

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIAS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

CAROLINA MACHADO FERREIRA

**MODELAGEM MATEMÁTICA E SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL APLICADAS  
AO ESTUDO DE PROCESSOS DE CO-DIGESTÃO ANAERÓBIA DE GLICEROL  
E/OU MELAÇO**

SÃO CARLOS  
2022

CAROLINA MACHADO FERREIRA

**MODELAGEM MATEMÁTICA E SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL APLICADAS  
AO ESTUDO DE PROCESSOS DE CO-DIGESTÃO ANAERÓBIA DE GLICEROL E  
MELAÇO**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, da Universidade Federal de São Carlos, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química, na área de concentração de Pesquisa e Desenvolvimento de Processos Químicos.

Orientador: Prof. Dr. Ruy de Sousa Júnior.

SÃO CARLOS  
2022



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS**

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química

---

**Folha de Aprovação**

---

Defesa de Dissertação de Mestrado da candidata Carolina Machado Ferreira, realizada em 29/11/2022.

**Comissão Julgadora:**

Prof. Dr. Ruy de Sousa Junior (UFSCar)

Profa. Dra. Rosineide Gomes da Silva Cruz (UFSCar)

Prof. Dr. Miriam Maria de Resende (UFU)

O Relatório de Defesa assinado pelos membros da Comissão Julgadora encontra-se arquivado junto ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço, primeiramente, a Deus por me conceder saúde e disposição para concluir esse trabalho de Mestrado. Agradeço ainda por Ele me abençoar ao longo dessa jornada.

À minha família, meu alicerce na Terra, agradeço por todo suporte e incentivo para que eu siga me aperfeiçoando e me capacitando. Meus pais, Evanildo e Luciana, por serem meus exemplos de integridade e persistência. Meus irmãos, Juliana e Leandro, por serem meus combustíveis na busca da melhoria contínua. Ao meu noivo, Luiz Gustavo, por estar ao meu lado, sempre, e me motivar a ir em busca dos meus sonhos e não ter medo de sonhar alto.

Gratidão imensa ao Prof. Dr. Ruy de Sousa Junior, por me acolher com tanto carinho como sua orientanda; por se fazer presente (o tempo todo) ao longo desse trabalho, me direcionando a alcançar bons resultados e me auxiliando a avaliá-los. E mais que isso, sua atenção, paciência e dedicação deixam nítido seu amor pelo magistério e são uma inspiração. Todo conhecimento transmitido, com certeza, me tornou uma profissional e um ser humano melhor.

Ao Prof. Dr. Edson Silva agradeço pelos conhecimentos transmitidos sobre digestão anaeróbia e por me receber no Programa.

Agradeço a todos do LCAII pela receptividade, companheirismo e troca de experiências. Em especial, agradeço a Camila Menezes e a Yasmin Oliveira.

Agradeço a Alessandra Pezzini por todo apoio e contribuição na execução desse trabalho.

Por fim, agradeço aos professores Antônio Carlos Horta, Bruna Pratto e a todos os professores e servidores do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos por contribuírem na minha formação acadêmica. Agradeço ainda ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela contribuição financeira no primeiro ano do curso.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

“A ciência humana de maneira nenhuma nega a existência de Deus. Quando considero quantas vezes e quão maravilhosas coisas o homem compreende, pesquisa, e consegue realizar, então reconheço claramente que o espírito humano é obra de Deus, e a mais notável.”

Galileu Galilei

## RESUMO

Cada vez mais as políticas mundiais incentivam e pressionam os países a utilizarem fontes de energias renováveis. O Brasil foi pioneiro na produção de bioetanol e está entre um dos grandes produtores de biodiesel. Em consequência da crescente produção de biodiesel no Brasil, uma grande quantidade de glicerol bruto é gerada como subproduto. Contudo, seu custo elevado de purificação faz com que pequenos e médios produtores o descartem. Levando em consideração os impactos ambientais do descarte, bem como o seu potencial energético (rico em carbono), torna-se interessante a aplicação do glicerol bruto na geração de biometano a partir da co-digestão anaeróbia. A co-digestão anaeróbia é a decomposição da matéria orgânica de dois ou mais substratos, na ausência de oxigênio, por bactérias e arqueas. A co-digestão é uma forma de balancear a disponibilidade de nutrientes e otimizar a produção de biogás. Assim como o glicerol, o melaço de cana-de-açúcar possui grande disponibilidade. Ele é um subproduto obtido da cristalização do açúcar e apresenta concentrações de nitrogênio, potássio, cálcio, dentre outros elementos, que o qualificam como um substrato complementar para o processo de co-digestão. Neste contexto, as simulações computacionais utilizando redes neurais artificiais e lógica *fuzzy* surgem como alternativa para prever a produção de biogás em diferentes cenários de maneira rápida. Assim, o objetivo da pesquisa é avaliar o potencial da inteligência computacional na produção de biometano a partir da co-digestão anaeróbia de glicerol e melaço de cana-de-açúcar utilizando redes neurais artificiais e lógica *fuzzy*. Primeiramente, foram considerados dados experimentais da literatura com uma composição de água de destilaria variando de 100 a 95% e concentração de glicerol e melaço de cana-de-açúcar de 0 a 5%, tendo-se implementado no Scilab o respectivo modelo de reator com cinética de Monod de dois substratos com um intermediário (M2SI) visando à geração de um banco de dados para posterior ajuste e avaliação de modelos neurais e *fuzzy*. Foi utilizado o pacote *Neural Network* do Matlab e avaliado o efeito da quantidade de neurônios das redes e da distribuição dos dados para treinamento, validação e teste. O pacote do Matlab conta com a estrutura de rede neural artificial *Multilayer Perceptron* e do algoritmo *Levenberg-Marquardt – backpropagation* (para treinamento). Em seguida, foi aplicada a modelagem *fuzzy* utilizando a abordagem Takagi-Sugeno do pacote ANFIS do Matlab. Selecionou-se a função de pertinência do tipo gaussiana e um algoritmo híbrido para o treinamento. Os resultados de produção de biometano simulados pelo M2SI mostraram previsões muito satisfatórias para 8 cenários, os quais foram utilizados na modelagem neural, inicialmente de uma rede “genérica” (abrangendo todos os 8 diferentes cenários de produção de biometano). Foi observado um ajuste muito bom ( $R^2 > 0,99$ ). A quantidade mínima de neurônios na camada escondida com um erro pequeno entre o valor de saída pretendido e a variável de saída simulada pela rede neural foi de 14 neurônios. Além disso, foi também constatada a ótima adesão de rede neurais artificiais específicas (uma para cada condição). Também foram mapeados por rede neural artificial os parâmetros cinéticos do M2SI das 8 diferentes condições, em função da composição do material orgânico. Neste caso específico, como o volume de dados era relativamente baixo, não foi alocado dado em teste, tendo sido distribuídos 90% para treinamento e 10% para validação. Dessa forma, foi alcançado um ajuste com  $R^2 > 0,99$ . Para a lógica *fuzzy* encontrou-se um RMSE de 18,88 mL de metano no cumprimento de 216 regras – valor menor que 0,5% da ordem de grandeza de metano acumulado. Conclui-se, com os resultados preliminares, que a lógica *fuzzy* e as redes neurais artificiais têm grande capacidade de fornecer uma boa projeção de produção de metano e, adicionalmente, a parametrização para o modelo cinético M2SI (por redes neurais).

**Palavras-chave:** Glicerol, melaço de cana-de-açúcar, biometano, co-digestão anaeróbia, rede neural, lógica *fuzzy*, simulação computacional.

## ABSTRACT

Policies worldwide are increasingly incentivizing and pressuring countries to use renewable sources of energy. Brazil was a pioneer in the production of bioethanol and is one of the main producers of biodiesel. Due to the expanding production of biodiesel in Brazil, large quantities of crude glycerol are generated as a byproduct, while the high cost of its purification means that it is discarded by small and medium sized producers. Given the environmental impacts of such disposal, as well as the energy potential of glycerol (since it is carbon-rich), an attractive application of crude glycerol is in the generation of biomethane by means of anaerobic co-digestion, involving the decomposition of the organic matter in two or more substrates by bacteria and archaea, in the absence of oxygen. Co-digestion enables balancing of the availabilities of nutrients, so that biogas production is optimized. Like glycerol, sugarcane molasses has widespread availability, as a byproduct of sugar crystallization, and contains nitrogen, potassium, calcium, and other elements at concentrations that enable it to be considered as a complementary substrate for use in co-digestion processes. Computational simulations using artificial neural networks and fuzzy logic offer a way to rapidly predict the production of biogas in different scenarios. Therefore, the objective of this work was to evaluate the potential of these artificial intelligence techniques in the production of biomethane from the anaerobic co-digestion of glycerol and sugarcane molasses. Firstly, experimental data reported in the literature were used, where mixtures had a composition of distillery water in the range from 95 to 100%, and a concentration of glycerol and sugarcane molasses from 0 to 5%. A reactor model was implemented using Scilab, with Monod kinetics involving two substrates and an intermediate (M2SI model), in order to generate a database for subsequent fitting and evaluation of neural and fuzzy models. The neural network package of Matlab was used, with evaluation of the effect of the number of neurons in the networks and the distribution of data used for the training, validation, and testing sets. The Matlab package includes the multilayer perceptron artificial neural network framework and the Levenberg-Marquardt backpropagation algorithm (for training). Fuzzy modeling was applied using the Takagi-Sugeno approach available in the ANFIS package of Matlab. A Gaussian membership function and a hybrid algorithm were used for the training. The biomethane production results simulated by M2SI showed very satisfactory predictions for 8 scenarios, which were used in neural network modeling, firstly employing a “generic” network applicable to all 8 scenarios. A very good fit was obtained ( $R^2 > 0.99$ ). The minimum quantity of neurons in the hidden layer was 14, with a small error between the intended output value and the output variable simulated by the neural network. Excellent performance was also observed for specific artificial neural networks (one for each condition). The kinetic parameters of the M2SI model for the 8 different conditions were also mapped using an artificial neural network, as a function of the organic material composition. In this case, due to the relatively low volume of data, test data were not allocated, with 90% and 10% being used for training and validation, respectively. A fit with  $R^2 > 0.99$  was obtained using 25 neurons. In the case of the fuzzy logic, RMSE of 18.88 mL of methane was obtained with 216 rules, which was a value lower than 0.5% of the order of magnitude of the accumulated methane. It could be concluded from the results that fuzzy logic and artificial neural networks offer excellent ability to predict methane production, as well as to parameterize the M2SI kinetic model (using neural networks).

**Keywords:** Glycerol, sugarcane molasses, biomethane, anaerobic co-digestion, neural network, fuzzy logic, computational simulation.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Produção de etanol no Brasil (m <sup>3</sup> ) .....	17
Figura 2 – Incorporação do biodiesel ao diesel fóssil no Brasil .....	18
Figura 3 – Produção de biodiesel no Brasil (m <sup>3</sup> ) .....	19
Figura 4 – Reação de transesterificação para obtenção do biodiesel .....	20
Figura 5 – Fluxograma das etapas de produção do biodiesel .....	21
Figura 6 – Ácidos graxos utilizados na produção de biodiesel no Brasil .....	22
Figura 7 – Estimativa do consumo de biometano no mundo .....	24
Figura 8 – Etapas de produção de açúcar e etanol .....	26
Figura 9 – Etapas do processo de digestão anaeróbia .....	31
Figura 10 – Rotas metabólicas na etapa de acidogênese .....	33
Figura 11 – Estrutura de uma MLP .....	37
Figura 12 – Exemplificação de funções e graus de pertinência .....	41
Figura 13 – Estrutura esquemática do ANFIS .....	44
Figura 14 – Fluxograma da depuração dos resultados da pesquisa .....	48
Figura 15 – Representação do banco de dados do treinamento da rede neural específica: (a) entrada e (b) saída .....	51
Figura 16 – Estrutura da rede neural genérica .....	52
Figura 17 – Representação do banco de dados para treinamento do FIS .....	53
Figura 18 – Representação da estrutura do modelo <i>fuzzy</i> .....	54
Figura 19 – Metano acumulado ao longo do tempo a partir da digestão anaeróbia dos substratos: (a) 100%AD, (b) 99%AD e 1%ML, (c) 98%AD e 2%ML, (d) 97%AD e 3%ML, (e) 96%AD e 4%ML, (f) 95%AD e 5%ML, (g) 99%AD e 1%GB e (h) 95%AD e 5%GB .....	56
Figura 20 – Ajuste de regressão linear dos valores de saída da rede para 2 neurônios .....	58
Figura 21 – Ajuste de regressão linear dos valores de saída da rede para 14 neurônios ....	58
Figura 22 – Ajuste de regressão linear dos valores de saída da rede para 60 neurônios ....	59
Figura 23 – Diferença entre a variável esperada e a variada de saída para: (a) 2 neurônios, (b) 14 neurônios e (c) 60 neurônios .....	60
Figura 24 – Comparação do metano acumulado ao longo do tempo da cinética de Monod e da rede neural genérica (com 14 neurônios) para os substratos : (a) 100%AD, (b) 99%AD e 1%ML, (c) 98%AD e 2%ML, (d) 97%AD e 3%ML, (e) 96%AD e 4%ML, (f) 95%AD e 5%ML, (g) 99%AD e 1%GB e (h) 95%AD e 5%GB .....	62

Figura 25 – Comparação do metano acumulado ao longo do tempo da cinética de monod e da rede neural genérica (com 60 neurônios) para os substratos : (a) 100%AD, (b) 99%AD e 1%ML, (c) 98%AD e 2%ML, (d) 97%AD e 3%ML, (e) 96%AD e 4%ML, (f) 95%AD e 5%ML, (g) 99%AD e 1%GB e (h) 95%AD e 5%GB .....	64
Figura 26 – Comparação do metano acumulado ao longo do tempo da cinética de Monod e da rede neural específica para os substratos: (a) 100%AD, (b) 99%AD e 1%ML, (c) 98%AD e 2%ML, (d) 97%AD e 3%ML, (e) 96%AD e 4%ML, (f) 95%AD e 5%ML, (g) 99%AD e 1%GB e (h) 95%AD e 5%GB .....	65
Figura 27 – Ajuste de regressão linear dos valores de saída da rede para 25 neurônios ....	66
Figura 28 – Abordagem Híbrida M2SI – Neural .....	67
Figura 29 – Previsão da abordagem híbrida M2SI-neural na condição 97% AD e %GB	68
Figura 30 – Funções de pertinência das variáveis linguísticas: (a) Tempo, (b) Água de Destilaria, (c) Melaço e (d) Glicerol .....	70
Figura 31 – Comparação da resposta do modelo fuzzy com o modelo M2SI para os substratos: (a) 100%AD, (b) 99%AD e 1%ML, (c) 98%AD e 2%ML, (d) 97%AD e 3%ML, (e) 96%AD e 4%ML, (f) 95%AD e 5%ML, (g) 99%AD e 1%GB e (h) 95%AD e 5%GB .....	72
Figura 32 – Superfície de resposta com 2,5% de ML e tempo em 25 dias .....	73

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Composição do melaço de cana-de-açúcar .....	28
Tabela 2 – Reações da fermentação primária e secundária com a energia livre de Gibbs	34
Tabela 3 – Composição percentual do substrato .....	50
Tabela 4 – Metano acumulado para cada composição de substrato .....	57
Tabela 5 – Parâmetros das funções de pertinência ajustados pelo ANFIS .....	70

## LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIACÕES

- AD – Água de destilaria
- ANFIS – *Adaptive-Network-Based Fuzzy Inference System*
- ANP – Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
- B2 – Teor de 2% do biodiesel ao diesel fóssil
- B5 – Teor de 5% do biodiesel ao diesel fóssil
- C – Concentração
- CBIE – Centro Brasileiro de Infraestrutura
- CH<sub>4</sub> – Metano
- CNPE – Conselho Nacional de Política Energética
- CONAB – Companhia Nacional de Abastecimento
- CO<sub>2</sub> – Dióxido de carbono ou gás carbônico
- CSTR – Reator perfeitamente agitado (*Continuous Stirred Tank Reactor*)
- DQO – Demanda Química de Oxigênio
- FCC – *Food Chemicals Codex*
- FIS – Sistema de Inferência *Fuzzy* (*Fuzzy Inference System*)
- FP – Função de Pertinência
- GB – Glicerol Bruto
- GL – Gay Lussac
- GP – Grau de Pertinência
- H<sub>2</sub> – Gás hidrogênio
- IEA – Agência Internacional de Energia (*International Energy Agency*)
- KOH – Hidróxido de potássio
- LOM – Valor máximo da área de platô (*Largest of Maximum*)
- NaOH – Hidróxido de sódio
- M2SI – Monod de Dois Substratos com um Intermediário
- ML – Melaço de cana-de-açúcar
- MLP – Perceptron Multicamadas (*Multilayer Perceptron*)
- MME – Ministério de Minas e Energia
- MOM – Valor médio da área de platô (*Mean of Maximum*)
- ONU – Organização das Nações Unidas
- PNPB – Programa Nacional de Uso e Produção de Biodiesel
- PBR – Reator de Leito Empacotado (*Packed Bed Reactor*)

PROÁLCOOL – Programa Nacional do Álcool

RALF – Reator Anaeróbio de Leito Fluidizado

RENOVABIO – Política Nacional de Biocombustíveis

RMSE – Erro Quadrático Médio (*Root Mean Squared Error*)

SCG – Gradiente de Escala Conjugada (*Scaled Conjugate Gradient*),

SOM – Valor mínimo da área de platô (*Smallest of Maximum*)

SO<sub>2</sub> – Dióxido de enxofre

T – Temperatura

UASB – Reator anaeróbio de fluxo ascendente e manta de lodo (*Upflow Anaerobic Sludge Blanket*)

USP – *United States Pharmacopeia*

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	14
<b>2</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	17
<b>2.1</b>	<b>FONTES DE ENERGIA A PARTIR DE BIOMASSA</b> .....	17
2.1.1	PRODUÇÃO DE BIODIESEL.....	20
2.1.2	PRODUÇÃO E APLICAÇÃO DE BIOGÁS .....	22
<b>2.2</b>	<b>INDÚSTRIA SUCROALCOOLEIRA</b> .....	24
<b>2.3</b>	<b>SUBSTRATOS UTILIZADOS E SUA IMPORTÂNCIA</b> .....	26
2.3.1	GLICEROL.....	26
2.3.2	MELAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR.....	28
<b>2.4</b>	<b>CO-DIGESTÃO ANAERÓBIA</b> .....	29
2.4.1	ROTAS METABÓLICAS: FERMENTAÇÃO GLICEROL E MELAÇO.....	32
<b>2.5</b>	<b>CINÉTICA DE MONOD APLICADA A CO-DIGESTÃO</b> .....	35
<b>2.6</b>	<b>REDES NEURAS ARTIFICIAIS</b> .....	35
2.6.1	APLICAÇÃO DE REDES NEURAS NA PRODUÇÃO DE BIOGÁS .....	38
<b>2.7</b>	<b>LÓGICA FUZZY</b> .....	39
2.7.1	APLICAÇÃO DE LÓGICA FUZZY NA PRODUÇÃO DE BIOGÁS .....	45
<b>3</b>	<b>OBJETIVOS</b> .....	47
<b>3.1</b>	<b>OBJETIVO GERAL</b> .....	47
<b>3.2</b>	<b>OBJETIVOS ESPECÍFICOS</b> .....	47
<b>4</b>	<b>METODOLOGIA</b> .....	48
<b>4.1</b>	<b>SIMULAÇÃO CINÉTICA DE MONOD DE DOIS SUBSTRATOS COM UM INTERMEDIÁRIO (M2SI)</b> .....	48
<b>4.2</b>	<b>APLICAÇÃO DA REDE NEURAL</b> .....	50
4.2.1	TREINAMENTO DA REDE NEURAL PARA OBTENÇÃO DE BIOMETANO.....	51
4.2.2	TREINAMENTO DE REDE PARA PREDIÇÃO DOS PARÂMETROS DE MONOD	52
<b>4.3</b>	<b>LÓGICA FUZZY</b> .....	53
<b>5</b>	<b>RESULTADOS</b> .....	55
<b>5.1</b>	<b>SIMULAÇÃO DA PRODUÇÃO DE BIOMETANO PELA APLICAÇÃO DA CINÉTICA DE MONOD</b> .....	55
<b>5.2</b>	<b>TREINAMENTO DA REDE NEURAL PARA PRODUÇÃO DE BIOMETANO</b>	57
<b>5.3</b>	<b>COMPARAÇÃO DA PREVISÃO DA PRODUÇÃO DE METANO DO MODELO M2SI E DA REDE NEURAL GENÉRICA</b> .....	61

<b>5.4</b>	<b>PREVISÃO DA PRODUÇÃO DE METANO POR REDES NEURAI ESPECÍFICAS.....</b>	<b>64</b>
<b>5.5</b>	<b>TREINAMENTO DA REDE NEURAL PARA PREVISÃO DOS PARÂMETROS DA CINÉTICA DE MONOD .....</b>	<b>66</b>
5.5.1	AVALIAÇÃO DA CAPACIDADE DE PREDIÇÃO DA ABORDAGEM HÍBRIDA M2SI – NEURAL.....	67
<b>5.6</b>	<b>APLICAÇÃO DA LÓGICA FUZZY .....</b>	<b>68</b>
5.6.1	ANÁLISE DA SUPERFÍCIE DE RESPOSTA GERADA PELO MODELO FUZZY .	72
<b>6</b>	<b>CONCLUSÕES .....</b>	<b>74</b>
	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>75</b>

# 1 INTRODUÇÃO

Desde a Conferência de Estocolmo na Suécia em 1972, inúmeros esforços são depositados e políticas públicas são criadas a fim de minimizar os impactos gerados no meio ambiente (ONU, 2022b). A produção e uso de biocombustíveis são uma alternativa de energia limpa para o futuro, contribuindo com a redução da emissão dos gases de efeito estufa e substituindo os combustíveis fósseis. Os biocombustíveis são produzidos a partir de fontes renováveis (geralmente de origem vegetal), mas também podem ser produzidos a partir de subprodutos e/ou resíduos domésticos e agroindustriais. Isto os torna um grande agente de economia circular e permite que haja uma aplicação para compostos que originalmente poderiam ser descartados indevidamente na natureza.

O Brasil é um país que possui destaque na política global de produção e comercialização de biocombustíveis, sendo pioneiro na produção de etanol. Em 2004, o Governo Federal lançou uma Política Nacional de Uso e Produção de Biodiesel que vem incorporando o biodiesel ao diesel de forma crescente de modo a alcançar 15% em 2023 (ANP, 2022a). O biodiesel é formado por meio da reação entre um ácido graxo (óleos e gorduras) e um álcool simples, tendo como subproduto o glicerol. A produção brasileira usa em sua grande maioria óleo de soja, mas também pode ser usado óleo residual de fritura e restos de gordura animal (ANP, 2022d; LEUNG; WU; LEUNG, 2010).

O Governo Federal estabeleceu em 2018 uma Política Nacional de Biocombustíveis que apresenta metas de descarbonização até 2030. As metas estão atreladas ao incentivo à produção de etanol e biodiesel. Desse modo, espera-se que pelos próximos dez anos a produção desses biocombustíveis irá aumentar no país (ANP, 2022c). Como consequência do aumento produtivo de biodiesel, uma grande quantidade de glicerol é gerada. Entretanto, a demanda do mercado para esse produto não cresce no mesmo ritmo acentuado, o que tem levado à depreciação do preço do glicerol. Além disso, o glicerol formado pelo processo apresenta inúmeras impurezas e precisa ser purificado para ser comercializado. Com a baixa de preço, o seu tratamento tem sido inviabilizado economicamente principalmente para pequenos e médios produtores de biodiesel. O glicerol apresenta uma alta taxa poluidora e não deve ser descartado como efluente para o meio ambiente. Como alternativa de uso do glicerol bruto surge a digestão anaeróbia para produção de biogás e aplicação em processos energéticos (QUISPE; CORONADO; CARVALHO, 2013). O biogás é a mistura de metano e dióxido de carbono gerados ao final do processo fermentativo.

A digestão anaeróbia consiste na degradação da matéria orgânica por bactérias e arqueas na ausência de oxigênio. Entretanto, para que esses microrganismos possam manter esse processo metabólico devem existir nutrientes (nitrogênio, fósforo, potássio, sódio, ferro, etc.) e condições ambientais favoráveis (CHERNICHARO, 2007). O glicerol é um composto rico em carbono, sendo fonte de energia para o processo. Todavia, não apresenta os macros e micronutrientes necessários para o favorecimento da fermentação. Para viabilizar a digestão, é necessário a adição de nutrientes sintéticos ou de um cosubstrato com os principais nutrientes em sua composição.

Assim como o glicerol, o melão de cana-de-açúcar é um subproduto, oriundo da etapa de cristalização da produção de açúcar. Ele apresenta nutrientes em sua composição (cálcio, nitrogênio, fósforo, ferro, sulfatos, etc.) favoráveis ao crescimento microbiano (GABRA et al., 2019). As prospecções produtivas do Brasil no setor sucroalcooleiro indicam que o melão será gerado em larga escala, tendo grande disponibilidade de mercado e preços baixos (ONU, 2019).

Tendo em vista explorar o potencial energético desses dois substratos (glicerol e melão de cana-de-açúcar) e encontrar condições ótimas de produção de hidrogênio, metano e metabólitos de valor agregado, inúmeros trabalhos de pesquisas experimentais, como os de Costa (2017), Paranhos e Silva (2018), Freitas (2018) e Pereyra et al. (2020), vem sendo reportados na literatura. A digestão anaeróbia é um sistema complexo com muitos parâmetros/variáveis a serem determinados (temperatura, carga orgânica, pH, alcalinidade, tempo de retenção, etc.) e o estudo cinético torna-se um tópico crucial para maximizar a produção de bioenergia e otimizar variáveis de processo. Um exemplo é a Cinética de Monod de Dois Substratos com um Intermediário proposta por Rakmak et al. (2019), que permite calcular a produção de metano acumulado na co-digestão anaeróbia.

Quando se tem uma base de dados disponível, por outro lado, faz-se também interessante a aplicação de inteligência artificial para prever o comportamento do processo de forma rápida, precisa e com baixo custo. A inteligência artificial é a estruturação de abordagens matemáticas baseadas no modo de pensar e aprender humano. As principais abordagens utilizadas são as Redes Neurais Artificiais e a Lógica *Fuzzy*. Como o próprio nome sugere, as Redes Neurais Artificiais foram inspiradas nas redes neurais biológicas e estruturam-se em camadas; os resultados dos cálculos matemáticos fluem de uma camada para outra simulando as sinapses nervosas. Já a Lógica *Fuzzy* teve como base a maneira relativa e nebulosa do pensamento humano ao quantificar situações e sugere uma série de regras elaboradas por meio de variáveis não numéricas para a resolução de problemas (NELLES, 2001)

Com o cenário exposto, o trabalho de pesquisa tem como finalidade avaliar o potencial das redes neurais artificiais e da lógica *fuzzy* para prever a produção de metano e parâmetros cinéticos da co-digestão de glicerol e melaço de cana-de-açúcar.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 FONTES DE ENERGIA A PARTIR DE BIOMASSA

Com a crescente preocupação ambiental, novas formas de energia renovável a partir de biomassa estão sendo estudadas, como a produção de biogás, bioetanol e biodiesel. O intuito é substituir o uso de combustíveis fósseis, de modo a diminuir a dependência energética por esses recursos finitos e as emissões de gases causadores do efeito estufa geradas por eles. O Brasil foi pioneiro em investir em biocombustíveis com a criação do PROÁLCOOL em 1975 pelo Decreto nº76.593; o programa causou a substituição da gasolina por etanol produzido a partir da cana-de-açúcar e foi impulsionado devido à primeira crise do petróleo. Em meados dos anos 80 cerca de 95% dos carros que circulavam eram movidos a etanol. Desde então, o volume de produção do etanol passou por diferentes variações, mas ele ainda é o principal biocombustível produzido no Brasil, alcançando grandes volumes como mostrado na Figura 1 (ANP, 2022b; BASTOS, 2007; LOPES; GABRIEL; BORGES, 2011). De acordo com a Conab (2020) a safra de 2019/20 foi o maior recorde de produção de etanol no Brasil alcançando mais de 35 milhões de metros cúbicos.

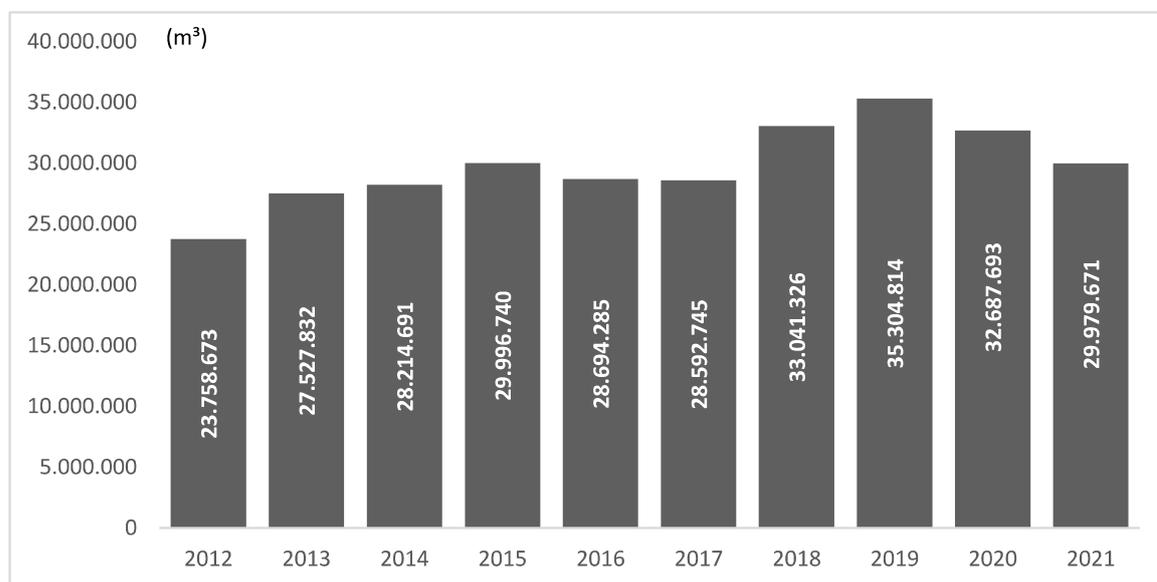


Figura 1 – Produção de etanol no Brasil (m³).

FONTE: ANP, 2022b.

Estima-se que até 2028 a produção mundial de etanol aumentará em 21 bilhões de litros levando o biocombustível a representar 18% da matriz energética. Brasil e China serão os maiores produtores no ranking, com um aumento de 7,6 bilhões de litros na produção nacional (ONU, 2019). Para a safra 2020/21 houve uma redução de 8,2% da produção de etanol no Brasil

em decorrência da pandemia causada pelo Covid-19 e aumento do dólar, favorecendo a exportação do açúcar (CONAB, 2021). Contudo, as expectativas são de um aumento promissor do biocombustível no Brasil.

O biodiesel é o segundo maior biocombustível produzido no Brasil. Na União Europeia está sendo produzido em larga escala desde 1992, mantendo um crescimento exponencial até os dias de hoje. Todavia, é na região da Ásia-Pacífico a maior produção do mundo desse biocombustível (QUISPE; CORONADO; CARVALHO, 2013). Sua participação na matriz energética nacional tem aumentado, principalmente, devido ao Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB) criado em 2004 pelo Governo Federal. Esse programa, além de ter regularizado e estimulado a produção e comercialização do biodiesel no país, estabelece a obrigatoriedade da adição de biodiesel ao diesel em porcentagens específicas. Pela Lei nº 11.097/2005, em janeiro de 2008 foi obrigatória a adição de 2% (B2) de biodiesel ao diesel fóssil, sendo que a mesma Lei previa que em 2013 esse valor passasse para 5% (B5). A aceitação do biodiesel no mercado foi tão rápida que o B5 passou a vigorar já em 2010 (ANP, 2022a; MME,2022). Em 2020, a taxa de biodiesel ao diesel estava em 12% e está sendo acrescido a cada ano 1% a esse teor mínimo até atingir 15% em 2023, de acordo com Resolução CNPE nº 16, de 29 de outubro de 2018. A Figura 2 apresenta o teor mínimo especificado de biodiesel na composição química do diesel ao longo do tempo.

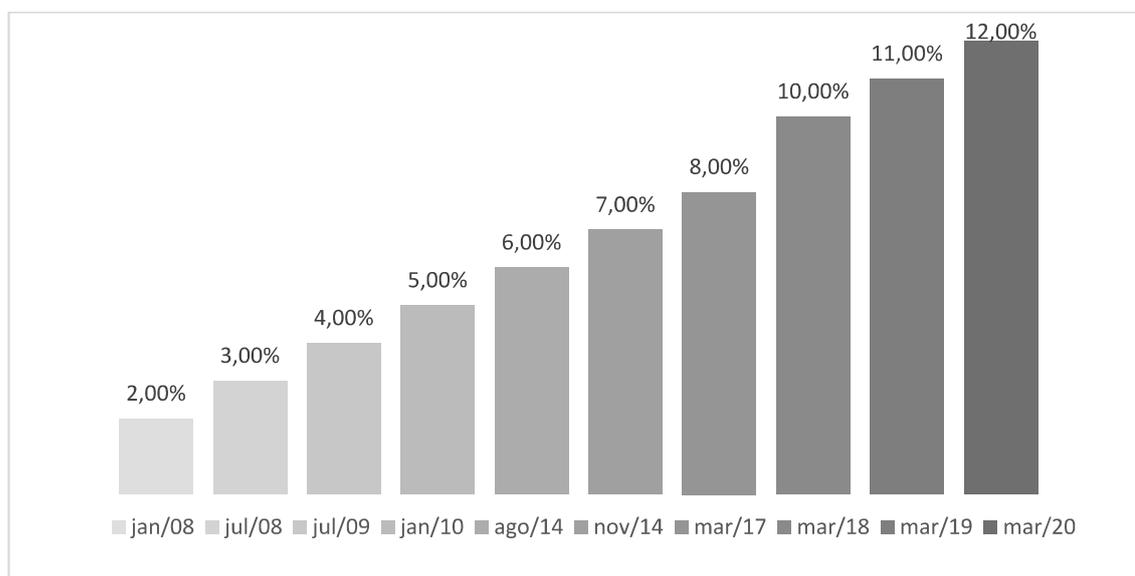


Figura 2 – Incorporação do biodiesel ao diesel fóssil no Brasil.

FONTE: ANP, 2022a.

Desde que o PNPB foi implementado inúmeros investimentos na distribuição do biocombustível, produção de matérias-primas e em pesquisa e desenvolvimento estão sendo

feitos, tanto pela iniciativa privada quanto pelo Governo Federal. O interesse na substituição do diesel fóssil está no fato do biodiesel apresentar biodegradabilidade, ser atóxico e possuir baixa emissão de poluentes, como sulfatos, além de se originar de um recurso renovável (SANTIBÁÑEZ; VERNERO; BUSTAMANTE, 2011; TABATABAEI *et al.*, 2019). De acordo com ANP (2022b), mais de 30 mil postos pelo Brasil vendem o biodiesel incorporado ao diesel. A produção saltou de 1,16 milhões de metros cúbicos em 2008 para 6,8 milhões em 2021 (Figura 3), correspondendo a um aumento de mais de cinco vezes do valor de 2008. A produção atingida coloca o Brasil no patamar de um dos maiores produtores de biodiesel do mundo. Além disso, gera um saldo positivo na Balança Comercial brasileira que, desde o lançamento do programa até o final de 2011, reduziu em 5,3 bilhões de dólares a importação de diesel do petróleo (MME, 2022).

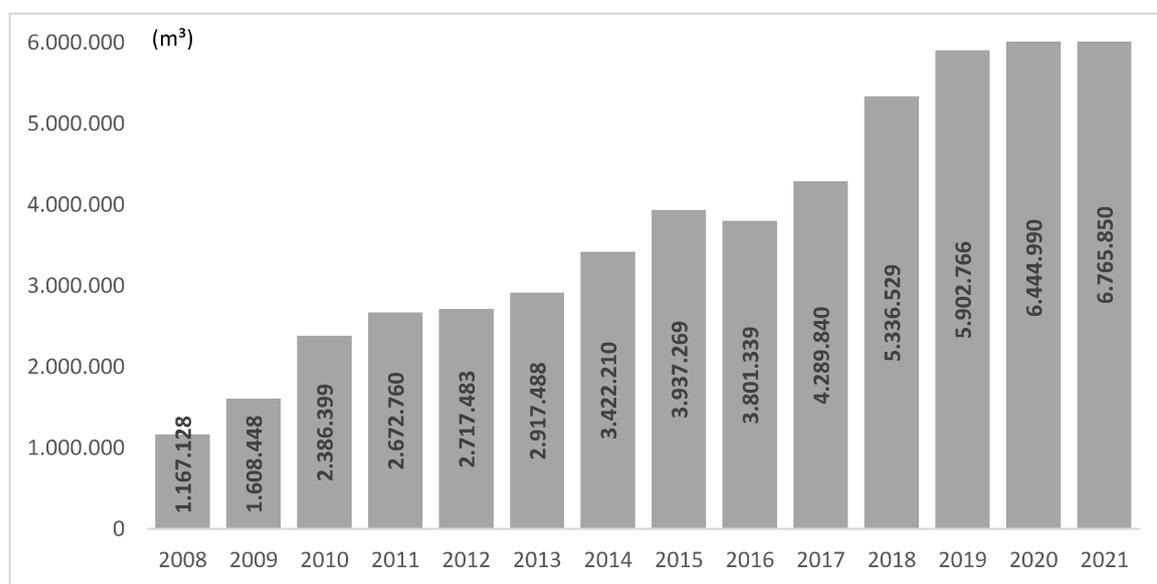


Figura 3 – Produção de biodiesel no Brasil (m³).

FONTE: ANP, 2022b.

O uso e produção de biocombustíveis é uma grande aposta do Governo Federal para cumprir os compromissos de redução dos gases de efeito estufa propostos no Acordo de Paris. A Lei nº13.576/2017 instituiu a Política Nacional de Biocombustíveis (RenovaBio), cuja principal ação é a redução da emissão de gases de efeito estufa (ANP, 2022c). A RenovaBio conta com metas anuais de descarbonização de 2019 a 2029 e que estão estabelecidas na Resolução CNPE nº 15, de 24 de junho de 2019. Todo esse cenário indica o crescimento da produção de biodiesel pelos próximos nove anos.

### 2.1.1 PRODUÇÃO DE BIODIESEL

Biodiesel pode ser produzido de quatro diferentes formas: mistura direta de ácidos graxos no diesel, microemulsão, pirólise e transesterificação. A forma mais comum é por meio da reação de transesterificação entre um ácido graxo (triglicerídeo – óleos e gorduras) e um álcool simples, geralmente metanol devido ao seu menor custo. A reação, como mostrado na Figura 4, acontece sob pressão atmosférica e temperatura entre 60 e 70°C. O biodiesel (mistura de ésteres metílicos) é gerado como produto principal e o glicerol como subproduto. Ao final do processo, a separação eficiente do glicerol é importante para a qualidade do biocombustível (LEUNG; WU; LEUNG, 2010; REZANIA *et al.*, 2019; TABATABAEI *et al.*, 2019).

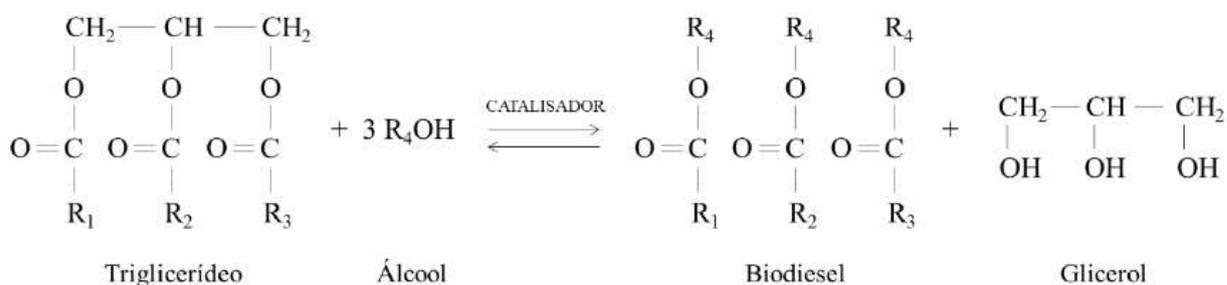


Figura 4 – Reação de transesterificação para obtenção do biodiesel.

FONTE: Costa, 2017.

Inúmeros parâmetros devem ser considerados para a formação de biodiesel como: características da matéria-prima, tipo de reator, tipo de catalisador, temperatura, velocidade de agitação, tempo de reação, razão molar álcool/ácido graxo, dentre outros. Contudo, os principais parâmetros que impactam a produtividade e custo de produção do biodiesel são matéria-prima e catalisador. A produção só é viável com a aplicação de catalisadores. Existem três tipos de catalisadores: alcalinos, ácidos e enzimáticos, sendo os mais utilizados os catalisadores alcalinos NaOH e KOH por apresentarem baixo custo e alta eficiência. A utilização desses catalisadores, além de trazer maior rendimento e seletividade à reação, também ajuda a diminuir a corrosão em equipamentos (LEUNG; WU; LEUNG, 2010; REZANIA *et al.*, 2019; TABATABAEI *et al.*, 2019).

Normalmente o catalisador alcalino é misturado primeiro ao álcool, pois uma reação iônica ocorre e água é formada. Como a presença de água não favorece a geração de biodiesel, a mesma é removida e apenas o produto iônico da reação álcool e base é adicionado à matéria-prima para que a transesterificação aconteça. BASF S.A. comercializa o catalisador metilato de

sódio 30% em solução de metanol, sendo o produto da reação entre metanol e hidróxido de sódio (BASF, 2022).

O processo de produção do biodiesel consiste em quatro grandes etapas: reação, separação de fases, recuperação dos álcoois e purificação dos ésteres, sendo representado na Figura 5. Previamente é feita a seleção e preparo da matéria-prima com a remoção de impurezas, ácidos graxos livres e retirada de umidade. Esse preparo deve ser feito porque os ácidos graxos livres podem reagir com o catalisador e formar sabão (reação de saponificação), e isso irá diminuir a taxa de produção do biodiesel e dificultar a separação entre o éster e o glicerol. Já a presença de água nos óleos e gorduras poderá hidrolisar o triglicerídeo ao final da reação (LEUNG; WU; LEUNG, 2010).

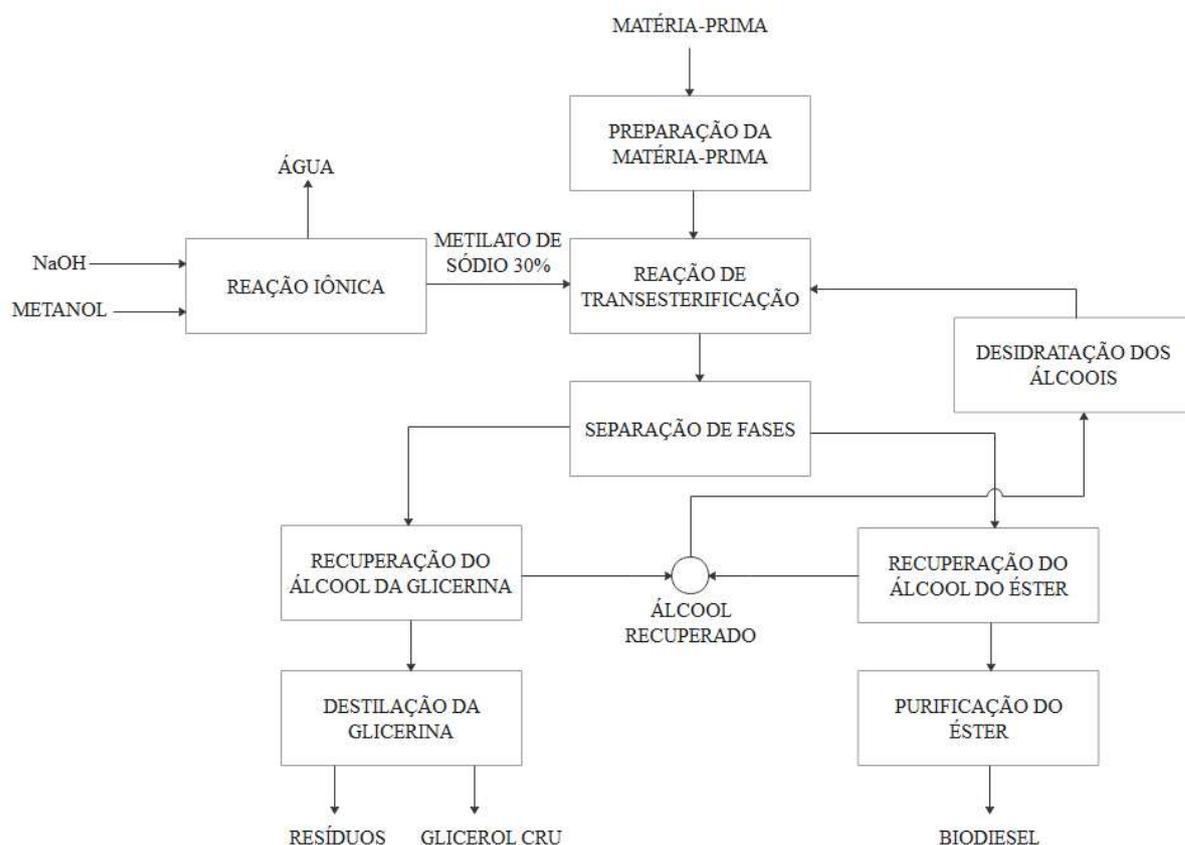


Figura 5 – Fluxograma das etapas de produção do biodiesel.

FONTE: Acervo pessoal, 2022.

Biodiesel e Glicerol não são solúveis, sendo assim ao final da reação duas fases se formam: a mais densa é de glicerina (glicerol + impurezas) e a mais leve de biodiesel e álcoois. A separação das fases acontece por decantação ou centrifugação. Após a separação, os álcoois em excesso são recuperados e retornam ao processo, o éster com impurezas é purificado e o

glicerol bruto é destilado, tendo por fim o biodiesel, o glicerol e resíduos da destilação (LEUNG; WU; LEUNG, 2010).

O biodiesel pode ser produzido a partir dos ácidos graxos de origem animal ou vegetal como: óleo de soja, óleo de algodão, óleo de girassol, óleo de palma, óleo de coco, óleo de mamona, óleo de canola, óleo de peixe, gordura bovina, gordura suína, óleo residual de frituras, dentre outros tipos de triglicerídeos de cadeia longa (ANP, 2022d; LEUNG; WU; LEUNG, 2010). Os principais triglicerídeos utilizados para a produção do biodiesel no Brasil são apresentados na Figura 6, sendo o óleo de soja o mais utilizado. De acordo com dados da ANP de 2017 até os dias atuais, da fatia do gráfico de 6,2% representada por “Outros”, cerca de 452.473 m<sup>3</sup> são de óleo residual de fritura, o que mostra a cadeia sustentável gerada pela produção desse biocombustível.

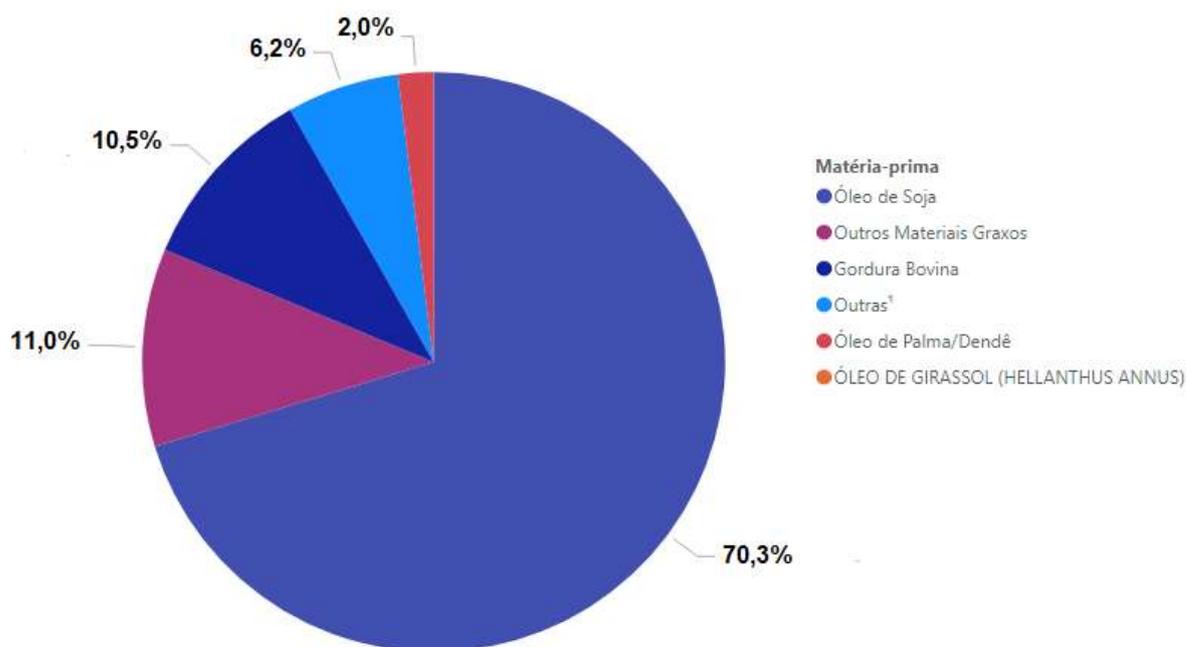


Figura 6 – Ácidos graxos utilizados na produção de Biodiesel no Brasil

FONTE: Adaptado de ANP, 2022d.

### 2.1.2 PRODUÇÃO E APLICAÇÃO DE BIOGÁS

A produção de biogás está ganhando notoriedade nos últimos anos por ser considerada fonte de energia limpa e minimizar os efeitos dos gases de efeito estufa. Dentre os objetivos de desenvolvimento sustentável da ONU na Agenda 2030, “Energia Limpa e Acessível” é o sétimo dos dezessete itens, tendo metas de aumentar substancialmente a utilização de energias renováveis na matriz energética global. Conseqüentemente, o incentivo a pesquisas nesse setor

vem aumentando a cada ano. Estudos de geração de hidrogênio e metano por meio da digestão anaeróbia de resíduos e/ou subprodutos da indústria indicam um potencial energético e econômico da aplicação e reaproveitamento desses compostos em escala industrial (COSTA,2017; FREITAS, 2018; MEIER, 2020). Segundo a IEA (2020), o mundo está usando apenas uma pequena parcela do potencial de produção de biogás por meio dos resíduos orgânicos, sendo que, se mais bem explorado, poderia suprir 20% da demanda global hoje por gás.

#### 2.1.2.1 Biohidrogênio

O gás hidrogênio, devido ao seu alto poder calorífico (média de 130,9 MJ/kg a 25°C) e baixo impacto ambiental, é uma aposta para geração de energia limpa no futuro. Sua combustão gera apenas vapor d'água, diferentemente de outros combustíveis que geram gases nocivos como SO<sub>2</sub> (DAWOOD *et al.*, 2020).

China e Japão estão na corrida para a geração de energia limpa através do hidrogênio. O desenvolvimento de carros, caminhões, locomotivas e até submarinos movidos a hidrogênio estão em destaque. De acordo com a IEA (2019), até 2030 espera-se uma frota de 2,5 milhões de carros movidos a hidrogênio circulando pelo mundo.

O hidrogênio também é fundamental para o processo de fabricação da amônia e de álcoois. Ele pode ser produzido por reforma a vapor, eletrólise, processo fotocatalítico, biológico, químico, dentre outros métodos alternativos (PAREEK *et al.*, 2020). Reforma a vapor ainda é a técnica mais difundida, contudo a produção de H<sub>2</sub> por meio da fermentação escura é algo em foco de estudo e que apresenta de 60 a 80% de eficiência segundo Dawood *et al.* (2020).

#### 2.1.2.2 Biometano

O metano de origem fóssil é o principal componente do gás natural e é amplamente utilizado pelo setor industrial como gás de combustão para gerar calor e energia; também é matéria-prima no processo de reforma a vapor para produção de hidrogênio (PAREEK *et al.*, 2020). Tendo em vista a sua aplicabilidade, o mesmo pode ser substituído por metano biológico.

O biometano pode ser originário da digestão anaeróbia de compostos orgânicos por arqueas metanogênicas ou da gaseificação da biomassa sólida. Seguindo os preceitos de desenvolvimento sustentável da ONU e as metas do Acordo de Paris, a IEA (2020) estima o consumo de quase 200 milhões de toneladas de biometano em 2040 (Figura 7). O uso de

biometano evitaria a emissão de cerca de 1 bilhão de toneladas de gases de efeito estufa para o meio ambiente com a utilização de gás natural.

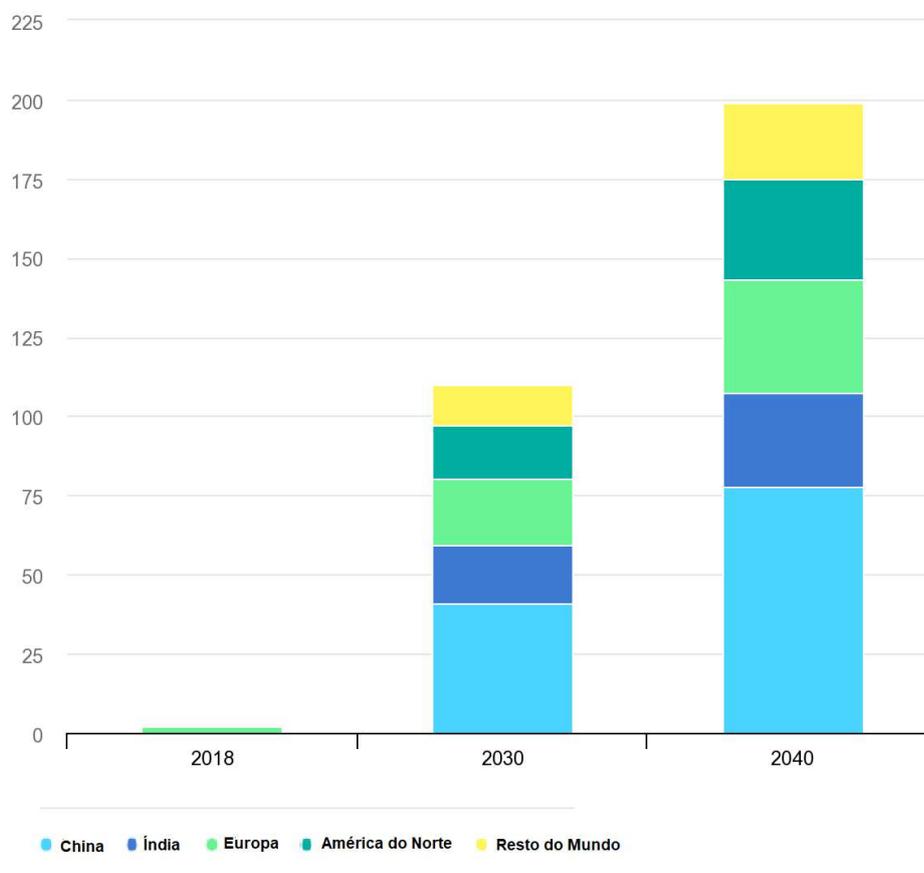


Figura 7 – Estimativa do consumo de biometano no mundo.

FONTE: Adaptado de IEA, 2020.

## 2.2 INDÚSTRIA SUCROALCOOLEIRA

Segundo dados da ONU (2019), a produção global de cana-de-açúcar poderá crescer em 13% até 2029, sendo que essa expectativa é principalmente pelo aumento da demanda por etanol. A cultura e plantação de cana de açúcar se fortaleceu para produção de etanol no Brasil com a implantação do PROÁLCOOL. O etanol pode ser gerado a partir de diferentes matérias-primas, mas no país a cana de açúcar é a mais utilizada pelas destilarias.

A fabricação em larga escala de etanol é feita através do processo fermentativo. Os açúcares contidos no caldo de cana-de-açúcar ou mosto são transformados em álcool pela ação de leveduras. Cerca de metade do caldo processado nas usinas são destinados à produção de etanol e a outra metade na produção de açúcar (LOPES; GABRIEL; BORGES, 2011).

O processo de produção de açúcar e etanol tem seu início no plantio e manejo da plantação de cana de açúcar e segue para etapa da moagem, como mostrado na Figura 8. Da moagem será extraído o caldo e haverá a formação do bagaço de cana-de-açúcar (resíduo utilizado para produção de energia através de sua queima). O caldo segue para a sulfitação, e tal processo é importante para inibir reações adversas e clarificar o caldo. Em seguida há a etapa de calagem, que consiste na adição de cal para regular o pH em torno de 6 e impedir a inversão da sacarose em glicose e frutose e, além disso, permitir que as impurezas do caldo possam precipitar. O caldo deve sofrer tratamentos físico-químicos para eliminação de não açúcares, coloides, conseguir baixa turbidez e pouca cor, pH adequado, mínima formação de lodo e baixo teor de cálcio no caldo clarificado. Esses fatores são importantes para a recuperação das leveduras e a minimização de desgaste e entupimento nos bicos da centrífuga. O processo de recuperação das leveduras, denominado Melle-Boinot, demanda um caldo tratado (LOPES; GABRIEL; BORGES, 2011).

A próxima etapa é a clarificação, e resume-se na remoção dos componentes insolubilizados pela ação do calor e da cal que se decantaram. O material precipitado é retirado do decantador e filtrado. O líquido da filtração retorna ao processo e o sólido, chamado torta de filtro, é aplicado como fertilizante em lavouras.

Na rota de produção de açúcar, 80% da sacarose contida no caldo consegue ser cristalizada e comercializada, enquanto o restante torna-se um subproduto que se denomina melaço ou mel. O melaço ainda apresenta uma quantidade considerável de açúcar e funciona como substrato para a fermentação alcoólica (LOPES; GABRIEL; BORGES, 2011).

Seguindo a rota de produção de etanol, o melaço juntamente com uma parte do caldo clarificado segue para a etapa de fermentação, onde os açúcares serão convertidos em álcoois através da ação de leveduras. O produto da fermentação é denominado vinho ou vinhoto e apresenta uma concentração alcoólica de 7 a 10°GL. Após o processo fermentativo, as leveduras são recuperadas por centrifugação. O vinho, por sua vez, segue para as colunas de destilação, onde será concentrado a 96°GL para comercialização de álcool hidratado. Por fim, é desidratado para alcançar 99°GL e ser comercializado como álcool anidro (LOPES; GABRIEL; BORGES, 2011).

O produto de fundo da coluna de destilação é conhecido como vinhaça. Ela é composta por moléculas não degradadas pelas leveduras durante a fermentação, o que lhe confere uma alta DQO; também é rica em minerais como fósforo, magnésio e potássio e possui cerca de 93% de água. A cada um litro de etanol são gerados de 12 a 15 litros de vinhaça. Sua grande

disponibilidade e sua composição mineral permite que a vinhaça seja utilizada como fertilizante para irrigar os campos de plantação de cana de açúcar e, também, como solução hidropônica no cultivo de verduras (SYDNEY *et al.*, 2020).

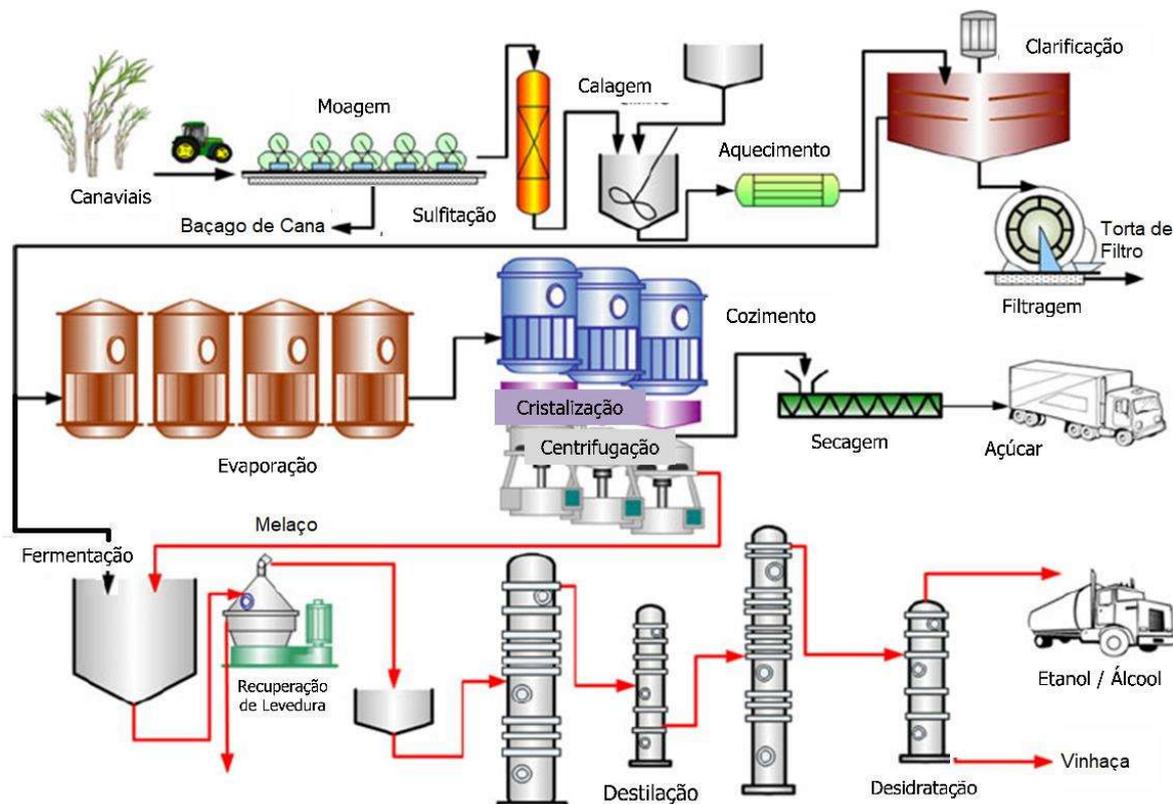


Figura 8 – Etapas de produção de açúcar e etanol.

FONTE: Adaptado de CBIE, 2020

### 2.3 SUBSTRATOS UTILIZADOS E SUA IMPORTÂNCIA

Na bioquímica, entende-se como substrato todo composto que será fonte de carbono e energia para a degradação biológica por microrganismos. No presente trabalho, levando em consideração o contexto apresentado, os substratos utilizados serão glicerol e melço de cana-de-açúcar.

#### 2.3.1. GLICEROL

O glicerol ou glicerina (termo comercialmente utilizado) é da família dos álcoois, seu nome científico é propano-1,2,3-triol e sua fórmula química é  $C_3H_8O_3$ . Em temperatura ambiente é um líquido viscoso, incolor, inodoro e com sabor adocicado. Seus três radicais hidroxila (-OH) é o que lhe confere propriedade higroscópica e grande solubilidade em água. Em condições atmosféricas normais, não é uma molécula que se oxida facilmente, podendo ser

bastante estável. Ele é uma molécula que está presente em todos os óleos e gorduras de origem animal e vegetal, e de forma combinada se liga aos ácidos graxos para formar o triacilglicerol (AYOUB; ABDULLAH, 2012; QUISPE; CORONADO; CARVALHO, 2013).

A molécula de glicerol pode ser formada por processo biológico, síntese química de compostos petroquímicos, por hidrogenação da molécula de sacarose na presença de catalisador e em alta temperatura e pressão, durante a produção de etanol, como subproduto da produção de sabão ou como subproduto da produção de biodiesel (VIANA *et al.*, 2012). De acordo com Quispe, Coronado e Carvalho (2013), até os anos 50 todo o glicerol do mundo era proveniente da reação de saponificação, contudo, hoje o glicerol também é produzido através da reação de transesterificação e a partir de glicerídeos. O glicerol bruto originado da reação de transesterificação contém em torno de 70% de pureza, sendo que os demais componentes são impurezas como água (de 8 a 30%), sais (de 0 a 10%), álcoois (<0,5%) e óleos residuais (~0,5%).

Ayoub e Abdullah (2012) reforçam como as propriedades físico-químicas do glicerol lhe proporcionam inúmeras aplicações na indústria farmacêutica, de cosméticos, química e de alimentos. Para ser comercializado o glicerol precisa apresentar grau de pureza acima de 98%. Há três tipos de refino de glicerol bruto, que levam em conta o grau de pureza e aplicação no mercado. Um glicerol técnico, utilizado na indústria química, um glicerol USP (*United States Pharmacopeia*) originado de gorduras animais e óleos vegetais, próprio para aplicação em alimentos e remédios, e por fim o glicerol FCC (*Food Chemicals Codex*), próprio para alimentos, com origem de óleos vegetais específicos. A quantidade de impurezas, porcentagem de elementos em sua composição, pH, densidade, cor e o poder calorífico do glicerol variam de acordo com a origem da matéria-prima (animal ou vegetal) utilizada para a sua produção (QUISPE; CORONADO; CARVALHO, 2013; VIANA *et al.*, 2012).

Com o aumento da demanda de biodiesel no Brasil e no mundo, a quantidade de geração de glicerol também aumentará. Um volume de 8 a 10% de glicerol é gerado a cada transesterificação, com uma estimativa de 41,9 milhões de metros cúbicos de glicerol produzidos em todo o mundo em 2020 (SANTIBÁÑEZ; VERNERO; BUSTAMANTE, 2011; REZANIA *et al.*, 2019). De acordo com a ABIQUIM, em 2008 o mercado brasileiro apresentava uma demanda anual em torno de 30 mil metros cúbicos de glicerina, contudo, a capacidade de produção era de aproximadamente 117 mil metros cúbicos de glicerol bidestilado da transesterificação. As aplicações do glicerol na indústria requerem alta pureza e o processo de purificação do glicerol tem um custo elevado, em contrapartida, com o aumento da oferta

seu preço de mercado tem reduzido. Os álcoois (metanol na maioria das vezes) para serem recuperados precisam passar pelo processo de destilação ou evaporação, como mostrado anteriormente na Figura 5, entretanto, algumas vezes o processo de recuperação torna-se mais caro do que utilizar um novo metanol, o que inviabiliza a reutilização. Diante disso, a importância de se desenvolver novas aplicações para o glicerol bruto, de forma a tornar a produção do biodiesel mais competitiva e viável, além de assegurar que todo o glicerol gerado conseguirá ser incorporado pelo mercado de alguma forma. O glicerol possui uma alta demanda química de oxigênio (DQO), apresentando grande carga poluidora se descartado em corpos hídricos ou no meio ambiente (PARANHOS; SILVA, 2018).

Para adicionar valor à cadeia de produção do biodiesel, o glicerol bruto pode ser convertido por rotas químicas (oxidação, redução, decomposição, gaseificação e pirólise) em compostos de valor agregado. Uma outra alternativa é a rota bioquímica; geração de biometano, biohidrogênio e metabólitos (1,3-propanodiol, etanol, ácido propiônico, ácido butírico, ácido acético, ácido succínico, dentre outros) por meio da fermentação biológica. (AYOUB; ABDULLAH, 2012; GUPTA; KUMAR, 2012; MANARA; ZABANIOTOU, 2016; POSADA; RINCÓN; CARDONA, 2012).

### 2.3.2. MELAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR

O melaço, como dito anteriormente, é um subproduto do processo de cristalização do açúcar. Ele apresenta um baixo valor de mercado. É composto por mais de 55% de sacarose (dissacarídeo de glicose e frutose), principal açúcar redutor, mas também apresenta nitrogênio orgânico, fósforo, cálcio e demais compostos inorgânicos em sua composição, como mostrado na Tabela 1. O elevado teor de açúcar lhe confere boa biodegradabilidade para fermentação escura (GABRA et al., 2019).

Tabela 1 – Composição do melaço de cana-de-açúcar

<b>Componente</b>	<b>Quantidade (%)</b>
Açúcares Redutores Totais (ART)	56,5 ± 1
Cinza	12,5 ± 0,5
Nitrogênio Total	0,6 ± 0,1
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,3 ± 0,01
CaO	1,5 ± 0,1

FONTE: Gabra et al., 2019.

Etanol pode ser produzido a partir da mistura do melaço e do caldo de cana, sendo essa a principal aplicação do melaço no Brasil. De acordo com dados do BNDES em Bastos (2007), a cada tonelada de cana de açúcar processada para a fabricação de etanol e açúcar, são gerados de 40 a 60 kg de melaço e cerca de 86 litros do biocombustível. Segundo ANP (2022b) em 2019 foram gerados 35,3 bilhões de litros de etanol produzido a partir do *blend* entre melaço de cana-de-açúcar e caldo. Para a safra 2020/21 o Conab (2021) estimou o processamento de 297,3 milhões de toneladas de cana de açúcar para a produção de açúcar, um aumento de 32% com relação à safra anterior devido ao aumento das exportações impulsionada pela alta do dólar e por questões climáticas da Ásia-Pacífico. Essa produção de açúcar corresponde à geração de cerca de 15 milhões de toneladas de melaço.

O melaço também pode ser usado em alimentação animal, fabricação de fermento biológico e como substrato de digestão anaeróbia para produção de produtos químicos como ácido butírico, butanol, ácido succínico, hidrogênio (LOPES; GABRIEL; BORGES, 2011).

O baixo valor de mercado, grande disponibilidade, boa biodegradabilidade e a sua composição nutricional, tornam o melaço de cana-de-açúcar um bom cosubstrato para otimizar a produção de biohidrogênio e biometano por meio da fermentação escura. Explorar estrategicamente o potencial energético do melaço de cana-de-açúcar e diversificar a produção de biocombustíveis pode ser mais competitivo do que produzir apenas bioetanol. Quando comparado aos demais subprodutos da indústria sucroalcooleira (vinhaça e bagaço de cana-de-açúcar) o melaço de cana-de-açúcar apresenta as melhores propriedades. O elevado teor de sulfato da vinhaça requer o desenvolvimento de estratégias para impedir a formação de sulfetos (causa corrosão e consome hidrogênio) e a natureza recalcitrante do bagaço de cana demanda um pré-tratamento para quebrar a parede lignocelulósica, o que aumenta os custos do processo (OLIVEIRA *et al.*, 2020).

## **2.4 CO-DIGESTÃO ANAERÓBIA**

A digestão anaeróbia é a decomposição da matéria orgânica em metano e dióxido de carbono, na ausência de oxigênio, por bactérias e arqueas. A co-digestão é quando a matéria orgânica é composta por dois ou mais substratos diferentes. A aplicação de diferentes substratos pode potencializar a fermentação e aumentar o rendimento de biogás se a combinação for feita de forma estratégica. A co-digestão pode auxiliar na regulação do pH, no melhor balanceamento da razão carbono/nitrogênio e carbono/fósforo e para complementar a disponibilidade dos micros e macronutrientes necessários ao metabolismo da comunidade microbiana.

Estudos preliminares realizados em batelada para co-digestão de glicerol e um segundo substrato, foram conduzidos por Aguilar *et al.* (2017) utilizando dejetos suínos e mostraram que a produção de biogás e remoção de DQO eram favorecidas pela co-digestão.

De forma geral, como mostrado na Figura 9, o processo de anaerobiose acontece em quatro etapas distintas (CHERNICHARO, 2007):

1. Hidrólise: compostos complexos são quebrados em partículas menores (monômeros ou dímeros) por meio de bactérias hidrolíticas. Um exemplo dessa etapa é a transformação de carboidratos em açúcares simples (glicose, frutose, galactose).
2. Acidogênese: bactérias acidogênicas coletam os compostos degradados na primeira etapa e os convertem em ácidos (ácido acético, butírico, propiônico, succínico), álcoois (etanol, butanol, 1,3-propanodiol), hidrogênio, dióxido de carbono. Com a energia adquirida elas se multiplicam rapidamente.
3. Acetogênese: ácidos butírico e propiônico formados na acidogênese são convertidos em acetato, hidrogênio e CO<sub>2</sub> por bactérias acetogênicas.
4. Metanogênese: microrganismos do domínio *Archaea* sintetizam metano por meio de acetato ou CO<sub>2</sub> e hidrogênio. A geração de biometano pode ser feita por duas rotas diferentes:

- a. Acetoclástica: grupo de arqueas que utiliza acetato para conversão em metano e CO<sub>2</sub> (Equação 1). Essa rota corresponde a 70% do processo metanogênico.



- b. Hidrogenotrófica: rota menos usual, arqueas metanogênicas consomem hidrogênio e CO<sub>2</sub> para a conversão em metano, como mostra a Equação 2.



A acidogênese e acetogênese também são conhecidas como fermentação primária e a metanogênese como fermentação secundária.

Em presença de nitrato ou sulfato o hidrogênio formado pela etapa de acidogênese funciona como doador de elétrons para as bactérias redutoras, que gerarão sulfetos e amônia (CHERNICHARO, 2007).

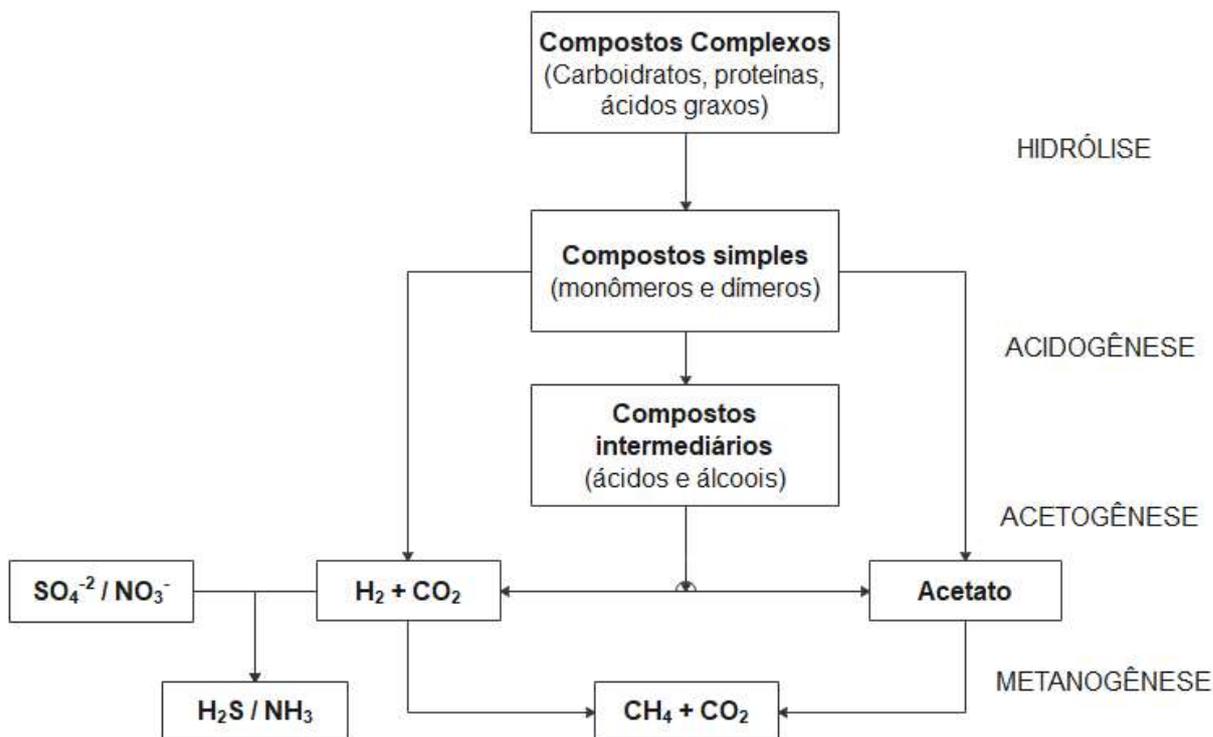


Figura 9 – Etapas do processo de digestão anaeróbia.

FONTE: Acervo pessoal, 2022.

A temperatura é um fator importante no processo de digestão. Os microrganismos não conseguem regular sua temperatura interna, desse modo, a temperatura dentro das suas células é determinada pelo ambiente. Existem cinco faixas de temperatura associadas ao crescimento microbiano: psicofílica (4 a 15°C), mesofílica (20 a 40°C), termofílica (40 a 65°C), termofílica extrema (65 a 80°C) e hipertermofílica (acima de 80°C). A produção de metano pode acontecer em uma larga escala de temperatura, até 97°C, já a formação de hidrogênio ocorre de 15 a 85°C, não sendo possível produzir H<sub>2</sub> na condição psicofílica (CHERNICHARO, 2007; MENEZES *et al.*, 2020). De acordo com Chernicharo (2007), as temperaturas com melhor crescimento microbiano e produção de biogás estão na faixa mesofílica (de 30 a 35°C) e termofílica (de 50 a 55°C). Condições termofílicas geralmente apresentam maiores taxas de produção de hidrogênio e metano. Com maior quantidade de energia as reações químicas e bioquímicas são aceleradas, além disso há menor solubilidade de gás no líquido (Lei de Henry), ocasionando maior desprendimento. Operar em torno de 55°C demanda um consumo de energia para transferir calor, o que pode inviabilizar energeticamente e economicamente o processo. Diante disso, a grande maioria dos digestores anaeróbios são operados sob condições mesofílicas, visto sua facilidade de ser operado em temperatura ambiente em um país tropical como o Brasil. (CHERNICHARO, 2007; MENEZES *et al.*, 2020).

O pH exerce forte influência no crescimento e composição microbiana, além de inibir ou favorecer rotas metabólicas. As bactérias acidogênicas se multiplicam mais rapidamente, podendo ter menor tempo de reprodução celular, porém são mais sensíveis às variações do meio e esporulam em temperaturas mais altas. Essas bactérias se desenvolvem de forma ótima em meios com pH entre 5 e 6. As arqueas metanogênicas não se reproduzem facilmente e também não conseguem se esporular. Contudo, são mais resistentes às variações do meio e apresentam uma faixa de pH ideal entre 6 e 8 para o seu desenvolvimento e produção de metano (CHERNICHARO, 2007).

O processo de fermentação pode ocorrer, de forma controlada, dentro de diferentes tipos de reatores e de forma contínua ou descontínua (batelada). No processo contínuo pode-se citar como exemplo os reatores CSTR, PBR, UASB e RALF. Vários estudos estão sendo feitos quanto ao melhor tipo de reator a ser utilizado para a digestão anaeróbia e produção de hidrogênio, metano e outros metabólitos em escala industrial. A forma de retenção da biomassa influencia diretamente nos resultados do processo (CHERNICHARO, 2007; MENEZES *et al.*, 2020).

#### 2.4.1 ROTAS METABÓLICAS: FERMENTAÇÃO GLICEROL E MELAÇO

Vários microrganismos conseguem se desenvolver e obter energia através da degradação do glicerol. Costa (2017) cita *Klebsiela sp.*, *Clostridium sp.*, *Enterobacter aerogenes* e *Lactobacillus reuteri* como bactérias acidogênicas e para a conversão do metano as arqueas *Methanosaeta sp.*, *Methanosarcina sp.* e *Methanobacterim sp.*.

O melaço de cana-de-açúcar, por sua vez, é rico em carboidratos que podem ser decompostos pela fermentação escura de microrganismos e gerar biogás ou outros compostos intermediários como ácido succínico, butanol, butirato e hidrogênio. Segundo Ferreira *et al.* (2020), a formação de ácido succínico é favorecida pela cultura pura de *Actinobacillus succinogenes* e *Escherichia coli*.

A utilização de cultura mista tem se mostrado favorável à fermentação escura. Podem degradar diferentes substratos, por apresentar uma gama de microrganismos no consórcio microbiano (CABROL *et al.*, 2017). Além disso, há uma maior adaptação metabólica e menores custos de operação, pois não é necessário passar por tratamento de seleção (MENEZES; SILVA, 2019).

O processo de digestão envolve consumo e geração de energia durante suas etapas. Essa energia é disponibilizada através do Dinucleótido de Nicotinamida e Adenina (NAD<sup>+</sup>) e NADH

(forma reduzida do  $\text{NAD}^+$ ), coenzimas carreadoras de elétrons. As principais rotas metabólicas que acontecem dentro das células microbianas na etapa da acidogênese são apresentadas na Figura 10 (MENEZES *et al.*, 2020).

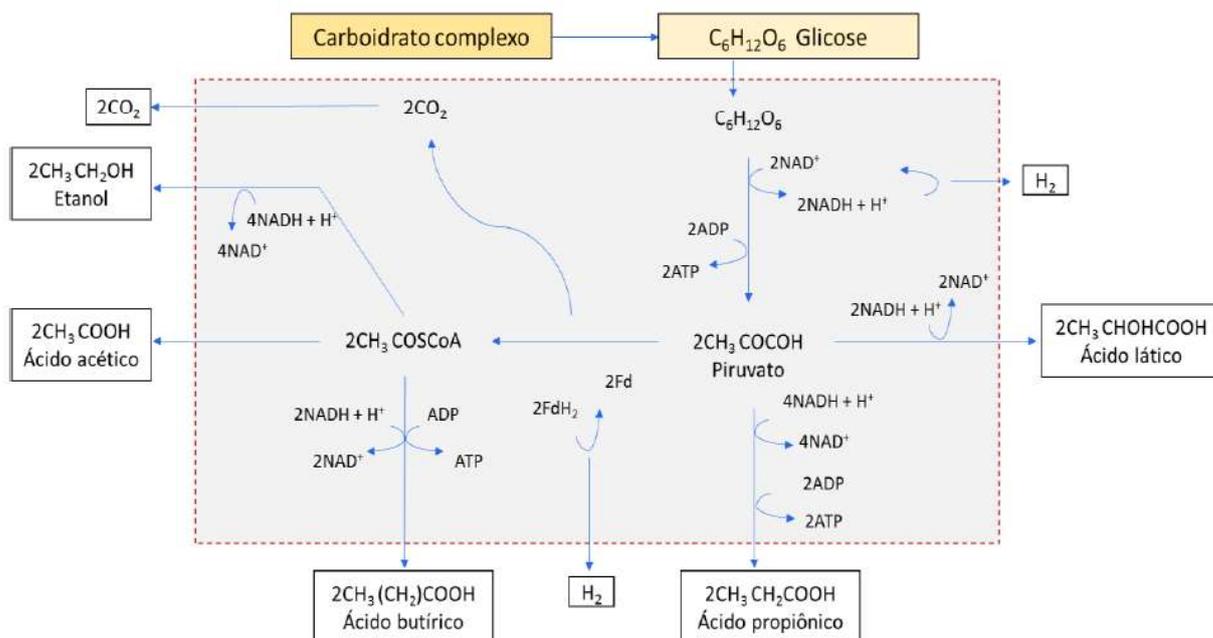


Figura 10 – Rotas metabólicas na etapa de acidogênese.

FONTE: Freitas, 2018.

O glicerol, ao entrar na célula bacteriana por difusão, pode seguir duas rotas fermentativas: por via redutora ou oxidativa. Pela via redutora o glicerol é desidratado pela coenzima *glicerol desidratase* formando 3-hidroxi-propanal que será reduzido a 1,3-propanodiol, mediado pela enzima *1,3-propanodiol desidrogenase*. A rota oxidativa utiliza da enzima *glicerol desidrogenase* para desidrogenar o glicerol e formar dihidroxiacetona, que irá fosforilar pela ação da *dihidroxiacetona quinase* em succinato que, por sua vez, se converterá em propionato ou piruvato. A partir do piruvato vários compostos (2,3-butanodiol, lactato, butirato, etanol, acetato, hidrogênio, dióxido de carbono, dentre outros) podem ser formados, mas isso dependerá das condições do meio e das enzimas mediadoras (VIANA *et al.*, 2012).

Se a digestão anaeróbia visa à produção de biogás, é necessário estimular a rota de geração de formiato, acetato, hidrogênio e dióxido de carbono (na forma de íon bicarbonato), pois são esses compostos que irão ser sintetizados em metano ao final da fermentação. Segundo Chernicharo (2007), em condições mesofílicas há um predomínio dos gêneros *Methanobacterium*, *Methanobrevibacter* e *Methanospirillum* para produção de metano a partir de hidrogênio e dióxido de carbono e dos gêneros *Methanosarcina* e *Methanosaeta* para

produção a partir do acetato. A Tabela 2 mostra as principais reações ao longo das etapas da fermentação, juntamente com suas respectivas energias livres de Gibbs para condições normais de temperatura e pressão (25°C e 1 atm), de forma a produzir metano. Quando o objetivo é produzir hidrogênio, a rota a ser estimulada é de acetato. A máxima produção de hidrogênio são 4 mols para um mol de glicose.

A principal importância das diferentes rotas metabólicas é a produção de energia; por meio dela haverá o crescimento das células microbianas e o acúmulo dos metabólitos (MENEZES *et al.*, 2020).

Como é possível perceber na Tabela 2, nem todas as reações da acetogênese ocorrem espontaneamente ( $\Delta G^0 > 0$ ). Para que propionato, butirato e etanol sejam convertidos em acetato é necessário a retirada de hidrogênio do meio de modo a deslocar o sentido da reação. A principal forma de remoção de H<sub>2</sub> do meio é através do seu consumo pelas arqueas metanogênicas ou retirando o gás em um primeiro estágio de fermentação. (CHERNICHARO, 2007).

Tabela 2 – Reações da fermentação com a energia livre de Gibbs ( $\Delta G^0$ )

<b>Acidogênese</b>	<b>Reação</b>	<b><math>\Delta G^0</math> (kJ/mol)</b>
Glicose → Acetato	$C_6H_{12}O_6 + 2H_2O \rightarrow 2CH_3COO^- + 2CO_2 + 2H^+ + 4H_2$	-206,0
Glicose → Butirato	$C_6H_{12}O_6 \rightarrow CH_3CH_2CH_2COO^- + 2CO_2 + H^+ + 2H_2$	-255,0
Glicose → Propionato	$C_6H_{12}O_6 + 2H_2 \rightarrow 2CH_3CH_2COO^- + 2H_2O + 2H^+$	-358,0
<b>Acetogênese</b>	<b>Reação</b>	<b><math>\Delta G^0</math> (kJ/mol)</b>
Propionato → Acetato	$CH_3CH_2COO^- + 3H_2O \rightarrow CH_3COO^- + H^+ + HCO_3^- + 3H_2$	+76,1
Butirato → Acetato	$CH_3CH_2CH_2COO^- + 2H_2O \rightarrow 2CH_3COO^- + H^+ + 2H_2$	+48,1
Etanol → Acetato	$CH_3CH_2OH + H_2O \rightarrow CH_3COO^- + H^+ + 2H_2$	+9,6
Lactato → Acetato	$CH_3CHOHCOO^- + 2H_2O \rightarrow CH_3COO^- + H^+ + HCO_3^- + 2H_2$	-4,2
Bicarbonato → Acetato	$2HCO_3^- + 4H_2 + H^+ \rightarrow CH_3COO^- + 4H_2O$	-70,3
<b>Metanogênese</b>	<b>Reação</b>	<b><math>\Delta G^0</math> (kJ/mol)</b>
Acetato → Metano	$2CH_3COO^- + H_2O \rightarrow CH_4 + CO_2 + 2HCO_3^-$	-31,0
Formiato → Metano	$4HCOO^- + H_2O + H^+ \rightarrow CH_4 + 3HCO_3^-$	-32,6
Hidrogênio e Gás carbônico → Metano	$HCO_3^- + 4H_2 + H^+ \rightarrow CH_4 + 3H_2O$	-135,6

FONTE: Adaptado de Harper e Pohland, 1986.

## 2.5 CINÉTICA DE MONOD APLICADA A CO-DIGESTÃO

Para maximizar a produção de bioenergia e otimizar as variáveis de processo da co-digestão anaeróbia, o estudo cinético é um tópico crucial. A cinética de Monod de Dois Substratos com um Intermediário (M2SI) permite calcular a produção acumulada de metano na co-digestão. A cinética de Monod é um modelo fenomenológico simples utilizado para descrever o crescimento microbiano. Neste trabalho, terá importância metodológica fundamental na geração de um banco de dados para ajuste (treinamento) dos modelos de inteligência computacional (neurais e fuzzy). Seu detalhamento é dado nos materiais e métodos.

## 2.6 REDES NEURAIS ARTIFICIAIS

A primeira ideia de rede neural surgiu na década de 1940 a partir de um artigo o qual concluiu que qualquer função aritmética ou lógica poderia descrever o estado de ativação ou inibição de neurônios. Mas foi em 1958 que foi publicado o primeiro artigo com um modelo computacional prático, pelo psicólogo Frank Rosenblatt, denominado: “*The perceptron: a probabilistic model for information storage and organization in the brain*”. Rosenblatt descreveu a estrutura em multicamadas de uma rede neural elementar simples do tipo *feedforward*. A resposta de saída era binária e calculada a partir da comparação de um limite fixo e o valor de entrada multiplicado pelo peso e somado a um viés. Em 1969 dois estudiosos mostraram que o modelo de Rosenblatt era incapaz de resolver problemas não lineares. Após esse estudo houve um período de estagnação do tema, até que na década de 1980 os estudos envolvendo neurocomputação retomaram fortemente e desde então têm se aprimorado e sido aplicados em diferentes áreas do conhecimento (WYTHOFF, 1993).

As redes neurais artificiais estão sendo cada vez mais usadas para prever e otimizar problemas de engenharia, e em pesquisa e desenvolvimento químico. É uma abordagem de rápida implementação e consegue excelentes resultados. Como o próprio nome sugere, as redes neurais artificiais foram inspiradas na rede de neurônios biológicos a qual apresenta habilidade de processar um grande número de dados, capacidade de aprendizado e adaptação. Esses neurônios artificiais são funções matemáticas interconectadas que fornecem respostas rápidas a partir de um dado estímulo feito pelo usuário (NELLES, 2001; WYTHOFF, 1993).

A literatura apresenta diferentes arquiteturas de redes neurais artificiais, mas a *multilayer perceptron* (MLP) é a mais comum delas, se confundindo muitas vezes como sinônimo de rede neural. Contudo, tem-se outras arquiteturas como: redes neurais convolucionais, redes neurais recorrentes, dentre outras. Segundo Nelles (2001), a MLP pode

aproximar qualquer função suave com um grau de precisão que varia à medida que se aumenta o número de neurônios na camada escondida. Aumentar o número de camadas escondidas também deixa o método mais poderoso, contudo mais complexo.

A estrutura de uma rede MLP é dada pela Equação 3 e pela Figura 11. Tem-se “n” entradas (x) e cada entrada é acompanhada por um peso ( $w_{ij}$ ) - esses pesos são parâmetros de ajuste da rede. Além disso, tem-se um viés ( $w_{i0}$ ), um grau de liberdade a mais para ajustar a resposta da rede a dados experimentais e que pode ser comparado a um peso independente (dissociado de qualquer variável de entrada). Todos esses parâmetros irão compor os “m” neurônios da camada escondida. Os neurônios da camada escondida são compostos por funções de ativação ( $\varphi_i$ ) que podem ser: limiar (função binária), linear, sigmóide (Equação 4), tangente hiperbólica (Equação 5), dentre outras. A mais amplamente utilizada, de acordo com vários autores como Sharma, Sharma e Athaiya (2020), é a função sigmóide por ser uma função suave e continuamente diferenciável. Os neurônios da camada escondida estão dispostos em paralelo e enviam sinais para os neurônios da camada seguinte até alcançar a camada de saída (na prática uma ou duas camadas escondidas já são suficientes). Na camada de saída os neurônios, usualmente, são compostos por funções lineares (uma combinação linear), destinadas a ajustar a amplitude e o ponto de operação. Esse arranjo matemático permite que a MLP seja aplicada na aproximação de diferentes problemas, justificando a universalidade do método (NELLES, 2001)

$$y = \sum_{i=0}^m w_i \varphi_i \left( \sum_{j=0}^n w_{ij} x_j \right), \quad \varphi_0 = 1 \text{ e } x_0 = 1 \quad (3)$$

Fazendo  $u = w_{ij} x_j$  :

$$\text{Função sigmóide: } \varphi_i(u) = \frac{1}{1 + \exp(-u)} \quad (4)$$

$$\text{Tangente Hiperbólica: } \varphi_i(u) = \frac{\exp(u) - \exp(-u)}{\exp(u) + \exp(-u)} = \frac{1 - \exp(-2u)}{1 + \exp(-2u)} \quad (5)$$

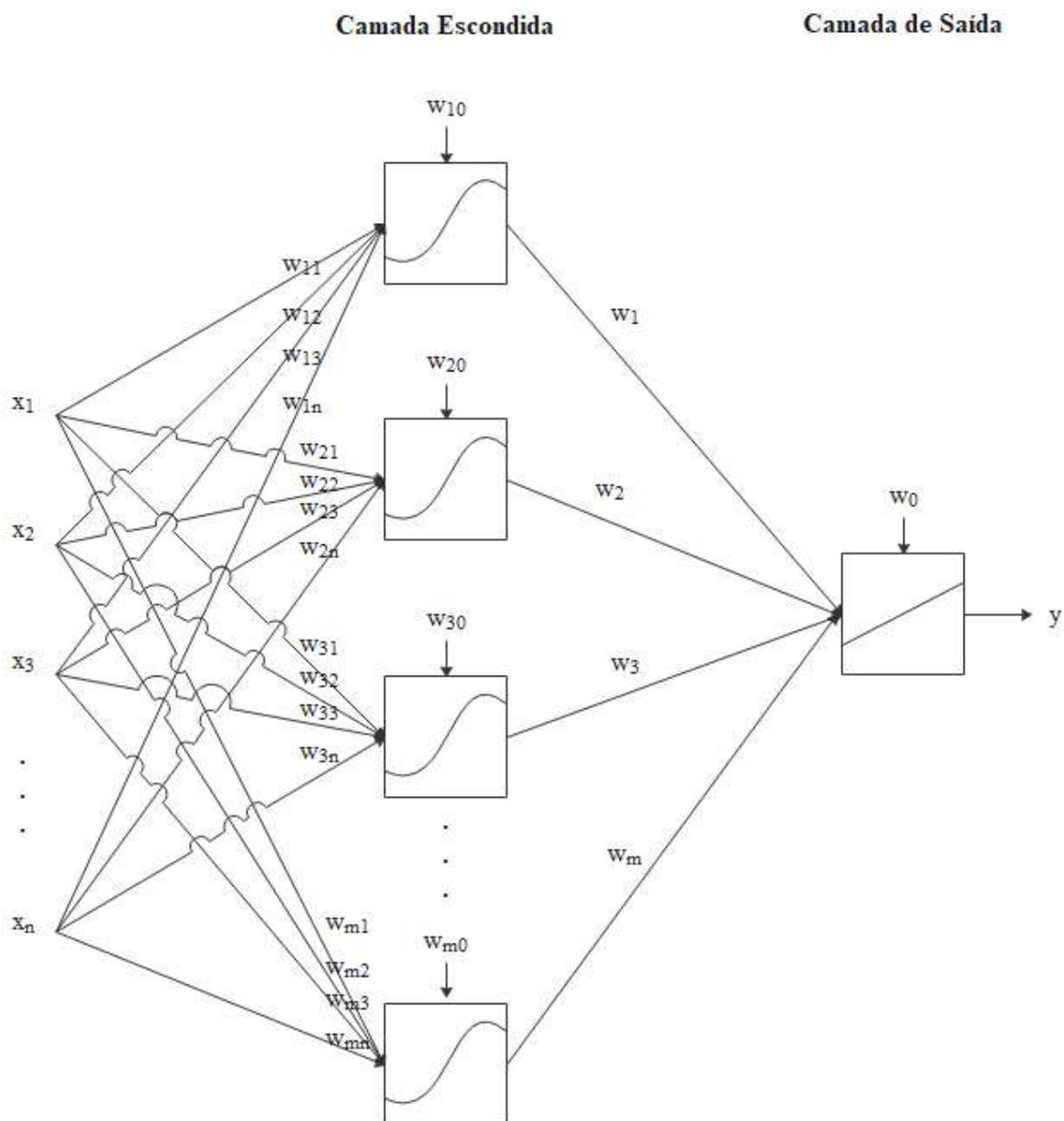


Figura 11 – Estrutura de uma MLP

FONTE: Acervo pessoal, 2022.

Para otimizar os valores de saída encontrados pela rede quando comparados aos valores reais, o algoritmo mais utilizado é do *backpropagation*. O algoritmo é similar à regra da cadeia do cálculo diferencial e ajusta os valores dos pesos e vieses até se obter o menor valor de erro entre a simulação da rede neural e os valores-alvo. O diferencial é calculado da saída para a camada escondida.

A derivada da camada de saída da MLP é dada pela Equação 6 e a derivada da camada escondida pela Equação 7. Como a função de ativação na maioria das vezes é dada por uma

função sigmóide ou tangente hiperbólica, tem-se que as derivadas dessas funções são dadas pelas Equações 8 e 9, respectivamente.

$$\frac{\partial y}{\partial w_i} = \varphi_i, \quad \varphi_0 = 1 \quad (6)$$

$$\frac{\partial y}{\partial w_{ij}} = w_i \frac{d\varphi_i}{du} x_j, \quad x_0 = 1 \quad (7)$$

$$\frac{d\varphi_i}{du} = \frac{\exp(-u)}{(1 + \exp(-u))^2} = \frac{1 + \exp(-u) - 1}{(1 + \exp(-u))^2} = \frac{1}{1 + \exp(-u)} - \frac{1}{(1 + \exp(-u))^2} = \varphi_i - \varphi_i^2 \quad (8)$$

$$\frac{d\varphi_i}{du} = \frac{1}{\cosh^2(u)} = \frac{\cosh^2(u) - \sinh^2(u)}{\cosh^2(u)} = 1 - \tanh^2(u) = 1 - \varphi_i^2 \quad (9)$$

Isso posto, a abordagem mais comum para treinar uma rede MLP é a otimização local não linear dos pesos da rede. Desde os primórdios do treinamento em MLP (final da década de 1980), tipicamente regras de aprendizado baseadas no gradiente da função objetivo, J, com relação aos parâmetros (pesos) w têm sido usadas. Para a função objetivo, o erro quadrático entre y calculado e y experimental tem sido normalmente usado. Finalmente, o gradiente de J com relação aos pesos dependerá, justamente, das derivadas de y com relação a w (isto é, a retropropagação é utilizada para o cálculo do gradiente da função objetivo). O treinamento de última geração de uma rede MLP é realizado incorporando, ainda, o método clássico de Levenberg-Marquardt para atualização dos pesos da camada de saída (NELLES, 2001).

### 2.6.1. APLICAÇÃO DE REDES NEURAIS NA PRODUÇÃO DE BIOGÁS

Para que o desenvolvimento de bioenergia seja otimizado e torne-se atrativo não só pelo apelo ambiental, mas pela viabilidade econômica, as áreas de pesquisa e tecnologia vêm simulando e utilizando dos recursos das redes neurais artificiais para prever cenários de produção de biogás a partir da co-digestão de diferentes substratos. Essa metodologia consegue solucionar e prever de forma mais simplificada problemas complicados de modelar.

Jaroenpoj, Yu e Ness (2014) utilizaram do modelo feedforward multicamadas para prever a produção de biogás através da co-digestão de lixiviado e casca de abacaxi. Os resultados da simulação quando comparados aos dados experimentais tiveram um erro quadrático de 0,0267 e um R<sup>2</sup> de 0,9942, esses valores mostram a eficácia dessa abordagem e a versatilidade em prever problemas não lineares.

Com o objetivo de modelar e otimizar a produção de biogás por meio da co-digestão de esterco bovino combinado isoladamente com pó de bambu, bagaço de cana e serragem sob

condições mesofílicas e termofílicas, Ghatak e Ghatak (2018) aplicaram as redes neurais artificiais. Os dados de produção específica de biogás tiveram um  $R^2$  de 0,997 e uma precisão de  $\pm 0,01$  comparado aos valores experimentais. As simulações foram feitas para diferentes temperaturas dos substratos. A condição ótima de produção de biogás foi para a co-digestão de esterco bovino com bagaço de cana.

Özarslan et al. (2021) utilizaram das redes neurais artificiais para prever a produção de metano a partir da co-digestão de resíduos de uma fábrica de chá e o próprio chá usado e os resultados foram comparados a dados experimentais da co-digestão desses substratos em batelada por 49 dias sob condições mesofílicas. O coeficiente de determinação ( $R^2$ ) encontrado no ajuste foi de 0,9982 e a composição ótima de produção de metano foi de 65% de resíduo da fabricação de chá e 35% do chá usado. A produção de biogás acumulado na co-digestão foi 183% maior que para a digestão anaeróbia separada dos substratos.

Gonçalves Neto et al. (2021) avaliaram a digestão e co-digestão de resíduos de alimentos (frutas, verduras, carnes, derivados do leite etc) com ensaios experimentais em batelada sob condições mesofílicas e diferentes taxas de carregamento orgânico. Além dos dados experimentais, o banco de dados contou com valores da literatura para servir como base de implementação da lógica de redes neurais artificiais. Nesse banco de dados as variáveis de entrada eram o mix de composição do substrato, a variação da vazão de alimentação do reator, o tipo de reator, a taxa de carga orgânica, o pH, o tempo de retenção hidráulico, os sólidos voláteis, temperatura e volume do reator. A variável de saída era a produção acumulativa de biogás. A resposta da rede foi de  $R^2$  igual a 0,9929 para o treinamento, 0,8486 para o teste e 0,6167 para a validação. Para esse caso, constatou-se que a produção de biogás apresenta maior volume sob temperaturas termofílicas, com um máximo local para temperaturas mesofílicas. Concluiu-se também que a digestão isolada de frutas e vegetais produziram maior quantidade de biogás acumulado quando comparado à co-digestão dos resíduos alimentícios.

## 2.7 LÓGICA FUZZY

Alternativamente às redes neurais artificiais, pode considerar também a aplicação da lógica *fuzzy*, desenvolvida em 1965 pelo cientista Lotfi A. Zadeh. A metodologia foi inspirada no modo vago e incerto com que o ser humano pensa e se comunica, absorvendo informação semiquantitativa na descrição de um processo (NELLES, 2001). Por exemplo: “se a concentração de reagentes é alta e a temperatura é alta então a reação é rápida”. Dessa maneira, não há uma verdade absoluta, assume-se um grau de incerteza na resolução dos problemas.

Essa abordagem é bastante vantajosa para sistemas complexos. Dentre outras vantagens, a lógica *fuzzy* é conceitualmente fácil de entender, e as equações matemáticas “por trás” do método são relativamente simples. Nos últimos anos o uso da lógica *fuzzy* no desenvolvimento de câmeras, lavadoras, microondas, controle de processos industriais vem crescendo significativamente, de acordo com Mathworks (2018).

Enquanto a lógica booleana reconhece valores de 0 ou 1 a lógica *fuzzy* permite trabalhar no intervalo entre 0 e 1, em que “0” representa algo totalmente falso e “1” algo totalmente verdadeiro. Para um melhor entendimento, os principais conceitos nos quais a lógica *fuzzy* se fundamenta são apresentados abaixo.

- Variável Linguística e Valor Linguístico

Dentro da lógica *fuzzy* as variáveis linguísticas são não-numéricas, ou seja, são representadas de maneira qualitativa por valores linguísticos (alto, médio, baixo). Dessa forma, assumem um grau de incerteza à medida que os dados de entrada numéricos irão se subdividir nos valores linguísticos com um certo grau de aderência.

- Funções de pertinência

Na lógica *fuzzy* as funções de pertinência descrevem os intervalos de valores linguísticos e o grau de pertencimento (grau de pertinência) de um elemento a esses valores. As funções de pertinência (FP) podem assumir diferentes curvas padrão ou personalizadas a depender da situação; as mais comuns são gaussianas, triangulares e trapezoidais.

Uma variável linguística pode apresentar mais de um valor linguístico, tendo cada valor linguístico sua própria função. Por exemplo, uma concentração de 60% de metano no biogás pode ter um grau de pertinência de 0,8 para o valor linguístico “Concentração média” e um grau de 0,2 para o valor linguístico “Concentração alta”. A Figura 12 apresenta uma exemplificação de funções de pertinência que poderiam descrever as concentrações de metano. Ao encontrar um grau de pertinência aos conjuntos *fuzzy* a partir de um valor de entrada específico está se realizando a fuzzificação do dado.

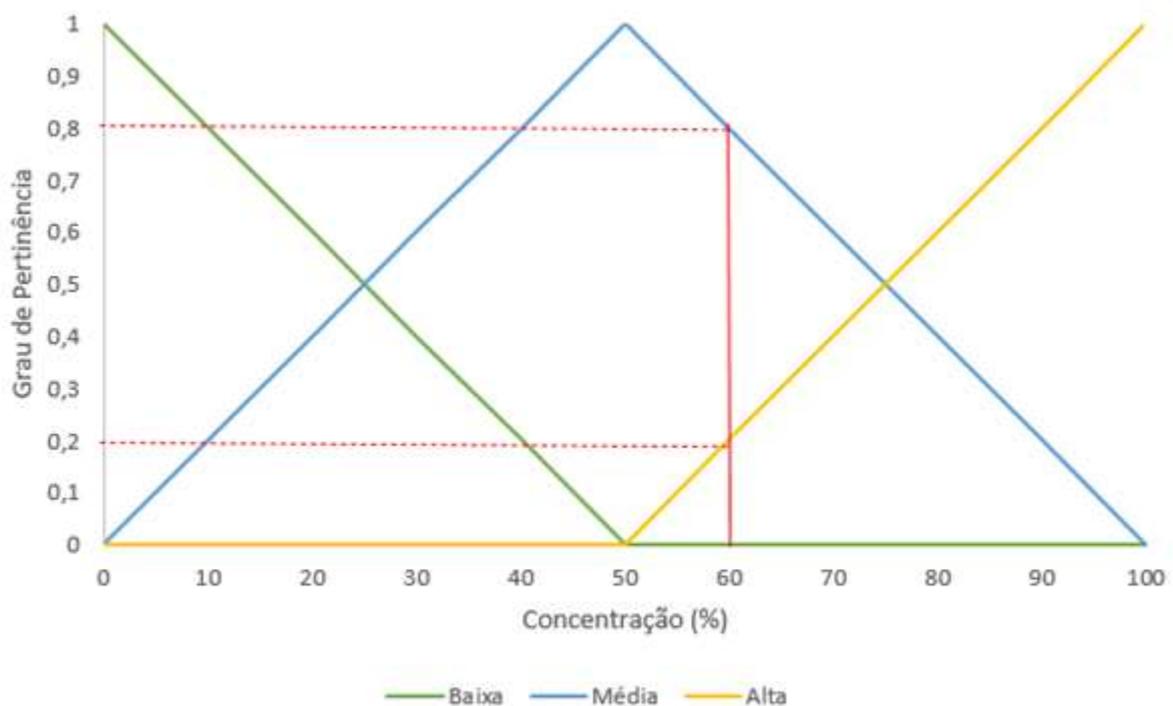


Figura 12 – Exemplificação de funções e graus de pertinência  
 FONTE: Acervo pessoal, 2022.

- Regras Heurísticas

Baseada no comportamento do pensamento humano as regras heurísticas da lógica fuzzy são formuladas pelo conceito de causa e efeito. “SE” determinada condição de entrada “ENTÃO” há uma resposta específica (consequente). O número de regras é uma combinação das entradas e irá depender da granularidade (grau de detalhamento) das variáveis linguísticas. A lógica fuzzy é um aproximador universal, tal como as redes neurais artificiais. (NELLES,2001).

Existem duas abordagens diferentes que estruturam as regras “SE”...”ENTÃO”: a abordagem Mamdani, que utiliza de variáveis linguísticas no antecedente (condição de entrada – “SE”) e no consequente (condição de saída – “ENTÃO”), e a Takagi- Sugeno, que utiliza variáveis linguísticas no antecedente e variável numérica no consequente. A variável numérica da abordagem Takagi-Sugeno normalmente é calculada por uma função linear. Segue um exemplo de cada abordagem:

SE Período Longo ENTÃO Volume alto de CH<sub>4</sub> (Mamdani)

SE Período Longo ENTÃO Volume de 5000mL de CH<sub>4</sub> (Takagi-Sugeno)

- Operadores Lógicos

Quando há mais de uma variável linguística no antecedente das regras então faz-se a combinação dessas variáveis a partir dos operadores lógicos. Usualmente utiliza-se os operadores “E” e “OU”. O operador “E” é aplicado quando as duas condições antecedentes precisam ocorrer para que a ação consequente seja realizada. Já o operador “OU” é utilizado nos casos em que apenas uma das condições antecedentes precise ocorrer para que a ação consequente se realize.

Cada operador realiza cálculos específicos de combinação dos graus de pertinência das variáveis linguísticas no antecedente. De acordo com Nelles (2001), essa combinação é chamada de grau de cumprimento da regra ou força de disparo da regra; reflete o quão bem uma premissa criada equivale ao valor específico da entrada. Se a combinação dos graus de pertinência for igual a zero então a regra não é ativa. A etapa em que esses operadores são aplicados é conhecida como agregação

O operador “E” combina os graus de pertinência (GPs) a partir do método do mínimo ou do produto (existem outros métodos, mas esses são os mais comuns). O mínimo utiliza o menor valor entre os GPs dos valores linguísticos (i, j) das variáveis de entrada. O produto, como o próprio nome sugere, aplica o produto entre os GPs.

O operador “OU” também pode combinar os graus de pertinência (GPs) de várias formas, mas os métodos mais usuais são de máximo e “OU” probabilístico. O máximo utiliza o maior valor entre os GPs dos valores linguísticos (i, j) das variáveis de entrada. O “OU” probabilístico realiza a soma dos GPs e subtrai o produto entre eles.

Dessa forma, para duas variáveis de entrada X e Y tem-se as Equações de 10a à 10d.

$$GP_i(X) \text{ E } GP_j(Y) = \min[GP_i(X), GP_j(Y)] \quad (10a)$$

$$GP_i(X) \text{ E } GP_j(Y) = GP_i(X) \times GP_j(Y) \quad (10b)$$

$$GP_i(X) \text{ OU } GP_j(Y) = \max[GP_i(X), GP_j(Y)] \quad (10c)$$

$$GP_i(X) \text{ OU } GP_j(Y) = GP_i(X) + GP_j(Y) - [GP_i(X) \times GP_j(Y)] \quad (10d)$$

Após o grau de cumprimento da regra ser calculado é necessário avaliar o consequente da regra. Os métodos mais comuns de implicação são de truncamento (utilizando a função mínimo) e de redução de escala (utilizando a função produto). Apenas uma regra normalmente não é efetiva na resolução do problema; dessa maneira, deve-se verificar a implicação do consequente para cada regra e ao final acumular todos os consequentes (MATHWORKS, 2018; NELLES,

2001). Os métodos mais usuais de acumulação são: máximo, probabilístico e média ponderada. A função máximo avalia ponto a ponto as FPs e seleciona o maior valor. O probabilístico é indicado quando há apenas duas regras, sendo que ele calcula a soma menos o produto de cada ponto das FPs. Já a média ponderada, realiza a soma de todos os pontos das FPs e aplica um peso a cada valor com base no GP.

Para o caso da abordagem Takagi-Sugeno, ao realizar a combinação de todos os consequentes tem-se o resultado final (variável de saída) do problema. Na abordagem Mamdani há uma última etapa, a defuzzificação. Os métodos de defuzzificação mais utilizados são ponto central (centróide), bissetriz, MOM (*mean of maximum*), SOM (*smallest of maximum*) e LOM (*largest of maximum*), dos quais o ponto central é o mais recorrente. O ponto central calcula o centro de gravidade da curva combinada das FPs. Considerando uma variável de saída  $Z$  e  $FP^{ac}(Z)$  a função de pertinência acumulada, o ponto central ( $\hat{Z}$ ) pode ser calculado pela Equação 11. O método da bissetriz dá o valor do eixo  $Z$  que divide a  $FP^{ac}(Z)$  em duas regiões de mesma área. Os métodos MOM, SOM e LOM são aplicados quando a  $FP^{ac}(Z)$  possui áreas de platô e o resultado final é encontrado pelo valor médio, mínimo ou máximo da coordenada  $Z$  dessa região de platô (NELLES, 2001, OLIVEIRA, 2022).

$$\hat{Z} = \frac{\int_{Z_{\min}}^{Z_{\max}} Z \cdot FP^{ac}(Z) dZ}{\int_{Z_{\min}}^{Z_{\max}} FP^{ac}(Z) dZ} \quad (11)$$

Em suma, o conjunto de todos antecedentes e suas ações consequentes, aplicados nas regras “SE” e “ENTÃO” e combinados aos operadores lógicos, representam o Sistema de Inferência Fuzzy (do inglês, *Fuzzy Inference System* - FIS). Esse sistema, de uma forma geral, pode ser resumido em cinco etapas, apresentadas a seguir:

1. Fuzzificação dos dados de entrada (FP);
2. Agregação dos antecedentes;
3. Ativação – Implicação do consequente;
4. Acumulação dos consequentes;
5. Defuzzificação da saída.

Um ótimo recurso que vem aumentando o espaço de aplicação da lógica *fuzzy* é sua combinação com neurocomputação e/ou algoritmos genéticos. A metodologia ANFIS (*Adaptive-Network-Based Fuzzy Inference System*) foi desenvolvida por Jyh-Shing Roger Jang em 1993 e funciona de forma semelhante à das redes neurais artificiais. A modelagem é

feita definindo os parâmetros de um modelo Takagi-Sugeno, o que permite que o sistema de inferência faça o “mapeamento” da relação entre as entradas e as saídas pelas regras de implicação. Os parâmetros são ajustados utilizando o algoritmo *backpropagation* em combinação com algum método estatístico de mínimos quadrados (MATHWORKS, 2018).

Beigi et al. (2022) explanaram de forma clara e objetiva como se estrutura o ANFIS, conforme é descrito a seguir e sumarizado na Figura 13.

A Figura 13 representa um sistema com duas variáveis de entrada (x,y), uma variável de saída (z) e aplicação de duas regras típicas “SE”...”ENTÃO” do tipo Takagi-Sugeno:

Regra 1: Se “x” é  $A_1$  e “y” é  $B_1$ , então:  $z_1 = p_1x + q_1y + r_1$

Regra 2: Se “x” é  $A_2$  e “y” é  $B_2$ , então:  $z_2 = p_2x + q_2y + r_2$

onde,  $A_1$ ,  $A_2$ ,  $B_1$  e  $B_2$  são conjuntos *fuzzy* modelados por funções de pertinência distintas (parâmetros não-lineares) e  $p_1$ ,  $p_2$ ,  $q_1$ ,  $q_2$ ,  $r_1$  e  $r_2$  são parâmetros lineares dos consequentes  $z_1$  e  $z_2$ . Os quadrados representam nós variáveis e o círculos nós fixos.

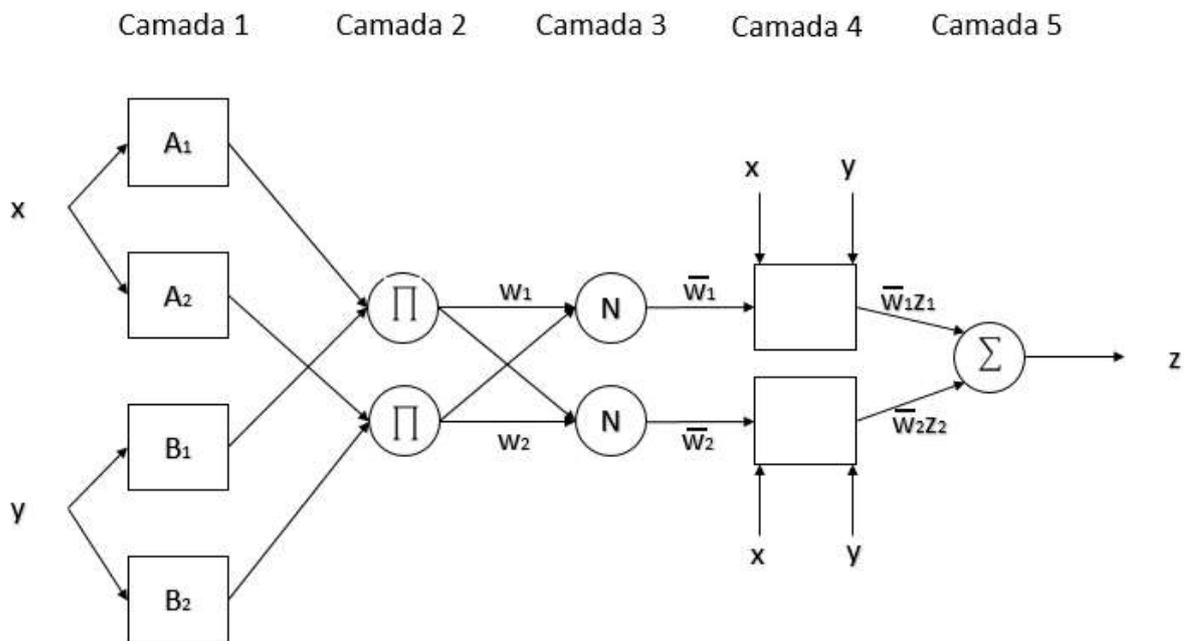


Figura 13 – Estrutura esquemática do ANFIS

FONTE: Acervo pessoal, 2022.

Na Camada 1 ocorre a fuzzificação dos dados; sendo calculado o grau de pertinência em cada nó -  $\mu_{A_1}(x)$ ,  $\mu_{A_2}(x)$ ,  $\mu_{B_1}(y)$  e  $\mu_{B_2}(y)$ , de acordo com seus respectivos conjuntos *fuzzy*. O resultado (saída de cada nó da Camada 1) é obtido a partir da resolução da função de

pertinência. No caso da utilização do tipo gaussiana, o grau de pertinência  $\mu A_i(x)$ , por exemplo, é dado pela Equação 12, onde  $\bar{x}$  e  $\sigma$  são parâmetros ajustáveis.

$$\mu A_i(x) = \exp\left(\frac{-(x - \bar{x})^2}{2\sigma^2}\right) \quad , \quad i = 1,2 \quad (12)$$

A saída de cada nó fixo da Camada 2 é a força de disparo da regra obtida a partir da multiplicação simples entre os graus de pertinência (Equação 13a) - aplicação do método do produto do operador lógico “E”. Na terceira camada é realizada a normalização dos dados em cada nó através do cálculo da média ponderada das forças de disparo de cada regra encontradas na camada anterior (Equação 13b).

$$w_i = \mu A_i(x)\mu B_i(y) \quad , i = 1,2 \quad (13a)$$

$$\bar{w}_i = \frac{w_i}{w_1 + w_2} \quad , i = 1,2 \quad (13b)$$

A saída de cada nó da Camada 4 é calculada pela Equação 14a, que contém os parâmetros ajustáveis  $p_i$ ,  $q_i$  e  $r_i$ . Por fim, na última camada é feita a soma dos nós e gerado um único valor final de saída, dado pela Equação 14b.

$$\bar{w}_i z_i = \bar{w}_i (p_i x + q_i y + r_i) \quad , i = 1,2 \quad (14a)$$

$$z = \sum_i \bar{w}_i z_i = \frac{w_1 z_1 + w_2 z_2}{w_1 + w_2} \quad , i = 1,2 \quad (14b)$$

O equacionamento do ANFIS demonstrado acima considerou uma entrada com apenas duas variáveis, mas o mesmo conceito pode ser empregado para  $n$  variáveis de entrada.

### 2.7.1. APLICAÇÃO DE LÓGICA FUZZY NA PRODUÇÃO DE BIOGÁS

Dentre as inúmeras aplicações as quais utilizam da lógica *fuzzy*, a previsão de produção de biogás a partir da digestão anaeróbia de diferentes substratos está sendo apresentada em artigos recentes.

Khayum et al. (2019) utilizaram da abordagem Mamdani de lógica *fuzzy* para prever a performance de co-digestão entre o resíduo de chá usado e dejetos bovinos. A simulação foi feita utilizando uma função de pertinência triangular e cinco camadas, no total foram inferidas 125 regras “Se”-”Então”. As variáveis de entrada foram: tempo de digestão, pH e razão carbono/nitrogênio. Ao comparar valores experimentais com a previsão obtiveram um  $R^2$  de

0,994 (o que mostra a precisão dos dados da lógica *fuzzy*). Além disso, foi concluído que a maior produção de biogás estava na composição de 70% de dejetos bovinos e 30% de resíduo de chá usado.

Heydari et al. (2021) avaliaram a produção de biogás na digestão anaeróbia de águas residuais de óleo essencial de hortelã em reator UASB mesofílico utilizando a abordagem Takagi-Sugeno e a metodologia ANFIS. As simulações foram feitas no Matlab R2017b com 10 variáveis de entrada (DQO do afluente, pH, sólidos suspensos, sólidos voláteis, óleo e graxa removido, turbidez removida, DQO removida, fenol removido, ácidos voláteis do efluente e alcalinidade) e 19 amostras. Os dados foram agrupados em pares na primeira camada e o modelo foi dividido em oito sub-redes ao longo de cinco camadas para prever a produção de metano. Os resultados alcançaram um ajuste com  $R^2$  igual a 0,956 e erro médio relativo de 0,315%. Os autores consideram o ajuste satisfatório com um erro baixo.

### 3 OBJETIVOS

#### 3.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo principal deste trabalho é testar o potencial da inteligência computacional (lógica fuzzy e redes neurais) na predição da produção de metano no processo de co-digestão de águas residuais com glicerol e melão.

#### 3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Obter um banco de dados a partir da simulação computacional com a cinética de Monod de dois substratos com um intermediário (M2SI, modelo fenomenológico simples);
- Treinar redes neurais para prever a produção de metano a partir do banco de dados criado;
- Treinar uma rede neural para prover os parâmetros cinéticos do M2SI;
- Avaliar a eficácia dos resultados fornecidos por redes neurais artificiais;
- Especificar um tipo de função de pertinência para lógica *fuzzy*;
- Definir intervalos de valores linguísticos para as variáveis linguísticas do sistema de inferência *fuzzy*;
- Aplicar metodologia neuro-*fuzzy* para a parametrização do modelo *fuzzy*;
- Avaliar eficácia da lógica *fuzzy*;
- Comparar os resultados das redes neurais artificiais com os da lógica *fuzzy*.

## 4 METODOLOGIA

A sequência lógica da metodologia empregada nesse trabalho de pesquisa encontra-se resumida no fluxograma da Figura 14.

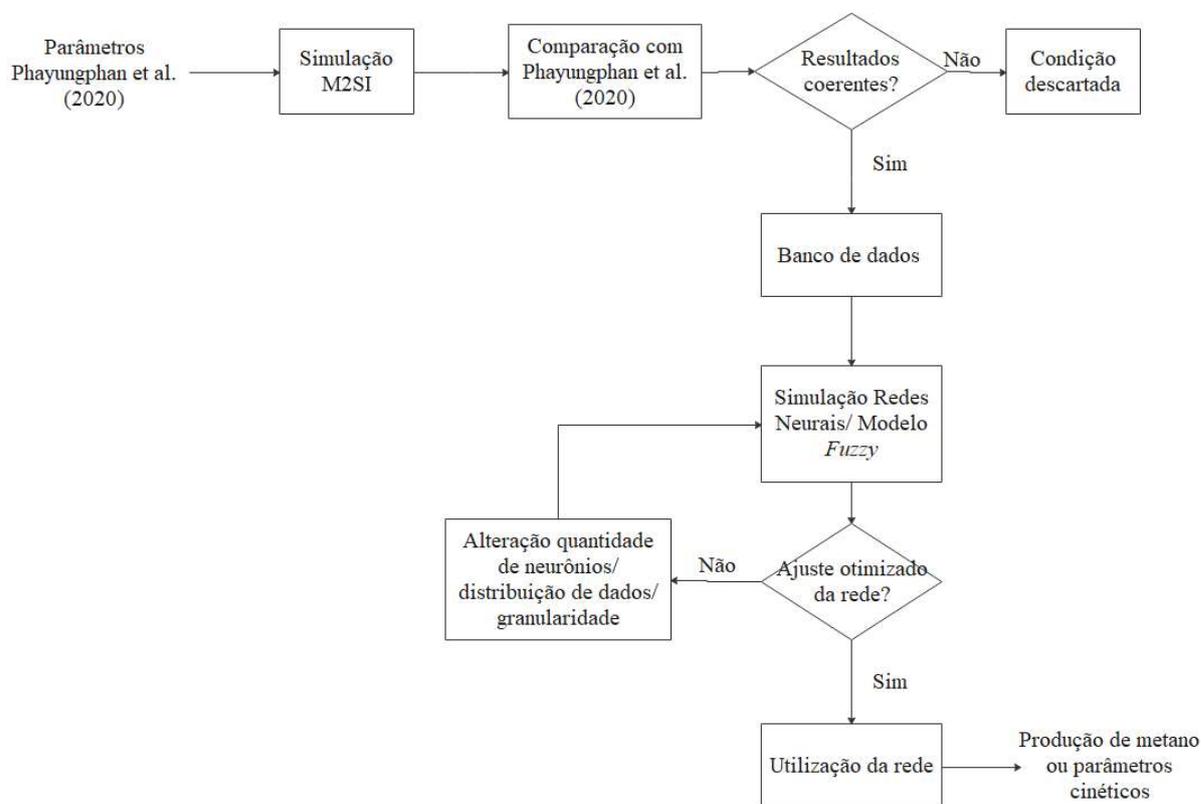


Figura 14 – Fluxograma da depuração dos resultados da pesquisa  
FONTE: Acervo pessoal, 2022.

### 4.1 SIMULAÇÃO CINÉTICA DE MONOD DE DOIS SUBSTRATOS COM UM INTERMEDIÁRIO (M2SI)

Para gerar um banco de dados de produção de biometano a partir da co-digestão de águas residuais com glicerol ou melaço utilizou-se da cinética de Monod de dois substratos com um intermediário (M2SI) proposto por Rakmak et al. (2019) e dos parâmetros encontrados por Phayungphan, Rakmak e Promraksa (2020).

A M2SI tem como premissa as seguintes hipóteses:

- O metabolismo endógeno está presente no processo.

- Um substrato intermediário (Si) é adicionado na etapa de hidrólise. Esse substrato é obtido a partir da degradação lenta (Ss). O Si é consumido por um grupo de microrganismos específicos (Xe).
- Existem dois grupos de microrganismos: Xe (degrada Se e Si) e Xs (cresce em Ss).

Assumindo as hipóteses listadas acima, o M2SI foi modelado pelas equações diferenciais ordinárias que se seguem, onde X representa a concentração de microrganismos, S a concentração de substrato e P a concentração de biogás. Os subíndices “e”, “s” e “i” estão relacionados aos substratos com degradação rápida (Se), degradação lenta (Ss) e intermediário (Si).  $\mu$  e  $\mu_m$  são a velocidade de crescimento microbiano específica e máxima, respectivamente;  $k_d$  é a velocidade específica de morte microbiana; K é a constante de saturação;  $Y_X$  corresponde ao rendimento de microrganismos e  $Y_P$  ao rendimento de produção de biogás com relação a cada substrato. Os fatores  $f_{SsX}$  e  $f_{isX}$  correspondem à conversão de X em Ss e de Ss em Si, respectivamente.

$$\frac{dX_e}{dt} = X_e(\mu_e + \mu_i - k_{de}), \quad \mu_e = \frac{\mu_{me}S_e}{K_e + S_e} \quad (15)$$

$$\frac{dX_s}{dt} = X_s(\mu_s - k_{ds}), \quad \mu_s = g(P) \left( \frac{\mu_{ms}S_s}{K_s + S_s} \right) \quad (16)$$

$$\frac{dS_e}{dt} = - \frac{\mu_e X_e}{Y_{XeSe}} \quad (17)$$

$$\frac{dS_i}{dt} = f_{isX} \mu_s X_s \left( \frac{1 - Y_{XsSs}}{Y_{XsSs}} \right) - \frac{\mu_i X_e}{Y_{XeSi}}, \quad \mu_i = \frac{\mu_{mi}S_i}{K_i + S_i} \quad (18)$$

$$\frac{dS_s}{dt} = f_{SsX}(k_{de}X_e + k_{ds}X_s) - \frac{\mu_s X_s}{Y_{XsSs}} \quad (19)$$

$$\frac{dP}{dt} = \frac{\mu_e X_e Y_{PSe}}{Y_{XeSe}} + \frac{\mu_i X_e Y_{PSi}}{Y_{XeSi}} \quad (20)$$

A função  $g(P)$  é uma função de comutação ou de preferência, dada pela Equação 21. As variáveis  $\alpha$ ,  $P_c$ ,  $f_c$  e  $f_{Ss}$  são o fator de amplificação, concentração crítica de biogás, fator crítico e fração de Ss na concentração inicial de substrato ( $S_0$ ), respectivamente.

$$g(P) = \frac{1}{\pi} \left( \tan^{-1}(\alpha(P - P_c)) + \frac{\pi}{2} \right), \quad P_c = S_0 Y_{PSe} f_c (1 - f_{Ss}) \quad (21)$$

As Equações de 15-21 foram implementadas no Scilab versão 6.1.1 e através da função “ode” foi possível resolver o sistema de EDOs e encontrar as concentrações de biogás para as condições apresentadas na Tabela 3. As concentrações finais obtidas foram comparadas com os valores apresentados por Phayungphan, Rakmak e Promraksa (2020). Os resultados que indicaram boa reprodutibilidade foram salvos em arquivos \*.csv.

Para a composição do substrato mencionado, de acordo com o artigo de Phayungphan, Rakmak e Promraksa (2020), o melaço (ML) é derivado da produção do açúcar, o glicerol bruto é o resíduo da produção do biodiesel e a água de destilaria (AD) é o efluente industrial da produção de etanol.

Tabela 3 – Composição percentual do substrato

<b>Ensaio</b>	<b>Água Destilaria (%)</b>	<b>Melaço (%)</b>	<b>Glicerol Bruto (%)</b>
1	100	0	0
2	99	1	0
3	98	2	0
4	97	3	0
5	96	4	0
6	95	5	0
7	99	0	1
8	98	0	2
9	97	0	3
10	96	0	4
11	95	0	5

FONTE: Acervo pessoal, 2022.

## 4.2 APLICAÇÃO DA REDE NEURAL

A aplicação de redes neurais foi feita através do pacote Neural Network do Matlab versão R2018a, tendo como guia a revisão de Beale, Hagan e Demuth (2010). Primeiramente, foram realizados os treinamentos de rede(s) e as simulações para previsão da produção de biogás no tempo considerando diversas composições de substrato e, posteriormente, treinamento de rede para previsão dos parâmetros de Monod em função da composição de substrato.

Todos os treinamentos utilizaram do algoritmo *Levenberg-Marquardt backpropagation*.

#### 4.2.1 TREINAMENTO DA REDE NEURAL PARA OBTENÇÃO DE BIOMETANO

Na elaboração do treinamento de uma rede neural “genérica” (uma única rede, incorporando todas as diferentes condições de composição em substratos), foram consideradas quatro entradas, sendo uma matriz de 4x688 elementos. Foram desconsiderados os dados que não indicaram boa reprodutibilidade no Scilab (98% AD - 2% GB, 97% AD - 3% GB e 96% AD - 4% GB, como poderá ser visto mais adiante, na seção de Resultados). A primeira linha da matriz refere-se à variável tempo (em dia – variando de 0 a 45 dias), a segunda linha à porcentagem de água de destilaria (AD) no substrato (de 100 a 95%), a terceira linha à porcentagem de melaco (ML) na composição do substrato (de 0 a 5%), e a quarta linha à porcentagem de glicerol (GB) no substrato (0 a 5%), como apresentado na Figura 15.

	A	B	C	D	E	F	G	H
tempo (dia)	0	0,5	1	1,5	2	2,5	3	3,5
% água de destilaria	1	1	1	1	1	1	1	1
% melaco	0	0	0	0	0	0	0	0
% glicerol	0	0	0	0	0	0	0	0

(a)

	A	B	C	D	E	F	G	H
metano acumulado (mL)	0	152,73	318,361	496,994	688,74	893,58	1111,2	1340,77

(b)

Figura 15 – Representação do banco de dados do treinamento da rede neural genérica: (a) entrada e (b) saída.

FONTE: Acervo pessoal, 2022.

Os dados de saída da rede neural genérica foram compostos por uma matriz 1x688, uma linha com os valores de produção de metano em mL para cada dia e composição de substrato específico, ou seja, uma saída. Dessa forma, tem-se uma rede com quatro entradas e uma saída (Figura 16). A quantidade de neurônios na camada escondida foi testada até se encontrar o valor mínimo para se obter um bom ajuste.

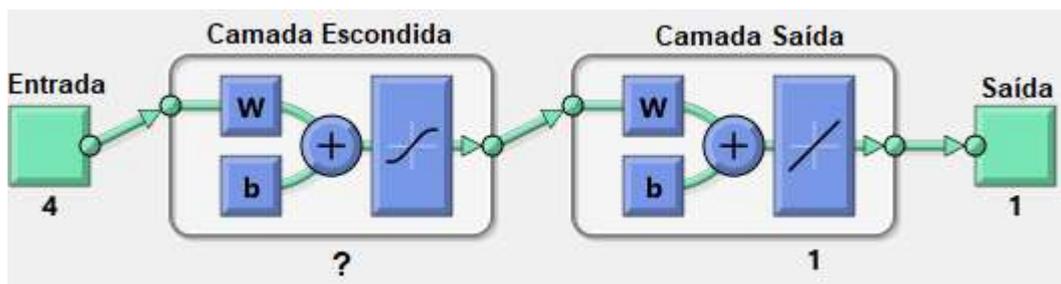


Figura 16 – Estrutura da rede neural genérica

FONTE: Acervo pessoal, 2022

Para a simulação de redes neurais específicas (uma para cada condição de composição) foi considerado como entrada apenas a variável tempo para cada condição, sendo uma matriz de 1x25 para a condição de 100% AD e 1x45 para as demais condições. A saída de cada rede neural específica foi a produção de metano em mL, ao longo do tempo, para aquela condição. A estrutura da rede foi composta por uma entrada e uma saída. Foram utilizados 10 neurônios na camada escondida.

A distribuição dos dados para treinamento de ambos os tipos de redes (genérica e específica(s)) foi de 70%, com outros 15% para validação e 15% para teste.

#### 4.2.2 TREINAMENTO DE REDE PARA PREDIÇÃO DOS PARÂMETROS DE MONOD

De acordo com o artigo de Phayungphan, Rakmak e Promraksa (2020), os parâmetros de Monod foram:

1. Taxa máxima de crescimento microbiano de  $X_e$  ( $\mu_{me}$ );
2. Taxa máxima de crescimento microbiano de  $X_s$  ( $\mu_{ms}$ );
3. Rendimento de produção de metano a partir do consumo de  $S_e$  ( $Y_{pSe}$ );
4. Fração de  $S_s$  na composição total do substrato ( $f_{Ss}$ );
5. Fator amplificador ( $\alpha$ ).

Esses parâmetros, respectivamente, foram as 5 saídas da estrutura da rede, associados a uma matriz 5x8 (pois são 8 as condições de composição em substratos). A matriz de entrada foi 3x8. As 3 entradas foram as porcentagens de água de destilaria, melação e glicerol na composição do substrato nas 8 diferentes configurações.

### 4.3 LÓGICA FUZZY

A lógica *fuzzy* foi aplicada no Matlab R2018a utilizando o pacote ANFIS do *software* e o banco de dados gerado na simulação do M2SI a partir do artigo de Phayungphan, Rakmak e Promraksa (2020).

Os dados foram divididos em 628 pontos para treinamento e 60 pontos para teste, os arquivos foram convertidos em texto com os dados dispostos em colunas, sendo que a última coluna corresponde à saída e as demais correspondem às variáveis de entrada, como mostrado na Figura 17. O arquivo em texto foi carregado no ANFIS do Matlab R2018a.

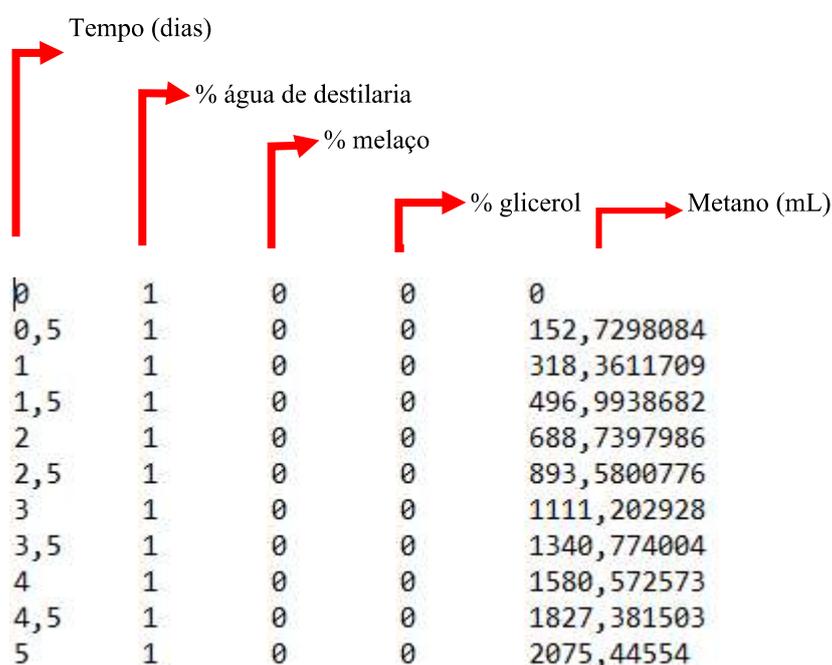


Figura 17 – Representação do banco de dados para treinamento do FIS.

FONTE: Acervo pessoal, 2022.

Na geração do FIS avaliou-se a granularidade das variáveis de entrada a fim de encontrar aquela que gerasse um valor da raiz do erro quadrático médio baixo. Utilizou-se como função de pertinência a gaussiana (*gaussmf*), que é representada pela Equação 12 e depende do desvio padrão ( $\sigma$ ) e da média ( $\bar{x}$ ) dos valores de entrada ( $x$ ) (MATHWORKS, 2016). Essa função foi escolhida com base nos resultados positivos encontrados pelo grupo de pesquisa na sua aplicação.

O ANFIS gerou uma FIS do tipo Takagi-Sugeno (quatro variáveis de entrada fuzzificadas e uma variável de saída calculada por uma função linear, como mostrado na Figura 18) e realizou os ajustes dos parâmetros com base nos conceitos de redes neurais. O algoritmo de

treinamento selecionado foi o híbrido - combina o *backpropagation* e o método dos mínimos quadrados.

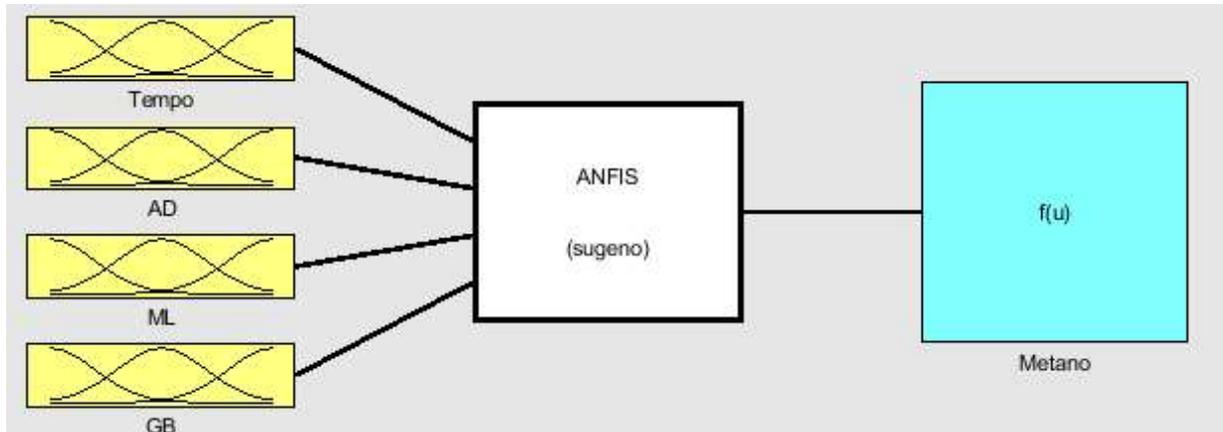


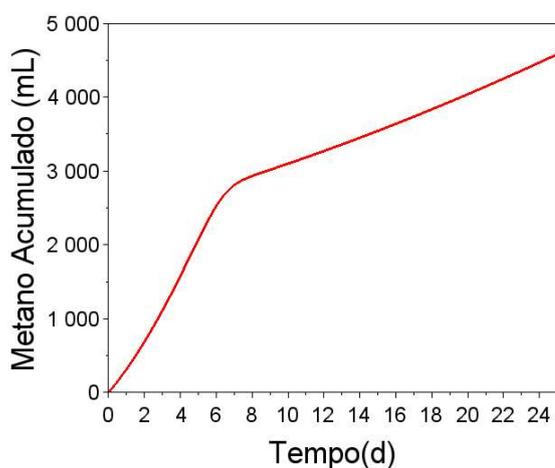
Figura 18 – Representação da estrutura do modelo *fuzzy*.

FONTE: Acervo pessoal, 2022.

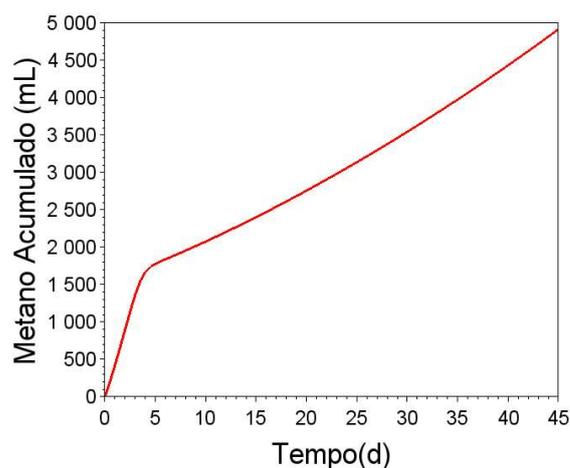
## 5 RESULTADOS

### 5.1 SIMULAÇÃO DA PRODUÇÃO DE BIOMETANO PELA APLICAÇÃO DA CINÉTICA DE MONOD

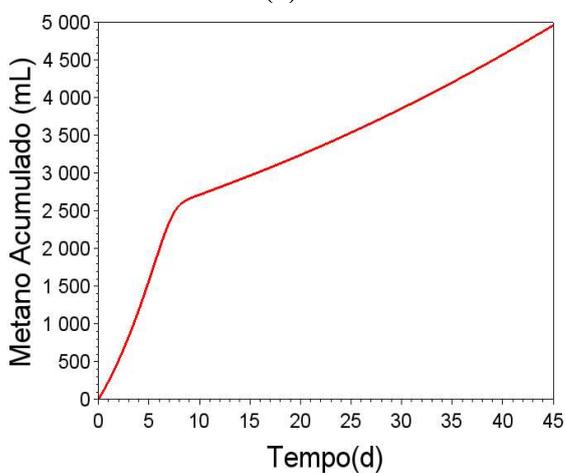
Com base nos valores e “ranges” apresentados das variáveis de cinética de Monod pelo artigo de Phayunghan, Rakmak e Promraksa (2020) e do modelo M2SI proposto por Rakmak et al. (2019), encontrou-se o comportamento de acúmulo de metano ao longo do tempo a partir da co-digestão de melaço (ML) ou glicerol bruto (GB) e água de destilaria (AD). Os resultados das simulações no Scilab, quando comparados com os resultados experimentais do trabalho de Phayunghan, Rakmak e Promraksa (2020), mostraram uma boa compatibilidade (pequena divergência, boa reprodutibilidade) para os casos correspondentes aos gráficos da Figura 19. Para as condições em que a divergência foi maior que 10% os dados foram excluídos do banco de dados para treinamento das redes neurais.



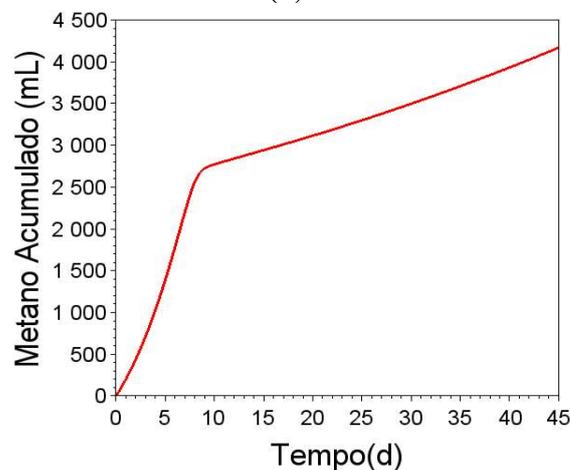
(a)



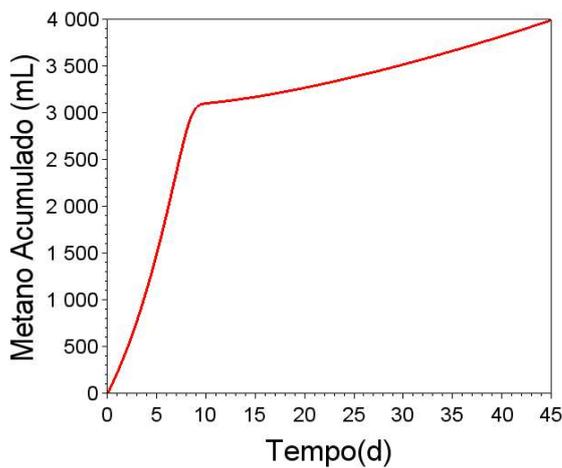
(b)



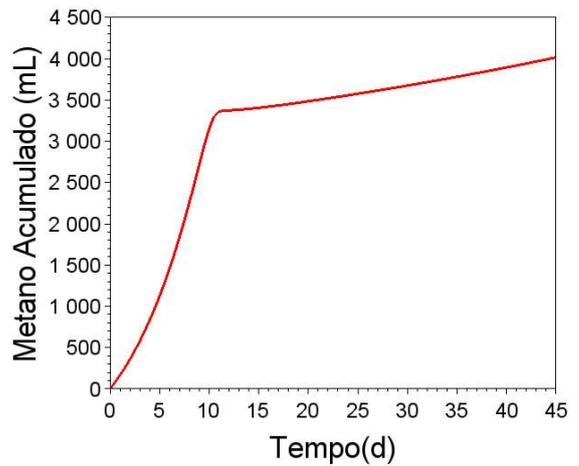
(c)



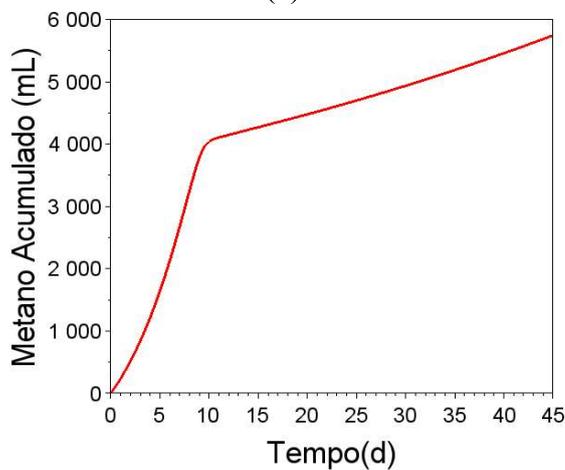
(d)



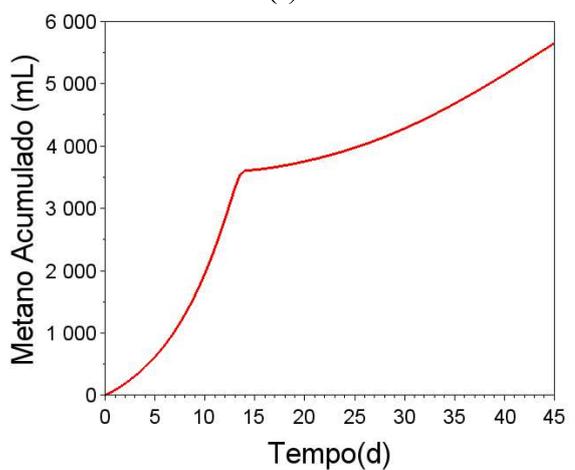
(e)



(f)



(g)



(h)

Figura 19 – Metano acumulado ao longo do tempo a partir da digestão anaeróbia dos substratos: (a) 100%AD, (b) 99%AD e 1%ML, (c) 98%AD e 2%ML, (d) 97%AD e 3%ML, (e) 96%AD e 4%ML, (f) 95%AD e 5%ML, (g) 99%AD e 1%GB e (h) 95%AD e 5%GB.

FONTE: Acervo pessoal, 2022.

É notável que a maior parte da degradação do substrato acontece nos 10 primeiros dias, sendo que após esse período a taxa de produção de metano cai consideravelmente. Esse comportamento pode indicar uma possível inibição da atividade microbiana. O metano acumulado total no final de cada batelada é sumarizado na Tabela 4. De modo geral, pode-se perceber que a adição de glicerol na água de destilaria potencializa a produção de metano quando comparada à adição de melaço.

Tabela 4 – Metano acumulado para cada composição de substrato

<b>Ensaio*</b>	<b>Composição (%)</b>	<b>Metano Acumulado (mL)</b>
1	100 AD	4580,44
2	99 AD + 1 ML	4918,50
3	98 AD + 2 ML	4963,33
4	97 AD + 3 ML	4168,67
5	96 AD + 4 ML	3992,97
6	95 AD + 5 ML	4014,97
7	99 AD + 1 GB	5744,64
8	95 AD + 5 GB	5647,33

\*tempo total de digestão de 45 dias, exceto para o Ensaio 1, cujo tempo foi de 25 dias.

FONTE: Acervo pessoal, 2022.

## 5.2 TREINAMENTO DA REDE NEURAL PARA PRODUÇÃO DE BIOMETANO

O treinamento da rede neural artificial para produção de metano de acordo com o tempo, variando a composição do substrato (seção 4.2.1), foi feito testando várias quantidades de neurônios para encontrar a quantidade mínima de neurônios na camada oculta que proporcionasse um bom ajuste entre os valor de saída pretendido e o valor fornecido pela rede neural. Quanto menor a quantidade de neurônios, menor o número de “sinapses” a serem incorporadas, resultando em um processamento mais rápido das informações pela rede.

Foram testadas várias quantidades de neurônios; as Figuras 20, 21, 22 e 23 mostram os resultados para “n” igual a 2, 14 e 60, respectivamente. O número mínimo de neurônios na camada escondida para se obter bons resultados foram 14.

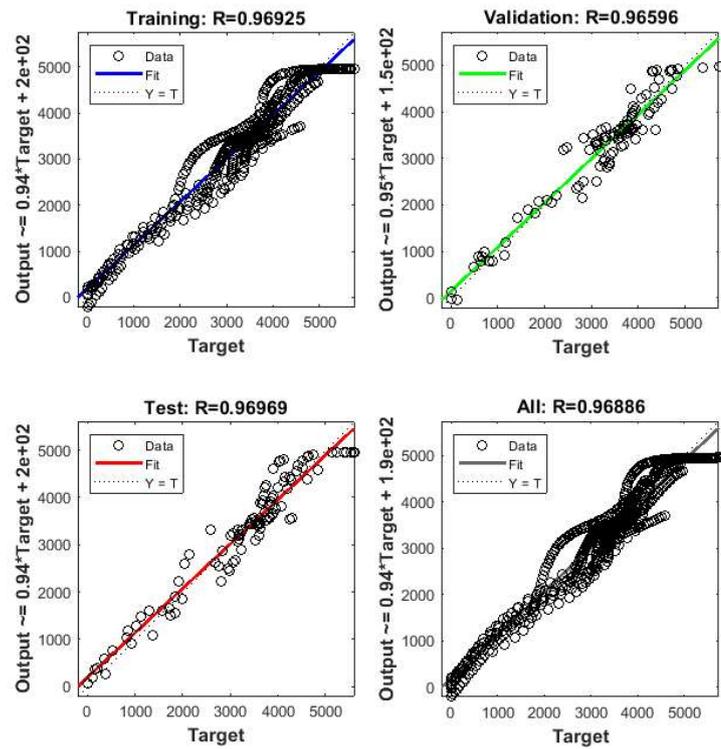


Figura 20 – Ajuste de regressão linear dos valores de saída da rede para 2 neurônios.  
 FONTE: Acervo pessoal, 2022.

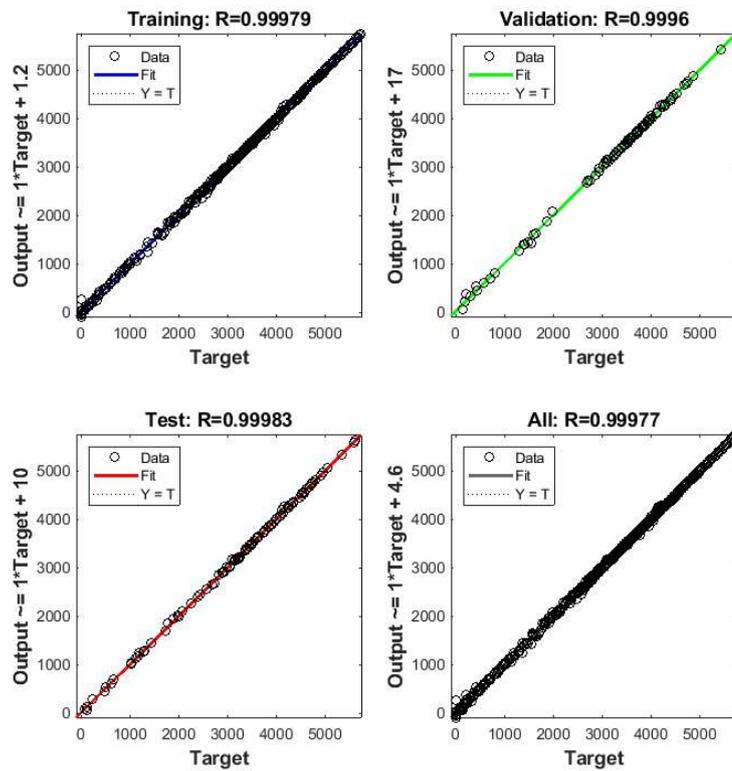


Figura 21 – Ajuste de regressão linear dos valores de saída da rede para 14 neurônios.  
 FONTE: Acervo pessoal, 2022.

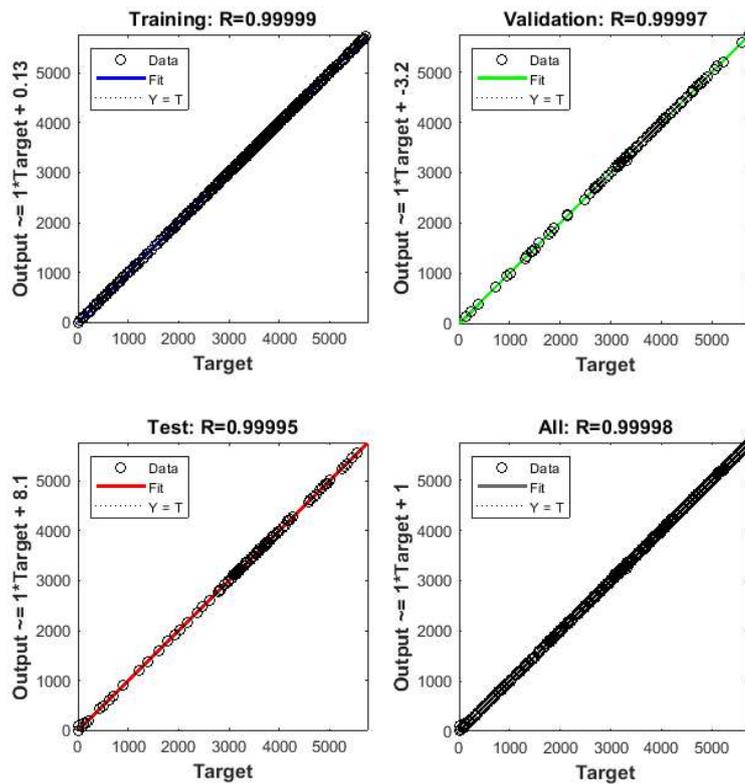
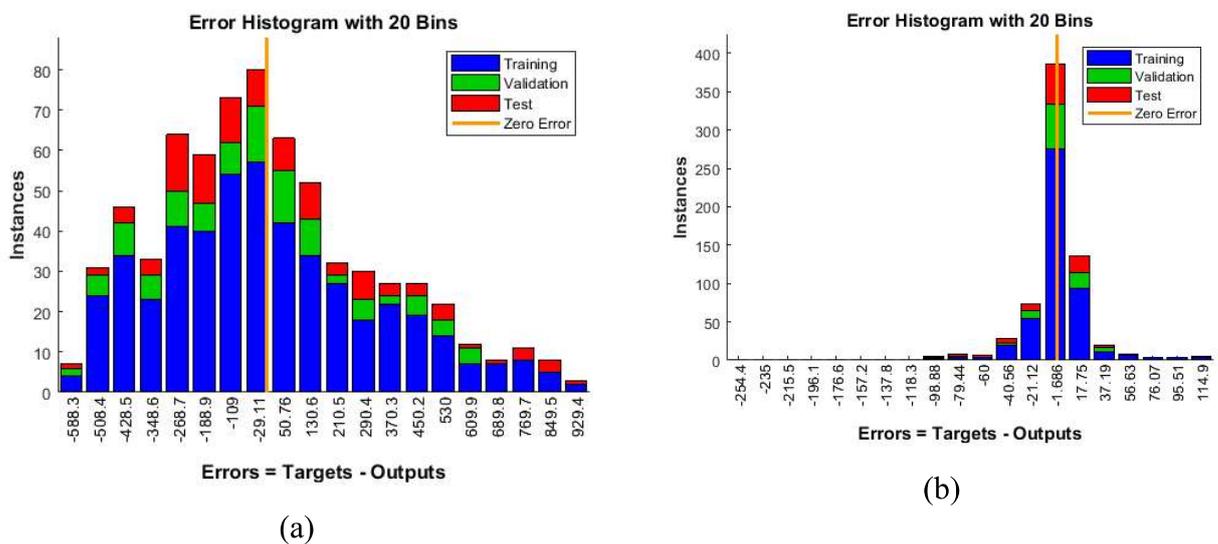
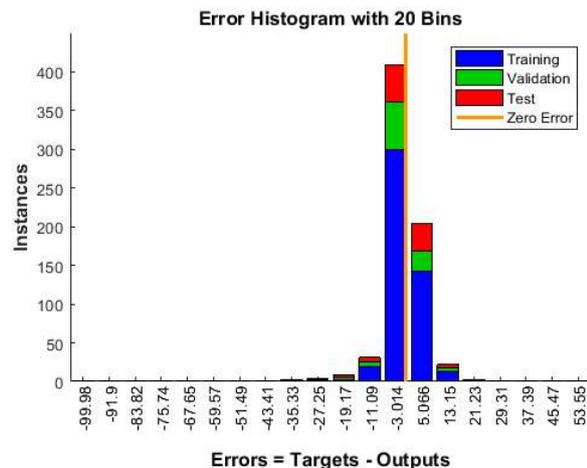


Figura 22 – Ajuste de regressão linear dos valores de saída da rede para 60 neurônios.  
 FONTE: Acervo pessoal, 2022.





(c)

Figura 23 – Diferença entre a variável esperada e a variada de saída para: (a) 2 neurônios, (b) 14 neurônios e (c) 60 neurônios.

FONTE: Acervo pessoal, 2022.

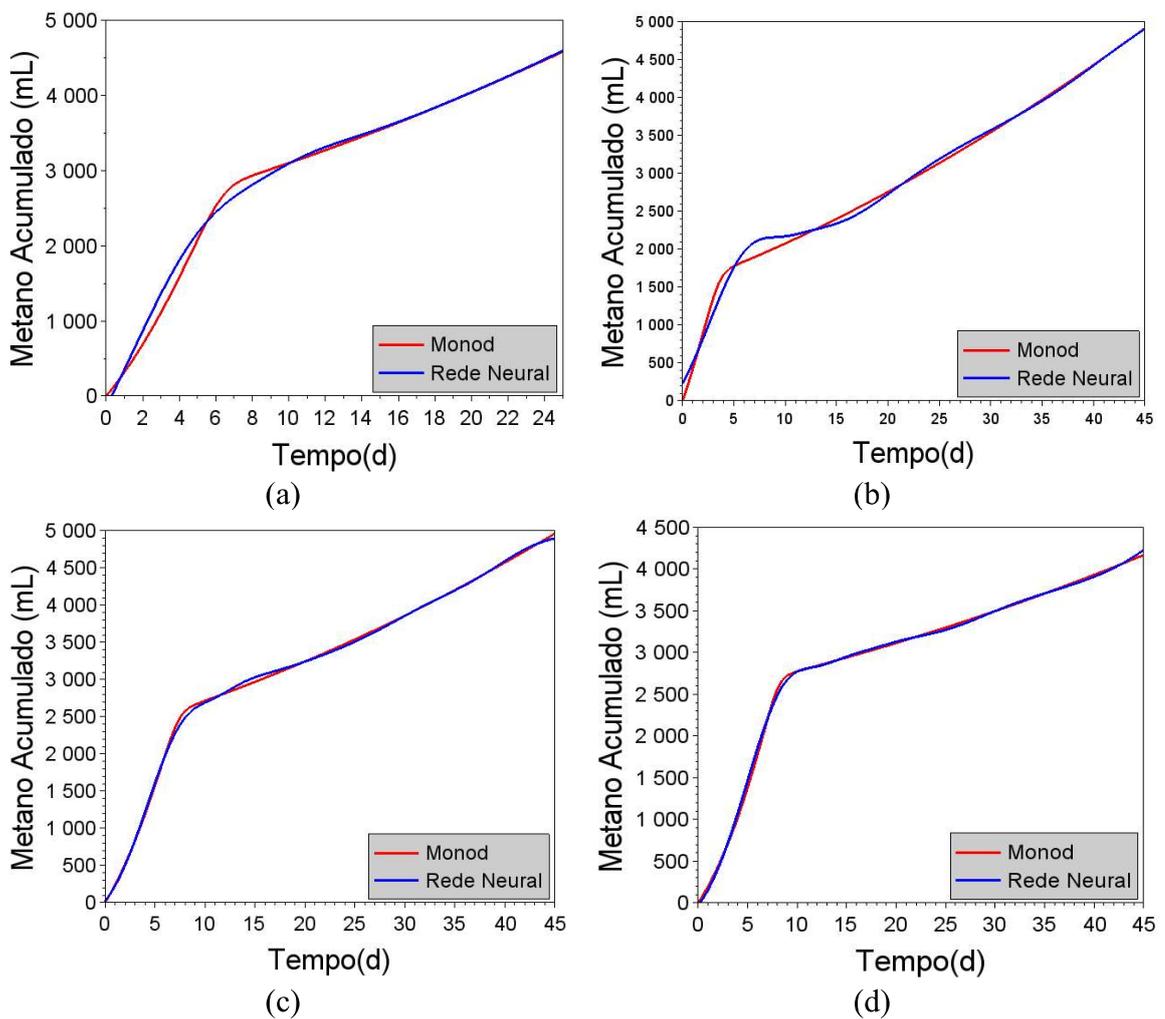
Como pode-se notar pelas figuras, houve um salto nos resultados de ajuste de 2 para 14 neurônios; enquanto o aumento para 60 causou um impacto mais “sútil” (ajuste mais fino). O aumento do número de neurônios melhora cada vez mais o ajuste do modelo, contudo, além de 60 neurônios essa melhora não é significativa, sendo assim desnecessária. Além disso, o aumento indiscriminado de neurônios (maior que 60) tornaria o modelo demasiadamente complexo, podendo implicar em sobrecarga computacional no processamento dos dados.

Até o presente momento não foram encontrados na literatura trabalhos que apresentassem a previsão de metano da co-digestão de melaço e glicerol por meio de redes neurais. A pesquisa de Yetilmezsoy et al. (2013) analisou a produção de biogás e metano na digestão de águas residuais de melaço em um reator UASB em condições mesofílicas utilizando redes neurais. Para a simulação foram consideradas as variáveis de entrada: taxa de carregamento orgânico, pH do afluente e do efluente, alcalinidade do afluente e do efluente, temperatura, concentração de ácidos voláteis e DQO. Além disso, foram aplicadas três camadas escondidas cujas funções foram tangentes sigmóides, com as quais se chegou a um número ótimo de nove e doze neurônios para a produção de biogás e metano, respectivamente. Foram avaliados 11 tipos de algoritmos de treinamento da rede e o melhor resultado encontrado foi o SCG (*scaled conjugate gradient*), com um coeficiente de determinação na etapa de teste de 0,935 para o biogás e 0,924 para o metano. O ajuste do modelo na produção de metano ficou abaixo do encontrado no presente trabalho ( $R^2$  igual a 0,99983 para 14 neurônios), mas foi

considerado satisfatório pelos autores, visto a maior complexidade do sistema por eles modelado.

### 5.3 COMPARAÇÃO DA PREVISÃO DA PRODUÇÃO DE METANO DO MODELO M2SI E DA REDE NEURAL GENÉRICA

Uma vez realizado o treinamento da rede neural, pode-se apresentar o comparativo das previsões da produção de metano pelo modelo M2SI com aquelas da rede neural artificial (Figura 24).



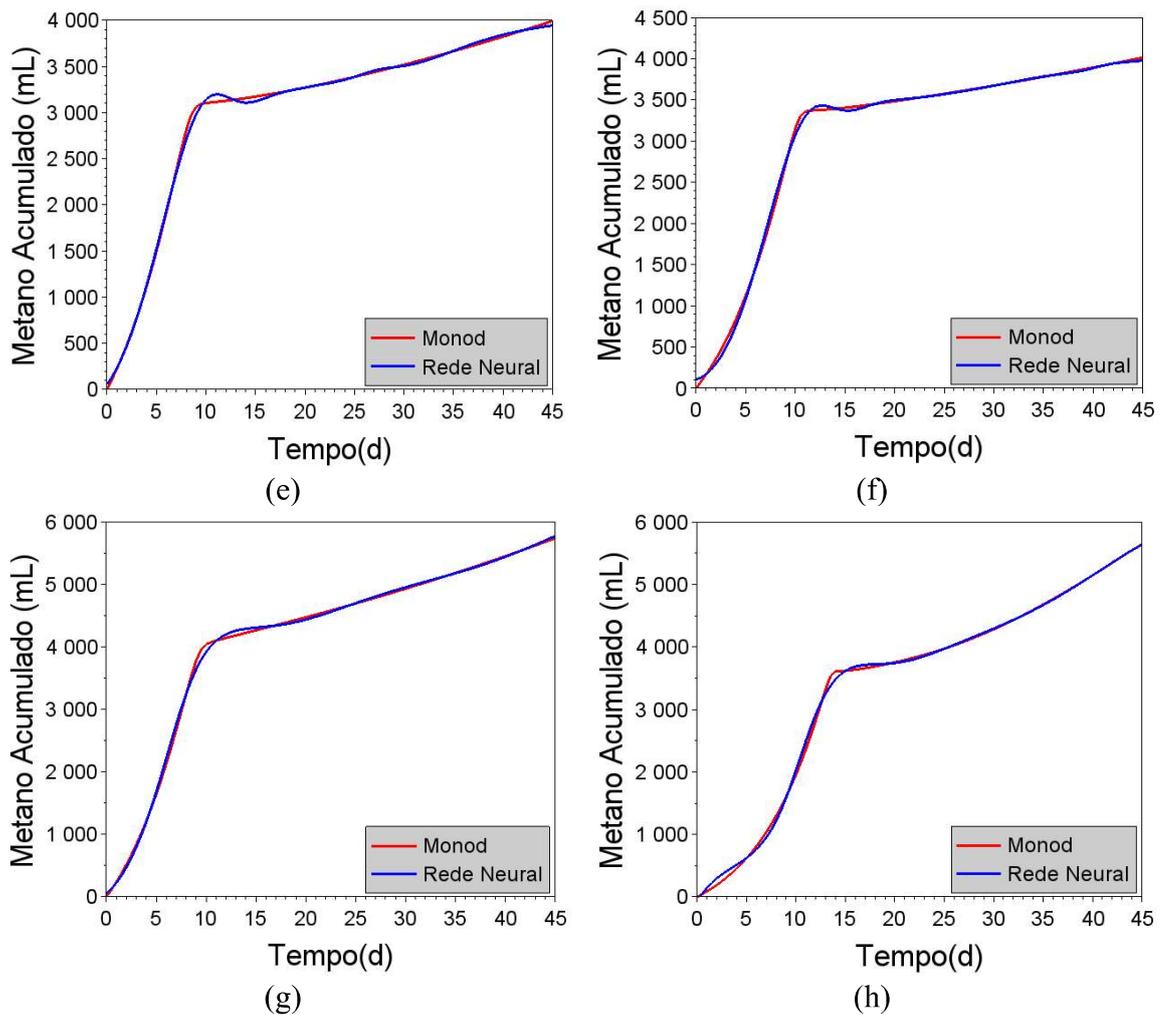
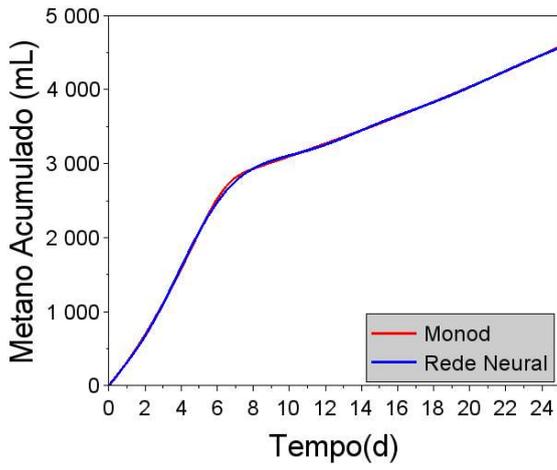


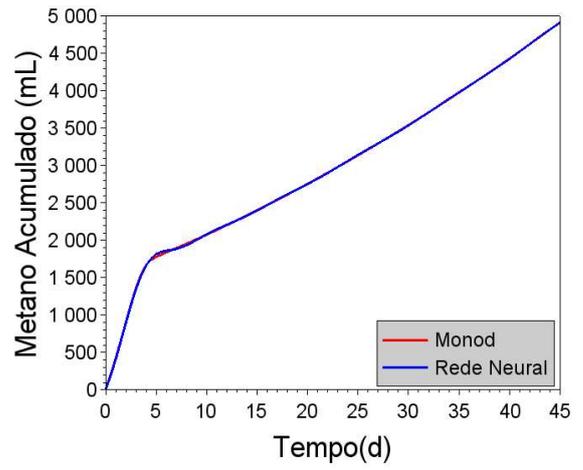
Figura 24 – Comparação do metano acumulado ao longo do tempo da cinética de Monod e da rede neural genérica (com 14 neurônios) para os substratos : (a) 100%AD, (b) 99%AD e 1%ML, (c) 98%AD e 2%ML, (d) 97%AD e 3%ML, (e) 96%AD e 4%ML, (f) 95%AD e 5%ML, (g) 99%AD e 1%GB e (h) 95%AD e 5%GB.

FONTE: Acervo pessoal, 2022.

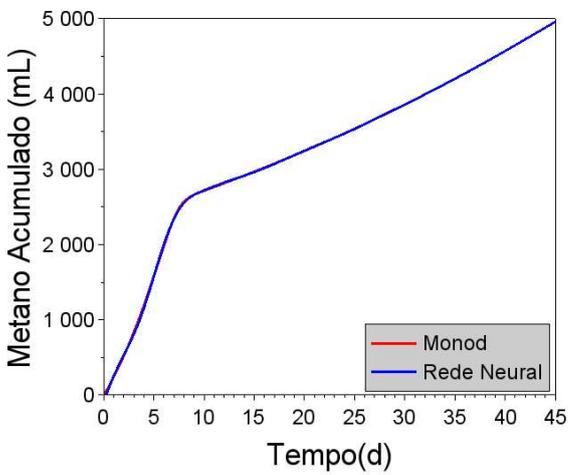
Na figura acima, pode-se notar uma boa aderência entre as curvas de produção de biometano do modelo M2SI e da rede genérica, nas várias condições. Ressalta-se, entretanto, que essa predição pode ser ainda melhor, caso seja aumentado o número de neurônios da camada escondida (60, por exemplo), sem risco de *overfitting* (conforme Figura 25).



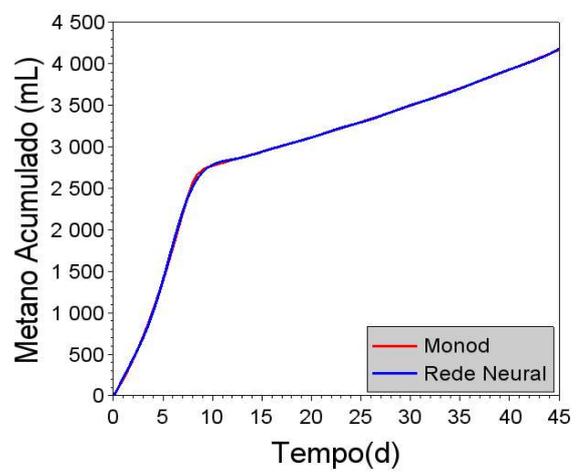
(a)



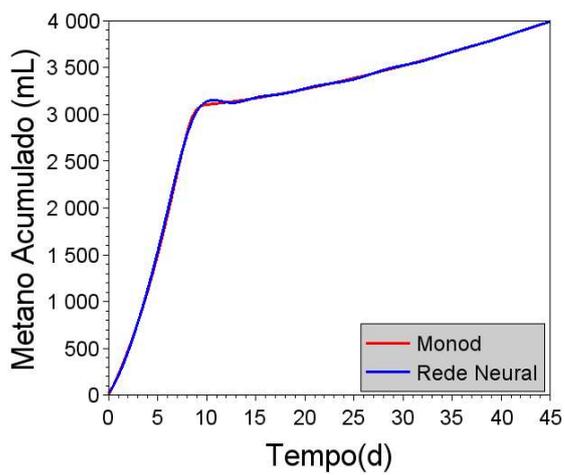
(b)



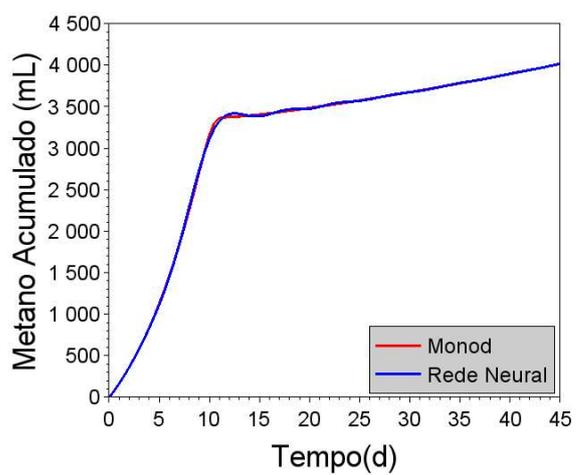
(c)



(d)



(e)



(f)

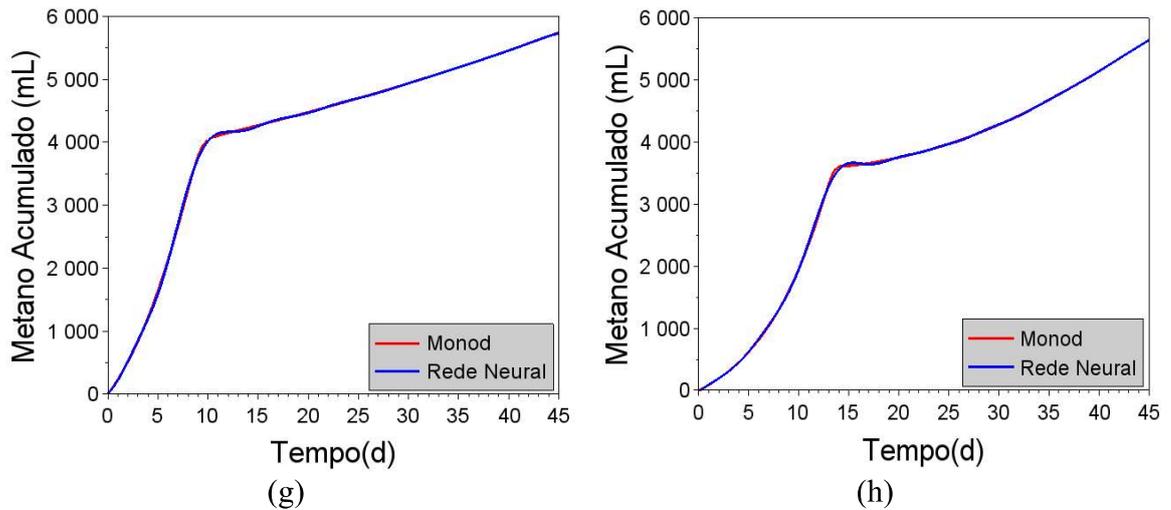
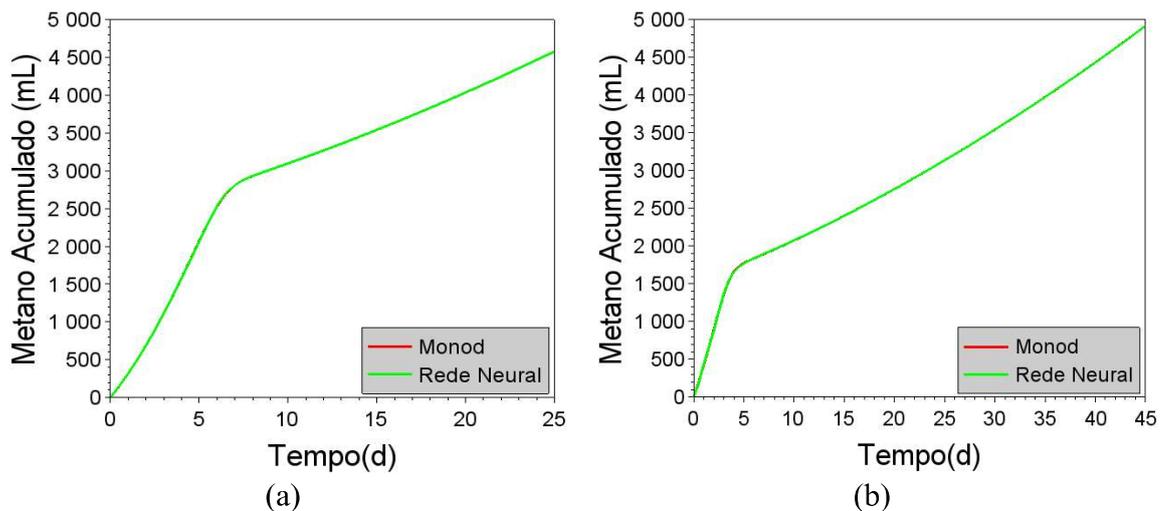


Figura 25 – Comparação do metano acumulado ao longo do tempo da cinética de monod e da rede neural genérica (com 60 neurônios) para os substratos: (a) 100%AD, (b) 99%AD e 1%ML, (c) 98%AD e 2%ML, (d) 97%AD e 3%ML, (e) 96%AD e 4%ML, (f) 95%AD e 5%ML, (g) 99%AD e 1%GB e (h) 95%AD e 5%GB.

FONTE: Acervo pessoal, 2022.

#### 5.4 PREVISÃO DA PRODUÇÃO DE METANO POR REDES NEURAIS ESPECÍFICAS

Finalizando esta etapa, pode-se apresentar um comparativo das previsões da produção de metano pelo modelo M2SI com redes neurais artificiais específicas (Figura 26).



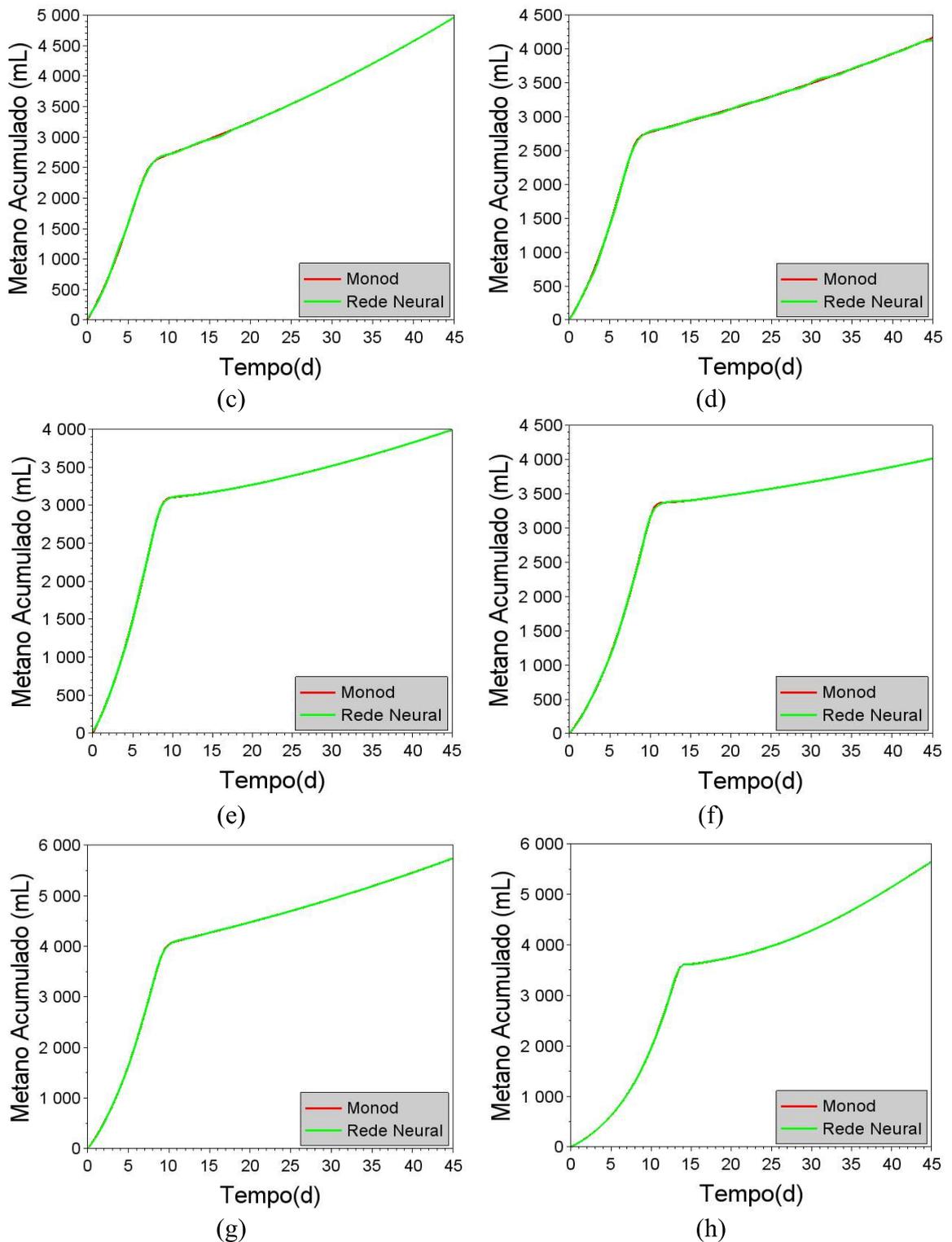


Figura 26 – Comparação do metano acumulado ao longo do tempo da cinética de Monod e da rede neural específica (com 10 neurônios) para os substratos: (a) 100%AD, (b) 99%AD e 1%ML, (c) 98%AD e 2%ML, (d) 97%AD e 3%ML, (e) 96%AD e 4%ML, (f) 95%AD e 5%ML, (g) 99%AD e 1%GB e (h) 95%AD e 5%GB.

FONTE: Acervo pessoal, 2022.

Novamente, foi constatada a ótima capacidade de predição das redes neurais artificiais. Ficam como alternativa, as redes específicas. Quando comparadas, as redes genéricas permitem trabalhar com interpolações de diferentes valores para composição do substrato e testar cenários hipotéticos para produção de metano que possam gerar uma combinação otimizada, tudo em uma única rede. Contudo, há a possibilidade de se criar um comitê de redes neurais específicas de modo a fazer com que a combinação das mesmas potencialize o desempenho global de previsão da produção de metano. De forma semelhante, Horta et al. (2008) propôs um comitê de redes neurais para identificar as fases de crescimento do *Streptococcus pneumoniae*, usado para inferência de estado on-line.

## 5.5 TREINAMENTO DA REDE NEURAL PARA PREVISÃO DOS PARÂMETROS DA CINÉTICA DE MONOD

Em um esforço adicional, foi treinada rede neural para prover os parâmetros cinéticos do M2SI, e cujo resultado com melhor ajuste (25 neurônios) é apresentado na Figura 27. Para ter uma boa previsibilidade dos dados, foi eliminada a etapa de teste e utilizado 90% dos dados em treinamento e 10% na validação. Dessa forma, foram obtidos resultados consistentes nas simulações e mantido um bom ajuste.

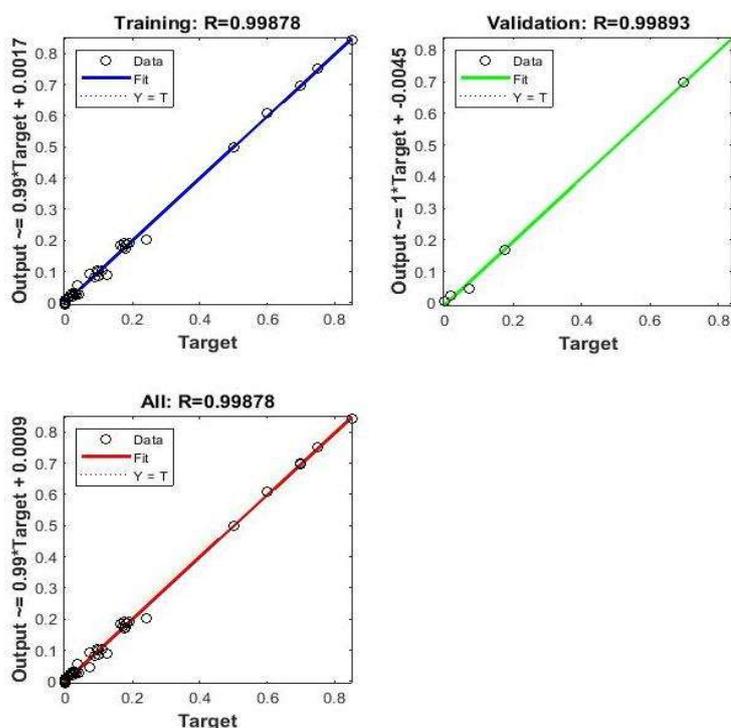


Figura 27 – Ajuste de regressão linear dos valores de saída da rede para 25 neurônios.  
FONTE: Acervo pessoal, 2022.

Vê-se que foi alcançado um ajuste com  $R^2$  maior que 0,99. Tal rede pode ser utilizada em abordagem Híbrida M2SI – Neural, conforme esquema a seguir. Dessa forma, pode ser simulada uma composição alternativa, encontrando os parâmetros cinéticos a serem aplicados na modelagem do M2SI para prever a produção de metano.

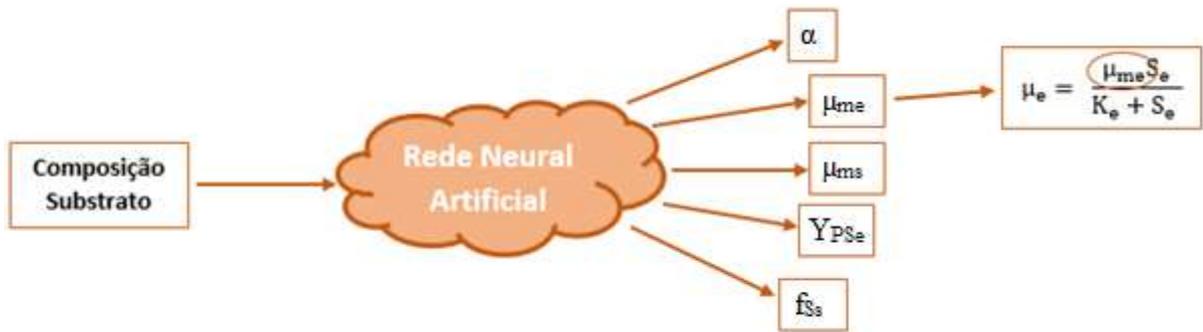


Figura 28 – Abordagem Híbrida M2SI – Neural.

FONTE: Acervo pessoal, 2022.

### 5.5.1 AVALIAÇÃO DA CAPACIDADE DE PREDIÇÃO DA ABORDAGEM HÍBRIDA M2SI – NEURAL

Aplicando a rede neural para prever os parâmetros de Monod de Dois Substratos com um Intermediário para a condição de 97% AD e 3%GB, foi possível avaliar a capacidade de predição do modelo híbrido tendo como base de comparação o dado experimental disponibilizado no artigo de Phayungphan, Rakmak e Promraksa (2020). O valor previsto para a produção de metano foi de 4.766,39 mL de  $CH_4$  acumulado (como mostrado na Figura 29) contra um valor experimental de 4.464,64 mL de  $CH_4$  apresentado no artigo base, o que representa apenas 6,7% de desvio.

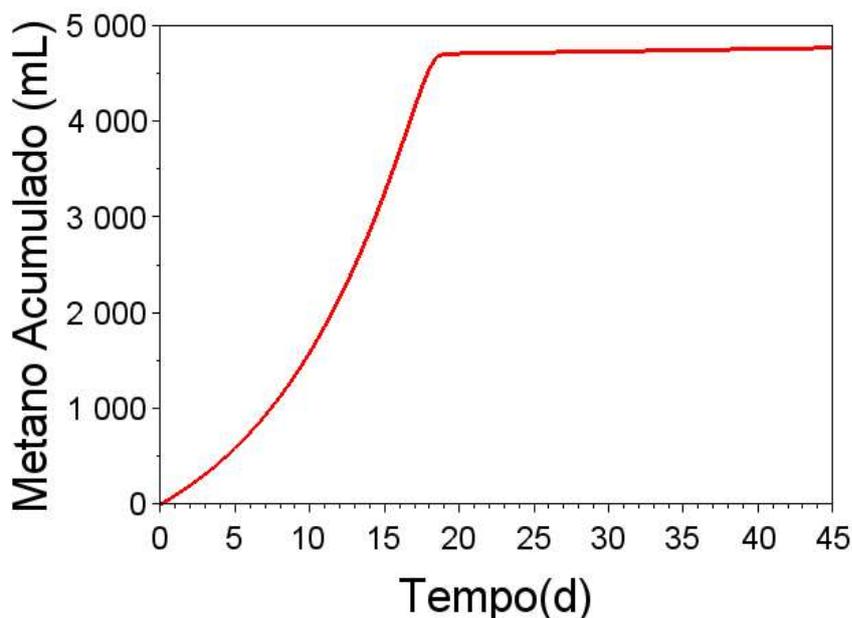


Figura 29 – Previsão da abordagem híbrida M2SI-neural na condição 97% AD e 3%GB.

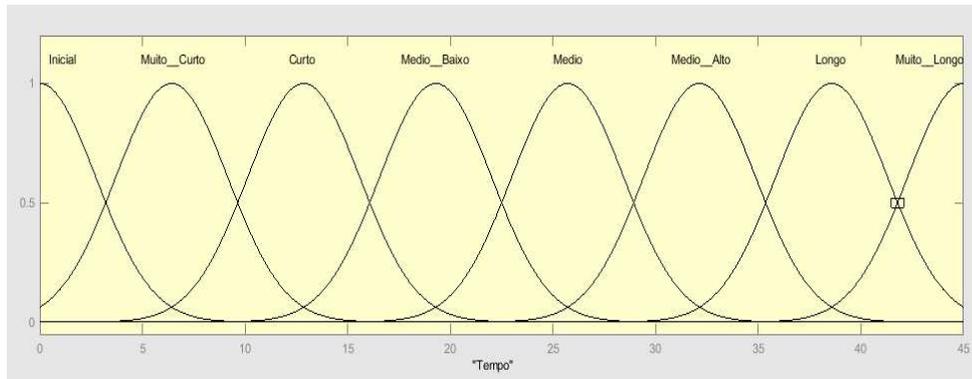
FONTE: Acervo pessoal, 2022.

Mesmo tendo recebido pouca informação dessa região de composição durante a fase de treinamento, a rede prevê tendência de queda na produção de metano para substrato contendo 3% de GB e 97% de AD, o que está de acordo com o comportamento experimental.

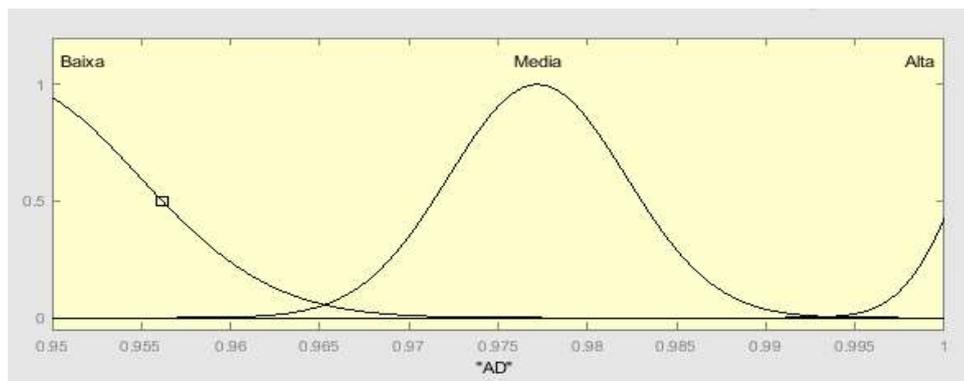
## 5.6 APLICAÇÃO DA LÓGICA FUZZY

A granularidade do sistema fuzzy foi o parâmetro alterado durante as simulações. Por padrão o Matlab R2018a sugere dividir as variáveis em três intervalos de valores linguísticos, mas como havia maior intervalo na variável tempo (0 a 45 dias), de início esta foi dividida em cinco valores linguísticos, enquanto as demais variáveis (concentrações de água de destilaria, melão e glicerol) foram divididas em três valores. A modelagem com essa granularidade gerou 135 regras “SE”...”ENTÃO” e forneceu a raiz do erro quadrático médio de 43,10 mL. Ao mudar a granularidade para seis valores linguísticos na variável tempo, mantendo as demais em três, foi alcançado um erro quadrático médio de 36,33 mL para o cumprimento de 162 regras. Por fim, ao definir a granularidade do tempo em oito valores linguísticos e as demais em três valores obteve-se uma raiz do erro quadrático médio de 18,88 mL, com 216 regras. Considerando que a ordem de grandeza de acumulado de metano é em torno de  $5 \cdot 10^3$ , o erro é menor que 0,5% - um valor bem pequeno. Dessa forma, esse foi considerado um bom resultado e suas funções de pertinência são apresentadas na Figura 30. O aumento da granularidade melhora cada vez mais o ajuste do modelo, contudo, uma granularidade na variável tempo maior do que oito gera uma

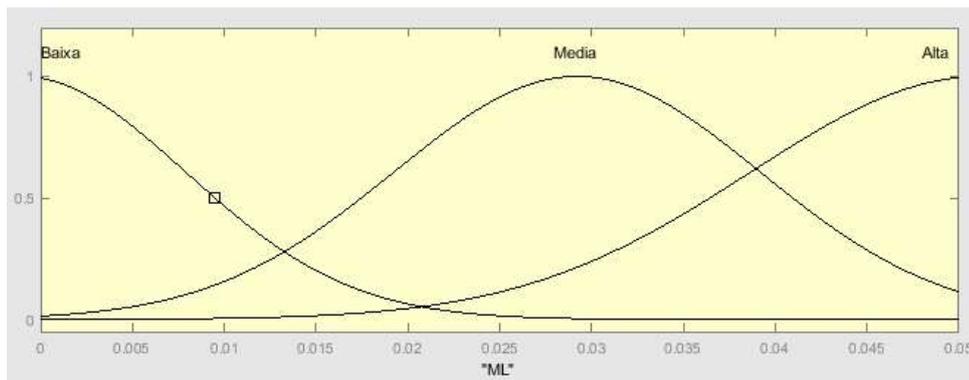
melhora não tão significativa, sendo assim desnecessária. Além disso, uma granularidade maior do que oito para a variável tempo já começa a implicar em maior dificuldade na rotulação dos seus valores linguísticos e até mesmo em perda de sentido prático para os rótulos (nomes) dados.



(a)



(b)



(c)

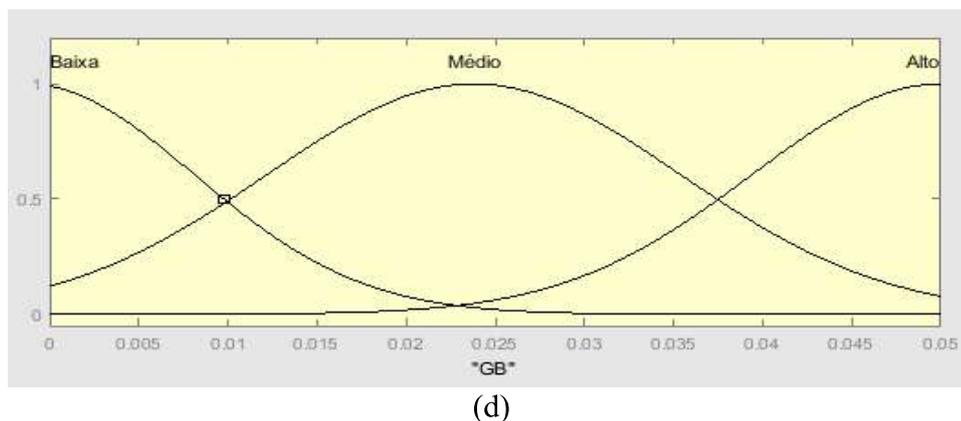


Figura 30 – Funções de pertinência das variáveis linguísticas: (a) Tempo, (b) Água de Destilaria, (c) Melaço e (d) Glicerol.

FONTE: Acervo pessoal, 2022.

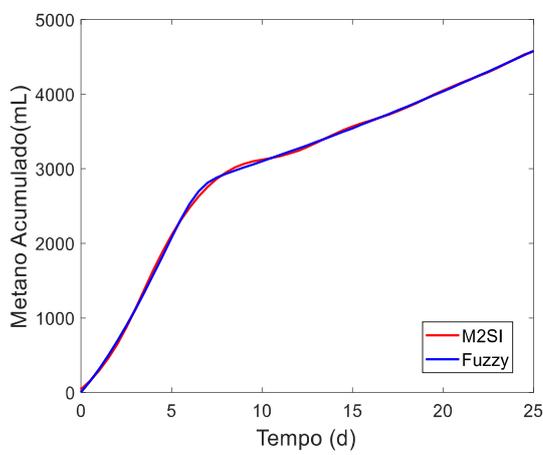
Os parâmetros das funções de pertinência da Figura 30 ajustados pelo ANFIS são apresentados na Tabela 5.

Tabela 5 – Parâmetros das funções de pertinência ajustados pelo ANFIS

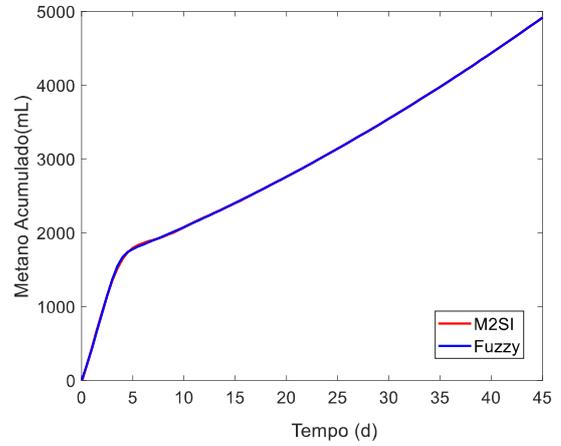
Variável Linguística	Valor Linguístico	Desvio padrão ( $\sigma$ )	Média Entrada ( $\bar{x}$ )
Tempo	Inicial	2,731	0,00077
	Muito curto	2,730	6,428
	Curto	2,730	12,860
	Médio baixo	2,731	19,280
	Médio	2,730	25,710
	Médio alto	2,730	32,140
	Longo	2,730	38,570
	Muito longo	2,730	45,000
AD	Baixa	0,0073	0,9483
	Média	0,0034	0,9768
	Alta	0,0029	1,0040
ML	Baixa	0,0091	-0,0016
	Média	0,0145	0,0250
	Alta	0,0163	0,0480
GB	Baixa	0,0094	-0,0013
	Média	0,0116	0,0238
	Alta	0,0106	0,0500

FONTE: Acervo pessoal, 2022.

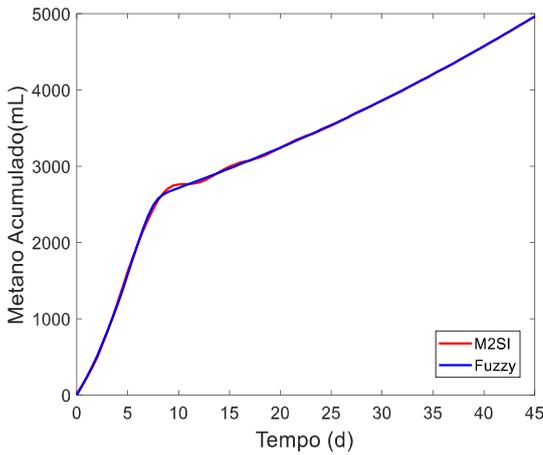
A eficácia do treinamento neuro-*fuzzy* pode ser vista pela aderência da resposta do modelo fuzzy aos dados (modelo M2SI), conforme apresentado na Figura 31.



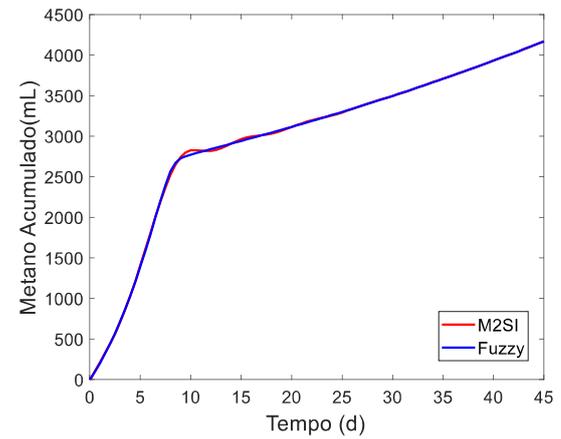
(a)



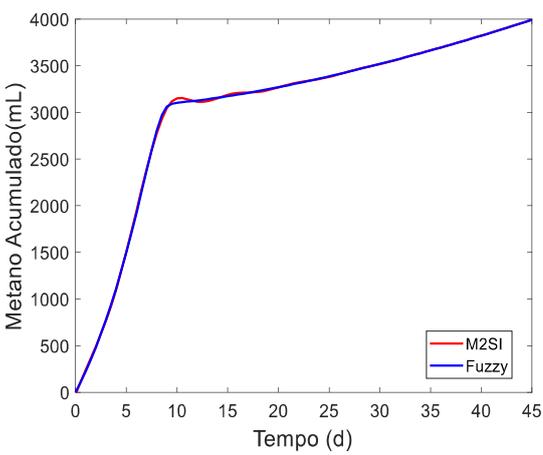
(b)



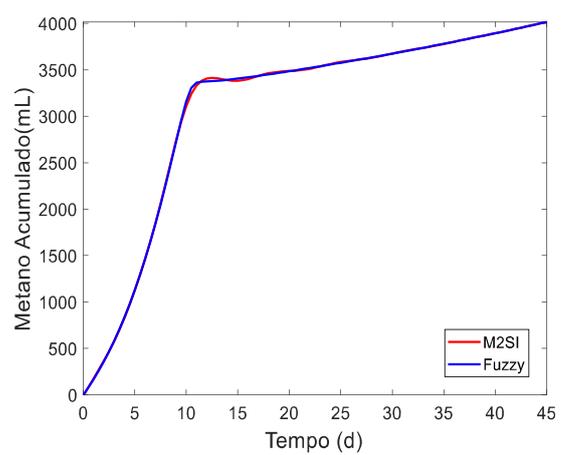
(c)



(d)



(e)



(f)

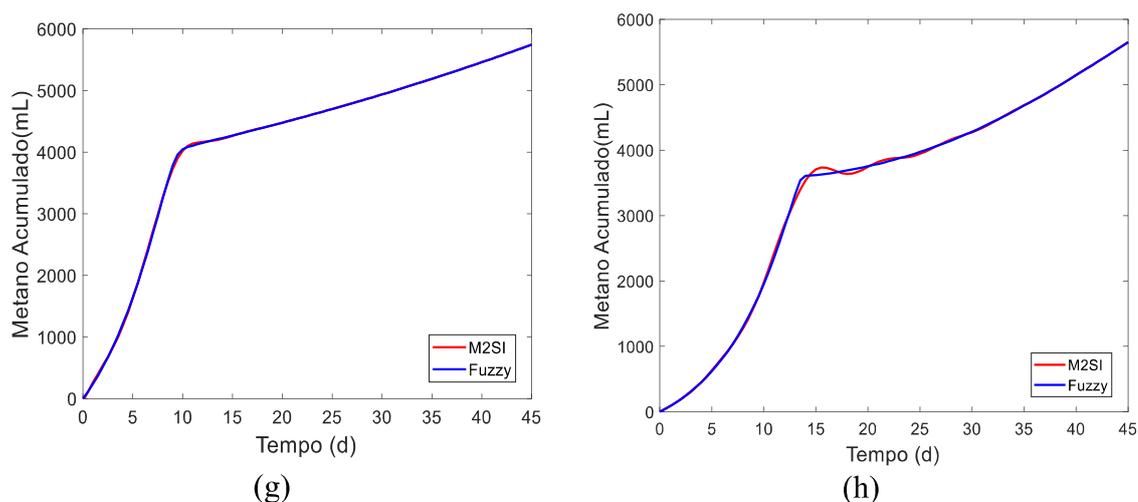


Figura 31 – Comparação da resposta do modelo fuzzy com o modelo M2SI para os substratos: (a) 100%AD, (b) 99%AD e 1%ML, (c) 98%AD e 2%ML, (d) 97%AD e 3%ML, (e) 96%AD e 4%ML, (f) 95%AD e 5%ML, (g) 99%AD e 1%GB e (h) 95%AD e 5%GB.

FONTE: Acervo pessoal, 2022.

O trabalho de Turkdogan-Aydinol e Yetilmezsoy (2010) avaliou a produção de metano a partir da digestão anaeróbia de águas residuais de melaço em condições mesofílicas utilizando a abordagem Mamdani da lógica fuzzy. Foram geradas 134 regras “SE”...”ENTÃO” tendo cinco variáveis de entrada (taxa de carga orgânica, taxa de remoção total de DQO, alcalinidade, pH do afluente e do efluente) divididas em 8 valores linguísticos. A curva escolhida para gerar as funções de pertinência foi do tipo trapezoidal. O modelo *fuzzy* apresentou resultados satisfatórios, com um  $R^2$  de 0,96, e também mostrou a efetividade de se utilizar um método simples sem equações matemáticas complexas para ser prever com precisão a produção de metano.

### 5.6.1 ANÁLISE DA SUPERFÍCIE DE RESPOSTA GERADA PELO MODELO FUZZY

A partir da modelagem fuzzy foi possível construir superfície de resposta e avaliar o efeito global da composição de água de destilaria, glicerol e melaço na produção de metano. O tempo foi fixado em 25 dias por ser o tempo máximo para o qual tinham-se informações para o caso específico de composição de 100% de água de destilaria. Fixou-se o melaço de cana-de-açúcar em 2,5%. O glicerol variou de 0 a 5% e água de destilaria de 95 a 100%.

No cenário apresentado na Figura 32, a região com quantidade em água de destilaria maior que 97,5% é uma região não-factível (mesmo que com 0% do glicerol), visto que a composição dos substratos ultrapassaria 100%. O mesmo raciocínio se aplica para o caso de quantidade de glicerol maior que 2,5% (mesmo que com 95% de água de destilaria).

Ainda sobre a Figura 32, é possível notar a acurácia dos resultados, uma vez que para 0% de glicerol, o volume de metano acumulado está em torno de 3000 mL, o que está coerente com as predições para as composições contendo 2 e 3% de melaço (e 98 e 97% de água de destilaria, respectivamente). Além disso, o volume de metano acumulado seguiu o comportamento esperado para o glicerol, com tendência de queda na produção de metano para composição em glicerol aumentando de zero a cerca de 2,5% (água de destilaria em 95%), conforme discutido de forma análoga na aplicação da modelagem híbrida M2SI-neural.

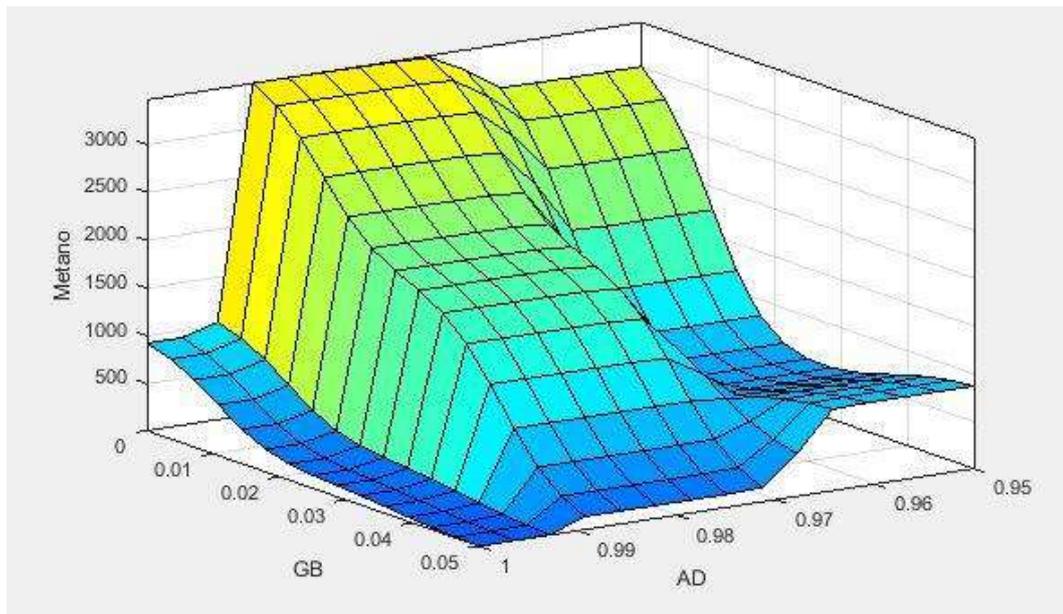


Figura 32 – Superfície de resposta com 2,5% de ML e tempo em 25 dias.

FONTE: Acervo pessoal, 2022.

## 6 CONCLUSÕES

Os resultados da modelagem e simulação com redes neurais artificiais e lógica *fuzzy* alcançaram o objetivo principal do trabalho e permitiram concluir que:

- Houve um bom ajuste no treinamento das redes ( $R^2 > 0,99$ );
- O número mínimo de neurônios na camada escondida da rede neural genérica para predição da produção de metano foi de 14 neurônios;
- Houve boa aderência entre as curvas de produção de metano do M2SI e a rede genérica, em várias condições;
- Houve boa previsão de parâmetros cinéticos para o modelo M2SI (modelo híbrido);
- O número de neurônios na camada escondida da rede neural para previsão dos parâmetros cinéticos do M2SI foi de 25 neurônios;
- No treinamento do modelo *fuzzy* com 216 regras foi atingido erro quadrático médio de 18,88 mL de metano, valor menor que 0,5% da ordem de grandeza do acumulado de metano;
- Foi observada boa concordância entre os pontos de produção de metano do M2SI e a simulação pelo modelo *fuzzy*.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABIQUIM - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA QUÍMICA. **Relatório do SDI – Sistema Dinâmico de Informações Estatísticas**. São Paulo, 2008. 36 p.

AGUILAR, F. A.; NELSON, D L.; PANTOJA, L. A.; SANTOS, A. S. Study of anaerobic co-digestion of crude glycerol and swine manure for the production of biogas. **Revista Virtual de Química**, v. 9, n. 6, p. 2384–2403, 2017.

ANP – Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. **Biodiesel**. Disponível em: < <https://www.gov.br/anp/pt-br/assuntos/producao-e-fornecimento-de-biocombustiveis/biodiesel>>. Acesso em: 14 abr 2022a.

ANP – Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. **Dados Estatísticos: Produção de biocombustíveis**. Disponível em: < <https://www.gov.br/anp/pt-br/centrais-de-conteudo/dados-estatisticos> >. Acesso em: 14 abr 2022b.

ANP – Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. **RenovaBio**. Disponível em: <https://www.gov.br/anp/pt-br/assuntos/renovabio>>. Acesso em: 14 abr 2022c.

ANP – Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. **Painel Dinâmico de Produtores de Biodiesel**. Disponível em: < <https://www.gov.br/anp/pt-br/centrais-de-conteudo/paineis-dinamicos-da-anp/paineis-e-mapa-dinamicos-de-produtores-de-combustiveis-e-derivados/painel-dinamico-de-produtores-de-biodiesel> >. Acesso em: 14 abr 2022d.

AYOUB, M.; ABDULLAH, A. Z.. Critical review on the current scenario and significance of crude glycerol resulting from biodiesel industry towards more sustainable renewable energy industry. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, n. 5, p. 2671–2686, 2012. DOI: 10.1016/j.rser.2012.01.054.

BASF. **Alcoholates by BASF – high quality catalysts for Biodiesel**. – Disponível em: <<https://chemicals.basf.com/global/de/Monomers/alcoholates-for-biodiesel.html>>. Acesso em: 18 abr. 2022.

BASTOS, V. D.. Etanol, álcoolquímica e biorrefinarias. **BNDES Setorial**, Rio de Janeiro, v. 25, p. 5–38, 2007. Disponível em: < <http://web.bndes.gov.br/bib/jspui/handle/1408/2527>>.

BEALE, M. H.; HAGAN, M. T.; DEMUTH, H. B. **Neural Network Toolbox: user's guide**. 7. ed. Natick, MA: Mathworks, 2010.

BEIGI, M.; TORKI, M.; SAFARINIA, H.; KAVEH, M.; SZYMANEK, M.; KHALIFE, E.; DZIWULSKA-HUNEK, A.. Prediction of Almond Nut Yield and Its Greenhouse Gases Emission Using Different Methodologies. **Applied Sciences**, v. 12, n. 4, p. 2036, 2022. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.3390/app12042036>>.

CABROL, L.; MARONE, A.; TAPIA-VENEGAS, E.; STEYER, J.-P.; RUIZ-FILIPPI, G.; TRABLY, E. Microbial ecology of fermentative hydrogen producing bioprocesses: Useful insights for driving the ecosystem function. **FEMS Microbiology Reviews**, v. 41, n. 2, p. 158–181, 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.1093/femsre/fuw043>>.

CBIE – Centro Brasileiro de Infraestrutura. **Como ocorre a produção industrial de álcool/etanol?** 2020. Disponível em: <<https://cbie.com.br/artigos/como-ocorre-a-producao-industrial-de-alcool-etanol/>>. Acesso em: 18 abr. 2022.

CHERNICHARO, C. A. L. **Anaerobic Reactors**. London: IWA Publishing, 2007. v. 4, p. 175. (Biological Wastewater Treatment).

CNPE. Resolução nº16, de 29 de outubro de 2018. **Conselho Nacional De Política Energética**, p. 15–16, 2018.

CNPE. Resolução nº15, de 24 de junho de 2019. **Conselho Nacional De Política Energética**, p. 1–1, 2019.

CONAB – Companhia Nacional de Abastecimento. **País confirma recorde na produção de etanol: 35,6 bilhões de litros na safra 2019/20**. 2020. Disponível em: <https://www.conab.gov.br/ultimas-noticias/3342-pais-confirma-recorde-historico-na-producao-de-etanol-35-6-bilhoes-de-litros-na-safra-2019-20>. Acesso em: 18 abr. 2022.

CONAB – Companhia Nacional de Abastecimento. **Acompanhamento da Safra Brasileira Cana-de-açúcar: Monitoramento Agrícola – Cana-de-açúcar**. v.7, n. 4, p. 1-57. 2021. Disponível em: <<https://www.conab.gov.br/info-agro/safras/cana/boletim-da-safra-de-cana-de-acucar>>. Acesso em: 18 abr 2022.

COSTA, T. B. **Produção de hidrogênio e metano a partir de glicerol bruto e cultura mista em reatores anaeróbios de leito fluidizado termofílicos**. 2017. 146f. Dissertação (Mestrado) – Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2017.

DAWOOD, F.; ANDA, M.; SHAFIULLAH, G. M. Hydrogen production for energy: An overview. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 45, n. 7, p. 3847–3869, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.12.059>>.

FERREIRA, T. B.; REGO, G. C.; RAMOS, L. R.; MENEZES, C. A.; SILVA, E. L. Improved dark fermentation of cane molasses in mesophilic and thermophilic anaerobic fluidized bed reactors by selecting operational conditions. **International Journal of Energy Research**. 2020 p. 1–11. Disponível em: <<https://doi.org/10.1002/er.5673>>.

FREITAS, I. B. F. **Produção de hidrogênio e metabólitos com valor biotecnológico a partir de melaço da cana-de-açúcar utilizando reatores de leito granular expandido mesofílicos**. 2018. 115f. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2018.

GABRA, F. A.; ABD-ALLA, M. H.; DANIAL, A. W.; ABDEL-BASSET, R.; ABDEL-WAHAB, A. M. Production of biofuel from sugarcane molasses by diazotrophic *Bacillus* and recycle of spent bacterial biomass as biofertilizer inoculants for oil crops. **Biocatalysis and Agricultural Biotechnology**, v. 19, n. January, 2019. Disponível em: <<http://doi.org/10.1016/j.bcab.2019.101112>>.

GHATAK, M.; GHATAK, A. Artificial neural network model to predict behavior of biogas production curve from mixed lignocellulosic co-substrates. **Fuel**, 232, 178–189, 2018. Disponível em: <<http://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.05.051>>.

GONÇALVES NETO, J.; OZORIO, L. V.; ABREU, T. C. C.; SANTOS, B. F.; PRADELLE, F. Modeling of biogas production from food, fruits and vegetables wastes using artificial neural network (ANN). **Fuel**, v. 285, p. 119081, 2021. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2020.119081>>.

GUPTA, M.; KUMAR, N. Scope and opportunities of using glycerol as an energy source. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, n. 7, p. 4551–4556, 2012. DOI: 10.1016/j.rser.2012.04.001.

HARPER, S. R.; POHLAND, F. G. Recent developments in hydrogen management during anaerobic biological wastewater treatment. **Biotechnology and Bioengineering**, v. 28, p. 585–602, 1986. Disponível em: <<https://doi.org/10.1002/bit.260280416>>.

HEYDARI, B.; SHARGHI, E. A.; RAFIEE, S.; MOHTASEBI, S. S. Use of artificial neural network and adaptive neuro-fuzzy inference system for prediction of biogas production from spearmint essential oil wastewater treatment in up-flow anaerobic sludge blanket reactor. **Fuel**, v. 306, p. 121734, 2021. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2021.121734>>.

HORTA, A. C. L.; ZANGIROLAMI, T. C.; NICOLETTI, M. C.; MONTERA, L.; CARMO, T. S.; GONÇALVES, V. M. An Empirical Investigation of the Use of a Neural Network Committee for Identifying the Streptococcus Pneumoniae Growth Phases in Batch Cultivations. **Lecture Notes in Computer Science**, v. 5027, p. 215-224, 2008.

IEA – International Energy Agency. **International action can scale up hydrogen to make it a key part of a clean and secure energy future, according to new IEA report**. 2019. Paris. Disponível em: <<https://www.iea.org/news/international-action-can-scale-up-hydrogen-to-make-it-a-key-part-of-a-clean-and-secure-energy-future-according-to-new-iea-report>>. Acesso em: 18 abr. 2022.

IEA – International Energy Agency. **Outlook for global biomethane consumption by region in the Sustainable Development Scenario, 2018-2040**. 2020. Paris. Disponível em: <<https://www.iea.org/data-and-statistics/charts/outlook-for-global-biomethane-consumption-by-region-in-the-sustainable-development-scenario-2018-2040>>. Acesso em: 18 abr. 2022.

JAROENPOJ, S.; YU, Q. J.; NESS, J.. Development of Artificial Neural Network Models for Biogas Production from Co-Digestion of Leachate and Pineapple Peel. **The Global Environmental Engineers**, v. 1, n. 2, p. 42-47, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.15377/2410-3624.2014.01.02.2>>.

KHAYUM, N.; ROUT, A.; DEEPAK, B. B. V. L.; ANBARASU, S.; MURUGAN, S.. Application of Fuzzy Regression Analysis in Predicting the Performance of the Anaerobic Reactor Co-digesting Spent Tea Waste with Cow Manure. **Waste And Biomass Valorization**, v. 11, n. 11, p. 5665-5678, 2019. Springer Science and Business Media LLC. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/s12649-019-00874-9>>.

LEUNG, D. Y.C.; WU, X.; LEUNG, M. K.H. A review on biodiesel production using catalyzed transesterification. **Applied Energy**, v. 87, n. 4, p. 1083–1095, 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.apenergy.2009.10.006>>.

LOPES, C. H.; GABRIEL, A. V. M. D.; BORGES, M. T. M. R. **Produção de etanol a partir da cana de açúcar**: tecnologia de produção de etanol. São Carlos: Uab - Ufscar, 2011. 130 p.

MANARA, P.; ZABANIOTOU, A. Co-valorization of Crude Glycerol Waste Streams with Conventional and/or Renewable Fuels for Power Generation and Industrial Symbiosis Perspectives. **Waste and Biomass Valorization**, v. 7, n. 1, p. 135–150, 2016. DOI: 10.1007/s12649-015-9439-3.

MATHWORKS. **Fuzzy Logic Toolbox™** User's Guide R2018a. Natick, MA: The MathWorks, Inc. 2018. 528 p.

MEIER, T. R. W. **Produção de Hidrogênio e Metano a partir da manipueira com adição de glicerol residual por biodigestão anaeróbia**. 2020. 68f. Tese (Doutorado) – Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo, 2020.

MENEZES, C. A.; SILVA, E. L. Hydrogen production from sugarcane juice in expanded granular sludge bed reactors under mesophilic conditions: The role of homoacetogenesis and lactic acid production. **Industrial Crops and Products**, v. 138, n. 111586, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2019.111586>>.

MENEZES, C. A.; PARANHOS, A. G. O.; SIMÕES, A. N.; COSTA, T. B.; SILVA, E. L. Biohydrogen Production in Fluidized Bed Reactors: An Environmental Approach. BEIKE, Kristian. **Fluidized Bed Reactors: Principles and Applications**. New York: Nova Science Publishers, 2020. Cap. 1. p. 1-39.

MME – Ministério de Minas e Energia. **Sobre o PNPB**. Disponível em: <<https://www.gov.br/mme/pt-br/assuntos/secretarias/petroleo-gas-natural-e-biocombustiveis/biodiesel/sobre-o-pnpb/sobre-o-pnpb>>. Acesso em: 14 abr 2022.

NELLES, O. **Nonlinear System Identification**: from classical approaches to neural networks and fuzzy models. New York: Springer, 2001. 785 p.

OLIVEIRA, C. A.; FUESS, L. T.; SOARES, L. A.; DOMIANOVIC, M. H. R. Z. Thermophilic biomethanation of sugarcane molasses comparing single and two-stage systems: Process performance and energetic potential. **Bioresource Technology Reports**, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.biteb.2020.100590>>.

OLIVEIRA, D. S. B. L. **Modelagem Matemática Aplicada ao Estudo de Células a Combustível a Etanol Direto**. 2022. 134 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Centro de Ciências Exatas e Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2022.

ONU – Organização das Nações Unidas. **América Latina e Caribe vão responder por mais de 25% das exportações agrícolas globais até 2018: Preocupações com combustíveis fósseis impulsionam produção de açúcar**. 2019. Disponível em: <<https://brasil.un.org/pt-br/83643-fao-america-latina-e-caribe-vao-responder-por-mais-de-25-das-exportacoes-agricolas-globais>>. Acesso em: 13 abr. 2022.

ONU – Organização das Nações Unidas. **Objetivos de Desenvolvimento Sustentável**. Disponível em: <<https://brasil.un.org/pt-br/sdgs>>. Acesso em: 18 abr. 2022a.

ONU – Organização das Nações Unidas. **The first world conference on the environment**. Disponível em: <<https://www.un.org/en/conferences/environment/stockholm1972>>. Acesso em: 13 abr. 2022b.

ÖZARSLAN, S.; ABUT, S.; ATELGE, M.R.; KAYA, M.; UNALAN, S.. Modeling and simulation of co-digestion performance with artificial neural network for prediction of methane production from tea factory waste with co-substrate of spent tea waste. **Fuel**, v. 306, p. 121715, 2021. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2021.121715>>.

PARANHOS, A.G.O., SILVA, E.L., 2018. Optimized 1,3-propanediol production from crude glycerol using mixed cultures in batch and continuous reactors. **Bioprocess Biosystems Engineering**. 41, 1807–1816. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s00449-018-2003-3>>.

PAREEK, A.; DOM, R.; GUPTA, J; CHANDRAN, J.; ADEPU, V.; BORSE, P. H. Insights into renewable hydrogen energy: Recent advances and prospects. **Materials Science for Energy Technologies**, v. 3, p. 319–327, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.mset.2019.12.002>>.

PEREYRA, D. A. D.; RUEGER, I. B.; BARBOSA, P. A. M. A.; PEITER, F. S.; FREITAS, D. M. S.; AMORIM, E. L. C. Co-fermentation of glycerol and molasses for obtaining biofuels and value-added products. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, n. 0123456789, p. 1–8, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s43153-020-00056-4>>.

PHAYUNGPAN, K.; RAKMAK, N.; PROMRAKSA, A.. Application of monod two-substrate kinetics with an intermediate for anaerobic co-digestion of distillery wastewater and molasses/glycerol waste in batch experiments. **Water Practice And Technology**, v. 15, n. 4, p. 1068-1082, 2020. IWA Publishing. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.2166/wpt.2020.081>>.

POSADA, J. A.; RINCÓN, L. E.; CARDONA, C. A. Design and analysis of biorefineries based on raw glycerol: Addressing the glycerol problem. **Bioresource Technology**, v. 111, p. 282–293, 2012. DOI: 10.1016/j.biortech.2012.01.151.

QUISPE, C. A.G.; CORONADO, C. J.R.; CARVALHO, J. A. Glycerol: Production, consumption, prices, characterization and new trends in combustion. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 27, p. 475–493, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2013.06.017>>.

RAKMAK, N.; NOYNOO, L.; JIJAI, S.; SIRIPATANA, C. Monod-Type Two-Substrate Models for Batch Anaerobic Co-Digestion. **Lecture Notes in Applied Mathematics and Applied Science in Engineering**. Malaysia Technical Scientist Association, Melaka, Malaysia, p. 11–20, 2019.

REZANIA, S.; ORYANI, B.; PARK, J.; HASHEMI, B.; YADAV, K. K.; KWON, E. E.; HUR, J.; JINWOO, C.. Review on transesterification of non-edible sources for biodiesel production with a focus on economic aspects, fuel properties and by-product applications. **Energy Conversion and Management**, v. 201, p. 112-155, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.enconman.2019.112155>>.

SANTIBÁÑEZ, C.; VERNERO, M. T.; BUSTAMANTE, M.. Residual glycerol from biodiesel manufacturing, waste or potential source of bioenergy: a review. **Chilean Journal of Agricultural Research**, v. 71, p. 469–475, 2011.

SHARMA, S.; SHARMA, S.; ATHAIYA, A. Ativation Functions in Neural Networks. **International Journal Of Engineering Applied Sciences And Technology**, Jaipur, v. 4, n. 12, p. 310-316, 2020.

SYDNEY, E. B.; CARVALHO, J. C.; LETTI, L. A. J.; MAGALHÃES JÚNIOR, A. I.; KARP, S. G.; MARTINEZ-BURGOS, W. J.; CANDEO, E. S.; RODRIGUES, C.; VANDENBERGHE, L. P. S.; DALMAS NETO, C. J.; TORRES, L. A. Z.; MEDEIROS, A. B. P.; WOICIECHOWSKI, A. L.; SOCCO, C. R. Current developments and challenges of green technologies for the valorization of liquid, solid, and gaseous wastes from sugarcane ethanol production. **Journal of Hazardous Materials**, v. 404, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.124059>>.

TABATABAEI, M.; AGHBASHLO, M.; DEHHAGHI, M.; PANAHI; H. K. S.; MOLLAHOSSEINI, A.; HOSSEINI, M.; SOUFIYAN, M. M. Reactor technologies for biodiesel production and processing: A review. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 74, p. 239–303, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.peccs.2019.06.001>>.

TURKDOGAN-AYDİNOL, F. I.; YETILMEZSOY, K. A fuzzy-logic-based model to predict biogas and methane production rates in a pilot-scale mesophilic UASB reactor treating molasses wastewater. **Journal Of Hazardous Materials**, v. 182, n. 1-3, p. 460-471, 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.06.054>>.

VIANA, M B; FREITAS, A V; LEITÃO, R C; PINTO, G. A. S.; SANTAELLA, S. T. Anaerobic digestion of crude glycerol: a review. **Environmental Technology Reviews**, v. 1, n. 1, p. 81–92, 2012. Disponível em: < <https://doi.org/10.1080/09593330.2012.692723>>.

WYTHOFF, B. J. Backpropagation neural networks. A tutorial. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, v.18, p. 115-155, 1993.

YETILMEZSOY, K.; TURKDOGAN, F. I.; TEMIZEL, I.; GUNAY, A. Development of Ann-Based Models to Predict Biogas and Methane Productions in Anaerobic Treatment of Molasses Wastewater. **International Journal of Green Energy**, v. 10, n. 9, p. 885-907, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1080/15435075.2012.727116>>.