MSE e RMSE com valores de 0,153, 0,001177 e 0,034306, respectivamente. A Tabela 5.13 apresenta os pesos e os *bias* que descrevem este modelo.

Tabela 5.13: Tabela com os pesos e os *bias* que descrevem o modelo neural 3-4-1 (*tansig-purelin* / *traincgb*).

| | Camada intermediária | | | | Camada de saída | |
|-------|----------------------|-----------------|-----------------|------------|-----------------|------------|
| | $w_{j1}(i = 1)$ | $w_{j2}(i = 2)$ | $w_{j3}(i = 3)$ | θ_j | $w_{j1}(k = 1)$ | θ_k |
| j = 1 | 1,6453 | 1,1559 | 1,5114 | -1,4648 | -0,9098 | -0,5452 |
| j = 2 | 2,0631 | -0,9330 | -0,9022 | -0,1616 | -0,2139 | |
| j = 3 | 2,0689 | 0,4836 | 0,5696 | 0,8660 | 0,4264 | |
| j = 4 | -0,2877 | 1,2235 | 1,8956 | -2,1450 | 0,1803 | |

Apesar de apresentar baixos valores para os índices de erro, o modelo não apresenta boa capacidade de predição do teor de lignina residual. A Figura 5.16(a) mostra a correlação entre os teores de lignina residual experimentais e preditos pelo modelo neural. Por sua vez, a Figura 5.16(b) ilustra o comportamento das respostas experimentais e preditas do processo. Nota-se que alguns dados preditos pelo modelo se encontram distantes dos dados obtidos experimentalmente, o que confirma o baixo valor encontrado para o coeficiente de correlação.

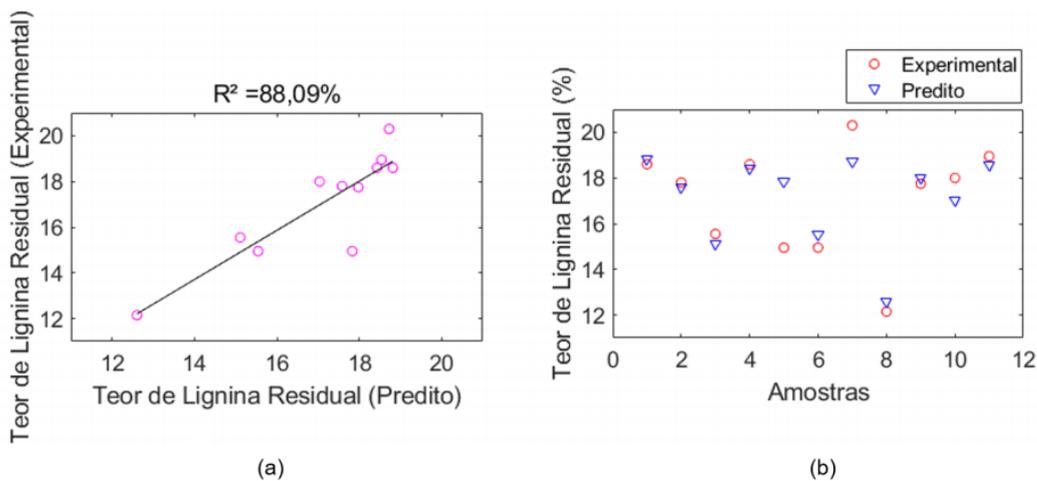


Figura 5.16: Gráficos da simulação do modelo neural com 1 camada intermediária 3-4-1 (*tansig-purelin* / *traincgb*) para predição do teor de lignina residual após pré-tratamento com ScCO₂.

Visando a melhora do modelo neural obtido, topologias com 2 camadas intermediárias também poderiam ser investigadas. No entanto, a utilização de 3 neurônios em cada camada intermediária, já implica em 28 parâmetros modificáveis na rede, maior que a quantidade de vetores de entrada disponível. Dessa forma, para este caso, não é possível desenvolver um modelo neural com 2 camadas intermediárias que descreva corretamente o processo de pré-tratamento com ScCO₂ sem que haja ocorrência de *overfitting*.

As superfícies de respostas e curvas de contorno para o modelo neural 3-4-1 (*tansig-purelin / traincgb*) com 1 camada intermediária estão apresentadas nas Figuras 5.17, 5.18 e 5.19.

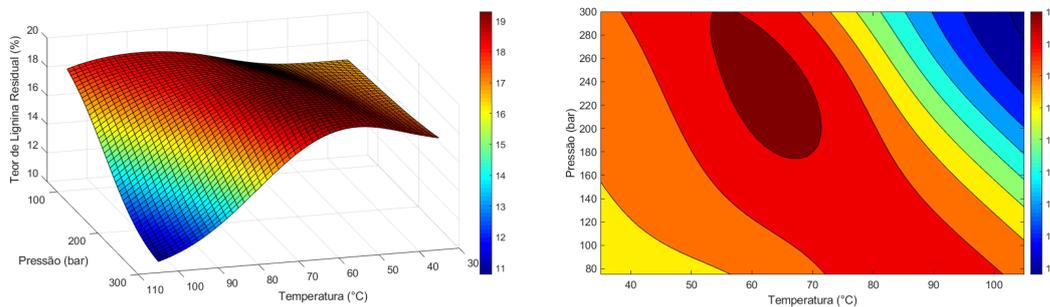


Figura 5.17: Superfície de resposta e curva de contorno da interação entre as variáveis temperatura e pressão para o modelo neural 3-4-1 (*tansig-purelin / traincgb*).

Da Figura 5.17, é possível observar a presença de um pico bem definido, onde os experimentos realizados nas faixas entre 60 e 70°C e entre 180 e 300 bar atingem o maior teor de lignina residual, o que indica a ineficiência do processo de pré-tratamento com ScCO₂. Com relação à essas variáveis, a eficiência do processo começa a ser satisfatória ao se empregar temperaturas maiores que 90°C e pressões maiores que 220 bar.

A Figura 5.18, por sua vez, apresenta a interação entre as variáveis temperatura e teor de etanol na mistura de co-solvente.

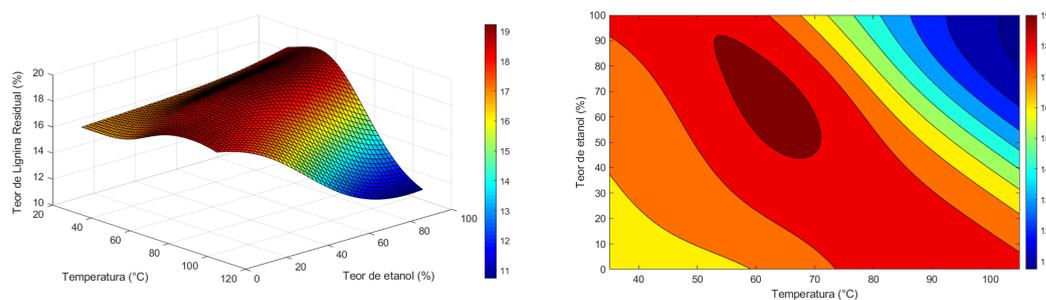


Figura 5.18: Superfície de resposta e curva de contorno da interação entre as variáveis temperatura e teor de etanol para o modelo neural 3-4-1 (*tansig-purelin / traincgb*).

Mais uma vez o ponto máximo para o teor de lignina residual é observado para valores intermediários de temperatura e valores intermediários do teor de etanol. A minimização da resposta do processo começa a ser notada ao se utilizar nos experimentos temperatura acima de 90°C e teor de etanol acima de 60%.

A Figura 5.19 apresenta a interação entre as variáveis pressão e teor de etanol na mistura de co-solvente.

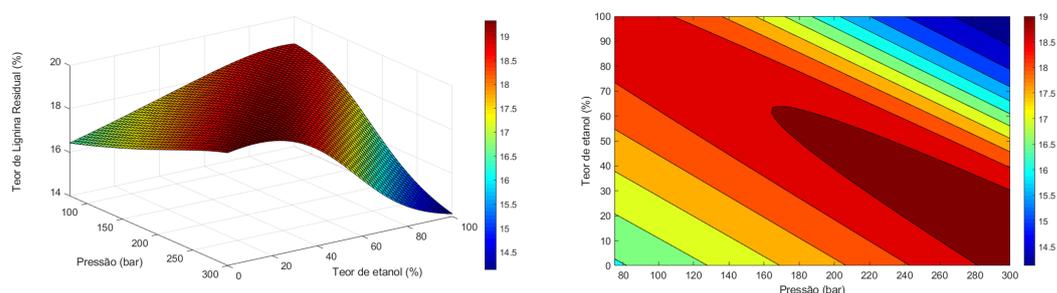


Figura 5.19: Superfície de resposta e curva de contorno da interação entre as variáveis pressão e teor de etanol para o modelo neural 3-4-1 (*tansig-purelin / traincgb*).

De acordo com o que é mostrado, a utilização de maiores valores de pressão e de teor de etanol levam à minimização do teor de lignina residual no processo de pré-tratamento com ScCO_2 .

É relevante observar que as variáveis temperatura e pressão são importantes fatores a serem considerados no processo. Porém, a escolha do co-solvente é de suma importância para que o objetivo de se atingir a maior remoção de lignina na biomassa seja alcançado. Da Figura 5.19, nota-se que a utilização de menores valores de pressão também podem levar à minimização da resposta do processo. O mesmo se observa para menores valores de temperatura na Figura 5.13.

Segundo [46], a utilização de maiores valores de pressão no processo ocasiona aumento na densidade do gás, o que eleva sua capacidade solvente. Entretanto, com a utilização do co-solvente adequado, talvez seja possível a utilização das variáveis pressão e temperatura em patamares mais amenos. Ainda segundo o autor, os valores otimizados das variáveis temperatura e pressão para o processo, considerando o teor de etanol entre 50 e 100%, são 190°C e 160 bar, respectivamente. Esse resultado é divergente com o apresentado pelo modelo neural, que aponta o surgimento do início de um ponto de máximo para o teor de lignina residual, se considerada pressão de 160 bar e, aproximadamente, 60% de etanol na mistura do co-solvente.

O modelo neural desenvolvido para predição do teor de lignina residual no processo de pré-tratamento com ScCO₂ não apresenta um mínimo global bem definido. Dessa forma, é recomendável a realização de mais experimentos com ampliação das faixas de estudo das variáveis temperatura e pressão.

5.5.2.2

Predição do teor de lignina residual por Neuro-Fuzzy

Um modelo ANFIS também foi desenvolvido para predição do teor de lignina residual no processo de pré-tratamento do bagaço da cana-de-açúcar com ScCO₂. As variáveis de entrada do sistema, assim como no modelo neural, são temperatura, pressão e teor de etanol na mistura de co-solvente. Todos os dados foram normalizados entre 0 e 1. A Figura 5.20 apresenta a estrutura da topologia do modelo ANFIS desenvolvido.

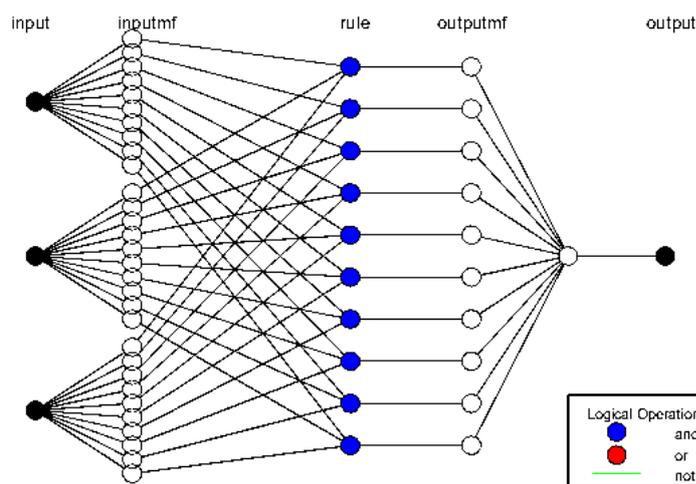


Figura 5.20: Topologia do modelo ANFIS desenvolvido para predição do teor de lignina residual no processo de pré-tratamento com ScCO₂.

A função de pertinência obtida foi do tipo Gaussiana, gerando 10 regras. O modelo ANFIS apresentou R² de 100% e índices de erro SSE, MSE e RMSE

de $8,20 \times 10^{-11}$, $3,72 \times 10^{-12}$ e $1,93 \times 10^{-6}$, respectivamente.

No entanto, assim como no modelo ANFIS discutido anteriormente, este modelo utilizou 100 parâmetros modificáveis na realização dos cálculos, quantidade muito maior que o número de vetores de entrada para treinamento da rede. Tal fato caracteriza *overfitting* e justifica a ótima predição e os baixos índices de erro encontrados. Este modelo ANFIS também não é recomendável para predição da resposta do processo.

6

Conclusão

Neste trabalho, foram avaliadas estratégias de modelagem e otimização de dois processos de pré-tratamento do bagaço da cana-de-açúcar: o primeiro utilizando H_2O_2 e o segundo, $ScCO_2$.

Os experimentos para o processo de pré-tratamento com H_2O_2 foram realizados a partir de um planejamento experimental desenvolvido, onde foram investigadas as variáveis temperatura ($^{\circ}C$), concentração de H_2O_2 (% m/v) e pH. Para o processo de pré-tratamento com $ScCO_2$, por sua vez, não foi possível a execução dos experimentos a partir de planejamento experimental, devido à dificuldades operacionais no equipamento. Neste caso, as variáveis estudadas foram temperatura ($^{\circ}C$), pressão (bar) e teor de etanol na solução aquosa de co-solvente (%). Nos dois processos, as interações entre as variáveis foram avaliadas após análises por método Klason para quantificação de lignina residual e FT-IR para estimação do teor de lignina oxidada.

Para o processo de pré-tratamento com H_2O_2 , observou-se que para uma mesma temperatura, o teor de lignina residual na biomassa diminui se o experimento for executado utilizando-se maiores valores de concentração de H_2O_2 ou de pH. O menor valor experimental para o teor de lignina residual obtido foi de 6,13%, proveniente do ensaio realizado à $60^{\circ}C$, 8,5% de H_2O_2 e 11,5 de pH.

O processo de pré-tratamento com $ScCO_2$, nas condições estudadas, não se mostrou eficiente para remoção da lignina na biomassa. O menor teor de lignina residual observado foi de 12,17%, resposta do ensaio realizado à $100^{\circ}C$, 300 bar e 100% de etanol na solução de co-solvente.

As análises para estimativa do teor de lignina oxidada nos dois processos de pré-tratamento não apresentaram sentido físico e, portanto, não foram utilizadas nas modelagens.

Os modelos desenvolvidos para predição do teor de lignina residual no processo de pré-tratamento com H_2O_2 foram os modelos polinomiais, a partir de MMQ e GA e os modelos neurais, a partir de ANN e ANFIS. Os modelos polinomiais se mostraram bem ajustados, com R^2 de aproximadamente 93%. A partir das superfícies de respostas construídas, os valores apontados como ótimos das variáveis investigadas para minimização do teor de lignina residual

foram 60°C, 8% de H₂O₂ e 11,5 de pH. O modelo ANFIS obtido não foi recomendado para predição do teor de lignina residual no processo devido à ocorrência de *overfitting*. O modelo neural 3-4-1 (*tansig-purelin / trainbr*) apresentou coeficiente de correlação de 98,71% e índices de erro SSE, MSE e RMSE de 0,479, 0,003685 e 0,060701, respectivamente. Esses resultados indicam que o modelo neural foi capaz de modelar as não linearidades do sistema mais satisfatoriamente do que os modelos polinomiais propostos. De acordo com as superfícies de respostas e curvas de contorno para este modelo, a minimização do teor de lignina residual começa a ocorrer à 50°C, 10% de H₂O₂ e pH 11,5.

Para predição do teor de lignina residual no processo de pré-tratamento com ScCO₂, foram desenvolvidos modelos neurais a partir de ANN e ANFIS. O modelo ANFIS, assim como descrito para o processo anterior, não teve sua utilização recomendada devido ao *overfitting* observado. O modelo neural 3-4-1 (*tansig-purelin / traincgb*), por sua vez, apresentou R² de aproximadamente 88%, não se mostrando satisfatório para predição da variável dependente do processo. No entanto, sua utilização é capaz de promover uma estimativa quanto à resposta do processo, indicando as faixas a serem estudadas para as variáveis envolvidas. Os índices de erro SSE, MSE e RMSE para este modelo foram 0,153, 0,001177 e 0,034306, respectivamente. A partir das superfícies de respostas e curvas de contorno construídas, foi possível estimar que a minimização do teor de lignina residual se dá com a utilização de temperatura maior que 100°C, pressão em torno de 300 bar e mais de 50% de etanol na solução co-solvente.

Para os dois processos de pré-tratamento estudados, foi indicada a necessidade da realização de uma nova investigação com valores mais altos de temperatura para melhor observação do ponto de mínimo da resposta dos modelos.

Por fim, os dois processos de pré-tratamento se mostraram promissores como alternativas sustentáveis para retirada de lignina do bagaço da cana-de-açúcar. Os modelos desenvolvidos, com destaque para os modelos neurais, foram satisfatórios para o direcionamento das variáveis investigadas em cada caso para o ótimo dos processos.

7

Sugestão para Trabalhos Futuros

Para trabalhos futuros, sugere-se o desenvolvimento e aprofundamento do aprendizado desenvolvido nessa Dissertação de Mestrado, como explicitado a seguir:

1. Fazer as análises de FT-IR para as amostras de biomassa após o pré-tratamento pelo método da leitura de pastilhas com KBr.
2. Desenvolver os modelos para predição do teor de lignina oxidada nos processos.
3. Realizar análises de HPLC para determinação dos teores de açúcares disponíveis para posterior hidrólise e fermentação da biomassa.
4. Para o processo de pré-tratamento com ScCO_2 , estudar a influência de diversos co-solventes diferentes.
5. Realizar estudos com diferentes tamanhos de partículas de bagaço da cana-de-açúcar nos processos de pré-tratamento.
6. Desenvolver novos planejamentos experimentais para os processos de pré-tratamento, ampliando as faixas de busca para o mínimo global das respostas do processo.
7. Desenvolver um sistema de aquisição de dados durante a realização dos experimentos, visando aumentar a quantidade de dados disponíveis para treinamento e teste dos modelos neurais.

Referências bibliográficas

- [1] GROSSI, C. D.. Modelagem com redes neurais para predição do crescimento microbiano em reator batelada. Master's thesis, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, 2017.
- [2] DA SILVA, V. F. N.. Estudos de pré-tratamento e sacarificação enzimática de resíduos agroindustriais como etapas no processo de obtenção de etanol celulósico Estudos de pré-tratamento e sacarificação enzimática de resíduos agroindustriais como etapas no processo de obtenção. PhD thesis, Universidade de São Paulo, 2009.
- [3] CONAB. Acompanhamento da safra brasileira: cana-de-açúcar. Technical Report 61, 2018.
- [4] APARECIDO LOPES SILVA, D.; DELAI, I.; LAURA DELGADO MONTES, M. ; OMETTO ROBERTO, A.. Life cycle assessment of the sugarcane bagasse electricity generation in Brazil. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 32:532–547, 2014.
- [5] RABELO, S. C.. Avaliação de Desempenho de Pré-Tratamento com Peróxido de Hidrogênio Alcalino para a Hidrólise Enzimática de Bagaço de Cana-de-Açúcar. Master's thesis, 2007.
- [6] RABELO, S. C.. Avaliação E Otimização De Pré-Tratamentos E Hidrólise Enzimática Do Bagaço De Cana-De-Açúcar Para a Produção De Etanol De Segunda Geração. PhD thesis, 2010.
- [7] M RUBIN, E.. Rubin em. genomics of cellulosic biofuels. nature 454(7206). Nature, 454:841–5, 09 2008.
- [8] ZHU, W.. Equilibrium of Lignin Precipitation. PhD thesis, Chalmers University of Technology, 2013.
- [9] FERREIRA, V.F; ROCHA, D.. Potencialidades e oportunidades na química da sacarose e outros açúcares. Química Nova, 32(3):623–638, 2009.

- [10] MILÉO, P. C.. Aplicações da celulose de palha de cana-de-açúcar: obtenção de derivados partindo de celulose branqueada e de biocompósitos com poliuretana obtida a partir de óleo de mamona (*Ricinus communis* L.). Master's thesis, 2011.
- [11] SANTOS, F. A.; QUEIROZ, J. H. D.; COLODETTE, J. L.; MANFREDI, M.; QUEIROZ, M. E. L. R.; CELSO, S. ; SOARES, F. E. F.. Otimização do pré-tratamento hidrotérmico da palha de cana-de-açúcar visando à produção de etanol celulósico. *Química Nova*, 37(1):56–62, 2014.
- [12] REGO, A. S. D. C.. Otimização dos parâmetros da deslignização do bagaço de cana-de-açúcar com peróxido de hidrogênio alcalino através de modelo neural. Master's thesis, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, 2017.
- [13] SILVA, O. G.. Produção De Etanol Com a Utilização Do Bagaço De Cana-De-Açúcar. Master's thesis, 2010.
- [14] FENGEL, D.; WEGENER, G.. *Wood: Chemistry, Ultrastructure, Reactions*. Kessel, Norbert, Dr., 2003.
- [15] BRIENZO, M.. Extração da hemicelulose do bagaço de cana-de-açúcar para produção de. PhD thesis, Universidade de São Paulo, 2010.
- [16] LABAT, G.A.A; GONÇALVES, A.. Oxidation in Acidic Medium of Lignins from Agricultural Residues Oxidation in Acidic Medium of Lignins from Agricultural Residues. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 148:151–161, 2008.
- [17] HU, T. Q.. *Chemical Modification, Properties and Usage of Lignin*. Springer Science, 2002.
- [18] HAMELINCK, C. N.; VAN HOOIJDONK, G. ; FAAIJ, A. P.. Ethanol from lignocellulosic biomass: techno-economic performance in short-, middle- and long-term. *Biomass and Bioenergy*, 28(4):384 – 410, 2005.
- [19] WYMAN, C.. *Handbook on Bioethanol: Production and Utilization*. CRC Press, 2018.
- [20] DE OLIVEIRA, C. C. D. S.. Otimização do pré-tratamento com peróxido de hidrogênio alcalino a alta concentração de sólidos para a hidrólise enzimática de bagaço de cana-de-açúcar. Master's thesis, Universidade Estadual de Campinas, 2012.

- [21] SARI, F.; BUDIYONO, B.. **Enhanced biogas production from rice straw with various pretreatment : a review.** *Waste Technology*, 2, 03 2014.
- [22] MOSIER, N.; WYMAN, C.; DALE, B.; ELANDER, R.; LEE, Y.; HOLT-ZAPPLE, M. ; LADISCH, M.. **Features of promising technologies for pretreatment of lignocellulosic biomass.** *Bioresource Technology*, 96(6):673 – 686, 2005.
- [23] SUN, Y.; CHENG, J.. **Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production: a review.** *Bioresource Technology*, 83(1):1 – 11, 2002. Reviews Issue.
- [24] KOULLAS, D. P.; CHRISTAKOPOULOS, P.; KEKOS, D.; MACRIS, B. J. ; KOUKIOS, E. G.. **Correlating the Effect of Pretreatment.** *Biotechnology and Bioengineering*, 39:113–116, 1992.
- [25] AZUMA, J.-I.; HIGASHINO, J.; ISAKA, M. ; KOSHIJIMA, T.. **Microwave irradiation of lignocellulosic materials : Iv. enhancement of enzymatic susceptibility of microwave-irradiated softwoods.** *Wood Research*, 71, 01 1985.
- [26] 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.
- [27] FARID, M. A.; SHAKER, H. M. ; EI-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*, 5:421–424, 1983.
- [28] BES, R.; GAS, G.; MOLINIER, J.; VIDAL, P.; MATHIEU, J. ; MORA, J.. **Enhancement of poplar cellulose susceptibility to cellulase enzyme hydrolysis by ozonation.** *Ozone: Science & Engineering*, 11(2):217–226, 1989.
- [29] SZCZODRAK, J.; LLCZUK, Z.; ROGALSKI, J. ; LEONOWICZ, A.. **Intensification of oak sawdust enzymatic hydrolysis by chemical or hydrothermal pretreatment.** *Biotechnology and bioengineering*, 28:504–10, 04 1986.
- [30] ROLZ, C.; DE LEON, R.; ARRIOLA, M. ; DE CABRERA, S.. **Biodelignification of lemon grass and citronella bagasse by white-rot fungi.** *Applied and environmental microbiology*, 52:607–11, 11 1986.

- [31] MES-HARTREE, M.; YU, E. K. C.; REID, I. D. ; SADDLER, J. N.. **Suitability of aspenwood biologically delignified with *phlebia tremellosus* for fermentation to ethanol or butanediol.** Applied Microbiology and Biotechnology, 26(2):120–125, May 1987.
- [32] PURI, V.; R PEARCE, G.. **Alkali-explosion pretreatment of straw and bagasse for enzymic hydrolysis.** Biotechnology and bioengineering, 28:480–5, 04 1986.
- [33] ALVIRA, P.; TOMÁS-PEJÓ, E.; BALLESTEROS, M. ; NEGRO, M. J.. **Pretreatment technologies for an efficient bioethanol production process based on enzymatic hydrolysis: A review.** Bioresource technology, 101 13:4851–61, 2010.
- [34] MICHAEL GOULD, J.. **Studies on the mechanism of alkaline peroxide delignification of agriculture residues.** Biotechnology and bioengineering, 27:225–31, 03 1985.
- [35] MICHAEL GOULD, J.. **Alkaline peroxide delignification of agricultural residues to enhance enzymatic saccharification. [*trichoderma reesei*].** Biotechnology and bioengineering, 26:46–52, 01 1984.
- [36] SUN, R. C.; FANG, J. ; TOMKINSON, J.. **Delignification of rye straw using hydrogen peroxide.** Industrial Crops and Products, 12(2):71 – 83, 2000.
- [37] CHANDRA, R.; BURA, R.; MABEE, W.; BERLIN, A.; PAN, X. ; SADDLER, J.. **Substrate pretreatment: the key to effective enzyme hydrolysis of lignocellulosics?** Adv. Biochem. Eng. Biotechnol., 108:69–93, 01 2007.
- [38] NGUYEN, Q.; DICKOW, J.; DUFF, B.; FARMER, J.; GLASSNER, D.; IBSEN, K.; RUTH, M.; SCHELL, D.; THOMPSON, I. ; TUCKER, M.. **Nrel/doe ethanol pilot-plant: Current status and capabilities.** Bioresource Technology, 58(2):189 – 196, 1996. IEA Network-Biotechnology for the Conversion of Lignocellulosics.
- [39] KUMAR, P.; BARRETT, D. M.; DELWICHE, M. J. ; STROEVE, P.. **Methods for pretreatment of lignocellulosic biomass for efficient hydrolysis and biofuel production.** Industrial & Engineering Chemistry Research, 48(8):3713–3729, 2009.

- [40] SUN, Y.. **Supercritical Fluid Technology in Materials Science and Engineering: Syntheses: Properties, and Applications**. Taylor & Francis, 2002.
- [41] SIHVONEN, M.; JÄRVENPÄÄ, E.; HIETANIEMI, V. ; HUOPALAHTI, R.. **Advances in supercritical carbon dioxide technologies**. Trends in Food Science Technology, 10(6):217 – 222, 1999.
- [42] PIMENTA, M. T. B.. **Utilização de fluídos no estado sub/supercrítico na polpação de Eucalyptus E Pinus taeda**. PhD thesis, 2005.
- [43] DALMOLIN, I.; MAZUTTI, M. A.; BATISTA, E. A.; MEIRELES, M. A. A. ; OLIVEIRA, J. V.. **Chemical characterization and phase behaviour of grape seed oil in compressed carbon dioxide and ethanol as co-solvent**. The Journal of Chemical Thermodynamics, 42(6):797 – 801, 2010.
- [44] PASQUINI, D.; PIMENTA, M. T.; FERREIRA, L. H. ; CURVELO, A. A.. **Sugar cane bagasse pulping using supercritical CO₂ associated with co-solvent 1-butanol/water**. Journal of Supercritical Fluids, 34(2 SPEC. ISS.):125–131, 2005.
- [45] MEIRELES, M. A.. **Extracting Bioactive Compounds for Food Products: Theory and Applications**. CRC Press, 2008.
- [46] PASQUINI, D.; PIMENTA, M. T. B.; FERREIRA, L. H. ; CURVELO, A. A. D. S.. **Extraction of lignin from sugar cane bagasse and Pinus taeda wood chips using ethanol-water mixtures and carbon dioxide at high pressures**. Journal of Supercritical Fluids, 36(1):31–39, 2005.
- [47] RODRIGUES, M. I.; IEMMA, A. F.. **Planejamento de Experimentos e Otimização de Processos**. CRC Press, 2005.
- [48] RABELO, S. C.; ANDRADE, R. R.; MACIEL FILHO, R. ; COSTA, A. C.. **Alkaline hydrogen peroxide pretreatment, enzymatic hydrolysis and fermentation of sugarcane bagasse to ethanol**. Fuel, 136:349–357, 2014.
- [49] LINDEN, R.. **Algoritmos genéticos: uma importante ferramenta da inteligência computacional**. Brasport, 2006.

- [50] PAPPU, S. M. J.; GUMMADI, S. N.. **Artificial neural network and regression coupled genetic algorithm to optimize parameters for enhanced xylitol production by *Debaryomyces nepalensis* in bioreactor.** *Biochemical Engineering Journal*, 120:136–145, 2017.
- [51] RIVERA, E. C.; COSTA, A. C.; ATALA, D. I. P.; MAUGERI, F.; MACIEL, M. R. W. ; FILHO, R. M.. **Evaluation of optimization techniques for parameter estimation: Application to ethanol fermentation considering the effect of temperature.** *Process Biochemistry*, 41(7):1682–1687, 2006.
- [52] MAITI, B.; RATHORE, A.; SRIVASTAVA, S.; SHEKHAWAT, M. ; SRIVASTAVA, P.. **Optimization of process parameters for ethanol production from sugar cane molasses by *Zymomonas mobilis* using response surface methodology and genetic algorithm.** *Applied Microbiology and Biotechnology*, 90(1):385–395, 2011.
- [53] **How the genetic algorithm works.** <https://www.mathworks.com/help/gads/how-the-genetic-algorithm-works.html>. Acessado em: 10-07-2018.
- [54] EIBEN, A.; SMITH, J.. **Introduction to Evolutionary Computing.** Natural Computing Series. Springer Berlin Heidelberg, 2007.
- [55] LOWEN, R.; VERSCHOREN, A.. **Foundations of Generic Optimization: Volume 2: Applications of Fuzzy Control, Genetic Algorithms and Neural Networks.** Mathematical Modelling: Theory and Applications. Springer Netherlands, 2007.
- [56] KAYRI, M.. **Predictive Abilities of Bayesian Regularization and Levenberg–Marquardt Algorithms in Artificial Neural Networks: A Comparative Empirical Study on Social Data.** *Mathematical and Computational Applications*, 21(2):20, 2016.
- [57] DE PÁDUA BRAGA, A.. **Redes neurais artificiais: teoria e aplicações.** LTC Editora, 2007.
- [58] 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.** PhD thesis, Universidade Estadual de Campinas, 2006.
- [59] VATS, S.; NEGI, S.. **Use of artificial neural network (ANN) for the development of bioprocess using *Pinus roxburghii* fallen foliages**

- for the release of polyphenols and reducing sugars. *Bioresource Technology*, 140:392–398, 2013.
- [60] NAIR, V. V.; DHAR, H.; KUMAR, S.; THALLA, A. K.; MUKHERJEE, S. ; WONG, J. W.. **Artificial neural network based modeling to evaluate methane yield from biogas in a laboratory-scale anaerobic bioreactor**. *Bioresource Technology*, 217:90–99, 2016.
- [61] 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.
- [62] SANCHEZ, E. C. M.. **Controle por Aprendizado Acelerado e Neuro-Fuzzy de Sistemas Servo - Hidráulicos de Alta Frequência** **Controle por Aprendizado Acelerado e Neuro-Fuzzy de Sistemas Servo - Hidráulicos de Alta Frequência**. Master's thesis, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, 2009.
- [63] *traingdx*. <https://www.mathworks.com/help/nnet/ref/traingdx.html>. Acessado em: 15-08-2018.
- [64] **Neural Networks and Fuzzy Systems: A Dynamical Systems Approach to Machine Intelligence/Book and Disk**. *Neural Networks and Fuzzy Systems: A Dynamical Systems Approach to Machine Intelligence*. Prentice-Hall International, 1992.
- [65] **Neural network architectures**. <https://www.mathworks.com/help/nnet/ug/neural-network-architectures.html>. Acessado em: 12-07-2018.
- [66] QUINTERO, E. C. Z. G. J. D. V. H. R. A. S.. **Sistemas adaptativos de inferencia neurodifusa con errores heterocedásticos para el modelado de series financieras**. *Cuadernos De Administración*, (37):311–334.
- [67] LUCCHESI, S.; ROVEDA, S. R. M. M.. **SISTEMAS NEURO-FUZZY**. (1):1–5, 2004.
- [68] AKKAYA, E.. **ANFIS based prediction model for biomass heating value using proximate analysis components**. *Fuel*, 180:687–693, 2016.

- [69] LERKKASEMSAN, N.. **Fuzzy logic-based predictive model for biomass pyrolysis.** *Applied Energy*, 2016.
- [70] ERDIRENCELEBI, D.; YALPIR, S.. **Adaptive network fuzzy inference system modeling for the input selection and prediction of anaerobic digestion effluent quality.** *Applied Mathematical Modelling*, 35(8):3821–3832, 2011.
- [71] TAKAGI, T.; SUGENO, M.. **Fuzzy Identification of Systems and Its Applications to Modeling and Control.** *IEEE*, (1):116–132, 1985.
- [72] ABDULSHAHED, A. M.; LONGSTAFF, A. P.; FLETCHER, S. ; MYERS, A.. **Thermal error modelling of machine tools based on ANFIS with fuzzy c-means clustering using a thermal imaging camera.** *Applied Mathematical Modelling*, 39(7):1837–1852, 2014.
- [73] SILARBI, S.; ABDERRAHMANE, B. ; BENYETTOU, A.. **Adaptive Network Based Fuzzy Inference System for Speech Recognition Through Subtractive.** *International Journal of Artificial Intelligence Applications*, 5(6):43–52, 2014.
- [74] **Membership function gallery.** <https://www.mathworks.com/help/fuzzy/examples/membership-function-gallery.html>. Acessado em: 15-07-2018.
- [75] **Genfis.** <https://www.mathworks.com/help/fuzzy/genfis.html>. Acessado em: 15-07-2018.
- [76] SLUITER, A.; HAMES, B.; RUIZ, R.; SCARLATA, C.; SLUITER, J.; TEMPLETON, D. ; CROCKER, D.. **NREL/TP-510-42618 analytical procedure - Determination of structural carbohydrates and lignin in Biomass.** *Laboratory Analytical Procedure (LAP)*, (April 2008):17, 2012.
- [77] SRINIVAS, K.; DE CARVALHO OLIVEIRA, F.; TELLER, P. J.; GONALVES, 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.
- [78] DE FRANÇA, J.; FRANÇA, M.; HITOMI KOYAMA, M. ; SILVA, T.. **Uma implementação do algoritmo levenberg-marquardt dividido para aplicações em visão computacional.** In: SEMINA: CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLÓGICAS, volumen 30, 03 2009.

- [79] *trainlm*. <https://www.mathworks.com/help/nnet/ref/trainlm.html>. Acessado em: 15-08-2018.
- [80] *trainbr*. <https://www.mathworks.com/help/nnet/ref/trainbr.html>. Acessado em: 15-08-2018.
- [81] *traincgb*. <https://www.mathworks.com/help/nnet/ref/traincgb.html>. Acessado em: 15-08-2018.
- [82] *trainoss*. <https://www.mathworks.com/help/nnet/ref/trainoss.html>. Acessado em: 15-08-2018.
- [83] GREEN, D.W; PERRY, R.H. **Perry's Chemical Engineers' Handbook**. 8th edition, 2008.
- [84] AZZAM, A.. **Pretreatment of cane bagasse with alkaline hydrogen peroxide for enzymatic hydrolysis of cellulose and ethanol fermentation**. *Journal of Environmental Science and Health, Part B*, 24(4):421–433, 1989.
- [85] GARCIA, D. D. R.. **Determinação de Dados Cinéticos do Pré-Tratamento de Bagaço de Cana-de-Açúcar com Peróxido de Hidrogênio Alcalino e da Hidrólise Enzimática Posterior**. Master's thesis, 2009.
- [86] FAN, L. T.; LEE, Y.-H. ; GHARPURAY, M. M.. **The nature of lignocellulosics and their pretreatments for enzymatic hydrolysis**. In: *MICROBIAL REACTIONS*, p. 157–187, Berlin, Heidelberg, 1982. Springer Berlin Heidelberg.
- [87] FERREIRO, A. I.; RABAÇAL, M. ; COSTA, M.. **A combined genetic algorithm and least squares fitting procedure for the estimation of the kinetic parameters of the pyrolysis of agricultural residues**. *Energy Conversion and Management*, 125:290–300, 2016.
- [88] NAZERIAN, M.; KAMYABB, M.; SHAMSIANB, M.; DAHMARDEHB, M. ; KOOSHAA, M.. **Comparison of response surface methodology (RSM) and artificial neural networks (ANN) towards efficient optimization of flexural properties of gypsum-bonded fiberboards**. *CERNE*, 24:35 – 47, 03 2018.

9

Anexos

9.1

Código para desenvolvimento dos modelos ANN

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

%Carregamento e Normalização da Planilha de dados
dat = load('dados.dat'); %carrega a planilha com todos os dados
dat_t = dat'; %calcula a matriz transposta da matriz de dados
in_tr = dat_t(1:3,1:130); %define os dados de entrada do treinamento
out_tr = dat_t(4,1:130); %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
in_teste = dat_t(1:3,131:187); %define os dados de entrada do teste
out_teste = dat_t(4,131:187); %define os dados de saída do teste

[in_teste_norm] = mapminmax('apply', in_teste, ft_in_tr_norm); %normalização dos dados de entrada do teste usando os mesmos parâmetros 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(4); %rede feedforward com 1 camadas intermediárias e 10 neurônios em cada camada intermediária

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

%Parâmetros do treinamento
rede.trainParam.epochs = 500; %numero 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-3; %gradiente mínimo da rede

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

%Treinamento da rede
[rede,tr,y,e] = 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
%-----

%Gráficos do Treinamento -----

%Criação da reta de ajuste linear para o treinamento
[coef_curve1, error1] = polyfit(out_calc_tr_desnorm,out_tr,1); %define os coeficientes da reta de
ajuste 1
Y_curve1 = polyval(coef_curve1, out_calc_tr_desnorm, error1); %define a variável y da reta de ajuste
X_curve1 = out_calc_tr_desnorm; %define a variável x da reta de ajuste

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

%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 variável 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(1,2,1); %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 gr?fico
plot(X_curve2,Y_curve2,'-k'); %plota a reta de melhor ajuste dos pontos
plot(x,y,'--b')
title2 = strcat('R² =', num2str(r2_curve2)); %artifício para plotar texto e valores no t?tulo
title(title2,'FontSize',11);
xlabel('Teor de Lignina Residual (Predito)','FontSize',9); %legenda do eixo x
ylabel('Teor de Lignina Residual (Experimental)','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
xlabel('Amostras','FontSize',9);
ylabel('Teor de Lignina Residual (%)','FontSize',9);
legend('Experimental','Predito');
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 é usado nas camadas seguinte; 2 e 1 significam que a informação vem da
camada 1, é processada, e sai pela camada 2.
bias_c2 = rede.b{2};

savefig ('Rede53'); %salva o gráfico como arquivo editável do matlab

save 'Rede53'; %salva a rede, com todos os parametros e variáveis do teste que foi rodado

```

9.2

Código para desenvolvimento dos modelos GA

```

clear all
clc
% Dados experimentais
dat = load('dados_ga.dat'); %carrega a planilha com todos os dados
t = dat(:,1);
c = dat(:,2);
p = dat(:,3);
y = dat(:,4);

% Armazena os dados experimentais em uma célula
dados = {t c p y};

% (preferencialmente só mexer nessas configurações)
% "Iterações" do algoritmo
gager = 9000;

% Tamanho da população
popsize = 7500;

problem.options = gaoptimset(...
    'Display','iter',...
    'Generations',gager,...
    'TolFun',1E-10,...
    'Vectorized','off',...

    'PopulationSize',popsize,...
    'StallGenLimit',500,...
    'MigrationFraction',0.25,...
    'MigrationInterval',10,...
    'MigrationDirection','both',...
    'CrossoverFraction',0.81);
% Chute inicial
options = optimoptions('ga','CreationFcn',{300 0 -10 -50 0 0 0 0 2})

problem.lb = [50 -5 -20 -60 -5 -5 -5 -5 -5 -5]; % Limite inferior para os parâmetros
problem.ub = [400 5 20 0 5 5 5 5 5 5]; % Limite superior para os parâmetros

problem.nvars = 10; % Número de variáveis do problema

% Função objetivo
problem.fitnessfcn = @(parametros)objetivo(parametros,dados);

% Chama o algoritmo genético
parametros = ga(problem)

%plota resultado experimental x ga
texp = dados{1}; %temperatura
cexp = dados{2}; %concentração de H2O2
pexp = dados{3}; %pH
yexp = dados{4}; %Lignina residual experimental
x = 1:17;

a1 = parametros(1);
a2 = parametros(2);
a3 = parametros(3);
a4 = parametros(4);
a5 = parametros(5);
a6 = parametros(6);
a7 = parametros(7);
a8 = parametros(8);
a9 = parametros(9);
a10 = parametros(10);

y = a1 + a2.*texp + a3.*cexp + a4.*pexp + a5.*texp.*cexp + a6.*texp.*pexp + a7.*cexp.*pexp +
a8.*(texp).^2 + a9.*(cexp).^2 + a10.*(pexp).^2;

%calcula o sse
erro = sum(yexp-y)^2

figure(1);
[m,b,r]=postreg(yexp,y); %valor de R²%
savefig('R2_bom14');

```

```
figure(2)
plot(x, yexp, 'b:o', x, y, 'rv');
xlabel('Amostras');
ylabel('Teor de Lignina Residual (%)');
legend('Experimental', 'GA');

save ('ga_bom34');
savefig ('ga_bom34');

function fObj = objetivo(parametros, dados)

% Parâmetros
a1 = parametros(1);
a2 = parametros(2);
a3 = parametros(3);
a4 = parametros(4);
a5 = parametros(5);
a6 = parametros(6);
a7 = parametros(7);
a8 = parametros(8);
a9 = parametros(9);
a10 = parametros(10);

% Dados experimentais
texp = dados{1}; %temperatura
cexp = dados{2}; %concentração de H2O2
pexp = dados{3}; %pH
yexp = dados{4}; %Lignina residual experimental

% Calcula a função com os parâmetros atuais
y = a1 + a2.*texp + a3.*cexp + a4.*pexp + a5.*texp.*cexp + a6.*texp.*pexp + a7.*cexp.*pexp +
a8.*(texp).^2 + a9.*(cexp).^2 + a10.*(pexp).^2;

% Mínimos quadrados
fObj = sum((y - yexp).^2);
end
```

9.3

Código para geração das superfícies de respostas e curvas de contorno dos modelos polinomiais

```

%Temperatura x Concentração
y1 = linspace(25,60,50); %Criação de vetores com 50 pontos nos intervalos das variáveis
y2 = linspace(2,15,50);
y3 = 11.5; %Fixando pH no ponto central
x3 = y3;
[x1, x2] = meshgrid(y1,y2);
z = 329.7001+0.782.*x1-7.8805.*x2-48.2977.*x3-0.0122.*x1.*x2-0.0634.*x1.*x3+0.5062.*x2.*x3-
(8.5002*10^-4).*(x1.^2)+0.1077.*(x2.^2)+1.8771.*(x3.^2);
subplot(1,2,1)
surf(x1,x2,z);
subplot(1,2,2)
contourf(x1,x2,z);

%Temperatura x pH
y1 = linspace(25,60,50); %Criação de vetores com 50 pontos nos intervalos das variáveis
y2 = 8.5; %Fixando concentração no ponto central
y3 = linspace(10,13,50);
x2 = y2;
[x1, x3] = meshgrid(y1,y3);
z = 329.7001+0.782.*x1-7.8805.*x2-48.2977.*x3-0.0122.*x1.*x2-0.0634.*x1.*x3+0.5062.*x2.*x3-
(8.5002*10^-4).*(x1.^2)+0.1077.*(x2.^2)+1.8771.*(x3.^2); createfigure2(x1,x3,z);
subplot(1,2,1)
surf(x1,x3,z);
subplot(1,2,2)
contourf(x1,x3,z);

%Concentração x pH
y1 = 42.5; %Fixando temperatura no ponto central
y2 = linspace(2,15,50); %Criação de vetores com 50 pontos nos intervalos das variáveis
y3 = linspace(10,13,50);
x1 = y1;
[x2, x3] = meshgrid(y2,y3);
z = 329.7001+0.782.*x1-7.8805.*x2-48.2977.*x3-0.0122.*x1.*x2-0.0634.*x1.*x3+0.5062.*x2.*x3-
(8.5002*10^-4).*(x1.^2)+0.1077.*(x2.^2)+1.8771.*(x3.^2); createfigure3(x2,x3,z);
subplot(1,2,1)
surf(x2,x3,z);
subplot(1,2,2)
contourf(x2,x3,z);

```

9.4

Código para geração das superfícies de respostas e curvas de contorno dos modelos neurais

```

%Temperatura x Concentração
ph = 0.5; %Fixando pH no ponto central normalizado
temp = (linspace(25,60,50))'; %Criação de vetores com 50 pontos nos intervalos das variáveis
conc = (linspace(2,15,50))';
for i = 1:50
    teste(1,i) = temp(i);
    teste(2,i) = conc(i);
    teste(3,i) = ph;
end
teste_norm = mapminmax(teste, 0, 1); %Normalizando os dados de teste para simulação da rede

[X, Y] = meshgrid(teste_norm(1,:), teste_norm(2, :));
PH(1:50, 1:50) = ph;
for i = 1:50
    teste = [X(i,:); Y(i,:); PH(i,:)];
    z(i,1:50) = sim(rede, teste(:,:));
end
z = mapminmax('reverse', z, ft_out_tr_norm); %Desnormalizando os dados de saída da rede simulada
[X, Y] = meshgrid(temp, conc);
figure(2);
surf(X,Y,z)
figure(3);
contourf(X,Y,z);

%Temperatura x pH
ph = (linspace(10,13,50))'; %Criação de vetores com 50 pontos nos intervalos das variáveis
temp = (linspace(25,60,50))';
conc = 0.5; %Fixando concentração no ponto central normalizado
for i = 1:50
    teste(1,i) = temp(i);
    teste(2,i) = conc;
    teste(3,i) = ph(i);
end
teste_norm = mapminmax(teste, 0, 1); %Normalizando os dados de teste para simulação da rede

[X, Y] = meshgrid(teste_norm(1,:), teste_norm(3, :));
CONC(1:50, 1:50) = conc;
for i = 1:50
    teste = [X(i,:); CONC(i,:); Y(i,:)];
    z(i,1:50) = sim(rede, teste(:,:));
end
z = mapminmax('reverse', z, ft_out_tr_norm); %Desnormalizando os dados de saída da rede simulada
[X, Y] = meshgrid(temp, ph);
figure(2);
surf(X,Y,z)
figure(3);
contourf(X,Y,z);

%Concentração x pH
ph = (linspace(10,13,50))'; %Criação de vetores com 50 pontos nos intervalos das variáveis
temp = 0.5; %Fixando temperatura no ponto central normalizado
conc = (linspace(2,15,50))';
for i = 1:50
    teste(1,i) = temp;
    teste(2,i) = conc(i);
    teste(3,i) = ph(i);
end
teste_norm = mapminmax(teste, 0, 1);

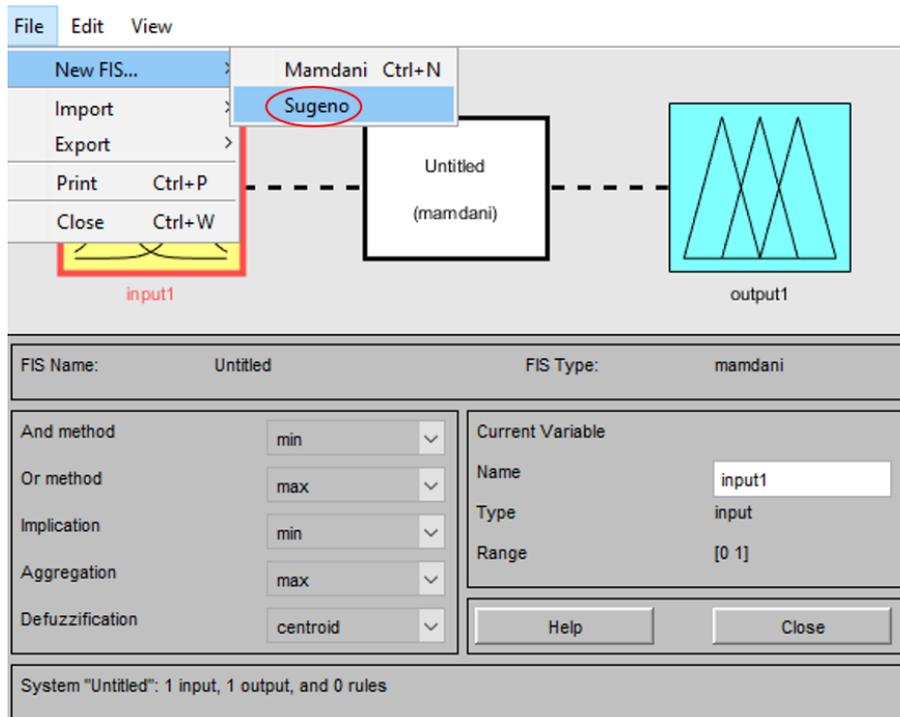
[X, Y] = meshgrid(teste_norm(2,:), teste_norm(3, :)); %Normalizando os dados de teste para simulação
da rede
TEMP(1:50, 1:50) = temp;
for i = 1:50
    teste = [TEMP(i,:); X(i,:); Y(i,:)];
    z(i,1:50) = sim(rede, teste(:,:));
end
z = mapminmax('reverse', z, ft_out_tr_norm); %Desnormalizando os dados de saída da rede simulada
[X, Y] = meshgrid(conc, ph);
figure(2);
surf(X,Y,z)
figure(3);
contourf(X,Y,z);

```

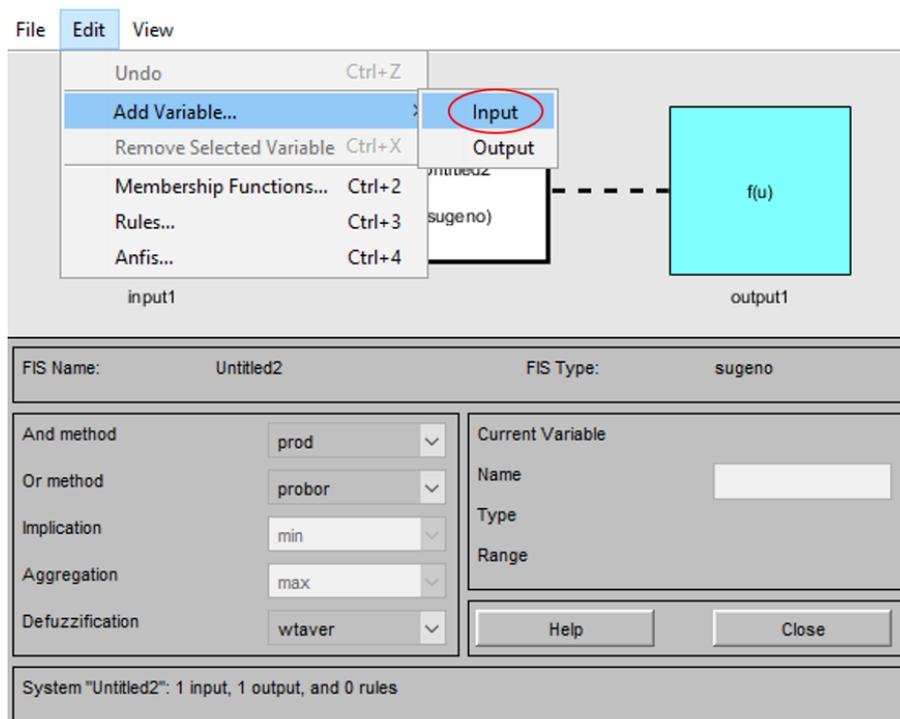
9.5

Manual para utilização da Toolbox para geração de modelos ANFIS

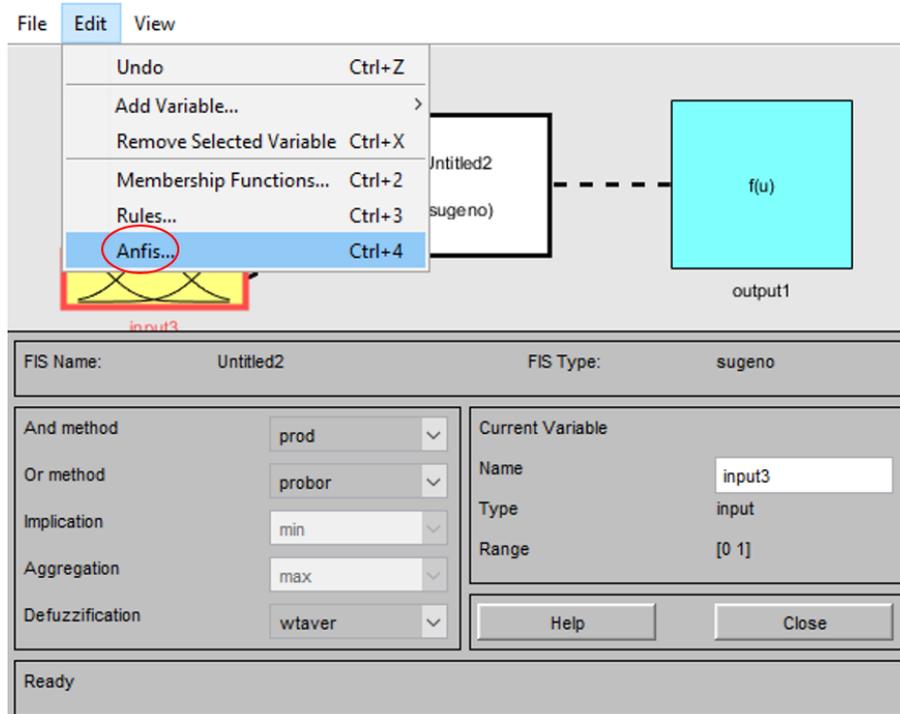
1. Na janela de simulação, escolher o modelo de inferência do tipo Sugeno.



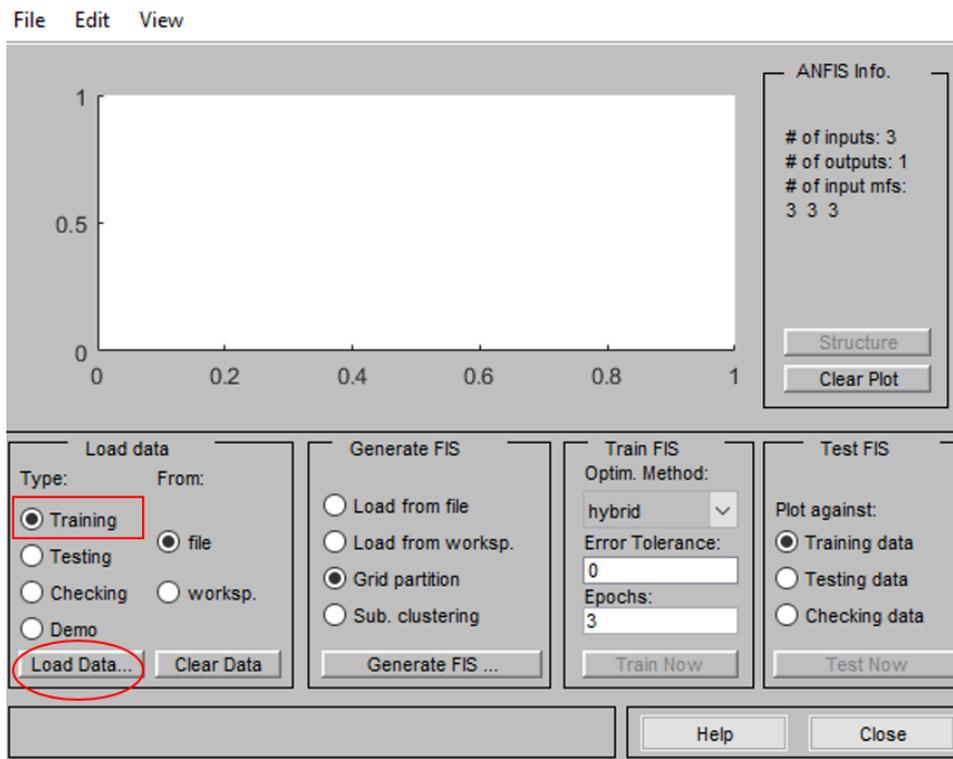
2. Incluir a quantidade exata de variáveis de entrada para o modelo.



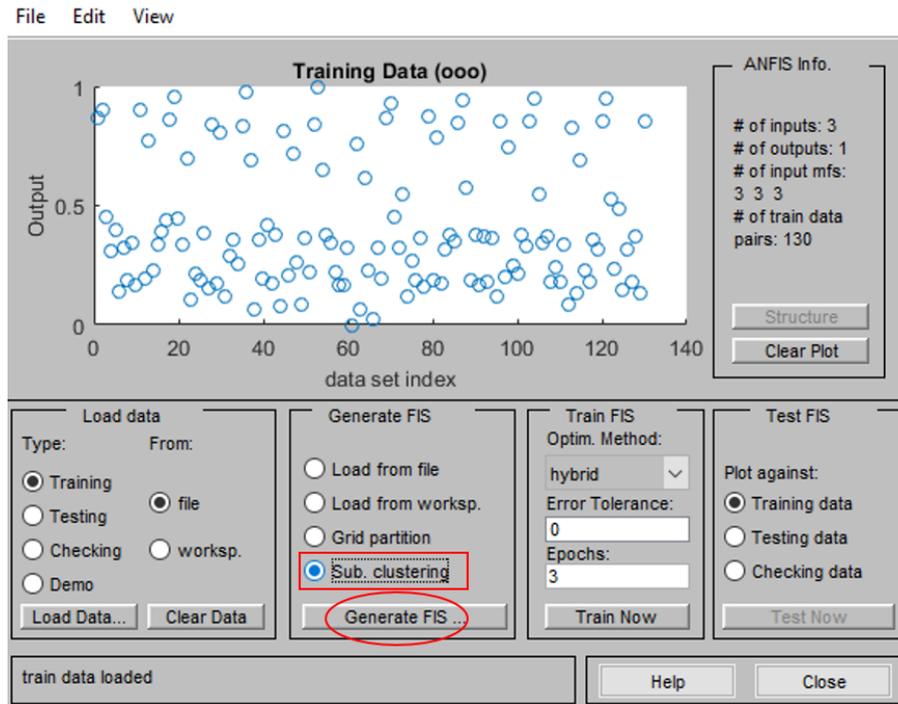
3. Abrir a interface para treinamento e teste do modelo ANFIS.



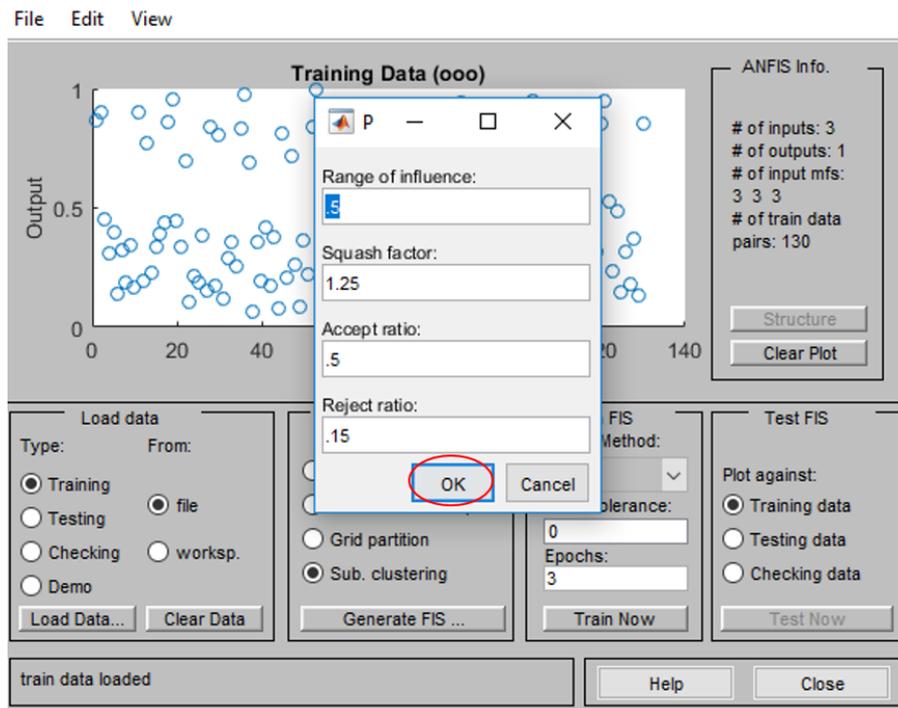
4. Carregar o arquivo com extensão ".dat" dos dados de treinamento previamente normalizados.



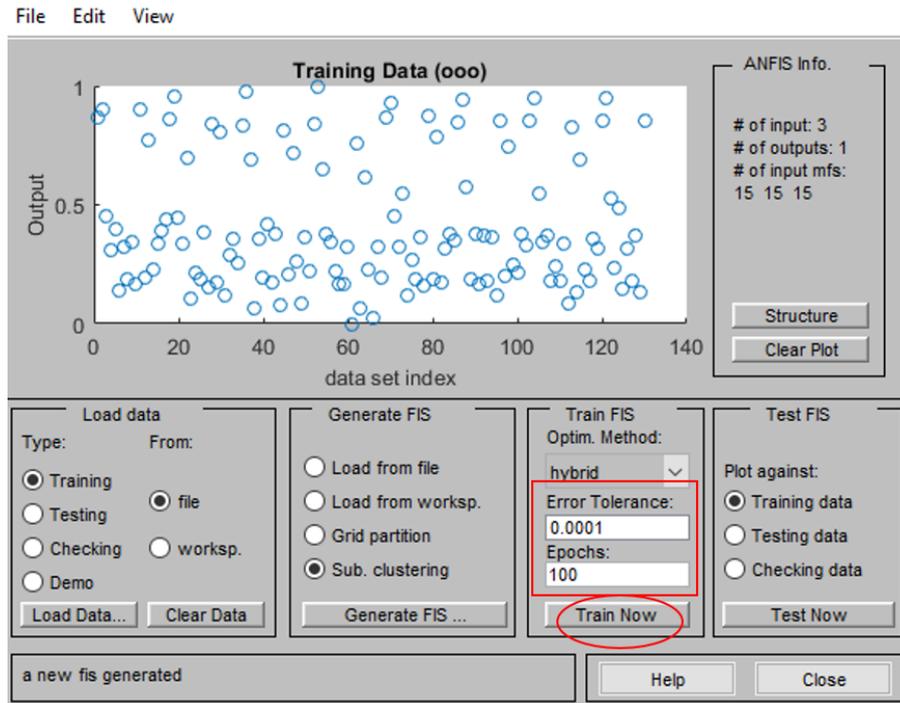
5. Selecionar o método de agrupamento desejado. Neste caso, foi utilizado o Método de *Subtractive Clustering*.



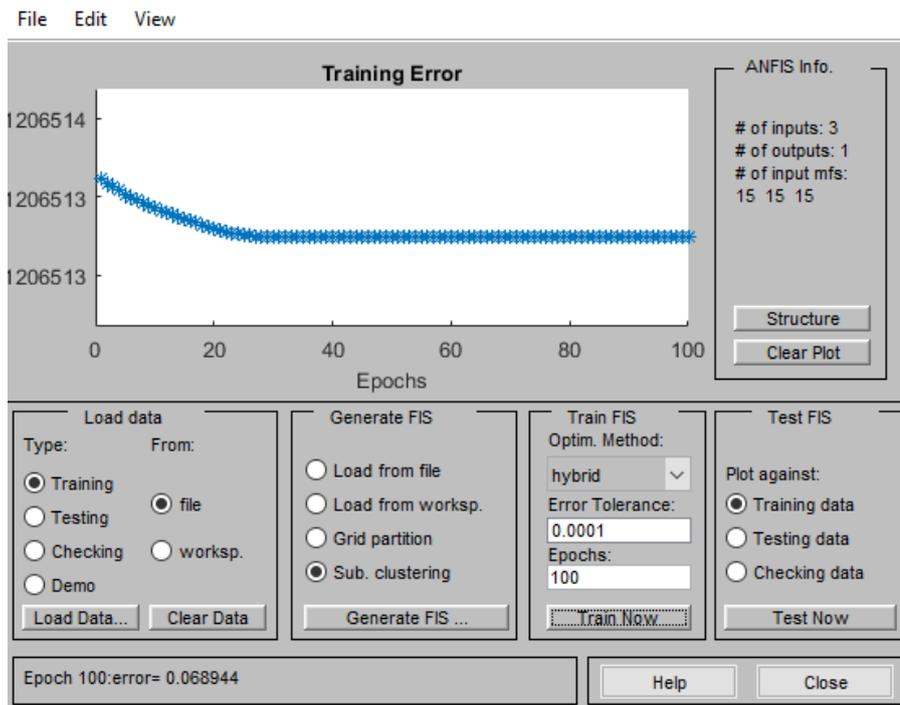
6. Os parâmetros do Método de *Subtractive Clustering* utilizados neste trabalho foram os valores *default*.



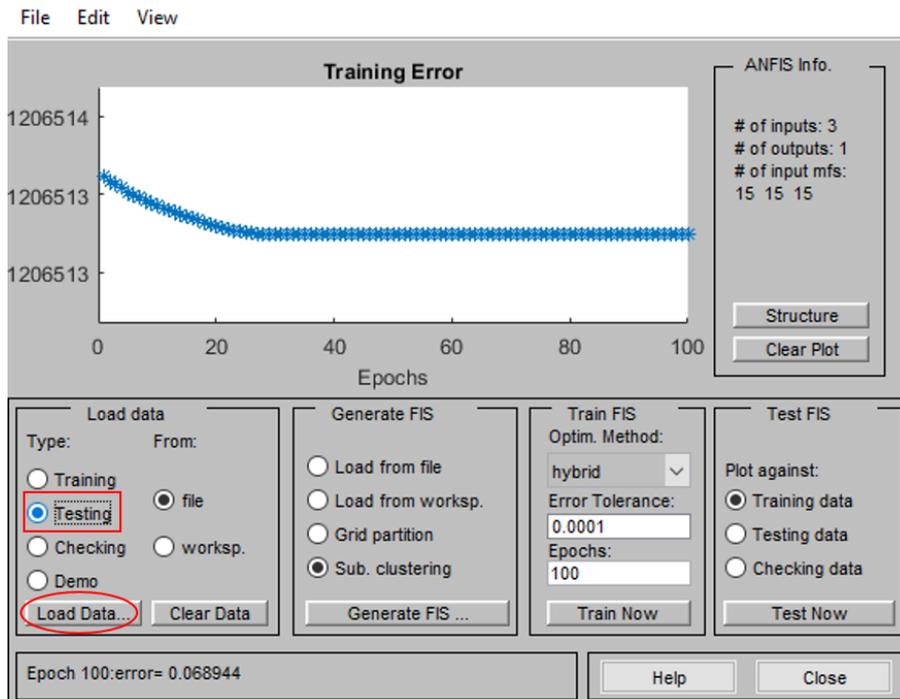
7. A tolerância e a quantidade de iterações para treinamento devem ser estipulados pelo operador.



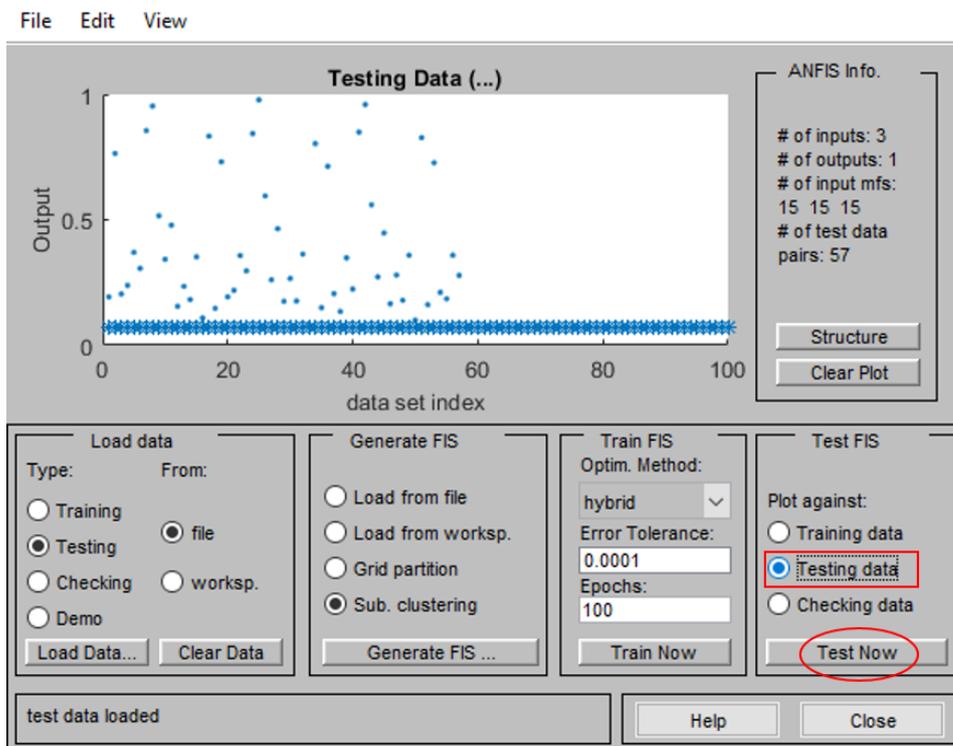
8. A curva de minimização do RMSE é apresentada após a etapa de treinamento.



- Carregar o arquivo com extensão ".dat" dos dados de teste previamente normalizados.



- Efetuar a etapa de teste do modelo.



11. A correlação entre os dados experimentais e os dados preditos pelo modelo é apresentada após a etapa de teste.

