



**Juliana Lima Guerhard Fidalgo**

**Modelagem usando inteligência artificial  
para estudar o pré-tratamento  
de biomassa lignocelulósica**

**Dissertação de Mestrado**

**Dissertação apresentada como requisito parcial  
para obtenção do título de Mestre pelo Programa  
de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais e  
Metalurgia da PUC-Rio.**

**Orientador: Prof. Brunno Ferreira dos Santos  
Co-orientadora: Prof.<sup>a</sup>. Cecília Vilani**

**Rio de Janeiro  
Março de 2019**



**Juliana Lima Guerhard Fidalgo**

**Modelagem usando inteligência artificial  
para estudar o pré-tratamento  
de biomassa lignocelulósica**

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Mestre pelo Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais e Metalurgia da PUC-Rio. Aprovada pela Comissão Examinadora abaixo assinada.

**Prof. Brunno Ferreira dos Santos**

Orientador

Departamento de Engenharia Química e de Materiais - PUC-Rio

**Prof.<sup>a</sup> Cecília Vilani**

Co-orientadora

Departamento de Engenharia Química e de Materiais - PUC-Rio

**Prof.<sup>a</sup> Amanda Lemette Teixeira Brandão**

Departamento de Engenharia Química e de Materiais - PUC-Rio

**Prof. Brenno Santos Leite**

Universidade Federal de Viçosa – UFV

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

**Juliana Lima Guerhard Fidalgo**

Graduada em Engenharia Química pela Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (Rio de Janeiro, RJ, Brasil). Técnica em Química pelo Instituto Federal Fluminense (Campos dos Goytacazes, RJ, Brasil).

Ficha Catalográfica

Fidalgo, Juliana Lima Guerhard

Modelagem usando inteligência artificial para estudar o pré-tratamento de biomassa lignocelulósica / Juliana Lima Guerhard Fidalgo ; orientadores: Brunno Ferreira dos Santos, Cecília Vilani. – 2019.

162 f. : il. color. ; 30 cm

Dissertação (mestrado)–Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Engenharia Química e de Materiais, 2019.

Inclui bibliografia

1. Engenharia Química e de Materiais – Teses. 2. Extração de lignina. 3. Peróxido de hidrogênio. 4. Redes neurais artificiais. 5. Algoritmo genético. 6. ANFIS. 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

À Deus, por me guiar, iluminar e conceder sabedoria. À Nossa Senhora, que me amparou nos momentos de dificuldades e foi meu auxílio e proteção.

À minha família. Aos meus pais, Valério e Valeria, por serem meu alicerce, minhas inspirações e exemplos de persistência. À minha irmã Jéssica, minha companheira de vida; pelo carinho, proteção e paciência. Aos meus avós: Augusto, Valdinéia e Silvia; Aos meus tios e tias: Claudio, Hélio, Fabiana, Paulo André, Hávila, Marcos Henrique, Elaine, Luis Kleber, Nubia, Fernando, Amara, Marize e Andréia; Aos meus infinitos primos, em especial, a Nanda e Marina. Obrigada a todos pela linda história de vida e amor que temos juntos. Em memória ao meu avô Hélio, saudades imensas e um amor infinito.

Ao meu namorado Vítor. Nos conhecemos durante essa trajetória e nos tornamos grandes companheiros. Obrigada pelo carinho, dedicação, cumplicidade e proteção; pelos conselhos e todo incentivo; e por tornar minha vida mais alegre e completa.

À PUC-Rio, meu imenso carinho; Gratidão por esses sete anos de acolhimento e pela colaboração para a construção da profissional que sou hoje.

Ao professor e orientador Brunno Santos. Agradeço a oportunidade de trabalharmos juntos, a confiança, o conhecimento adquirido e a amizade. A professora e co-orientadora Cecília Vilani, minha “BFF”, agradeço pelo seu apoio, amizade, generosidade e carinho. Foi um privilégio trabalhar com profissionais éticos, sérios e competentes como vocês.

À professora Ana Rosa Martins e ao professor Lucas Nachez pela ajuda e disponibilidade para a realização desse trabalho.

Aos meus amigos do grupo de pesquisa, em especial Artur Serpa, Caroline Grossi e Isabelle Valim. Agradeço a amizade e todo o suporte ao longo do

desenvolvimento deste trabalho. Sem vocês não seria possível concretizá-lo.  
Muito Obrigada!

Aos meus amigos Artur Montagnoli e Gustavo Araújo por terem transformado nossas “viagens” diárias em “bondes” divertidos com muitas conversas e risadas.  
E também aos colegas do “Caronas PUC - Niterói”.

Aos meus amigos, pessoas especiais que tenho em minha vida: Ana Paula, Bruna, Carolina, Iasmim, Guilherme, Joana, Maria Luiza e Mariana.

Ao técnico Henrique Meira por toda assistência prestada durante as análises laboratoriais. E a todos os professores e funcionários do Departamento de Engenharia Química e Materiais da PUC-Rio.

Ao Departamento de Física da Universidade Federal Fluminense pela disponibilidade do equipamento para realização das análises em Raman.

Aos membros da banca, Prof.<sup>a</sup> Amanda Lemette, Prof Brenno Leite, Prof. André Alberton e Prof. Franciso Moura, por terem aceitado o convite e por contribuírem para a finalização e aprimoramento deste trabalho.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pelo apoio financeiro.

Para finalizar, a todos aqueles que contribuíram direta ou indiretamente para a realização deste trabalho.

## Resumo

Fidalgo, Juliana Lima Guerhard; Santos, Brunno Ferreira dos; Vilani, Cecília. **Modelagem usando inteligência artificial para estudar o pré-tratamento de biomassa lignocelulósica.** Rio de Janeiro, 2019. 162p. Dissertação de Mestrado - Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Os polissacarídeos constituintes da biomassa lignocelulósica podem ser beneficiados através de processos industriais. Entretanto, para manipulá-los é necessário que a biomassa seja submetida ao processo de pré-tratamento. Esta é uma das etapas mais caras e relevantes para a disposição e aplicação das frações lignocelulósicas. O presente estudo consiste em uma investigação detalhada do processo de pré-tratamento da biomassa lignocelulósica com  $H_2O_2$ , a qual foi realizada através de tecnologias inteligentes que viabilizaram a otimização deste processo. Ferramentas de inteligência artificial revelam-se vantajosas na solução dos gargalos associados aos avanços tecnológicos. Possibilitam a modelagem matemática de um processo com máxima eficiência, otimizando sua produtividade, transformando dados experimentais em informações úteis e demonstrando as infinitas possibilidades das relações das variáveis envolvidas. As variáveis independentes estudadas foram a temperatura (25 – 45°C) e a concentração de peróxido de hidrogênio (1.5 – 7.5 %m/v). Técnicas analíticas qualitativas (Raman e FTIR) e quantitativa (Método de Klason) foram aplicadas para produzir um banco de dados referente a extração da lignina com  $H_2O_2$ , o qual foi utilizado no desenvolvimento de modelos neurais aplicando Redes Neurais Artificiais (ANN, do inglês *Artificial Neural Networks*) e Sistema de Inferência Adaptativa Neuro-Difusa (ANFIS, do inglês *Adaptive neuro fuzzy inference system*). E modelos polinomiais, os quais tiveram seus parâmetros estimados por Algoritmos Genéticos (GA, do inglês *Genetic Algorithms*). Os modelos desenvolvidos conseguiram prever: o Teor de Lignina Extraída (%) por Espectroscopia Raman, o Teor de Lignina Oxidada (%) por FTIR, o Teor de Lignina Residual (%) pelo Método de Klason, e por último, dois modelos para a comparação da resposta analítica qualitativa com a resposta analítica quantitativa. Os modelos polinomiais, que tiveram seus parâmetros estimados por GA foram avaliados estatisticamente através da ANOVA e pelo coeficiente de correlação ( $R^2$ ). E os modelos neurais desenvolvidos foram avaliados pelo coeficiente de correlação ( $R^2$ ), número de parâmetros e índices de erro (SSE, MSE e RMSE). Para cada modelo polinomial e neural proposto, quando coerente, superfícies de resposta e curvas de contorno foram plotadas permitindo a identificação da região

operacional mais indicada para a realização do pré-tratamento com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Dentre as estratégias inteligentes propostas, os modelos desenvolvidos com ANN mostraram-se mais eficientes para as predições relacionadas à extração da lignina.

### **Palavras-chave**

Extração de Lignina; Peróxido de Hidrogênio; Redes Neurais Artificiais; Algoritmo Genético; ANFIS.

## Abstract

Fidalgo, Juliana Lima Guerhard; Santos, Brunno Ferreira dos (Advisor); Vilani, Cecília (Co-Advisor). **Modelling using artificial intelligence to study the pretreatment of lignocellulosic biomass**. Rio de Janeiro, 2019. 162p. Dissertação de Mestrado - Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Industrial processes benefit the polysaccharides constituting the lignocellulosic biomass. However to manipulate them it is necessary that the biomass is submitted to the pre-treatment process. This is one of the most expensive and relevant steps for the arrangement and application of lignocellulosic fractions. The present study consists of a detailed investigation of the pretreatment process of lignocellulosic biomass with  $H_2O_2$ , applying intelligent technologies that enabled the optimization of this process. Artificial intelligence tools prove to be advantageous in solving the bottlenecks associated with technological advances. They enable the mathematical modeling of a process with maximum efficiency, optimizing its productivity, transforming experimental data into useful information and demonstrating the infinite possibilities of the relationships of the variables involved. The independent variables studied were the temperature (25-45 ° C) and the concentration of hydrogen peroxide (1.5 - 7.5% m / v). Qualitative analytical techniques (Raman and FTIR) and quantitative (Klason method) were applied to produce a database for the extraction of lignin with  $H_2O_2$ , which was used in the development of neural models applying Artificial Neural Networks (ANN) and Adaptive Neuro-Fuzzy Inference System (ANFIS). And polynomial models, which had their parameters estimated by Genetic Algorithms (GA). The models developed were able to predict: the Extracted Lignin Content (%) by Raman Spectroscopy, the Oxidized Lignin Content (%) by FTIR, the Residual Lignin Content (%) by the Klason Method, and lastly, two models for the comparison of the qualitative analytical response with the quantitative analytical response. The polynomial models, which had their parameters estimated by GA, were statistically evaluated using ANOVA and correlation coefficient ( $R^2$ ) evaluated the polynomial models developed by GA statistically. And the neural models developed were evaluated by the coefficient of correlation ( $R^2$ ), number of parameters and error indexes (SSE, MSE and RMSE). For each proposed polynomial and neural model, when coherent, response surfaces and contour curves were plotted allowing the identification of the most suitable operational region for the pretreatment with  $H_2O_2$ . Among the proposed intelligent strategies, the models developed with ANN proved to be more efficient for the predictions related to lignin extraction.

## **Keywords**

Lignin Extraction; Hidrogen Peroxide; Artificial Neural Networks; Genetic Algorithm; ANFIS.

# Sumário

1	Introdução	23
2	Objetivos	26
2.1.	Objetivos gerais	26
2.2.	Objetivos específicos	26
3	Revisão bibliográfica	28
3.1.	Biomassa lignocelulósica	28
3.1.1.	Cana-de-açúcar	29
3.2.	Composição da biomassa lignocelulósica	29
3.2.1.	Celulose	30
3.2.2.	Hemicelulose	31
3.2.3.	Lignina	32
3.3.	Pré-tratamento da biomassa lignocelulósica	34
3.3.1.	Pré-tratamento com peróxido de hidrogênio (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )	36
3.4.	Técnicas analíticas	39
3.4.1.	Espectroscopia molecular vibracional	39
3.4.1.1.	Espectroscopia FTIR	39
3.4.1.2.	Espectroscopia de espalhamento Raman	41
3.4.2.	Método Klason	45
3.5.	Modelagem e otimização de processos	45
3.5.1.	Planejamento experimental	48
3.5.2.	Tecnologias inteligentes	49
3.5.2.1.	Algoritmo Genético (GA)	50
3.5.2.1.1.	Parâmetros do algoritmo genético	52
3.5.2.2.	Redes Neurais Artificiais (ANN)	54
3.5.2.2.1.	Modelo artificial do neurônio	55
3.5.2.2.2.	Arquitetura das Redes Neurais Artificiais	56
3.5.2.2.3.	Treinamento das Redes Neurais Artificiais	60
3.5.2.2.3.1.	Treinamento por <i>Backpropagation</i>	60
3.5.2.2.4.	Ativação das Redes Neurais Artificiais	63
3.5.2.3.	Sistema de Inferência Adaptativa Neuro-Difusa (ANFIS)	66

3.5.2.3.1. Sistemas de inferência	67
3.5.2.3.2. Funções de pertinência	70
3.5.2.3.3. Métodos de grupamento ( <i>clustering</i> )	70
4 Materiais e Métodos	72
4.1. Pré-tratamento da biomassa lignocelulósica com peróxido de hidrogênio alcalino (PHA)	73
4.1.1. Preparo de biomassa lignocelulósica	73
4.1.2. Procedimento experimental do processo de pré-tratamento	74
4.2. Procedimento analíticos realizados após a etapa de pré-tratamento da biomassa lignocelulósica	77
4.2.1. Determinação do teor de lignina oxidada aplicando Espectroscopia FTIR	77
4.2.2. Determinação do teor de lignina extraída aplicando Espectroscopia Raman	77
4.2.3. Determinação do teor de lignina residual aplicando Método Klason	78
4.3. Modelagem e otimização	79
4.3.1. Otimização de modelos polinomiais usando o método Algoritmo Genético	80
4.3.2. Construção de modelos de predição usando Redes Neurais Artificiais	81
4.3.3. Construção de modelos de predição usando ANFIS	85
4.3.4. Análise da performance dos modelos de predição	86
4.3.5. Construção das superfícies de respostas e curvas de contorno	86
5 Resultados e Discussões	87
5.1. Determinação do teor de lignina oxidada com Espectroscopia FTIR	87
5.2. Determinação do teor de lignina extraída com Espectroscopia Raman	89
5.3. Determinação do teor de lignina residual com Método Klason	92
5.4. Modelagem e otimização	95
5.4.1. Otimização de modelos polinomiais usando o método Algoritmo Genético	96
5.4.1.1. Teor de lignina oxidada	96
5.4.1.2. Teor de lignina extraída	99
5.4.1.3. Teor de lignina residual	100
5.4.1.4. Teor de lignina residual em modelo comparativo	103
5.4.2. Construção de modelos de predição usando Redes Neurais Artificiais	104
5.4.2.1. Teor de lignina oxidada	104

5.4.2.2. Teor de lignina extraída	108
5.4.2.3. Teor de lignina residual pelo Método Klason	114
5.4.2.4. Teor de lignina residual em modelos comparativos	119
5.4.3. Desenvolvimento dos modelos preditivos com Neuro-Fuzzy (ANFIS)	130
5.4.3.1. Teor de lignina oxidada	130
5.4.3.2. Teor de lignina extraída	132
5.4.3.3. Teor de lignina residual pelo Método Klason	135
5.4.3.4. Teor de lignina residual em modelos comparativos	139
6 Conclusão	142
7 Sugestões para trabalhos futuros	145
8 Referências bibliográficas	146
9 Anexos	153
9.1. Código para desenvolvimento dos modelos GA	153
9.2. Código para desenvolvimento dos modelos ANN	155
9.3. Código para desenvolvimento das superfícies de respostas e curvas de contorno dos modelos polinomiais	156
9.4. Código para desenvolvimento das superfícies de respostas e curvas de contorno dos modelos neurais	157
9.5. Manual para utilização da Toolbox para geração de modelos ANFIS	157

## Lista de figuras

Figura 1 - Arquitetura da biomassa lignocelulósica. Fonte: Adaptado de Silva, 2016 (9).	30
Figura 2 - Representação esquemática da estrutura molecular da celulose. Fonte: Adaptado de Nascimento et al., 2014 (14).	31
Figura 3 - Representação esquemática da estrutura molecular da hemicelulose. Fonte: Adaptado de Nascimento et al., 2014 (14).	32
Figura 4 - Representação esquemática da estrutura molecular da lignina. Fonte: Adaptado de Perrone, 2015 (2).	33
Figura 5 - Estruturas moleculares precursoras da lignina: (a) Álcool p-cumarílico, (b) Álcool p-coniferílico e (c) Álcool p-sinapílico. Fonte: Adaptado de Neto, 2018 (11).	34
Figura 6 - Efeito do processo de pré-tratamento na biomassa lignocelulósica. Fonte: Adaptado de Valim, 2018 (15).	35
Figura 7 - Esquema dos níveis de energia moleculares nos processos de espalhamento elástico e inelástico (Efeito Raman) nas formas Stokes e anti-Stokes. Fonte: Adaptado de Lobatón Villa, 2018 (34).	42
Figura 8 - Comparação entre os espectros de absorção no infravermelho (FTIR) e Raman. Fonte: Adaptado de Faria, 2011 (31).	44
Figura 9 - Evolução do número de publicações aplicando planejamento de experimentos.	50
Figura 10 - Diagrama da estrutura básica de operação do algoritmo genético. Fonte: Adaptado de Mitchell, 1998 (53).	51
Figura 11 - Mecanismo dos principais operadores (Mutação e <i>Crossover</i> ) do algoritmo genético.	53
Figura 12 - Resumo das características dos principais parâmetros do algoritmo genético.	54
Figura 13 - Modelo artificial do neurônio. Fonte: Adaptado de Haykin, 2000 (57).	56
Figura 14 - Arquitetura da rede <i>Feedforward</i> de única camada. Fonte: Adaptado de Haykin, 2000 (57).	58
Figura 15 - Arquitetura da rede <i>Feedforward</i> de múltiplas camadas. Fonte: Adaptado de Haykin, 2000 (57).	59

Figura 16 - Treinamento do Algoritmo <i>Backpropagation</i> . Fonte: Adaptado de Matsunaga, 2012 (59).	61
Figura 17 - Representação gráfica da função linear <i>purelin</i> e sua derivada.	64
Figura 18 - Representação gráfica da função linear <i>tansig</i> e sua derivada.	65
Figura 19 - Representação gráfica da função linear <i>logsig</i> e sua derivada.	66
Figura 20 - Estrutura geral da arquitetura ANFIS. Fonte: Adaptado de Tanscheit, 2004 (68).	69
Figura 21 - Gráficos e equações das funções de pertinência.	70
Figura 22 - Resumo da Metodologia experimental.	73
Figura 23 - Fluxograma do procedimento experimental do pré-tratamento do bagaço da cana-de-açúcar com H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> alcalino.	76
Figura 24 - Metodologia proposta para desenvolvimento das redes neurais artificiais.	82
Figura 25 - Oxidação da lignina nas diferentes temperaturas e concentrações de peróxido de hidrogênio avaliadas - FTIR.	89
Figura 26 - Extração da lignina nas diferentes temperaturas e concentrações de peróxido de hidrogênio avaliadas – Espectroscopia Raman.	92
Figura 27 - Lignina residual nas diferentes temperaturas e concentrações de peróxido de hidrogênio avaliadas – Método Klason.	94
Figura 28 - Comportamento dos dados preditos pelo modelo otimizado por GA com relação aos dados experimentais do processo de pré-tratamento com H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .	102
Figura 29 - Superfície de resposta e curva de contorno da interação entre as variáveis temperatura e concentração de peróxido para o modelo de predição otimizado por GA do teor de lignina residual após pré-tratamento com H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .	103
Figura 30 – Gráficos da simulação do modelo neural 2-5-1 ( <i>logsig-purelin / trainbr</i> ) para predição do teor de lignina oxidada após o pré-tratamento com H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .	109
Figura 31 – Superfície de resposta e curva de contorno da interação entre as variáveis temperatura e concentração de peróxido de hidrogênio para o modelo neural 2-5-1 ( <i>logsig-purelin / trainbr</i> ).	110
Figura 32 - Gráficos da simulação do modelo neural 2-7-1 ( <i>logsig-purelin / trainlm</i> ) para predição do teor de lignina extraída no pré-tratamento com H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .	114

- Figura 33 - Superfície de resposta e curva de contorno da interação entre as variáveis temperatura e concentração de peróxido de hidrogênio para o modelo neural 2-7-1 (*logsig-purelin / trainlm*). 115
- Figura 34 - Gráficos da simulação do modelo neural 2-6-1 (*logsig-purelin/trainlm*) para predição do teor de lignina residual no pré-tratamento com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. 119
- Figura 35 - Superfície de resposta e curva de contorno da interação entre as variáveis temperatura e concentração de peróxido de hidrogênio para o modelo neural 2-6-1 (*logsig-purelin / trainlm*). 120
- Figura 36 - Gráficos da simulação do modelo neural 2-7-1 (*logsig-purelin / trainlm*) para predição do teor de lignina residual no pré-tratamento com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. 124
- Figura 37 - Superfície de resposta e curva de contorno da interação entre as variáveis teor de lignina extraída e teor de lignina oxidada para o modelo neural 2-7-1 (*logsig-purelin / trainlm*). 125
- Figura 38 - Gráficos da simulação do modelo neural 4-7-1 (*tansig-purelin/trainbr*) para predição do teor de lignina residual no pré-tratamento com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. 129
- Figura 39 - Superfície de resposta e curva de contorno da interação entre as variáveis temperatura e concentração de peróxido de hidrogênio para o modelo neural 4-7-1 (*tansig-purelin / trainbr*). 130
- Figura 40 - Superfície de resposta e curva de contorno da interação entre as variáveis lignina oxidada e lignina extraída para o modelo neural 4-7-1 (*tansig-purelin / trainbr*). 129
- Figura 41 – Topologia do modelo ANFIS desenvolvido para predição do teor de lignina oxidada no processo de pré-tratamento com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. 132
- Figura 42 - Gráficos da simulação do modelo ANFIS para predição do teor de lignina oxidada no pré-tratamento com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. 133
- Figura 43 - Superfície de resposta e curva de contorno da interação entre as variáveis temperatura e concentração de peróxido de hidrogênio para o modelo ANFIS para predição do teor de lignina oxidada no pré-tratamento com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. 134
- Figura 44 - Topologia do modelo ANFIS desenvolvido para predição do teor de lignina extraída no processo de pré-tratamento com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. 135
- Figura 45 - Gráficos da simulação do modelo ANFIS para predição do teor de lignina extraída no pré-tratamento com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. 136
- Figura 46 - Superfície de resposta e curva de contorno da interação entre as variáveis temperatura e concentração de peróxido de hidrogênio para o modelo

ANFIS para predição do teor de lignina oxidada no pré-tratamento com $H_2O_2$ .	137
Figura 47 – Topologia do modelo ANFIS desenvolvido para a predição do teor de lignina residual no processo de pré-tratamento com $H_2O_2$ .	138
Figura 48 – Gráfico da simulação do modelo ANFIS desenvolvido para a predição do teor de lignina residual no processo de pré-tratamento com $H_2O_2$ .	139
Figura 49 - Superfície de resposta e curva de contorno da interação entre as variáveis temperatura e concentração de $H_2O_2$ para o modelo ANFIS desenvolvido para a predição do teor de lignina residual no processo de pré-tratamento com $H_2O_2$ .	140
Figura 50 - Gráfico da simulação do modelo ANFIS desenvolvido para a predição do teor de lignina residual no processo de pré-tratamento com $H_2O_2$ .	142
Figura 51 - Superfície de resposta e curva de contorno da interação entre as variáveis teor de lignina oxidada e teor de lignina extraída para o modelo ANFIS desenvolvido para a predição do teor de lignina residual no processo de pré-tratamento com $H_2O_2$ .	143

## Lista de tabelas

Tabela 1 - Comparação entre as estruturas da celulose e da hemicelulose.	32
Tabela 2 - Comparação entre as técnicas analíticas: Espectroscopia FTIR e a Espectroscopia Raman.	44
Tabela 3 - Funções de treinamento.	63
Tabela 4 - Funções de ativação.	64
Tabela 5 - Modelos de predição desenvolvidos.	81
Tabela 6 - Absorbâncias em $1030\text{ cm}^{-1}$ e $1420\text{ cm}^{-1}$ , razão CO/Aromático e porcentagem de lignina oxidada para cada amostra.	88
Tabela 7 - Absorbâncias em $1600\text{ cm}^{-1}$ , porcentagem de lignina, média aritmética e desvio padrão para cada amostra.	90
Tabela 8 - Frações de lignina em diferentes temperaturas e concentrações de peróxido de hidrogênio.	93
Tabela 9 - ANOVA para o modelo de predição de lignina oxidada otimizado por GA no pré-tratamento com $\text{H}_2\text{O}_2$ .	99
Tabela 10 - ANOVA para o modelo de predição de lignina extraída otimizado por GA no pré-tratamento com $\text{H}_2\text{O}_2$ .	100
Tabela 11 - ANOVA para o modelo de predição de lignina residual otimizada por GA no pré-tratamento com $\text{H}_2\text{O}_2$ .	101
Tabela 12 - ANOVA para o modelo Comparativo 1 de predição de lignina residual otimizado por GA no pré-tratamento com $\text{H}_2\text{O}_2$ .	105
Tabela 13 - 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 $\text{H}_2\text{O}_2$ .	107
Tabela 14 - Tabela com os pesos e os <i>bias</i> que descrevem o modelo neural 2-5-1 ( <i>logsig-purelin / trainbr</i> ).	106
Tabela 15 - Topologias testadas para o ajuste do modelo ANN com 1 camada intermediária para predição do teor de lignina extraída no processo de pré-tratamento com $\text{H}_2\text{O}_2$ .	112
Tabela 16- Tabela com os pesos e os <i>bias</i> que descrevem o modelo neural 2-7-1 ( <i>logsig-purelin / trainlm</i> ).	111
Tabela 17 - 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 $\text{H}_2\text{O}_2$ .	117

Tabela 18 - Tabela com os pesos e os <i>bias</i> que descrevem o modelo neural 2-6-1 ( <i>logsig-purelin / trainlm</i> ).	116
Tabela 19 - Topologias testadas para o ajuste do modelo ANN comparativo com duas entradas e com 1 camada intermediária para predição do teor de lignina residual no processo de pré-tratamento com H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .	122
Tabela 20 - Tabela com os pesos e os <i>bias</i> que descrevem o modelo neural 2-7-1 ( <i>logsig-purelin / trainlm</i> ).	121
Tabela 21 - Topologias testadas para o ajuste do modelo ANN comparativo com quatro entradas e com 1 camada intermediária para predição do teor de lignina residual no processo de pré-tratamento com H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .	125
Tabela 22 - Tabela com os pesos e os <i>bias</i> que descrevem o modelo neural 4-7-1 ( <i>tansig-purelin / trainbr</i> ).	126

## Lista de abreviaturas

ANFIS – *Adaptive Neuro-Fuzzy Inference System*

ANOVA – *Análise de Variância*

ANN - *Artificial Neural Network*

FT-IR – *Fourier-Transform Infrared Spectroscopy*

GA – *Genetic Algorithms*

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> – *Peróxido de Hidrogênio*

MSE – *Mean Squared Error*

PEG – *Polietilenoglicol*

RMSE – *Root Mean Squared Error*

SSE – *Sum Squared Error*

## Lista de variáveis

$k$  - Número de variáveis de processo avaliadas no planejamento experimental

$w_n$  - Peso atribuído à cada informação na ANN

$\theta$  - Valor limiar do neurônio na ANN

$N_p$  - Número de parâmetros modificáveis na ANN

$n_{CI1}$  - Número de neurônios na 1º camada intermediária

$n_{CI2}$  - Número de neurônios na 2º camada intermediária

$n_E$  - Número de neurônios na camada de entrada

$n_S$  - Número de neurônios na camada de saída

$\Delta w_{ij}^{t+1}$  e  $w_{ij}^t$  - Variações do peso do neurônio  $j$  em relação à conexão  $i$

nos instantes  $t + 1$  e  $t$ , respectivamente

$\eta$  - Taxa de aprendizado

$\alpha_{mo}$  - Termo momentum

$S_i$  - Valor de entrada pela conexão  $i$  do neurônio  $j$

$E_j$  - Valor do erro calculado do neurônio  $j$

$B_i$  - Bia associado ao neurônio  $i$

$x, y$  - Variáveis difusas de entrada no ANFIS

$A_i, B_i$  - Valores difusos das variáveis  $x$  e  $y$  no ANFIS

$p_i, q_i, r_i$  - Parâmetros a serem ajustados no ANFIS

$\mu$  - Função de pertinência

$W_i$  - Grau de aplicabilidade de uma regra no ANFIS

$\hat{W}_i$  - Grau de aplicabilidade normalizado

$x_1$  - Codificação da primeira variável a ser estudada nos processos (Temperatura)

$x_2$  - Codificação da segunda variável a ser estudada nos processos (Concentração de  $H_2O_2$ )

$M_1$  - 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

$\beta_i$  - Parâmetros do modelo de regressão

$y_i$  - Resposta experimental do processo

$\hat{y}_i$  - Resposta predita pelos modelos

$\bar{y}_i$  - Resposta média dos modelos  
 $dX$  - Direção de busca da função  
 $dX_{prev}$  - Direção de busca anterior da função  
 $JX$  - Matriz jacobiana da performance com relação aos pesos e bias do neurônio  $X$   
 $I$  - Matriz identidade  
 $\gamma$  - Parâmetro escalar  
 $e$  - Erros associados  
 $gX$  - Gradiente da função  
 $X_{step}$  - Valores de pesos e bias calculados na iteração anterior  
 $gX_{prev}$  - Valor do gradiente calculado na iteração anterior  
 $\frac{d_{perf}}{dX}$  - Derivada da performance com relação aos pesos e *bias* do neurônio  $X$

*É bom olhar pra trás  
E admirar a vida que soubemos fazer  
É bom olhar pra frente, é bom, nunca é igual  
Olhar, beijar e ouvir cantar um novo dia nascendo  
É bom e é tão diferente  
**Dessa Vez, Nando Reis***

# 1 Introdução

A globalização provocou modificações em diversos setores da sociedade. O cenário econômico mundial é o que tem apresentado transformações mais expressivas, estimulando as empresas e indústrias a buscarem soluções cada vez mais contemporâneas e arrojadas para acompanharem a competitividade do mercado.

Como consequência desta fase, estão os constantes avanços tecnológicos, a conscientização ecológica e as megafusões empresariais. A economia mundial do século XXI é constituída por dois conceitos principais: a economia circular e o trabalho integrado entre os sistemas, colaboradores e processos. As organizações vivem um momento de busca por resultados mais eficientes associados a consciência ambiental e a processos industriais estratégicos.

Na perspectiva ambiental, o grande desafio é aplicar e fiscalizar os preceitos da política nacional do meio ambiental, os quais diminuem os impactos negativos gerados ao meio ambiente. O Brasil, que possui a maior biodiversidade do planeta, tem um cenário favorável. Uma vertente que já é realidade no país, é a utilização de biomassa lignocelulósica em processos industriais. Em virtude das propostas da Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS) e da Indústria 4.0, a indústria identificou novos gargalos que limitam a capacidade de seus processos. Os obstáculos referem-se a disposição que é dada aos resíduos e o desenvolvimento de métodos para melhor aproveitá-los.

A cana-de-açúcar tem uma grande relevância para a história e economia do país. Existem muitos processos que utilizam o vegetal como matéria-prima, como por exemplo a produção de etanol e ácido láctico. Nesses processos, são gerados uma quantidade excessiva de resíduos, em forma de palha e bagaço. Este resíduo é destinado à produção de energia através da combustão. Rota restrita quando contraposta ao potencial de transformação que o material ainda possui. Entretanto, este processo esbarra com dificuldades associadas à estrutura do material lignocelulósico, diminuindo a sua produtividade.

O material lignocelulósico é constituído por três frações principais: celulose, hemicelulose e lignina. Para ter acesso a essas frações separadamente e utilizá-las como insumo em outros processos, é necessário submeter a biomassa a uma

etapa de pré-tratamento. O pré-tratamento é uma das etapas mais caras e relevantes do processo de transformação da biomassa e influencia consideravelmente na viabilidade das etapas subsequentes. O pré-tratamento mais utilizado é o processo químico, com um ácido ou uma base forte, gerando uma grande quantidade de resíduos. Dado a identificação desse gargalo, uma alternativa seria utilizar o  $H_2O_2$  neste processo, o qual apresenta-se menos agressivo ao meio ambiente, sendo mais coerente com os anseios da PNRS e da Indústria 4.

Métodos analíticos (Espectroscopia Raman, análises em infravermelho e Método Klason) foram utilizadas para avaliar o desempenho desse processo através de uma investigação detalhada e compreensão das informações recolhidas.

Na perspectiva tecnológica, deseja-se tornar os processos e resultados mais eficientes e coerentes, eliminando todo tipo de desperdício e tornando-os mais estratégicos através de uma avaliação no desempenho operacional. A estruturação e conhecimento sobre as informações do processo industrial permitem o aproveitamento de todos os recursos disponíveis, aprimorando a resolução do problema.

Uma estratégia que viabiliza essa transformação é a modelagem e otimização do processo. Ferramentas inteligentes são cada vez mais aplicadas em problemas complexos com muitas variáveis e um espaço de soluções com dimensão elevada. Algoritmo Genético (GA, do inglês *Genetic Algorithms*) é um método de otimização estocástico, o qual busca a solução ótima indiretamente, a partir da otimização dos parâmetros de um modelo polinomial ou neural. Redes Neurais artificiais e ANFIS possuem elevada capacidade de predição, baseada no aprendizado.

No presente estudo, a partir de dados analíticos sobre o processo de pré-tratamento do bagaço da cana-de-açúcar com peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ ), foram desenvolvidos e otimizados modelos polinomiais e neurais com ferramentas de inteligência artificial (GA, ANN e ANFIS). Os parâmetros avaliados foram a temperatura e a concentração do  $H_2O_2$ .

Os modelos desenvolvidos buscaram prever: Teor de Lignina extraída (%) a partir dos dados de análise em espectroscopia Raman, Teor de Lignina Oxidada (%) a partir de dados de análise em FTIR, Teor de Lignina Residual (%) a partir dos dados obtidos com o Método Klason, Modelo para predição do Teor de Lignina (%) pelo Método Klason com duas e quatro entradas. A partir desses modelos é possível identificar valores dos parâmetros operacionais avaliados mais indicados

para a realização do processo de pré-tratamento, analisando curvas de contorno e superfícies resposta.

## 2 Objetivos

Frente à proposição de que os resíduos da biomassa lignocelulósica apresentam ampla aplicabilidade, e a modelagem e otimização de processos contribuem para manter o nível de produtividade e eficiência elevados, os objetivos desse trabalho foram:

### 2.1. Objetivos gerais

- Aplicar técnicas de inteligência artificial a um conjunto de dados recolhidos experimentalmente através de técnicas analíticas para investigar detalhadamente o processo de pré-tratamento da biomassa lignocelulósica com peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ ).

- Modelar e otimizar o processo de pré-tratamento da biomassa lignocelulósica com modelos matemáticos inteligentes através das seguintes ferramentas de inteligência: Algoritmo Genético (GA), Redes Neurais Artificiais (ANN) e Sistema de Inferência Adaptativa Neuro-Difusa (ANFIS).

- Avaliar os efeitos e vantagens da modelagem e otimização no processo de pré-tratamento da biomassa lignocelulósica com peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ ).

### 2.2. Objetivos específicos

1. Investigar o comportamento das variáveis de processo temperatura ( $^{\circ}C$ ) e concentração de  $H_2O_2$  (% m/v) no processo de pré-tratamento com de  $H_2O_2$ .
2. Desenvolver modelos individuais e comparativos para avaliar as técnicas analíticas qualitativas e quantitativas aplicadas para análise do procedimento experimental.

3. Desenvolver e validar, a partir de dados experimentais, modelos polinomiais com parâmetros estimados por Algoritmo Genético para predição das respostas analíticas do processo.
4. Desenvolver e validar, a partir de dados experimentais, modelos inteligentes utilizando ANN e ANFIS para predição das respostas analíticas do processo.
5. Avaliar as respostas do processo em termos de Teor de Lignina (%), Teor de Lignina Oxidada (%) e Teor de Lignina Residual (%).
6. Construir gráficos de dispersão para avaliar o desempenho de cada um dos modelos desenvolvidos.
7. Construir superfícies de respostas e curvas de nível para cada um dos modelos desenvolvidos, com o propósito de determinar um direcionamento para os valores ótimos dos parâmetros avaliados nesse processo.

### 3 Revisão bibliográfica

#### 3.1. Biomassa lignocelulósica

A utilização de biomassa é um dos principais tópicos de discussão e pesquisa no mundo. O cenário brasileiro apresenta um enorme potencial territorial e uma abundância de matéria-prima, que podem ser exploradas como fontes de biomassa lignocelulósica, as quais não se restringem a opções tradicionais como o bagaço de cana-de-açúcar, o carvão vegetal e a lenha (1).

A biomassa geralmente é um resíduo de baixo valor produzido como subproduto de vários setores industriais (2). Dadas as circunstâncias, os resíduos lignocelulósicos provenientes das atividades agrícolas, como é o caso da produção das principais *commodities* (soja, café, algodão, trigo), e industrial (indústria de papel e celulose, serrarias e usinas de açúcar e álcool) ganham destaque quanto a sua quantidade e disponibilidade. A biomassa lignocelulósica é amplamente utilizada como fonte de energia renovável e apresenta-se também como uma alternativa economicamente viável e sustentável quando reutilizada como insumo em outros processos (3).

Essa aplicação é altamente promissora, pois associa o aumento da produção industrial e a diminuição da degradação ambiental. Dentre as vantagens estão a diminuição da geração de gases poluentes e gases do efeito estufa, a utilização de insumos provenientes de recursos renováveis de baixo custo e a diminuição do custo final da produção.

A biomassa lignocelulósica é agora considerada como principal recurso renovável, a qual representa uma excelente alternativa para elaboração de produtos químicos e polímeros. Assim, a conversão dessa matéria-prima para a produção de produtos químicos e combustíveis desperta interesse de pesquisadores em todo o mundo.

### **3.1.1. Cana-de-açúcar**

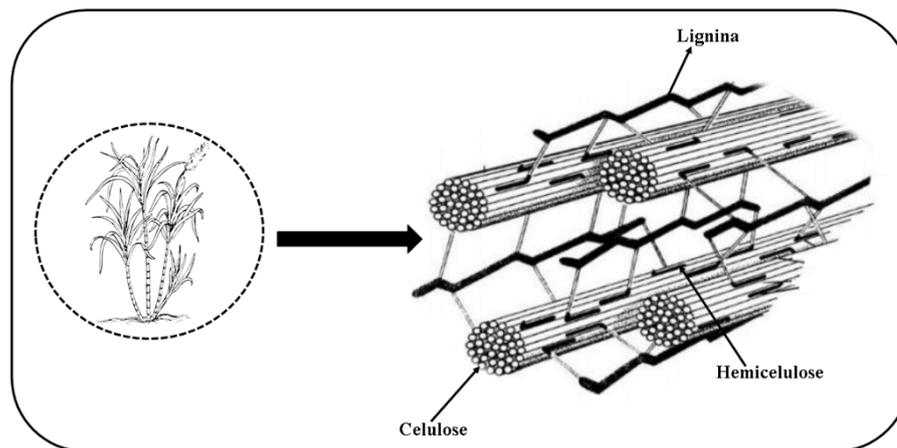
A cana-de-açúcar está entre os principais produtos agrícolas produzido no Brasil. Utilizada desde a época da colonização para produção de açúcar e posteriormente para a produção de outros insumos químicos e energia. É também uma grande fonte de resíduos lignocelulósicos dado o elevado teor de resíduos produzidos após a moagem do vegetal, como é citado em Costa, 2018 (3) e Silva, 2012 (4).

De acordo com dados da Companhia Nacional de Abastecimento (Conab), na safra 2017/2018 o total de cana-de-açúcar moída foi de 646.4 milhões de toneladas, produzindo 26.12 bilhões de litros de etanol e 206.8 milhões de toneladas de bagaço (5).

O bagaço da cana-de-açúcar é o produto remanescente da moagem dos colmos de cana-de-açúcar. Possui uma morfologia semelhante a do vegetal composta por formas fibrosas que dão resistência a planta (6) e é um dos materiais lignocelulósicos com maior abundância de complexos orgânicos de carbono (7), fato que possibilita sua utilização em diversos processos de transformação química, tornando-o atraente para a indústria e importante objeto de pesquisa e estudo no país.

### **3.2. Composição da biomassa lignocelulósica**

A biomassa lignocelulósica é composta por biopolímeros unidos por ligações covalentes e organizados em uma arquitetura mecânica, química e biologicamente resistentes, a qual é responsável pela proteção e suporte estrutural dos vegetais. Os componentes majoritários são a celulose (20 - 50%), a hemicelulose (15 - 35%) e a lignina (10 – 30%), que estão organizados na forma de fibras de celulose imersas em uma matriz amorfa de lignina e hemicelulose (8). A Figura 1 representa a arquitetura da biomassa lignocelulósica.



**Figura 1 - Arquitetura da biomassa lignocelulósica. Fonte: Adaptado de Silva, 2016 (9).**

### 3.2.1. Celulose

A celulose é um biopolímero com estrutura linear, altamente cristalino e compactado. É constituída por unidades monoméricas de D-glicose unidas por ligações  $\beta$ -1,4-glicosídicas. Apesar de ser quimicamente simples, possui aspectos estruturais únicos, o que a torna distinta dos demais polissacarídeos (8).

A cadeia de celulose apresenta uma resistência significativa à hidrólise, a qual é associada às suas características estruturais e ao envoltório de lignina que dificulta o acesso aos açúcares presentes no polímero. O tamanho ou extensão da cadeia de celulose é medido através de seu grau de polimerização, que representa o número de unidades de anidro-glicose que forma a cadeia de polissacarídeos. E o grau de cristalinidade da molécula está diretamente relacionado às ligações de hidrogênio (10).

Por consistir no polissacarídeo mais abundante na natureza e apresentar uma grande reserva de carbono, a celulose é utilizada principalmente na indústria de papel e celulose e para a produção de etanol de segunda geração através de um processo fermentativo. A Figura 2 representa um esquema da estrutura molecular da celulose.

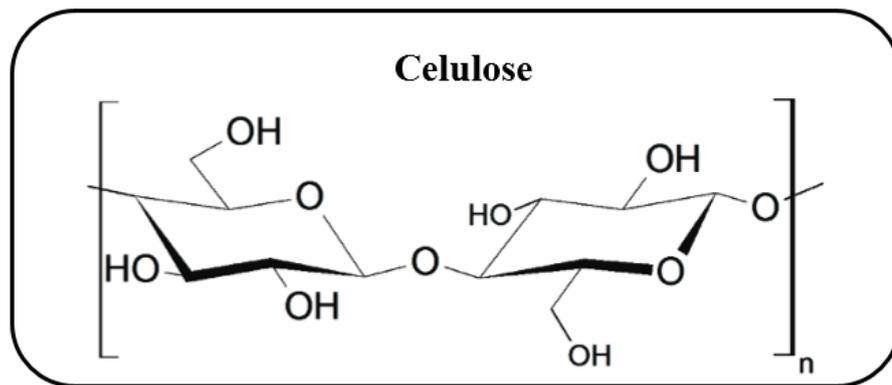


Figura 2 - Representação esquemática da estrutura molecular da celulose.

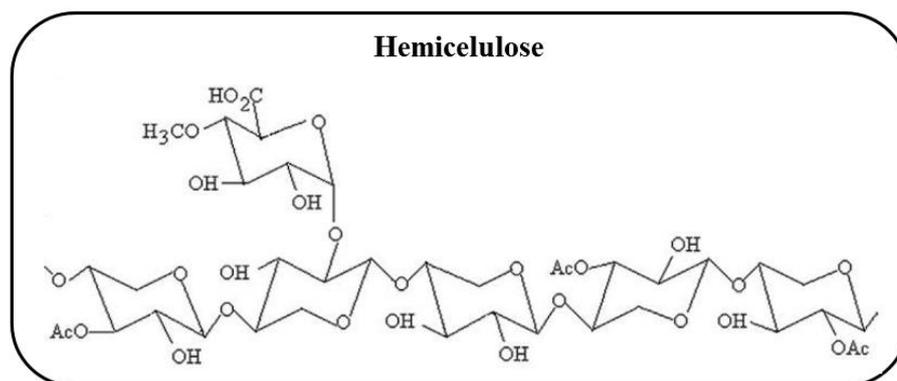
Fonte: Adaptado de Nascimento et al., 2014 (14).

### 3.2.2. Hemicelulose

A hemicelulose é o segundo polissacarídeo mais abundante na natureza. Diferente da celulose, esse biopolímero apresenta caráter amorfo, baixa massa molecular e uma composição heterogênea com diversas unidades de açúcares distintos. Além de possuir cadeias curtas e ramificadas. Dentre essas unidades podem ser citadas pentoses, hexoses e ácidos urônicos, sendo pentoses encontradas em maior quantidade (11).

Para ser incluída no grupo das hemiceluloses, um polissacarídeo deve possuir cadeia principal com unidades monossacarídeos unidos por ligações  $\beta$ -1,4 na configuração equatorial (8). A interação da molécula com os demais componentes e a solubilidade são determinados pelas ramificações da cadeia principal (6).

Dada a sua estrutura, a hemicelulose é facilmente hidrolisada, o que permite uma maior acessibilidade aos monômeros e uma maior reatividade. A hidrólise dessa fração gera como produto a xilose, que é aplicada principalmente na produção de furfural, solvente seletivo e muito reativo utilizado da purificação de óleos minerais, vegetais e animais (6). A Figura 3 representa um esquema da estrutura molecular da hemicelulose.



**Figura 3 - Representação esquemática da estrutura molecular da hemicelulose. Fonte: Adaptado de Nascimento et al., 2014 (14).**

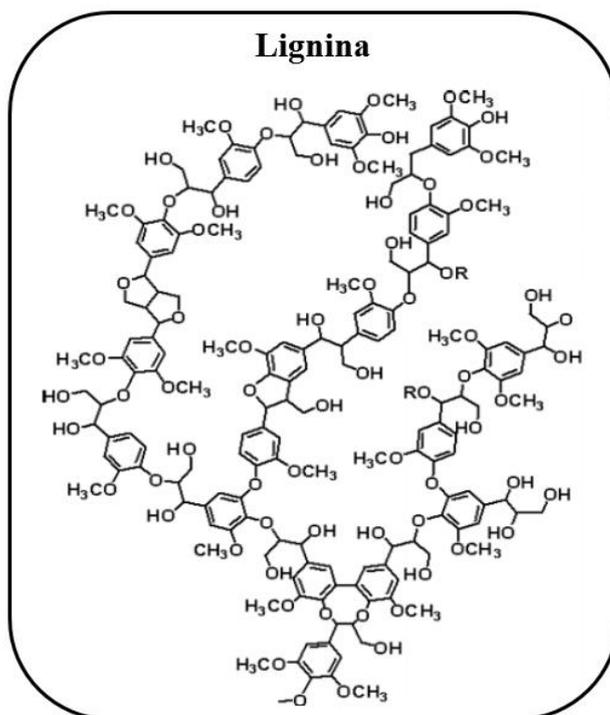
A Tabela 1 apresenta uma comparação entre as estruturas da celulose e hemicelulose (6).

**Tabela 1 - Comparação entre as estruturas da celulose e da hemicelulose.**

Celulose	Hemicelulose
Unidades de glicose interligadas	Unidades variadas de açúcares
Elevado grau de polimerização	Baixo grau de polimerização
Forma de arranjo fibroso	Não possui forma
Regiões amorfas e cristalinas	Regiões amorfas

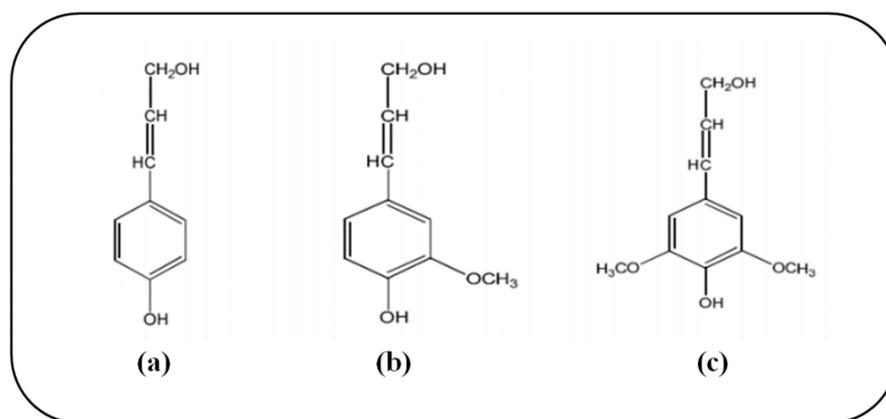
### 3.2.3. Lignina

A lignina possui uma grande variedade na sua composição e estrutura, o que a considera uma molécula não regular. Consiste em uma macromolécula com alta complexidade e ramificações, sendo classificada como um material homogêneo, amorfo e polifenólico. A Figura 4 representa um esquema da estrutura molecular da lignina.



**Figura 4 - Representação esquemática da estrutura molecular da lignina.**  
**Fonte: Adaptado de Perrone, 2015 (2).**

As moléculas de lignina consistem em um complexo heteropolímero fenólico, que resulta da polimerização oxidativa de unidades monoméricas de monolignóis, as quais consistem no Álcool p-cumarílico, Álcool p-coniferílico e Álcool p-sinapílico. As proporções entre esses percussores variam conforme a natureza do organismo. São essas estruturas que permitem a identificação da molécula em técnicas analíticas. Depois da molécula de celulose, a lignina é a segunda molécula com maior dreno de carbono nos vegetais. Uma grande quantidade de carbono é alocada na lignina durante a biossíntese. A Figura 5 demonstra a estrutura molecular das unidades precursoras da molécula de lignina.



**Figura 5 - Estruturas moleculares precursoras da lignina: (a) Álcool p-cumarílico, (b) Álcool p-coniferílico e (c) Álcool p-sinapílico. Fonte: Adaptado de Neto, 2018 (11).**

A lignina é o componente estrutural mais importante da parede celular dos vegetais. Sua estrutura tridimensional promove a rigidez e resistência no vegetal, permitindo o crescimento vertical, e confere hidrofobicidade que auxilia no transporte da água. A lignina produz aproximadamente 25% da biomassa lignocelulósica insolúvel em água, atua como uma “cola” que conecta a celulose e hemicelulose.

A lignina é considerada agora como principal recurso renovável aromático, apresentando-se como uma excelente candidata a modificações estruturais e químicas e desenvolvimento de novos materiais pela sua composição rica em grupos hidroxila fenólicas e alifáticas (12).

### **3.3. Pré-tratamento da biomassa lignocelulósica**

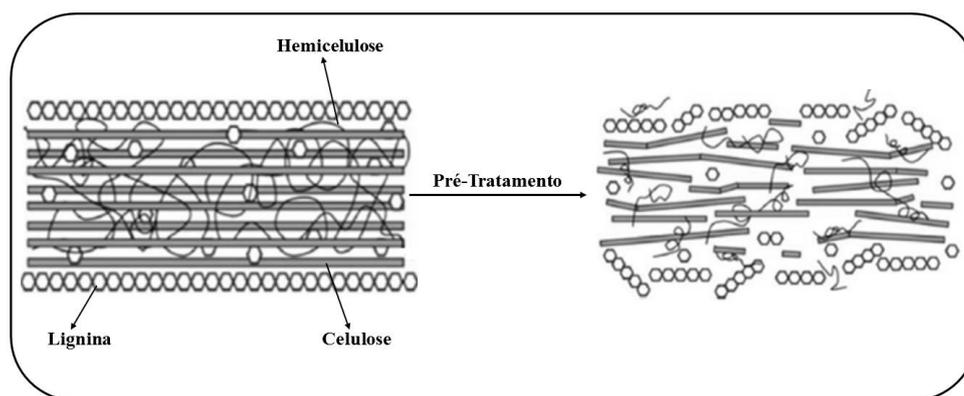
Pré-tratamentos da biomassa lignocelulósica são processos que convertem a complexa estrutura lignocelulósica da parede celular dos vegetais nas frações de seus componentes simples (celulose, a hemicelulose e lignina), reduzindo a recalcitrância da estrutura e tornando-a acessível para a possível separação das frações.

No processo de pré-tratamento, as frações dos componentes lignocelulósico são disponibilizados individualmente, de modo que esses possam ser aproveitados em outros processos. Ou seja, um processo de pré-tratamento efetivo melhora a formação dos açúcares na fase subsequente da hidrólise enzimática, reduzindo a degradação dos carboidratos e a formação de inibidores

para a hidrólise e fermentação. No processo de pré-tratamento, geralmente ocorre a retenção da lignina, a preservação da hemicelulose e a redução da cristalinidade e aumento da porosidade da celulose.

Os principais objetivos de um processo de pré-tratamento são formar açúcares diretamente por hidrólise, evitar a perda ou degradação dos açúcares formados, limitar a produção de produtos inibidores, reduzir a demanda de energia e minimizar o custo dos processos que tem a biomassa como principal insumo, como por exemplo, um processo de produção de biocombustível (13).

O pré-tratamento da biomassa lignocelulósica é um passo crítico. A desconstrução da estrutura do material lignocelulósico nos componentes básicos da sua estrutura é essencial para a eficiência e produtividade das etapas posteriores do processo. Os substratos quando pré-tratados, tornam-se mais suscetíveis à hidrólise (4). A Figura 6 representa esquematicamente o efeito do processo de pré-tratamento na biomassa lignocelulósica.



**Figura 6 - Efeito do processo de pré-tratamento na biomassa lignocelulósica.**  
**Fonte: Adaptado de Valim, 2018 (15).**

Os métodos de pré-tratamento podem ser classificados em quatro categorias: físico (moagem e trituração, radiação, temperaturas elevadas), químico (básico, ácido diluído, agentes oxidantes e redutores e solventes orgânicos), biológico (bolor drando) ou combinados (auto hidrólise via vapor, hidrotermólise e oxidação via úmida). Os métodos físicos atuam diminuindo o grau de polimerização e aumentando a área superficial e tamanho dos poros da partícula lignocelulósica. Os métodos químicos promovem a extração da lignina da biomassa lignocelulósica, diminuem o grau de polimerização e cristalinidade da celulose e aumentam a porosidade da partícula lignocelulósica. Métodos biológicos promovem a extração da lignina e reduzem o grau de polimerização da

celulose e hemicelulose. E os métodos combinados atuam na degradação da hemicelulose, na extração da lignina, aumentando a porosidade e área superficial da partícula lignocelulósica (15). Os métodos químicos costumam ser os mais eficientes. Os métodos físicos e combinados raramente melhoram a digestibilidade da biomassa quando comparado com métodos químicos simples.

O pré-tratamento é um dos passos mais caros no processo de conversão da biomassa lignocelulósica, pois envolvem elevada demanda energética e diversos reagentes químicos. Dessa forma, desenvolver processos de pré-tratamentos eficientes e de baixo custo, que podem ser integrados às operações de processamento da biomassa é um dos grandes desafios atuais (4).

Na escolha da técnica de pré-tratamento, deve-se analisar qual é o produto de interesse na matriz da parede celular, ou seja, a fração de interesse, entre os constituintes da biomassa lignocelulósica. Dependendo da categoria do pré-tratamento, várias modificações químicas e físicas podem ocorrer na biomassa. Algumas técnicas de pré-tratamento podem ser mais severas e atacar a estrutura da celulose e da lignina ou remover a hemicelulose por completo. Pré-tratamentos básicos em condições mais brandas, possibilitam a separação entre a fração hemicelulósica e lignocelulósica sem degradar o polissacarídeo (11).

Os passos do pré-tratamento devem ser simples, ecológicos, rentáveis e economicamente viáveis, além de não colaborarem para a perda de fração de interesse (16). Não existe uma estratégia única de pré-tratamento. Ele depende principalmente do tipo de biomassa lignocelulósica e dos produtos desejados. Uma abordagem emergente nesse campo de estudo e que tem apresentando-se eficiente é o pré-tratamento químico, em meio alcalino, utilizando o peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ ) como reagente principal.

### **3.3.1. Pré-tratamento com peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ )**

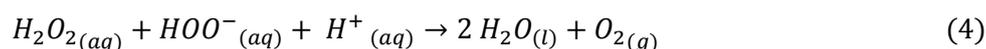
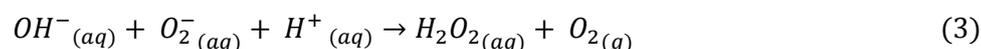
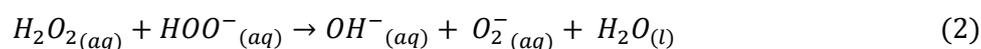
Processos de pré-tratamentos químicos em meio alcalino são os mais utilizados na indústria, em virtude da eficiência, baixo custo e não degradação das frações lignocelulósicas.

O pré-tratamento com  $H_2O_2$  consiste em uma técnica que se utiliza de uma solução aquosa de peróxido de hidrogênio e hidróxido de sódio ou hidróxido de potássio. A solução formada possui um elevado poder de extração da lignina. A aplicação de  $H_2O_2$  em tratamentos é atribuída a duas características principais:

forte capacidade oxidativa do reagente e decomposição do reagente em oxigênio e hidrogênio, duas substâncias não poluentes.

O peróxido de hidrogênio é altamente seletivo à lignina. Ele reage com as estruturas alifáticas e aromáticas características da molécula. Não afeta a cadeia lignocelulósica, solubiliza apenas uma quantidade muito pequena da hemicelulose, diminui efetivamente a cristalinidade da celulose e não produz substâncias inibidoras do processo de fermentação.

O pré-tratamento com peróxido de hidrogênio pode ser realizado em condições baixas de temperatura e pressão. Porém, é fortemente dependente do pH do meio. Seu melhor desempenho ocorre em meio alcalino, mais especificadamente na faixa 11,5 - 11,6. Nessas condições, as espécies químicas formadas são responsáveis pela oxidação da lignina e dissolução da hemicelulose e são altamente reativas. Essas espécies são os radicais hidroxil ( $\text{OH}^\cdot$ ) e superóxido ( $\text{O}_2^\cdot$ ). As reações químicas representadas pelas Equações (1 – 5) ocasionam a formação desses radicais reativos (17).



Dado o potencial do peróxido de hidrogênio para pré-tratamento, sua aplicação tem sido objeto de estudo em outros trabalhos ao longo do tempo.

Segundo o estudo realizado por Gould, 1984 (18), a condição experimental mais eficiente foi quando o peróxido de hidrogênio com concentração 1% (v/v) foi ajustado a pH alcalino em 11,5, a uma temperatura de 25°C por um período de 18 a 24 h.

Para Azzam, 1989 (19), o pré-tratamento oxidativo apresenta-se como um meio eficiente para quebrar as cadeias lignocelulósicas visando etapas posteriores de hidrólise e fermentação. Cerca de 50% da lignina e hemicelulose

do bagaço da cana-de-açúcar podem ser solubilizados com 2% de peróxido de hidrogênio a 30°C no decorrer de 8h.

Krishna et al., 1998 (20) relatou um rendimento de 92% no processo de hidrólise quando o bagaço da cana-de-açúcar foi pré-tratado com o oxidante H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Rabelo, 2007 (21), Rego, 2017 (22) e Valim, 2018 (15) realizaram um estudo detalhado das condições operacionais do processo de pré-tratamento com o peróxido de hidrogênio avaliando a extração da lignina do bagaço da cana-de-açúcar.

Com a finalidade de viabilizar a hidrólise enzimática para posterior fermentação dos açúcares para a produção de etanol, Rabelo, 2007 (21) avaliou a influência de três variáveis de processo e a influência da granulometria do bagaço de cana-de-açúcar no pré-tratamento e no desempenho da hidrólise. As variáveis avaliadas foram tempo de pré-tratamento (h), temperatura (°C) e concentração do peróxido de hidrogênio (%) e o desempenho foi avaliado pela liberação de glicose e açúcares redutores totais (ART). A partir dos dois planejamentos experimentais propostos para a otimização do processo, concluiu-se que os melhores rendimentos em glicose foram obtidos para a biomassa menos particularizada. A variável tempo do pré-tratamento não mostrou-se estatisticamente significativa em termos de condições que levam à máxima liberação de glicose e foi fixada em 1h. A temperatura e concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> determinadas como ótimas foram 25°C e 7,355% m/v, respectivamente, conferindo um rendimento de glicose de 84,07%.

Rego, 2017 (22), com o objetivo de remover a lignina e disponibilizar as demais frações de carboidratos, realizou experimentos variando a temperatura (25 – 45 °C) e a concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (1,5 – 7,5%). O desempenho do pré-tratamento foi avaliado através do método gravimétrico de Klason para quantificar a lignina, o HPLC para determinar as concentrações de xilose e glicose e análises em infravermelho para determinar as mudanças na estrutura da biomassa. Diferente do resultado descrito no parágrafo anterior, a condição indicada de processo encontrada em termos de solubilização da biomassa e rendimentos de glicose foi de 45°C e 7,5% m/v de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Para cada uma das análises realizadas foram propostos modelos neurais com o objetivo de otimizar este processo.

Seguindo o princípio de encontrar a condição ótima para este processo, Valim, 2018 (15) realizou um estudo comparativo entre o pré-tratamento com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e o pré-tratamento com dióxido de carbono supercrítico, avaliando três variáveis relevantes ao processo, temperatura, concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e pH. Para o estudo realizado com peróxido de hidrogênio, o desempenho do processo foi avaliado em

termos de teor de lignina residual e teor de lignina oxidada no processo. Foram aplicadas ferramentas de inteligência artificial (Algoritmos Genéticos, ANN e ANFIS) para determinar modelos polinomiais e neurais ótimos para este processo e consequentemente as condições de processo (T, concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e pH) mais indicadas, como nos trabalhos citados anteriormente.

### **3.4. Técnicas analíticas**

#### **3.4.1. Espectroscopia molecular vibracional**

A espectroscopia estuda a interação da radiação eletromagnética com a matéria. Técnicas utilizando radiação eletromagnética são uma importante fonte de informação experimental para a física de átomos e moléculas. Espectros de emissão e absorção gerados quando a radiação interage com os átomos da matéria fornecem informações sobre sua estrutura molecular e sobre a interação das moléculas com seus vizinhos.

No presente estudo, foram aplicadas técnicas de espectroscopia vibracional (FTIR e Raman). As vibrações dos átomos no interior de uma molécula apresentam energia coerente com a região do espectro eletromagnético correspondente ao infravermelho.

As espectroscopias FTIR e Raman são técnicas complementares. Os espectros obtidos por cada técnica apresentam diferenças significativas, oferecendo individualmente informações particulares. Ambas as técnicas estão relacionadas às vibrações moleculares, porém, os mecanismos para sondagem dessas vibrações são distintos.

##### **3.4.1.1. Espectroscopia FTIR**

A espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) estuda a interação da radiação eletromagnética na região do infravermelho com a matéria, através do fenômeno físico da absorção. Apresenta-se como uma poderosa ferramenta na identificação de compostos orgânicos e inorgânicos puros e tem sido usada devido à confiabilidade nos dados gerados em relação à caracterização, identificação e quantificação da estrutura das amostras analisadas. Por isso, é também considerada uma das técnicas analíticas experimentais mais importantes, já que utiliza pouca quantidade de amostra e

apresenta rapidez na aquisição dos espectros fornecendo informações essenciais às análises (23).

Segundo Skoog et al., 2005 (24) a espectroscopia na faixa do infravermelho é capaz de identificar as diferentes ligações químicas entre os átomos pelas deformações rotacionais e vibracionais, as quais absorvem energia em determinada frequência de ressonância, de acordo com as características químicas dos átomos envolvidos. A região espectral de ação do FTIR é vasta, recolhendo simultaneamente uma grande quantidade de dados.

Os movimentos vibracionais das moléculas induzem a absorção na região infravermelha, formando bandas de absorção, que são atribuídas à grupos químicos e aliados a análise estatística multivariada, podendo ser utilizadas em análises quantitativas e qualitativas e gerando informações específicas sobre o produto investigado (25).

Os espectros em geral, fornecem informações essencialmente qualitativas, porém análises em FTIR possibilitam semi-quantificar os componentes de uma amostra estando ela em qualquer estado físico.

O termo FTIR provém do fato de ser necessário recorrer-se às transformadas de Fourier para converter os dados recolhidos em um espectro de radiação. Espectrofotômetros que trabalham na região do infravermelho operam baseados nos princípios de um interferômetro de Michelson, o qual o funcionamento é baseado na interferência da luz e produz um padrão chamado interferograma, traçado a partir do caminho óptico. O interferograma é representado em um gráfico de intensidade *versus* tempo, o qual não é muito útil para a espectroscopia. Assim, torna-se mais esclarecedor obter o espectro que relaciona intensidade *versus* número de onda. Para calcular esse espectro, utiliza-se a técnica matemática conhecida como Transformada de Fourier, que extrai as frequências individuais que foram absorvidas no primeiro espectro no domínio temporal (24).

O objetivo da espectroscopia FTIR é medir a intensidade que uma amostra consegue absorver da radiação inserida a um determinado comprimento de onda. O sinal do interferograma modificado que chega ao detector contém informações sobre a quantidade de energia absorvida em cada comprimento de onda (frequência). Essa técnica utiliza um feixe de luz composto, com comprimentos de onda distintos. Após a medição da absorbância, o feixe de luz inicial é modificado, passando a conter uma combinação de comprimentos de onda diferente do feixe anterior, originando outro conjunto de dados. Este processo é repetido várias vezes. Os dados são recolhidos e utilizados para plotar o espectro. A

espectroscopia FTIR é uma técnica com elevada sensibilidade e maior velocidade de resposta, produzindo interferograma rapidamente, através da realização de várias medidas em um curto intervalo de tempo (26).

O espectrômetro de infravermelho determina as posições e intensidades relativas de todas as absorções ou picos na região do infravermelho e os registra em forma de gráfico. O gráfico plotado é de intensidade de absorção *versus* número de onda e é conhecido como espectro infravermelho do composto.

Para aplicação da espectroscopia FTIR é necessário preparar as amostras, independente do estado físico em que elas se encontram. Amostras líquidas precisam ser depositadas em células específicas que possuem alta transmissão na faixa do infravermelho médio. No caso de sólidos, é necessário que as amostras sejam preparadas com KBr.

A aplicação do FTIR estende-se para uma ampla gama de utilizações no mercado, desde setores industriais, farmacêuticos e agrícolas. Mendes, 2018 (27) aplicou a técnica para discriminação de misturas de café. Rodriguez-Saona, 2011 (28) aplicou a espectroscopia por FTIR para detectar adulterações nos alimentos. Rodrigues, 2012 (29) aplicou a espectroscopia por FTIR em variedades híbridas de bagaço de cana-de-açúcar pré-tratados para avaliar e caracterizar o processo de fragmentação das cinco variedades de bagaço e detectar a diferença entre essas variedades e a influência deste fato na produção de etanol lignocelulósico.

#### **3.4.1.2. Espectroscopia de espalhamento Raman**

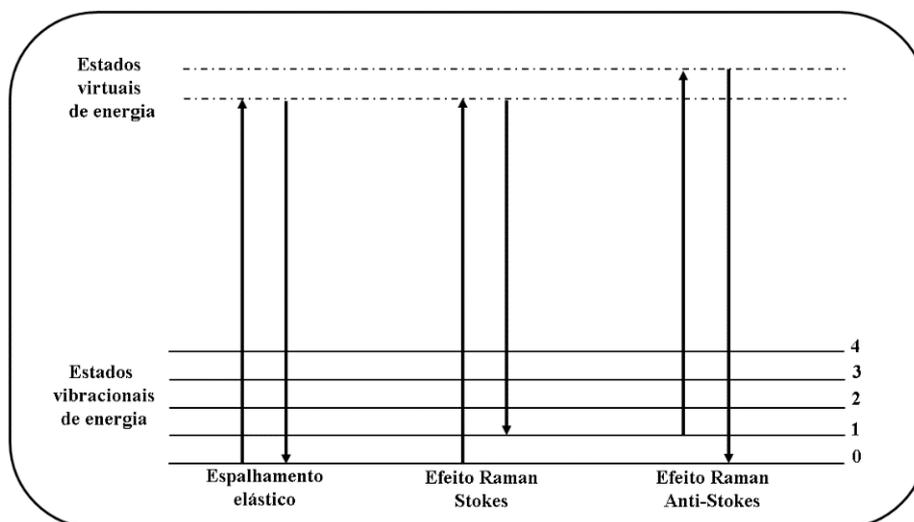
A espectroscopia Raman é uma técnica analítica não destrutiva amplamente utilizada para a caracterização de materiais (30).

Na espectroscopia Raman, a interação entre a radiação e a matéria ocorre através de um espalhamento. Ao atingir uma amostra, uma fonte monocromática de luz sofre um espalhamento, gerando um espalhamento elástico ou inelástico. No primeiro caso, a luz produzida é de mesma energia que a luz incidente, não possuindo interesse de estudo. E no segundo caso, a luz produzida possui energia diferente do incidente (31). Essa diferença de energia que ocorre no espalhamento inelástico consiste no deslocamento Raman e permite obter muitas informações importantes sobre a composição química das moléculas e é conhecido como efeito Raman. O efeito Raman é imperceptível para o olho nu e em outras palavras consiste em uma alteração da cor da luz refletida pelas moléculas ou estruturas

crystalinas quando o fóton incidente é afetado pela amostra e é espalhado com um comprimento de onda distinto.

No espalhamento inelástico, a luz e a amostra podem interagir de duas formas quanto ao nível energético. O fóton incidente pode ter energia suficiente para excitar um nível eletrônico gerando fluorescência ou o fóton pode não ter energia para alcançar o nível eletrônico, mas entrega uma fração de sua energia para níveis vibracionais característicos definidos pela estrutura molecular, pela simetria e composição química da amostra. O fóton incidente aumenta a energia inteann do sistema, e o fóton espalhado possui energia menor. Essa diferença de energia entre os dois estados pode aparecer como energia vibracional, rotacional ou eletrônica na amostra (32).

O deslocamento Raman é específico para cada amostra em estudo. Ele pode ocorrer acima ou abaixo da energia do fóton espalhado, quando comparado ao fóton incidente. Os componentes deslocados para baixo são denominadas Stokes e os componentes deslocadas para cima são denominadas anti-Stokes (33). A Figura 7 representa esquematicamente os níveis de energia moleculares nos processos de espalhamento elástico e inelástico (Efeito Raman) nas formas Stokes e anti-Stokes.



**Figura 7 - Esquema dos níveis de energia moleculares nos processos de espalhamento elástico e inelástico (Efeito Raman) nas formas Stokes e anti-Stokes. Fonte: Adaptado de Lobatón Villa, 2018 (34).**

A espectroscopia Raman é aplicada às amostras sem que seja necessária uma rigorosa preparação das mesmas. O conjunto de linhas no espectro gerado

é inconfundível permitindo a certificação de fases que apresentam o efeito Raman e permitindo a identificação das fases da amostra por comparação com espectros obtidos em padrões. A maior parte dos compostos orgânicos e minerais apresenta um espectro Raman característico. Mas em alguns casos, a análise do espectro é dificultada pela resposta fluorescente muito intensa. Metais não podem ser analisados em espectroscopia Raman pois não apresentam o efeito.

A aplicação da espectroscopia Raman estende-se para análises de pedras preciosas (32), polímeros, vestígios forenses, produtos farmacêuticos, pigmentos de obras de arte e outros. Padilha, 2017 (35) utiliza a espectroscopia Raman para a caracterização do biocarvão e como ele pode interferir na fertilidade do solo. Lobatón Villa, 2018 (34) utiliza a espectroscopia Raman em aplicações bioanalíticas como a discriminação de bactérias no nível de gêneros e espécies. Souza et al., 2009 (36) aplicou a espectroscopia Raman para a identificação e quantificação de plastificantes em filmes comerciais de PVC esticável.

Essa técnica analítica é muito utilizada para análise e caracterização de espécies vegetais. Alves, 2012 (37) utilizou a espectroscopia Raman para caracterizar os materiais produzidos através da metodologia da síntese de nanotubos a partir do bagaço de cana-de-açúcar. Ji et al. 2013 (38) utilizou a espectroscopia Raman para avaliar a distribuição da lignina e celulose em resíduos de madeira. Agarwal et al., 2003 (39) utilizou espectroscopia Raman para medir de forma direta a concentração de lignina nas polpas de papel Kraft. E Pastore, 2004 (33) realizou um estudo detalhado do efeito da radiação ultravioleta em madeiras através da espectroscopia Raman. Nesse estudo, também foram realizadas medidas quantitativas, a partir do espectro Raman obtido em cada amostra.

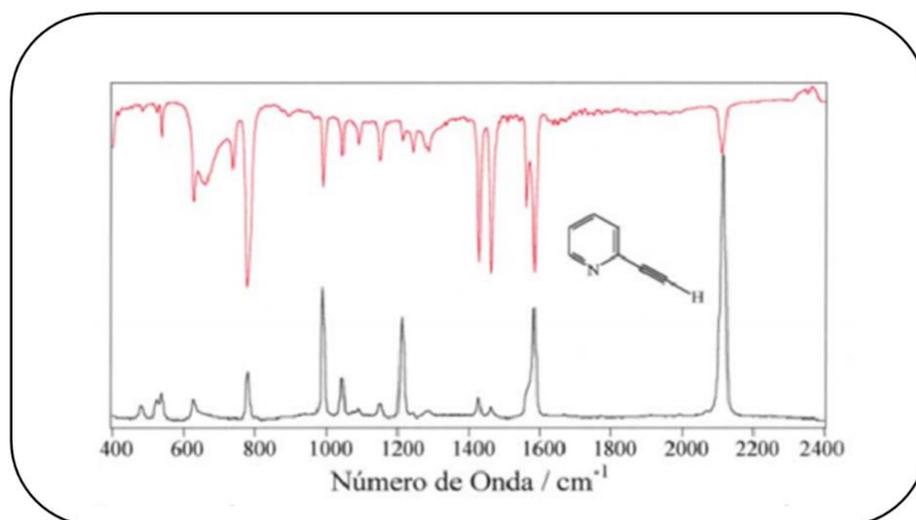
O espectro Raman consiste em um gráfico do número de fótons espalhados detectados ou da intensidade da luz espalhada versus o deslocamento Raman em torno de um comprimento de onda laser incidente ou diretamente em função do comprimento de onda. É importante destacar que os espectros produzidos em espectroscopia Raman são distintos para sólidos, líquidos e gases. A noção de níveis de energia vibracionais das moléculas de líquidos e gases individuais é mais significativa. Os materiais cristalinos possuem comportamento distinto, é considerado que toda rede cristalina sofresse a vibração produzindo um efeito macroscópico.

A Tabela 2 apresenta uma comparação entre as técnicas analíticas discutidas acima.

**Tabela 2 - Comparação entre as técnicas analíticas: Espectroscopia FTIR e a Espectroscopia Raman.**

FTIR	Raman
Fenômeno físico: Absorção da luz	Fenômeno físico: Espalhamento da luz
Demanda preparação de amostra	Não demanda preparação de amostra
Mudança no momento dipolo	Mudança de polaridade da molécula
Mede a frequência absoluta da absorção da radiação	Mede a frequência relativa da dispersão da radiação
Sensível a vibrações de grupos funcionais hetero-nucleares e ligações polares	Sensível a ligações moleculares homo-nucleares
Não tem influência da fluorescência	Influência da fluorescência
Menor intensidade de ruídos	Maior intensidade de ruídos

Na Figura 8, é possível notar a similaridade entre os espectros através de uma comparação entre os espectros de absorção no infravermelho (FTIR) e Raman. A linha superior pertence ao espectro FTIR e a linha inferior pertence ao espectro Raman.



**Figura 8 - Comparação entre os espectros de absorção no infravermelho (FTIR) e Raman. Fonte: Adaptado de Faria, 2011 (31).**

### **3.4.2. Método Klason**

Também conhecido como Lignina Klason (LG), este consiste em um dos procedimentos analíticos utilizado tradicionalmente para a quantificação do conteúdo de lignina em amostras de vegetais. A lignina Klason é obtida através de isolamento da lignina como resíduo sólido, de uma solução na qual os polissacarídeos são removidos. A determinação da lignina Klason ou lignina insolúvel é feita com base na massa seca dos resíduos não filtrados

No método Klason ocorre a hidrólise dos polissacarídeos com ácido sulfúrico 72%. Neste procedimento, a lignina é obtida como um resíduo e é determinada gravimetricamente, de modo direto e quantitativo (40).

Alguns exemplos que demonstram a aplicabilidade da técnica Klason para a quantificação da lignina são vistos em Morais et al., 2018 (41) e Benites et al., 2018 (42).

Morais et al., 2018 (41) utilizou o método Klason para avaliar e comparar a extração da lignina presente na casca de arroz utilizando ácido sulfúrico e ácido clorídrico, comprovando a maior eficiência do tratamento com ácido sulfúrico. Benites et al., 2018 (42) utilizou o método Klason para a caracterização físico-química, do teor de lignina insolúvel especificadamente, em madeiras híbridas de eucalipto irrigado e fertirrigados.

### **3.5. Modelagem e otimização de processos**

Antes de se implementar uma nova operação ou processo, é necessário que se tenha uma ideia prévia dos possíveis resultados e consequências, a fim de identificar pontos que devem ser otimizados. A modelagem estatística e simulação computacional vem sendo fortemente utilizada na gestão moderna de processos. Tecnologias de informação são adotadas como ferramentas para auxiliar os gestores na identificação, avaliação e comparação de alternativas operacionais. E sistemas de apoio à decisão são utilizados pelas empresas para tomada de decisão estratégica. De modo geral, os processos possuem alguma limitação, como o elevado consumo de energia, baixa produtividade ou elevado tempo de resposta. Dada a demanda de melhorar a produtividade e capacidade dos processos, tornando-os mais eficientes, com baixo custo e impactos ambientais, a modelagem e otimização de processos surge como uma possibilidade que viabiliza alcançar essas soluções ótimas.

A otimização consiste em uma área de pesquisa operacional que utiliza o método científico para apoiar a tomada de decisões, visando determinar como melhor projetar e operar um sistema, geralmente sob condições que requerem a alocação de recursos escassos. Em termos matemáticos, a otimização consiste em um problema no qual deve-se encontrar os mínimos ou máximos de uma função de várias variáveis, com valores dentro de uma determinada região do espaço multidimensional. Geralmente o ponto de partida é um problema real, o qual será adequado a um modelo matemático através da formalização de variáveis, restrições e objetivos.

A função objetivo de um problema de otimização é construída a partir dos parâmetros envolvidos no problema. Ela funciona como uma medida da proximidade da solução em relação a um conjunto de parâmetros. Esses parâmetros podem ser conflitantes, quando um aumenta, o outro diminui. O objetivo é encontrar o ponto ótimo.

Para otimizar um processo é necessário desenvolver uma função objetivo e um conjunto factível. A função objetivo consiste em um modelo matemático que avalia a diferença entre as respostas previstas pelo modelo e os dados conhecidos, ou seja é uma medida do erro. E o conjunto factível consiste em um conjunto de igualdades e desigualdades que definem as restrições.

Uma grande variedade de métodos é utilizada na otimização. Alguns desses métodos são fundamentados na programação matemática, conhecidos como métodos clássicos de otimização, os quais exigem uma modelagem mais complexa e nem sempre conseguem gerar uma solução ótima viável rapidamente, porém garantem a otimização das soluções encontradas. Esses métodos apresentam duas limitações principais quanto a função objetivo. A função objetivo deve ser contínua em todos os pontos e unimodal. Pois, nestes métodos a verificação dos resultados é realizada através do gradiente função objetivo e a presença de vários pontos críticos no domínio estudado pode convergir para soluções locais, as quais não representam todo o sistema.

Dada essas limitações e a relação complexa e não linear entre os parâmetros de processo de entrada e parâmetros de desempenho de saída é difícil desenvolver um modelo de processo preciso e usá-lo para selecionar os parâmetros de processo ideais. Assim, técnicas inteligentes tem se mostrado muito promissoras na solução de problemas complexos não lineares em campos diversos de modelagem de processos, reconhecimento de padrões e processamento de sinais e controle. Esses métodos, conhecidos como heurísticos, são fundamentados na inteligência artificial, são de fácil

implementação e produzem boas soluções rapidamente, apesar de não garantirem a otimização dessas soluções encontradas. São aplicados principalmente, com o objetivo de melhorar a precisão da previsão do modelo com menor dependência dos dados experimentais e com suposições mais realistas. Resultados analíticos e experimentais são utilizados para a validação desses modelos (43).

A escolha do método utilizado para a modelagem e otimização depende de condições como a distribuição de variáveis, o número de dados os quais deseje-se prever e a complexidade das interações entre as variáveis. O método deve ser robusto o suficiente para gerar modelos altamente precisos.

A otimização a partir da modelagem estatística tradicional e com tecnologias inteligentes é uma aplicação bastante difundida. No contexto do estudo de processos de pré-tratamento do bagaço da cana-de-açúcar, a otimização de processos e a construção de modelos matemáticos inteligentes de predição são fatos pioneiros e importantes, quando comparados as metodologias tradicionalmente aplicadas (métodos analíticos quantitativos e qualitativos) para avaliação do desempenho do pré-tratamento e o comportamento das variáveis envolvidas no processo.

Rego, 2017 (22) utilizou redes neurais artificiais para desenvolver modelos de predição para avaliar o desempenho do pré-tratamento com peróxido de hidrogênio a partir de análises com o Método Klason, HPLC e infravermelho.

Gitifar et al., 2013 (45) avalia em seu estudo os métodos de pré-tratamento do bagaço de cana-de-açúcar com ácido diluído e pré-tratamento combinado de ácido diluído com ozonólise. A avaliação da eficiência desses métodos foi utilizando modelos de redes neurais artificiais para estimar a concentração de glicose para cada um deles. O estudo constatou a confiabilidade das predições realizadas pelos modelos com redes neurais, quando esses resultados são comparados com os dados experimentais.

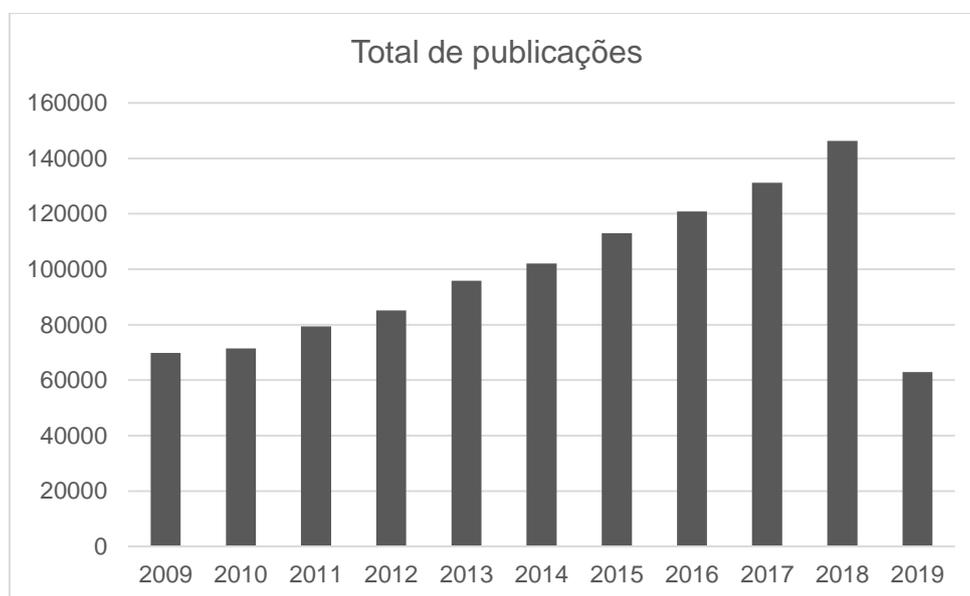
Valim et al., 2017 (44) aplicou modelagem com redes neurais para apoiar um estudo experimental do processo de extração da lignina do bagaço de cana-de-açúcar com peróxido de hidrogênio em meio alcalino, através da previsão e detecção de falhas.

Comparando os trabalhos citados anteriormente, é possível conferir a elevada aplicabilidade das redes neurais artificiais (ANN) no desenvolvimento de modelos otimizados, já que os resultados obtidos com as simulações dos modelos mostram boa concordância com os dados experimentais utilizados para treinamento e teste. Em virtude da capacidade de predição satisfatória, este

trabalho aplicará ANN para desenvolver modelos ótimos para o processo de pré-tratamento.

### 3.5.1. Planejamento experimental

Em uma fase anterior a modelagem, seja ela tradicional ou com tecnologias inteligentes, é possível aplicar ferramentas estatísticas e de otimização numérica para estimar as faixas de valores dos parâmetros mais críticos do sistema dentro do espaço experimental. Uma ferramenta aplicável é o planejamento experimental, o qual auxilia no estudo de problemas com um grande número de variáveis experimentais e que permite analisar várias dessas propriedades concomitantemente. Baseado nesse mesmo princípio, a Metodologia da Superfície de Resposta pode ser construída a partir do modelo, auxiliando a exploração de regiões dos parâmetros de maior relevância no sistema em estudo (46). A Figura 9 apresenta um gráfico que demonstra a evolução do número de trabalhos que aplicaram o planejamento experimental ao longo dos últimos dez anos. As informações numéricas foram baseadas no banco de dados do site ScienceDirect (47).



**Figura 9 – Evolução do número de publicações aplicando planejamento de experimentos.**

Com o objetivo de minimizar tempo e custos operacionais e obter uma análise dos resultados baseadas em probabilidades estatísticas, o planejamento

experimental tem a finalidade de contribuir na preparação e execução de experimentos e na análise dos resultados, obtendo um grande número de informações a partir de um número reduzido de experimentos. Dada essa vantagem, ele é amplamente aplicado na área de pesquisa e desenvolvimento e também na área industrial.

O principal efeito do planejamento experimental é conhecer qual a dependência entre a resposta do processo (saída) e as variáveis envolvidas no sistema (fatores), ou ainda como as variáveis atuam sobre o sistema, produzindo as respostas. Assim, é possível concluir que o sistema funciona como uma função desconhecida que relaciona as variáveis de entrada (fatores) às variáveis de saída (respostas) (48).

No contexto do estudo de processos de pré-tratamento do bagaço da cana-de-açúcar, Rabelo, 2007 (21) realizou um estudo para otimização do processo de pré-tratamento do bagaço da cana-de-açúcar com peróxido de hidrogênio em meio alcalino. Para esse estudo, aplicou-se modelos estatísticos utilizando o planejamento experimental. O planejamento realizado foi o fatorial completo  $2^n$ , onde  $n$  é o número de fatores estudados. Para cada fator foram determinados dois níveis. Os fatores estudados foram o tempo reacional, a temperatura e a concentração de peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ ). A partir desse planejamento, foi possível concluir que o tempo de reação e a temperatura não são fatores significativos para o pré-tratamento e uma concentração ótima do  $H_2O_2$  foi determinada.

### **3.5.2. Tecnologias inteligentes**

Conhecidas as vantagens associadas a otimização por modelos inteligentes, o presente estudo aplicou ferramentas de inteligência artificial para o desenvolvimento e otimização de modelos polinomiais e neurais no processo de pré-tratamento da biomassa lignocelulósica com peróxido de hidrogênio em meio alcalino a partir de um banco de dados composto com informações analíticas experimentais. As ferramentas aplicadas foram o *Algoritmo Genético (GA)*, *Redes Neurais Artificiais (ANN)* e *Sistema de Inferência Adaptativa Neuro-Difusa (ANFIS)*, as quais serão expostas nos parágrafos seguintes.

### 3.5.2.1. Algoritmo Genético (GA)

Os algoritmos genéticos (GA) são uma família de modelos computacionais inspirados na evolução. Incorporam uma solução potencial para um problema específico em uma estrutura semelhante a de um cromossomo e aplicam operadores de mutação e *crossover* a essas estruturas de forma que as informações críticas relativas à solução do problema sejam preservadas.

Algoritmos genéticos possuem uma aplicação bastante abrangente, mas são geralmente utilizados como otimizadores de funções. Consiste em uma ferramenta que permitem a formulação e solução de problemas de otimização de modo simplificado. A otimização com GA oferece melhor solução ideal no espaço de pesquisa global, devido sua robustez, ou seja, não são sensíveis a erros de arredondamento no que se refere aos seus resultados finais. Desta forma, são indicadas para solução de problemas complexos de otimização, que envolvem um grande número de variáveis e espaços de soluções com dimensões elevadas. Em muitos casos, nos quais outras estratégias de otimização falham na busca por uma solução, os algoritmos genéticos convergem (49).

Borah et al., 2016 (50) utilizou algoritmo genético para desenvolver modelos para estudar o perfil de liberação de açúcar redutível na hidrólise enzimática de biomassas provenientes de ervas daninhas pré-tratados. Os parâmetros dos modelos revelaram que a eficiência da hidrólise enzimática aumenta quando as enzimas são induzidas pelo mecanismo físico do ultrassom.

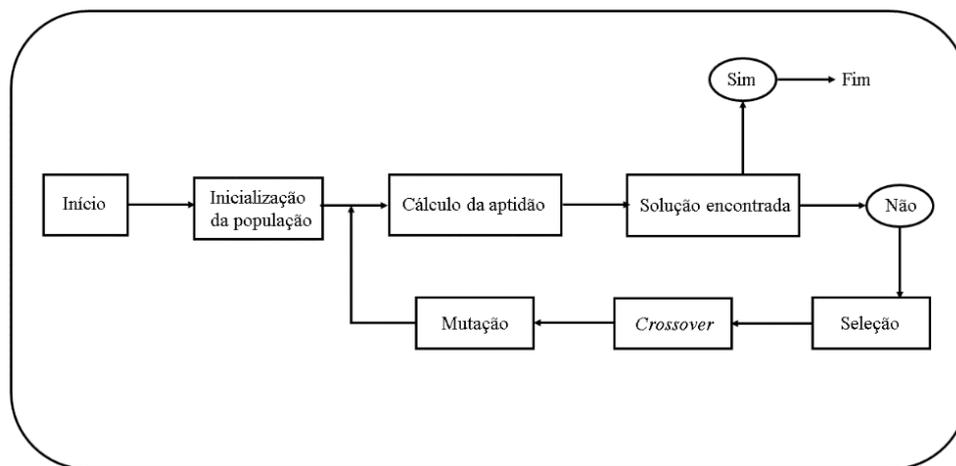
Sirohi et al., 2018 (51) realizou um estudo comparativo aplicando algoritmo genético e método matemático clássico para modelar e otimizar a produção de celulose a partir do casco da ervilha por *Trichoderma reesei*. A otimização dos parâmetros do processo foi realizada utilizando uma combinação entre otimizadores matemáticos, expressos por equações algébricas, e otimizadores genéticos a fim de obter a combinação de variáveis para a maior atividade enzimática possível. Dados os resultados obtidos, o estudo concluiu que o modelo com GA pode ser usado como um potencial otimizador para processos envolvendo a utilização de resíduos, pois o modelo com GA forneceu valores mais elevados do que o modelo com otimizadores matemáticos.

Uma implementação de algoritmo genético começa com uma população aleatória de indivíduos ou cromossomos. Cada cromossomo é uma cadeia de bits que representa uma solução possível para o problema no espaço de soluções. Essas estruturas são avaliadas e associadas a uma probabilidade de reprodução

de tal modo que as maiores probabilidades são associadas aos cromossomos que representam uma melhor solução para o problema de otimização, quando comparados com os cromossomos que representam uma solução pior. A aptidão da solução é tipicamente definida com relação à população corrente. A aptidão bruta de cada indivíduo é calculada pela função objetivo. Ela consiste no valor a ser usado para o cálculo da probabilidade de cada indivíduo ser selecionado para a reprodução (52).

O processo de solução adotado nos algoritmos genéticos consiste em gerar através de regras específicas uma população, um grande número de indivíduos, de modo que seja possível promover uma varredura tão extensa quanto necessária do espaço de soluções. O algoritmo é encerrado quando se atinge o critério de parada pré-especificado (53).

A Figura 10 representa esquematicamente a estrutura básica de operação do algoritmo genético.



**Figura 10 - Diagrama da estrutura básica de operação do algoritmo genético.**

**Fonte: Adaptado de Mitchell, 1998 (53).**

Cada interação do algoritmo genético corresponde à aplicação de um conjunto de quatro operações básicas: Cálculo da aptidão, seleção, mutação e *crossover*. Ao fim destas operações cria-se uma nova população, chamada geração, a qual deve representar-se como uma melhor aproximação da solução do problema de otimização.

### 3.5.2.1.1. Parâmetros do algoritmo genético

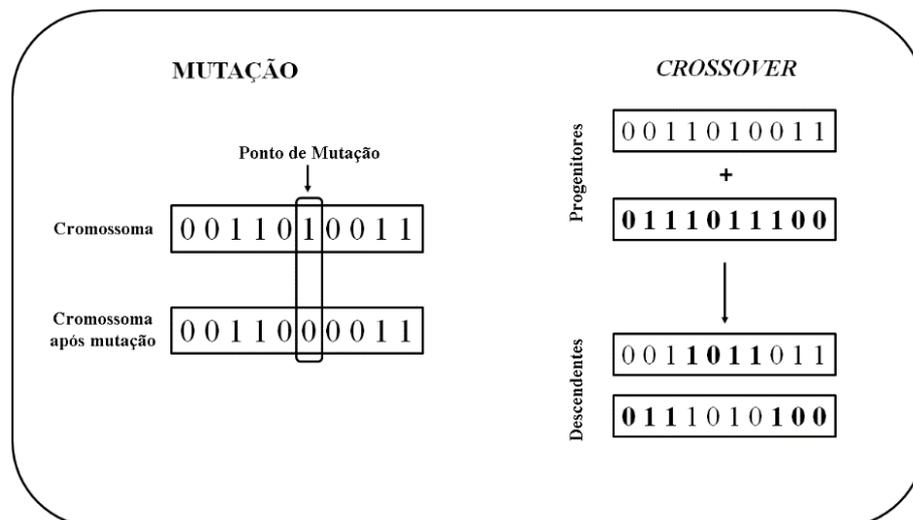
Os parâmetros mais relevantes para o algoritmo genético são o tamanho da população, tamanho da substituição ou aptidão, taxas de mutação e *crossover* e critérios de parada.

A população inicial é gerada atribuindo-se aleatoriamente valores aos genes de cada cromossomo. O cálculo da aptidão é determinado através do cálculo da função objetivo. Esse valor é utilizado para ordenar os indivíduos. Em seguida ocorre a seleção, na qual os indivíduos mais aptos da geração atual são utilizados para gerar uma nova população com a aplicação de operações de mutação e *crossover*.

A mutação é aplicada para garantir uma maior varredura do espaço de estados, evitando que o modelo GA convirja muito cedo para mínimos locais. A mutação ocorre segundo a probabilidade de mutação e é efetuada alterando-se o valor de um parâmetro do indivíduo. A escolha do indivíduo é aleatória, depende da probabilidade de mutação e pode atingir vários indivíduos da nova população.

*Crossover* realiza a troca de informações sobre os parâmetros que formam os indivíduos. Dois indivíduos de um mesmo local se rompem e entre eles ocorre a permutação destas informações, resultando na geração de dois descendentes compostos por partes dos indivíduos originais. A utilização do *crossover*, assim como mutação, aumenta a variabilidade genética dos indivíduos, contribuindo para a produção de uma nova geração com uma maior qualidade.

A Figura 11 representa o mecanismo dos principais operadores (Mutação e *Crossover*) do algoritmo genético.



**Figura 11 - Mecanismo dos principais operadores (Mutação e Crossover) do algoritmo genético.**

O critério de parada finaliza a execu o do algoritmo. Dentre os fatores que podem ser utilizados estão o valor pré-definido para o indivíduo mais apto, o tempo máximo para a execu o da rotina computacional, o número de gera es e a minimiza o da diferença dos valores dos indivíduos entre as gera es. A aplica o do último fator indica que o método convergiu para uma soluço satisfatória. Já os demais fatores, não necessariamente indicam que, a otimiza o foi completa e satisfatória.

A Figura 12 apresenta um resumo com as características dos principais parâmetros do algoritmo genético.



**Figura 12 - Resumo das características dos principais parâmetros do algoritmo genético.**

### 3.5.2.2. Redes Neurais Artificiais (ANN)

Redes neurais artificiais são sistemas de computação adaptativos inspirados no comportamento das redes neurais biológicas, baseado nas características de processamento de informação encontradas nos neurônios reais e nas características de suas interconexões (54). As redes neurais artificiais são formadas por um conjunto de neurônios artificiais que interagem entre si e possuem a capacidade de coletar, utilizar e armazenar informações através da aprendizagem baseada em experimentos.

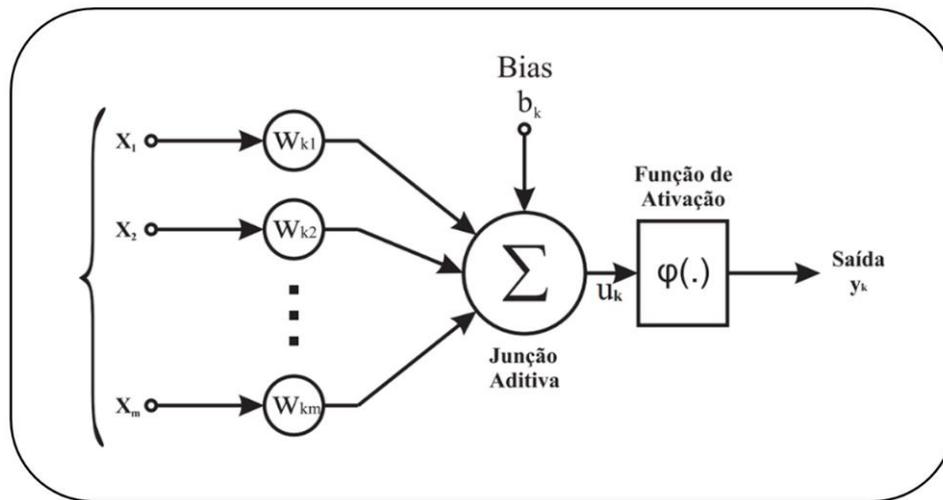
Algumas características relevantes de uma rede neural artificial são a robustez e tolerância a falhas e a flexibilidade que está associada ao aprendizado de novas ações a partir de dados de treinamento. Como existe um imenso número de neurônios ativo ao mesmo tempo, o processador consegue trabalhar paralelamente com instruções distintas.

A Modelagem de processos baseada em redes neurais oferece várias vantagens como a capacidade de capturar relações não lineares e complexas entre os parâmetros de processo de entrada e parâmetros de desempenho de saída; a capacidade de aprender e generalizar os padrões de dados de entrada; a capacidade de tolerar o ruído em um padrão de entrada e a rápida velocidade na aprendizagem.

Um algoritmo de aprendizagem proporciona o processo de aprendizagem, no qual os pesos sinápticos da rede são modificados de uma forma ordenada para alcançar o resultado desejado. A aprendizagem acontece quando as redes generalizam o conhecimento contido nas amostras de treinamento, que são informações recebidas em pares de entrada e saída através de um banco de dados, denotados por  $(X_n, y_n)$ . E conseqüentemente, conseguem responder de forma adequada quando entradas desconhecidas às estas amostras forem apresentadas (57).

### **3.5.2.2.1. Modelo artificial do neurônio**

A unidade de processamento de uma rede neural é o neurônio artificial, o qual baseia-se e simula o comportamento e estrutura do neurônio biológico. O neurônio biológico é dividido em três partes: o detrito, 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. Analogamente, o neurônio artificial também pode 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 (22). O modelo artificial de neurônio é apresentado na Figura 13. Ele é constituído por várias entradas, as quais se conectam com outras unidades básicas através de conexões sinápticas, e uma saída, cujo o valor depende da somatória ponderada de todas as saídas dos outros neurônios a esse conectado.



**Figura 13 - Modelo artificial do neurônio. Fonte: Adaptado de Haykin, 2000 (57).**

O neurônio pode ou não ser ativado, quem favorece ou limita essa ação é um sinal conhecido como *bias*. Os *bias* são independentes e evitam o chamado *trapping*, o encahlamento em um mínimo local, e ajuda na convergência da rede (58). Os sinais recebidos são amplificados pelos pesos ( $W$ ), que retratam o processo sináptico. A função de ativação ( $f$ ) pode ter diferentes representações. Os três tipos básicos são: limiar, linear e sigmoide. A escolha do tipo de função depende do tipo de projeto. O objetivo desta função é modelar a forma como o neurônio responde ao nível de excitação, limitando e definindo a saída da rede neural (54).

Matematicamente falando, há  $n$  terminais de entrada ( $X_1, X_2, \dots, X_n$ ) e somente um terminal de saída ( $y_k$ ) 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 ( $W_{k1}, W_{k2}, \dots, W_{km}$ ), 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 ( $X_i, W_i$ ) (15).

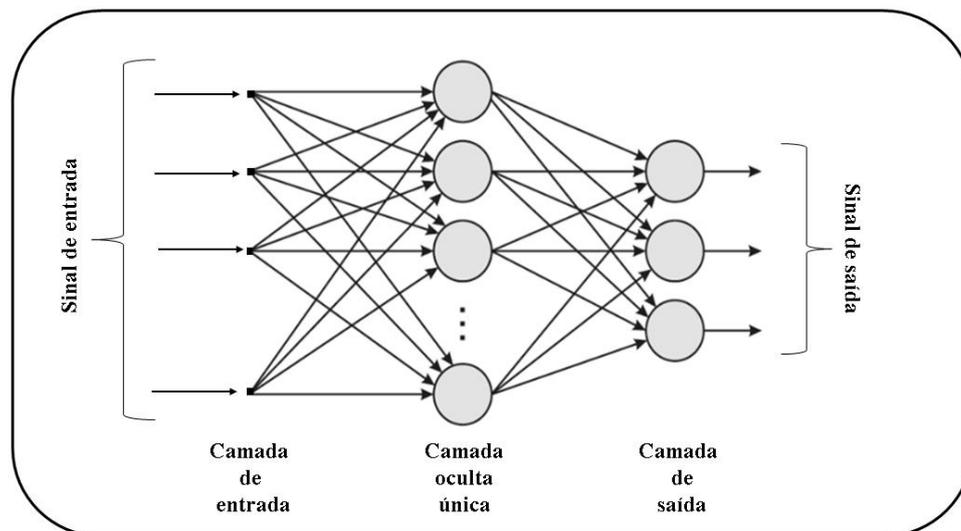
### 3.5.2.2.2. Arquitetura das Redes Neurais Artificiais

As redes neurais podem estar dispostas de várias formas. De modo genérico, os itens que compõem a estrutura de uma rede neural são: as camadas

intermediárias, a quantidade de neurônios, a função de transferência e algoritmo de aprendizado.

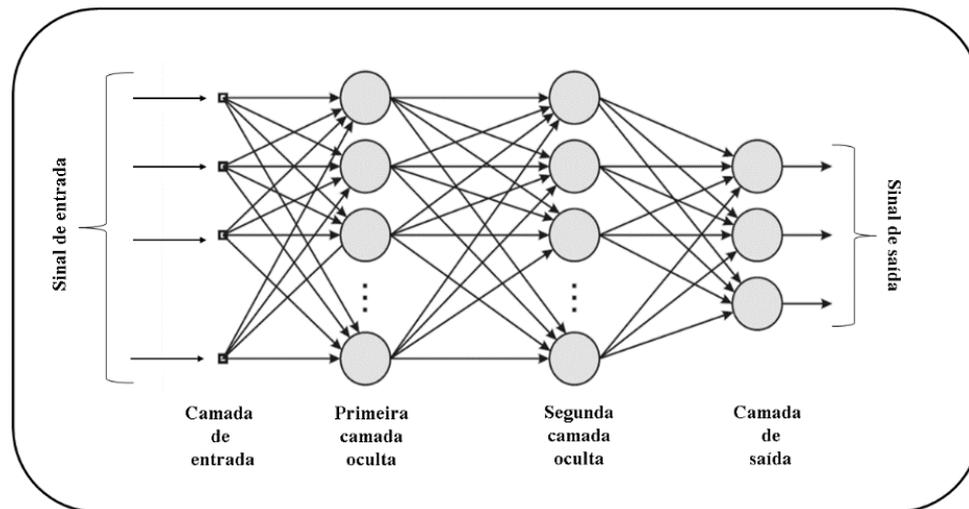
A arquitetura de uma rede neural e a disposição dos neurônios na mesma dependem da necessidade da aplicação da ferramenta. E estão rigorosamente associados ao algoritmo de aprendizagem usado para treiná-la. Logo é possível dizer que os algoritmos de aprendizagem são estruturados. Existem três tipos de arquiteturas de redes fundamentalmente diferentes: rede *Feedforward* de única camada, rede *Feedforward* de múltiplas camadas e rede recorrente. Na rede *Feedforward* os dados fluem em uma única direção, ou seja, eles não voltam para camadas passadas ou circulam entre os neurônios de uma mesma camada. Já as redes recorrentes possuem pelo menos um laço de realimentação, com a presença ou não de neurônios intermediários. A realimentação de dados em uma rede neural produz um impacto profundo na capacidade de aprendizagem da rede e no seu desempenho (59).

A arquitetura mais simples de uma rede neural é a rede *Feedforward* de uma única camada. Esta arquitetura possui uma aplicação restrita, somente para problemas linearmente separáveis. Apesar da simplicidade, possuem a capacidade de resolver problemas de múltiplas variáveis, porém tratam todas as variáveis da mesma forma pois usam uma função única para a ativação, o que pode gerar maiores erros em problemas mais complexos. Ela é constituída 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, considerando um peso fixo associado. São exemplos dessa arquitetura as redes *Perceptron Simples* e *Adaline*. A Figura 14 ilustra a arquitetura de uma rede *Feedforward* de única camada.



**Figura 14 - Arquitetura da rede *Feedforward* de única camada. Fonte: Adaptado de Haykin, 2000 (57).**

Semelhante a arquitetura das redes *Feedforward* de única camada, está a rede *Feedforward* de múltiplas camadas, porém, agora com a presença de camadas intermediárias ocultas que conferem uma maior capacidade de resolução de problemas complexos. Diferente da rede de uma única camada, estas são robustas o suficiente para resolver problemas que não são linearmente separáveis. A camada de entrada e saída tem a mesma funcionalidade citada para a rede uma camada, a primeira recebe as informações das variáveis de entrada e a segunda continua sendo a resposta do problema. Já a camada intermediária, possui os pesos como parâmetro ajustável e conexões não lineares entre os neurônios, dando maior flexibilidade na solução do problema. São exemplos dessa arquitetura as redes *Perceptron de Múltiplas Camadas (MLP)*. A Figura15 ilustra a arquitetura de uma rede *Feedforward* de múltiplas camadas.



**Figura 15 - Arquitetura da rede *Feedforward* de múltiplas camadas. Fonte: Adaptado de Haykin, 2000 (57).**

Após a definição da arquitetura da rede é necessário determinar o número de neurônios que estarão presentes em cada camada. Este valor é variável e está atrelado a situação problema. Não há uma definição geral quanto ao número destes.

O número de neurônios na camada de entrada consiste no número de variáveis envolvidas na situação problema. O número de neurônios na camada de saída consiste no número de respostas aspiradas com a implementação do modelo neural.

A escolha do número de neurônios na camada intermediária ocorre por tentativa e erro. A definição correta do número de neurônios na camada intermediária é importante, pois se o número for muito pequeno, a rede não terá a capacidade de resolver o problema estabelecido. Esse fato é denominado *underfitting*. Nestes casos, a estrutura proposta se mostra insuficiente para resolução do problema. E se o número de neurônios for muito grande, o tempo para resolver o problema será alto, além da resposta ser tendenciosa. Esse fato é denominado *overfitting* e consiste no superdimensionamento da rede (57).

Para conjuntos de dados de entrada pequeno, conforme utilizado para o desenvolvimento de modelos ótimos neste trabalho, o número de neurônios na camada intermediária é determinado em um intervalo no qual deve ser maior ou igual ao número de neurônios da camada de entrada e menor ou igual ao valor que produz um número de parâmetros menor ou igual ao número de conjuntos de dados de entrada.

### 3.5.2.2.3. Treinamento das Redes Neurais Artificiais

Quando aplicadas para resolução de um problema, as Redes Neurais Artificiais, precisam primeiramente passar por uma etapa de aprendizagem. A capacidade de aprendizagem ocorre através do exemplo e a partir disso, passam a realizar interpolações e extrapolações.

O aprendizado das redes neurais pode ser na forma supervisionada e não supervisionada. No aprendizado supervisionado, o instrutor confere o quanto a rede está próxima de uma solução aceitável, adaptando na concepção do treinamento os pesos entre os neurônios, de modo a prover uma menor diferença entre as saídas desejadas.

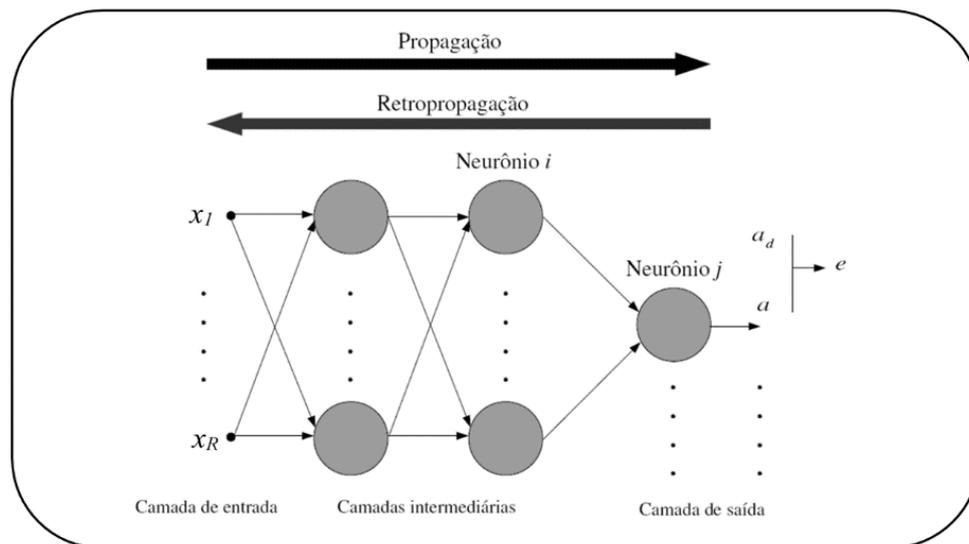
No aprendizado não supervisionado, inicialmente, as saídas da rede não são conhecidas, funcionando de modo a distinguir classes de padrões diferentes dos dados apresentados à rede, através de algoritmos de aprendizado baseados geralmente em conceitos de vizinhança e agrupamento. A rede é ajustada de acordo com regularidades estatísticas dos dados de entrada, de tal forma que ela cria categorias, otimizando em relação aos parâmetros livres da rede uma medida da quantidade que é independente da tarefa a ser executada.

#### 3.5.2.2.3.1. Treinamento por *Backpropagation*

O mecanismo do algoritmo *Backpropagation* é uma busca iterativa pela mínima diferença entre as saídas desejadas e as saídas obtidas pela rede neural, considerando um valor mínimo para o erro. Essa ação é produzida pelo ajuste dos pesos entre as camadas através da retropropagação do erro encontrado em cada uma das interações. É muito utilizado para treinamento de redes de múltiplas camadas.

O *Backpropagation* é um tipo de treinamento supervisionado, o qual analisa a rede neural em duas situações distintas: *forward* e *backward*. Para a situação *forward*, os dados de treinamento são propagados a partir da camada de entrada e a camada seguinte calcula o sinal da saída. Nesse caso, os pesos sinápticos associados a rede são todos fixos. Na segunda situação, o treinamento é feito a partir da camada de saída. Os pesos são ajustados por cada neurônio da camada intermediária imediatamente anterior, de modo que o sinal de erro retropropagado seja minimizado.

O procedimento do treinamento *Backpropagation* é ilustrado na Figura 16 e descrito posteriormente. Este processo pode, em algum momento, ser lento e apresentar baixo desempenho, principalmente se tratando da modelagem de problemas mais complexos. Os elementos da primeira camada da rede são estimulados por um padrão de entrada, que é propagado por todas as camadas intermediárias gerando a saída ( $a$ ). O valor de saída gerada é então comparado com o valor da saída desejado ( $a_d$ ) conhecido pelo sistema. Cada comparação realizada produz um sinal de erro. O sinal de erro é retropropagado da camada de saída para cada elemento da camada intermediária anterior que contribui diretamente para a formação da saída. O sinal de erro retropropagado não é integral. Cada elemento da camada intermediária recebe apenas o sinal proporcional à sua contribuição relativa para o erro total. Com base no sinal de erro recebido, os pesos sinápticos são então atualizados (de acordo com uma regra de correção de erro) para cada elemento de modo a fazer a rede convergir para o valor de saída desejado ( $a_d$ ) (57).



**Figura 16 - Treinamento do Algoritmo *Backpropagation*. Fonte: Adaptado de Matsunaga, 2012 (59).**

O processo de aprendizagem *Backpropagation* é influenciado por dois parâmetros: a taxa de aprendizado e o termo *momentum*. A taxa de aprendizado ( $\eta$ ) é um termo constante que varia entre 0 e 1. 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* (22). Por outro lado, uma taxa muito alta leva às mudanças mais bruscas e pode

causar oscilação em torno do mínimo global. O termo de *momentum* ( $\alpha_{mo}$ ) 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 (60). A Equação 6 demonstra como é calculada a variação do peso.

$$\Delta w_{ij}^{t+1} = \eta s_i e_j + \alpha_{mo} w_{ij}^t \quad (6)$$

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

$\eta$  : taxa de aprendizado.

$\alpha_{mo}$  : termo momentum.

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

$e_j$  : valor do erro calculado do neurônio j.

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 (15). A Equação 7 apresenta o cálculo realizado pelo método.

$$dX = \alpha_{mo} \cdot dX_{prev} + \gamma \cdot \alpha_{mo} \cdot \frac{d_{perf}}{dX} \quad (7)$$

$dX$  : direção de busca da função.

$\alpha_{mo}$  : termo momentum.

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

$\gamma$  : parâmetro escalar.

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

X.

A Tabela 3 apresenta os algoritmos de treinamento mais utilizadas, correspondente ao *software* MATLAB e as respectivas descrições (59), todos derivados do algoritmo *Backpropagation*.

**Tabela 3 – Funções de treinamento.**

Algoritmo	Descrição
<i>trainlm</i>	<i>Backtopagation</i> Levenberg-Marquardt
<i>trainbr</i>	<i>Backtopagation</i> regularização Bayesiana
<i>traincgb</i>	<i>Backtopagation</i> de gradiente conjugado com reiniciações PoWell-Beale
<i>trainoss</i>	<i>Backtopagation</i> de secante de um passo
<i>traingdx</i>	<i>Backtopagation</i> de gradiente decrescente com momentum e taxa adaptativa

#### 3.5.2.2.4. Ativação das Redes Neurais Artificiais

Em uma rede neural, cada neurônio com exceção dos neurônios na camada de entrada, recebe e processa estímulos (*inputs*) de outros neurônios. As informações processadas estão disponíveis na extremidade de saída do neurônio. A cada saída de neurônio é aplicada uma função de ativação. As funções de ativação variam em detalhes, mas todas estão em conformidade com o mesmo plano básico. A função resume as contribuições de todas as unidades emissoras, onde a contribuição de uma unidade é definida como o peso da conexão entre as unidades de envio e de recebimento, multiplicado pelo valor de ativação da unidade emissora. Essa soma é normalmente modificada, por exemplo, ajustando a soma de ativação para um valor entre 0 e 1 ou definindo a ativação para zero. Todas essas funções logísticas são delimitadas, contínuas, monoatômicas e continuamente diferenciáveis (61). Existem diversas equações matemáticas que podem ser utilizadas como funções de ativação. A escolha da função ideal será determinada pela estrutura e propriedade da rede. A Tabela 4 apresenta os algoritmos de ativação mais utilizadas, correspondente ao *software* MATLAB e as respectivas descrições (59).

Tabela 4 – Funções de ativação.

Função	Descrição
<i>purelin</i>	Linear
<i>tansig</i>	Tangente hiperbólica
<i>logsig</i>	Sigmóide
<i>satlin</i>	Linear com saturação

A função linear realiza uma transição linear entre dois estados e normalmente é aplicada na camada de saída da rede. No *software* MATLAB, essa função recebe o nome de *purelin*. A Equação 8 representa a função linear e a Equação 9 representa sua derivada. A Figura 17 demonstra graficamente a função linear e sua derivada para valores genéricos de ( $p$ ) (62).

$$f(x) = p \cdot x \quad (8)$$

$$f'(x) = p \quad (9)$$

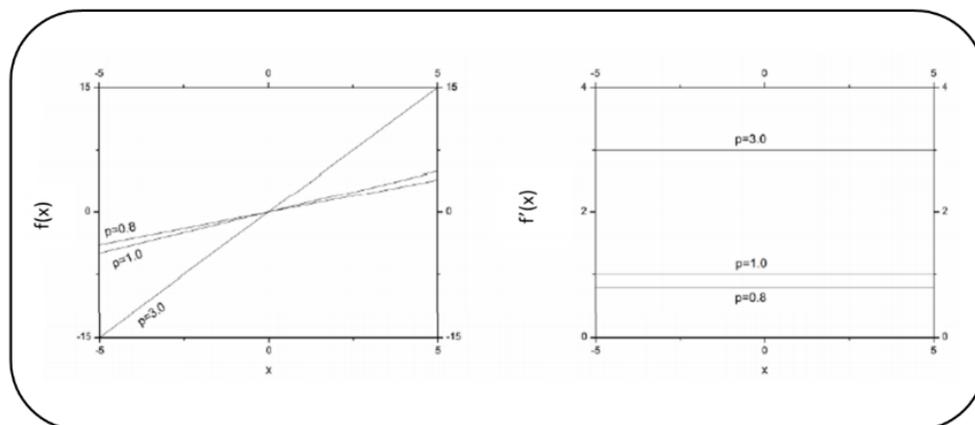
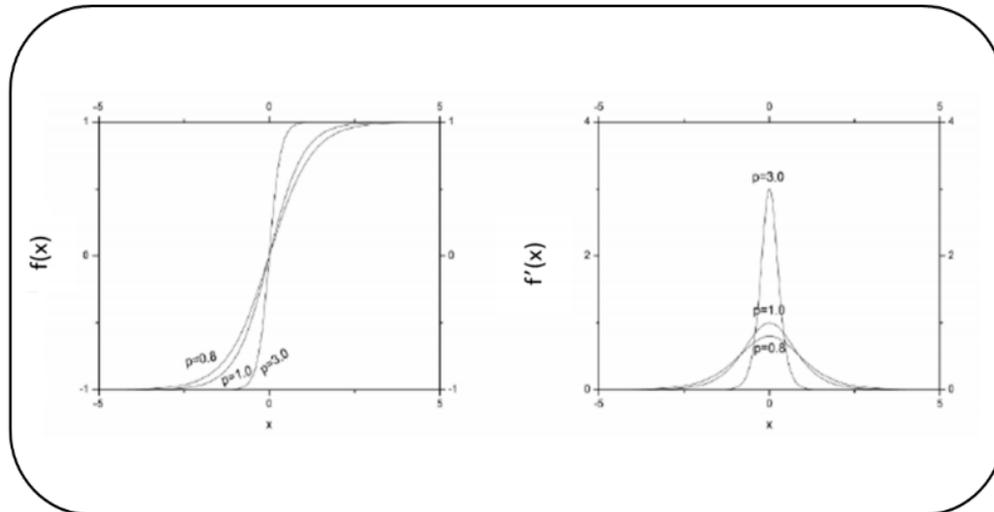


Figura 17 - Representação gráfica da função linear *purelin* e sua derivada.

A função tangente hiperbólica realiza uma transição não linear entre dois estados. E é utilizada nas camadas intermediárias da rede neural. No entanto, essa função é limitada por valores entre -1 e 1. No *software* MATLAB, essa função recebe o nome de *tansig*. A Equação 10 representa a função tangente hiperbólica e a Equação 11 representa sua derivada. A Figura 18 demonstra graficamente a função tangente hiperbólica e sua derivada para valores genéricos de ( $p$ ) (62).

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

$$f'(x) = p \cdot (1 - f(x)^2) \quad (11)$$

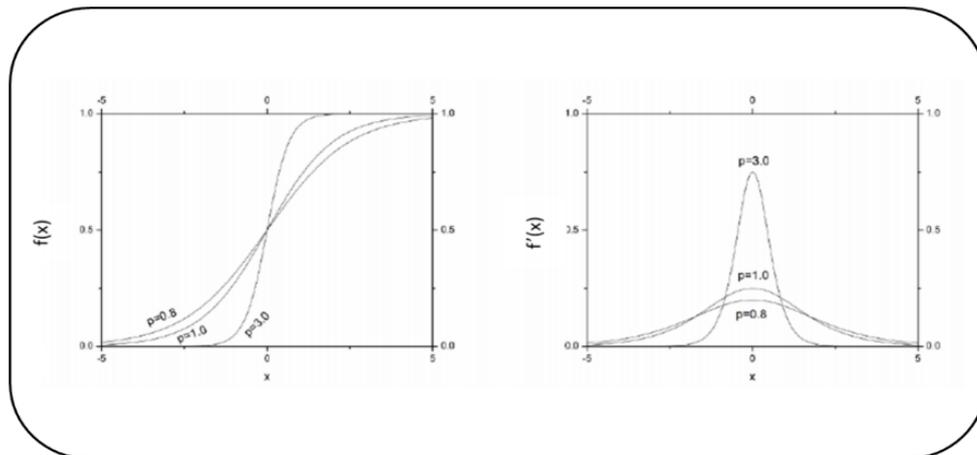


**Figura 18 - Representação gráfica da função linear *tansig* e sua derivada.**

A função logística também realiza uma transição não linear entre dois estados, porém é limitada por valores entre 0 e 1. Assim como a função tangente hiperbólica também é aplicada nas camadas intermediárias da rede neural. No *software* MATLAB, essa função recebe o nome de *logsig*. A Equação 12 representa a função logística e a Equação 13 representa sua derivada. A Figura 19 demonstra graficamente a função logística e sua derivada para valores genéricos de ( $p$ ) (62).

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

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



**Figura 19 - Representação gráfica da função linear *logsig* e sua derivada.**

No contexto da aplicação de redes neurais artificiais em situações e processos que envolvam a biomassa lignocelulósica para a construção de modelos de predição, Sunphorka et al., 2017 (55) aplicou redes neurais para a predição dos parâmetros cinéticos da pirólise da biomassa a partir da sua composição. Três modelos de ANN foram desenvolvidos para avaliação dos parâmetros: energia de ativação, fator pré-exponencial e ordem de reação. A partir dos modelos concluiu-se que a correlação dos valores preditos com os valores experimentais foi elevada. A energia de ativação é um parâmetro relevante e influencia diretamente nesse processo. E os gráficos de contorno evidenciaram que valores elevados dos parâmetros da pirólise são necessários para determinar a composição de celulose pura.

Miguel et al., 2015 (56) constatou que redes neurais são ferramentas mais acuradas quando comparadas com modelos de análise de regressão para a predição do volume da madeira e biomassa acima do solo, a partir de dados em forma de imagens de satélite do cerrado. Os valores reais de volume de madeira e biomassa não diferiram estatisticamente dos valores estimados pelo modelo neural.

### 3.5.2.3.

#### **Sistema de Inferência Adaptativa Neuro-Difusa (ANFIS)**

ANFIS consiste em um modelo híbrido incorporado de Sistema Neuro-Fuzzy. Para essa arquitetura são combinadas as técnicas da lógica *fuzzy* e redes neurais artificiais. O foco desses sistemas consiste em obter um sistema mais

poderoso e com menos deficiência. Em outras palavras, o sistema funciona como uma rede neural artificial, simulando um processo de inferência em sistemas difusos, o que permite unir ao processamento linguístico de um sistema de inferência, a capacidade de adaptação e aprendizado das redes neurais. Estatisticamente, é uma técnica de regressão não linear com capacidade de aproximar qualquer função definida em um domínio compacto (63).

O ANFIS apresenta-se como uma alternativa aos métodos convencionais de modelagem, é aplicado com sucesso em situações complexas de previsão e aproximação de funções e situações com muitas não linearidades.

Da Silva et al., 2014 (64) investigou a habilidade de desenvolver um modelo de inferência adaptativo Neuro-Fuzzy para estimação da produtividade de trigo utilizando uma base de dados da combinação de cinco tratamentos de adubação. Os parâmetros do processo estudados foram concentração de nitrogênio, tipos de adubo, épocas de aplicação do adubo e dois cultivares de trigo. Através dos dados de entrada e saída o sistema ANFIS estimou novos valores de produção de trigo baseados em doses diferenciadas de nitrogênio. O erro obtido através de modelagem ANFIS para a situação problema descrita foi menor do que o valor obtido utilizando a aproximação quadrática, assim conclui-se a viabilidade da modelagem ANFIS para sistemas complexos e não lineares.

Shahbazikhah et al., 2011 (65) aplicou ANFIS para desenvolver um modelo com o objetivo de prever o valor do coeficiente de partição (k) no sistema de estudo embalagem/alimento para avaliar a concentração de aditivos de baixo peso molecular que migram do material da embalagem plástica para o alimento. Este foi o primeiro estudo utilizando ANFIS para modelagem na área de embalagens. A partir do banco de dados, o modelo encontrado apresentou-se como robusto para avaliar essa situação problema.

### **3.5.2.3.1. Sistemas 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 Takagi e Sugeno, 1985 (66), as funções de pertinência das variáveis estão em função das variáveis de entrada. As regras apresentam, portanto, a forma geral apresentada na Equação 14.

$$R_i : \text{Se } (x \text{ é } A_i) \text{ E } (y \text{ é } B_i) \text{ Então } (z_i = f_i(x, y)) \quad (14)$$

$x, y$ : 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, ou seja,  $z_i = f_i(x, y) = p_i \cdot x + q_i \cdot y + r_i$ , onde  $p_i, q_i, r_i$  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. Existem cinco camadas no modelo, as quais são descritas por Abdulshahed et al., 2015 (67).

A primeira camada é do tipo adaptativa e a função é definida de acordo com a Equação 15, onde  $x$  é a entrada do neurônio  $i$ . O valor difuso linguístico associado a essa função do neurônio é a chamada função de pertinência ( $\mu$ ).

$$O_i^1 = \mu A_i(x) \quad (15)$$

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 16.

$$W_i = \mu A_i(x) \cdot \mu B_i, i = 1, 2, 3, 4, 5 \quad (16)$$

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 17 mostra o cálculo realizado nesta etapa do algoritmo.

$$\overline{W}_i = \frac{W_i}{W_1 + W_2 + W_3 + W_4 + W_5}, i = 1, 2, 3, 4, 5 \quad (17)$$

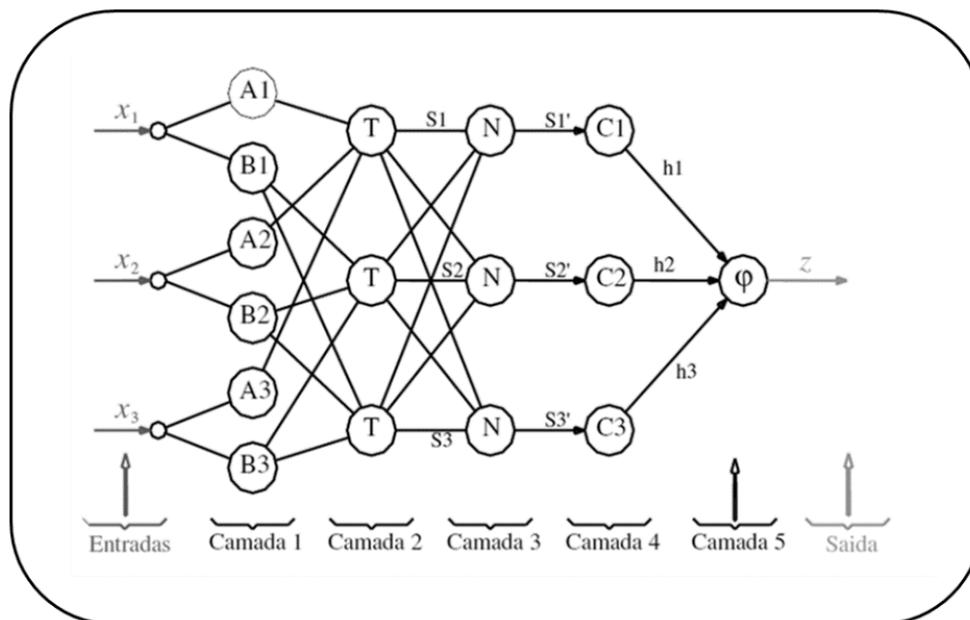
A quarta camada é do tipo adaptativa com função de ativação, representada pela Equação 18, onde  $(W_i)$  são as saídas da camada anterior e  $p_i \cdot x$ ,  $q_i \cdot y$  e  $r_i$  são os parâmetros a serem justados, chamados de parâmetros consequentes.

$$O_i^4 = \overline{W}_i \cdot f_i = \overline{W}_i (p_i \cdot x + q_i \cdot y + r_i) \quad (18)$$

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 19.

$$O_i^5 = \sum_i \overline{W}_i \cdot f_i = \frac{\sum_i W_i \cdot f_i}{\sum_i W_i} \quad (19)$$

A Figura 20 mostra a estrutura geral de uma arquitetura ANFIS.



**Figura 20 - Estrutura geral da arquitetura ANFIS. Fonte: Adaptado de Tanscheit, 2004 (68).**

O modelo de inferência do tipo Takai-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. Para evitar essas situações, são aplicadas técnicas de agrupamento (*clustering*) aos dados (68).

### 3.5.2.3.2. Funções de pertinência

Dentre os diversos tipos de funções de pertinência existentes, as mais utilizadas são: trapezoidal (*trapmf*), triangular (*trimf*), gaussiana (*gaussmf*), gaussiana combinada (*gauss2mf*) e sigmoidal (*sigmf*).

A função de pertinência especifica o grau de relevância ( $\mu$ ) 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*. A Figura 21 apresenta cada função de pertinência matemática graficamente (69).

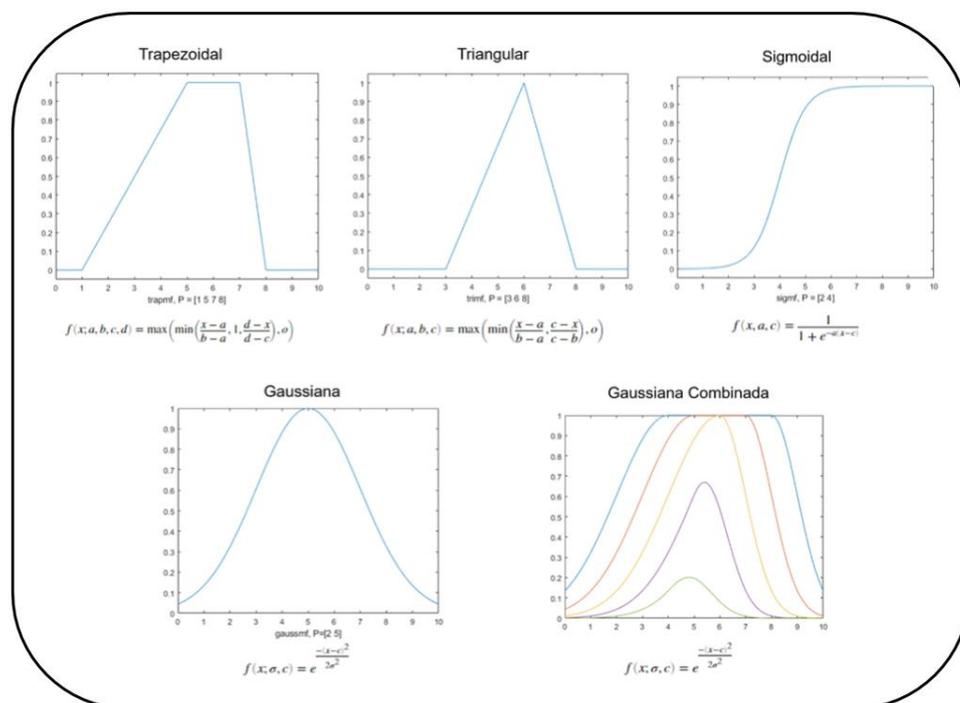


Figura 21 - Gráficos e equações das funções de pertinência.

### 3.5.2.3.3. Métodos de grupamento (*clustering*)

O grupamento é realizado a partir de uma classificação de objetos em grupos distintos ou divisão de dados com características em comum. Para o sistema ANFIS existem diversos métodos para realizar o grupamento dos dados, sendo os métodos mais conhecidos Método do Particionamento de Grade (*Grid Partitioning*) e o Método de Grupamento Subtrativo (*Subtractive Clustering*).

O método *Grid Partitioning* é indicado quando o número de características para o agrupamento 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. Para cada variável de entrada uma função de pertinência uniformemente distribuída é associada. Em seguida, 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.

No método *Subtractive Clustering*, as funções de pertinência associada às variáveis de entrada são 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. Nesse caso considera-se que cada ponto de dados é um possível centro do grupo. 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 (15), (70).

## 4 Materiais e Métodos

A Figura 22 representa um esquema resumido da metodologia experimental aplicada neste trabalho. Basicamente, é possível segmentá-la em três seções principais. A primeira seção, refere-se a parte experimental, realizada em laboratório. E inclui o pré-tratamento da biomassa lignocelulósica com o peróxido de hidrogênio em meio alcalino e outras etapas que atuaram como suporte para esta. As variáveis de processo avaliadas neste trabalho foram temperatura e concentração de peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ ). As temperaturas avaliadas foram 25, 35 e 45 °C. E as concentrações de  $H_2O_2$  avaliadas foram 1,5, 3,0, 4,5 e 7,5 % m/v.

A seção intermediária consiste na aquisição de dados analíticos a partir dos experimentos realizados em laboratório. Métodos analíticos tradicionais foram aplicados para avaliar o desempenho da parte experimental, os quais foram a Espectroscopia Raman e FTIR e o Método Klason. A Espectroscopia Raman auxiliou na análise de amostras de lignina obtidas após o pré-tratamento. A Espectroscopia FTIR e o Método Klason auxiliaram a avaliação do bagaço da cana-de-açúcar após ter passado pelo pré-tratamento.

A última seção refere-se a aplicação de ferramentas de inteligência artificial para a modelagem e otimização do processo de pré-tratamento estudado. As ferramentas utilizadas foram *Algoritmo genético*, *Redes Neurais Artificiais* e *Sistema ANFIS*. Para cada conjunto de dados provenientes das técnicas analíticas foram aplicadas as três ferramentas. Nesta etapa os modelos foram desenvolvidos e validados. Para auxiliar a exploração da região ótima dos parâmetros, curvas de superfícies resposta forma plotados.

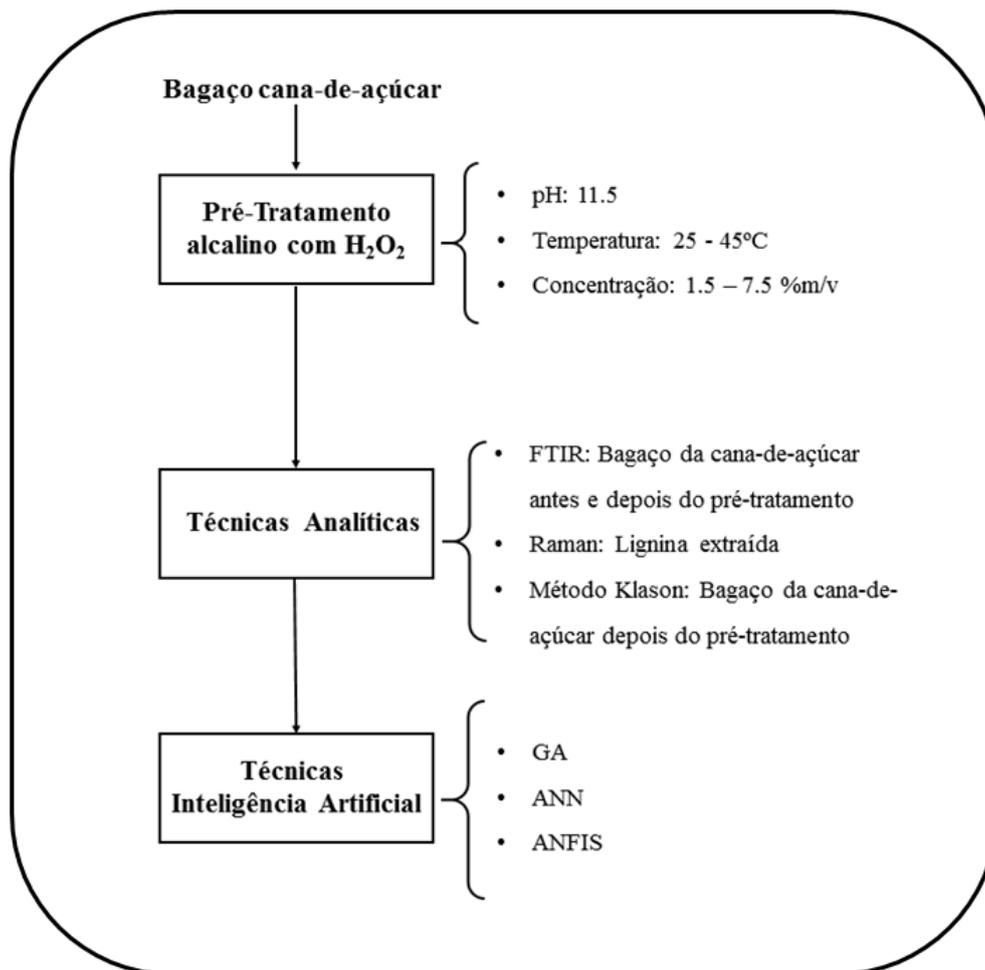


Figura 22 - Resumo da Metodologia experimental.

#### 4.1.

#### Pré-tratamento da biomassa lignocelulósica com peróxido de hidrogênio alcalino (PHA)

##### 4.1.1.

##### Preparo de biomassa lignocelulósica

A fonte lignocelulósica utilizada neste trabalho foi o bagaço da cana-de-açúcar, obtido em uma feira de rua no bairro da Gávea, na cidade do Rio de Janeiro. Todos os experimentos foram realizados com o mesmo lote da amostra de bagaço da cana-de-açúcar.

A biomassa foi lavada com água corrente e colocada em estufa a 45°C por 48h para secagem. Esta temperatura e tempo foram definidos com o objetivo de desidratar totalmente o material, sem que sua estrutura e composição sofresse algum tipo de alteração ou decomposição.

Em seguida, a biomassa foi triturada com o auxílio de um triturador elétrico e armazenada em dessecador para posterior utilização.

#### 4.1.2.

#### Procedimento experimental do processo de pré-tratamento

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  $\text{H}_2\text{O}_2$  para se obter a concentração desejada para cada condição experimental (1,5 % m/v, 3,0 % m/v, 4,5 % m/v e 7,5 % m/v). Foi adicionada, também, uma solução de hidróxido de potássio (KOH)  $5,0 \text{ mol.L}^{-1}$  até que o pH atingisse o valor desejado igual a 11,5. Por fim, completou-se o volume com água destilada.

Este valor de pH em 11,5 foi determinado após uma análise do mecanismo da reação com peróxido de hidrogênio. Constatou-se que no pH alcalino e especificadamente neste valor, a dissociação do  $\text{H}_2\text{O}_2$  forma o ânion  $\text{HOO}^-$  que pode reagir com o  $\text{H}_2\text{O}_2$  não dissociado formando dois radicais altamente reativos:  $\text{OH}^\cdot$  e  $\text{O}_2^\cdot$ .

Um volume de 50 mL dessa solução alcalina de pré-tratamento ( $\text{H}_2\text{O}_2$  + KOH) foi despejado nos erlenmeyers contendo a biomassa. Os erlenmeyers foram colocados em um *shaker* na temperatura desejada (25°C, 35°C e 45°C) 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 ao 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  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $1 \text{ mol.L}^{-1}$ . Após mais 24h, a solução foi centrifugada a 3000 rpm por 10 min. A solução sobrenadante foi descartada e o precipitado foi levado à estufa para secagem. Após secos, foram levados para análise de Raman.

As faixas de investigação de temperatura (25 - 35°C) e concentração de peróxido de hidrogênio (1,5 - 7,5 % m/v) utilizadas neste estudo foram determinadas através do estudo de Rego, 2017 (22). As faixas mostraram-se eficientes para o pré-tratamento com  $\text{H}_2\text{O}_2$  alcalino, obtendo resultados satisfatórios. Além disso, os valores de temperatura próximos a temperatura ambiente indicam uma baixa demanda energética do processo e as baixas

concentrações para o peróxido de hidrogênio permitem uma fácil manipulação do reagente e a diminuição de impactos e resíduos gerados ao meio ambiente.

A Figura 23 mostra o fluxograma do procedimento experimental descrito.

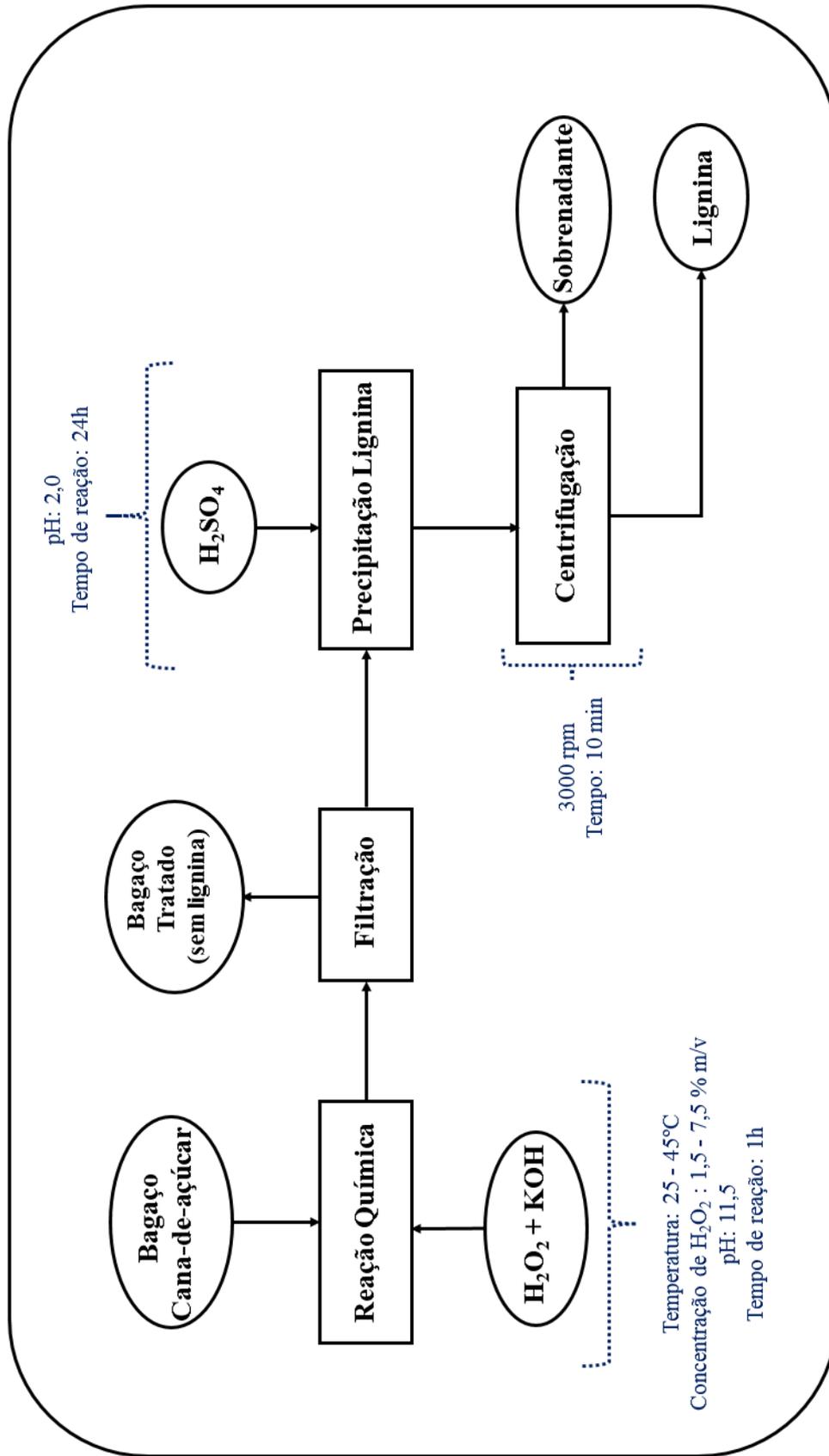


Figura 23 - Fluxograma do procedimento experimental do pré-tratamento do bagaço da cana-de-açúcar com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> alcalino.

## 4.2.

### Procedimento analíticos realizados após a etapa de pré-tratamento da biomassa lignocelulósica

#### 4.2.1.

##### Determinação do teor de lignina oxidada aplicando Espectroscopia FTIR

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

A razão entre a absorvância do comprimento de onda característico da ligação do tipo CO (1030  $\text{cm}^{-1}$ ) e a absorvância do comprimento de onda característico de anéis aromáticos (1420  $\text{cm}^{-1}$ ) foi calculada para a bagaço de cana-de-açúcar tratado e não tratado. 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 20. Este último valor fornece uma estimativa de quanta lignina foi oxidada na biomassa, conforme Valim et al., 2017 (44) e Srinivas et al., 2016 (72).

$$\% \text{Lignina}_{\text{oxidada}} = \frac{\left(\frac{CO}{\text{Aromático}}\right)_{\text{após o tratamento}}}{\left(\frac{CO}{\text{Aromático}}\right)_{\text{antes do tratamento}}} \quad (20)$$

#### 4.2.2.

##### Determinação do teor de lignina extraída aplicando Espectroscopia Raman

A lignina extraída pelo processo de pré-tratamento da biomassa lignocelulósica com peróxido de hidrogênio alcalino pode ser estimada a partir de análises de Espectroscopia Raman.

Amostras da lignina extraída do bagaço da cana-de-açúcar, previamente secos em estufa e dessecador, foram preparadas com polietilenoglicol (PEG).

Amostras da lignina foram fixadas sob uma placa de silício com o PEG, a fim de diminuir o impacto da fluorescência emitida pela amostra durante a interação com o feixe luminoso (73). Os espectros Raman foram obtidos através de um Microscópio Confocal Raman Witec® alpha300 SR. O laser utilizado como fonte de excitação foi o Nd: YAG com comprimento de onda 532 nm e potência máxima de 100 mW. O instrumento foi operado com lentes de 50 x. O espectrômetro foi operado com uma grade de difração de 600 fendas / mm. Os espectros foram obtidos na região  $1300\text{ cm}^{-1}$  a  $1700\text{ cm}^{-1}$ .

Os dados obtidos em forma de espectro foram tratados estatisticamente no *software* OriginPro 8.1. Os espectros foram corrigidos através da normalização e método linha de base e da convolução do sinal, baseado na matemática Gaussiana.

Segundo Pastore, 2004 (33) em análises com espectroscopia Raman, quando os parâmetros experimentais e instrumentos estão fixados, a intensidade Raman do pico é proporcional à concentração da espécie analisada. Assim, a partir dos dados espectrais tratados, é possível utilizar o Raman para uma aplicação quantitativa direta.

Para cada condição experimental, foi realizada a leitura da intensidade no comprimento de onda característico da ligação da lignina ( $1600\text{ cm}^{-1}$ ) (39).

#### 4.2.3.

#### **Determinação do teor de lignina residual aplicando Método Klason**

O método Klason para determinação de lignina residual seguiu o procedimento padrão NREL, segundo Sluiter et al., 2012 (71).

Cadinhos filtrantes com placa porosa foram lavados com água destilada e levados para secagem em estufa a  $105^{\circ}\text{C}$ . 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  $\text{H}_2\text{SO}_4$  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 uma autoclave, onde permaneceram a 121°C e 1,1 bar por 1h. Após a descompressão da autoclave, os frascos foram resfriados até a temperatura ambiente.

O conteúdo do frasco passou por uma filtração ao 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 21.

$$\% \text{ Lignina}_{\text{residual}} = \frac{M_2 - M_1}{M_{\text{amostra}}} \quad (21)$$

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

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

$M_{\text{amostra}}$ : massa da amostra inicial seca, em gramas.

### 4.3. Modelagem e otimização

Um computador Windows 10, 64 bits, com processador Intel Core i5-6200U CPU 2.3 GHz e memória 4 Gb, foi utilizado para desenvolver todos os modelos deste trabalho. Todos os modelos de otimização e as superfícies de respostas e curvas de contorno foram desenvolvidos em *software* MATLAB R2017a.

Neste estudo, foram aplicadas três ferramentas de inteligência artificial (GA, ANN, ANFIS) para modelagem e otimização do processo de pré-tratamento. Com objetivo de comparar as ferramentas, foram desenvolvidos e otimizados cinco modelos com cada uma das três ferramentas, resultando em um total de 15 modelos. Cada um dos cinco modelos buscaram a predição do Teor de Lignina Oxidada (%), Teor de Lignina Extraída (%) e Teor de Lignina Residual (%). A Tabela 5 apresenta os dados de entrada e saída utilizados em cada um dos modelos de predição desenvolvidos.

**Tabela 5 – Modelos de predição desenvolvidos.**

Predição		Dados entrada	Dados saída
Teor de Lignina Oxidada (%)		Temperatura (°C) e Concentração de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (%m/v)	Dados obtidos com FTIR
Teor de Lignina Extraída (%)		Temperatura (°C) e Concentração de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (%m/v)	Dados obtidos com Raman
Teor de Lignina Residual (%)	Método Klason	Temperatura (°C), Concentração de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (%m/v)	Dados obtidos com Método Klason
	Comparativo 1	Teor de lignina oxidada (%) e Teor de lignina extraída (%)	Dados obtidos com Método Klason
	Comparativo 2	Temperatura (°C), Concentração de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (%m/v), Teor de lignina oxidada (%) e Teor de lignina extraída (%)	Dados obtidos com Método Klason

Dos modelos desenvolvidos, 5 são do tipo polinomial de grau dois e tiveram seus parâmetros otimizados por algoritmo genético. Outros 5 são do tipo neural clássico e os 5 últimos são modelos neurais com inferência difusa.

#### 4.3.1.

#### Otimização de modelos polinomiais usando o método Algoritmo Genético

O polinômio apresentado na Equação 22 corresponde ao modelo utilizado na metodologia de otimização com GA para a busca dos parâmetros otimizados da situação problema. 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 23.

$$y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_{12} x_1 x_2 + \beta_{11} x_1^2 + \beta_{22} x_2^2 \quad (22)$$

$$F_{obj} = \sum (\hat{y}_i - y_i)^2 \quad (23)$$

$y_i$ : valor observado experimentalmente.

$\hat{y}_i$ : valor predito pelo modelo.

Para a otimização dos parâmetros da equação de grau 2 proposto para todos os modelos polinomiais desenvolvidos neste trabalho, foi utilizado um conjunto com 12 dados para entrada no algoritmo.

#### 4.3.2.

#### Construção de modelos de predição usando Redes Neurais Artificiais

Na camada de entrada dos modelos neurais para predição das respostas, foram utilizados 2 e 4 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 Figura 24 apresenta um esquema da metodologia proposta por Albuquerque, 2006 (58), aplicada para desenvolver as redes neurais artificiais.

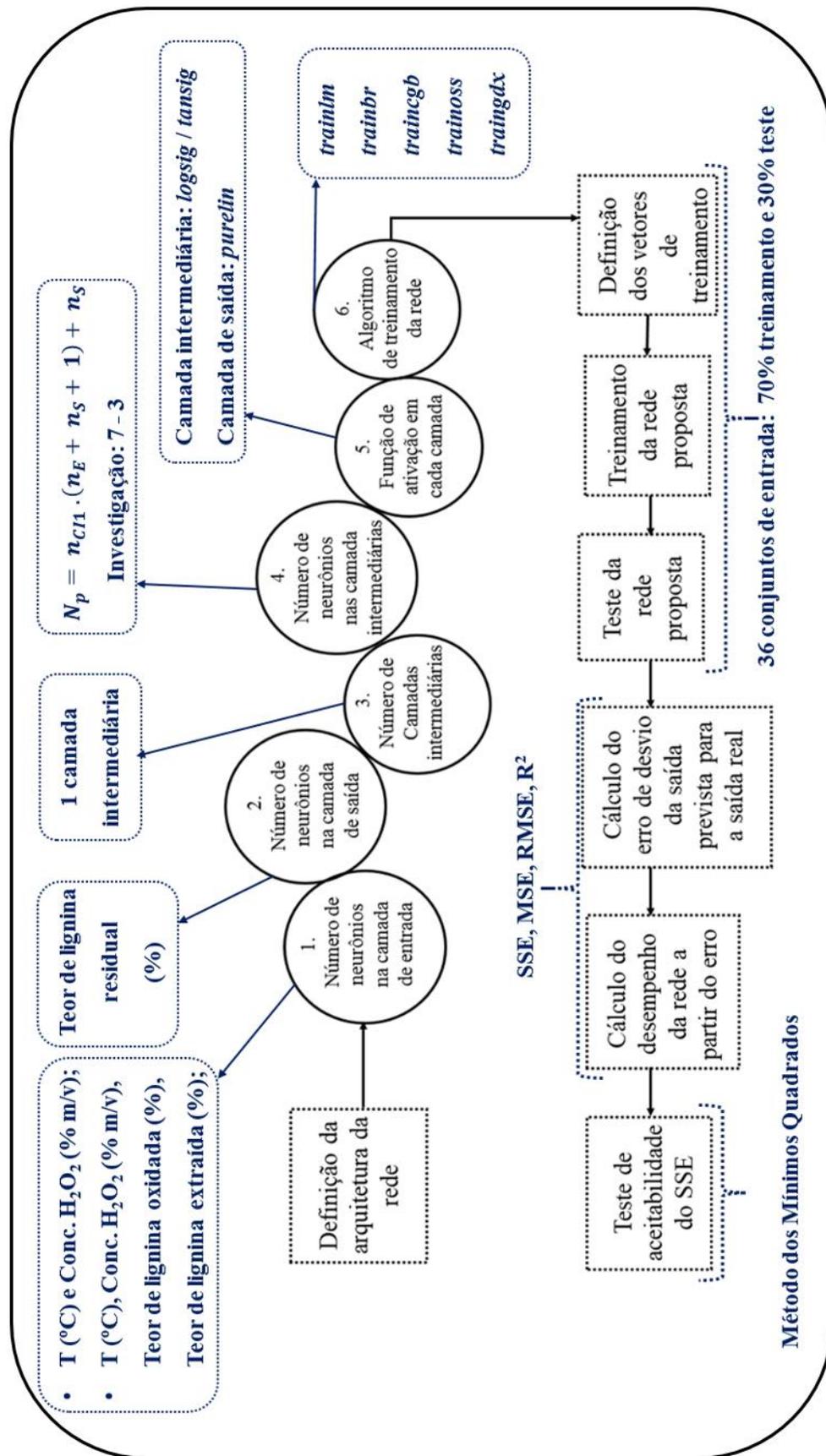


Figura 24 – Metodologia proposta para desenvolvimento das redes neurais artificiais.

Para a camada intermediária, a fim de evitar a ocorrência dos fenômenos *underfitting* ou *overfitting* e proporcionar uma boa convergência da rede modelada, a quantidade de neurônios foi determinado heurísticamente considerando as seguintes premissas: o número mínimo de neurônios na camada intermediária como sendo maior ou igual à quantidade de neurônios utilizada na camada de entrada e o número máximo de neurônios sendo 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 Grossi, 2017 (74), as Equações 24 e 25 podem ser utilizadas para calcular o número de parâmetros modificáveis na rede neural com 1 e 2 camadas intermediárias, respectivamente.

$$N_p = n_{CI1} \cdot (n_E + n_S + 1) + n_S \quad (24)$$

$$N_p = n_{CI2} \cdot (n_{CI1} + n_S + 1) + n_{CI1} \cdot (n_E + 1) + n_S \quad (25)$$

$N_p$  : 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* (*traingcb*) 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 ponderado de acordo com a sua curvatura. Dessa forma, a convergência na direção de decrescimento do gradiente é acelerada (75). A Equação 26 apresenta o cálculo realizado pelo método.

$$dX = \frac{-(jX^2 + I\gamma)}{jX \cdot e} \quad (26)$$

$dX$ : direção de busca da função.

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

$I$ : matriz identidade.

$\gamma$ : parâmetro escalar.

$e$ : erros associados.

É importante observar que quando  $\gamma$  é zero, a minimização ocorre de acordo com o método de Newton, utilizando a matriz hessiana na aproximação. Quando  $\gamma$  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 (76).

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 (77).

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 (78). Os pesos e *bias* para cada neurônio são ajustados de acordo com a Equação 27.

$$dX = X + \gamma \cdot dX \quad (27)$$

$dX$ : direção de busca da função.

$\gamma$ : parâmetro escalar.

Neste algoritmo, a direção de busca  $dX$  é calculada de acordo com a Equação 28.

$$dX = -gX + dX_{prev} * X_{prev} \quad (28)$$

$gX$ : gradiente da função.

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

$X_{prev}$ : valor dos pesos e bias na interação 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 interação 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 (79). Os pesos e *bias* para cada neurônio também são ajustados de acordo com a Equação 27. Entretanto, para este caso,  $dX$  é calculado de acordo com a Equação 29.

$$dX = -gX + dX_{prev} * X_{prev} \quad (29)$$

$gX$ : gradiente da função.

$\gamma_1$  e  $\gamma_2$ : parâmetros escalares

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

$X_{prev}$ : valor dos pesos e bias calculados na interação anterior

#### 4.3.3.

#### Construção de modelos de predição usando ANFIS

Os modelos ANFIS foram desenvolvidos com a *Fuzzy Logic Toolbox*. Assim como nos modelos neurais, foram utilizados 2 e 4 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 foram desenvolvidos aplicando o sistema de inferência do tipo *Takagi-Sugeno*. Os dados foram agrupados conforme a técnica *subtractive clustering*. Funções lineares do tipo Gaussiana foram usadas como funções de pertinência do método e o treinamento foi com algoritmo híbrido.

#### 4.3.4. Análise da performance dos modelos de predição

Os modelos polinomiais otimizados com algoritmo genético foram validados estatisticamente através da ANOVA. Por sua vez, os modelos neurais, obtidos com ANN e ANFIS, foram validados pelo coeficiente de correlação ( $R^2$ ) e índices de erro como SSE, MSE e RMSE. As Equações 30, 31, 32 e 33 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.

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - \bar{y})^2}{\sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - \bar{y})^2 + \sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2} \quad (30)$$

$$SSE = 1 - \sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2 \quad (31)$$

$$MSE = \frac{1}{n} \cdot \sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2 \quad (32)$$

$$RMSE = \sqrt{\frac{1}{n} \cdot \sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2} \quad (33)$$

#### 4.3.5. Construção das superfícies de respostas e curvas de contorno

Superfícies de respostas e curvas de contorno referentes aos modelos desenvolvidos a partir do processo de pré-tratamento com  $H_2O_2$  foram construídas para melhor exploração da região ótima do problema. Para modelos com duas variáveis, todas as variáveis foram variadas de acordo com o intervalo de estudo definido. E para modelo com quatro variáveis, uma variável foi fixa enquanto as demais variáveis foram variadas de acordo com o intervalo de estudo definido.

## 5 Resultados e Discussões

### 5.1. Determinação do teor de lignina oxidada com Espectroscopia FTIR

A quantidade de lignina oxidada foi estimada através de análises em espectroscopia FTIR, no qual o teor de lignina oxidada foi obtido pela razão entre comprimentos de onda característicos de estruturas presentes na substância.

O teor de lignina oxidada representa o teor de lignina “perdida”, a qual durante o processo de pré-tratamento foi oxidada pelo peróxido de hidrogênio e não poderá ser recuperada na sua forma integral no fim do processo. A fração lignocelulósica foi extraída da biomassa, entretanto sua estrutura original foi modificada pela substância oxidante.

Os valores dos teores da lignina oxidada para todas as condições experimentais do pré-tratamento com  $H_2O_2$  são apresentados na Tabela 5.

A razão CO/Aromático apresentada na Tabela 5, corresponde ao teor de lignina oxidada. Para calculá-la, dividiu-se a razão CO/Aromático da amostra tratada pela razão CO/Aromático da amostra não tratada. A absorvância em  $1030\text{ cm}^{-1}$  corresponde a ligação CO e a absorvância em  $1420\text{ cm}^{-1}$  corresponde a estruturas aromáticas características da lignina.

Dada a composição química da biomassa, é adequado que o valor de absorvância no comprimento de onda de  $1030\text{ cm}^{-1}$  seja maior que o valor de absorvância no comprimento de onda de  $1420\text{ cm}^{-1}$ , já que as ligações do tipo CO estão presentes em todos os componentes da biomassa, quando comparadas com estruturas aromáticas, que são característica da molécula de lignina (43).

A oxidação pelo peróxido de hidrogênio promove mudanças na estrutura da biomassa. Uma delas é a diminuição da ligação tipo CO, a qual, conseqüentemente promove uma diminuição do valor da absorvância para o comprimento de onda de  $1030\text{ cm}^{-1}$ . O efeito é observado nos dados da Tabela 6. Os valores de absorvância para a banda em  $1030\text{ cm}^{-1}$  são menores para as amostras tratadas quando comparados, para a mesma condição experimental, para as amostras não tratadas.

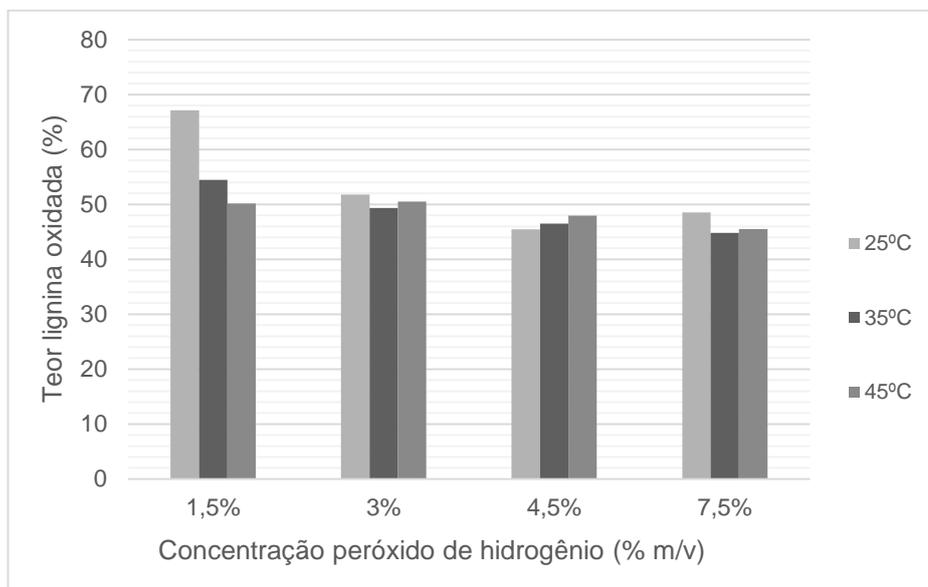
É possível observar também, tratando-se das condições experimentais, o aumento da temperatura e o aumento concomitante da concentração de peróxido de hidrogênio, promovem a diminuição da oxidação da biomassa lignocelulósica. Este fato é associado ao mecanismo de dissolução do  $H_2O_2$ . Em condições de concentrações e temperaturas elevadas, o  $H_2O_2$  dissocia-se em água e oxigênio, impedindo a formação dos íons agentes (hidroperóxido, hidroxila e superóxido) do processo de oxidação da biomassa.

**Tabela 6 - Absorbâncias em  $1030\text{ cm}^{-1}$  e  $1420\text{ cm}^{-1}$ , razão CO/Aromático e porcentagem de lignina oxidada para cada amostra.**

Amostra	Absorbância 1030	Absorbância 1420	CO/Aromático	Lignina oxidada (%)	Desvio médio (%)
Não tratado	0,5835	0,2926	1,99	-	
25 °C/ 1,5 % (1)	0,1778	0,1366	1,30	65,40	1,75
25 °C/ 1,5 % (2)	0,1489	0,1086	1,37	68,90	
25 °C/ 3,0 % (1)	0,1788	0,1630	1,10	55,12	3,31
25 °C/ 3,0 % (2)	0,1329	0,1377	0,97	48,50	
25 °C/ 4,5 % (1)	0,0583	0,0679	0,86	43,15	2,30
25 °C/ 4,5 % (2)	0,1066	0,1122	0,95	47,74	
25 °C/ 7,5 % (1)	0,1419	0,1494	0,95	47,73	0,80
25 °C/ 7,5 % (2)	0,1700	0,1732	0,98	49,32	
35°C/ 1,5 % (1)	0,1892	0,1782	1,06	53,35	1,10
35°C/ 1,5 % (2)	0,1395	0,1262	1,11	55,55	
35°C/ 3,0 % (1)	0,1856	0,1813	1,02	51,44	2,07
35°C/ 3,0 % (2)	0,1365	0,145	0,94	47,31	
35°C/ 4,5 % (1)	0,0691	0,0756	0,91	45,93	0,57
35 °C/ 4,5 % (2)	0,0917	0,0979	0,94	47,07	
35 °C/ 7,5 % (1)	0,1835	0,1887	0,97	48,87	4,04
35 °C/ 7,5 % (2)	0,0637	0,0785	0,81	40,78	
45°C/ 1,5 % (1)	0,1015	0,0998	1,02	51,11	0,95
45°C/ 1,5 % (2)	0,0903	0,0922	0,98	49,22	
45°C/ 3,0 % (1)	0,1918	0,191	1,00	50,46	0,04
45°C/ 3,0 % (2)	0,1347	0,1339	1,01	50,55	
45°C/ 4,5 % (1)	0,0731	0,0758	0,96	48,46	0,53
45 °C/ 4,5 % (2)	0,1413	0,1498	0,94	47,40	
45 °C/ 7,5 % (1)	0,1275	0,1404	0,91	45,63	0,12
45 °C/ 7,5 % (2)	0,1213	0,1343	0,90	45,39	

A Figura 25 apresenta uma comparação em forma de gráfico do teor de lignina oxidada para as diferentes condições experimentais. O gráfico foi plotado com os valores médios das duplicatas experimentais para cada uma das

condições estudadas. De modo geral, os teores de lignina oxidada foram maiores para a temperatura de 25°C e na concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de 1,5% m/v. Os menores teores de lignina oxidada e os menores valores dos desvios médios entre as duplicatas experimentais, ocorreram nas condições 45°C e 3,0% m/v de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e 45°C e 7,5% m/v de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.



**Figura 25 – Oxidação da lignina nas diferentes temperaturas e concentrações de peróxido de hidrogênio avaliadas - FTIR.**

## 5.2.

### Determinação do teor de lignina extraída com Espectroscopia Raman

A quantidade de lignina extraída da biomassa foi estimada através de análises em espectroscopia Raman nas amostras de lignina obtidas após o pré-tratamento da biomassa. O teor de lignina é obtido de modo direto realizando a leitura da amostra no equipamento para o comprimento de onda característico de estruturas presentes na substância (33). Os valores dos teores da lignina para todas as condições experimentais do pré-tratamento com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> são apresentados na Tabela 7.

Os espectros foram plotados para a região de comprimento de onda de 1600 cm<sup>-1</sup>. A intensidade nessa banda Raman depende das vibrações do anel fenílico, característico dos compostos precursores da lignina, e não é afetado pela química do pré-tratamento. Dessa forma é apropriado utilizá-la como uma medida da quantidade total da lignina.

O Raman é originalmente uma técnica qualitativa de espectroscopia, mas pode ser também usada para quantificar uma substância, conforme explicado no parágrafo anterior. A ideia inicial, é semelhante a aplicação de análises com FTIR, a diferença é que nesta técnica a obtenção do teor de lignina ocorre de modo direto.

**Tabela 7 - Absorbâncias em 1600 cm<sup>-1</sup>, porcentagem de lignina, média aritmética e desvio padrão para cada amostra.**

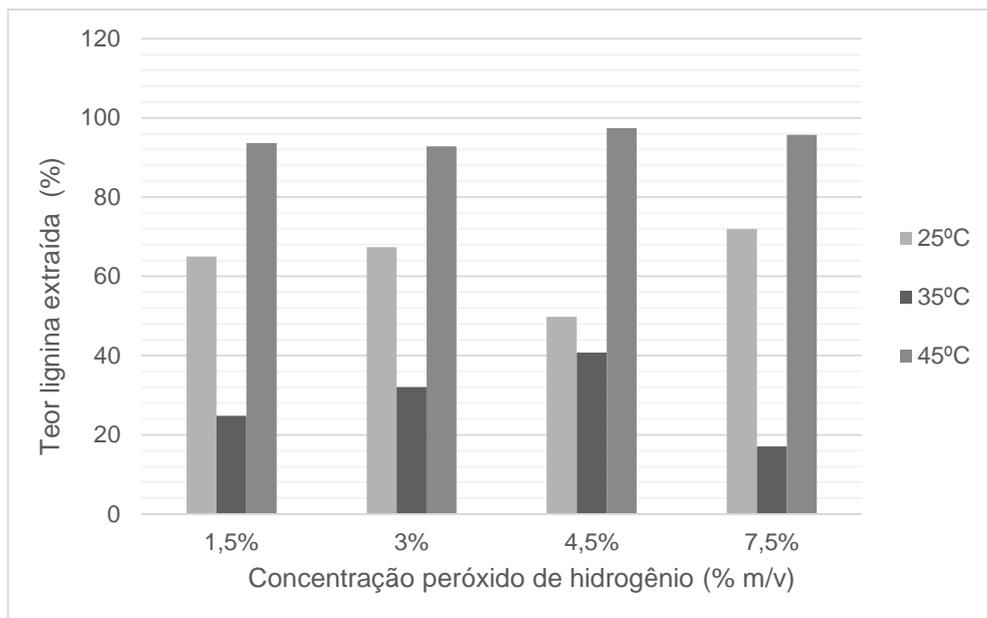
Amostra	Absorbância 1600	Teor de Lignina (%)	Média (%)	Desvio médio (%)
25 °C/ 1,5 % (1)	0,7192	71,92	65,03	6,89
25 °C/ 1,5 % (2)	0,5815	58,15		
25 °C/ 3,0 % (1)	0,7191	71,91	67,34	4,57
25 °C/ 3,0 % (2)	0,6278	62,78		
25 °C/ 4,5 % (1)	0,4705	47,05	49,76	2,71
25 °C/ 4,5 % (2)	0,5247	52,47		
25 °C/ 7,5 % (1)	0,7541	75,41	71,93	3,47
25 °C/ 7,5 % (2)	0,6846	68,46		
35°C/ 1,5 % (1)	0,3660	36,60	24,83	11,77
35°C/ 1,5 % (2)	0,1306	13,06		
35°C/ 3,0 % (1)	0,3518	35,18	32,04	3,14
35°C/ 3,0 % (2)	0,2890	28,90		
35°C/ 4,5 % (1)	0,3515	35,15	40,74	5,59
35 °C/ 4,5 % (2)	0,4633	46,33		
35 °C/ 7,5 % (1)	0,1749	17,49	17,08	0,42
35 °C/ 7,5 % (2)	0,1666	16,66		
45°C/ 1,5 % (1)	0,9376	93,76	93,61	0,15
45°C/ 1,5 % (2)	0,9346	93,46		
45°C/ 3,0 % (1)	0,8897	88,97	92,85	3,88
45°C/ 3,0 % (2)	0,9673	96,73		
45°C/ 4,5 % (1)	0,9743	97,43	97,47	0,04
45 °C/ 4,5 % (2)	0,9751	97,51		
45 °C/ 7,5 % (1)	0,9578	95,78	95,77	0,01
45 °C/ 7,5 % (2)	0,9577	95,77		

A Tabela 7 apresenta valores elevados para o desvio padrão calculado para as duplicatas de algumas condições experimentais avaliadas. Este fato pode ser atribuído a elevada fluorescência característica da amostra de lignina e a estratégia de preparo das amostras utilizada nas análises.

A fluorescência da amostra interfere na interação do feixe de luz emitido sobre as amostras e conseqüentemente na resposta que é capturada pelo equipamento, provocando ruídos constantes nos espectros. A utilização do polietilenoglicol contribuiu efetivamente para as análises, mas não evitou completamente o efeito.

Quanto ao preparo das amostras e tratamento dos espectros produzidos, identificou-se que as técnicas aplicadas não foram as melhores estratégias para a obtenção de resultados quantitativos. Uma estratégia indicada é a aplicação do método de resolução multivariada de curvas (MCR) nos espectros gerados pelo instrumento, para conseqüentemente obter o percentual quantitativo de lignina. Este método consiste em uma técnica de otimização quimiométrica de análise de fatores, que recupera as informações de um instrumento e as quantifica (80). Neste contexto, Colares et al., 2014 (81) utilizou MCR associada a espectros Raman para análises de distribuição de lignina e celulose em dois tipos diferentes de madeiras.

A Figura 26 apresenta uma comparação em forma de gráfico do teor de lignina extraída para as diferentes condições experimentais. O gráfico foi plotado com os valores médios das duplicatas experimentais para cada uma das condições de processo estudadas.



**Figura 26 - Extração da lignina nas diferentes temperaturas e concentrações de peróxido de hidrogênio avaliadas – Espectroscopia Raman.**

Através dos resultados tabelados na Tabela 7 e do gráfico na Figura 26, é possível observar um comportamento uniforme entre os dados experimentais. Entretanto esse comportamento é distinto do comportamento apresentado para os resultados analisados em FTIR e plotados na Figura 25.

É possível observar também, tratando-se das condições experimentais, o aumento da temperatura e o aumento concomitante da concentração de peróxido de hidrogênio, promovem o aumento do teor de lignina extraída da biomassa lignocelulósica. Para uma mesma temperatura, o processo de pré-tratamento é mais eficiente e o teor de lignina extraída aumenta, com o aumento da concentração de peróxido de hidrogênio na solução de pré-tratamento.

Desta forma, a partir dos dados obtidos em espectroscopia Raman, para maximizar o teor de lignina extraída e considerando o menor desvio médio entre as duplicatas experimentais, a condição de pré-tratamento mais indicada converge para a temperatura de 45°C na concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de 4,5% m/v.

### 5.3. Determinação do teor de lignina residual com Método Klason

Para quantificar a lignina insolúvel foi utilizado uma metodologia gravimétrica, o Método Klason. A porcentagem de lignina foi obtida pela razão

entre a massa restante do processo de hidrólise ácida e a massa inicial utilizada na análise. Os valores das frações de lignina para diferentes concentrações e temperaturas estão dispostos na Tabela 8.

**Tabela 8 – Frações de lignina em diferentes temperaturas e concentrações de peróxido de hidrogênio.**

Amostra	Fração de lignina Residual (%)	Média (%)	Desvio médio (%)
Não tratado (1)	14,80	14,70	0,14
Não tratado (2)	14,50		
25 °C/ 1,5 % (1)	13,70	13,70	0,07
25 °C/ 1,5 % (2)	13,50		
25 °C/ 3,0 % (1)	10,10	10,00	0,15
25 °C/ 3,0 % (2)	9,80		
25 °C/ 4,5 % (1)	7,10	7,50	0,33
25 °C/ 4,5 % (2)	7,80		
25 °C/ 7,5 % (1)	6,50	6,60	0,03
25 °C/ 7,5 % (2)	6,60		
35°C/ 1,5 % (1)	12,40	11,90	0,52
35°C/ 1,5 % (2)	11,40		
35°C/ 3,0 % (1)	7,60	8,20	0,54
35°C/ 3,0 % (2)	8,70		
35°C/ 4,5 % (1)	6,50	6,20	0,28
35 °C/ 4,5 % (2)	5,90		
35 °C/ 7,5 % (1)	4,50	4,10	0,33
35 °C/ 7,5 % (2)	3,80		
45°C/ 1,5 % (1)	10,80	10,30	0,49
45°C/ 1,5 % (2)	9,80		
45°C/ 3,0 % (1)	5,70	5,30	0,43
45°C/ 3,0 % (2)	4,80		
45°C/ 4,5 % (1)	5,10	4,80	0,22
45 °C/ 4,5 % (2)	4,60		
45 °C/ 7,5 % (1)	3,50	3,60	0,15
45 °C/ 7,5 % (2)	3,80		

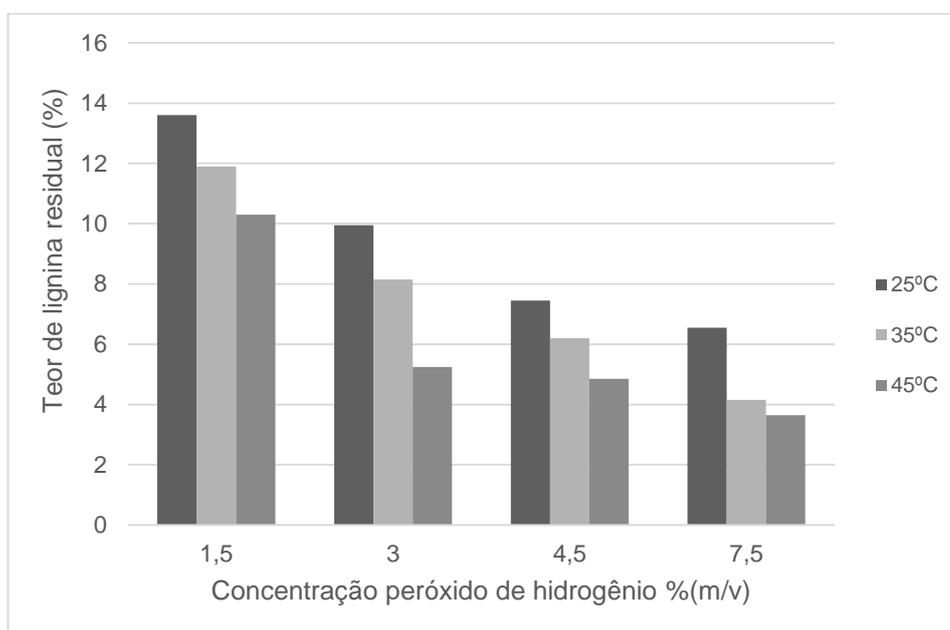
Observando os valores apresentado na Tabela 8, tem-se que para um mesmo valor de temperatura, a solubilização da lignina aumenta com o aumento da concentração de peróxido de hidrogênio na solução de pré-tratamento. Ou

seja, quanto maior a concentração de  $H_2O_2$ , menor o teor de lignina insolúvel residual no bagaço de cana-de-açúcar tratado.

A Tabela 8 também mostra que para uma mesma concentração de peróxido de hidrogênio, um aumento de temperatura, diminui a solubilidade de lignina consideravelmente. Entretanto, não há um aumento tão grande entre a variação de temperatura de 35 °C e 45 °C, quando comparado com a variação de temperatura entre 25 °C e 35 °C. O maior aumento de temperatura, não necessariamente provoca o maior aumento na solubilização de lignina na solução de pré-tratamento.

Desta forma, a partir dos dados obtidos com Método Klason, a condição de pré-tratamento mais indicada é a temperatura de 45°C e na concentração de  $H_2O_2$  de 7,5% m/v. Nesta condição, 75,4% da lignina foi solubilizada na solução de pré-tratamento. Enquanto que, a condição de 25 °C e 1,5 % m/v mostra-se como a pior condição para a solubilização com 7,4% da lignina solubilizada.

A Figura 27 mostra os valores de extração de lignina. Pode-se notar que há um aumento da extração com o aumento da concentração de peróxido, assim como com o aumento de temperatura.



**Figura 27 – Lignina residual nas diferentes temperaturas e concentrações de peróxido de hidrogênio avaliadas – Método Klason.**

Comparando a Figura 26 (Método Raman) com a Figura 27 (Método Klason) tem-se que para cada conjunto de condição experimental (combinação entre

temperatura e concentração de peróxido de hidrogênio), os valores obtidos para os teores de lignina extraída e lignina residual, respectivamente, são inversos. Por exemplo, para a temperatura de 45°C obteve-se os maiores teores de lignina extraída e os menores teores de lignina residual. Este fato indica que a espectroscopia Raman e o Método Klason são técnicas complementares. E devido as características atrativas da espectroscopia Raman - velocidade de execução, não exige um trabalho intenso e não causa a destruição das amostras, esta técnica pode ser aplicada para avaliar a eficiência do pré-tratamento em biomassa lignocelulósica com tanta segurança e de forma quantitativa, quanto o Método Klason.

Sob a ótica *Scale-up* de negócio e a partir dos resultados obtidos analiticamente, é possível indicar a aplicação deste pré-tratamento com peróxido de hidrogênio em escala industrial.

O pré-tratamento com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> alcalino apresenta-se como uma tecnologia sustentável, pois além de não produzir resíduos poluentes, apresenta resultados satisfatórios, visando a extração da lignina e conseqüentemente a separação de todas as frações lignocelulósicas, utilizando uma temperatura relativamente baixa, próxima a temperatura ambiente e uma solução diluída de peróxido de hidrogênio alcalino.

Realizando uma análise mais profunda dos resultados e considerando as três perspectivas analisadas, é possível inferir que a condição mais indicada convergiu para a temperatura de 45°C e concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> entre 4,5 e 7,5% m/v. Pensando em um sistema real, é possível supor a utilização da concentração no valor de 4,5% m/v de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, pois apesar do valor de lignina residual ser mais elevado do que o encontrado para a concentração de 7,5% m/v na mesma temperatura, essa diferença não apresenta uma grande expressividade quando analisada em uma esfera de processo industrial.

#### **5.4. Modelagem e otimização**

Os modelos foram desenvolvidos e otimizados aspirando identificar as condições ótimas de temperatura e concentração do peróxido de hidrogênio para o processo de pré-tratamento da biomassa lignocelulósica com o peróxido de hidrogênio através da maximização do teor de lignina extraída e minimização dos teores de lignina residual e oxidada em amostras de biomassa lignocelulósica.

### 5.4.1.

#### Otimização de modelos polinomiais usando o método Algoritmo Genético

##### 5.4.1.1.

##### Teor de lignina oxidada

Algoritmos Genéticos foram utilizados na busca dos valores otimizados dos parâmetros do modelo quadrático para predição do teor de lignina oxidada no processo de pré-tratamento com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, apresentado na Equação 34.

$$y = 111,22 - 2,023x_1 - 10,26x_2 + 0,09x_1x_2 + 0,02x_1^2 + 0,58x_2^2 \quad (34)$$

Os dados de entrada consistem nas condições de processo (temperatura e concentração de peróxido de hidrogênio) avaliadas e os dados de saída consistem nas médias aritméticas dos resultados obtidos por FTIR para as duplicatas experimentais em cada condição de processo investigada.

Não foi necessário fornecer pontos iniciais de busca para essa otimização. O algoritmo foi executado utilizando-se uma população de 6.000 indivíduos com 15.000 gerações. Os operadores de crossover e mutação foram utilizados em 80% e 26%, respectivamente. A faixa de busca para os parâmetros foi de -200 a 200.

A Tabela 9 apresenta a ANOVA construída para validação do modelo.

**Tabela 9 - ANOVA para o modelo de predição de lignina oxidada otimizado por GA no pré-tratamento com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.**

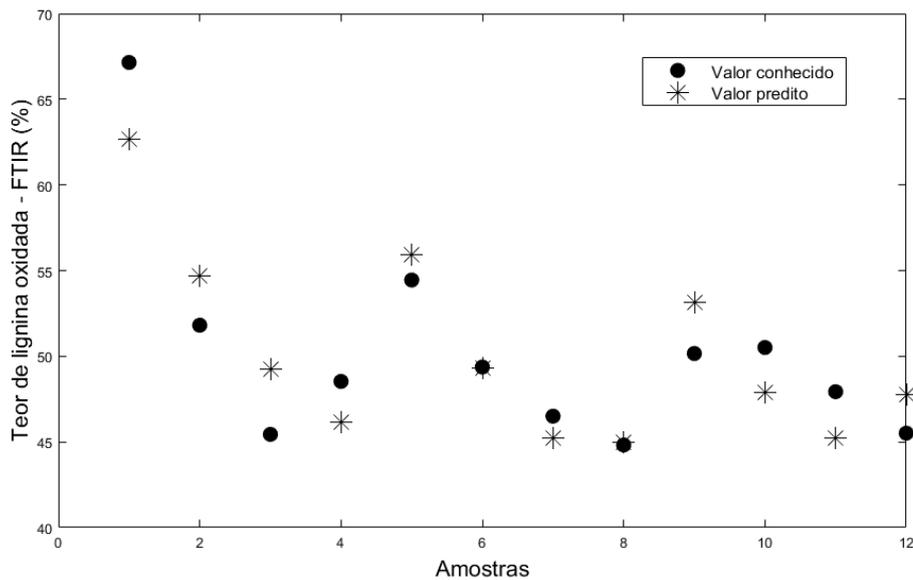
Fonte de Variação	Soma dos Quadrados	Graus de Liberdade	Quadrados Médios	F <sub>calculado</sub>	F <sub>tabelado</sub>
Regressão	342,69	5	68,54	4,99	4,39
Resíduos	82,37	6	13,73		
Total	425,06	11			

**R<sup>2</sup> 80,62**

Para este modelo foram considerados 5 graus de liberdade para a regressão e 6 graus de liberdade para o resíduo. O número de graus de liberdade da regressão é equivalente ao número de parâmetros a serem otimizados pelo algoritmo genético, relacionados com as variáveis estudadas. O número total de graus de liberdade consiste no número total de dados de entrada menos 1. E o

número de graus de liberdade dos resíduos é a diferença entre os dois valores anteriores. Dessa forma, o valor de  $F_{tabelado}$  para o nível de significância de 5% é de 4,39.

Pela ANOVA, observa-se que o valor de  $F_{calculado}$  é de 4,99. Esse valor é maior que o valor de  $F_{tabelado}$ , o que indica que o modelo é satisfatório e pode ser utilizado para predição do teor de lignina oxidada. O  $R^2$  aponta que o modelo desenvolvido é capaz de explicar 80,62% da variabilidade das variáveis envolvidas no processo.



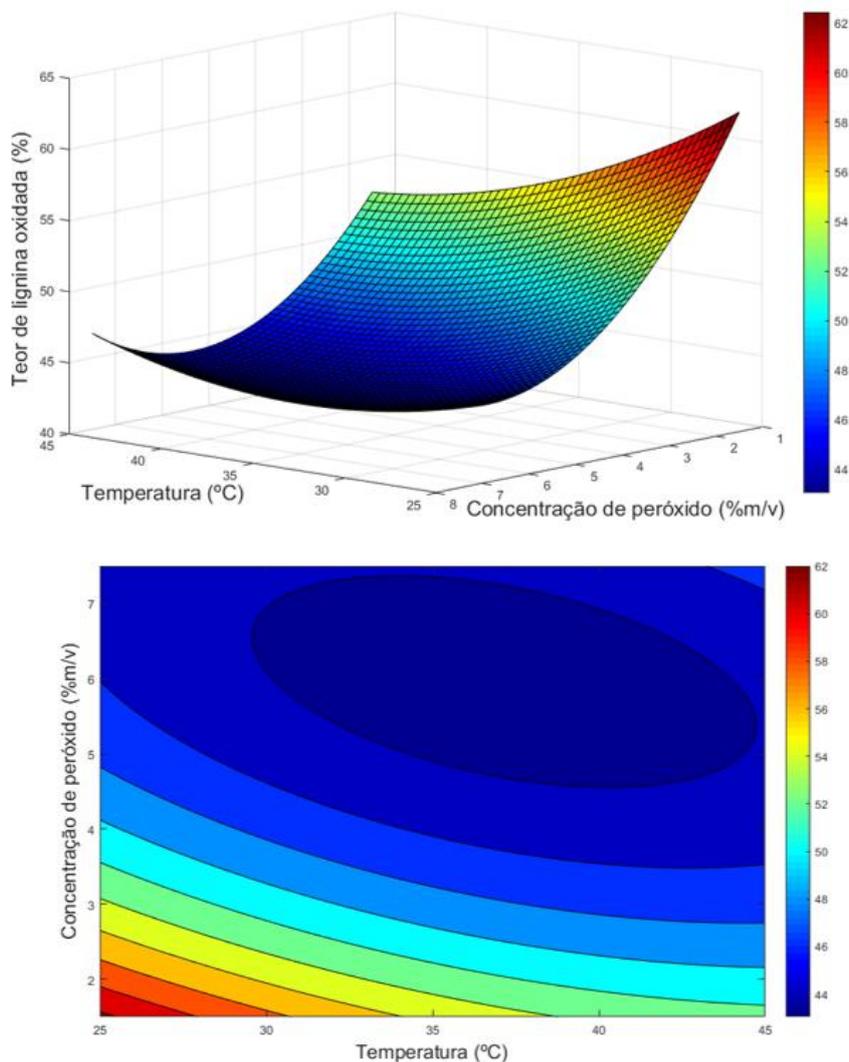
**Figura 28 - Comportamento dos dados preditos pelo modelo otimizado por GA com relação aos dados experimentais do processo de pré-tratamento com  $H_2O_2$ .**

Após determinar os parâmetros otimizados para o modelo de segundo grau, para cada uma das condições experimentais testadas, as variáveis foram substituídas pelos valores no modelo e os valores preditos foram determinados. O modelo otimizado foi validado com o mesmo conjunto de dados de entrada referente a valores de temperatura ( $x_1$ ) e concentração de peróxido de hidrogênio ( $x_2$ ).

A Figura 28 apresenta o comportamento dos teores de lignina oxidada preditos pelo modelo com os parâmetros otimizados com relação aos teores médios de lignina oxidada 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 um bom ajuste dos dados.

A Figura 29 apresenta a superfície de resposta e curva de contorno para o modelo de predição otimizado por GA. As imagens representam a interação entre

as variáveis temperatura e concentração de peróxido de hidrogênio para o intervalo de valores investigados.



**Figura 29 - Superfície de resposta e curva de contorno da interação entre as variáveis temperatura e concentração de peróxido para o modelo de predição otimizado por GA do teor de lignina residual após pré-tratamento com  $H_2O_2$ .**

De acordo com a superfície, a utilização de valores baixos para a concentração de peróxido de hidrogênio, leva ao aumento do teor de lignina oxidada. Para todos os valores de temperatura investigados, concentrações de peróxido de hidrogênio acima de 4% m/v, promovem a diminuição da lignina oxidada, indicando uma maior eficiência do processo de pré-tratamento estudado. Assim, para a diminuição do teor de lignina oxidada, é indicado que o processo seja realizado em elevadas condições de temperatura e concentração de  $H_2O_2$ .

### 5.4.1.2. Teor de lignina extraída

Algoritmos Genéticos foram utilizados na busca dos valores otimizados dos parâmetros do modelo quadrático para predição do teor de lignina extraída no processo de pré-tratamento com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, apresentado na Equação 35.

$$y = 545,46 - 29,55x_1 - 12,02x_2 + 0,21x_1x_2 + 0,4x_1^2 - 1,97x_2^2 \quad (35)$$

Os dados de entrada consistem nas condições de processo (temperatura e concentração de peróxido de hidrogênio) avaliadas e os dados de saída consistem nas médias aritméticas dos resultados obtidos por Raman para as duplicatas experimentais em cada condição de processo investigada.

Não foi necessário fornecer pontos iniciais de busca para essa otimização. O algoritmo foi executado utilizando-se uma população de 8.000 indivíduos com 12.000 gerações. Os operadores de *crossover* e mutação foram utilizados em 80% e 28%, respectivamente. A faixa de busca para os parâmetros foi de -200 a 200.

A Tabela 10 apresenta a ANOVA construída para validação do modelo.

**Tabela 10 - ANOVA para o modelo de predição de lignina extraída otimizado por GA no pré-tratamento com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.**

Fonte de Variação	Soma dos Quadrados	Graus de Liberdade	Quadrados Médios	F <sub>calculado</sub>	F <sub>tabelado</sub>
Regressão	5726,56	5	1145,31	2,21	4,39
Resíduos	3113,28	6	518,88		
Total	8839,84	11			

**R<sup>2</sup> 64,78**

Para este modelo foram considerados 5 graus de liberdade para a regressão e 6 graus de liberdade para os resíduos. O número de graus de liberdade da regressão é equivalente ao número de parâmetros a serem otimizados pelo algoritmo genético, relacionados com as variáveis estudadas. O número total de graus de liberdade consiste no número total de dados de entrada menos 1. E o número de graus de liberdade dos resíduos é a diferença entre os dois valores anteriores. Dessa forma, o valor de *F<sub>tabelado</sub>* para o nível de significância de 5% é de 4,39.

Pela ANOVA, observa-se que o valor de  $F_{calculado}$  é de 2,21. Esse valor é menor que o valor de  $F_{tabelado}$ , o que indica que o modelo não é satisfatório e não pode ser utilizado para predição do teor de lignina oxidada.

#### 5.4.1.3. Teor de lignina residual

Algoritmos Genéticos foram utilizados na busca dos valores otimizados dos parâmetros do modelo quadrático para predição do teor de lignina residual de pré-tratamento com  $H_2O_2$ , apresentado na Equação 36.

$$y = 26,6 - 0,383x_1 - 3,9x_2 + 0,083x_1x_2 + 0,0026x_1^2 + 0,273x_2^2 \quad (36)$$

Os dados de entrada consistem nas condições de processo (temperatura e concentração de peróxido de hidrogênio) avaliadas e os dados de saída consistem nas médias aritméticas dos resultados obtidos por Método Klason para as duplicatas experimentais em cada condição de processo investigada.

Não foi necessário fornecer pontos iniciais de busca para essa otimização. O algoritmo foi executado utilizando-se uma população de 8.000 indivíduos com 11.000 gerações. Os operadores de *crossover* e mutação foram utilizados em 80% e 30%, respectivamente. A faixa de busca para os parâmetros foi de -200 a 200. O SSE encontrado para o modelo foi de  $8,298 \times 10^{-6}$ .

A Tabela 11 apresenta a ANOVA construída para validação do modelo.

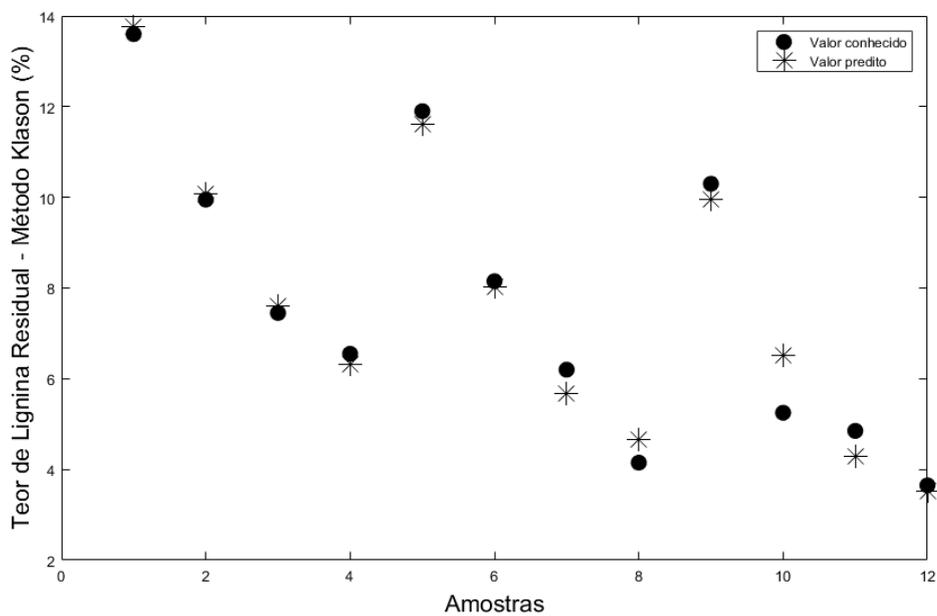
**Tabela 11 - ANOVA para o modelo de predição de lignina residual otimizado por GA no pré-tratamento com  $H_2O_2$ .**

Fonte de Variação	Soma dos Quadrados	Graus de Liberdade	Quadrados Médios	$F_{calculado}$	$F_{tabelado}$
Regressão	107,90	5	21,58	45,96	4,39
Resíduos	2,82	6	0,47		
Total	110,72	11			
				<b><math>R^2</math></b>	<b>97,46</b>

Para este modelo foram considerados 5 graus de liberdade para a regressão e 6 graus de liberdade para os resíduos. O número de graus de liberdade da regressão é equivalente ao número de parâmetros a serem otimizados pelo algoritmo genético, relacionados com as variáveis estudadas. O número total de

graus de liberdade consiste no número total de dados de entrada menos 1. E o número de graus de liberdade dos resíduos é a diferença entre os dois valores anteriores. Dessa forma, o valor de  $F_{tabelado}$  para o nível de significância de 5% é de 4,39.

Pela ANOVA, observa-se que o valor de  $F_{calculado}$  é de 45,96. Esse valor é maior que o valor de  $F_{tabelado}$ , o que indica que o modelo é satisfatório e pode ser utilizado para predição do teor de lignina residual. O  $R^2$  aponta que o modelo desenvolvido é capaz de explicar 97,46% da variabilidade das variáveis envolvidas no processo.



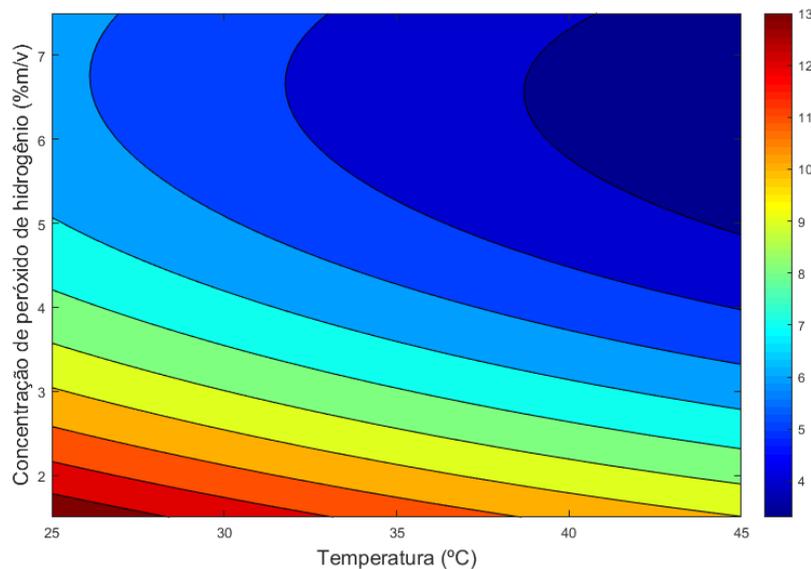
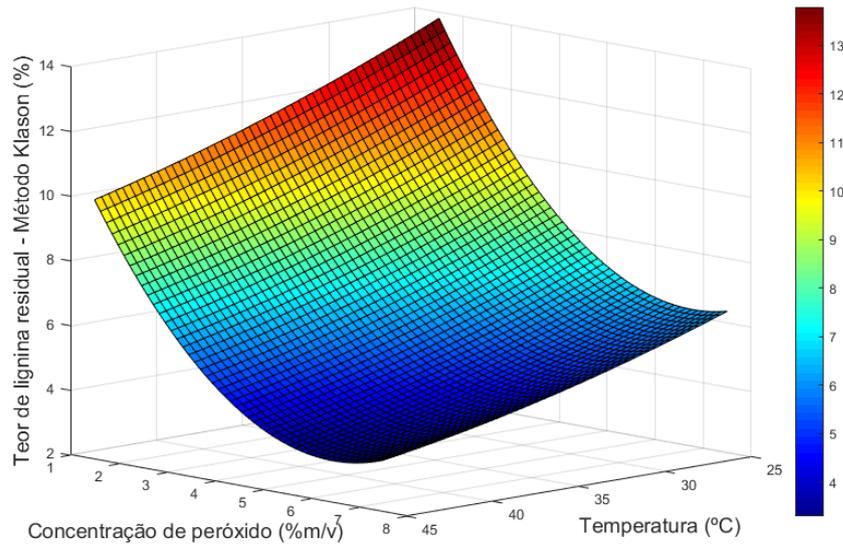
**Figura 30 - Comportamento dos dados preditos pelo modelo otimizado por GA com relação aos dados experimentais do processo de pré-tratamento com  $H_2O_2$ .**

Após determinar os parâmetros otimizados para o modelo de segundo grau, para cada uma das condições experimentais testadas, as variáveis foram substituídas pelos valores no modelo e os valores preditos foram determinados. O modelo otimizado foi validado com o mesmo conjunto de dados de entrada referente a valores de temperatura ( $x_1$ ) e concentração de peróxido de hidrogênio ( $x_2$ ).

A Figura 30 apresenta o comportamento dos teores de lignina residual preditos pelo modelo com os parâmetros otimizados 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 um bom ajuste dos dados.

A Figura 31 apresenta a superfície de resposta e curva de contorno para o modelo otimizado por GA. As imagens representam a interação entre as variáveis temperatura e concentração de peróxido de hidrogênio para um intervalo de valores investigados.



**Figura 31 - Superfície de resposta e curva de contorno da interação entre as variáveis temperatura e concentração de peróxido para o modelo de predição otimizado por GA do teor de lignina residual após pré-tratamento com  $H_2O_2$ .**

De acordo com a superfície, a utilização de valores baixos para a concentração de peróxido de hidrogênio, leva ao aumento do teor de lignina residual. Para todos os valores de temperatura investigados, concentrações de peróxido de hidrogênio acima de 4% m/v, promovem a diminuição da lignina residual, indicando uma maior eficiência do processo de pré-tratamento estudado. Assim, para a diminuição do teor de lignina residual, é indicado que o processo seja realizado em elevadas condições de temperatura e concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

#### **5.4.1.4.**

#### **Teor de lignina residual em modelo comparativo**

Integrando as técnicas analíticas (FTIR, Raman, Método Klason) aplicadas para avaliação do processo de extração da lignina, a fim de gerar resultados mais promissores, foram construídos dois modelos para a comparação da resposta analítica qualitativa com a resposta analítica quantitativa (Modelo Comparativo 1 e Comparativo 2). Uma vez que o procedimento analítico quantitativo aplicado é dispendioso em termos de horas de trabalho e custo, quando comparado com os procedimentos analíticos qualitativos, os quais geram respostas instantâneas.

Os modelos comparativos foram construídos para a predição de lignina residual, o modelo Comparativo 1, com duas entradas e o modelo Comparativo 2, com quatro entradas.

Para a modelagem com duas entradas, o modelo otimizado com GA, apresentou um coeficiente de correlação muito baixo, insuficiente para uma boa representatividade dos dados preditos. Conseqüentemente, a validação pela ANOVA também não foi satisfatória. Este fato indica que a modelagem com GA não é robusta o suficiente para modelar situações com muitas não-linearidades envolvidas.

A Tabela 12 apresenta a ANOVA construída para validação do modelo. Os graus de liberdade foram calculados do mesmo modo que anteriormente.

**Tabela 12 - ANOVA para o modelo Comparativo 1 de predição de lignina residual otimizado por GA no pré-tratamento com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.**

Fonte de Variação	Soma dos Quadrados	Graus de Liberdade	Quadrados Médios	F <sub>calculado</sub>	F <sub>tabelado</sub>
Regressão	358,89	5	71,78		
Resíduos	161,36	6	26,89	2,67	4,39
Total	520,25	11			
				<b>R<sup>2</sup></b>	<b>68,98</b>

E para a modelagem com quatro entradas (Comparativo 2), não foi possível aplicar o algoritmo genético pois os graus de liberdade não seriam respeitados.

#### 5.4.2.

#### **Construção de modelos de predição usando Redes Neurais Artificiais**

##### 5.4.2.1.

##### **Teor de lignina oxidada**

Redes Neurais artificiais também foram utilizadas como ferramentas no desenvolvimento de um modelo com capacidade para prever o teor de lignina oxidada no processo de pré-tratamento com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> alcalino.

A base de dados utilizada para treinamento e teste é proveniente das análises em infravermelho. Foram calculadas médias entre as duplicatas analisadas com o objetivo de obter mais vetores para melhor utilização das redes neurais. Assim, foram utilizados 36 conjuntos de entrada, sendo 24 para treinamento e 12 para teste, caracterizando uma proporção aproximada de 70% e 30% respectivamente.

Um modelo neural com uma camada intermediária foi desenvolvido. A camada de entrada foi constituída por dois neurônios, referentes às variáveis independentes de processo, temperatura e concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. A camada de saída foi constituída por um neurônio, referente à variável dependente a ser predita, o teor de lignina oxidado.

A Tabela 13 apresenta as topologias testadas nessa investigação e desenvolvimento do modelo de predição do teor de lignina oxidada no processo de pré-tratamento com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Para cada topologia testada, é possível observar os valores correspondentes ao R<sup>2</sup>, SSE, MSE, RMSE e número de parâmetros da rede.

**Tabela 13 - Topologias testadas para o ajuste do modelo ANN com 1 camada intermediária para predição do teor de lignina oxidada no processo de pré-tratamento com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.**

Topologia	Nº de neurônios na camada intermediária	Função de ativação	Algoritmo de treinamento	R <sup>2</sup>	SSE	MSE	RMSE	Nº de parâmetros
1	7	logsig	trainbr	0,942	0,086	0,002	0,049	36
2	6	logsig	trainbr	0,938	0,146	0,004	0,064	31
3	5	logsig	trainbr	0,982	0,060	0,002	0,041	26
4	4	logsig	trainbr	0,963	0,099	0,003	0,052	21
5	3	logsig	trainbr	0,976	0,071	0,002	0,044	16
6	7	logsig	trainlm	0,934	0,017	0,000	0,022	36
7	6	logsig	trainlm	0,913	0,047	0,001	0,036	31
8	5	logsig	trainlm	0,701	0,086	0,002	0,049	26
9	4	logsig	trainlm	0,939	0,082	0,002	0,048	21
10	3	logsig	trainlm	0,664	0,050	0,001	0,037	16
11	7	logsig	trainoss	0,493	0,450	0,013	0,112	36
12	6	logsig	trainoss	0,796	0,141	0,004	0,063	31
13	5	logsig	trainoss	0,703	0,120	0,003	0,058	26
14	4	logsig	trainoss	0,921	0,124	0,003	0,059	21
15	3	logsig	trainoss	0,481	0,282	0,008	0,089	16
16	7	logsig	traingdx	0,710	0,157	0,004	0,066	36
17	6	logsig	traingdx	0,421	0,809	0,022	0,150	31
18	5	logsig	traingdx	0,484	0,242	0,007	0,082	26
19	4	logsig	traingdx	0,803	0,235	0,007	0,081	21
20	3	logsig	traingdx	0,306	0,791	0,022	0,148	16
21	7	logsig	traincgb	0,487	0,120	0,003	0,058	36
22	6	logsig	traincgb	0,343	0,343	0,010	0,098	31
23	5	logsig	traincgb	0,881	0,066	0,002	0,043	26
24	4	logsig	traincgb	0,936	0,101	0,003	0,053	21
25	3	logsig	traincgb	0,928	0,113	0,003	0,056	16
26	7	tansig	trainbr	0,976	0,143	0,004	0,063	36
27	6	tansig	trainbr	0,958	0,118	0,003	0,057	31
28	5	tansig	trainbr	0,960	0,122	0,003	0,058	26
29	4	tansig	trainbr	0,970	0,078	0,002	0,046	21
30	3	tansig	trainbr	0,948	0,063	0,002	0,042	16
31	7	tansig	trainlm	0,920	0,087	0,002	0,049	36
32	6	tansig	trainlm	0,946	0,007	0,000	0,014	31
33	5	tansig	trainlm	0,942	0,069	0,002	0,044	26
34	4	tansig	trainlm	0,928	0,061	0,002	0,041	21
35	3	tansig	trainlm	0,944	0,076	0,002	0,046	16
36	7	tansig	trainoss	0,926	0,110	0,003	0,055	36
37	6	tansig	trainoss	0,807	0,063	0,002	0,042	31
38	5	tansig	trainoss	0,828	0,146	0,004	0,064	26
39	4	tansig	trainoss	0,774	0,108	0,003	0,055	21
40	3	tansig	trainoss	0,924	0,037	0,001	0,032	16
41	7	tansig	traingdx	0,839	0,061	0,002	0,041	36
42	6	tansig	traingdx	0,831	0,182	0,005	0,071	31
43	5	tansig	traingdx	0,544	0,315	0,009	0,094	26
44	4	tansig	traingdx	0,482	0,364	0,010	0,101	21
45	3	tansig	traingdx	0,497	0,264	0,007	0,086	16
46	7	tansig	traincgb	0,499	0,092	0,003	0,051	36
47	6	tansig	traincgb	0,824	0,158	0,004	0,066	31
48	5	tansig	traincgb	0,642	0,098	0,003	0,052	26
49	4	tansig	traincgb	0,884	0,052	0,001	0,038	21
50	3	tansig	traincgb	0,762	0,103	0,003	0,053	16

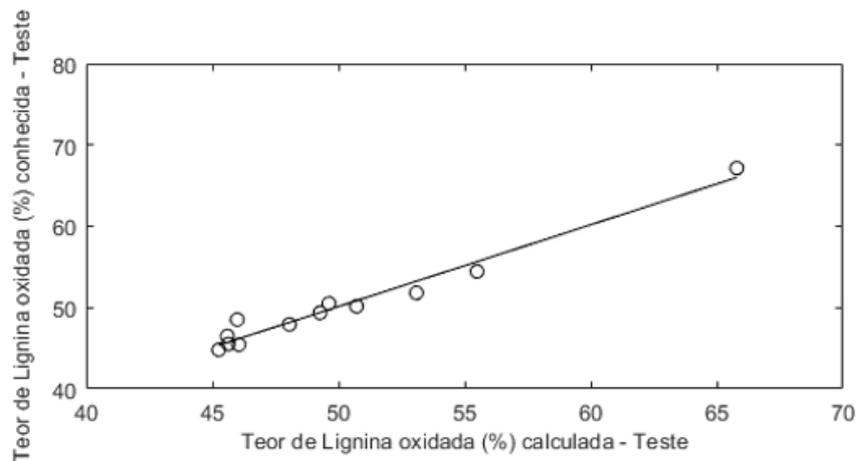
Para determinar a topologia da rede neural mais adequada para modelar este processo, foram analisados os parâmetros  $R^2$  e os valores do SSE, considerando valores elevados para o coeficiente de correlação e valores baixos para o erro.

Deste modo, a topologia mais adequada apresenta 5 neurônios na camada intermediária, função de treinamento *logsig* e algoritmo de treinamento *trainbr*. O modelo neural 2-5-1 (*logsig-purelin / trainbr*) desenvolvido é capaz de explicar 98,2% da variabilidade das variáveis estudadas no processo, apresentando os índices de erro SSE, MSE e RMSE com valores 0,0602, 0,0017 e 0,0409 respectivamente. A Tabela 14 apresenta os pesos e os *bias* que descrevem este modelo.

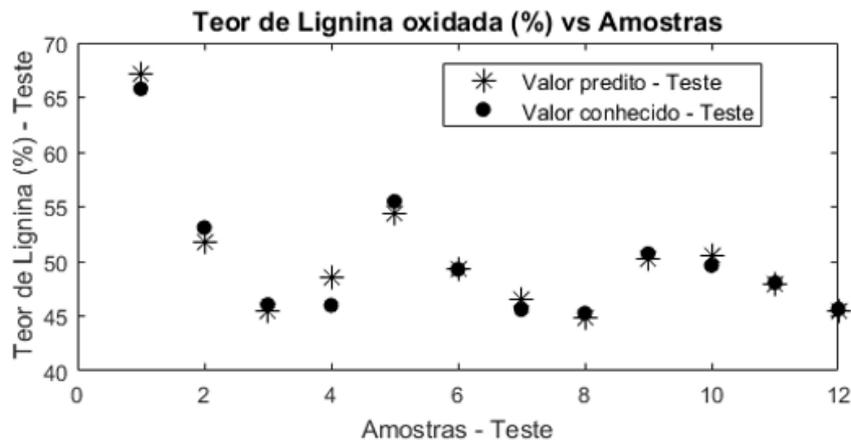
**Tabela 14 – Tabela com os pesos e os bias que descrevem o modelo neural 2-5-1 (logsig-purelin / trainbr).**

	Camada intermediária			Camada de saída	
	wj1 (i=1)	wj2 (i=2)	$\Theta_j$	wk1 (k=1)	$\Theta_k$
j = 1	-0,0692	0,7865	-0,2501	0,8927	0,3414
j = 2	0,9182	-2,0264	-0,5296	1,4026	
j = 3	-0,0927	0,7620	-0,2515	0,8825	
j = 4	-0,3098	0,5482	-0,2457	0,8111	
j = 5	1,5012	2,4322	3,8038	-2,7104	

A Figura 32 (a) apresenta a correlação entre os teores de lignina oxidada experimentais e preditos pelo modelo neural. O valor de  $R^2$  igual a 98,2% indica que o modelo foi bem ajustado. A Figura 32 (b) apresenta o comportamento das respostas experimentais e preditas do processo. É possível observar que os dados preditos pelo modelo se encontram próximos aos dados obtidos experimentalmente, justificando os baixos valores para os erros encontrados.

Teor de Lignina oxidada (%) conhecida vs calculada - Teste -  $R^2 = 98,2$ 

(a)

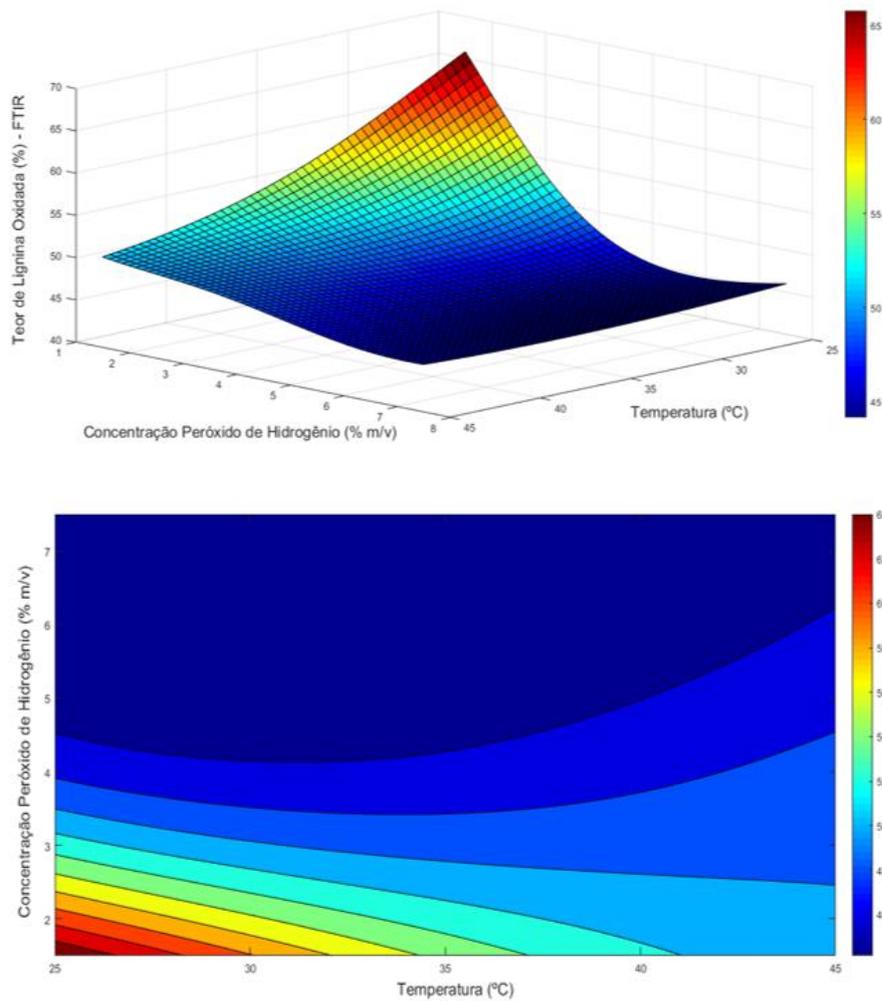


(b)

**Figura 32 – Gráficos da simulação do modelo neural 2-5-1 (logsig-purelin / trainbr) para predição do teor de lignina oxidada após o pré-tratamento com  $H_2O_2$ .**

A Figura 33 apresenta a superfície de resposta e a curva de contorno para o modelo neural 2-5-1 (logsig-purelin / trainbr). As imagens representam a interação entre as variáveis temperatura e concentração de peróxido de hidrogênio para um intervalo de valores investigados.

A partir da Figura 33 é possível observar que a utilização de valores baixos para a concentração de peróxido de hidrogênio, leva ao aumento do teor de lignina oxidada. Para todos os valores de temperatura investigados, concentrações de peróxido de hidrogênio acima de 5% m/v, promovem a diminuição da lignina oxidada, indicando uma maior eficiência do processo de pré-tratamento estudado. Assim, para minimizar o teor de lignina oxidada, é indicado que o processo seja realizado em elevadas condições de temperatura e concentração de  $H_2O_2$ .



**Figura 33 – Superfície de resposta e curva de contorno da interação entre as variáveis temperatura e concentração de peróxido de hidrogênio para o modelo neural 2-5-1 (logsig-purelin / trainbr).**

Modelos neurais com múltiplas camadas não foram desenvolvidos. Neste caso, o número de parâmetros da rede seria maior do que o volume de dados de entrada, independentemente do número de neurônios na camada intermediária, caracterizando *overfitting*.

#### **5.4.2.2. Teor de lignina extraída**

Redes Neurais artificiais também foram utilizadas como ferramentas no desenvolvimento de um modelo com capacidade para prever o teor de lignina extraída no processo de pré-tratamento com  $\text{H}_2\text{O}_2$  alcalino.

A base de dados utilizada para treinamento e teste é proveniente das análises em espectrofotômetro Raman. Foram calculadas médias entre as duplicatas analisadas com o objetivo de obter mais vetores para melhor utilização das redes neurais. Assim, foram utilizados 36 conjuntos de entrada, sendo 24 para treinamento e 12 para teste, caracterizando uma proporção aproximada de 70% e 30% respectivamente.

Um modelo neural com uma camada intermediária foi desenvolvido. A camada de entrada foi constituída por dois neurônios, referentes às variáveis independentes de processo, temperatura e concentração de  $H_2O_2$ . A camada de saída foi constituída por um neurônio, referente à variável dependente a ser predita, o teor de lignina extraído.

A Tabela 15 apresenta as topologias testadas nessa investigação e desenvolvimento do modelo de predição do teor de lignina extraída no processo de pré-tratamento com  $H_2O_2$ . Para cada topologia testada, é possível observar os valores correspondentes ao  $R^2$ , SSE, MSE, RMSE e número de parâmetros da rede.

**Tabela 15- Topologias testadas para o ajuste do modelo ANN com 1 camada intermediária para predição do teor de lignina extraída no processo de pré-tratamento com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.**

Topologia	Nº de neurônios na camada intermediária	Função de ativação	Algoritmo de treinamento	R <sup>2</sup>	SSE	MSE	RMSE	Nº de parâmetros
1	7	logsig	trainbr	0,8372	0,7430	0,0206	0,1437	36
2	6	logsig	trainbr	0,8712	0,8480	0,0236	0,1535	31
3	5	logsig	trainbr	0,1192	2,3300	0,0647	0,2544	26
4	4	logsig	trainbr	0,0288	2,3500	0,0653	0,2555	21
5	3	logsig	trainbr	0,0006	2,4400	0,0678	0,2603	16
6	7	logsig	trainlm	0,9654	0,0756	0,0021	0,0458	36
7	6	logsig	trainlm	0,8850	0,4250	0,0118	0,1087	31
8	5	logsig	trainlm	0,8336	0,1760	0,0049	0,0699	26
9	4	logsig	trainlm	0,8948	0,5800	0,0161	0,1269	21
10	3	logsig	trainlm	0,7673	0,2890	0,0080	0,0896	16
11	7	logsig	trainoss	0,4853	0,2980	0,0083	0,0910	36
12	6	logsig	trainoss	0,6547	0,4820	0,0134	0,1157	31
13	5	logsig	trainoss	0,6163	0,3070	0,0085	0,0923	26
14	4	logsig	trainoss	0,7237	0,6240	0,0173	0,1317	21
15	3	logsig	trainoss	0,1047	1,0000	0,0278	0,1667	16
16	7	logsig	traingdx	0,2797	1,3300	0,0369	0,1922	36
17	6	logsig	traingdx	0,1059	1,4100	0,0392	0,1979	31
18	5	logsig	traingdx	0,0213	1,0200	0,0283	0,1683	26
19	4	logsig	traingdx	0,0807	1,8500	0,0514	0,2267	21
20	3	logsig	traingdx	0,3098	1,1500	0,0319	0,1787	16
21	7	logsig	traincgb	0,7554	0,1900	0,0053	0,0726	36
22	6	logsig	traincgb	0,8287	0,4170	0,0116	0,1076	31
23	5	logsig	traincgb	0,8586	0,1620	0,0045	0,0671	26
24	4	logsig	traincgb	0,5851	0,4680	0,0130	0,1140	21
25	3	logsig	traincgb	0,6816	0,6110	0,0170	0,1303	16
26	7	tansig	trainbr	0,8674	0,7870	0,0219	0,1479	36
27	6	tansig	trainbr	0,0001	2,2900	0,0636	0,2522	31
28	5	tansig	trainbr	0,0001	2,5500	0,0708	0,2661	26
29	4	tansig	trainbr	0,0014	1,9500	0,0542	0,2327	21
30	3	tansig	trainbr	0,0007	2,2100	0,0614	0,2478	16
31	7	tansig	trainlm	0,8046	0,1280	0,0036	0,0596	36
32	6	tansig	trainlm	0,8821	0,1340	0,0037	0,0610	31
33	5	tansig	trainlm	0,8083	0,1530	0,0043	0,0652	26
34	4	tansig	trainlm	0,8257	0,2190	0,0061	0,0780	21
35	3	tansig	trainlm	0,5838	0,5150	0,0143	0,1196	16
36	7	tansig	trainoss	0,8580	0,5090	0,0141	0,1189	36
37	6	tansig	trainoss	0,7069	0,3140	0,0087	0,0934	31
38	5	tansig	trainoss	0,1870	0,5060	0,0141	0,1186	26
39	4	tansig	trainoss	0,1701	0,4000	0,0111	0,1054	21
40	3	tansig	trainoss	0,0192	0,8580	0,0238	0,1544	16
41	7	tansig	traingdx	0,0143	1,3100	0,0364	0,1908	36
42	6	tansig	traingdx	0,0491	1,3100	0,0364	0,1908	31
43	5	tansig	traingdx	0,2550	1,0800	0,0300	0,1732	26
44	4	tansig	traingdx	0,8070	0,6380	0,0177	0,1331	21
45	3	tansig	traingdx	0,2439	1,3400	0,0372	0,1929	16
46	7	tansig	traincgb	0,3992	0,4290	0,0119	0,1092	36
47	6	tansig	traincgb	0,8634	0,1720	0,0048	0,0691	31
48	5	tansig	traincgb	0,8460	0,6270	0,0174	0,1320	26
49	4	tansig	traincgb	0,8855	0,5580	0,0155	0,1245	21
50	3	tansig	traincgb	0,7079	0,8200	0,0228	0,1509	16

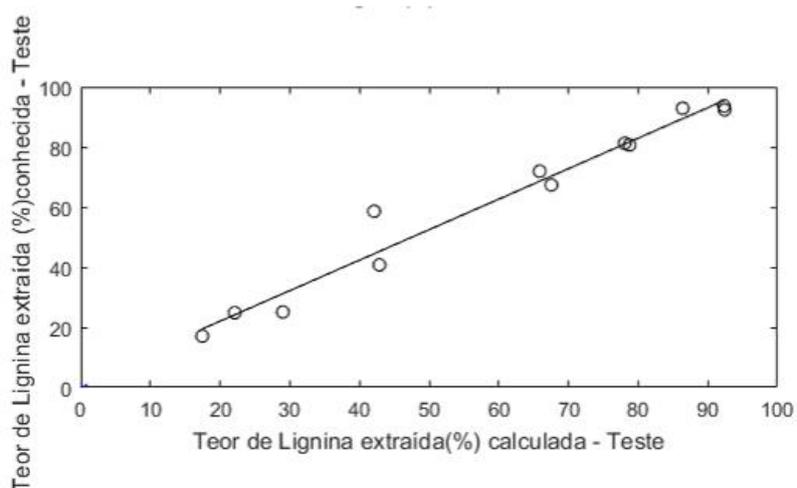
Para determinar a topologia da rede neural mais adequada para modelar este processo, foram analisados os parâmetros  $R^2$  e os valores do SSE, considerando valores elevados para o coeficiente de correlação e valores baixos para o erro.

Deste modo, a topologia mais adequada apresenta 7 neurônios na camada intermediária, função de treinamento *logsig* e algoritmo de treinamento *trainlm*. O modelo neural 2-7-1 (*logsig-purelin / trainlm*) desenvolvido é capaz de explicar 96,54 % da variabilidade das variáveis estudadas no processo, apresentando os índices de erro SSE, MSE e RMSE com valores 0,0756, 0,0021 e 0,0458 respectivamente. A Tabela 16 apresenta os pesos e os *bias* que descrevem este modelo.

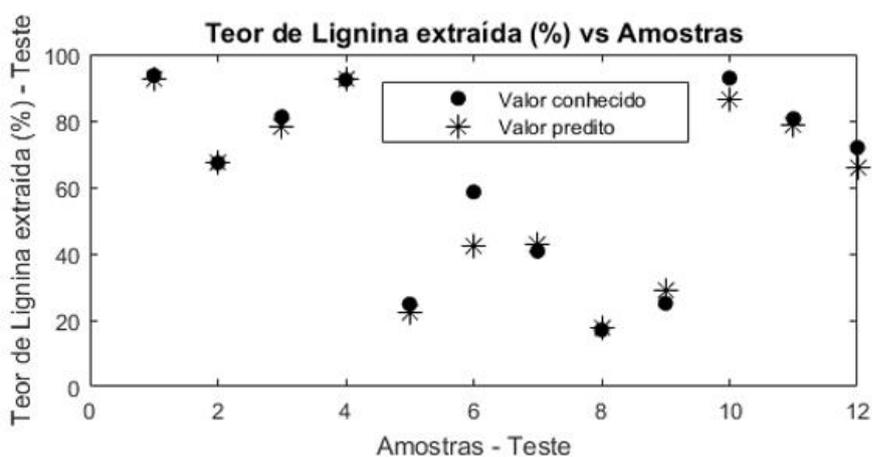
**Tabela 16 - Tabela com os pesos e os bias que descrevem o modelo neural 2-7-1 (*logsig-purelin / trainlm*).**

	Camada intermediária			Camada de saída	
	wj1 (i=1)	wj2 (i=2)	$\Theta_j$	wk1 (k=1)	$\Theta_k$
j = 1	8,271	0,884	-6,457	2,355	-1,021
j = 2	4,829	5,648	-5,152	-0,856	
j = 3	-4,695	5,741	2,558	0,692	
j = 4	5,503	-4,715	0,029	0,273	
j = 5	2,298	6,865	2,711	-0,255	
j = 6	-2,806	5,501	-7,102	1,382	
j = 7	-6,828	-1,879	-7,975	1,600	

A Figura 34 (a) apresenta a correlação entre os teores de lignina extraída experimentais e preditos pelo modelo neural. O valor de  $R^2$  igual a 96,54% indica que o modelo foi bem ajustado. A Figura 34 (b) apresenta o comportamento das respostas experimentais e preditas do processo. É possível observar que os dados preditos pelo modelo se encontram próximos aos dados obtidos experimentalmente, justificando os baixos valores para os erros encontrados.

Teor de Lignina extraída (%) conhecida vs calculada - Teste -  $R^2 = 96,54$ 

(a)



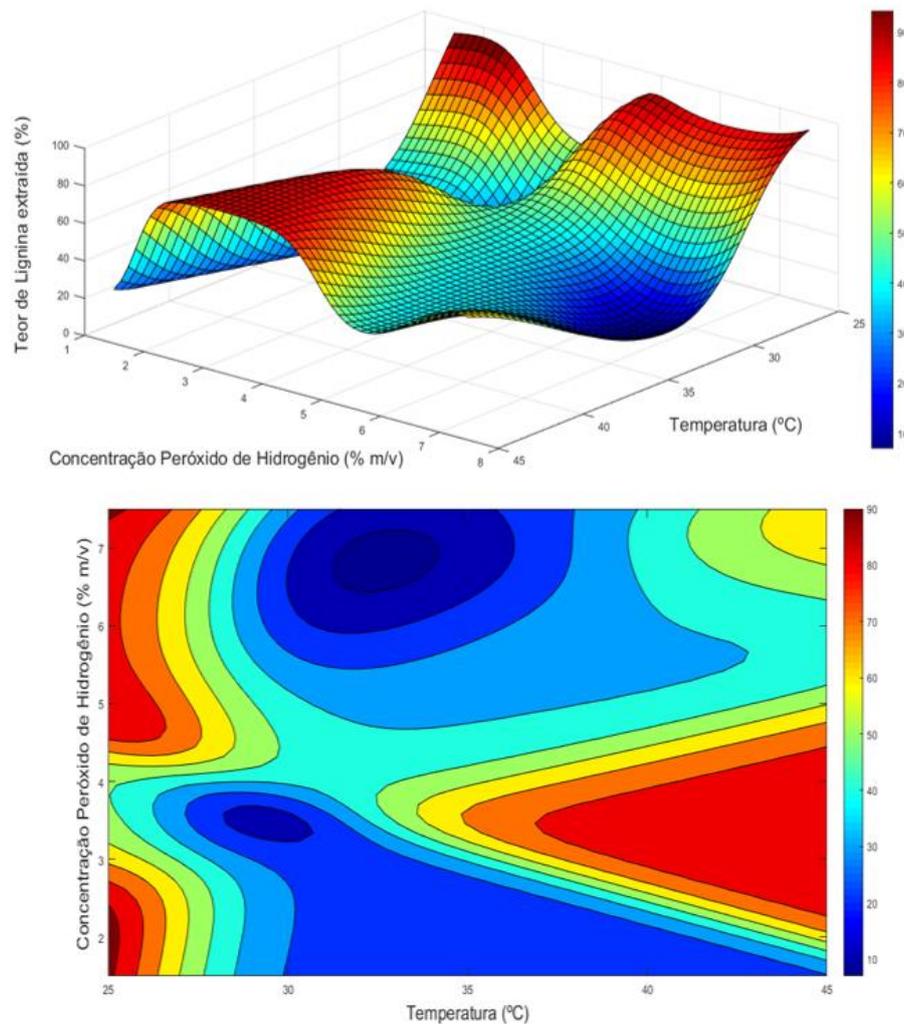
(b)

**Figura 34 - Gráficos da simulação do modelo neural 2-7-1 (*logsig-purelin / trainlm*) para predição do teor de lignina extraída no pré-tratamento com  $H_2O_2$ .**

A Figura 35 apresenta a superfície de resposta e a curva de contorno para o modelo neural 2-7-1 (*logsig-purelin / trainlm*). As imagens representam a interação entre as variáveis temperatura e concentração de peróxido de hidrogênio para um intervalo de valores investigados.

A partir da Figura 35 é possível observar que a utilização de valores baixos para a temperatura, leva a diminuição do teor de lignina extraída. Para todos os valores de concentração investigados, a temperatura de 45 °C promove os valores mais elevados para o teor de lignina extraída, indicando a região ótima das variáveis do processo. E consequentemente as condições de reação que promovem a maior eficiência do processo de pré-tratamento estudado.

Assim, para maximizar o teor de lignina extraída, o processo pode ser realizado em condição de temperatura elevada. Para a região próxima a 35 °C e concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> próxima de 7% é possível observar um ponto mínimo na superfície resposta, o qual indica a condição menos indicada para realizar o processo de pré-tratamento.



**Figura 35 - Superfície de resposta e curva de contorno da interação entre as variáveis temperatura e concentração de peróxido de hidrogênio para o modelo neural 2-7-1 (*logsig-purelin / trainlm*).**

Modelos neurais com múltiplas camadas não foram desenvolvidos. Neste caso, o número de parâmetros da rede seria maior do que o volume de dados de entrada, independentemente do número de neurônios na camada intermediária, caracterizando *overfitting*.

### 5.4.2.3. Teor de lignina residual pelo Método Klason

Redes Neurais artificiais também foram utilizadas como ferramentas no desenvolvimento de um modelo com capacidade para prever o teor de lignina residual no processo de pré-tratamento com  $H_2O_2$  alcalino.

A base de dados utilizada para treinamento e teste é proveniente das análises por Método Klason. Foram calculadas médias entre as duplicatas analisadas com o objetivo de obter mais vetores para melhor utilização das redes neurais. Assim, foram utilizados 36 conjuntos de entrada, sendo 24 para treinamento e 12 para teste, caracterizando uma proporção aproximada de 70% e 30% respectivamente.

Um modelo neural com uma camada intermediária foi desenvolvido. A camada de entrada foi constituída por dois neurônios, referentes às variáveis independentes de processo, temperatura e concentração de  $H_2O_2$ . A camada de saída foi constituída por um neurônio, referente à variável dependente a ser predita, o teor de lignina extraído.

A Tabela 17 apresenta as topologias testadas nessa investigação e desenvolvimento do modelo de predição do teor de lignina residual no processo de pré-tratamento com  $H_2O_2$ . Para cada topologia testada, é possível observar os valores correspondentes ao  $R^2$ , SSE, MSE, RMSE e número de parâmetros da rede.

**Tabela 17 - 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<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.**

Topologia	Nº de neurônios na camada intermediária	Função de ativação	Algoritmo de treinamento	R <sup>2</sup>	SSE	MSE	RMSE	Nº de parâmetros
1	7	logsig	trainbr	0,9851	0,0466	0,0013	0,0360	36
2	6	logsig	trainbr	0,9399	0,0224	0,0006	0,0249	31
3	5	logsig	trainbr	0,9860	0,0397	0,0011	0,0332	26
4	4	logsig	trainbr	0,9837	0,0535	0,0015	0,0386	21
5	3	logsig	trainbr	0,9776	0,0553	0,0015	0,0392	16
6	7	logsig	trainlm	0,9611	0,0210	0,0006	0,0242	36
7	6	logsig	trainlm	0,9906	0,0119	0,0003	0,0182	31
8	5	logsig	trainlm	0,4641	0,0850	0,0024	0,0486	26
9	4	logsig	trainlm	0,9838	0,0088	0,0002	0,0156	21
10	3	logsig	trainlm	0,9016	0,0199	0,0006	0,0235	16
11	7	logsig	trainoss	0,9344	0,0546	0,0015	0,0389	36
12	6	logsig	trainoss	0,8873	0,0983	0,0027	0,0523	31
13	5	logsig	trainoss	0,8888	0,1140	0,0032	0,0563	26
14	4	logsig	trainoss	0,8637	0,0465	0,0013	0,0359	21
15	3	logsig	trainoss	0,8837	0,0834	0,0023	0,0481	16
16	7	logsig	traingdx	0,8092	0,1790	0,0050	0,0705	36
17	6	logsig	traingdx	0,7093	0,5380	0,0149	0,1222	31
18	5	logsig	traingdx	0,7376	0,3540	0,0098	0,0992	26
19	4	logsig	traingdx	0,7453	0,3790	0,0105	0,1026	21
20	3	logsig	traingdx	0,1001	1,2900	0,0358	0,1893	16
21	7	logsig	traincgb	0,9813	0,0244	0,0007	0,0260	36
22	6	logsig	traincgb	0,9504	0,0521	0,0014	0,0380	31
23	5	logsig	traincgb	0,9631	0,0350	0,0010	0,0312	26
24	4	logsig	traincgb	0,8112	0,2190	0,0061	0,0780	21
25	3	logsig	traincgb	0,7444	0,0827	0,0023	0,0479	16
26	7	tansig	trainbr	0,9852	0,0540	0,0015	0,0387	36
27	6	tansig	trainbr	0,9854	0,0532	0,0015	0,0384	31
28	5	tansig	trainbr	0,9830	0,0265	0,0007	0,0271	26
29	4	tansig	trainbr	0,9851	0,0378	0,0011	0,0324	21
30	3	tansig	trainbr	0,9871	0,0467	0,0013	0,0360	16
31	7	tansig	trainlm	0,9604	0,0123	0,0003	0,0185	36
32	6	tansig	trainlm	0,9816	0,0145	0,0004	0,0201	31
33	5	tansig	trainlm	0,6320	0,0078	0,0002	0,0147	26
34	4	tansig	trainlm	0,5622	0,0284	0,0008	0,0281	21
35	3	tansig	trainlm	0,9795	0,0308	0,0009	0,0292	16
36	7	tansig	trainoss	0,7349	0,1240	0,0034	0,0587	36
37	6	tansig	trainoss	0,9352	0,0731	0,0020	0,0451	31
38	5	tansig	trainoss	0,7378	0,2470	0,0069	0,0828	26
39	4	tansig	trainoss	0,9887	0,0273	0,0008	0,0275	21
40	3	tansig	trainoss	0,9736	0,0316	0,0009	0,0296	16
41	7	tansig	traingdx	0,8556	0,0723	0,0020	0,0448	36
42	6	tansig	traingdx	0,7206	0,2860	0,0079	0,0891	31
43	5	tansig	traingdx	0,6658	0,5100	0,0142	0,1190	26
44	4	tansig	traingdx	0,7914	0,1040	0,0029	0,0537	21
45	3	tansig	traingdx	0,3729	0,6190	0,0172	0,1311	16
46	7	tansig	traincgb	0,9940	0,0223	0,0006	0,0249	36
47	6	tansig	traincgb	0,6067	0,1550	0,0043	0,0656	31
48	5	tansig	traincgb	0,7324	0,0319	0,0009	0,0298	26
49	4	tansig	traincgb	0,9543	0,0175	0,0005	0,0220	21
50	3	tansig	traincgb	0,9830	0,0255	0,0007	0,0266	16

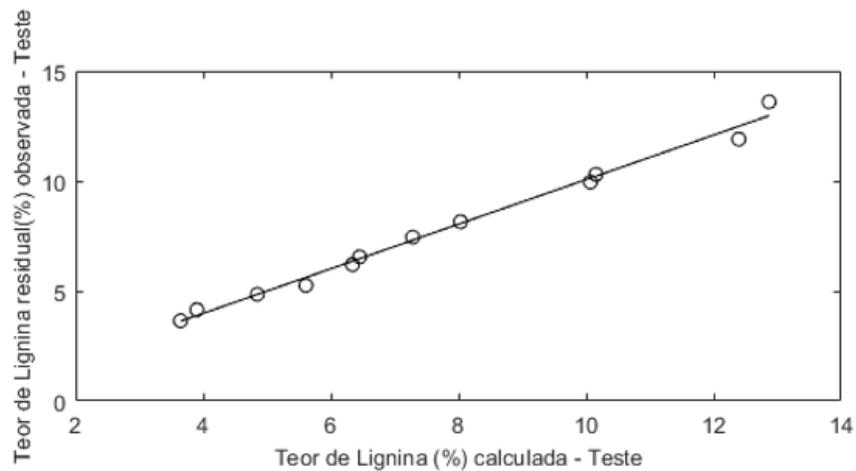
Para determinar a topologia da rede neural mais adequada para modelar este processo, foram analisados os parâmetros  $R^2$  e os valores do SSE, considerando valores elevados para o coeficiente de correlação e valores baixos para o erro.

Deste modo, a topologia mais adequada apresenta 6 neurônios na camada intermediária, função de treinamento *logsig* e algoritmo de treinamento *trainlm*. O modelo neural 2-6-1 (*logsig-purelin / trainlm*) desenvolvido é capaz de explicar 99,06 % da variabilidade das variáveis estudadas no processo, apresentando os índices de erro SSE, MSE e RMSE com valores 0,0119, 0,0003 e 0,0182 respectivamente. A Tabela 18 apresenta os pesos e os *bias* que descrevem este modelo.

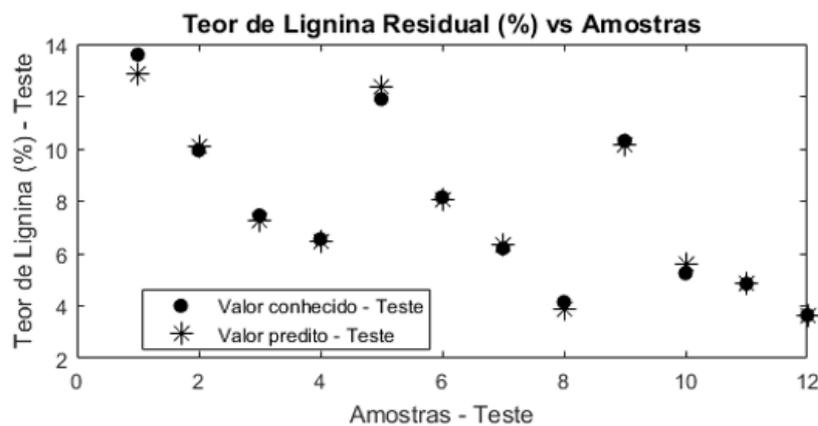
**Tabela 18 - Tabela com os pesos e os *bias* que descrevem o modelo neural 2-6-1 (*logsig-purelin / trainlm*).**

	Camada intermediária			Camada de saída	
	wj1 (i=1)	wj2 (i=2)	$\Theta_j$	wk1 (k=1)	$\Theta_k$
j = 1	1,079	-6,343	-7,552	1,460	0,672
j = 2	1,713	5,585	-5,499	-0,254	
j = 3	6,430	4,421	-0,485	-0,457	
j = 4	0,932	6,490	2,808	-0,232	
j = 5	3,811	-6,357	3,689	0,063	
j = 6	2,851	6,581	6,195	-0,785	

A Figura 36 (a) apresenta a correlação entre os teores de lignina residual experimentais e preditos pelo modelo neural. O valor de  $R^2$  igual a 96,54% indica que o modelo foi bem ajustado. A Figura 36 (b) apresenta o comportamento das respostas experimentais e preditas do processo. É possível observar que os dados preditos pelo modelo se encontram próximos aos dados obtidos experimentalmente, justificando os baixos valores para os erros encontrados.

Teor de Lignina residual (%) conhecida vs calculada - Teste -  $R^2 = 99,06\%$ 

(a)



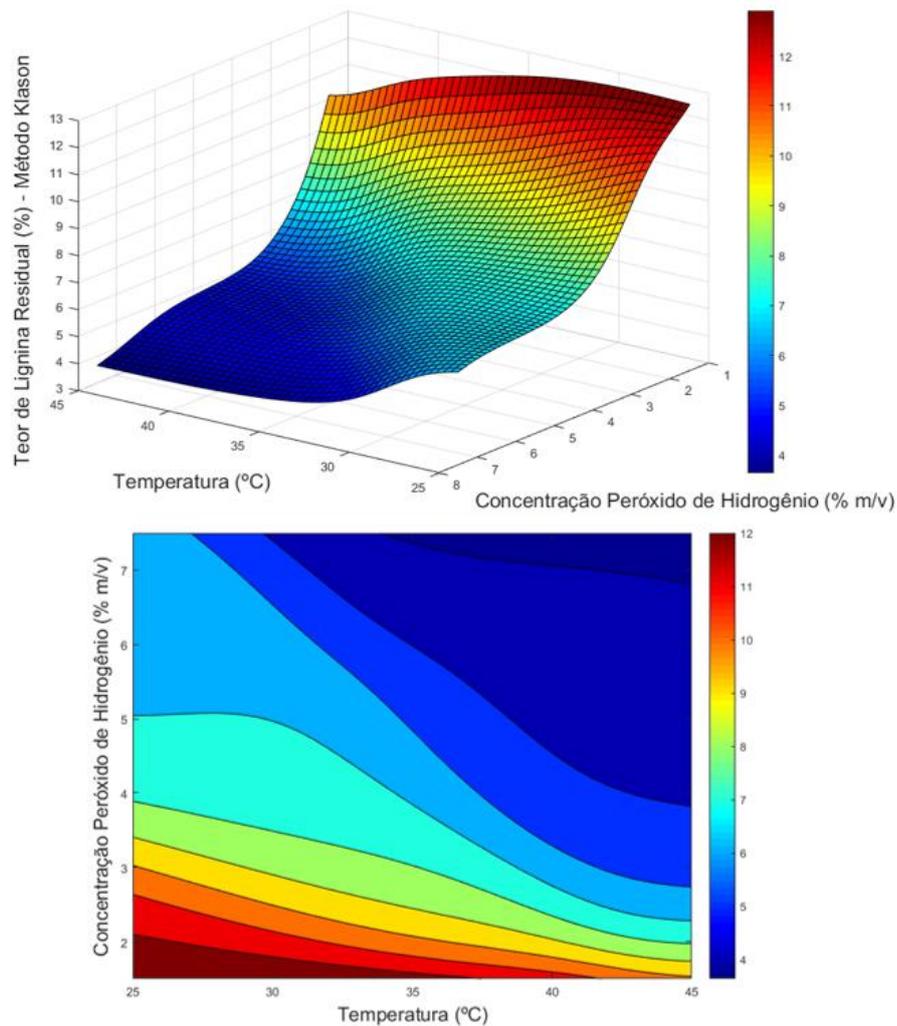
(b)

**Figura 36 - Gráficos da simulação do modelo neural 2-6-1 (*logsig-purelin / trainlm*) para predição do teor de lignina residual no pré-tratamento com  $H_2O_2$ .**

A Figura 37 apresenta a superfície de resposta e a curva de contorno para o modelo neural 2-6-1 (*logsig-purelin / trainlm*). As imagens representam a interação entre as variáveis temperatura e concentração de peróxido de hidrogênio para um intervalo de valores investigados.

A partir da Figura 37 é possível observar que a diminuição do valor da concentração de peróxido de hidrogênio, junto com a diminuição da temperatura contribuem para um elevado teor de lignina residual na biomassa lignocelulósica. Para concentrações de  $H_2O_2$  maiores que 4% em toda a faixa de temperatura investigada, o valor do teor de lignina residual diminui. Assim, para minimizar o teor de lignina residual, o processo pode ser realizado em condição com elevada concentração de  $H_2O_2$ . Para concentrações acima de 7% (m/v), o valor da variável

temperatura passa a interferir muito pouco no processo de pré-tratamento. A região de minimização do teor de lignina residual e consequentemente, a região em que o processo é mais eficiente é 45°C e 7,5% (m/v) de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.



**Figura 37 - Superfície de resposta e curva de contorno da interação entre as variáveis temperatura e concentração de peróxido de hidrogênio para o modelo neural 2-6-1 (logsig-purelin / trainlm).**

Modelos neurais com múltiplas camadas não foram desenvolvidos. Neste caso, o número de parâmetros da rede seria maior do que o volume de dados de entrada, independentemente do número de neurônios na camada intermediária, caracterizando *overfitting*.

#### 5.4.2.4.

#### Teor de lignina residual em modelos comparativos

Redes Neurais artificiais também foram utilizadas como ferramentas no desenvolvimento de dois modelos comparativos, denominados, Modelo Comparativo 1 (2 entradas) e Modelo Comparativo 2 (4 entradas). O objetivo desses modelos são comparar as técnicas analíticas, os quais têm a capacidade para prever o teor de lignina residual no processo de pré-tratamento com  $H_2O_2$  alcalino.

A base de dados utilizada para treinamento e teste de ambos é proveniente das análises por FTIR, Espectroscopia Raman e Método Klason. Foram calculadas médias entre as duplicatas analisadas com o objetivo de obter mais vetores para melhor utilização das redes neurais. Assim, foram utilizados 36 conjuntos de entrada, sendo 24 para treinamento e 12 para teste, caracterizando uma proporção aproximada de 70% e 30% respectivamente.

O modelo neural Comparativo 1 foi proposto com uma camada intermediária. A camada de entrada foi constituída por dois neurônios: teor de lignina oxidada e teor de lignina extraída. A camada de saída foi constituída por um neurônio, referente à variável a ser predita, o teor de lignina residual.

A Tabela 19 apresenta, para o modelo Comparativo 1 (2 entradas), as topologias testadas nessa investigação e desenvolvimento do modelo de predição do teor de lignina residual no processo de pré-tratamento com  $H_2O_2$ . Para cada topologia testada, é possível observar os valores correspondentes ao  $R^2$ , SSE, MSE, RMSE e número de parâmetros da rede.

**Tabela 19 - Topologias testadas para o ajuste do modelo ANN comparativo com duas entradas e com 1 camada intermediária para predição do teor de lignina residual no processo de pré-tratamento com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.**

Topologia	Nº de neurônios na camada intermediária	Função de ativação	Algoritmo de treinamento	R <sup>2</sup>	SSE	MSE	RMSE	Nº de parâmetros
1	7	<i>logsig</i>	<i>trainlm</i>	0,868	0,090	0,003	0,050	36
2	6	<i>logsig</i>	<i>trainlm</i>	0,808	0,291	0,008	0,090	31
3	5	<i>logsig</i>	<i>trainlm</i>	0,467	0,098	0,003	0,052	26
4	4	<i>logsig</i>	<i>trainlm</i>	0,745	0,424	0,012	0,109	21
5	3	<i>logsig</i>	<i>trainlm</i>	0,668	0,092	0,003	0,050	16
6	7	<i>logsig</i>	<i>trainbr</i>	0,785	0,570	0,016	0,126	36
7	6	<i>logsig</i>	<i>trainbr</i>	0,783	0,622	0,017	0,131	31
8	5	<i>logsig</i>	<i>trainbr</i>	0,773	0,624	0,017	0,132	26
9	4	<i>logsig</i>	<i>trainbr</i>	0,793	0,470	0,013	0,114	21
10	3	<i>logsig</i>	<i>trainbr</i>	0,789	0,505	0,014	0,118	16
11	7	<i>logsig</i>	<i>trainoss</i>	0,694	0,185	0,005	0,072	36
12	6	<i>logsig</i>	<i>trainoss</i>	0,821	0,347	0,010	0,098	31
13	5	<i>logsig</i>	<i>trainoss</i>	0,677	0,428	0,012	0,109	26
14	4	<i>logsig</i>	<i>trainoss</i>	0,861	0,325	0,009	0,095	21
15	3	<i>logsig</i>	<i>trainoss</i>	0,777	0,319	0,009	0,094	16
16	7	<i>logsig</i>	<i>traingdx</i>	0,449	0,660	0,018	0,135	36
17	6	<i>logsig</i>	<i>traingdx</i>	0,795	0,350	0,010	0,099	31
18	5	<i>logsig</i>	<i>traingdx</i>	0,769	0,452	0,013	0,112	26
19	4	<i>logsig</i>	<i>traingdx</i>	0,812	0,238	0,007	0,081	21
20	3	<i>logsig</i>	<i>traingdx</i>	0,543	0,870	0,024	0,155	16
21	7	<i>logsig</i>	<i>traincgb</i>	0,794	0,274	0,008	0,087	36
22	6	<i>logsig</i>	<i>traincgb</i>	0,861	0,246	0,007	0,083	31
23	5	<i>logsig</i>	<i>traincgb</i>	0,669	0,366	0,010	0,101	26
24	4	<i>logsig</i>	<i>traincgb</i>	0,654	0,478	0,013	0,115	21
25	3	<i>logsig</i>	<i>traincgb</i>	0,809	0,223	0,006	0,079	16
26	7	<i>tansig</i>	<i>trainbr</i>	0,794	0,549	0,015	0,123	36
27	6	<i>tansig</i>	<i>trainbr</i>	0,783	0,528	0,015	0,121	31
28	5	<i>tansig</i>	<i>trainbr</i>	0,794	0,506	0,014	0,119	26
29	4	<i>tansig</i>	<i>trainbr</i>	0,784	0,615	0,017	0,131	21
30	3	<i>tansig</i>	<i>trainbr</i>	0,788	0,509	0,014	0,119	16
31	7	<i>tansig</i>	<i>trainlm</i>	0,712	0,084	0,002	0,048	36
32	6	<i>tansig</i>	<i>trainlm</i>	0,826	0,197	0,005	0,074	31
33	5	<i>tansig</i>	<i>trainlm</i>	0,873	0,264	0,007	0,086	26
34	4	<i>tansig</i>	<i>trainlm</i>	0,793	0,131	0,004	0,060	21
35	3	<i>tansig</i>	<i>trainlm</i>	0,831	0,153	0,004	0,065	16
36	7	<i>tansig</i>	<i>trainoss</i>	0,769	0,291	0,008	0,090	36
37	6	<i>tansig</i>	<i>trainoss</i>	0,798	0,336	0,009	0,097	31
38	5	<i>tansig</i>	<i>trainoss</i>	0,767	0,358	0,010	0,100	26
39	4	<i>tansig</i>	<i>trainoss</i>	0,727	0,253	0,007	0,084	21
40	3	<i>tansig</i>	<i>trainoss</i>	0,793	0,465	0,013	0,114	16
41	7	<i>tansig</i>	<i>traingdx</i>	0,682	0,583	0,016	0,127	36
42	6	<i>tansig</i>	<i>traingdx</i>	0,507	0,793	0,022	0,148	31
43	5	<i>tansig</i>	<i>traingdx</i>	0,815	0,462	0,013	0,113	26
44	4	<i>tansig</i>	<i>traingdx</i>	0,816	0,596	0,017	0,129	21
45	3	<i>tansig</i>	<i>traingdx</i>	0,495	0,392	0,011	0,104	16
46	7	<i>tansig</i>	<i>traincgb</i>	0,605	0,377	0,010	0,102	36
47	6	<i>tansig</i>	<i>traincgb</i>	0,498	0,446	0,012	0,111	31
48	5	<i>tansig</i>	<i>traincgb</i>	0,786	0,230	0,006	0,080	26
49	4	<i>tansig</i>	<i>traincgb</i>	0,501	0,366	0,010	0,101	21
50	3	<i>tansig</i>	<i>traincgb</i>	0,866	0,256	0,007	0,084	16

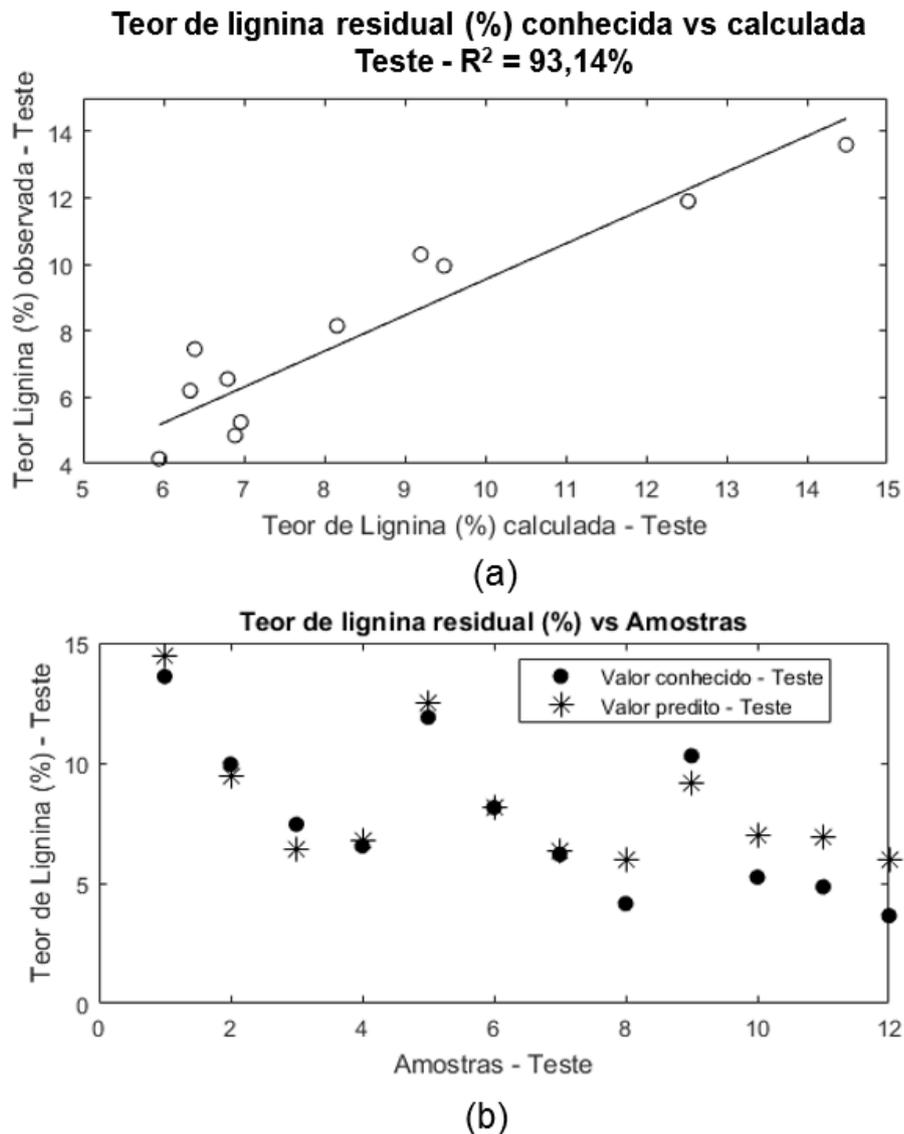
Para determinar a topologia da rede neural mais adequada para modelar este processo, foram analisados os parâmetros  $R^2$  e os valores do SSE, considerando valores elevados para o coeficiente de correlação e valores baixos para o erro. Este modelo especificadamente, apresentou o maior coeficiente de correlação ( $R^2$ ) dentre todos os modelos propostos neste trabalho, indicando a pouca representatividade que o modelo apresenta diante o fenômeno.

Deste modo, a topologia mais adequada apresenta 7 neurônios na camada intermediária, função de treinamento *logsig* e algoritmo de treinamento *trainlm*. O modelo neural 2-7-1 (*logsig-purelin / trainlm*) desenvolvido é capaz de explicar 93,14 % da variabilidade das variáveis estudadas no processo, apresentando os índices de erro SSE, MSE e RMSE com valores 0,0904, 0,003 e 0,050 respectivamente. A Tabela 20 apresenta os pesos e os *bias* que descrevem este modelo.

**Tabela 20-** Tabela com os pesos e os *bias* que descrevem o modelo neural 2-7-1 (*logsig-purelin / trainlm*).

	Camada intermediária			Camada de saída	
	wj1 (i=1)	wj2 (i=2)	$\Theta_j$	wk1 (k=1)	$\Theta_k$
j = 1	-0,442	-7,762	7,994	0,453	-4,308
j = 2	2,919	-7,114	-6,954	-0,583	
j = 3	7,444	-0,843	-1,550	0,060	
j = 4	3,730	4,814	-0,286	0,967	
j = 5	-4,346	-6,898	-3,661	1,239	
j = 6	6,222	3,379	4,741	2,289	
j = 7	4,198	-7,866	7,044	1,591	

A Figura 38 (a) apresenta a correlação entre os teores de lignina residual experimental e preditos pelo modelo neural. O valor de  $R^2$  igual a 93,14% indica que o modelo foi bem ajustado. A Figura 38 (b) apresenta o comportamento das respostas experimentais e preditas do processo. É possível observar que os dados preditos pelo modelo encontram-se próximos aos dados obtidos experimentalmente, como ocorreu em todos os modelos anteriores, justificando o valor do  $R^2$  e os valores encontrados para os erros.



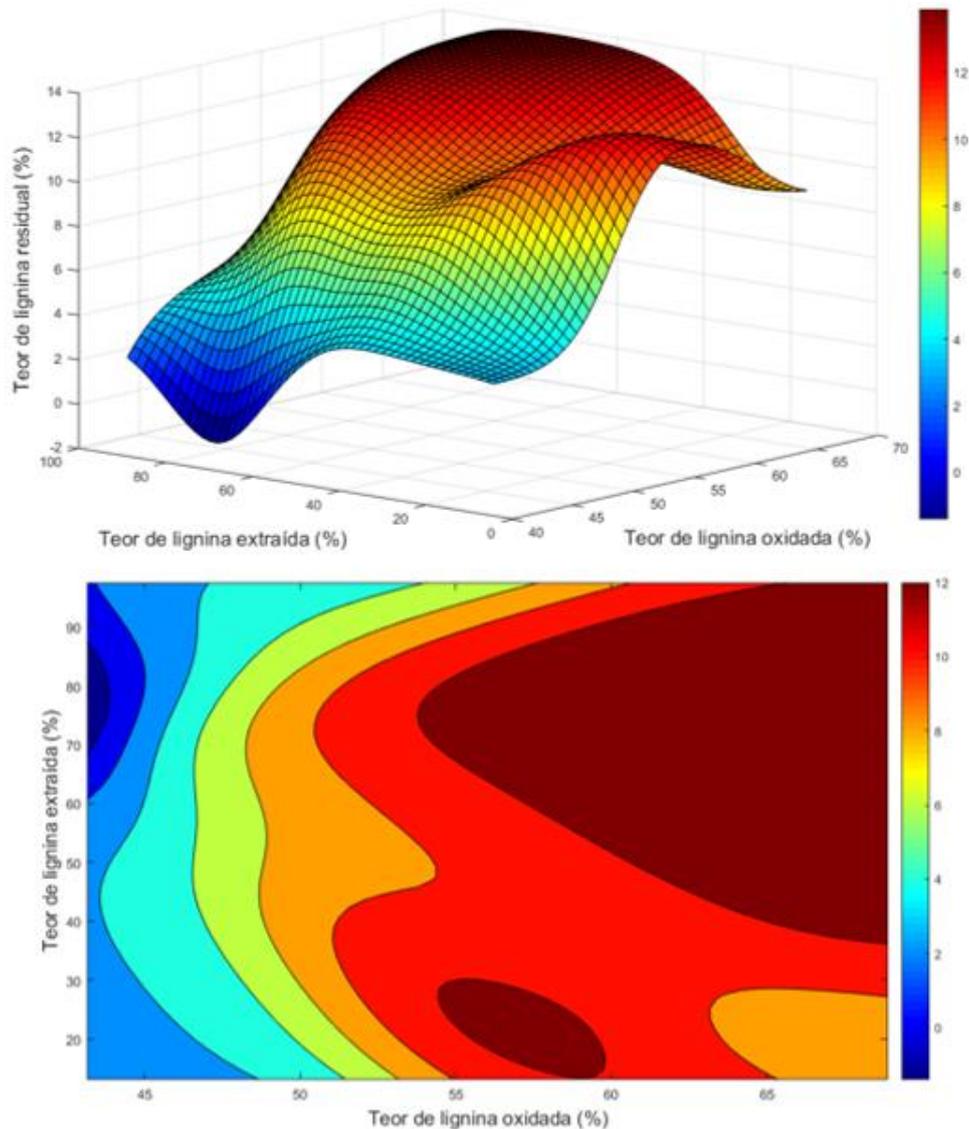
**Figura 38- Gráficos da simulação do modelo neural 2-7-1 (*logsig-purelin / trainlm*) para predição do teor de lignina residual no pré-tratamento com  $H_2O_2$ .**

A Figura 39 apresenta a superfície de resposta e a curva de contorno para o modelo neural 2-7-1 (*logsig-purelin / trainlm*). As imagens representam a interação entre o teor de lignina oxidada e o teor de lignina extraída para um intervalo de valores investigados.

A partir da Figura 39 é possível observar que o teor de lignina residual e o teor de lignina extraída são informações complementares. Na região onde os valores para a lignina extraída são elevados, existe um ponto de mínimo para o teor de lignina residual. O teor de lignina oxidada e lignina residual relacionam-se

de forma direta. O aumento do teor de lignina oxidada, promove o aumento do teor da lignina residual.

A curva de contorno demonstra que o aumento do teor de lignina oxidada está associado ao aumento do teor de lignina extraída. Esta região de pontos máximos, também está associada a valores elevados de lignina residual. A região de minimização do teor de lignina residual e do teor de lignina oxidada, ocorre para valores elevados de lignina extraída.



**Figura 39 - Superfície de resposta e curva de contorno da interação entre as variáveis teor de lignina extraída e teor de lignina oxidada para o modelo neural 2-7-1 (*logsig-purelin / trainlm*).**

Modelos neurais com múltiplas camadas não foram desenvolvidos. Neste caso, o número de parâmetros da rede seria maior do que o volume de dados de entrada, independentemente do número de neurônios na camada intermediária, caracterizando *overfitting*.

O modelo neural Comparativo 2 (4 entradas) foi proposto também com uma camada intermediária. A camada de entrada foi constituída por quatro neurônios: temperatura, concentração, teor de lignina oxidada e teor de lignina extraída. A camada de saída foi constituída por um neurônio, referente à variável a ser predita, o teor de lignina residual.

**Tabela 21 - Topologias testadas para o ajuste do modelo ANN comparativo com quatro entradas e com 1 camada intermediária para predição do teor de lignina residual no processo de pré-tratamento com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.**

Topologia	Nº de neurônios na camada intermediária	Função de ativação	Algoritmo de treinamento	R <sup>2</sup>	SSE	MSE	RMSE	Nº de parâmetros
1	7	logsig	trainlm	0,9998	1,96E-04	5,44E-06	2,33E-03	36
2	6	logsig	trainlm	0,9964	9,53E-04	2,65E-05	5,15E-03	31
3	5	logsig	trainlm	0,9999	9,50E-05	2,64E-06	1,62E-03	26
4	4	logsig	trainlm	0,9978	9,61E-04	2,67E-05	5,17E-03	21
5	3	logsig	trainlm	0,9816	4,17E-02	1,16E-03	3,40E-02	16
6	7	logsig	trainbr	0,9886	8,69E-06	2,41E-07	4,91E-04	36
7	6	logsig	trainbr	0,9932	8,44E-03	2,34E-04	1,53E-02	31
8	5	logsig	trainbr	0,9951	2,52E-03	7,00E-05	8,37E-03	26
9	4	logsig	trainbr	0,9928	1,53E-02	4,25E-04	2,06E-02	21
10	3	logsig	trainbr	0,8549	8,62E-03	2,39E-04	1,55E-02	16
11	7	logsig	trainoss	0,7848	2,25E-01	6,25E-03	7,91E-02	36
12	6	logsig	trainoss	0,9743	6,79E-02	1,89E-03	4,34E-02	31
13	5	logsig	trainoss	0,9021	2,51E-01	6,97E-03	8,35E-02	26
14	4	logsig	trainoss	0,9319	1,50E-01	4,17E-03	6,45E-02	21
15	3	logsig	trainoss	0,8930	1,62E-01	4,50E-03	6,71E-02	16
16	7	logsig	traingdx	0,6785	8,04E-01	2,23E-02	1,49E-01	36
17	6	logsig	traingdx	0,8615	2,72E-01	7,56E-03	8,69E-02	31
18	5	logsig	traingdx	0,7625	3,60E-01	1,00E-02	1,00E-01	26
19	4	logsig	traingdx	0,7525	5,72E-01	1,59E-02	1,26E-01	21
20	3	logsig	traingdx	0,9758	4,46E-02	1,24E-03	3,52E-02	16
21	7	logsig	traincgb	0,8468	1,34E-01	3,72E-03	6,10E-02	36
22	6	logsig	traincgb	0,9162	1,37E-01	3,81E-03	6,17E-02	31
23	5	logsig	traincgb	0,9740	7,32E-02	2,03E-03	4,51E-02	26
24	4	logsig	traincgb	0,9399	9,88E-02	2,74E-03	5,24E-02	21
25	3	logsig	traincgb	0,5960	8,33E-02	2,31E-03	4,81E-02	16
26	7	tansig	trainbr	0,9999	8,71E-05	2,42E-06	1,56E-03	36
27	6	tansig	trainbr	0,9973	9,17E-05	2,55E-06	1,60E-03	31
28	5	tansig	trainbr	0,9976	8,52E-04	2,37E-05	4,86E-03	26
29	4	tansig	trainbr	0,9998	8,17E-04	2,27E-05	4,76E-03	21
30	3	tansig	trainbr	0,9766	2,20E-02	6,11E-04	2,47E-02	16
31	7	tansig	trainlm	0,9946	2,01E-03	5,58E-05	7,47E-03	36
32	6	tansig	trainlm	0,9816	4,64E-03	1,29E-04	1,14E-02	31
33	5	tansig	trainlm	0,9941	6,62E-04	1,84E-05	4,29E-03	26
34	4	tansig	trainlm	0,9996	5,46E-04	1,52E-05	3,89E-03	21
35	3	tansig	trainlm	0,9350	3,45E-02	9,58E-04	3,10E-02	16
36	7	tansig	trainoss	0,7335	1,77E-01	4,92E-03	7,01E-02	36
37	6	tansig	trainoss	0,9846	3,59E-02	9,97E-04	3,16E-02	31
38	5	tansig	trainoss	0,9351	9,07E-02	2,52E-03	5,02E-02	26
39	4	tansig	trainoss	0,8868	2,75E-01	7,64E-03	8,74E-02	21
40	3	tansig	trainoss	0,6671	2,07E-01	5,75E-03	7,58E-02	16
41	7	tansig	traingdx	0,9699	5,55E-02	1,54E-03	3,93E-02	36
42	6	tansig	traingdx	0,5474	2,29E+00	6,36E-02	2,52E-01	31
43	5	tansig	traingdx	0,7292	7,51E-01	2,09E-02	1,44E-01	26
44	4	tansig	traingdx	0,5858	9,33E-01	2,59E-02	1,61E-01	21
45	3	tansig	traingdx	0,9721	6,20E-02	1,72E-03	4,15E-02	16
46	7	tansig	traincgb	0,9890	5,63E-02	1,56E-03	3,95E-02	36
47	6	tansig	traincgb	0,8773	2,57E-01	7,14E-03	8,45E-02	31
48	5	tansig	traincgb	0,9422	8,11E-02	2,25E-03	4,75E-02	26
49	4	tansig	traincgb	0,9911	2,95E-02	8,19E-04	2,86E-02	21
50	3	tansig	traincgb	0,8007	0,0932	2,59E-03	5,09E-02	16

A Tabela 21 apresenta, para o modelo comparativo com quatro entradas, as topologias testadas nessa investigação e desenvolvimento do modelo de predição do teor de lignina residual no processo de pré-tratamento com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Para cada topologia testada, é possível observar os valores correspondentes ao R<sup>2</sup>, SSE, MSE, RMSE e número de parâmetros da rede.

Para determinar a topologia da rede neural mais adequada para modelar este processo, foram analisados os parâmetros R<sup>2</sup> e os valores do SSE, considerando valores elevados para o coeficiente de correlação e valores baixos para o erro. Este modelo especificadamente, apresentou os menores índices de erro e o maior coeficiente de correlação dentre os modelos desenvolvidos neste trabalho.

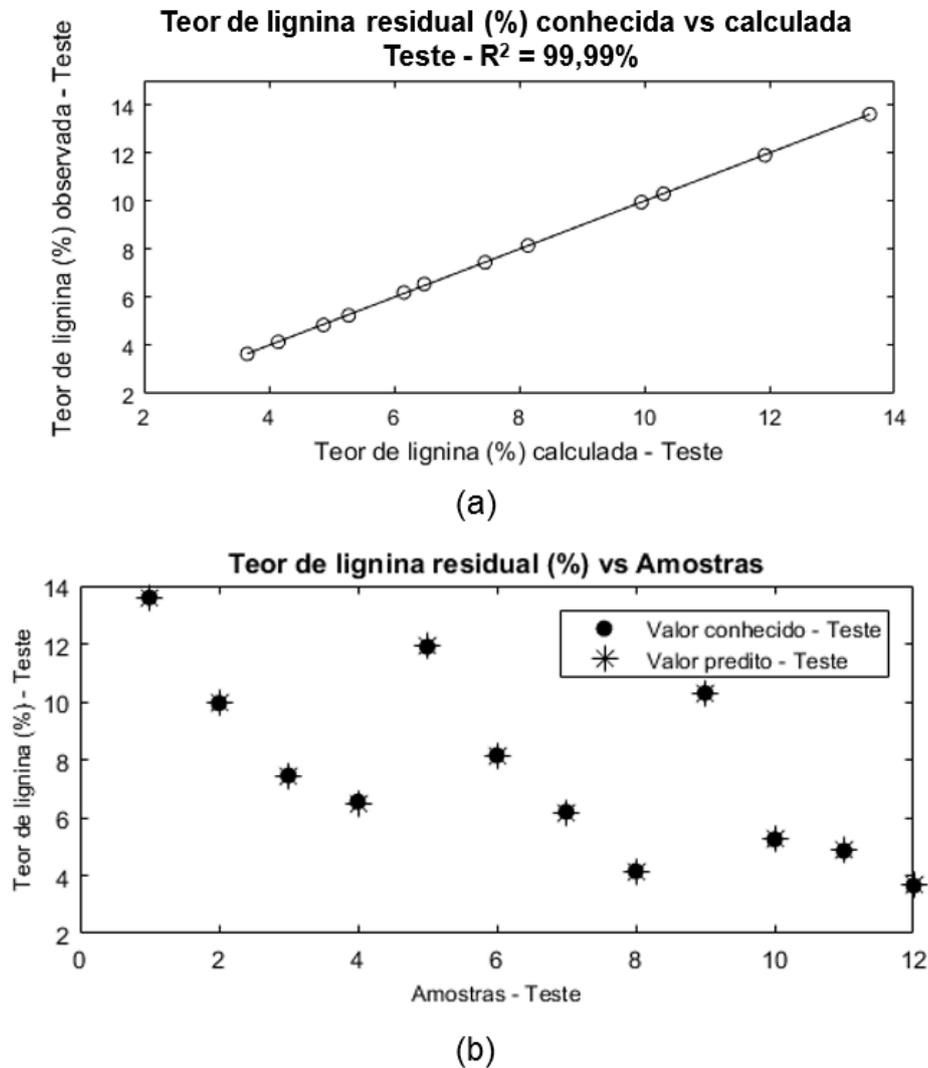
Deste modo, a topologia mais adequada apresenta 7 neurônios na camada intermediária, função de treinamento *tansig* e algoritmo de treinamento *trainbr*. O modelo neural 4-7-1 (*tansig-purelin / trainbr*) desenvolvido é capaz de explicar 99,99% da variabilidade das variáveis estudadas no processo, apresentando os índices de erro SSE, MSE e RMSE com valores  $8,71 \times 10^{-5}$ ,  $2,42 \times 10^{-6}$  e  $1,56 \times 10^{-3}$  respectivamente. A Tabela 22 apresenta os pesos e os *bias* que descrevem este modelo.

**Tabela 22 - Tabela com os pesos e os *bias* que descrevem o modelo neural 4-7-1 (*tansig-purelin / trainbr*).**

	Camada intermediária					Camada de saída	
	wj1 (i=1)	wj2 (i=2)	wj3 (i=3)	wj4 (i=4)	Θ <sub>j</sub>	wk1 (k=1)	Θ <sub>k</sub>
j = 1	0,477	-0,281	0,996	0,865	0,624	1,103	0,201
j = 2	-0,622	-0,674	-0,565	-0,337	0,257	0,794	
j = 3	0,180	-0,868	0,563	-0,781	-0,094	-1,938	
j = 4	0,021	-0,017	-0,025	0,016	-0,012	-0,041	
j = 5	-0,808	0,739	-0,044	-0,782	-0,163	1,002	
j = 6	-0,009	1,347	-0,576	-0,398	1,406	-1,405	
j = 7	-0,501	0,716	0,716	1,039	-0,083	-0,966	

A Figura 40 (a) apresenta a correlação entre os teores de lignina residual experimental e preditos pelo modelo neural. O valor de R<sup>2</sup> igual a 99,99% indica que o modelo foi bem ajustado. A Figura 40 (b) apresenta o comportamento das respostas experimentais e preditas do processo. É possível observar que os dados preditos pelo modelo se encontram próximos aos dados obtidos

experimentalmente, justificando o valor do  $R^2$  muito próximo de 1 e os baixos valores para os índices de erros. Os menores, dentre os modelos desenvolvidos.

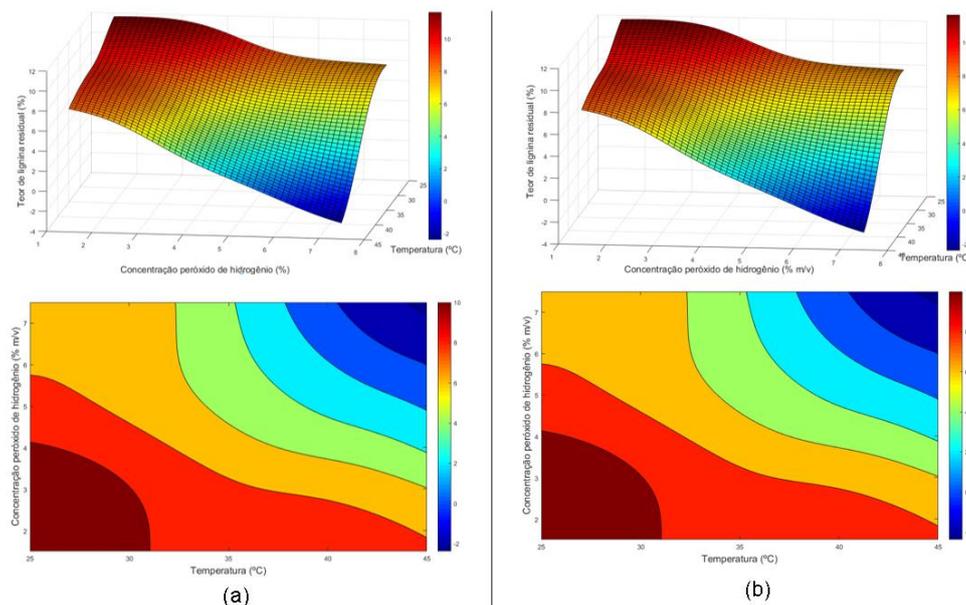


**Figura 40 - Gráficos da simulação do modelo neural 4-7-1 (*tansig-purelin / trainbr*) para predição do teor de lignina residual no pré-tratamento com  $H_2O_2$ .**

As Figuras 41 e 42 apresentam as superfícies de resposta e as curvas de contorno para o modelo neural 4-7-1 (*tansig-purelin / trainbr*).

A Figura 41 (a) demonstra a superfície resposta e a curva de contorno da interação entre a temperatura e a concentração de peróxido de hidrogênio plotadas com valor fixo na variável Raman para o modelo Comparativo 2 (4 entradas), para um intervalo de valores investigados. A Figura 41 (b) demonstra a superfície resposta e a curva de contorno da interação entre a temperatura e a concentração de peróxido de hidrogênio plotadas com valor fixo na variável FTIR,

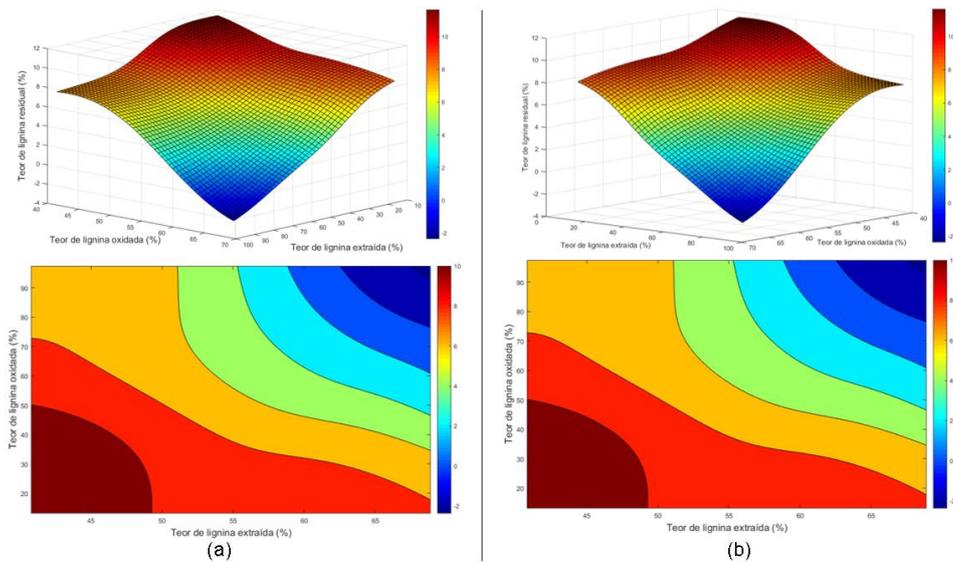
também para o modelo Comparativo 2 (4 entradas), para um intervalo de valores investigados.



**Figura 41 - Superfície de resposta e curva de contorno da interação entre as variáveis temperatura e concentração de peróxido de hidrogênio para o modelo neural 4-7-1 (*tansig-purelin / trainbr*).**

É possível notar que as curvas de contorno são iguais. Apesar das curvas terem sido plotadas com variáveis fixas distintas, elas apresentam grandes semelhanças. A região ótima se encontra para valores elevados de temperatura e concentração para ambas as curvas. Independente da variável fixada, o comportamento do modelo neural é o mesmo.

Comparando as Figuras 41 e 37, ambas demonstram a interação entre as variáveis temperatura e concentração de peróxido de hidrogênio, porém são superfícies resposta e curvas de contorno plotadas a partir de modelos neurais distintos, com 4 e 2 neurônios na camada de entrada respectivamente. Este fato explica o comportamento distinto entre elas.



**Figura 42 - Superfície de resposta e curva de contorno da interação entre as variáveis teor de lignina oxidada e teor de lignina extraída para o modelo neural 4-7-1 (*tansig-purelin / trainbr*).**

Assim como a figura anterior, é possível notar que as curvas de contorno são iguais. Apesar das curvas terem sido plotadas com variáveis fixas distintas, elas apresentam grandes semelhanças. Independente da variável fixada, o comportamento do modelo neural é o mesmo.

Comparando as Figuras 42 e 39, ambas demonstram a interação entre as variáveis teor de lignina oxidada e teor de lignina extraída, porém são superfícies resposta e curvas de contorno plotadas a partir de modelos neurais distintos, com 4 e 2 neurônios na camada de entrada respectivamente. Este fato explica o comportamento distinto entre elas. A região ótima da superfície resposta para a Figura 39, ocorre na região de valores elevados de teor de lignina extraída e valores baixos referentes ao teor de lignina oxidada. E para a Figura 42, ocorre na região de valores elevados para o teor de lignina extraída e o teor de lignina oxidada.

### 5.4.3. Desenvolvimento dos modelos preditivos com Neuro-Fuzzy (ANFIS)

#### 5.4.3.1. Teor de lignina oxidada

Um modelo ANFIS também foi desenvolvido para predição do teor de lignina oxidada 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 e concentração de  $H_2O_2$ . Todos os dados foram normalizados entre 0 e 1. Assim como na modelagem e otimização com ANN, foram utilizados 36 conjuntos de dados de entrada, nos quais 24 conjuntos de dados foram usados para treino e 12 conjuntos de dados foram usados para teste. O conjunto de dados de treino foi composto pelas duplicatas experimentais para cada condição de processo avaliada no estudo. E o conjunto de dados de teste foi composto pela média aritmética entre as duplicatas experimentais para cada condição experimental avaliada. A Figura 43 apresenta a estrutura da topologia do modelo ANFIS desenvolvido.

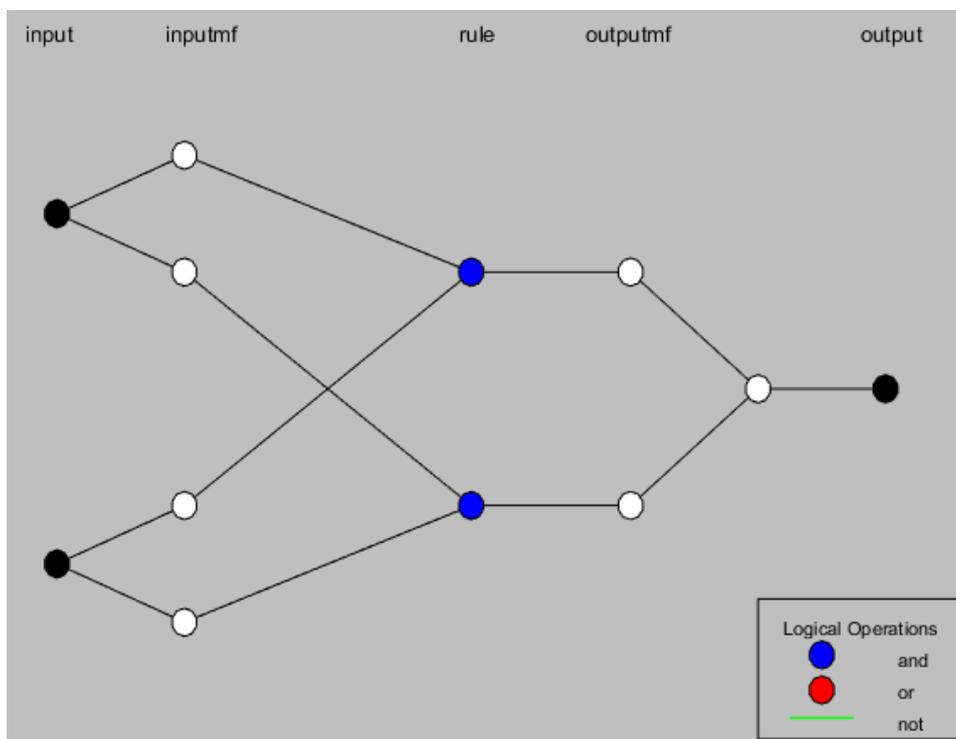
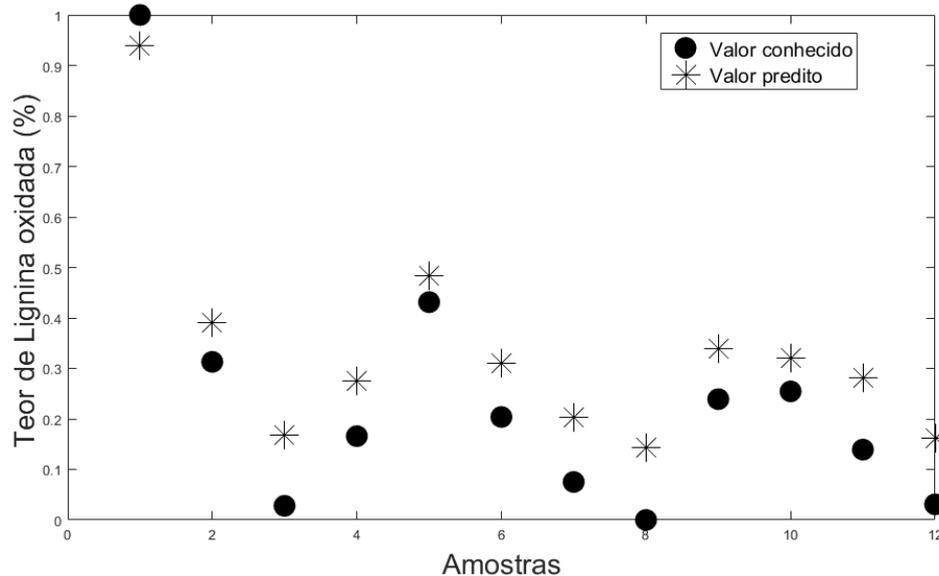


Figura 43– Topologia do modelo ANFIS desenvolvido para predição do teor de lignina oxidada no processo de pré-tratamento com  $H_2O_2$ .

A função de pertinência obtida foi do tipo Gaussiana, gerando 2 regras. O modelo ANFIS apresentou  $R^2$  de 98,99% e índices de erro SSE, MSE e RMSE de 0,13025, 0,00543 e 0,0737, respectivamente.

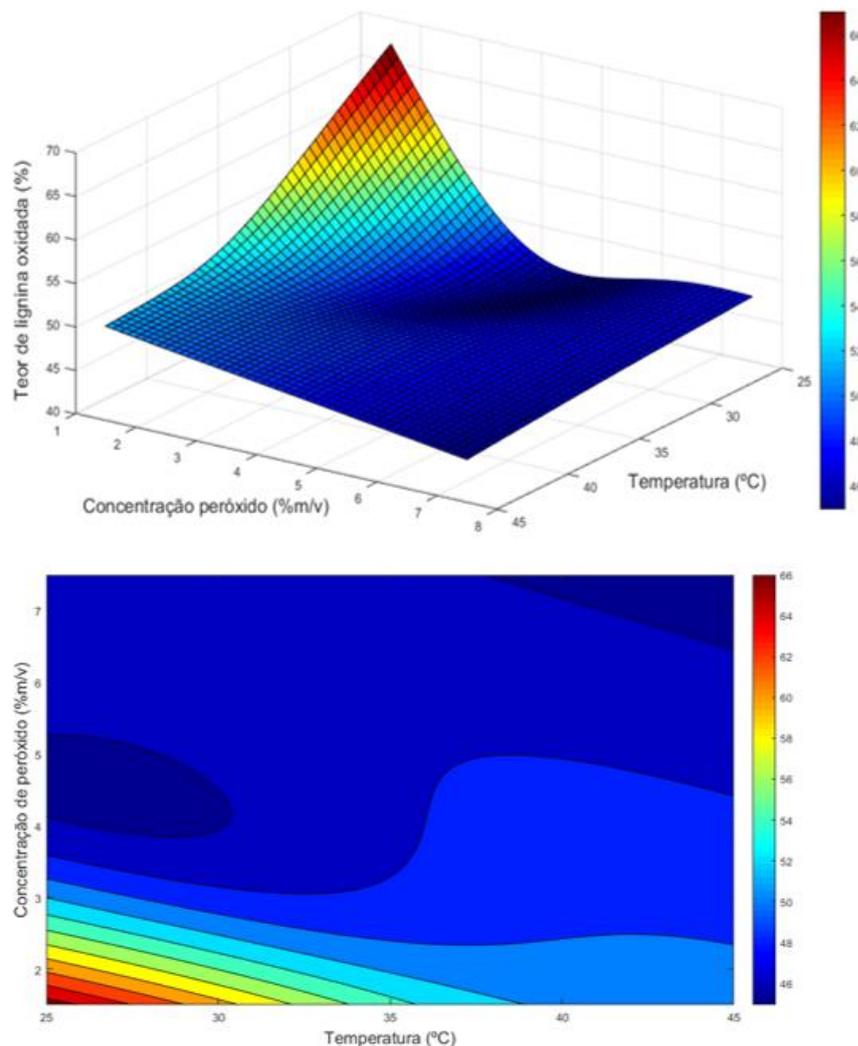
Este modelo utilizou 14 parâmetros modificáveis na realização dos cálculos, quantidade menor que o número de vetores de entrada para treinamento da rede, no total de 24 parâmetros. Assim, descartou-se a possibilidade de *overfitting*, sendo este modelo recomendável para predição da resposta do processo.

A Figura 44 apresenta o comportamento das respostas experimentais e preditas do processo. É possível observar que os dados preditos pelo modelo se encontram próximos aos dados obtidos experimentalmente, justificando o valor do  $R^2$  muito próximo de 1 e os baixos valores para os índices de erros.



**Figura 44 - Gráficos da simulação do modelo ANFIS para predição do teor de lignina oxidada no pré-tratamento com  $H_2O_2$ .**

A partir da Figura 45 é possível observar que pelo modelo ANFIS o teor de lignina oxidada é minimizado para valores elevados de temperatura e concentração do peróxido de hidrogênio. Para qualquer valor de temperatura e concentração de  $H_2O_2$  acima de 6,0% (m/v), o teor de lignina oxidada tende a minimizar.



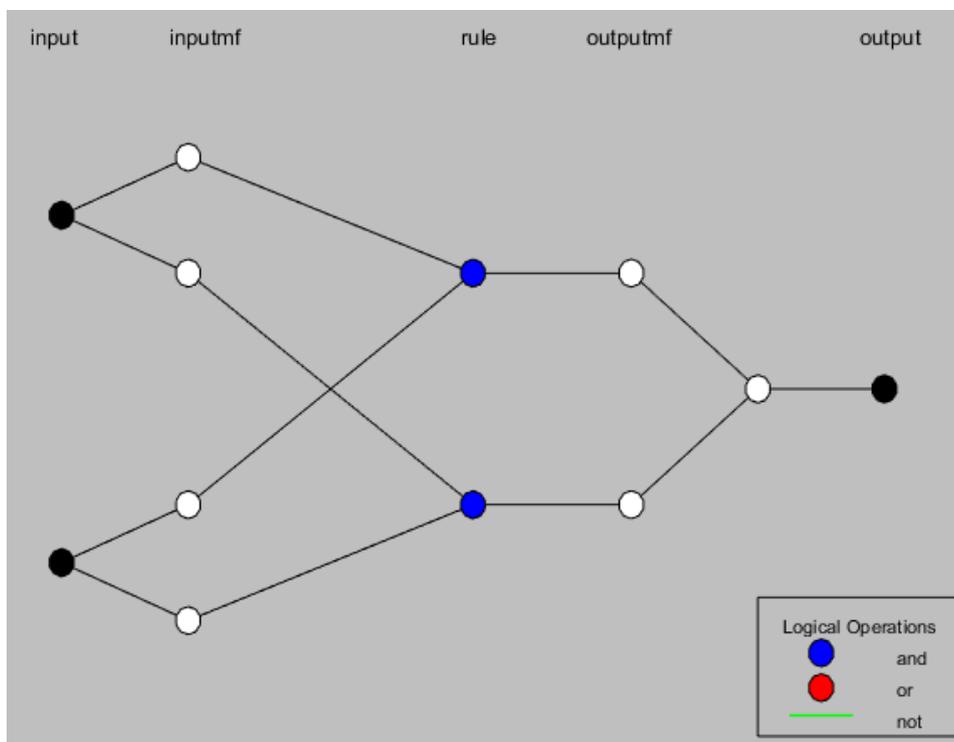
**Figura 45 - Superfície de resposta e curva de contorno da interação entre as variáveis temperatura e concentração de peróxido de hidrogênio para o modelo ANFIS para predição do teor de lignina oxidada no pré-tratamento com  $H_2O_2$ .**

#### **5.4.3.2. Teor de lignina extraída**

Um modelo ANFIS também foi desenvolvido para predição do teor de lignina extraída 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 e concentração de  $H_2O_2$ . Todos os dados foram normalizados entre 0 e 1. Assim como na modelagem e otimização com ANN, foram utilizados 36 conjuntos de dados de entrada, nos quais 24 conjuntos de dados foram usados para treino e 12 conjuntos de dados foram usados para teste. O conjunto de dados de treino foi composto pelas duplicatas experimentais para cada condição de

processo avaliada no estudo. E o conjunto de dados de teste foi composto pela média aritmética entre as duplicatas experimentais para cada condição experimental avaliada. A Figura 46 apresenta a estrutura da topologia do modelo ANFIS desenvolvido.



**Figura 46 - Topologia do modelo ANFIS desenvolvido para predição do teor de lignina extraída no processo de pré-tratamento com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.**

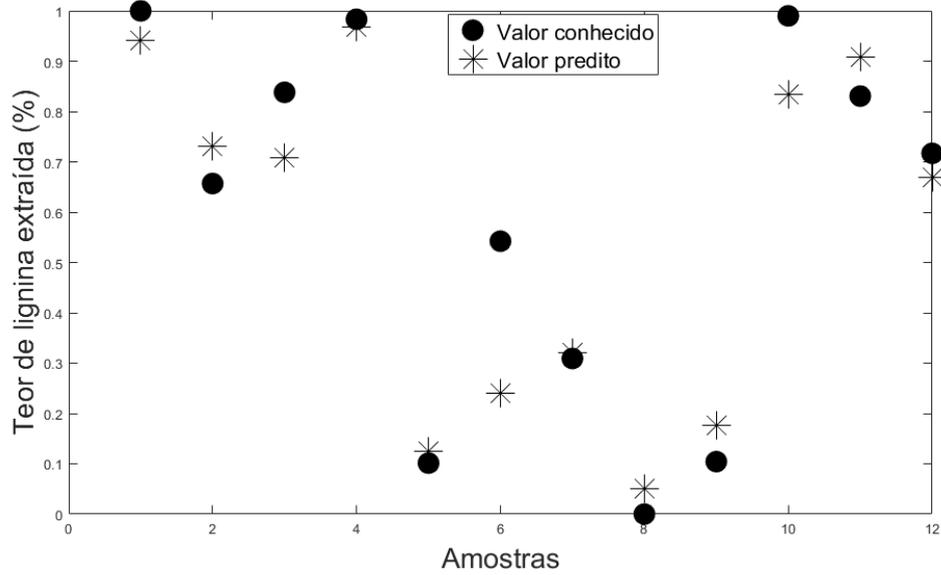
A função de pertinência obtida foi do tipo Gaussiana, gerando 3 regras. O modelo ANFIS apresentou R<sup>2</sup> de 95,13% e índices de erro SSE, MSE e RMSE de 0,31795, 0,01325 e 0,1151, respectivamente.

Este modelo utilizou 21 parâmetros modificáveis na realização dos cálculos, quantidade menor que o número de vetores de entrada para treinamento da rede, no total de 24 parâmetros. Assim, descartou-se a possibilidade de *overfitting*, sendo este modelo recomendável para predição da resposta do processo.

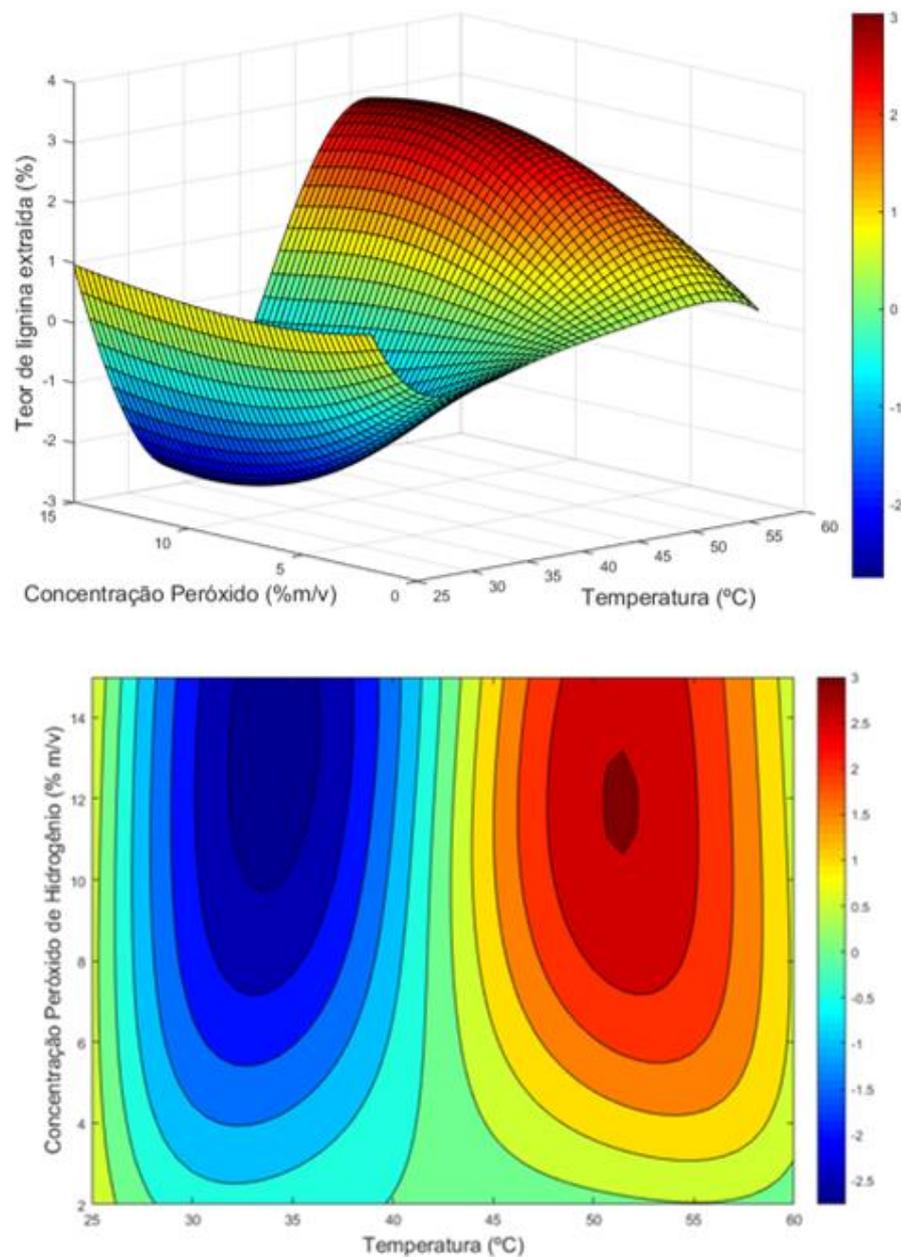
A Figura 47 apresenta o comportamento das respostas experimentais e preditas do processo. É possível observar que os dados preditos pelo modelo se encontram próximos aos dados obtidos experimentalmente, justificando o valor do R<sup>2</sup> muito próximo de 1 e os baixos valores para os índices de erros.

A Figura 48 demonstra que o modelo ANFIS para a predição do teor de lignina extraída encontra um ponto de mínimo e um ponto de máximo. O ponto de máximo representa a região das condições de processo que garantem uma maior

eficiência do processo de pré-tratamento da biomassa correspondente a valores elevados de temperatura e concentração de peróxido de hidrogênio. Observando a curva de contorno é possível notar que o ponto máximo corresponde a 52°C e 12% (m/v) de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.



**Figura 47 - Gráficos da simulação do modelo ANFIS para predição do teor de lignina extraída no pré-tratamento com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.**

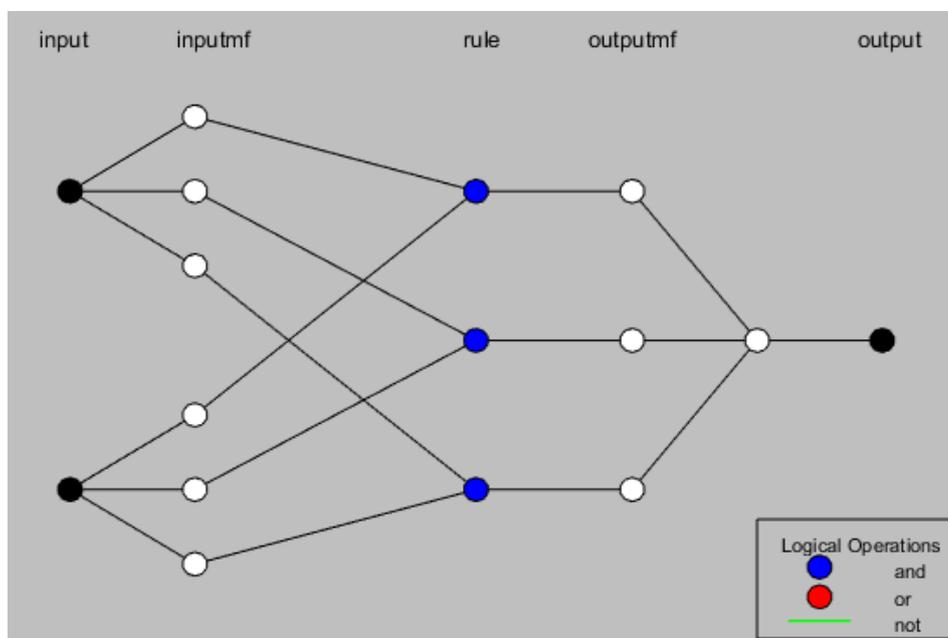


**Figura 48 - Superfície de resposta e curva de contorno da interação entre as variáveis temperatura e concentração de peróxido de hidrogênio para o modelo ANFIS para predição do teor de lignina extraída no pré-tratamento com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.**

#### **5.4.3.3. Teor de lignina residual pelo Método Klason**

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<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

As variáveis de entrada do sistema, assim como nos outros modelos, são temperatura e concentração de  $H_2O_2$ . Todos os dados foram normalizados entre 0 e 1. Assim como na modelagem e otimização com ANN, foram utilizados 36 conjuntos de dados de entrada, nos quais 24 conjuntos de dados foram usados para treino e 12 conjuntos de dados foram usados para teste. O conjunto de dados de treino foi composto pelas duplicatas experimentais para cada condição de processo avaliada no estudo. E o conjunto de dados de teste foi composto pela média aritmética entre as duplicatas experimentais para cada condição experimental avaliada. A Figura 49 apresenta a estrutura da topologia do modelo ANFIS desenvolvido.



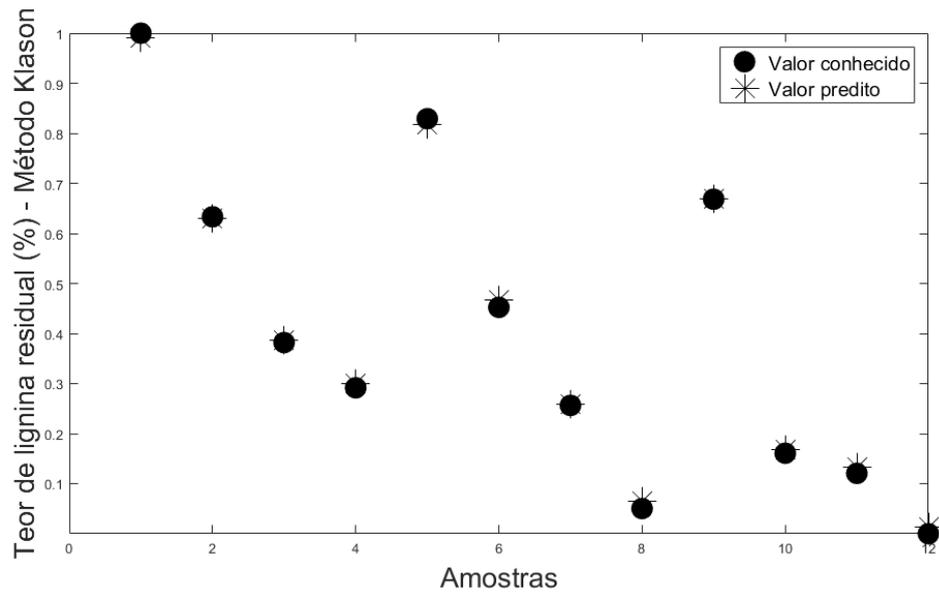
**Figura 49 – Topologia do modelo ANFIS desenvolvido para a predição do teor de lignina residual no processo de pré-tratamento com  $H_2O_2$ .**

A função de pertinência obtida foi do tipo Gaussiana, gerando 3 regras. O modelo ANFIS apresentou  $R^2$  de 99,99% e índices de erro SSE, MSE e RMSE de 0,13036, 0,00543 e 0,0737, respectivamente.

Este modelo utilizou 21 parâmetros modificáveis na realização dos cálculos, quantidade menor que o número de vetores de entrada para treinamento da rede, no total de 24 parâmetros. Assim, descartou-se a possibilidade de *overfitting*, sendo este modelo recomendável para predição da resposta do processo.

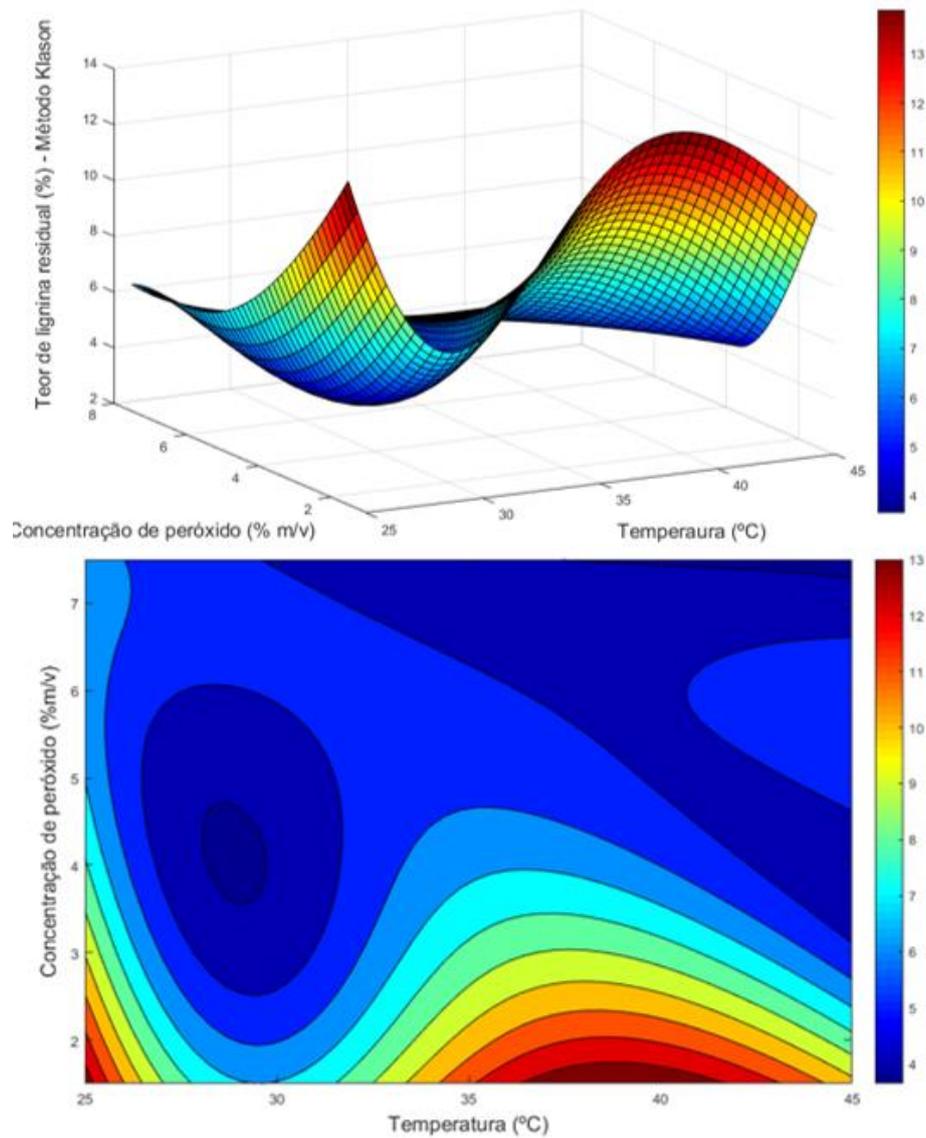
A Figura 50 apresenta o comportamento das respostas experimentais e preditas do processo. É possível observar que os dados preditos pelo modelo se

encontram próximos aos dados obtidos experimentalmente, justificando o valor do  $R^2$  muito próximo de 1 e os baixos valores para os índices de erros.



**Figura 50 – Gráfico da simulação do modelo ANFIS desenvolvido para a predição do teor de lignina residual no processo de pré-tratamento com  $H_2O_2$ .**

A Figura 51 demonstra que o modelo ANFIS indica um ponto de mínimo, o qual representa a condição de processo que desfavorece o teor de lignina residual e é situado na região de baixos valores de concentração de  $H_2O_2$  e temperatura. Essa análise discorda da região encontrada na superfície resposta para o modelo neural desenvolvido.



**Figura 51 - Superfície de resposta e curva de contorno da interação entre as variáveis temperatura e concentração de  $H_2O_2$  para o modelo ANFIS desenvolvido para a predição do teor de lignina residual no processo de pré-tratamento com  $H_2O_2$ .**

#### 5.4.3.4.

#### Teor de lignina residual em modelos comparativos

Modelos ANFIS também foram utilizadas como ferramentas no desenvolvimento de dois modelos comparativos das técnicas analíticas, os quais têm a capacidade para prever o teor de lignina residual no processo de pré-tratamento com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> alcalino.

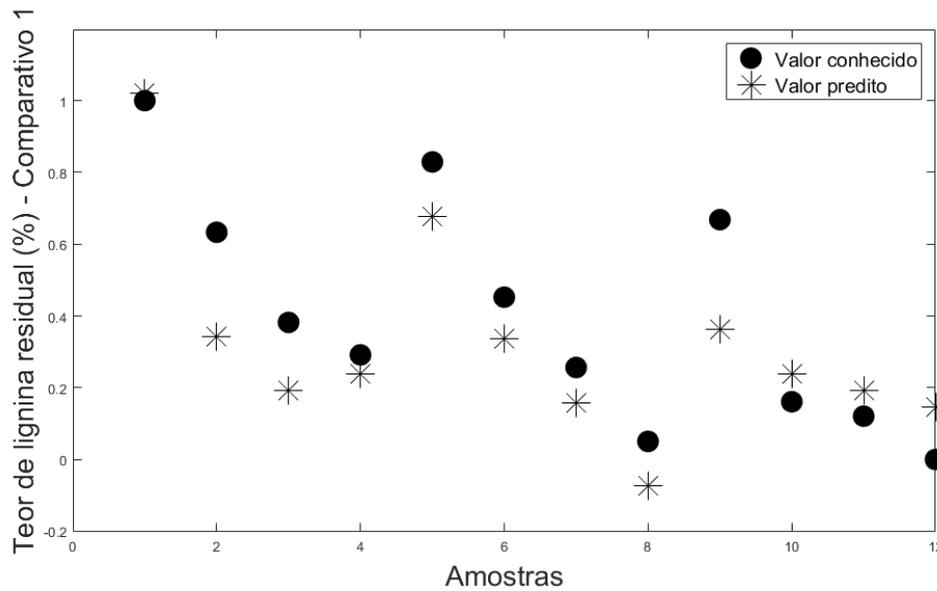
Como nas modelagens anteriores, para o Modelo Comparativo 1, as variáveis de entrada foram o teor de lignina oxidada e o teor de lignina extraída, ambos obtidos por técnicas analíticas. E para o Modelo Comparativo 2, as variáveis foram a temperatura, concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, teor de lignina oxidada e teor de lignina extraída. Todos os dados foram normalizados entre 0 e 1.

Para o Modelo Comparativo 1, assim como na modelagem e otimização com ANN, foram utilizados 36 conjuntos de dados de entrada, nos quais 24 conjuntos de dados foram usados para treino e 12 conjuntos de dados foram usados para teste. O conjunto de dados de treino foi composto pelas duplicatas experimentais do teor de lignina oxidada e teor de lignina extraída para cada uma das condições de processo avaliada no estudo. E o conjunto de dados de teste foi composto pela média aritmética entre as duplicatas experimentais utilizadas para treino em cada condição experimental avaliada

Para o Modelo Comparativo 1, a função de pertinência obtida foi do tipo Gaussiana, gerando 2 regras. O modelo ANFIS apresentou R<sup>2</sup> de 89,37% e índices de erro SSE, MSE e RMSE de 0,3393, 0,01413 e 0,1189, respectivamente.

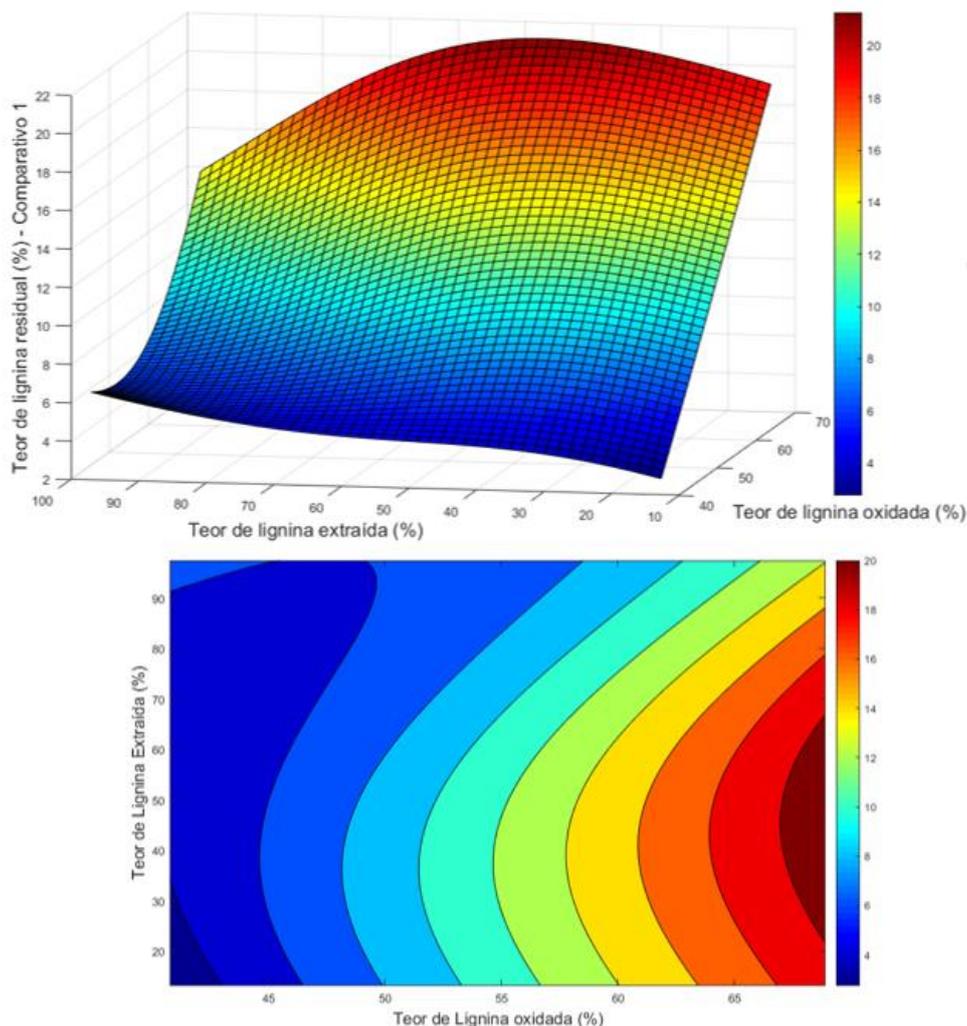
Este modelo utilizou 12 parâmetros modificáveis na realização dos cálculos, quantidade menor que o número de vetores de entrada para treinamento da rede, no total de 24 parâmetros. Assim, descartou-se a possibilidade de *overfitting*, sendo este modelo recomendável para predição da resposta do processo.

A Figura 52 apresenta o comportamento das respostas experimentais e preditas do processo. É possível observar que os dados preditos pelo modelo se encontram próximos aos dados obtidos experimentalmente, justificando o valor do R<sup>2</sup> muito próximo de 1 e os baixos valores para os índices de erros.



**Figura 52 - Gráfico da simulação do modelo ANFIS desenvolvido para a predição do teor de lignina residual no processo de pré-tratamento com  $H_2O_2$ .**

A Figura 53 demonstra que o modelo ANFIS indica um ponto de mínimo, o qual representa a condição de processo que desfavorece o teor de lignina residual e é situado na região de baixos valores de teor de lignina oxidada e valores elevados para o teor de lignina extraída.



**Figura 53 - Superfície de resposta e curva de contorno da interação entre as variáveis teor de lignina oxidada e teor de lignina extraída para o modelo ANFIS desenvolvido para a predição do teor de lignina residual no processo de pré-tratamento com  $H_2O_2$ .**

O Modelo Comparativo 2 (4 entradas), com quatro variáveis dependentes, utilizou um número de parâmetros modificáveis em quantidade acima do que o número de vetores de entrada para treinamento da rede, para realização dos cálculos. Os vetores de entrada totalizam 36 conjuntos de dados, nos quais 24 conjuntos de dados foram usados para treino e 12 conjuntos de dados foram usados para teste. O modelo Comparativo 2, utilizou 41 parâmetros modificáveis. Dessa forma, foi caracterizado *overfitting* para ambos os modelos comparativos. Logo, este modelo comparativo ANFIS não é recomendável para predição da resposta do processo.

## 6 Conclusão

Este trabalho apresenta as vantagens do pré-tratamento com  $H_2O_2$  através de uma verificação analítica quantitativa, apontando uma nova perspectiva. O pré-tratamento com  $H_2O_2$  foi alvo de diversos estudos que comprovam sua eficiência na deslignização da biomassa. Para dadas condições de processo, o  $H_2O_2$  promove a oxidação da lignina liberando os polissacarídeos constituintes da fibra vegetal. Os resultados encontrados no presente estudo permitem indicar condições ótimas em que o  $H_2O_2$  além de deslignizar a biomassa lignocelulósica promove a extração da lignina integral, sem estar oxidada, a qual pode ser aplicada como insumo em outros processos químicos, atendendo a demanda do novo modelo industrial, o qual aproveita os resíduos de processos industriais já estabelecidos.

Os resultados foram avaliados minimizando o teor de lignina oxidada (FTIR), uma vez que, quando oxidada, ela não pode ser utilizada como matéria-prima para outros processos, pois a estrutura sofre modificações. O teor de lignina extraída (Raman) foi maximizado e o teor de lignina residual (Método Klason) também foi minimizado, facilitando a observação da eficiência deste processo de pré-tratamento.

Sob a ótica analítica, as análises em infravermelho indicaram que o teor de lignina oxidada diminui com o aumento da temperatura e com o aumento da concentração de  $H_2O_2$ . Assim, a condição mais indicada para realizar o pré-tratamento é  $35^\circ C$  e 7,5% (m/v). Nessa condição 40,78% da lignina é oxidada. As análises em Raman indicaram que o teor de lignina extraída aumenta com o aumento da temperatura e da concentração de  $H_2O_2$ . Assim, a condição mais indicada para realizar o pré-tratamento é  $45^\circ C$  e 4,5% (m/v). Nessa condição 97,47% da lignina é extraída. E o Método Klason indicou que o teor de lignina residual na biomassa lignocelulósica, diminui com o aumento da temperatura e da concentração de  $H_2O_2$ . Assim, a condição mais indicada para realizar o pré-tratamento por este método também é  $45^\circ C$  e 7,5% (m/v). Nessa condição apenas 3,6% da lignina não é extraída da biomassa lignocelulósica.

O Método Klason é uma técnica que demanda um elevado tempo de análise e uma execução elaborada, enquanto a espectroscopia Raman quantifica a lignina a partir da leitura direta em amostras. Os resultados deste trabalho apontam que a espectroscopia Raman, quando bem executada pode substituí-lo, pois ambos quantificam a lignina integral disponível. A aplicação da técnica Raman envolve uma ressalva quanto a fluorescência característica da amostra de lignina. É necessário um aprimoramento do preparo dessas amostras com o PEG e do posterior tratamento em *software* dos espectros para que assim, a lignina seja quantificada corretamente.

Os modelos de predição desenvolvidos, de modo geral, apresentaram-se muito eficientes. Dentre os modelos polinomiais de segundo grau desenvolvidos, os quais tiveram seus parâmetros otimizados por GA, os modelos de predição para o teor de lignina oxidada e para o teor de lignina residual foram validados pela ANOVA. Este fato pode estar associado a limitação do método às não linearidades do processo. O modelo para o teor de lignina residual apresentou uma capacidade de predição de 97,46% e o um erro SSE no valor de  $8,298 \times 10^{-6}$ .

Para os modelos neurais, todos foram validados e recomendados para predição. Este fato indica que os modelos neurais foram capazes de modelar as não linearidades do sistema satisfatoriamente.

O modelo neural 2-5-1(*logsig-purelin / trainbr*) foi desenvolvido para predição do teor de lignina oxidada. Ele apresentou coeficiente de correlação de 98,2% e índices de erro SSE de 0,0602. O modelo neural 2-7-1(*logsig-purelin / trainlm*) foi desenvolvido para predição do teor de lignina extraída. Ele apresentou coeficiente de correlação de 96,54% e índices de erro SSE de 0,0756.

Para a predição de lignina residual, três modelos neurais foram desenvolvidos (Método Klason, Comparativo 1 (2 entradas) e Comparativo 2 (4 entradas)). O modelo neural 2-6-1(*logsig-purelin / trainlm*) foi desenvolvido para predição do teor de lignina residual. Ele apresentou coeficiente de correlação de 99,06% e índices de erro SSE de 0,0119. O modelo neural 2-7-1(*logsig-purelin / trainlm*), corresponde ao modelo Comparativo 1 e foi desenvolvido para predição do teor de lignina residual, utilizando apenas os dados analíticos obtidos nas análises em FTIR e Raman. Ele apresentou coeficiente de correlação de 93,14% e índices de erro SSE de 0,0904. Este foi o modelo neural com menor coeficiente de correlação obtido, indicando que a predição do teor de lignina residual por este modelo não é a melhor estratégia. O modelo neural 4-7-1 (*tansig-purelin / trainbr*), corresponde ao modelo Comparativo 2, com quatro entradas foi o que apresentou

melhor coeficiente de correlação igual a 99,99%. E os menores índices de erro SSE de  $8,71 \times 10^{-5}$ .

Os modelos construídos por ANFIS também mostraram-se muito eficientes. Para o teor de lignina oxidada o  $R^2$  encontrado foi de 98,99% e o SSE de 0,13, para um modelo com 2 regras. Para o teor de lignina extraída  $R^2$  encontrado foi de 95,13% e o SSE de 0,318, para um modelo composto com 3 regras.

Para o teor de lignina residual, foram construídas 2 topologias ANFIS com 3 e 2 regras, a partir do Método Klason e o modelo Comparativo 1 respectivamente, ambas com duas entradas. Para o modelo Comparativo 2 (4 entradas), não foi possível obter uma topologia ANFIS devido ao *overfitting*. A topologia com 3 regras apresentou  $R^2$  de 99,99% e SSE de 0,13. E a topologia com 2 regras apresentou  $R^2$  de 89,37% e SSE de 0,339.

Para a predição do teor de lignina oxidada, lignina extraída e lignina residual os modelos mais indicados são os modelos neurais. Sendo que para a lignina residual é o modelo neural com quatro entradas.

A partir das superfícies de resposta construídas, os valores apontados como ótimos das variáveis investigadas para a minimização do teor de lignina residual, minimização do teor de lignina oxidada e maximização do teor de lignina extraída para os modelos desenvolvidos e otimizados por GA, redes neurais e ANFIS foram 45°C e 7,5% (m/v), confirmando as respostas analíticas experimentais.

Por fim, o processo de pré-tratamento da biomassa lignocelulósica com peróxido de hidrogênio alcalino mostra-se eficiente, além de ser uma alternativa sustentável que não gera resíduos inutilizáveis. Os modelos desenvolvidos apresentaram robustez no direcionamento das variáveis investigadas ao ponto ótimo do processo. Dentre eles, as redes neurais artificiais apresentaram a maior capacidade de predição para este processo.

## 7 Sugestões para trabalhos futuros

Em virtude das facilidades apontadas pela espectroscopia Raman, para trabalhos futuros, sugere-se o desenvolvimento e aprofundamento do estudo da aplicação de técnicas analíticas: Espectroscopia Raman e FTIR como técnicas de avaliação da eficiência do processo de pré-tratamento com peróxido de hidrogênio alcalino, através da validação destas como técnicas viáveis para a quantificação do teor de lignina extraída e lignina oxidada, respectivamente. Para esse desenvolvimento, alguns pontos são requeridos:

1. Realizar novas bateladas de experimentos com a metodologia aplicada nesta dissertação, considerando fontes distintas de biomassa lignocelulósica. Ou seja, lotes diferentes de bagaço da cana-de-açúcar, com o propósito de validar esta metodologia.
2. Desenvolver um planejamento experimental para o processo de pré-tratamento, ampliando as faixas de busca para o mínimo global das respostas do processo.
3. Fazer as análises de FT-IR para amostras de biomassa tratadas pelo método da leitura de pastilhas com KBr e com a Espectroscopia Raman, com o intuito de criar um banco de dados que sirva de suporte para a modelagem e otimização.
4. Aprimorar o preparo das amostras que serão lidas em espectroscopia Raman.
5. Testar outras metodologias e reagentes que diminuem a fluorescência da lignina e são aplicáveis a técnica Raman.
6. Desenvolver novos modelos para predição do teor de lignina oxidada nos processos.
7. Aprimorar modelos comparativos entre técnicas analíticas qualitativas e quantitativas
8. Realizar estudos com diferentes tamanhos de partículas de bagaço da cana-de-açúcar nos processos de pré-tratamento.
9. 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.

## 8 Referências bibliográficas

1. DE ARAGÃO PEDROSO, L. L.; DA SILVA, F. F.; DA SILVA, F. F.; MELO, Á. M.; JUNIOR, M. E.; SHIMOYA, A.; DE OLIVEIRA MATIAS, Í.; DE SOUZA, C. L. M.. Demandas atuais e futuras da biomassa e da energia renovável no Brasil e no mundo. *Brazilian Journal of Development*, 4(5):1980 – 1996, 2018.
2. PERRONE, O. M.. Avaliação térmica e estrutural do bagaço de cana de açúcar pré-tratado com ozônio, ultrassom e micro-ondas para produção de etanol celulósico por hidrólise enzimática. Dissertação de mestrado. Universidade Estadual Paulista. p.68, 2015.
3. COSTA, J. S. D.. Biomassa residual para uso energético no Estado do Pará. Dissertação de mestrado. Universidade Federal Rural da Amazônia. p.68, 2018.
4. SILVA, F. V.. Panorama e perspectivas do etanol lignocelulósico. *Revista Liberato*, 13(20):43 – 58, 2012.
5. CONAB. Acompanhamento da safra brasileira: cana-de-açúcar. Technical Report 61, 2018.
6. ALVES, R. C.. Influência da granulometria do bagaço de cana-de-açúcar na solubilização de hemicelulose e produção de açúcares fermentáveis. Dissertação de mestrado. Universidade Estadual Paulista. p.64, 2018.
7. GOUVEIA, E. R.; NASCIMENTO, R. D.; SOUTO-MAIOR, A. M.; ROCHA, G. D. M..Validação de metodologia para a caracterização química de bagaço de cana-de-açúcar. *Quim Nova*, 32(6):1500 – 1503, 2009.
8. SILVEIRA, R. L.. Aspectos moleculares da degradação de biomassa lignocelulósica: dinâmica de enzimas e nanoarquitetura de paredes celulares de plantas. Tese de doutorado. Universidade Estadual de Campinas, 2014.
9. DA SILVA, J. A.. Catálise enzimática na produção de etanol de segunda geração. Monografia de TCC. Universidade Federal de São João del-Rei, 2016.
10. COSTA, A. K. B.. Estudo da fermentação de hidrolisado lignocelulósico de bagaço de cana-de-açúcar pela linhagem *spathaspora passalidarum* ufmg

- hmd 14.1. Dissertação de mestrado. Universidade Estadual de Campinas, 2016.
11. NETO, J. M. S.. Isolamento das frações celulósicas e hemicelulósicas do bagaço do sorgo sacarino (*sorghum bicolor* (L.) moench) e síntese de acetato de celulose. Dissertação de mestrado. Universidade Federal de Campina Grande. p.81, 2018.
  12. SIQUEIRA, L. A. D. M.. Aromáticos renováveis a partir da pirólise flash da lignina kraft. Monografia. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2018.
  13. KUMARI, D.; SINGH, R.. Pretreatment of lignocellulosic wastes for biofuel production: a critical review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 90:877 – 891, 2018.
  14. NASCIMENTO, R. F.; NETO, V. O. S.; MELO, D. Q.; SOUSA, F. W.; CAVALCANTE, R. M.. Uso de bioadsorventes lignocelulósicos na remoção de poluentes de efluentes aquosos. Universidade Federal do Ceará, 2014.
  15. VALIM, I. C.. Estratégias de modelagem e otimização aplicadas a processos de deslignização do bagaço da cana-de-açúcar. Dissertação de mestrado. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, 2018.
  16. RAVINDRAN, R.; JAISWAL, S.; ABU-GHANNAM, N. ; JAISWAL, A. K.. A comparative analysis of pretreatment strategies on the properties and hydrolysis of brewers' spent grain. *Bioresource technology*, 248:272–279, 2018.
  17. GARCIA, D. D. R.. Determinação dos dados cinéticos do pré-tratamento de bagaço de cana-de-açúcar com peróxido de hidrogênio alcalino e da hidrólise enzimática posterior. Dissertação de mestrado. Universidade Estadual de Campinas, 2009.
  18. GOULD, J. M.. Alkaline peroxide delignification of agricultural residues to enhance enzymatic saccharification. *Biotechnology and bioengineering*, 26(1):46–52, 1984.
  19. AZZAM, A.. Pretreatment of cane bagasse with alkaline hydrogen peroxide for enzymatic hydrolysis of cellulose and ethanol fermentation. *Journal of Environmental Science & Health Part B*, 24(4):421–433, 1989.
  20. KRISHNA, S. H.; PRASANTHI, K.; CHOWDARY, G. ; AYYANNA, C.. Simultaneous saccharification and fermentation of pretreated sugar cane leaves to ethanol. *Process Biochemistry*, 33(8):825–830, 1998.
  21. RABELO, S. C.. Avaliação de desempenho do pré-tratamento com peróxido de hidrogênio alcalino para a hidrólise enzimática de bagaço de cana-de-açúcar. Tese de doutorado. Universidade Estadual de Campinas, 2007.

22. REGO, A. S. D. C.. Deslignização do bagaço de cana-de-açúcar com peróxido de hidrogênio alcalino através de modelo neural. Dissertação de mestrado. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, 2017.
23. SOUZA, A. K. R.; DE LIMA, D. M. V. ; OLIVEIRA, S. L. A.. Técnica FTIR e suas aplicações em amostras orgânicas. ANAIS DO ENIC, (6), 2014.
24. SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R.. Fundamentos de Química Analítica. Pioneira Thomson Learning, 2005.
25. SUN, D. W.. Infrared spectroscopy for food quality analysis and control. Academic Press, 2009.
26. PAVIA, D. L.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G. S.; VYVYAN, J. R.. Introdução à Espectroscopia. Cengage Learning, 2015.
27. MENDES, G. D. A.. Espectroscopia ótica para discriminação de misturas de café arábica e robusta. Dissertação de mestrado. Universidade Federal de Juiz de Fora, 2018.
28. RODRIGUEZ-SAONA, L.; ALLENDORF, M.. Use of ftir for rapid authentication and detection of adulteration of food. Annual review of food science and technology, 2:467 – 483, 2011.
29. RODRIGUES, L. D. N.. Espectroscopia por FTIR de variedades híbridas de bagaço de cana-de-açúcar pré-tratados para produção de etanol celulósico. Dissertação de mestrado. Universidade Federal de Juiz de Fora, 2012.
30. ALCANTARA JR, P.. Espectroscopia molecular. Curso Física Modeann. Universidade Federal do Pará, 2002.
31. FARIA, D. L. D.; MASSABNI, A.. Entenda o que é espectroscopia RAMAN. Química Viva – CRQ - IV, 2011.
32. HINRICHS, R.; BROWN, M. T.; VASCONCELLOS, M. A. Z.; ABRASHEV, M. V.; KALKREUTH, W.. Simple procedure for an estimation of the coal rank using micro-Raman spectroscopy. International Journal of Coal Geology, 136: 52 – 58, 2014.
33. PASTORE, T. C. M.. Estudos do efeito da radiação ultravioleta em madeiras por espectroscopias Raman (FT-Raman), de refletância difusa no infravermelho (drift) e no visível (cie-l\* a\* b\*). Tese de doutorado. Universidade de Brasília, 2004.
34. LOBATÓN VILLA, J. E.. Aplicações bioanalíticas da espectroscopia Raman intensificada por superfície utilizando papel como substrato. Tese de doutorado. Universidade Estadual de Campinas, 2018.
35. PADILHA, F. J.; SILVA, M. S.; GUIMARÃES, R. S.; CEDANO, J. C. C.; OLIVEIRA, D. M.; DAMACENO, J. B. D.; ACHETE, C. A.; FALCÃO, N. P. S..

- Uso da espectroscopia Raman e FTIR na caracterização do biocarvão em latossolo amarelo da Amazônia central. *Revista Virtual de Química*, 9 (5), 1996 – 2006, 2017.
36. SOUZA, M. L.; CORIO, P.; TEMPERINI, M. L. ; TEMPERINI, J. A.. Aplicação de espectroscopias Raman e infravermelho na identificação e quantificação de plastificantes em filmes comerciais de pvc esticável. *Química Nova*, 32(6):1452–1456, 2009.
37. ALVES, J. O.; ZHUO, C.; LEVENDIS, Y. A. ; TENÓRIO, J. A. S.. Síntese de nanotubos de carbono a partir do bagaço da cana-de-açúcar. *Revista Escola de Minas*, 65(3), 2012.
38. JI, Z.; MA, J.-F.; ZHANG, Z.-H.; XU, F. ; SUN, R.-C.. Distribution of lignin and cellulose in compression wood tracheids of *pinus yunnanensis* determined by fluorescence microscopy and confocal Raman microscopy. *Industrial crops and products*, 47:212–217, 2013.
39. AGARWAL, U. P.; WEINSTOCK, I. A.; ATALLA, R. H.. FT-Raman spectroscopy for direct measurement of lignin concentrations in kraft pulps. *Tappi Jouannl*, 2(1):22–26, 2003.
40. MONTANARI, S.; CURVELO, A. A. D. S.; DE GROOTE, R. A. M. C.. Deslignificação organossolve de *pinus caribaea hondurensis*. Relação entre número kappa e lignina klason. *Congresso Anual de Celulose e Papel*, 24: 137 – 151, 1991.
41. MORAIS, M.M., FERREIRA, F.R.; LISSNER, L.A.. Quantificação de lignina da casca de arroz pelo Método Klason. *Anais do 10º Salão Inteanncional de Ensino, Pesquisa e Extensão, SIEPE Universidade Federal do Pampa*, 2018.
42. BENITES, P.K.R.M.; LOPES, A.S.; GOUVÊA, A.F.G.; SILVA, F.C.; SOUZA, C.C.B.. Caracterização tecnológica da madeira de híbridos de eucalipto irrigados e fertirrigados. *Ciência Florestal*, 28 (4): 1716 – 1728, 2018.
43. MARTINEZ, J. M.; SANTOS, S. A.. Métodos computacionais de otimização. *Colóquio Brasileiro de Matemática, Apostilas*, 20, 1995.
44. 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.
45. GITIFAR, V.; ESLAMLOUEYAN, R. ; SARSHAR, M.. Experimental study and neural network modeling of sugarcane bagasse pretreatment with h2so4 and o3 for cellulosic material conversion to sugar. *Bioresource technology*, 148:47–52, 2013.

46. SILVEIRA, Z. D. C.; OTHERS. Análise estatística e otimização de parâmetros de projeto em componentes de sistemas mecânicos. Tese de doutorado. Universidade Estadual de Campinas, 2003.
47. *ScienceDirect*. <https://www.sciencedirect.com/search?q=experimental%20planning&show=25&sortBy=relevance&lastSelectedFacet=articleTypes&years=2018>. Acessado em: 18-03-2019.
48. NETO, B. B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E.. Como Fazer Experimentos: Pesquisa e Desenvolvimento na Ciência e na Indústria. Bookman Editora, 2010.
49. WHITLEY, D.; TUTORIAL, A. G. A.. Computer science department. Colorado State University, Fort Collins, CO, 80523, 1993.
50. BORAH, A. J.; AGARWAL, M.; POU DYAL, M.; GOYAL, A. ; MOHOLKAR, V. S.. Mechanistic investigation in ultrasound induced enhancement of enzymatic hydrolysis of invasive biomass species. *Bioresource technology*, 213:342–349, 2016.
51. SIROHI, R.; SINGH, A.; TARAFDAR, A. ; SHAHIN, N.. Application of genetic algorithm in modelling and optimization of cellulase production. *Bioresource technology*, 270:751–754, 2018.
52. GREFENSTETTE, J. J.. Deception considered harmful. *Foundations of genetic algorithms*, 2:75–91. Elsevier, 1993.
53. MITCHELL, M.. An introduction to genetic algorithms. MIT press, 1998.
54. HAYKIN, S.; NETWORK, N.. A comprehensive foundation. *Neural networks*, 2(2004):41, 2004.
55. SUNPHORKA, S.; CHALERMSINSUWAN, B.; PIUMSOMBOON, P.. Artificial neural network model for the prediction of kinetic parameters of biomass pyrolysis from its constituents. *Fuel*, 193:142–158, 2017.
56. MIGUEL, E. P.; REZENDE, A. V.; LEAL, F. A.; MATRICARDI, E. A. T.; DO VALE, A. T.; PEREIRA, R. S.. Redes neurais artificiais para a modelagem do volume de madeira e biomassa do cerradão com dados de satélite. *Pesquisa Agropecuária Brasileira*, 50(9):829–839, 2015.
57. HAYKIN, S.. *Neural Networks: a comprehensive foundation*. MacMillan College Publishing Co., 1999.
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. Tese de doutorado. Universidade Estadual de Campinas, 2006.

59. MATSUNAGA, V. Y.. Curso de redes neurais utilizando o Matlab. Belém do Pará, 2012.
60. SANCHEZ, E. C. M.. Controle por aprendizado acelerado e neuro-fuzzy de sistemas servo - hidráulicos de alta frequência. Dissertação de mestrado. Pontifícia Universidade Católica do rio de Janeiro, 2009.
61. SILVA, A. Q. B.. Implementação e aplicação de algoritmos de aprendizado em um sistema neuro-simbólico. Dissertação de mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2017.
62. 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 Inteanntional, 1992.
63. JANG, J. S.. Anfis: adaptive-network-based fuzzy inference system. IEEE transactions on systems, man, and cybernetics, 23(3):665–685,1993.
64. DA SILVA, A. A.; SILVA, I. A.; TEIXEIRA FILHO, M.; BUZETTI, S.; TEIXEIRA, M.. Estimativa da produtividade de trigo em função da adubação nitrogenada utilizando modelagem neuro fuzzy. Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental, p. 180–187, 2014.
65. SHAHBAZIKHAH, P.; ASADOLLAHI-BABOLI, M.; KHAKSAR, R.; ALAMDARI, R. F.; ZARE-SHAHABADI, V.. Predicting partition coefficients of migrants in food simulant/polymer systems using adaptive neuro-fuzzy inference system. Jouannl of the Brazilian Chemical Society, 22(8):1446–1451, 2011.
66. TAKAGI, T.; SUGENO, M.. Fuzzy identification of systems and its applications to modeling and control. In: READINGS IN FUZZY SETS FOR INTELLIGENT SYSTEMS, p. 387–403. Elsevier, 1993.
67. 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.
68. TANSCHUIT, R.. Sistemas fuzzy. Departamento de Engenharia Elétrica, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, 2004.
69. Membership function gallery.  
<https://www.mathworks.com/help/fuzzy/examples/membership-functiongallery.html>. Acessado em: 05-02-2019.
70. REZENDE, S. O.. Sistemas inteligentes: fundamentos e aplicações. Editora Manole Ltda, 2003.

71. 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.
72. 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.
73. FIDALGO, J.; VALIM, I.; REGO, A.; NACHEZ, J.; VILANI, C.; MARTINS, A.; SANTOS, B.. Neural network modeling for prediction of oxidized lignin content by delignification of sugarcane bagasse through hydrogen peroxide with raman spectroscopy data. *Chemical Engineering Transactions*, 65:517–522, 2018.
74. GROSSI, C. D.. Modelagem com redes neurais para predição do crescimento microbiano em reator batelada. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, 2017.
75. DE FRANÇA, J.; FRANÇA, M.; HITOMIKOYAMA, M.; SILVA, T.. Uma implementação do algoritmo Levenberg-Marquardt dividido para aplicações em visão computacional. 30 (3), 2009.
76. *trainlm*. <https://www.mathworks.com/help/nnet/ref/trainlm.html>. Acessado em: 15-02-2019.
77. *trainbr*. <https://www.mathworks.com/help/nnet/ref/trainlm.html>. Acessado em: 15-02-2019.
78. *traincgb*. <https://www.mathworks.com/help/nnet/ref/trainlm.html>. Acessado em: 15-02-2019.
79. *trainoss*. <https://www.mathworks.com/help/nnet/ref/trainlm.html>. Acessado em: 15-02-2019.
80. MARÇO, P. H.; VALDERRAMA, P.; ALEXANDRINO, G. L.; POPPI, R. J.; TAULER, R.. Resolução multivariada de curvas com mínimos quadrados alteannntes: Descrição, funcionamento e aplicações. *Química Nova*, 37 (9): 1525-1532, 2014.
81. COLARES, C. J. G.; PASTORE, T. C. M.; CORADIN, V. T. R.; CAMARGOS, J. A. A.; MOREIRA, A. C. O.; RUBIM, J. C.; BRAGA, J. W. B.. Exploratory analysis of the distribution of lignina and cellulose in woods by Raman imaging and chemometrics. *J. Braz. Chem. Soc.*, 26 (6): 1297-1305, 2015.

## 9 Anexos

### 9.1. Código para desenvolvimento dos modelos GA

```

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

% Armazena os dados experimentais em uma célula
dados = [t c y];

% (preferencialmente só mexer nessas configurações)
% "Iterações" do algoritmo
gager = 20000;

% Tamanho da população
popsize = 15000;

problem.options = gaoptimset(...
    'Display','iter',...
    'Generations',gager,...
    'TolFun',1E-10,...
    'Vectorized','off',...
    'PopulationSize',popsize,...
    'StallGenLimit',500,...
    'MigrationFraction',0.3,...
    'MigrationInterval',10,...
    'MigrationDirection','both',...
    'CrossoverFraction',0.8);
% Chute inicial
options = optimoptions('ga','CreationFcn',{300 -100 -10 -50 -50 -50});

problem.lb = [-500 -500 -500 -600 -500 -500]; % Limite inferior para os parâmetros
problem.ub = [4000 5000 2000 5000 5000 5000]; % Limite superior para os parâmetros

problem.nvars = 6; % 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
%ramanexp = dados[3]; %raman
%ftirexp = dados[4]; %ftir
yexp = dados[3]; %lignina residual experimental
x = 1:12;

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

```

```

y = a1 + a2.*temp + a3.*cexp + a4.*temp.*cexp + a5.*(temp).^2 + a6.*(cexp).^2;

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

figure(1);
[m,b,r]=postreg(yexp,y); %valor de R^2%
savefig('GA_R_Raman_5');
figure(2)
plot(x,yexp,'b:o',x,y,'rv');
xlabel('Amostras');
ylabel('Teor de Lignina (%)');
legend('Experimental','GA');

save ('ga_raman_5');
savefig ('ga_raman_5');

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);

% Dados experimentais
temp = dados[1]; %temperatura
cexp = dados[2]; %concentração de H2O2
%ramanexp = dados[3]; %raman
%ftirexp = dados[4]; %ftir
yexp = dados[3]; %Lignina residual experimental

% Calcula a função com os parâmetros atuais
y = a1 + a2.*temp + a3.*cexp + a4.*temp.*cexp + a5.*(temp).^2 + a6.*(cexp).^2;

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

```

## 9.2. Código para desenvolvimento dos modelos ANN

```

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

%Carregamento e Normalização da Planilha de dados
dat = load('dados_ann_comparativo_4.dat'); %carrega a planilha com todos os dados
dat_t = dat'; %calcula a matriz transposta da matriz de dados
in_tr = dat_t(1:4,1:24); %define os dados de entrada do treinamento
out_tr = dat_t(5,1:24); %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(1:4,25:36); %define os dados de entrada do teste
out_teste = dat_t(5,25:36); %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(7); %rede feedforward com 2 camadas intermediárias e 10 neurônios
em cada camada intermediária

%Definição das funções de ativação e treinamento
rede.layers{1}.transferFcn = 'logsig'; %função de ativação da primeira camada
intermediária
rede.layers{2}.transferFcn = 'purelin'; %função de ativação da camada de saída
rede.trainFcn = 'trainlm'; %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 a rede
rede = train(rede, in_tr_norm, out_tr_norm);
%-----

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

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

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

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

colordef white; %cor de fundo dos gráficos
%-----

%Armazenamento dos parâmetros da rede

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

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

savefig ('ann_comp_nova_4_1'); %salva o gráfico como arquivo editável do matlab

save 'ann_comp_nova_4_1'; %salva a rede, com todos os parâmetros e variáveis do teste
que foi rodado

```

### 9.3. Código para desenvolvimento 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);

```

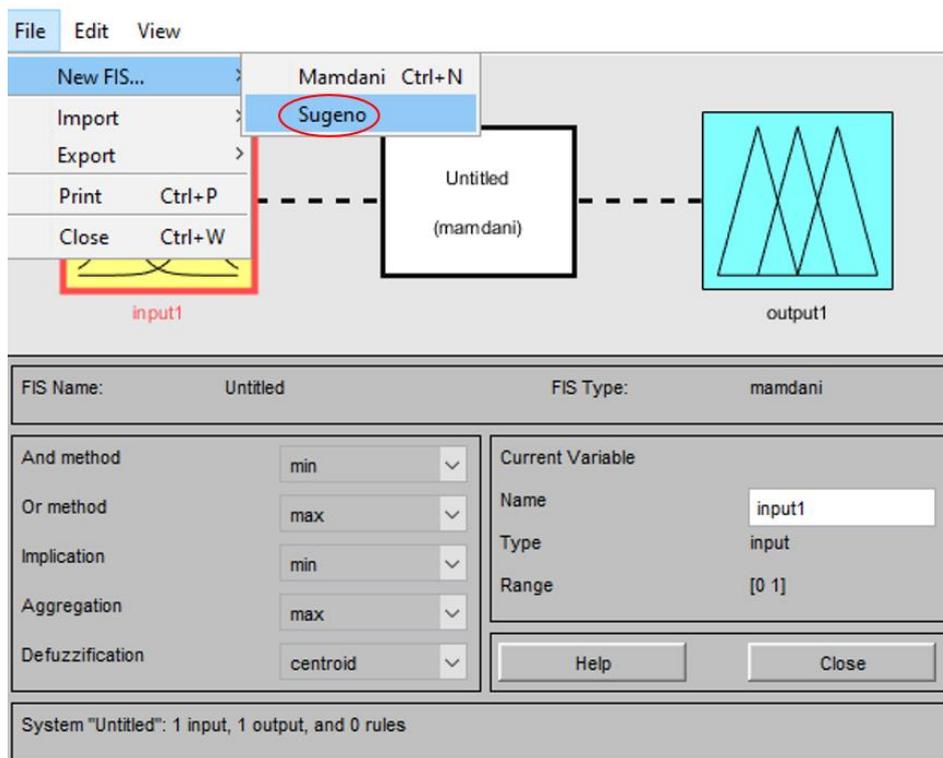
#### 9.4. Código para desenvolvimento das superfícies de respostas e curvas de contorno dos modelos neurais

```
%Temperatura x Concentração
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

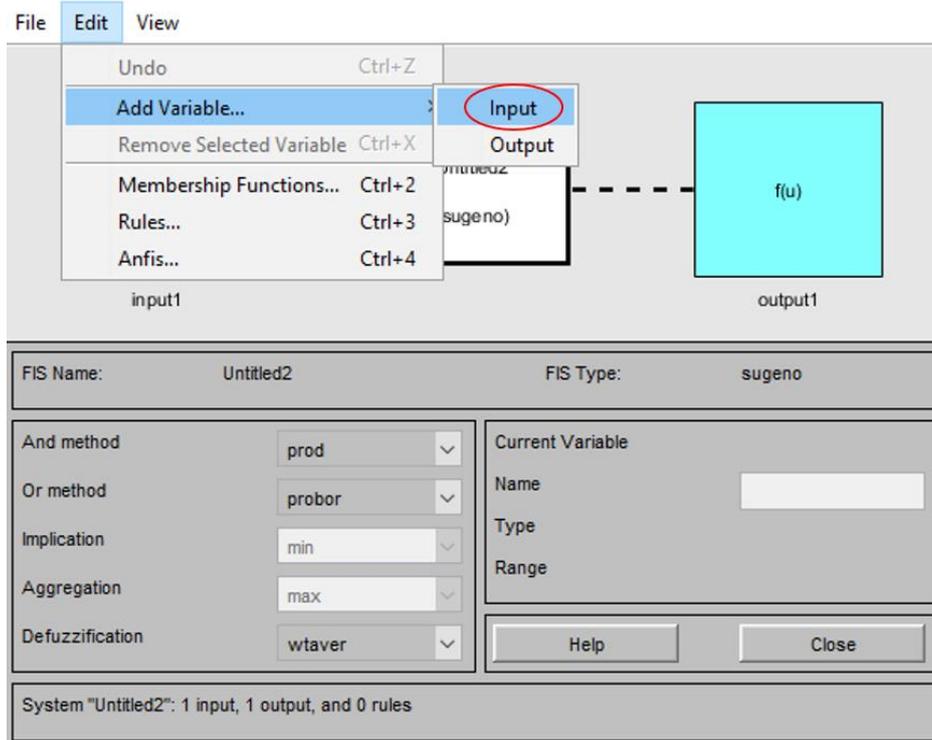
[X, Y] = meshgrid(teste_norm(1,:), teste_norm(2, :));
PH(1:50, 1:50) = ph;
for i = 1:50
    teste = [X(i,:); Y(i,:); PH(i,:)];
    z(i,1:50) = sim(rede, teste(:,:));
end
z = mapminmax('reverse', z, ft_out_tr_norm); %Desnormalizando os dados de saída da rede simulada
[X, Y] = meshgrid(temp, conc);
figure(2);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

#### 9.5. Manual para utilização da Toolbox para geração de modelos ANFIS

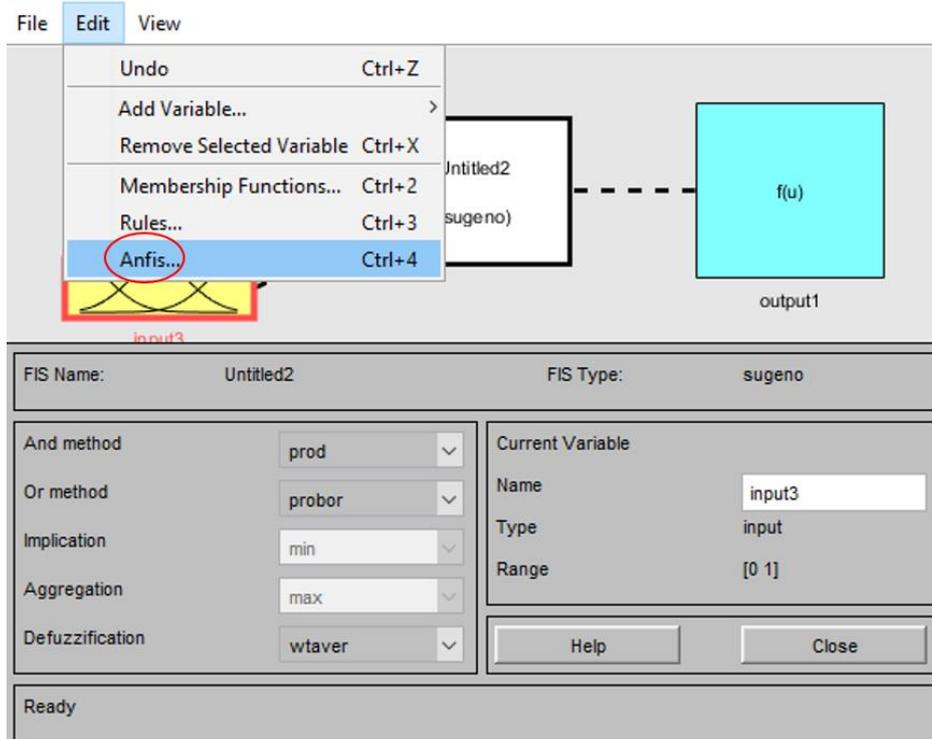
1. Na janela de simulação, escolher o modelo de inferência do tipo Sugeno.



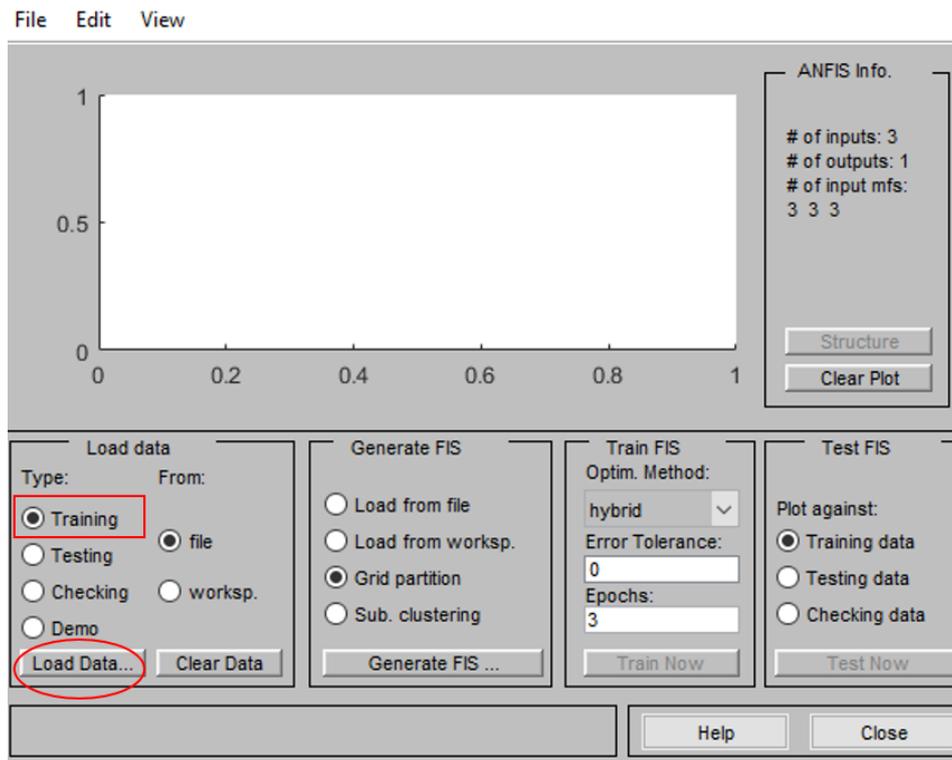
2. Incluir a quantidade exata de variáveis de entrada para o modelo.



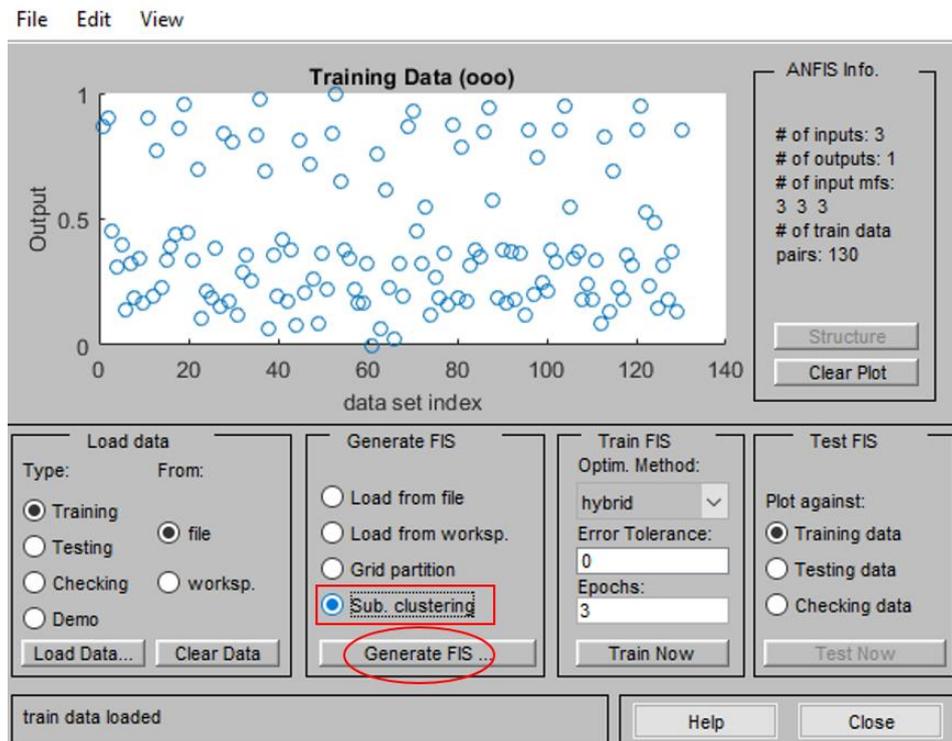
3. Abrir a interface para treinamento e teste do modelo ANFIS.



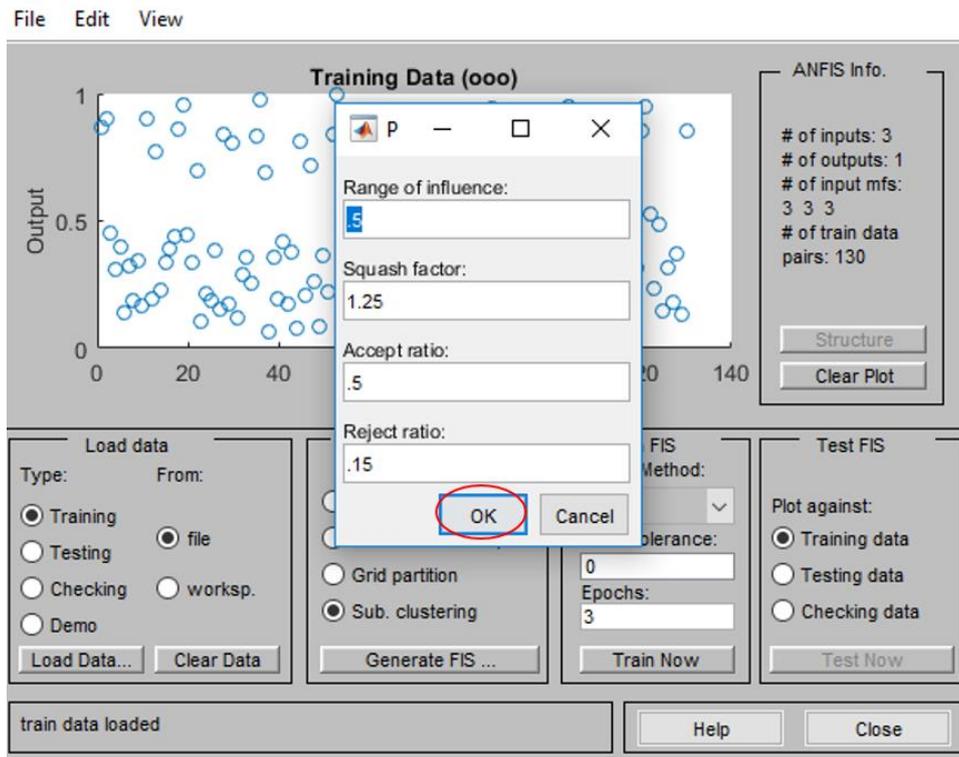
4. Carregar o arquivo com extensão “.dat” dos dados de treinamento previamente normalizados.



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



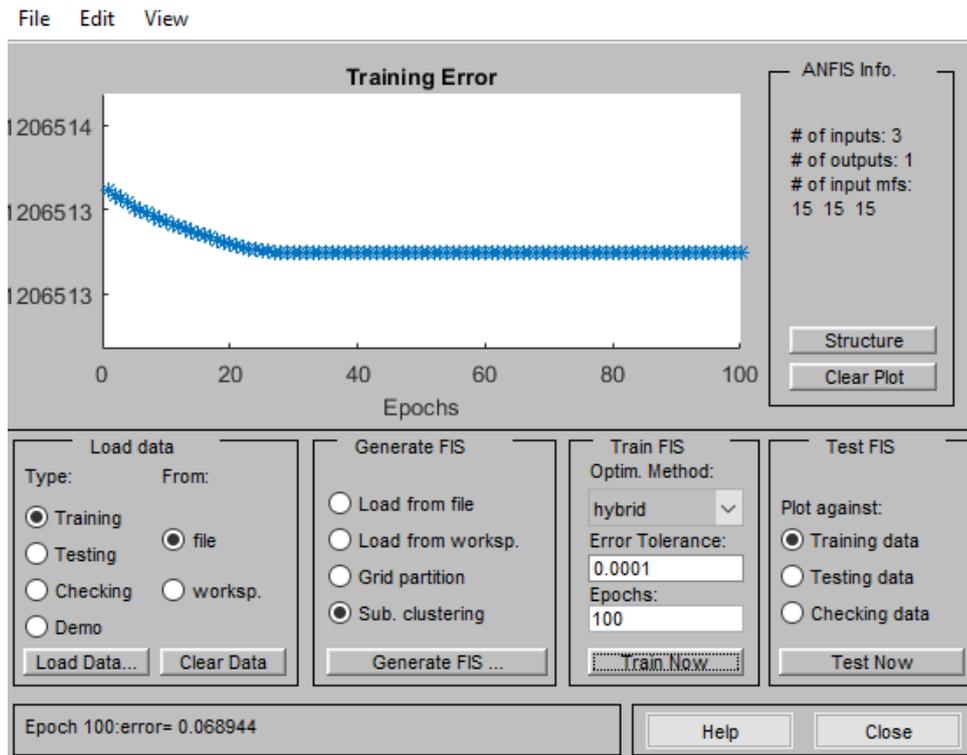
6. Os parâmetros do método de *Subtractive Clustering* utilizados neste trabalho foram os valores *default*.



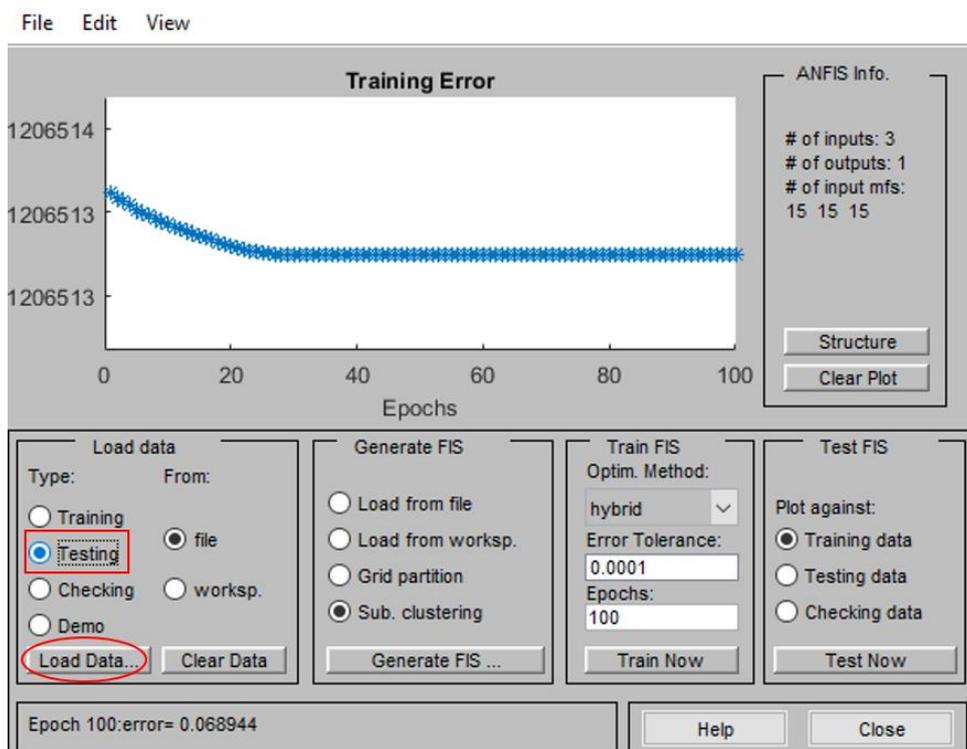
7. A tolerância e a quantidade de interações para treinamento devem ser estipuladas pelo operador.



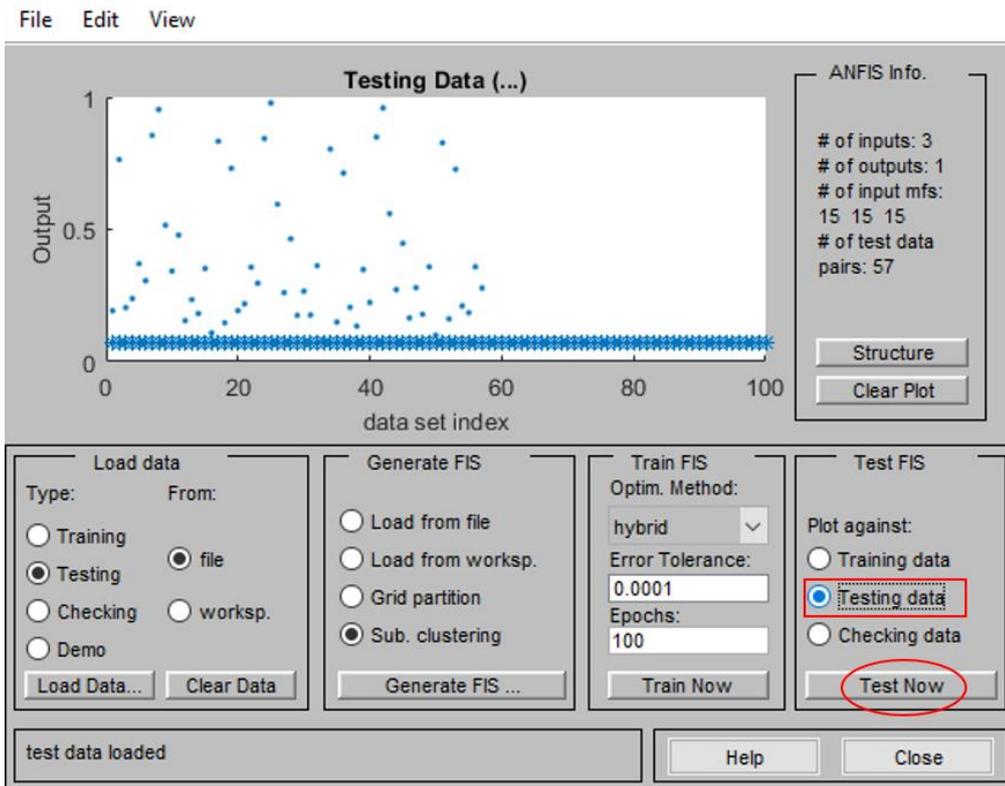
8. A curva de minimização do RMSE é apresentada após a etapa de treinamento.



9. Carregar o arquivo com extensão “.dat” dos dados de teste previamente normalizados.



10. Efetuar a etapa de teste do modelo.



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

