

UNIVERSIDADE NOVE DE JULHO – UNINOVE
PROGRAMA DE MESTRADO EM ENGENHARIA DE PRODUÇÃO

**COMPARAÇÃO DE TÉCNICAS METAHEURÍSTICAS DE OTIMIZAÇÃO NO
PROCESSO DE HIDRÓLISE DO AMIDO DE MANDIOCA PARA OBTENÇÃO
DE ÁLCOOL**

MARCO ANTONIO CAMPOS BENVENGA

SÃO PAULO

01 DE MARÇO DE 2012

MARCO ANTONIO CAMPOS BENVENGA

**COMPARAÇÃO DE TÉCNICAS METAHEURÍSTICAS DE OTIMIZAÇÃO NO
PROCESSO DE HIDRÓLISE DO AMIDO DE MANDIOCA PARA OBTENÇÃO
DE ÁLCOOL**

**Dissertação de mestrado apresentada ao
programa de Pós-Graduação em Engenharia
de Produção da Universidade Nove de Julho –
Uninove, como requisito parcial para obtenção
do grau de Mestre em Engenharia de Produção.**

Orientador: Prof. Dr. Andre Felipe Henriques Librantz

Co-Orientador: Prof. Dr. Jose Carlos Curvelo Santana

SÃO PAULO

01 DE MARÇO DE 2012

Benvenga, Marco Antonio Campos.

Comparação de técnicas metaheurísticas de otimização no processo de hidrólise do amido de mandioca para obtenção de álcool. / Marco Antonio Campos Benvenga. 2012.

87 f.

Dissertação (mestrado) – Universidade Nove de Julho - UNINOVE, São Paulo, 2012.

Orientador (a): Prof. Dr. Andre Felipe Henriques Librantz.

1. Bicombustíveis. 2. Meta. 3. Heurística. 4. SAG.

I. Librantz, Andre Felipe Henriques. II. Título.

CDU 624

AGRADECIMENTOS

À Deus,

ao meu pai, Biagio e à minha mãe, Olga,

à Uninove.

Muito obrigado!

BENVENGA, Marco Antonio Campos. *Comparação de Técnicas Metaheurísticas de Otimização no Processo de Hidrólise do Amido de Mandioca para Obtenção de Álcool*, 2012. 86 p. Dissertação (Mestre em Engenharia de Produção). Universidade Nove de Julho – UNINOVE, São Paulo.

RESUMO

Sinônimo de combustível renovável que polui menos em comparação com os derivados do petróleo, o álcool voltou a ocupar um lugar de destaque no cenário energético do país e também começou a ser desejado por vários outros países. Além da cana-de-açúcar o álcool também pode ser obtido através de outras fontes de matéria-prima como por exemplo: o milho, a beterraba, a cevada, a mandioca, entre outros. O que inviabiliza a produção de álcool para fins comerciais utilizando estas outras fontes, é o elevado custo. A aplicação de técnicas computacionais de otimização podem proporcionar uma solução no que tange à minimização destes custos. Neste trabalho foram aplicadas as técnicas metaheurísticas na otimização da hidrólise do amido de mandioca para produção de álcool combustível e feita uma análise de sua viabilidade econômica como alternativa ao álcool de cana-de-açúcar. O objetivo é otimizar o processo de hidrólise do amido de mandioca utilizando as técnicas Algoritmo Genético (AG), Simulated Annealing (SA), GASA, que é um algoritmo híbrido que aplica o AG para gerar uma solução inicial otimizada e, em seguida aplica o SA para melhorar esta solução, SAG, que é outro algoritmo híbrido que aplica o SA para gerar uma população inicial de resultados e, em seguida aplica os processos do AG para melhorar esta população de resultados e extrair a melhor solução encontrada e Busca Tabu. Os resultados obtidos com as técnicas foram comparados e constatou-se que o Algoritmo Genético, o GASA e o SAG encontraram a solução ótima para o processo com a determinação. Vale salientar que o SAG encontrou a solução ótima em um número maior de ensaios, demonstrando um desempenho superior. Por fim, simularam-se os impactos, ambiental e social da fabricação e do consumo do álcool de mandioca e, também, foram estimados os benefícios advindos da adoção deste produto como uma fonte de energia alternativa para o álcool de cana-de-açúcar.

Palavras chaves: Biocombustíveis, Metaheurísticas, SAG, Algoritmos Genéticos, amido.

BENVENGA, Marco Antonio Campos. **Comparison of Optimization Metaheuristics Techniques in the Process of Cassava Starch Hydrolysis for Obtaining Alcohol**, 2012. 86 p. Dissertation (Master in Production Engineers). Universidade Nove de Julho – UNINOVE, São Paulo.

ABSTRACT

Synonymous with renewable fuel that pollutes less in comparison with those derived from petroleum, alcohol returned to occupy a prominent place in the energy scenario of the country and has begun to be desired by many other countries. In addition to sugar cane, ethanol can also be obtained through other sources of raw materials such as: corn, sugar beet, barley, cassava, among others. What prevents the production of alcohol for commercial purposes using these other sources, is the high cost. The application of computational optimization techniques can provide a solution regarding the minimization of these costs. In this work metaheuristics techniques were applied in the optimization of the hydrolysis of cassava starch for production of fuel alcohol and an analysis of its economic viability as an alternative to alcohol from cane sugar. The objective is to optimize the hydrolysis process of cassava starch using the techniques Genetic Algorithm (GA), Simulated Annealing (SA), GASA, which is a hybrid algorithm which implements the AG to generate an optimized initial solution and then applies the SA to improve this solution, SAG, which is another hybrid algorithm implementing the SA to generate an initial population of results and then apply the processes of the GA population to improve this result and extract the best solution, and tabu search. The results obtained with both techniques were compared and it was found that the genetic algorithm, the GASA and SAG have found the optimal solution for the process with determination. It is worth mentioning that the SAG has found the optimal solution in a larger number of tests, demonstrating a best performance. Finally, simulated the impacts, environmental and social production and consumption of alcohol from cassava and also estimated the benefits from the adoption of this product as an alternative energy source for the alcohol from sugar cane.

Key-words: Biofuels, Metaheuristics, SAG, Genetic Algorithms, starch

Sumário

1. CONSIDERAÇÕES INICIAIS	3
1.1. Motivação e Justificativa.....	5
1.2. Estrutura do trabalho	6
2. OBJETIVOS	8
2.1. Geral.....	8
2.2. Específicos	8
3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	9
3.1. Cenário do Álcool	9
3.2. Matérias-Primas Amiláceas	10
3.3. Sustentabilidade	11
3.4. Técnicas de Otimização	12
3.5. Algoritmos Genéticos (AG)	12
3.6. Simulated Annealing (SA)	17
3.7. Algoritmo híbrido GASA.....	19
3.8. Algoritmo híbrido SAG.....	20
3.9. Busca Tabu (BT).....	21
3.10. Busca Exaustiva (BE)	22
3.11. Resumo e comentários	23
4. REVISÃO DA LITERATURA	24
4.1. Processos.....	24
4.2. Técnicas de Otimização	24
4.3. Outras Técnicas.....	25
5. MÉTODO DE PESQUISA.....	26
6. MATERIAIS E MÉTODOS.....	27
6.1. Avaliação do poder de hidrólise das enzimas	27
6.2. Fermentação do hidrolisado de mandioca.....	27
6.3. Base de Dados.....	29
6.4. Delineamento dos Experimentos.....	29
6.5. Modelagem dos Dados.....	30
6.6. Infra-estrutura computacional	31

6.7. Calibração dos algoritmos.....	32
5.7.1. Calibração do AG.....	32
6.7.2. Calibração do SA	38
6.7.3. Calibração do SAG	39
6.7.4. Calibração do GASA.....	41
6.7.5. Calibração do BT	42
7. RESULTADOS E DISCUSSÃO	45
7.1. Intervalo de variação dos fatores no experimento.....	45
7.2. Simulação do Rendimento da Hidrólise.....	46
7.3. Algoritmo Genético (AG)	49
7.3.1. Resultados obtidos com a otimização pelo AG	50
7.4. Simulated Annealing (SA)	50
7.4.1. Resultados obtidos com a otimização pelo SA	51
7.5. Algoritmo Híbrido (SAG).....	51
7.5.1. Resultados obtidos com a otimização pelo SAG	52
7.5.2. Teste e comparação do desempenho do SAG com as outras técnicas	52
7.6. Algoritmo Híbrido (GASA)	54
7.6.1. Resultados obtidos com a otimização pelo GASA	55
7.7. Busca Tabu (BT).....	55
7.7.1. Resultados obtidos com a otimização pelo BT	56
7.8. Resultados obtidos com a otimização pelo BE	57
7.9. Comparação de Desempenho entre as técnicas de otimização	57
7.10. Comparação de Desempenho entre os algoritmos de cada técnica.....	59
7.11. Demonstração do comportamento das técnicas evolucionárias	60
7.12. Análise dos aspectos de Produção.....	62
7.12.1. Balanço da massa	62
7.12.2. Cálculo dos custos.....	65
7.12.3. Custos do álcool de outras fontes.....	72
7.13. Efeitos ambientais da adoção do álcool de mandioca.....	73
8. CONCLUSÃO	76
SUGESTÃO DE TRABALHOS FUTUROS	77
TRABALHOS RESULTANTES	77

APÊNDICE

ANEXO A - CINÉTICA E OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DE SECAGEM DO
MALTE DE MILHO USANDO SIMULATED ANNEALING

ANEXO B - OBTENÇÃO DA CONDIÇÃO ÓTIMA DO PROCESSO DE
HIDRÓLISE DO AMIDO DE MANDIOCA POR AMILASES DE ASPERGILLUS
NIGER

ANEXO C - APPLICATION OF SIMULATED ANNEALING IN SIMULATION
AND OPTIMIZATION OF DRYING PROCESS OF *Zea mays* MALT

LISTAS

Abreviaturas

AG – Algoritmos Genéticos

BE – Busca Exaustiva

EDT – Esquema de Decaimento da Temperatura

SA – *Simulated Annealing*

GASA – Algoritmo híbrido GASA (AG com SA)

SAG – Algoritmo híbrido SAG (SA com AG)

BT – Busca Tabu

GA – Genetic Algorithm

ES – Exhaustive Search

TS – Tabu Search

ISM – Iterações sem Melhoria

MMS – Massa da Matéria Seca da Mandioca

MA – Massa do Amido de Mandioca

QAR – Quantidade de Açúcar Redutor

QAL(l) – Quantidade de Álcool em Litros

%RAE – Rendimento do Álcool Experimental

DA – Densidade do Álcool

TP – Tempo de Produção (segundos/litro)

Pd – Produção (litros/dia)

CEkL – Custo Energético (Kilowatt/Litro)

CEMjL – Custo Energético (Megajoule/Litro)

PATlh – Produção de Álcool Total (Litros/Hora)

PATld – Produção de Álcool Total (Litros/Dia)

CEkh – Custo Energético (Kilowatt /Hora)

PM – Preço Médio (R\$/ton)

MCP – Metros Cúbicos de Álcool Produzido

Figuras

Figura 1. Esquema cromossomial para três variáveis. Onde: Gene 1 é a Concentração; Gene 2 é a Temperatura; Gene 3 é o Tempo	13
Figura 2. Esquema de cruzamento do AG com três genes	14
Figura 3. Fluxograma do Algoritmo Genético	16
Figura 4. Fluxograma do <i>Simulated Annealing</i>	18
Figura 5. Fluxograma do GASA.....	20
Figura 6. Fluxograma do SAG	21
Figura 7. Fluxograma do Busca Tabu	22
Figura 8. Fluxograma do algoritmo Busca Exaustiva	23
Figura 9. Bioreator usado nos ensaios da hidrólise	28
Figura 10. Ajuste do modelo matemático aos dados experimentais	31
Figura 11. Desempenho do AG para diferentes números de gerações	33
Figura 12. Desempenho do AG para diferentes tamanhos populacionais	34
Figura 13. Desempenho do AG para diferentes taxas de mutação	35
Figura 14. O desempenho do AG para a taxa de elitismo diferente	36
Figura 15. O desempenho do AG para diferentes sistemas de cruzamento	37
Figura 16. Desempenho do SA com a variação do valor da Temperatura Inicial	39
Figura 17. Ajuste dos valores do parâmetro Temperatura Inicial no SAG	41
Figura 18. Ensaios de calibração do Busca Tabu com diferentes valores de ISM	43
Figura 19. Resultados da calibração do Busca Tabu	44
Figura 20. Rendimento da Hidrólise x Variação dos Fatores.....	45
Figura 21.a. Simulação da hidrólise a 35°C	46
Figura 21.b. Simulação da hidrólise a 45°C	47
Figura 21.c. Simulação da hidrólise a 55°C	47
Figura 21.d. Simulação da hidrólise a 61,8°C	48

Figura 22. Curvas de rendimento da hidrólise do amido de mandioca	49
Figura 23. Resultados obtidos com AG em 300 ensaios	50
Figura 24. Resultados obtidos com SA em 300 ensaios.....	51
Figura 25. Resultados obtidos com SAG em 300 ensaios	52
Figura 26. Curvas do desempenho das Técnicas	53
Figura 27. Resultados obtidos com GASA em 300 ensaios	55
Figura 28. Resultados obtidos com BT em 300 ensaios.....	56
Figura 29. Teste de desempenho com 300 ensaios para cada técnica de otimização.....	58
Figura 30. Comportamento das técnicas evolucionárias	60
Figura 31. Simulação da produção da massa de álcool	64
Figura 32. Planta de industrialização com cana-de-açúcar adaptada para mandioca.....	65
Figura 33. Simulação do custo de produção por litro.....	71
Figura 34. Comparação de emissão de carbono entre a gasolina e o álcool.....	75

Tabelas

Tabela 1. Composição aproximada de amidos naturais	10
Tabela 2. Matérias-Primas e rendimento em álcool	10
Tabela 3. Parâmetros utilizados para definir o EDT	18
Tabela 4. Resultados experimentais da hidrólise do amido pelas amilases a um pH 4,8....	29
Tabela 5. Resultados obtidos através da Análise de Variância	30
Tabela 6. Melhores resultados do desempenho do AG com a calibração	37
Tabela 7. Melhores resultados do desempenho do SA com a calibração.....	38
Tabela 8. Relação dos ensaios de calibração do SAG.....	40
Tabela 9. Resultados da Calibração do BT.....	42
Tabela 10. Teste de desempenho das técnicas AG, SA, GASA, SAG e BT	54
Tabela 11. Dados do processamento do algoritmo Busca Exaustiva	57
Tabela 12. Comparação de desempenho das técnicas em 300 ensaios	59
Tabela 13. Desempenho e custo computacional dos algoritmos de cada técnica.....	60
Tabela 14. Resultados da determinação da composição da farinha de mandioca	62
Tabela 15. Produção de fécula e simulação da produção da massa de álcool	63
Tabela 16. Investimento para a modificação da planta	66
Tabela 17. Preços médios da raiz de mandioca por tonelada de 2002 a 2011.....	67
Tabela 18. Gastos com a matéria-prima (mandioca) em toneladas	67
Tabela 19. Gastos com salários da mão-de-obra do setor de produção.....	68
Tabela 20. Gastos com a matéria-prima (mandioca) por unidade	68
Tabela 21. Custo total da produção	69
Tabela 22. Simulação do custo no período de 2002 a 2011	69
Tabela 23. Estimativa de custo do álcool de cana-de-açúcar de 2002 a 2011.....	70
Tabela 24. Custos de produção do álcool de mandioca e de cana-de-açúcar.....	72
Tabela 25. Custos de produção de álcool de outras fontes de matéria-prima	73

Tabela 26. Dados para o cálculo da emissão de carbono	74
Tabela 27. Estimativa de Emissão Carbono	74

1. CONSIDERAÇÕES INICIAIS

Na existência do crescente interesse por fontes alternativas de energia, principalmente por aquelas que contribuam em mitigar as emissões de carbono, característica das fontes tradicionais de energia fóssil, o uso de biocombustíveis, como o álcool e o biodiesel, entre outros, são vistos como alternativas viáveis.

As fontes de matéria-prima para a produção de biocombustíveis são de origem vegetal como a cana-de-açúcar, o milho, beterraba, cevada e mandioca entre outros. O plantio destes vegetais faz parte do agronegócio brasileiro e mundial, pois estes também são consumidos como fontes de alimento.

Por este motivo, a agricultura energética desponta, no cenário mundial, como uma grande oportunidade para promover profundas mudanças no agronegócio brasileiro. O Brasil possui a maior extensão de terra do mundo que ainda pode ser incorporada ao processo produtivo, além das extensas áreas que já foram desmatadas e, que hoje se encontram em diferentes estágios de degradação.

Assim, o uso do álcool combustível está em evidência e com ele os processos e as fontes usadas em sua obtenção, principalmente a cana-de-açúcar. O amido é uma alternativa à substituição da cana-de-açúcar na produção de álcool combustível, pelo uso do xarope obtido após a sua hidrólise. O emprego do amido para produção de álcool levará ao desenvolvimento agroindustrial a várias regiões brasileiras que têm tradição no cultivo de amiláceos, principalmente o milho (*Zea mays*), o arroz (*Oriza sativa*), a mandioca (*Manihot spp*) e outros (FERREIRA *et al.*, 2006; LEONEL e CEREDA, 2000; MENEZES, 1980). Essas matérias-primas, contudo, não são diretamente fermentáveis, necessitando de uma hidrólise prévia de suas cadeias.

Dentro do processo de obtenção de álcool por meio da hidrólise, a enzimática apresenta vantagens sobre a ácida por ser seletiva, gastar pouca energia e não gerar produtos indesejáveis. As enzimas mais empregadas para este propósito são principalmente as α e β -amilases que são encontradas de diversas fontes, como de cereais (cevada, milho, trigo, arroz, etc.) e microorganismos (FOGARTY e KELLY, 1979).

Assim, tendo a disposição, a tecnologia necessária para obtenção de álcool por meio de outras fontes diferentes da cana-de-açúcar, resta saber se é viável a implantação destes processos.

Um dos obstáculos à substituição da cana-de-açúcar na produção de álcool combustível pelo xarope de amido é a diferença nos custos, os quais são consideravelmente desfavoráveis para o amido. Por este motivo, faz-se jus a tentativa de minimizar estes custos otimizando o processo de hidrólise do amido, neste caso de mandioca, por meio de alguma técnica.

Existem várias técnicas tradicionais de otimização, tais como: programação Linear, Programação Dinâmica e Programação Não-Linear (DING *et al*, 2006). Mas estas técnicas verificam todas as soluções existentes no espaço de soluções, tornando assim, o processo de otimização lento e dispendioso.

As técnicas metaheurísticas são ferramentas poderosas para resolução de problemas de otimização complexos cujos espaços de busca das soluções ótimas sejam muito grandes para que se possa determiná-las com precisão através de um método determinístico com tempo de processamento aceitável (PASZKOWICZ, 2009).

Dentre as várias técnicas metaheurísticas utilizadas atualmente destacam-se: os Algoritmos Genéticos (AG) (HOLLAND, 1975), *Simulated Annealing* (SA) (KIRKPATRICK, GELATTI e VECCHI, 1983), a Busca Tabu (BT) (GLOVER e LAGUNA, 1997), Sistema Colônia de Formigas (*Ant Colony System* – ACS) (DORIGO, MANIEZZO e COLORNI, 1996), o algoritmo híbrido GASA(*Genetic Algorithms and Simulated Annealing*) (ZHANG *et al*, 2009) entre outros.

Para Oysu e Bingul (2009), dentre as técnicas supracitadas, o AG e o SA têm sido amplamente empregadas na resolução de problemas de otimização.

O AG desempenha um papel cada vez mais importante em estudos de sistemas adaptativos complexos, que são desde agentes adaptativos em teoria econômica, tais como turbinas de aviões e circuitos integrados (HOLLAND, 1992).

O SA é uma técnica de comportamento análogo ao processo de recozimento físico de metais e vidros (KIRKPATRICK, GELATTI e VECCHI, 1983).

O GASA é uma técnica de otimização que aplica a computação evolucionária do AG e, em seguida, a abordagem estocástica do SA (ZHANG *et al*, 2009).

O SAG, similar ao GASA, também combina a aplicação das técnicas do AG e do SA mas, no sentido inverso, ou seja, ele utiliza o SA para gerar uma população de soluções iniciais com um alto grau de qualidade. A partir daí, aplica o método evolucionário nesta população inicial.

Devido à atualidade do tema, não se encontrou relatos de pesquisas com a realização de estudos aplicando as técnicas do AG, SA, GASA, Busca Tabu e, tão pouco do SAG, na otimização das variáveis envolvidas no processo de hidrólise de amido para a produção de álcool.

Além das técnicas de otimização disponíveis, optou-se por aplicar um algoritmo que fosse capaz de encontrar a solução ótima para o processo de hidrólise do amido de mandioca para fins de comparação.

Segundo Haupt e Haupt (2004), a Busca Exaustiva (BE), também chamada de “Força Bruta” é um método para gerar, de forma sistemática, todas as soluções possíveis do espaço de busca do problema para então, determinar a solução ótima.

Por este motivo, este trabalho propõe aplicar as técnicas AG, SA, GASA, SAG e Busca Tabu no problema da otimização do processo de hidrólise do amido de mandioca para obtenção de álcool, comparando os resultados obtidos por cada técnica e, analisando qual delas foi mais eficiente e, em seguida aplicar a Busca Exaustiva para encontrar a solução ótima para validar os dados.

1.1. Motivação e Justificativa

A aplicação de técnicas determinísticas, como a Programação Linear ou, o método Simplex, na solução de problemas de engenharia tem a sua efetividade, entretanto, a aplicação de outras técnicas de otimização, como o AG, o SA, o GASA, O SAG e a Busca Tabu (BT), citadas anteriormente, podem ainda proporcionar uma otimização das soluções.

Outro aspecto, é a existência de problemas cujo universo de soluções possíveis é demasiadamente grande (NP-completos) que, ao aplicar os métodos determinísticos, mesmo com o auxílio de potentes computadores, demandaria um tempo de espera inviável para encontrar a solução ótima.

É neste caso que se torna viável a aplicação de técnicas metaheurísticas para a solução de problemas com grande quantidade de repostas possíveis. Dentre as já mencionadas, optou-se neste trabalho, pela utilização das técnicas AG, SA, GASA, SAG e Busca Tabu.

Também se buscou utilizar outra técnica além das técnicas evolucionárias já mencionadas.

A Busca Tabu (BT) é um método iterativo de otimização local que admite soluções de piora para escapar de ótimos locais (Glover, 1989a; 1989b).

A proposta de aplicação destas técnicas metaheurísticas no contexto deste trabalho demonstra ser pertinente devido à importância do tema e, dos vários benefícios advindos da possível adoção do álcool de mandioca como alternativa ao álcool de cana-de-açúcar.

Um desses benefícios seria a geração de necessidade de mão-de-obra para a produção de álcool de mandioca, tanto no campo como nas fábricas, gerando um impacto social positivo. Também há um benefício ambiental, pois a combustão do álcool é menos poluente que a de outros combustíveis de origem fóssil. Na economia, um possível benefício é a desvinculação do preço do álcool combustível do preço mundial do açúcar.

O mercado de Biocombustíveis tem crescido de forma considerável e, estudos indicam uma tendência de continuidade deste crescimento. A agricultura energética desponta, no cenário mundial, como uma grande oportunidade para promover profundas mudanças no agronegócio brasileiro.

O uso do álcool combustível está em evidência e com ele os processos e as fontes usadas em sua obtenção, principalmente a cana-de-açúcar. O amido é uma alternativa à substituição da cana-de-açúcar na produção de álcool combustível, pelo uso do xarope obtido após a sua hidrólise.

Este trabalho tem relevância pela otimização da hidrólise do amido de mandioca para produção de álcool combustível por meio da aplicação das técnicas de metaheurísticas AG, SA, GASA, SAG e BT e, pela análise de sua viabilidade econômica como alternativa ao álcool de cana-de-açúcar.

1.2. Estrutura do trabalho

Esta dissertação está dividida em sete capítulos, da seguinte forma:

1º. Capítulo - é apresentada uma introdução com suas considerações iniciais incluindo a motivação do trabalho, a justificativa e também a relevância do trabalho para o mercado de biocombustíveis e o uso do álcool de mandioca como fonte alternativa para o álcool de cana-de-açúcar.

2º. Capítulo - trata dos objetivos: geral e específicos.

3º. Capítulo - aborda a fundamentação teórica sobre demanda pelo álcool, matérias-primas, sustentabilidade e as técnicas de otimização aplicadas: Algoritmos Genéticos, *Simulated Annealing*, algoritmo híbrido GASA, algoritmo híbrido SAG e Busca Tabu e por fim, a busca exaustiva como forma de validação dos dados.

4º. Capítulo - apresenta-se a revisão de literatura.

5º. Capítulo - são apresentados os materiais e métodos utilizados neste trabalho. Desde a avaliação do poder da hidrólise até a calibração dos algoritmos de cada técnica de otimização.

6º. Capítulo - são apresentados os resultados obtidos com a aplicação das técnicas, simulações de rendimento da hidrólise, estimativas de custos de produção e análise de efeitos ambientais.

7º. Capítulo – é a conclusão do trabalho com base nos resultados obtidos.

OBJETIVOS

2.1. Geral

O objetivo deste trabalho é aplicar e comparar as técnicas Algoritmos Genéticos, *Simulated Annealing*, algoritmo híbrido GASA, algoritmo híbrido SAG e Busca Tabu (BT) para otimizar o processo de hidrólise do amido de mandioca para produção de álcool.

2.2. Específicos

- Escolher o modelo geral que mais se adapte ao comportamento do sistema de hidrólise;
- Realizar experimentos com as técnicas algoritmo genético, *simulated annealing*, algoritmo híbrido GASA, algoritmo híbrido SAG e algoritmo Busca Tabu para otimização do processo de hidrólise do amido de mandioca;
- Descobrir qual das técnicas é a mais eficiente para a otimização do processo de hidrólise da mandioca;
- Analisar o processo produtivo (balanço da massa e custos) do álcool de mandioca a partir do melhor rendimento obtido no processo de otimização;
- Analisar os impactos, ambiental e social e, estimar os possíveis benefícios do álcool de mandioca como alternativa para o álcool de cana-de-açúcar.

3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1. Cenário do Álcool

Sinônimo de combustível renovável que polui menos em comparação com os derivados do petróleo, o álcool voltou a ocupar um lugar de destaque no cenário energético do país e também começou a ser desejado por vários outros países. No caso brasileiro, o álcool renasceu com o surgimento dos carros bicomcombustíveis, além das várias manifestações de governos e empresas mostrarem o potencial de mercado e da tecnologia de produção de álcool (SANTANA, 2008). Um dos desafios do Brasil é aumentar a oferta de álcool combustível e buscar novas fontes e/ou métodos mais eficientes para produção de álcool.

O mercado de Biocombustíveis, como o Álcool, tem crescido de forma considerável e, estudos indicam uma tendência de continuidade deste crescimento.

O emprego do amido para produção de álcool levará o desenvolvimento agroindustrial a várias regiões brasileiras que têm tradição no cultivo de amiláceos, principalmente o milho (*Zea mays*), o arroz (*Oriza sativa*), a mandioca (*Manihot spp*) e outros (FERREIRA *et al.*, 2005; LEONEL e CEREDA, 2000; MENEZES, 1980).

Essas matérias-primas, contudo, não são diretamente fermentáveis, necessitando de uma hidrólise prévia de suas cadeias.

A hidrólise enzimática apresenta vantagens sobre a hidrólise ácida por ser seletiva, gastar pouca energia e não gerar produtos indesejáveis. As enzimas mais empregadas para este propósito são principalmente as α e β -amilases que são encontradas em diversas fontes, como cereais (cevada, milho, trigo, arroz, etc.) e microorganismos (FOGARTY e KELLY, 1979; REGULY, 1996).

É importante que as empresas do setor mantenham-se competitivas para manterem seus mercados e conquistarem outros. Para isto, buscam melhorar constantemente seus processos industriais, mantendo-se assim, em condições de competição.

As técnicas metaheurísticas de otimização aparecem como ferramentas que podem ajudar neste cenário, obtendo melhores valores para o rendimento da hidrólise do amido de mandioca e, conseqüente minimizando os custos de produção.

3.2. Matérias-Primas Amiláceas

Quimicamente o amido e a fécula são constituídos de glicose, unidos por ligações na forma α -glicosídicas. As ligações do tipo α são mais facilmente hidrolisadas do que as do tipo β , o que torna o uso do amido potencialmente mais interessante como substrato de processos biossintéticos. Do ponto de vista estrutural, o amido é formado por polímeros, dos quais predomina a amilose, formada por moléculas de glicose unidas por ligações glicosídicas α -1,4 que lhe dão configuração retilínea e amilopectina, polímero de maior peso molar, em que as moléculas de glicose em ligações α -1,4 e α -1,6 proporcionam configuração espacial ramificada (LIMA *et al.*, 2001). Na Tabela 1, mostra-se a composição de amidos naturais para alguns produtos.

Tabela 1. Composição aproximada de amidos naturais.

Produto natural	% amilase	% amilopectina
Amido de milho	24,0-27,0	70
Amido de arroz	15,0-18,5	79
Amido de trigo	20,0-25,0	80
Amido de mandioca	16,7-25,0	80

Fonte: Reguly (1996).

O Tabela 1 apresenta o rendimento em álcool de algumas fontes de carboidratos. Dentre estes vegetais se destacam, no Brasil: a mandioca (*Manihot spp*) e o milho (*Zea mays*). A primeira como fonte de amido preponderantemente industrial e de preparo de farinha de mesa; o segundo como fonte de amidos modificados para a indústria de alimentação e outros fins técnicos (REGULY, 1996 e 1998).

Tabela 2. Matérias-Primas e rendimento em álcool.

Matéria-prima	Produção de álcool (L/ton)
Cana moída	72 – 86
Melaço	300 – 380
Mandioca	142 – 250
Milho	330 – 380
Sorgo	350 – 400

Fonte: Reguly (1998)

3.3. Sustentabilidade

A definição mais utilizada e citada é aquela mencionada no chamado relatório Brundtland (CGEE, 2009), que diz que uma sociedade pode ser considerada sustentável quando ela atende às necessidades da geração atual e ainda preserva ou mantém a possibilidade de gerações futuras satisfazerem as suas.

De acordo com Yixiang et al (2010), dióxido de carbono (CO_2) a partir de instalações de produção de álcool estão aumentando conforme o álcool é produzido por combustíveis de transporte alternativo. O CO_2 produzido a partir de processos de fermentação de álcool é de alta pureza e é quase um gás saturado. Tal fonte, altamente concentrada de CO_2 é um candidato potencial para a captação e utilização pela indústria de CO_2 .

A diretiva da União Européia sobre Energia Renovável (2009/28/CE) (CE, 2009) estabeleceu uma meta para 10% da energia de transporte a serem cumpridas com fontes renováveis até 2020, uma meta que exige crescimento significativo na área de biocombustíveis. O crescimento do agronegócio atualmente tem sido largamente dirigido por políticas (ZAH e RUDDY, 2009), cujas iniciativas amplamente promovem os biocombustíveis. No entanto, as preocupações com os danos ambientais (desmatamento, por exemplo) e questões sociais (por exemplo, preços dos alimentos) levaram a uma série de alterações.

A utilização do bioetanol como substituto da gasolina tem como efeito uma redução de emissões líquidas de CO_2 . Considerando-se os dados de Macedo et al. (2004) para o ano de 2002, para cada m^3 de bioetanol hidratado e anidro consumido, reduz-se 1,7 e 2,6 ton, respectivamente.

Outro aspecto a ser mencionado, tem a ver com o impacto da utilização de áreas agrícolas para o cultivo de cana-de-açúcar como fonte de matéria-prima para a indústria de álcool.

O processo erosivo é a maior causa da degradação das terras agrícolas. O cultivo da cana no país é reconhecidamente uma cultura conservacionista. Alguns autores demonstram que a perda de solo com soja é cerca de 62% maior do que quando se utiliza cana-de-açúcar, e com mamona, cerca de 235% maior (DONZELLI, 2005).

O próximo capítulo aborda os tópicos relevantes às técnicas computacionais Algoritmo Genético, *Simulated Annealing*, algoritmo híbrido GASA e Algoritmo híbrido SAG, bem como a fundamentação teórica da técnica Busca Exaustiva.

3.4. Técnicas de Otimização

Segundo Mukherjee e Ray (2006), problemas de otimização normalmente envolvem a minimização ou maximização de algumas funções com uma ou mais variáveis, em relação a alguns domínios, sujeitas a um conjunto de restrições. Os algoritmos utilizados para resolver este tipo de problema podem ser determinísticos ou não-determinísticos. Métodos determinísticos geralmente usam a derivada da função objetivo para explorar a busca espaço, enquanto que os métodos não-determinísticos, sucessivamente, buscam melhorar uma ou várias soluções do modelo para obter uma aproximação da solução ótima global.

3.5. Algoritmos Genéticos (AG)

Segundo Holland *et al* (1975), o algoritmo genético (AG) consiste em uma técnica meta-heurística de otimização baseada no processo de seleção natural e tem sido usado para resolver problemas de otimização, em diversas áreas, nas últimas décadas.

Para Mitchell (1997), a pesquisa por uma hipótese apropriada começa com uma população, ou coleção, de hipóteses iniciais. Membros da população atual dão origem à próxima população por meio de operações como, cruzamento e mutação aleatória, que são inspirados nos processos da evolução biológica. A cada passo, as hipóteses da população atual são avaliadas em relação à uma dada medida de *fitness*, com as hipóteses mais adequadas selecionadas probabilisticamente como sementes para produzir a próxima geração.

A seguir é apresentado, segundo Linden (2008), alguns termos utilizados quando é feita referência ao AG:

a. Cromossomos – é uma maneira de traduzir a informação do nosso problema de uma maneira viável de ser tratada pelo computador. Quanto mais ela for adequada ao problema, maior a qualidade dos resultados obtidos.

A Figura 1 apresenta o esquema da representação cromossomial como uma maneira de traduzir a informação de uma forma viável para que o computador possa tratar.

Valor Real=8				Valor Real=26					Valor Real=15			
Gen1				Gen2					Gen3			
1	0	0	0	1	1	0	1	0	1	1	1	1
Alelo 01	Alelo 02	Alelo 03	Alelo 04	Alelo 05	Alelo 06	Alelo 07	Alelo 08	Alelo 09	Alelo 10	Alelo 11	Alelo 12	Alelo 13

Figura 1 – Esquema cromossomial para três variáveis. Onde: Gene 1 é a Concentração; Gene 2 é a Temperatura; Gene 3 é o Tempo.

No esquema cromossomial representado na Figura 2 pode-se verificar os elementos que compõem a informação dentro do cromossomo. O Alelo é a unidade binária de informação. Um conjunto de alelos compõem um Gene que, representa em código binário o valor Real de uma das variáveis do problema.

Portanto, um cromossomo é a concatenação das variáveis que fazem parte de um determinado problema.

b. População Inicial – é o conjunto de indivíduos (cromossomos) escolhidos aleatoriamente.

c. Função de Avaliação – é a maneira utilizada pelo AG para determinar a qualidade de um indivíduo como solução do problema em questão.

d. Seleção de pais – o método de seleção de pais deve simular o mecanismo de seleção natural que atua sobre as espécies biológicas, em que os pais mais capazes geram mais filhos, ao mesmo tempo em que os pais menos aptos também podem gerar descendentes. Deste modo, os indivíduos com função de avaliação alta têm privilégios neste processo, sem desprezar completamente aqueles com função de avaliação baixa.

e. Cruzamento – Após a seleção dos pais pelo módulo de seleção, um ou mais pontos de corte no cromossomo são selecionados separando os pais em partes. O cruzamento de partes distintas de cada par de pais formará um novo par de indivíduos, chamados Filhos. Estes filhos farão parte da nova população.

A Figura 2 ilustra um cruzamento de dois indivíduos pais formados por três genes simulando as três variáveis envolvidas no processo de hidrólise (concentração, temperatura e tempo). Cada variável tinha um ponto de corte que, conforme foi estabelecido na calibração do AG tinha sua posição determinada aleatoriamente.

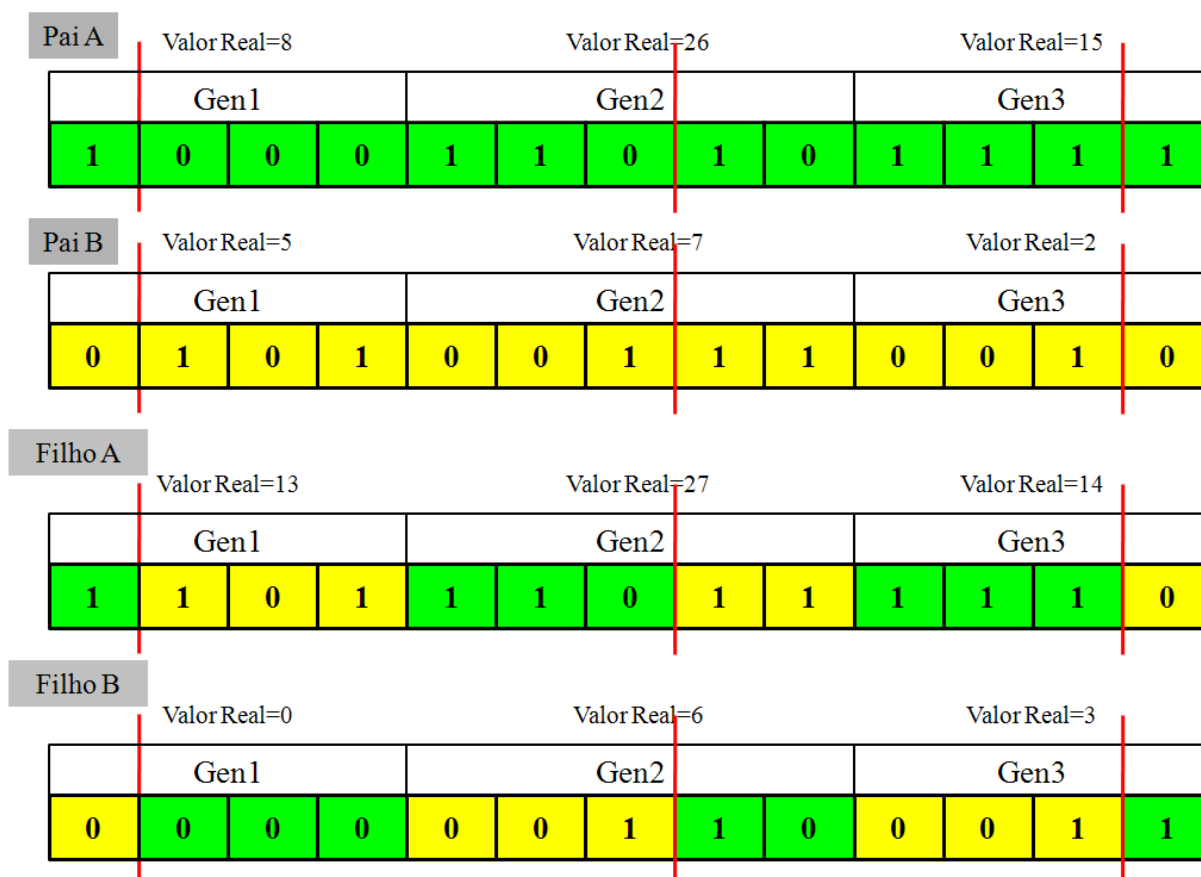


Figura 2 – Esquema de cruzamento do AG com três genes.

Os filhos podem ser gerados da seguinte forma: O filho A é formado pela junção da primeira parte de cada gene do cromossomo do pai A com a segunda parte de cada gene do cromossomo do pai B. filho B é formado pela junção da segunda parte de cada gene do cromossomo do pai A e na primeira parte de cada gene do cromossomo do pai B. Mais de um ponto de corte pode ser selecionado para o esquema de cruzamento. Neste trabalho, foram selecionados três pontos de corte.

f. Ponto de Corte – é uma posição entre dois genes de um cromossomo. Cada indivíduo de n genes contém $n-1$ pontos de corte, e este ponto de corte é o ponto de separação entre cada um dos genes que compõem o material genético e cada pai. O ponto de corte pode ser fixo ou determinado aleatoriamente. Também pode haver mais de um ponto de corte no cromossomo e, estes pontos de corte podem ser fixos ou, determinados aleatoriamente, dependendo do esquema de cruzamento escolhido.

g. Mutação – Depois de compostos os filhos, entra em ação o operador de mutação. Este, opera da seguinte forma: ele tem associado uma probabilidade baixa e é sorteado um

número entre 0 e 1. Se ele for menor que a probabilidade predeterminada então o operador atua sobre o gene em questão, alterando-lhe o valor aleatoriamente.

O valor da probabilidade que decide se o operador de mutação será ou não aplicado é um dos parâmetros do AG.

h. Elitismo – é uma pequena alteração no módulo de população que melhora o tempo de processamento, mas que garante que o desempenho do AG cresça com o decorrer das gerações. A idéia básica por trás do elitismo é a seguinte: os n melhores indivíduos de cada geração não devem “morrer” junto com a geração, mas sim passar para a próxima geração visando garantir que seus genomas sejam preservados.

i. Geração – é o conjunto de indivíduos (população) que é submetido aos operadores de avaliação, cruzamento e mutação em cada laço de repetição do processamento do AG. Ao determinar a quantidade de gerações que um AG terá em seu processamento, determinou-se o seu número de laços de repetição ou ciclos.

A Figura 3 ilustra passo a passo, para um melhor entendimento, a técnica de otimização de processos por meio de algoritmos genéticos.

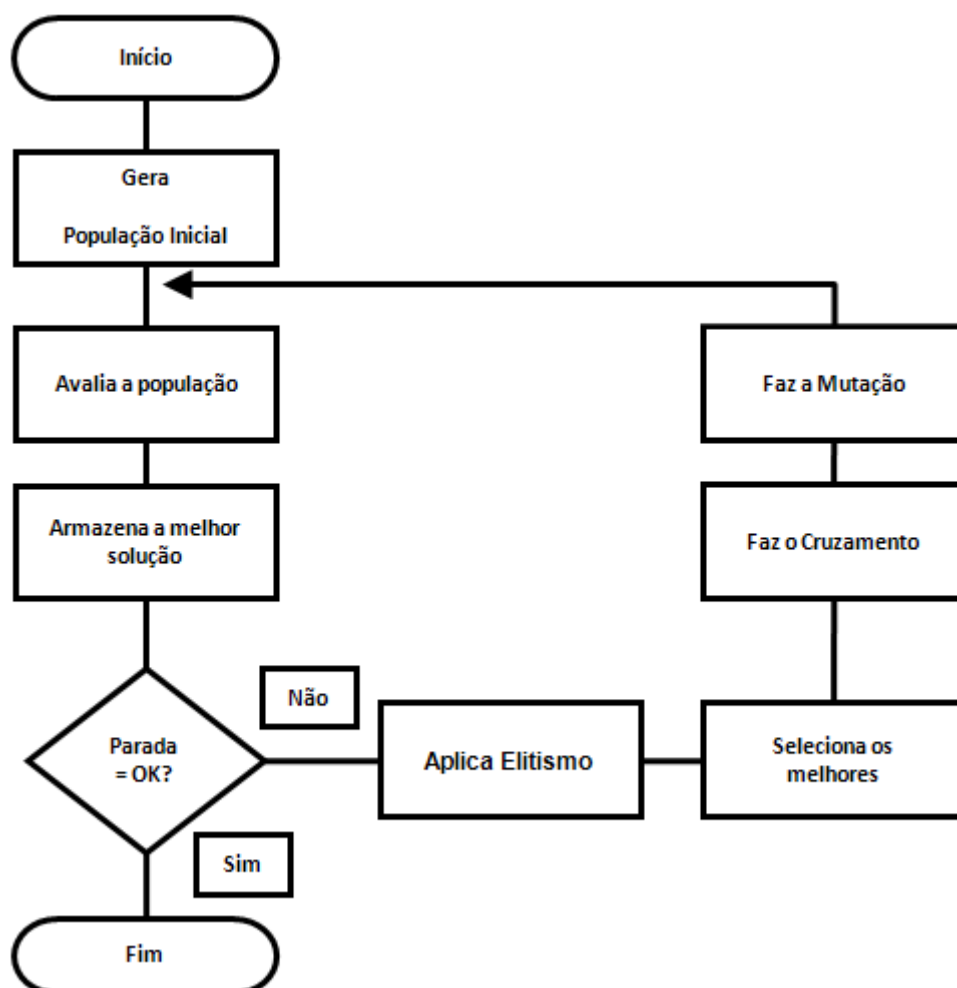


Figura 3 – Fluxograma do Algoritmo Genético adaptado de Linden (2008).

Como pode-se observar, na Figura 3, a técnica considera todos os elementos responsáveis pelo processo de evolução das espécies desde os microscópicos como o Cromossomo até os Macroscópicos como Indivíduos, Gerações, etc.

Para o AG ser modelado com o intuito de encontrar os valores para atender as restrições das variáveis envolvidas no processo de hidrólise e maximizar a função objetivo, o ponto de partida é definir o tamanho do cromossomo. Para isto, primeiro define-se o intervalo de valores que os parâmetros a serem estimados podem assumir. Diante das premissas adotadas, define-se o tamanho do cromossomo com seus respectivos alelos e genes. Para determinar o tamanho necessário que um cromossomo deve ter de acordo intervalo de restrição das variáveis envolvidas no processo, utilizou-se a equação (1) (PACHECO, 1999).

$$2^k \geq (X_{m\acute{a}x} - X_{m\acute{i}n}).10^p \text{ onde,} \quad (1)$$

k é o comprimento da string binária,

p é a precisão,

$X_{m\acute{a}x}$ é o valor máximo da variável e

$X_{m\acute{i}n}$ é o valor mínimo da variável.

Com cada gene é possível representar, para cada parâmetro, um valor de intervalo, o que atende as restrições impostas. O AG foi configurado da seguinte maneira:

- (a) Número de gerações;
- (b) Tamanho da população;
- (c) Taxa de mutação;
- (d) Taxa de elitismo;
- (e) Esquema de cruzamento.

Conforme Linden (2008) em cada geração a probabilidade de um ou vários indivíduos, tornar-se uma solução do problema é aumentada. Diferente de outras técnicas de busca, o AG opera sobre a população paralelamente, rendendo várias soluções em um momento.

3.6. *Simulated Annealing* (SA)

Segundo (KIRKPATRICK, GELATTI e VECCHI, 1983), *Simulated Annealing* (SA) ou têmpera simulada, é uma técnica de busca local que simula o processo de recozimento de metais, no qual o metal é aquecido a altas temperaturas e, em seguida, é feito um resfriamento sistemático do mesmo visando atingir um ponto de equilíbrio caracterizado por uma microestrutura ordenada e estável. Antes de se processar o SA, é necessário definir o cronograma de resfriamento que, é determinado pelo Esquema de Decaimento da Temperatura.

O Esquema de Decaimento da Temperatura (EDT), define como a temperatura é decrescida e o número de iterações realizadas em cada temperatura. A convergência do SA, assim como o tempo de processamento e a probabilidade de aceitação estão diretamente ligados ao EDT adotado. Segundo Oysu e Bingul (2009), uma das dificuldades para se determinar o EDT, é que cada problema requer um tipo.

A Tabela 3 apresenta os parâmetros utilizados para se definir o EDT e o valor adotado para cada uma delas neste trabalho.

Tabela 3 - Parâmetros utilizados para definir o EDT.

Parâmetro	Valor
Temperatura inicial ($Temp0$)	1.000.000
Função de decaimento da Temperatura ($Temp$)	$Temp(i+1) = Temp(i) - 1$
Número de iterações em cada Temperatura	1
Critério de Parada do algoritmo	$Temp = 0$

A função de decaimento da temperatura, apresentada na Tabela 3, determina um esquema de decaimento Linear.

A Figura 4 (VASAN e RAJU, 2009), ilustra os passos principais da técnica de otimização de processos por meio do *Simulated Annealing*.

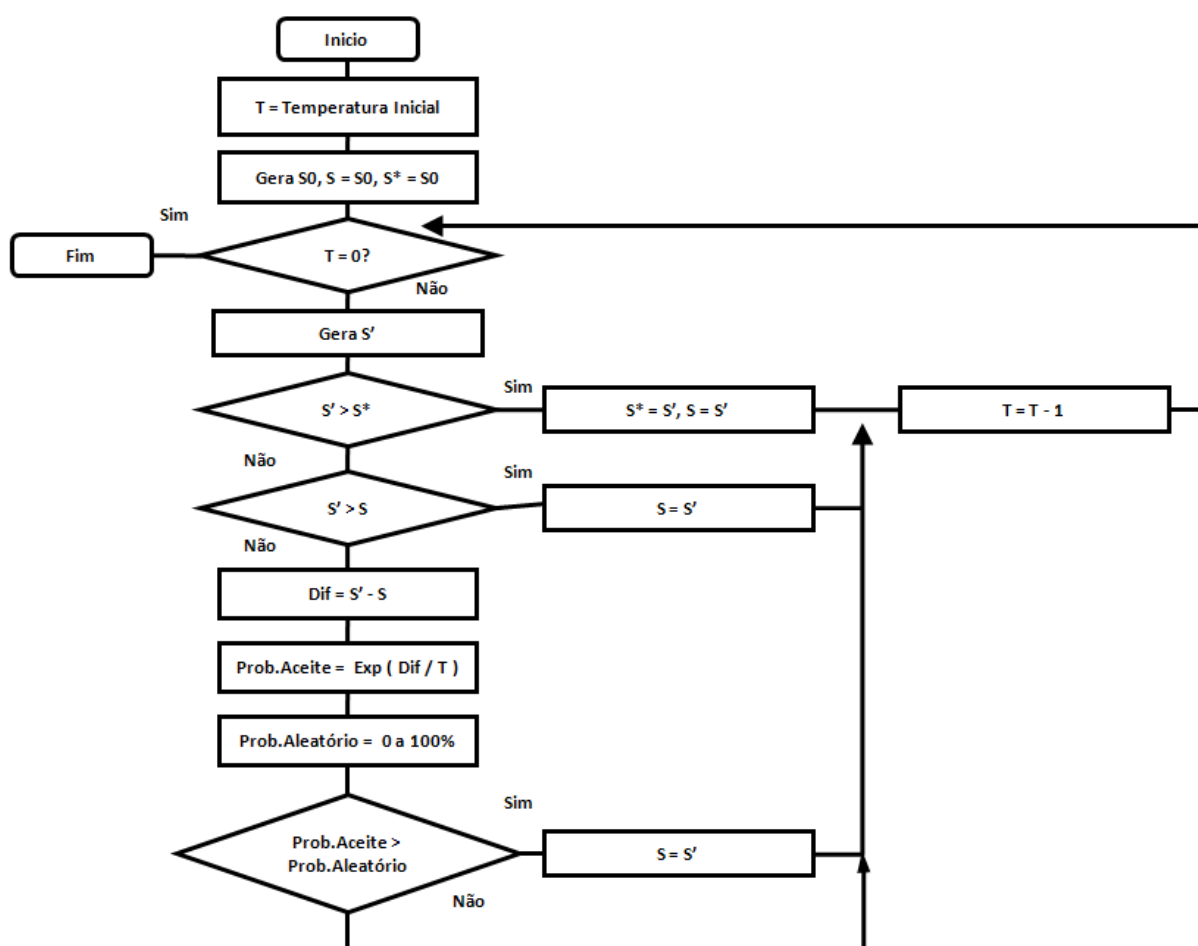


Figura 4 – Fluxograma do *Simulated Annealing* adaptado de (VASAN e RAJU, 2009).

No fluxograma da Figura 4, a variável NI refere-se ao número de iterações ou ciclos que o algoritmo irá repetir. O “critério Metropolis”, segundo Vasan e Raju (2009), é a probabilidade do ponto seguinte estar em $x(t' + 1)$. Depende da diferença nos valores em

função desses dois pontos ou $\Delta E = E(t' + 1) - E(t')$. O valor de probabilidade $P(E(t' + 1))$ é calculada usando a distribuição de probabilidade de Boltzmann, como mostra a equação 2.

$$P(E(t' + 1)) = \min(1, e^{(-\Delta E/k_b T)}) \quad (2)$$

onde, $e^{(-\Delta E/k_b T)}$ determina a rapidez com que decresce a temperatura.

3.7. Algoritmo híbrido GASA

Uma técnica híbrida do Algoritmo Genético com o *Simulated Annealing* tem sido usada com sucesso. Oysu e Bingul (2009), utilizaram o algoritmo híbrido GASA num problema de otimização do tempo de usinagem. Zhang *et al* (2007), utilizaram a mesma técnica num sistema de escalas de tripulação de avião. Han *et al* (2009), fizeram uma comparação do híbrido GASA com uma técnica Fuzzy c-means modificada no problema do canal não-linear cego.

Segundo Zhang *et al* (2009), o algoritmo híbrido GASA é uma técnica de otimização global que aplica a computação evolucionária e, em seguida, uma abordagem estocástica, obtendo três características vantajosas de ambos os algoritmos, AG e SA: (i) Mantém o paralelismo do AG na busca global; (ii) Utiliza a transição de estado do SA para melhorar a diversidade e evitar o problema de convergência prematura do AG; (iii) O SA torna a mutação do AG mais controlável através do seu parâmetro de temperatura.

A Figura 5 (OYSU e BINGUL, 2009) ilustra os passos principais da técnica de otimização de processos por meio do algoritmo híbrido GASA.

O algoritmo híbrido GASA acontece em duas grandes etapas. Em primeiro lugar, executa o Algoritmo Genético (AG) para gerar uma solução ótima ou sub-ótima do problema. Em seguida, executa o processo do *Simulated Annealing* (SA) partindo da solução gerada pelo AG.

Dentro da etapa do AG no GASA, os passos são iguais aos de um AG comum, ou seja: a.1) define os parâmetros iniciais, b.1) gera população, c.1) avalia a população, d.1) se a melhor solução foi encontrada, então, passa-se a solução e o controle do algoritmo para o SA. Senão, e.1) executa seleção, f.1) faz o cruzamento, h.1), faz a mutação e retorna ao passo (b.1).

Na etapa do SA no GASA, os passos também são iguais aos de um SA comum, com exceção à primeira solução gerada que, ao invés de ser aleatória, é fornecida pela AG.

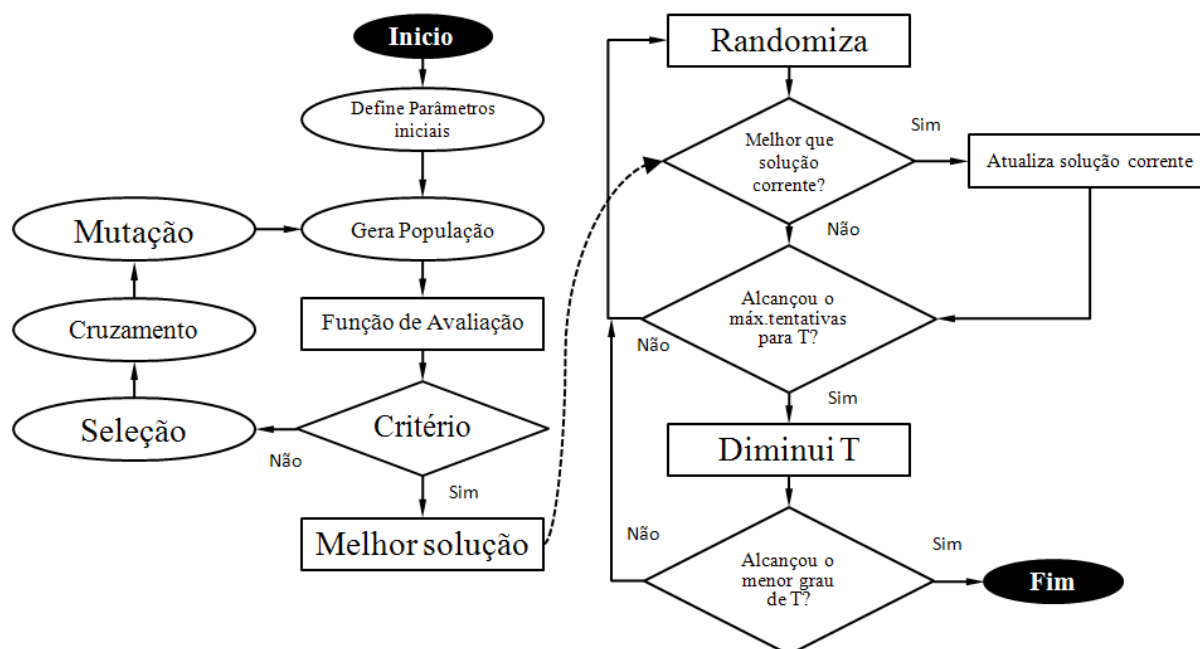


Figura 5 – Fluxograma do GASA adaptado de Oysu e Bingul, (2009).

Nota-se que o algoritmo aplica a técnica do AG em primeiro lugar gerando uma solução. Em seguida, é aplicada a técnica do SA na tentativa de melhorar esta solução.

3.8. Algoritmo híbrido SAG

O algoritmo SAG consiste na união dos algoritmos *Simulated Annealing* (SA) e Algoritmos Genéticos (AG) em um único algoritmo no intuito de potencializar a busca da solução ótima ou de uma solução perto de ótima dentro do universo de soluções de um determinado problema (AUTOR, 2012).

O algoritmo híbrido GASA já faz esta união, aplicando primeiro a técnica evolucionária do AG para gerar um resultado ótimo ou subótimo e, em seguida aplica a técnica do SA para melhorar este resultado obtido.

No caso do algoritmo SAG, acontece o contrário. O algoritmo utiliza a técnica do SA para gerar uma população inicial de bons resultados e, em seguida, aplica a técnica evolucionária do AG para melhor -los.

Como no AG, a geração da População Inicial é totalmente aleatória, utilizou-se, no caso do algoritmo SAG, o SA para melhorar a qualidade dos indivíduos desta população de resultados, aumento-se assim, as chances de encontrar a solução ótima do problema.

A Figura 6, ilustra os passos principais do algoritmo SAG, o qual em sua primeira parte utiliza a metodologia do SA para a geração da População Inicial e, depois, aplica a técnica evolucionária do AG para melhoria dos resultados.

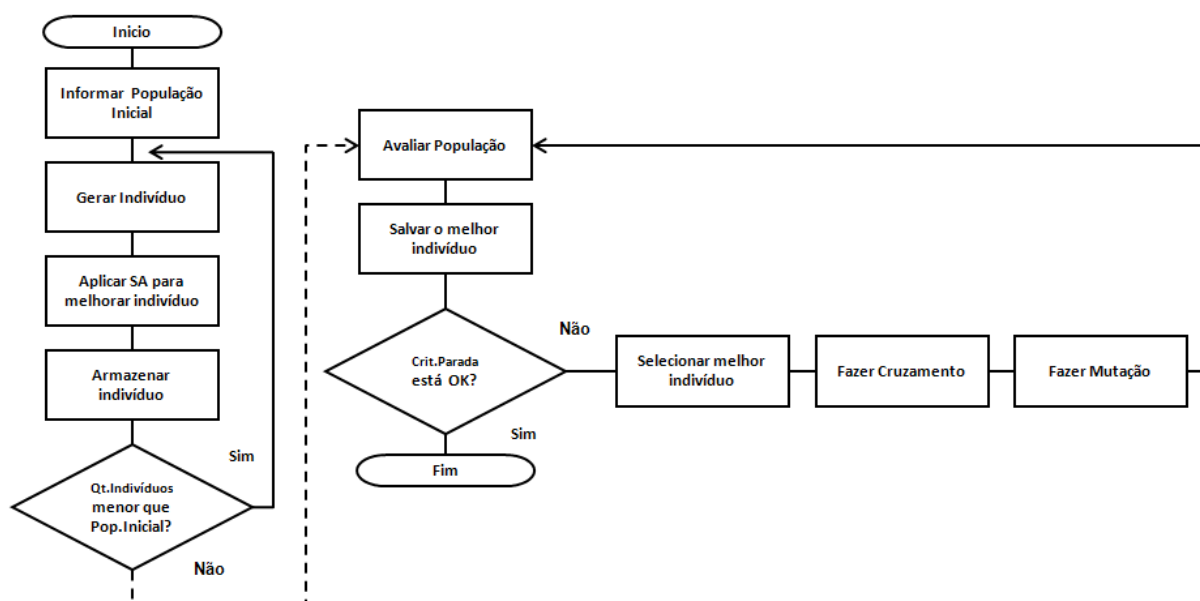


Figura 6 – Fluxograma do SAG.

A Figura 6 apresenta, de forma geral, os passos executados pelo algoritmo SAG na otimização de um processo. A primeira parte utiliza os parâmetros do SA para a geração dos resultados iniciais (População Inicial) e, a segunda parte é igual ao processo evolucionário do AG.

3.9. Busca Tabu (BT)

A Busca Tabu (Figura 7) é uma técnica iterativa de otimização local que admite soluções de piora para escapar de ótimos locais. A cada iteração seleciona-se o melhor vizinho s' do estado corrente s . Independentemente de s' ser melhor ou pior que s , s' será o novo estado corrente. Se s' for melhor que a melhor solução encontrada até o momento s^* , então esta é substituída por s' . Como esse mecanismo não é suficiente para escapar de ótimos locais, uma vez que poderia haver retorno a uma solução previamente gerada, o algoritmo usa o conceito de lista tabu, que é na verdade, uma lista que registra os estados que já foram visitados (ARAÚJO *et al*, 2010). O algoritmo chega ao fim quando alcança um certo critério de parada. Geralmente utiliza-se um determinado número de iterações sem melhoras.

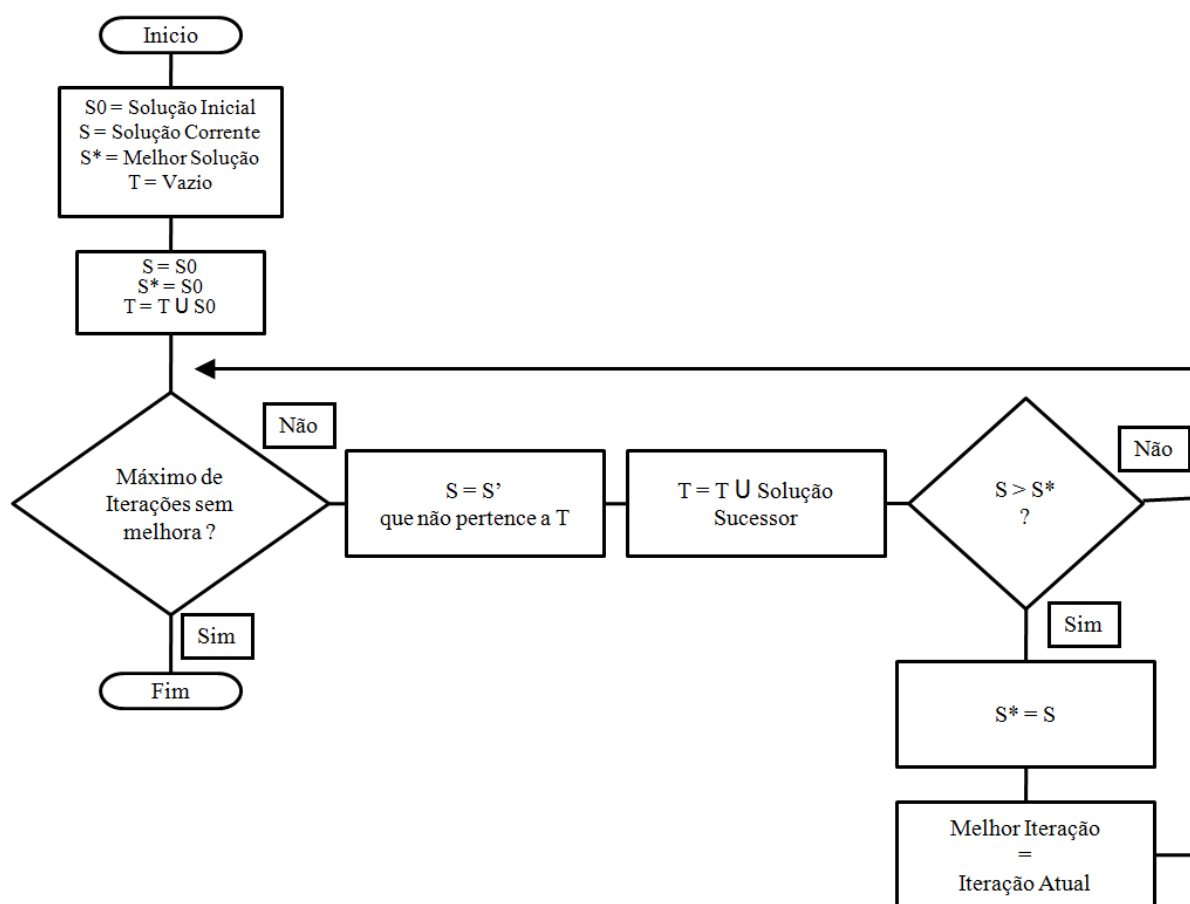


Figura 7 – Fluxograma do Busca Tabu.

A Figura 7 apresenta, de forma geral, os passos executados pelo algoritmo Busca Tabu (BT) na otimização de um processo.

3.10. Busca Exaustiva (BE)

Segunda Haupt e Haupt (2004), a Busca Exaustiva, também chamada de “Força Bruta” é um método para gerar, de forma sistemática, todas as soluções possíveis do espaço de busca do problema para então, determinar a solução ótima.

A Busca Exaustiva é um dos algoritmos mais simples de se implementar, porém, torna-se inviável computacionalmente quando o espaço de soluções possíveis do problema é muito grande. O custo computacional é proporcional ao número de soluções e o tempo de processamento cresce exponencialmente conforme o aumento do número de soluções (ARAÚJO, LIBRANTZ e ALVES, 2009). A Figura 8 apresenta o passos principais do algoritmo da Busca Exaustiva.

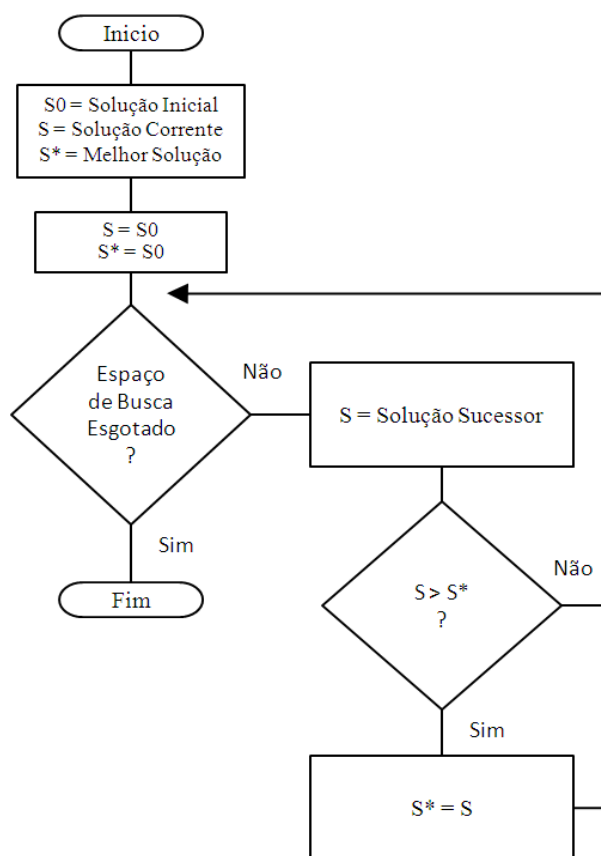


Figura 8 – Fluxograma do algoritmo Busca Exaustiva.

Nota-se na Figura 8 que o algoritmo Busca Exaustiva (BE) não possui parâmetros passíveis de calibração. Não há a necessidade desta operação pois, o método faz uma varredura em todo o espaço de soluções.

3.11. Resumo e comentários

Neste capítulo, foi apresentada uma fundamentação teórica dos assuntos que permeiam este trabalho. Primeiro abordou-se o cenário do álcool no Brasil e no mundo, passando pelo mercado de biocombustíveis e o benefício do emprego do amido para produção de álcool para o desenvolvimento de várias regiões brasileiras que têm tradição no cultivo de amiláceos. Depois se abordou o processo de hidrólise enzimática e sua vantagem sobre a hidrólise ácida. Também se comentou sobre a importância da manutenção da competitividade das empresas com a otimização de seus processos e a utilização de técnicas metaheurísticas como ferramentas para esta otimização.

A seguir é apresentada uma revisão de trabalhos que abordam estudos sobre a produção de biocombustíveis de amido e, também a utilização de técnicas de otimização para este processo de produção.

4. REVISÃO DA LITERATURA

4.1. Processos

Bartee *et al* (2009) desenvolveram uma aplicação de controle industrial usando um modelo preditivo não-linear para o processo de fermentação do etanol combustível. Eles demonstraram que, usando dados empíricos e conhecimento do processo de fermentação, puderam gerar modelos numericamente eficientes que possibilitou uma otimização, melhorando a performance da planta.

Chun-rong *et al* (2010) realizaram uma análise energética do etanol combustível a base de mandioca na China considerando três etapas: plantio, transporte e produção.

Wanbin *et al* (2010) realizaram um estudo sobre a obtenção de biogás feito de águas residuais de concentrado nas destilarias de cana e mandioca.

Tangkitjaroenmongkol *et al* (2011) aplicaram métodos de agrupamento K-means junto com o GIS (em português, Sistema de Informação Geográfica) na Tailândia para otimizar o processo logístico de coleta e transporte de mandioca para os centros de tratamento.

Atong *et al* (2011) investigaram a viabilidade da gaseificação catalítica do rizoma da mandioca para a geração de combustível, utilizando um reator de leito fixo.

Afshar (2011) aplicou a técnica de Enxame de Partículas na operação de reservatórios de larga escala, otimizando o processo de decisão de liberação de volumes, utilizando a equação de continuidade para definir o conjunto de limites para a variável de decisão do próximo período que satisfaça as restrições de armazenamento de volume.

4.2. Técnicas de Otimização

Mitchell (1997) no seu capítulo sobre Algoritmos Genéticos, encontrou-se várias menções ao processo otimização. São elas:

- a. Algoritmos genéticos (AG) têm sido aplicados com sucesso em uma variedade de tarefas de aprendizagem e para outros problemas de otimização. Por exemplo, eles têm sido usados para aprender coleções de regras para controlar um robô e para otimizar a topologia e os parâmetros de aprendizagem para uma Rede Neural Artificial.
- b. O problema atribuído ao AG é pesquisar um espaço de hipóteses candidatas e identificar a melhor delas. No AG, a melhor hipótese é aquela que otimiza uma medida numérica pré-definida para um determinado problema, chamada de hipótese *fitness*.

- c. Um Algoritmo Genético pode ser visto como uma técnica geral de otimização que pesquisa um grande espaço de objetos candidatos, buscando um que tenha o melhor desempenho de acordo com a função objetivo.

Konzen *et al.*(2003) otimizaram os métodos de controle de qualidade de fármacos aplicando Algoritmos Genéticos e Busca Tabu em modelos de regressão multivariada objetivando minimizar o erro das amostras de validação.

Li, Wang e Liu (2006) aplicaram uma técnica evolucionária híbrida para otimização e aplicação da estimação de parâmetros de sistemas não-lineares.

Zhang, Rao e Zhou (2007) aplicaram o algoritmo híbrido GASA em um sistema de escalonamento de tripulação de linhas aéreas.

Sosa *et al.*(2007) aplicaram um algoritmo de Busca Dispersa a um problema clássico de roteamento de veículos com o objetivo de minimizar os custos de operação da frota.

Souza, Moretti e Podestá (2008) aplicaram a técnica de Busca Tabu para otimizar a programação da grade de horários em escolas públicas do ensino fundamental e médio.

Qiu *et al* (2009) aplicaram uma abordagem baseada em algoritmos genéticos para o problema de escalonamento flexível de Job-Shop.

Zahedi, Elkamel e Lohi (2010) aplicaram Algoritmos Genéticos na otimização do processo supercrítico de extração de nimbin das sementes de nin.

4.3. Outras Técnicas

Hjersted e Henson (2005) otimizaram a produtividade de etanol de levedura em fermentadores de batelada por meio de modelagem populacional da produção.

Schweiger *et al* (2010) otimizaram toda a planta de uma usina de etanol usando modelos híbridos paramétricos. Eles representaram as unidades de processamento da planta como modelos de atalho parametrizados com parâmetros que são modelados empiricamente baseados em dados atuais da planta.

Iliev *et al* (2011) aplicaram Rede Neural Artificial na otimização da produção de bio-etanol com uma abordagem baseada na arquitetura de rede neural recorrente (em inglês Echo State Network) com o objetivo de aumentar a produtividade do processo que define o perfil ideal da taxa de diluição.

Peipei *et al* (2011) otimizaram o processo de fermentação de etanol de alta concentração por leveduras auto-floculantes utilizando a metodologia de superfície de resposta.

5. MÉTODO DE PESQUISA

Primeiramente realizou-se uma pesquisa bibliográfica às bases e periódicos Capes, Scielo e IEEE.

Devido ao tipo de abordagem realizada para o problema de otimização da hidrólise utilizou-se, o método de pesquisa axiomática quantitativa pois, embora esta técnica possa levar a resultados qualitativamente inferiores cientificamente, poderá proporcionar resultados superiores quando o problema ou o processo a ser estudado não pode ser justificado apenas com as análises da matemática pura (BERTRAND e FRANSOO, 2002).

Nesta dissertação foram testados cinco técnicas de otimização no processo de hidrólise do amido de mandioca com o intuito de encontrar aquela que é mais eficiente. Com a utilização dos cálculos de Soma, Média e Variância, possibilitou-se verificar por meio dos dados experimentais gerados com os ensaios, produtivos (10 ensaios) e do teste de desempenho (300 ensaios) qual das técnicas é a mais eficiente.

Embora haja a disponibilidade de vários aplicativos gratuitos e de código aberto, como por exemplo, o GALib, do Instituto de Tecnologia de Massachusets – *Massachusets Intitute of Technology* (MIT), amplamente utilizada; optou-se pelo desenvolvimento dos algoritmos que contemplam cada técnica utilizada neste trabalho com o objetivo de obter um conhecimento minucioso de cada uma delas.

6. MATERIAIS E MÉTODOS

6.1. Avaliação do poder de hidrólise das enzimas

Biorreatores com manta de aquecimento e agitação mecânica foram montados. As amilases dos diferentes microorganismos foram testadas. Como base matemática para obtenção dos modelos cinéticos será empregada à metodologia de Michaelis-Menten (CURVELO-SANTANA, 2003), os efeitos de fatores como quantidade de amido e enzimas no meio reacional, pH e temperatura. A concentração de glicose gerada ($C_{\text{glicoseGerada}}$) será determinada nas amostras, coletadas dos biorreatores em intervalos de tempo pré-definidos, pelo método do Miles Laboratory (método do DNS) apresentado em Santana (2008). O rendimento do processo de hidrólise ($\%R_{\text{Hidrólise}}$) será dado pela concentração de amido hidrolisado ($C_{\text{AmidoHidrolisado}}$) e a concentração de amido inicial ($C_{\text{AmidoInicial}}$) ou a relação entre a glicose gerada e a concentração de glicose teórica ($C_{\text{GlicoseTeórica}} = 1,111 * C_{\text{AmidoInicial}}$), como segue na Equação 3 (SANTANA, 2008):

$$\%R_{\text{Hidrólise}} = \left(\frac{C_{\text{AmidoHidrolisado}}}{C_{\text{AmidoInicial}}} \right) \cdot 100 = \left(\frac{C_{\text{GlicoseGerada}}}{C_{\text{GlicoseTeórica}}} \right) \cdot 100 \quad (3)$$

6.2. Fermentação do hidrolisado de mandioca

Aos produtos obtidos da condição ótima de hidrólise nos biorreator foram adicionados 1g/L de $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, 0,1g/L de MgSO_4 e sacarose nas concentrações de 40g/L e 10g/L para os mostos contendo 2,2% e 5% de amido, respectivamente. Como o pH estava entre 4-5 não necessitou ajustá-lo. Os mostos foram esterilizados por choque térmico. Três diluições das dornas principais foram feitas para facilitar a adaptação da levedura (do gênero *Saccharomyces*) que foram inoculadas no menor destes recipientes. Transferiram-se diariamente as diluições para as dornas seguintes (da menor para a maior) até que o inocular na dorna principal, onde passou 12 dias fermentando. O teor alcoólico e de AR (em g glicose/100 mL) foram medidos regularmente (CURVELO-SANTANA, 2008) para acompanhar o desenvolvimento da fermentação. O rendimento da fermentação é dado pela Equação 4, que foi obtida da cinética de fermentação da glicose a álcool (CURVELO-SANTANA, 2008).

$$RENDIMENTO = \left(\frac{\frac{^{\circ}GL \text{ ou } \%(v/v) \text{ do fermentado}}{0,795(g/mL)}}{\left(\frac{180}{162}\right) * (g \text{ amido}/100mL) + \left(\frac{2*180}{342}\right) (gSacarose/100mL)} \right) * 100 \quad (4)$$

Após o término da fermentação foram determinados os teores de AR, ART pelo método do Miles Laboratory (MILLER, 1959); de cinza pelo método da calcinação a 500-600°C por 6-8 horas, de extrato seco a 103-105°C por 6-8 horas e os teores de álcool pelos métodos densimétricos e com o uso do alcoolômetro Gay Lussac (CURVELO-SANTANA, 2008).

De acordo com Curvelo-Santana *et al* (2007), O experimento de degradação do amido foi ensaiada em um biorreator com 2 L de volume total, com um agitador mecânico de mistura, e uma jaqueta para o aquecimento a temperaturas de operação.



Figura 9. Bioreator usado nos ensaios da hidrólise do amido de mandioca, (CURVELO-SANTANA *et al* 2007).

O Biorreator foi operado em batelada, que continha 1 L de solução de amido de mandioca e 5 g de malte de milho, em constante agitação de 70 rpm e pH 5, como mostrado na Figura 8.

6.3. Base de Dados

Todos os experimentos foram previamente planejados, de acordo com a metodologia encontrada em Barros Neto et al. (1995 e 2001). As metodologias empregadas para a aquisição dos dados pelo autor estão citadas a seguir:

6.4. Delineamento dos Experimentos

Santana *et al.*, (2011) apresenta na Tabela 4 os ensaios realizados e seus respectivos valores de rendimento de hidrólise experimentais e, afirma que o rendimento da hidrólise do amido esteve na maioria das vezes acima dos 40%, chegando a alcançar valores próximos aos 75% para o ensaio a 61,82°C e 15 g/L de amido.

Tabela 4 - Resultados experimentais da hidrólise do amido pelas amilases a um pH 4,8.

Ensaio	C _{Amido} (g/L)	T (°C)	t(min)	%R _{Hidrolise}
1	10 (-1)	35 (-1)	30 (-1)	31,205
2	20 (+1)	35 (-1)	30 (-1)	17,9555
3	10 (-1)	55 (+1)	30 (-1)	36,4788
4	20 (+1)	55 (+1)	30 (-1)	29,6933
5	10 (-1)	35 (-1)	90 (+1)	39,8652
6	20 (+1)	35 (-1)	90 (+1)	46,4304
7	10 (-1)	55 (+1)	90 (+1)	63,4678
8	20 (+1)	55 (+1)	90 (+1)	60,6963
9	15 (0)	45 (0)	60 (0)	44,2345
10	15 (0)	45 (0)	60 (0)	45,1021
11	15 (0)	45 (0)	60 (0)	42,291
12	6,590 (-1,682)	45 (0)	60 (0)	44,5209
13	23,375 (+1,682)	45 (0)	60 (0)	44,0672
14	15 (0)	28,18 (-1,682)	60 (0)	39,0158
15	15 (0)	61,82 (+1,682)	60 (0)	73,2014
16	15 (0)	45 (0)	9,540 (-1,682)	12,1994
17	15 (0)	45 (0)	110,46 (+1,682)	49,0434

Fonte: Curvelo-Santana *et al.*, (2011).

A partir dos dados experimentais da hidrólise, o próximo passo foi o ajuste dos dados pelo método dos mínimos quadrados. Este método tem como base critérios matemáticos rigorosos para estimar os coeficientes do modelo, a partir dos dados experimentais.

6.5. Modelagem dos Dados

A Equação 5 (SANTANA *et al*, 2011), é o modelo ajustado aos dados experimentais que melhor descreve o comportamento do rendimento da hidrólise enzimática do amido solúvel, sob influência da concentração de amido(C_{Amido}), da temperatura(T_{C°) e do tempo(t_{min}).

$$\%Y_{Hydrolysis} = 44,07 - 1,25C + 8,23T + 11,50t - 0,51C^2 + 3,67T^2 - 5,34t^2 - 0,36CT + 2,98Ct + 2,61Tt \quad (5)$$

A Tabela 5 apresenta o resultado da avaliação do ajuste do modelo empírico utilizado (Equação 5) aos dados experimentais. Para que um modelo possa ser estatisticamente significativo é necessário que $F_{calc (5,5)} > F_{tab (5,5)}$ e para que ele esteja ajustado aos dados experimentais é necessário que $F_{calc (3,2)} < F_{tab (3,2)}$ e ao coeficiente de correlação deve estar se aproximando de 1,0. Sendo assim, o modelo é preditivo e pode ser usado para descrever significativamente os dados experimentais.

Tabela 5 – Resultados obtidos através da Análise de Variância.

Fonte de Variação	Soma Quadrática	Graus de Liberdade	Média Quadrática	Ftab	Fcalc
Regressão	3541,052	9	393,45		
Resíduos	113,849	7	16,264	3,677	24,19
Falta de Ajuste	109,705	5	21,941		
Erro Puro	4,144	2	2,072	19,3	10,59
Total	3654,901	16			
% de variância explicada =				96,885	
% máxima variância explicável =				99,887	
Coeficiente de Determinação (R^2) =				0,9689	

Fonte: Curvelo-Santana *et al* (2011).

A título de ilustração, a Figura 10 mostra a aderência da curva dos dados gerados pelo modelo em relação aos dados experimentais da hidrólise do amido de mandioca.

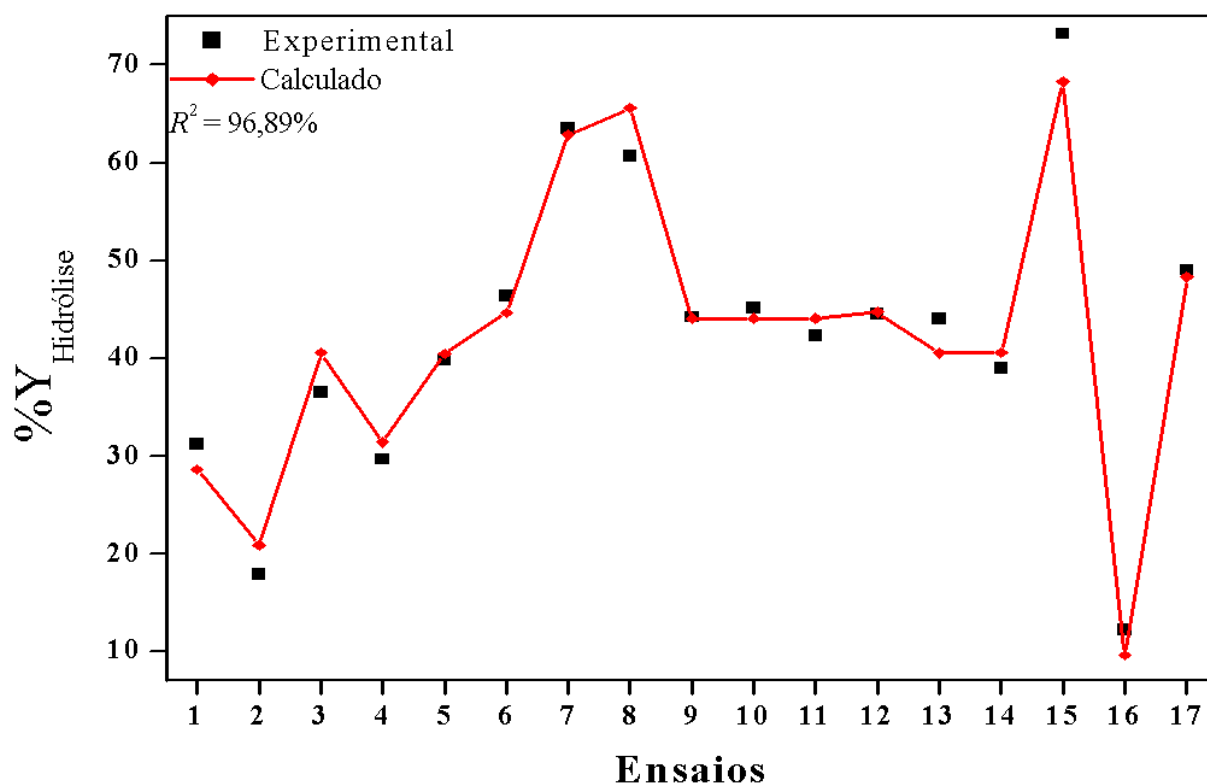


Figura 10 – Ajuste do modelo matemático aos dados experimentais.

Com a avaliação e validação, por meio do método de análise de variância, de que o modelo é preditivo, passa-se então ao processo de otimização, por meio das técnicas AG, SA, GASA e SAG. Estas técnicas tem como função encontrar a melhor combinação de valores das variáveis concentração de amido(C_{Amido}), da temperatura(T_C) e do tempo(t_{min}) utilizando a equação 5 como função de avaliação.

6.6. Infra-estrutura computacional

Os aplicativos foram desenvolvidos pelo autor em linguagem Java utilizando o aplicativo editor de código, JCreator de uso livre.

O conhecimento adquirido com o desenvolvimento dos algoritmos proporcionou a idealização e implementação de um novo algoritmo híbrido (SAG) que reúne as técnicas do *Simulated Annealing* (SA) e do Algoritmo Genético (AG) onde, o SA é responsável pela geração da população inicial de resultados dentro do AG. Esta técnica é semelhante ao algoritmo híbrido GASA porém, aplica as técnicas SA e AG de forma inversa.

O equipamento utilizado para o desenvolvimento e implementação dos algoritmos foi um *Notebook* com processador Intel® de dois núcleos, modelo T2050 (1,6 GHz, 533MHz

FSB, 2 MB L2 cache) e memória RAM (*Randomic Access Memory*) tipo DDR2 com 2 gigabytes de espaço de armazenamento.

6.7. Calibração dos algoritmos

Após o desenvolvimento dos algoritmos, fez-se necessária a aplicação de ensaios de testes dos parâmetros das técnicas (AG, SA, GASA, SAG e BT) objetivando encontrar o melhor desempenho de cada uma delas na otimização do processo de hidrólise.

6.7.1. Calibração do AG

A configuração foi definida de forma experimental considerando diferentes valores para estes cinco parâmetros que regulam o funcionamento do AG. A função de aptidão para avaliar os indivíduos, como mencionado, é a própria função objetivo.

As Figuras 11 a 15 apresentam os resultados obtidos de experimentos realizados para análise de desempenho do AG com a variação dos valores de seus parâmetros, na tentativa de obter o melhor desempenho do algoritmo na otimização da hidrólise da mandioca.

Os parâmetros avaliados foram:

- a. Número de gerações,
- b. Tamanho da população,
- c. Taxa de Mutação,
- d. Taxa de Elitismo e,
- e. Esquema de Cruzamento.

O número de gerações ou iterações do AG é um parâmetro que determina a quantidade de repetições ou ciclos que o algoritmo será processado. Não existe uma regra pré-estabelecida que determina o melhor valor para este parâmetro, o que depende um pouco de experiência e da intuição do operador do processo.

A Figura 11 mostra as curvas do desempenho do AG para diferentes números de gerações mantendo os outros parâmetros fixos. Desempenhos foram testados com as gerações 5, 10, 15 e 20, e o melhor desempenho ocorreu com 10 gerações. Parâmetro da população determina o número de indivíduos que serão avaliados de acordo com a função objetivo no processo de encontrar a melhor solução para o problema proposto. Neste trabalho, a população inicial foi determinada aleatoriamente, ou seja, 400 indivíduos foram selecionados

aleatoriamente. Esses 400 indivíduos passaram pela primeira avaliação e, em seguida, formaram a população seguinte. Depois da população inicial, outras populações são formadas por meio de avaliação e seleção dos melhores indivíduos. A influência do número de indivíduos que geraram essas populações também foi testada no desempenho de AG.

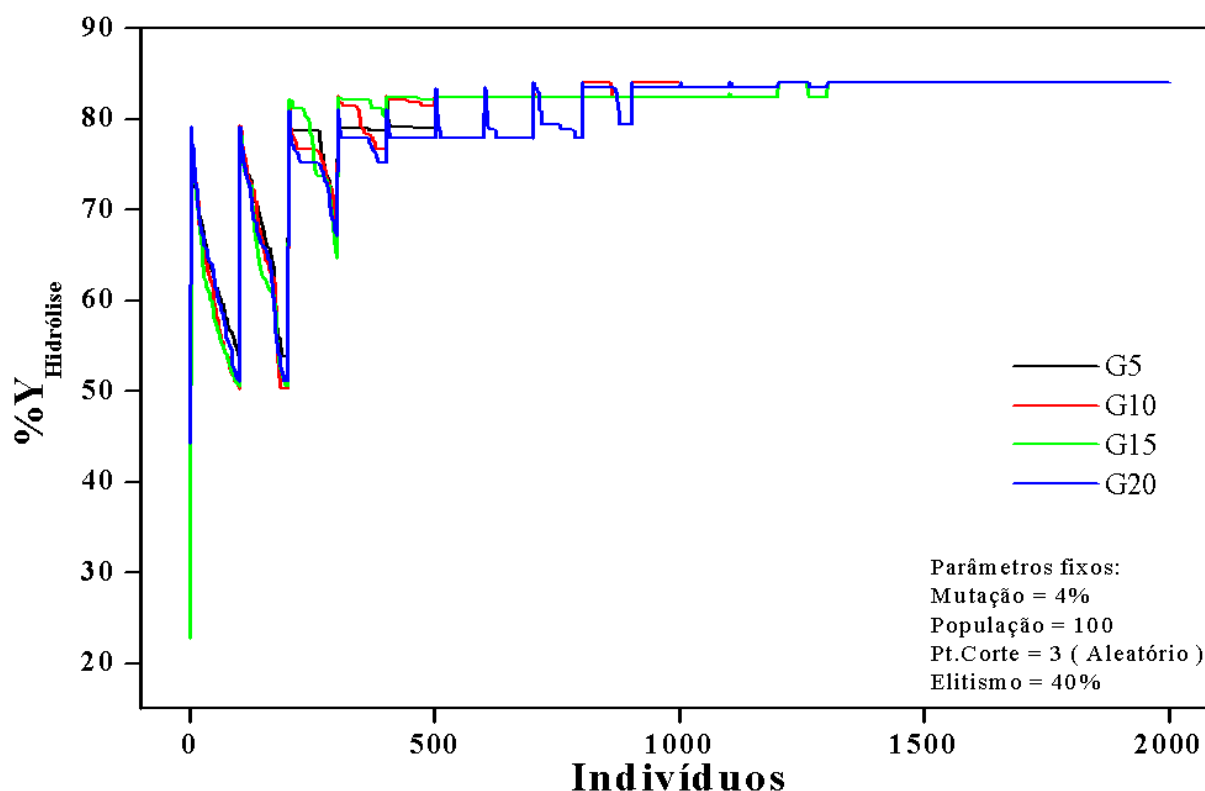


Figura 11 - Desempenho do AG para diferentes números de gerações.

Verifica-se na Figura 11 que a curva do ensaio com 10 gerações obteve o mesmo rendimento que os ensaios com 15 e 20 gerações. Portanto optou-se pelo valor 10 para o parâmetro Número de Gerações do AG por obter um bom resultado com menor custo computacional.

A Figura 12 mostra as curvas do desempenho do AG para diferentes tamanhos populacionais, mantendo os outros parâmetros fixos. Foi testado o desempenho com 100, 200, 300 e 400 indivíduos, e o melhor desempenho ocorreu com 100 indivíduos. O operador de mutação é associado com uma probabilidade extremamente baixa (entre 1% e 4%), um empate entre 0 e 100%. Se o sorteio for menor ou igual à probabilidade determinada, então, uma mudança no valor de genes de um indivíduo é avaliado.

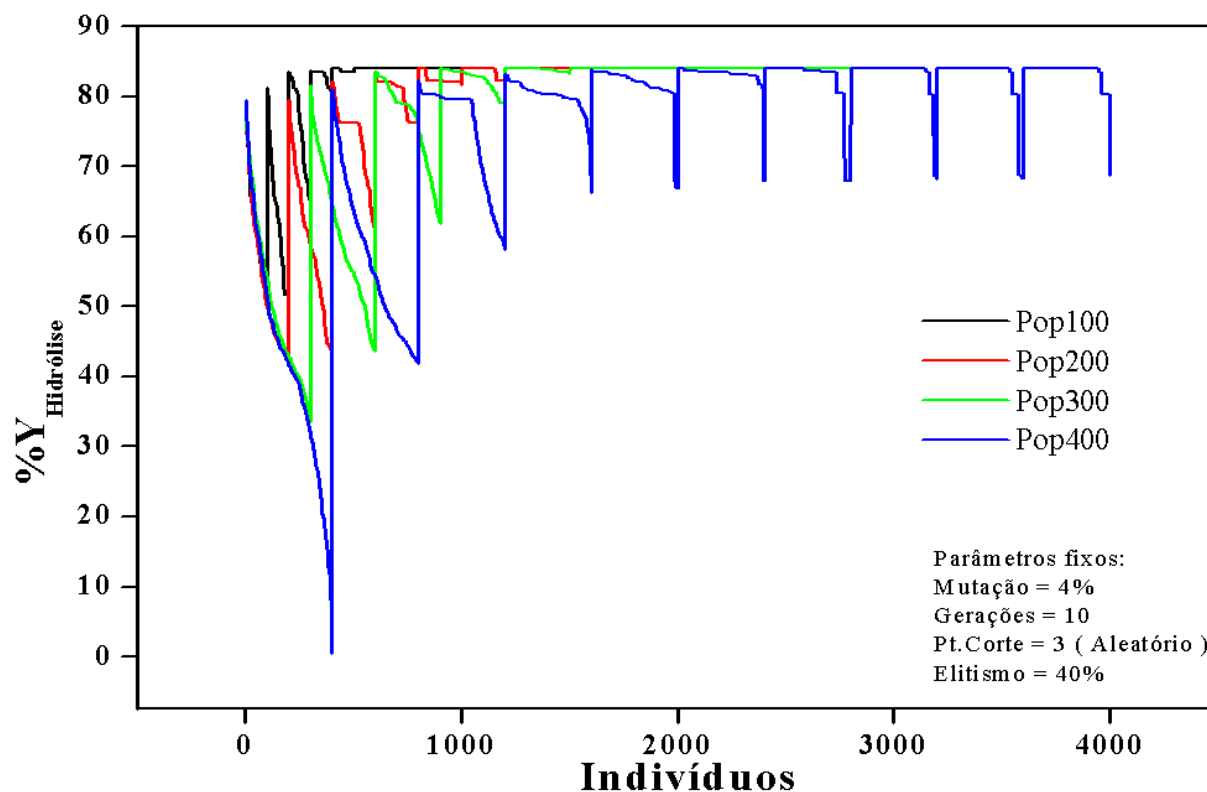


Figura 12 - Desempenho do AG para diferentes tamanhos populacionais.

Verifica-se na Figura 12 que na curva do ensaio com 100 indivíduos por população obteve o mesmo rendimento que nos ensaios com 200, 300 e 400 indivíduos. Portanto optou-se pelo valor 100 para o parâmetro População do AG por obter um bom resultado com menor custo computacional.

A Figura 13 mostra as curvas do desempenho do AG para diferentes taxas de mutação, mantendo os outros parâmetros fixos. Foi testado o desempenho com 1%, 2%, 4% e 8%, e o melhor desempenho ocorreu com a taxa de 4%.

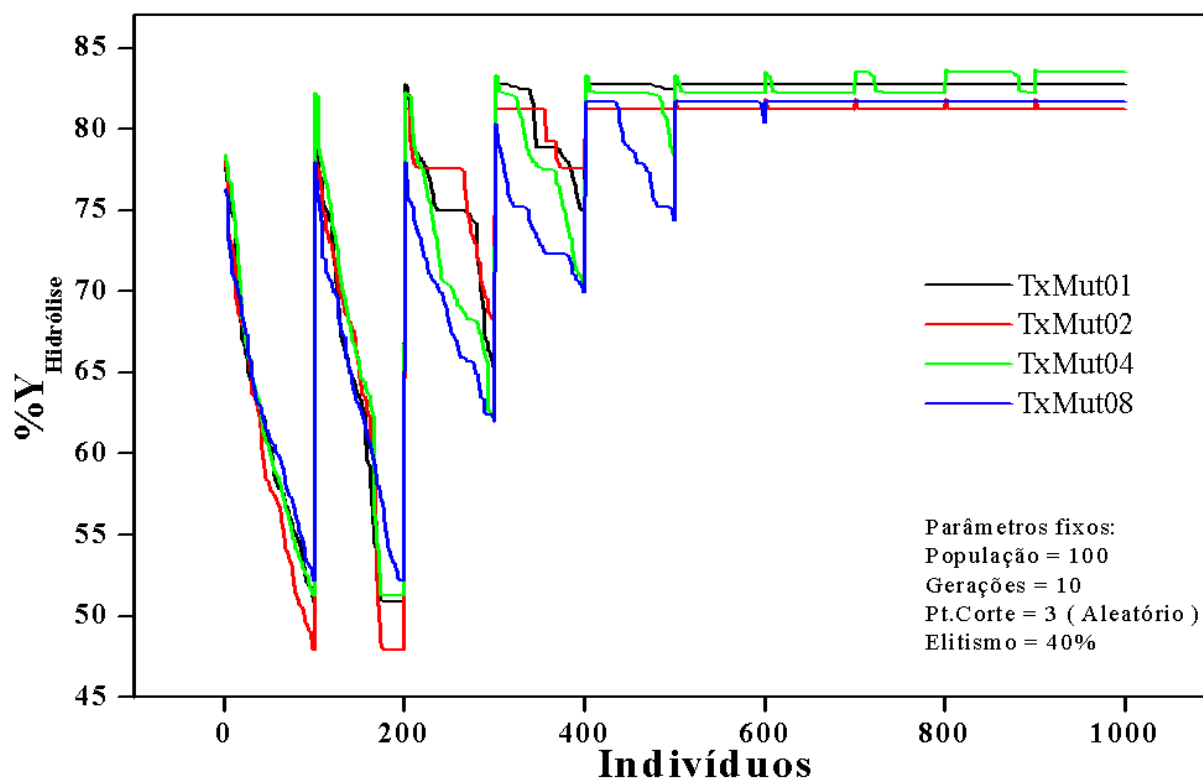


Figura 13 - Desempenho do AG para diferentes taxas de mutação.

Verifica-se na Figura 13 que na curva do ensaio com 4% na taxa de mutação obteve-se o melhor rendimento que nos ensaios com os demais valores (1%, 2% e 8%).

O conceito de elitismo garante que o desempenho do AG sempre crescerá com a mudança de gerações. De acordo com esta, os melhores indivíduos de cada n geração devem permanecer "vivos". Assim, parte da próxima geração garantirá que o melhor genoma seja preservado.

A Figura 14 mostra as curvas do desempenho do AG para diferentes taxas de elitismo, mantendo os outros parâmetros fixos. Foi testado o desempenho com 10%, 20%, 40% e 80%.

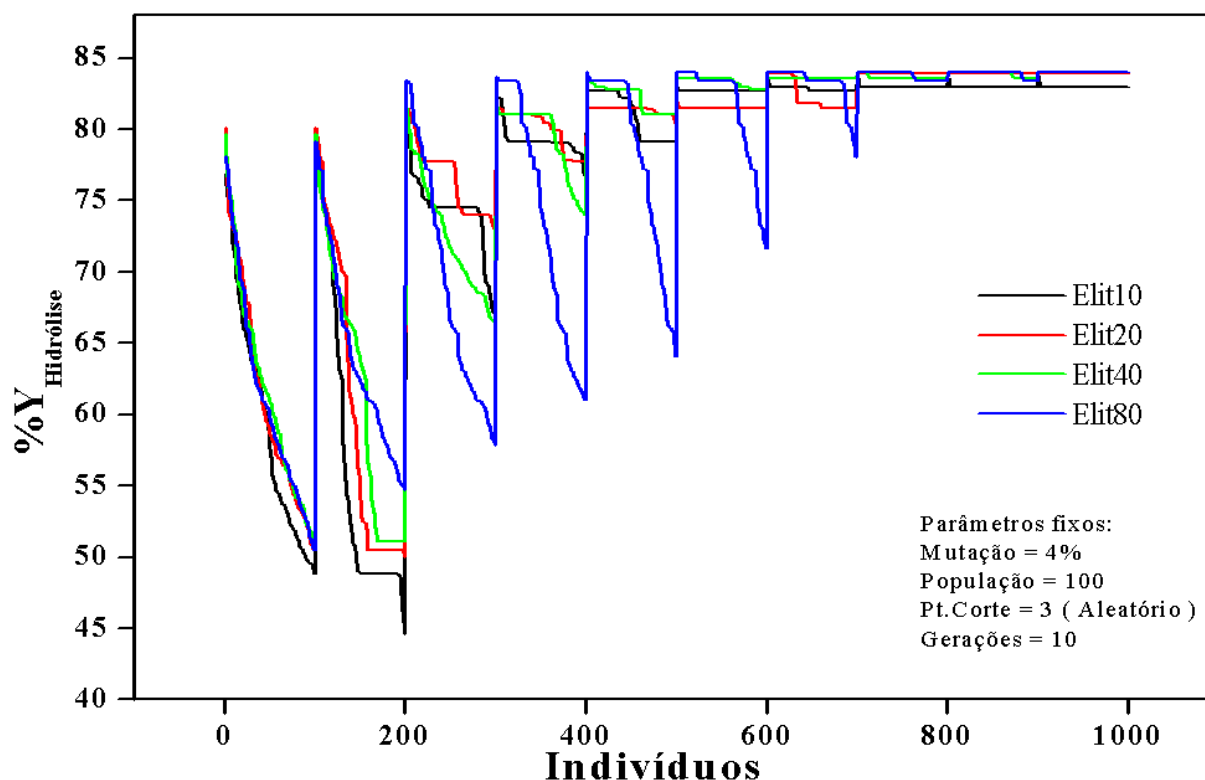


Figura 14 - Desempenho do AG para a taxa de elitismo diferente.

Verifica-se na Figura 14 que na curva do ensaio com 40% de taxa de elitismo obteve-se o mesmo rendimento que nos ensaios com 20% e 80% porém, na mesma geração que a taxa de 80% obteve e duas gerações antes da taxa de 20%. Portanto optou-se pelo valor 40% para o parâmetro Taxa de Elitismo do AG por obter um bom resultado com menor custo computacional.

O operador de cruzamento opera após a avaliação e seleção de dois indivíduos (pai A e pai B), um ou mais pontos de corte são selecionados aleatoriamente ou de forma pré-fixada. Estes pontos de corte determinam os pontos de separação dos cromossomos dos dois indivíduos (pais) em duas partes ou mais parte.

A Figura 15 mostra as curvas do desempenho do AG para diferentes esquemas de cruzamento, mantendo os outros parâmetros fixos. Testou-se o desempenho, com três pontos de corte em posições fixas e três pontos de corte em posições aleatórias. O melhor desempenho ocorreu com 3 pontos de corte em posições aleatórias. O desempenho destes dois esquemas de cruzamento é ilustrado na Figura 16.

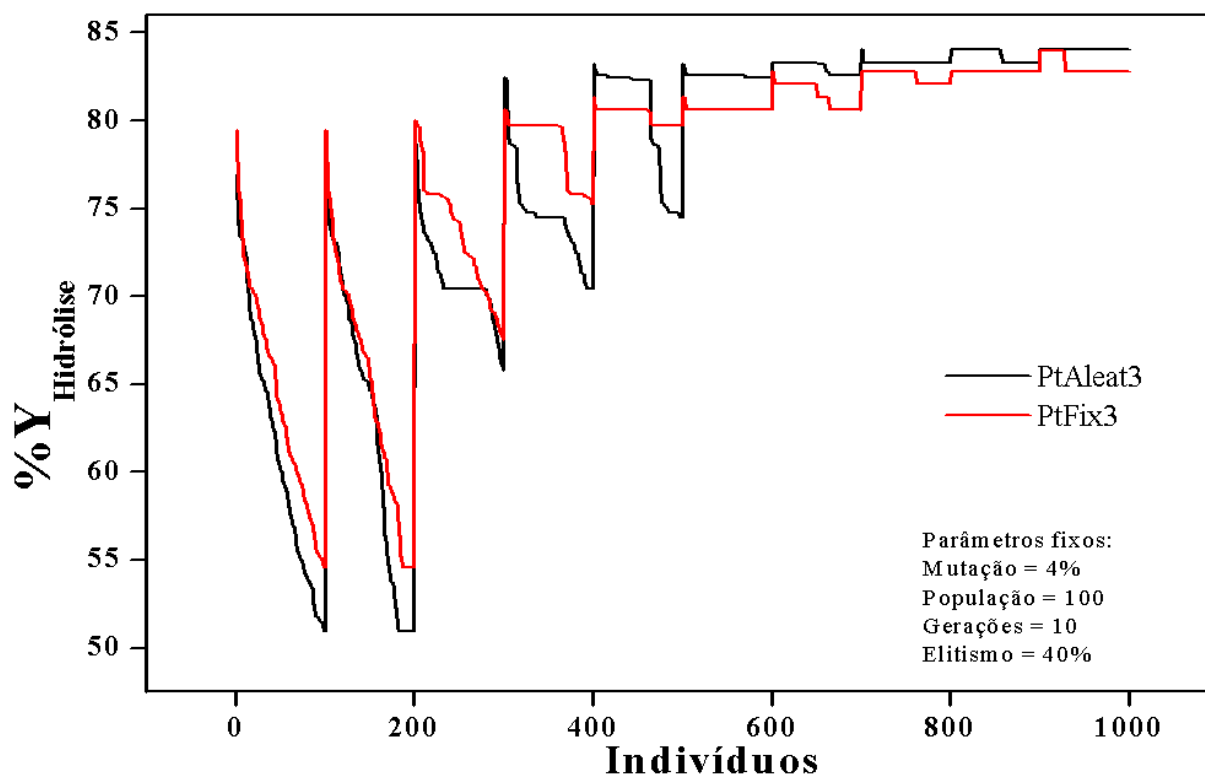


Figura 15 - Desempenho do AG para diferentes sistemas de cruzamento.

Verifica-se na Figura 15 que na curva do ensaio com esquema de cruzamento com 3 pontos aleatórios obteve o melhor rendimento que no ensaio com esquema de cruzamento com 3 fixos.

A Tabela 6 apresenta a relação dos melhores resultados obtidos nos experimentos realizados para avaliação dos parâmetros do AG.

Tabela 6 – Melhores resultados do desempenho do AG com a calibração.

Parâmetro	Melhor Desempenho
Número de gerações	10
Tamanho da população	100
Taxa de Mutação	4%
Taxa de Elitismo	40%
Esquema de Cruzamento.	3 pontos aleatórios

Após os testes de parâmetros com o objetivo de se obter o melhor desempenho do algoritmo AG chegou-se aos seguintes resultados: população inicial igual a 400, demais

populações igual à 100, taxa de elitismo igual à 40%, taxa de mutação igual à 4% e quantidade de gerações igual à 10. Estes valores foram utilizados na otimização.

6.7.2. Calibração do SA

Para o SA processar os dados com o intuito de encontrar os valores para atender as restrições das variáveis envolvidas no processo de hidrólise e maximizar a função objetivo, determinou-se o valor de intervalo que atende as restrições impostas pelas variáveis envolvidas no processo. Depois, bastou configurar o número de iterações ou ciclos que o algoritmo deverá processar. Esta configuração foi definida após vários experimentos (Calibração do SA), considerando diferentes valores.

Tabela 7 – Melhores resultados do desempenho do SA com a calibração.

Ensaio	Qt. Iterações (Ciclos)	Melhor Valor Obtido			
		Concentração (g/L)	Temperatura (°C)	Tempo (min)	Y% Hidrólise
1	100	19,6925	60,7278	109,1366	79,7616
2	1.000	17,934	61,6443	110,859	81,157
3	10.000	22,7098	61,6042	106,6709	82,6683
4	100.000	23,2393	61,508	109,3261	82,8857
5	1.000.000	23,0571	61,7452	110,7216	83,5402
6	1.100.000	23,3458	61,7711	109,1015	83,5254
7	1.200.000	23,3691	61,7527	110,4065	83,6239
8	1.300.000	22,9206	61,7906	110,3925	83,5792
9	1.400.000	23,3456	61,8165	109,0723	83,6320
10	1.500.000	22,8015	61,8153	109,2236	83,4927
11	2.000.000	22,9865	61,8061	110,4248	83,6403
12	2.500.000	23,2861	61,8058	109,5200	83,6290
13	3.000.000	23,2505	61,8158	109,9936	83,7021
14	3.500.000	23,3463	61,8096	108,8913	83,5947
15	4.000.000	23,2717	61,7823	110,3250	83,6594
16	4.500.000	23,3168	61,7948	109,9017	83,6606
17	5.000.000	22,9818	61,8162	109,4728	83,5725
18	6.000.000	23,3609	61,7999	109,8207	83,6772
19	7.000.000	23,1678	61,7937	110,0904	83,6336
20	8.000.000	22,9985	61,8038	110,3524	83,6319
21	9.000.000	23,3385	61,7832	110,3724	83,6858
22	10.000.000	23,3215	61,8179	110,4498	83,7728

A Tabela 7 apresenta os resultados obtidos de experimentos realizados para análise de desempenho do SA com a variação do valor da Temperatura Inicial (Quantidade de Iterações).

Analisando os dados apresentados na Tabela 9 verificou-se que entre o 1º e 5º ensaio obteve-se um ganho percentual no rendimento da hidrólise de 4,52%. A partir deste ponto os resultados oscilaram e o ganho obtido entre o 5º e 22º ensaio foi de apenas 0,28%. A Figura 16 ilustra o desempenho do SA com a variação do valor da Temperatura Inicial (Quantidade de Iterações). Conforme mostra o gráfico, o melhor desempenho ocorreu com a Temperatura Inicial igual a um milhão.

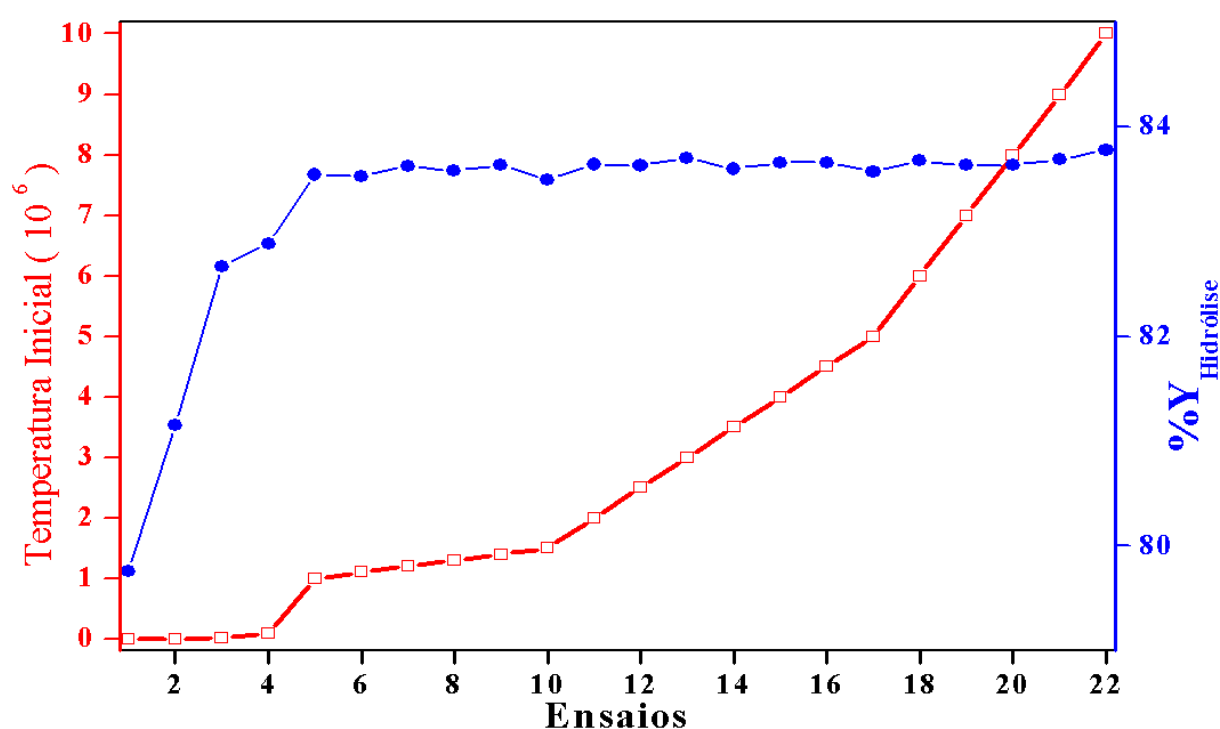


Figura 16 – Desempenho do SA com a variação do valor da Temperatura Inicial.

Verifica-se na Figura 16 o que foi constatado anteriormente. O maior ganho percentual no rendimento da hidrólise, ocorre até 1.000.000 de iterações, Por este motivo elegeu-se este valor para o parâmetro Temperatura Inicial.

6.7.3. Calibração do SAG

No caso do SAG utilizou-se inicialmente, a calibração do AG, (Tabela 6). O parâmetro Temperatura Inicial foi fixado inicialmente em 100 para evitar um alto custo computacional.

À medida que os resultados surgiam, foram feitos ajustes apenas no parâmetro Temperatura Inicial até ocorrer uma tréplica de um resultado satisfatório. Os parâmetros de processamento utilizados pelo SAG são os seguintes: Temperatura Inicial (Número de Iterações) (SA), Curva de queda da temperatura linear com decremento de 1 unidade (SA), População inicial (AG), Demais Populações (AG), Taxa de Elitismo (AG), Taxa de Mutação (AG), Numero de gerações igual a 10 (AG).

Também foi adotado para o SAG, o mesmo nível de precisão para cada variável do processo, que foi adotado para o SA e o AG, ou seja: Concentração com 3 decimais, Temperatura com 2 decimais e Tempo com 2 decimais. Isto permitiu ao SAG, fazer a busca no mesmo universo de soluções possíveis ($5,78 \times 10^{11}$) para a problema de otimização da hidrólise do amido de mandioca.

A Tabela 8 mostra a relação dos ensaios de calibração do SAG para o processo de hidrólise da mandioca com base no intervalo de restrições das variáveis do processo de hidrólise utilizados no AG, no SA.

Tabela 8 - Relação dos ensaios de calibração do SAG.

Ensaio	Temp. Inicial (SA)	Resultados				
		Geração	Concentração (g/L)	Temperatura (°C)	Tempo (min)	Y%Hidrólise
01	1000	9	23,38	61,82	110,07	83,76
02	10000	2	23,38	61,82	110,46	83,79
03	5000	4	23,38	61,82	110,46	83,79
04	2500	4	23,38	61,82	110,46	83,79
05	1250	7	23,00	61,82	110,46	83,68
06	1900	6	23,38	61,82	110,33	83,78
07	2200	10	23,38	61,82	110,46	83,79
08	2050	6	23,38	61,82	110,20	83,77
09	2125	6	23,38	61,82	110,46	83,79
10	2125	2	23,38	61,82	110,46	83,79
11	2125	8	23,38	61,82	110,14	83,76
12	2150	8	23,38	61,82	110,46	83,79
13	2150	1	23,38	61,82	110,10	83,76
14	2200	5	23,38	61,82	110,46	83,79
15	2200	9	23,38	61,82	110,46	83,79
16	2200	2	23,38	61,82	110,46	83,79

Como se verificou na Tabela 8, os ensaios de calibração do SAG demonstraram que, o melhor valor obtido para o parâmetro Temperatura Inicial do SA é de 2200. Este valor está

bem abaixo do valor utilizado pelo algoritmo SA, que é de 1.000.000, adotado para a otimização do rendimento da hidrólise da mandioca, sugerindo que o algoritmo do SAG tem uma performance muito acima dos demais algoritmos (AG e SA) utilizados neste trabalho.

A Figura 17 ilustra o processo de ajuste dos valores do parâmetro Temperatura Inicial do SA no algoritmo SAG aplicados até ocorrer um equilíbrio no resultado obtido para o rendimento da hidrólise.

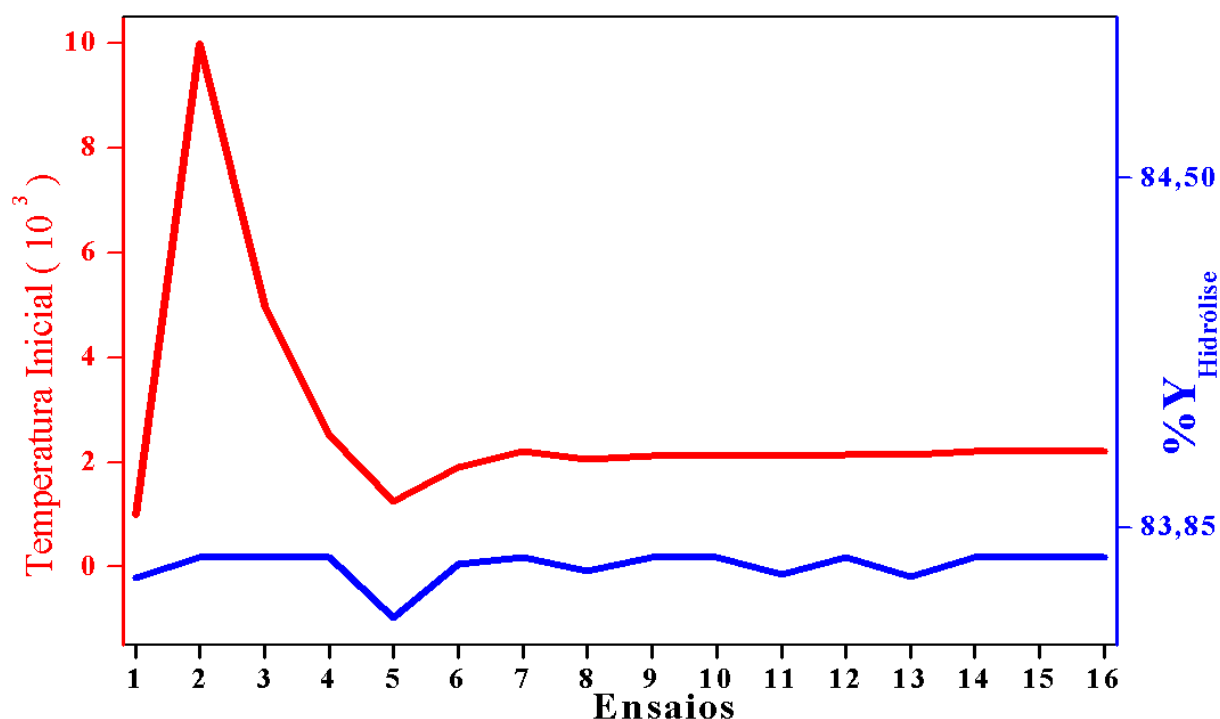


Figura 17 - Ajuste dos valores do parâmetro Temperatura Inicial no SAG.

Verifica-se na Figura 17 uma grande oscilação inicial no valor do parâmetro Temperatura Inicial e mesmo assim, não obteve-se um ganho importante no rendimento da hidrólise. Após variações menores no valor do parâmetro, obteve-se o valor ótimo para a hidrólise nos três últimos ensaios (14, 15 e 16) da calibração com um valor da Temperatura Inicial igual a 2200.

6.7.4. Calibração do GASA

Com o objetivo de comparar o comportamento do GASA com o SAG não efetuou-se calibração. Foram utilizados os mesmos valores para os parâmetros que foram utilizados no SAG nos 10 ensaios, ou seja: População Inicial igual a 400, Demais Populações igual à 100, taxa de Elitismo igual à 40%, Taxa de Mutação igual à 4% e Quantidade de Gerações igual à 10 e, Temperatura Inicial fixada em 2.200.

6.7.5. Calibração do BT

Para o algoritmo Busca Tabu (BT) bastou configurar o parâmetro Iterações Sem Melhora (ISM), ou seja, o número de iterações ou ciclos que o algoritmo poderá executar sem conseguir obter um resultado que seja superior ao melhor resultado obtido durante o processamento. Esta configuração foi definida após vários experimentos considerando diferentes valores para o parâmetro ISM (Tabela 9).

Tabela 9 – Resultados da Calibração do BT.

Ensaio	Valores do Rendimento da Hidrólise/ ISM									
	50	100	200	300	400	500	700	1000	5000	10000
1	75,04	76,46	80,64	79,84	81,59	80,53	82,88	80,44	81,90	82,32
2	73,15	82,85	79,80	80,19	79,73	80,63	79,09	81,31	82,10	83,29
3	78,63	76,57	81,10	78,89	79,28	81,70	79,98	82,89	82,27	83,16
4	73,78	77,90	83,08	78,05	82,54	80,67	79,43	81,07	82,13	83,02
5	79,21	82,72	79,11	80,91	81,27	79,33	81,85	80,33	81,60	82,76
6	74,97	76,27	81,56	79,47	81,19	80,15	80,48	79,62	83,20	82,99
7	80,60	78,90	74,62	81,63	80,50	79,99	82,35	79,51	82,17	82,86
8	75,35	76,48	76,95	80,51	82,56	81,99	81,59	81,97	82,69	82,20
9	76,68	78,79	77,65	78,35	81,36	81,16	81,67	80,86	82,95	82,36
10	75,53	79,89	78,94	81,08	81,14	81,39	82,23	81,83	81,76	83,01
11	77,85	78,44	77,70	79,10	81,12	79,07	82,64	81,48	82,80	82,94
12	76,64	78,99	77,85	78,19	79,53	81,57	77,40	81,22	82,38	81,86
13	76,83	77,78	80,26	80,00	82,05	80,88	80,19	81,08	82,11	82,39
14	77,62	74,16	75,91	81,42	80,06	81,20	79,77	82,32	82,83	82,49
15	78,06	78,16	78,18	76,70	81,86	81,33	81,85	82,31	83,04	82,88
16	79,21	79,49	77,50	79,74	79,70	80,72	81,14	80,72	82,06	82,67
17	74,68	79,03	79,33	80,54	80,21	80,46	80,82	82,17	82,61	82,86
18	80,08	76,63	79,73	79,17	78,67	81,70	82,40	79,83	81,62	82,18
19	78,63	78,85	81,49	80,77	78,00	81,85	80,74	81,35	81,12	83,02
20	73,85	76,47	81,27	76,71	81,89	81,66	80,29	81,16	83,48	82,91
21	79,87	81,58	81,12	79,66	79,57	77,82	81,23	80,07	82,29	82,47
22	74,95	81,13	80,08	78,86	80,34	78,79	80,54	81,41	81,55	81,79
23	78,24	76,99	80,08	82,07	82,09	81,33	82,08	79,61	81,46	82,41
24	75,14	82,13	76,58	79,43	82,62	81,58	82,08	83,07	83,25	82,42
25	77,51	68,90	78,77	81,84	81,07	79,39	81,37	81,57	83,46	82,97
26	79,41	73,32	80,95	81,79	81,57	82,50	82,47	82,10	83,25	82,03
27	67,71	77,50	82,61	77,95	80,36	78,69	80,77	82,31	82,37	83,53
28	77,77	74,79	77,40	79,70	80,48	82,34	79,77	80,75	82,40	82,83
29	75,73	78,21	80,86	82,46	80,44	82,27	82,36	80,94	83,05	83,37
30	79,56	80,85	77,94	81,72	80,61	81,33	79,92	81,49	82,83	82,97
Soma	2302	2340	2379	2397	2423	2424	2431	2437	2473	2481
Média	76,74	78,01	79,30	79,89	80,78	80,80	81,04	81,23	82,42	82,70
Variância	7,2404	8,5769	4,1055	2,3454	1,3449	1,4081	1,5982	0,9022	0,4040	0,1915

A Tabela 9 lista os resultados obtidos dos 30 ensaios realizados para cada valor testado do parâmetro ISM na calibração do algoritmo Busca Tabu (BT) e, as inferências estatísticas: soma, média e variância.

Realizou-se 30 ensaios de calibração para cada valor testado para o parâmetro ISM, sendo eles: 50, 100, 200, 300, 400, 500, 700, 1000, 5000 e 10000.

Verifica-se na Tabela 9 que, à medida que aumentava o valor do parâmetro ISM do algoritmo BT, ocorria uma melhora nos resultados para o rendimento da hidrólise.

Considerando a Soma, Média e a Variância dos resultados dos ensaios para cada valor do parâmetro ISM, adotou-se então, o valor igual a 10000 ISM para os ensaios da BT para a otimização da hidrólise do amido de mandioca.

A Figura 18 apresenta o comportamento das curvas de otimização da hidrólise para cada valor do parâmetro ISM nos ensaios de calibração do BT.

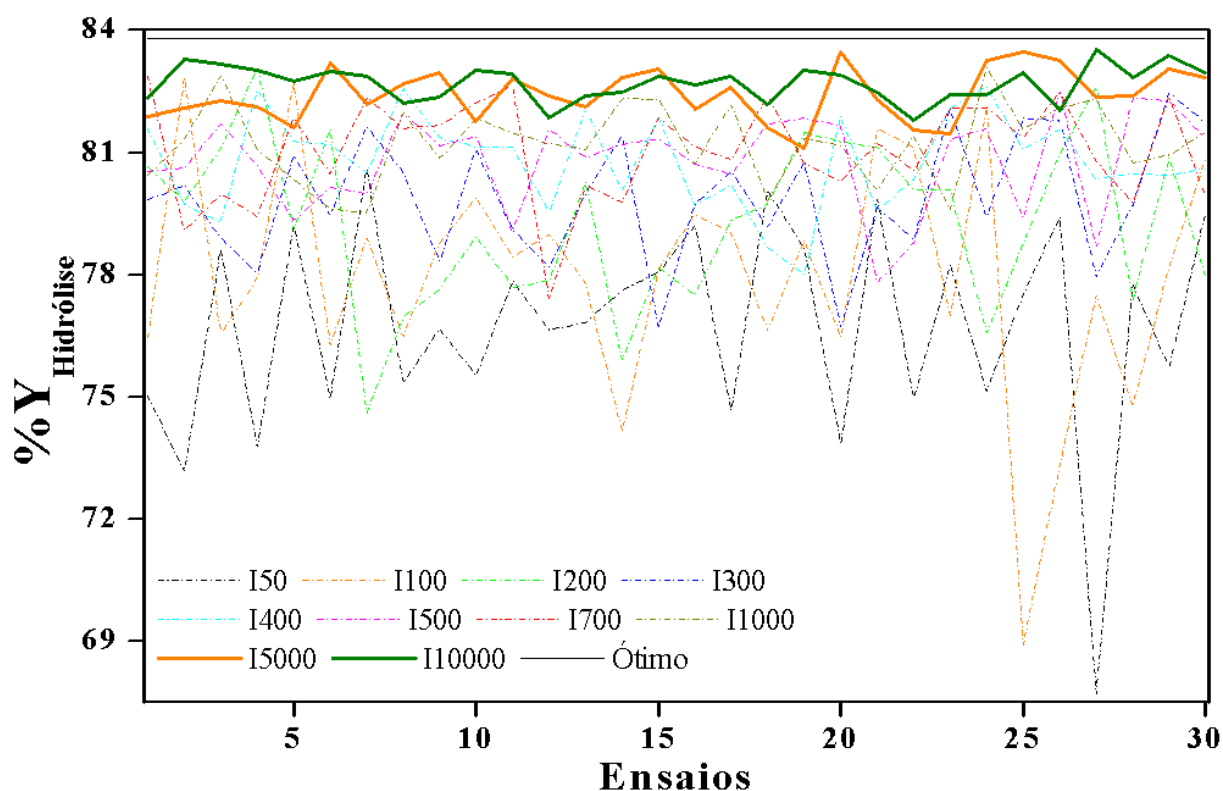


Figura 18 – Ensaios de calibração do Busca Tabu com diferentes valores de ISM.

Pode-se observar na Figura 18 que as curvas que descrevem os ensaios com valores de ISM iguais a 5000 e 10000 são as que mais se aproximaram do ótimo. Na Figura 19 são apresentadas as curvas da média e da variância dos ensaios e calibração do BT.

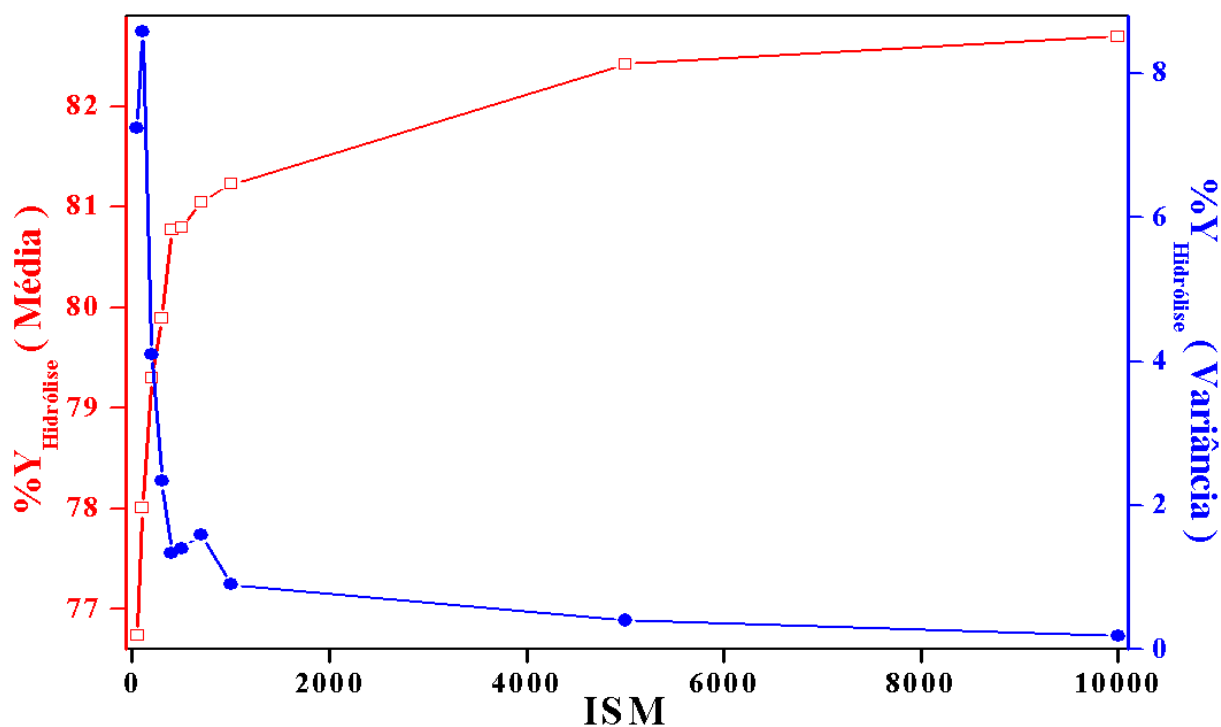


Figura 19 – Resultados da calibração do Busca Tabu.

Verifica-se então, duas características que foram apresentadas por meio dos cálculos estatísticos: a) a curva com o rendimento médio da hidrólise e, b) a curva com a variância do rendimento da hidrólise. Nota-se que, à medida que o valor do parâmetro ISM aumentou, obteve-se um maior rendimento médio da hidrólise com uma menor variância, até que se chegou ao valor final de 10.000 iterações, onde se obteve 82,70% de rendimento médio e uma variância de 0,1915.

7. RESULTADOS E DISCUSSÃO

7.1. Intervalo de variação dos fatores no experimento

Na Figura 20 é apresentado um gráfico comparativo entre a variação do rendimento da Hidrólise e a variação dos valores dos fatores envolvidos no processo.

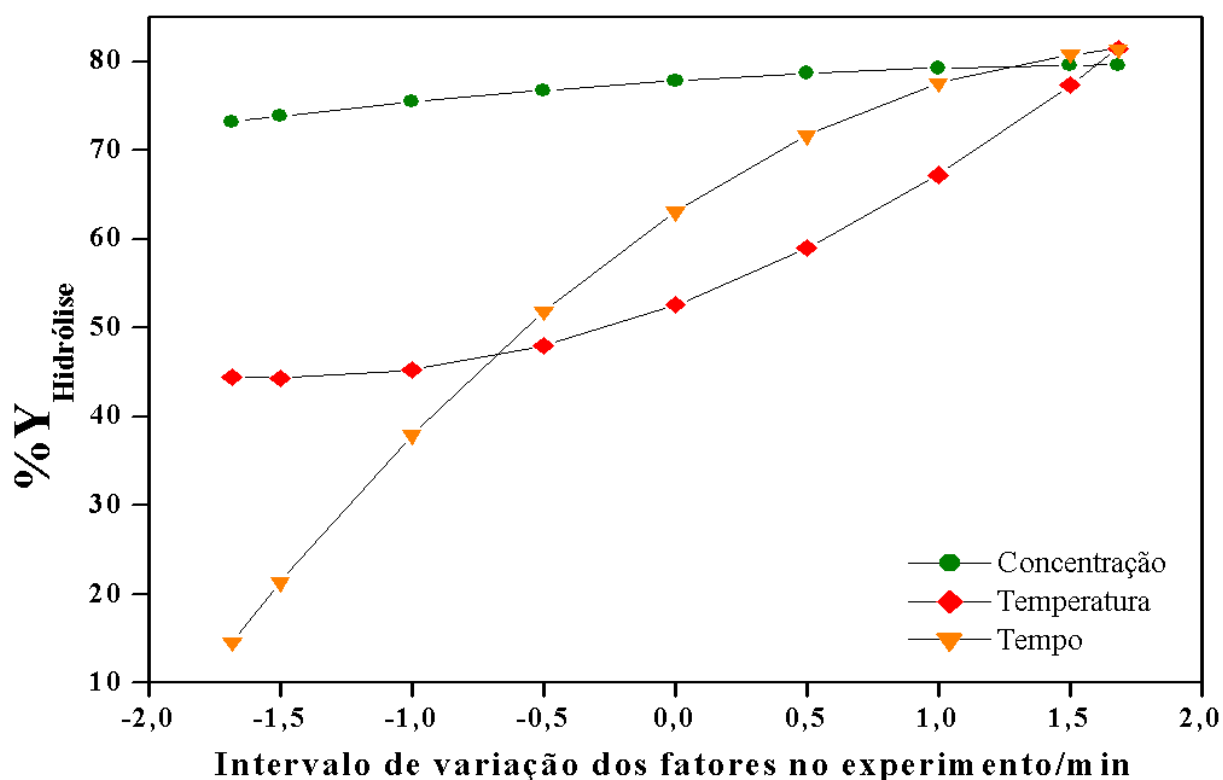


Figura 20 – Rendimento da Hidrólise x Variação dos Fatores (CURVELO-SANTANA *et al*, 2011).

Verifica-se na Figura 20 a variação de cada fator envolvido no processo de hidrólise, com a fixação dos outros fatores em seus valores ótimos e, a influência desta correlação no rendimento da hidrólise. Conforme pode-se verificar no gráfico, os pontos ótimos de rendimento da hidrólise são fundamentalmente dependentes de altos níveis de concentração, ou seja, os valores para concentração influenciam diretamente o rendimento da hidrólise enquanto a temperatura e o tempo exercem uma influência secundária no processo.

7.2. Simulação do Rendimento da Hidrólise

A simulação pode ser classificada como não-computacional e computacional. No caso da otimização da hidrólise da mandioca a simulação em computador foi usada devido à necessidade de fazer um grande número de cálculos.

As simulações podem ser úteis para mostrar a eficiência e/ou indicar a aplicabilidade de um determinado modelo e/ou técnica de otimização. As simulações realizadas com o AG mostraram a eficiência desta técnica na otimização processo de secagem e secagem isotérmica. Isso indica que a técnica de AG pode ser aplicada como uma solução alternativa para problemas semelhantes.

As Figuras 21.a, 21.b, 21.c e 21.d demonstram o resultado de simulação da hidrólise da mandioca definindo um valor fixo de temperatura para cada fase da simulação. Foram adotados quatro valores, para a variável temperatura, utilizados no delineamento de experimentos: a) 35°C, b) 45°C, c) 55°C e d) 61,82°C, respectivamente.

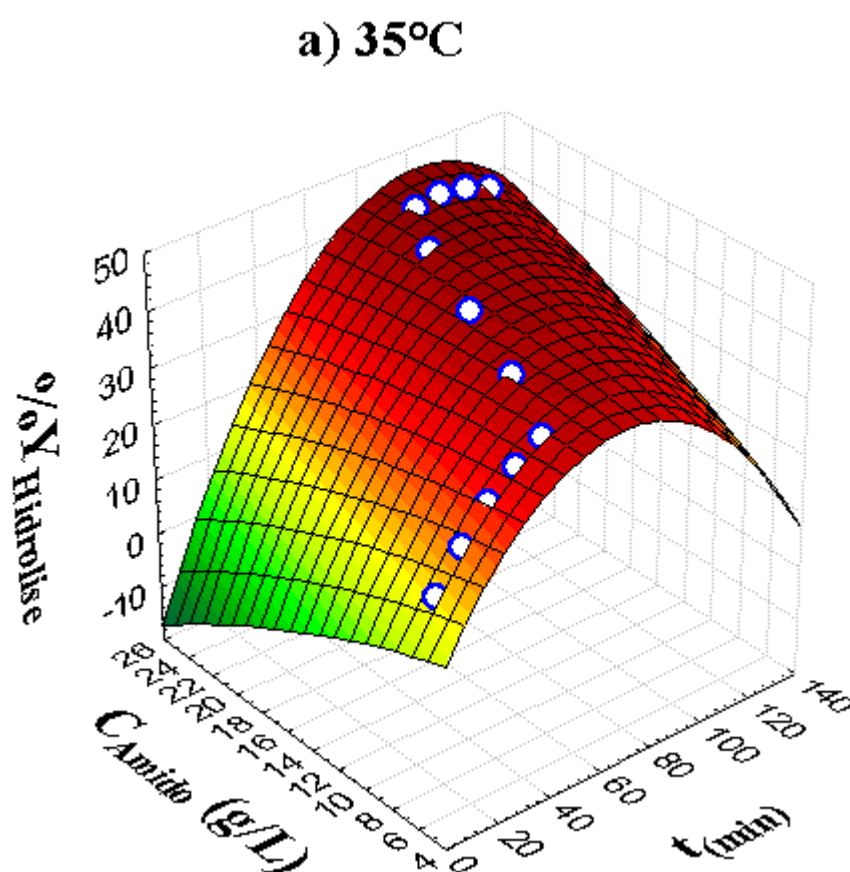


Figura 21.a. - Simulação da hidrólise a 35°C.

b) 45°C

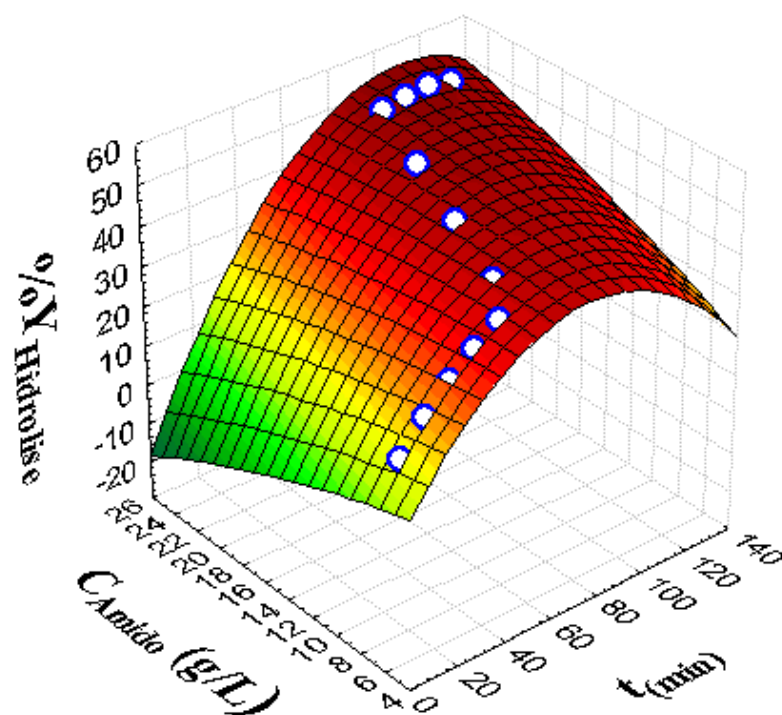


Figura 21.b. - Simulação da hidrólise a 45°C.

c) 55°C

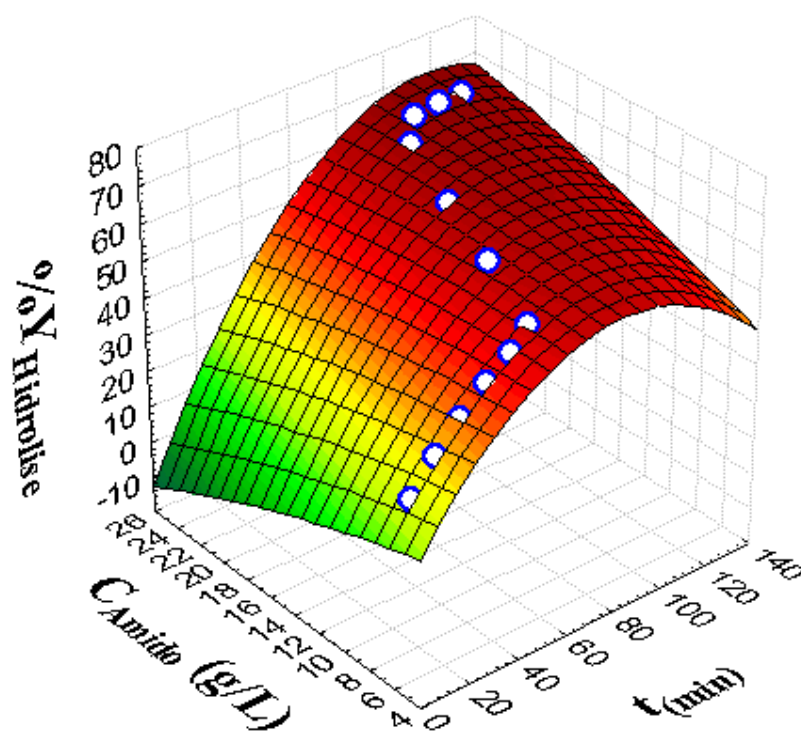


Figura 21.c. - Simulação da hidrólise a 55°C.

d) 61,82°C

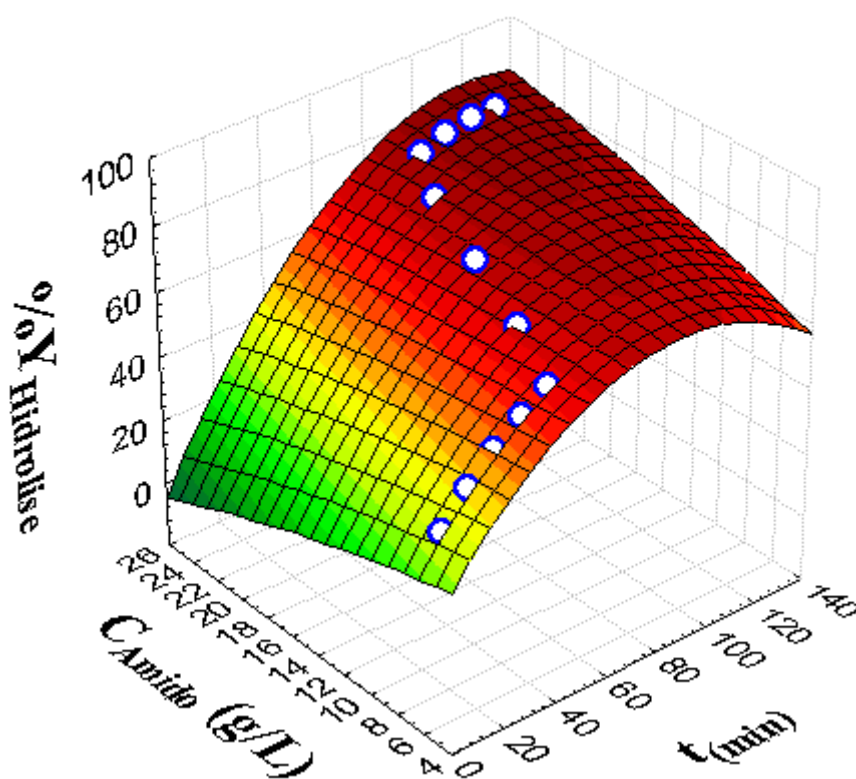


Figura 21.d. - Simulação da hidrólise a 61,82°C.

A Figura 21.a mostra a superfície de resposta obtida pela simulação na reação da enzima a cada dez minutos. O melhor valor para o rendimento de hidrólise de 35°C foi 45,64%, com 100 minutos de reação e concentração de 23,4%.

A Figura 21.b mostra a superfície de resposta obtida pela simulação na reação da enzima a cada dez minutos. O melhor valor para o rendimento da hidrólise temperatura de 45°C foi 53,23%, com 110 minutos de reação e concentração de 23,4%.

A Figura 21.c mostra a superfície de resposta obtida pela simulação na reação da enzima a cada dez minutos. O melhor valor para o rendimento da hidrólise temperatura de 55°C foi 68,87%, com 110 minutos de reação e 23,4% de concentração.

A Figura 21.d mostra a superfície de resposta obtida pela simulação na reação da enzima à dez minutos. O melhor valor para o rendimento da hidrólise temperatura de 61,82°C foi 84,20%, com 120 minutos de reação e 23,4% de concentração.

Das quatro simulações efetuadas, a que apresentou o melhor rendimento foi a simulação para temperatura a 61,82°C.

A Figura 11 apresenta um comparativo das curvas de rendimento da hidrólise do amido de mandioca nas quatro simulações efetuadas.

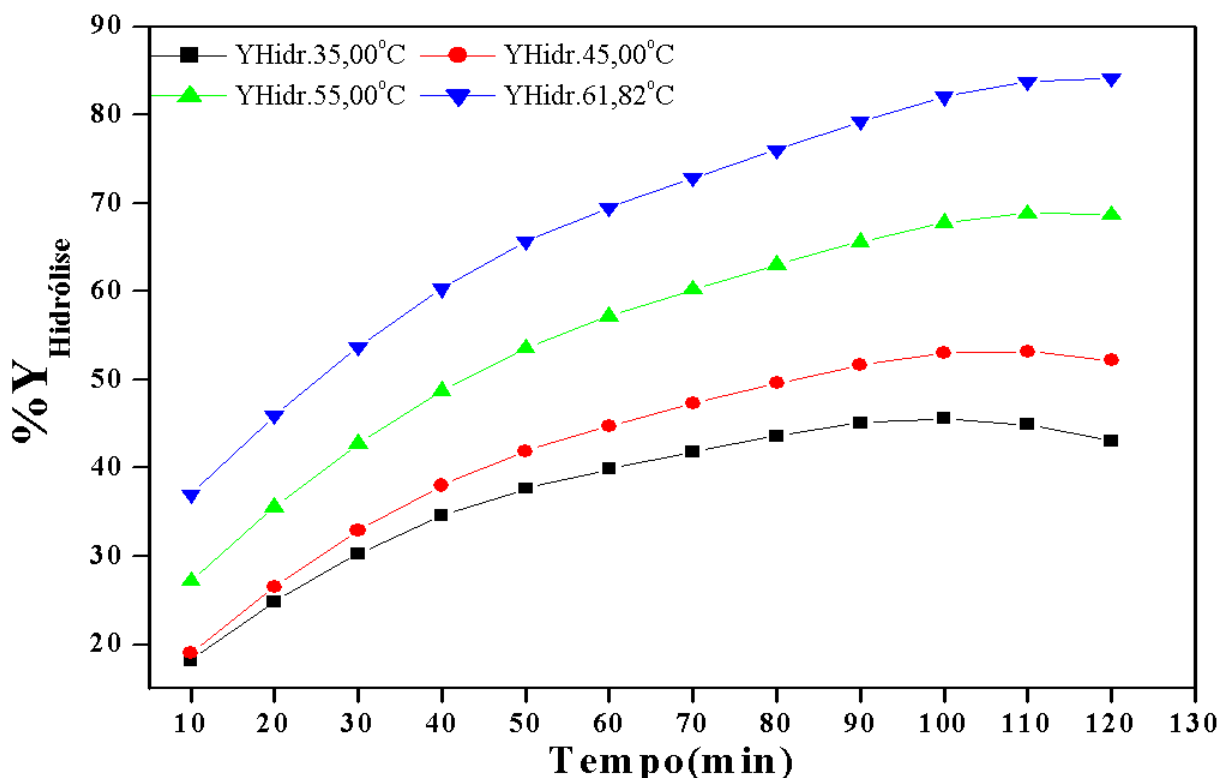


Figura 22 - Curvas de rendimento da hidrólise do amido de mandioca.

Observa-se na Figura 22 que as curvas de rendimento começam a cair a partir dos 110 minutos de reação, com exceção da curva de rendimento a uma temperatura de a 61,82°C, comprovando que esta é a melhor temperatura a ser aplicada no processo da hidrólise do amido de mandioca.

Após as fases de levantamento da base de dados, delineamento de experimentos, modelagem e simulação, buscou-se então, melhorar o processo de hidrólise do amido de mandioca utilizando alguma técnica que otimizasse os resultados a partir do modelo matemático desenvolvido na fase de modelagem. Este trabalho apresenta quatro técnicas de otimização que foram aplicadas ao modelo: o Algoritmo Genético, o *Simulated Annealing*, o algoritmo híbrido GASA e o algoritmo híbrido SAG.

7.3. Algoritmo Genético (AG)

Após a calibração do algoritmo AG, passou-se para o processamento dos ensaios visando à obtenção dos valores ótimos ou, subótimos das variáveis envolvidas no processo de hidrólise do amido de mandioca.

7.3.1. Resultados obtidos com a otimização pelo AG

Os dados otimizados para o processo de hidrólise foram obtidos dos ensaios gerados pelo AG e representados na Figura 23.

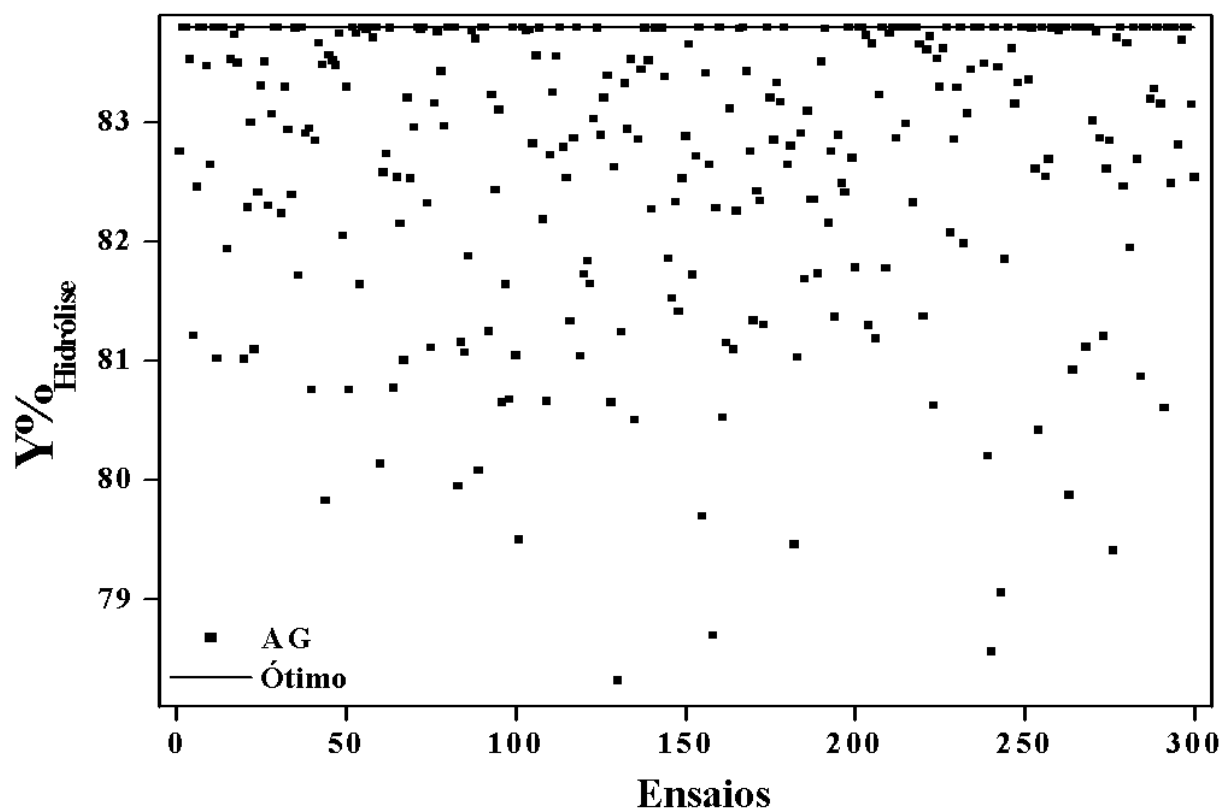


Figura 23 - Resultados obtidos com AG em 300 ensaios.

Após 300 ensaios, obteve-se o melhor rendimento da hidrólise a 83,79% (valor ótimo do processo) em 21,67% dos ensaios, com as variáveis concentração, temperatura e tempo com os seguintes valores respectivamente: 23,38, 61,8 e 110,46.

7.4. Simulated Annealing(SA)

Após a calibração do algoritmo SA, passou-se para o processamento dos ensaios visando à obtenção dos valores ótimos ou, subótimos das variáveis envolvidas no processo de hidrólise do amido de mandioca.

7.4.1. Resultados obtidos com a otimização pelo SA

Os dados otimizados para o processo de hidrólise foram obtidos dos ensaios gerados pelo SA e representados na Figura 24.

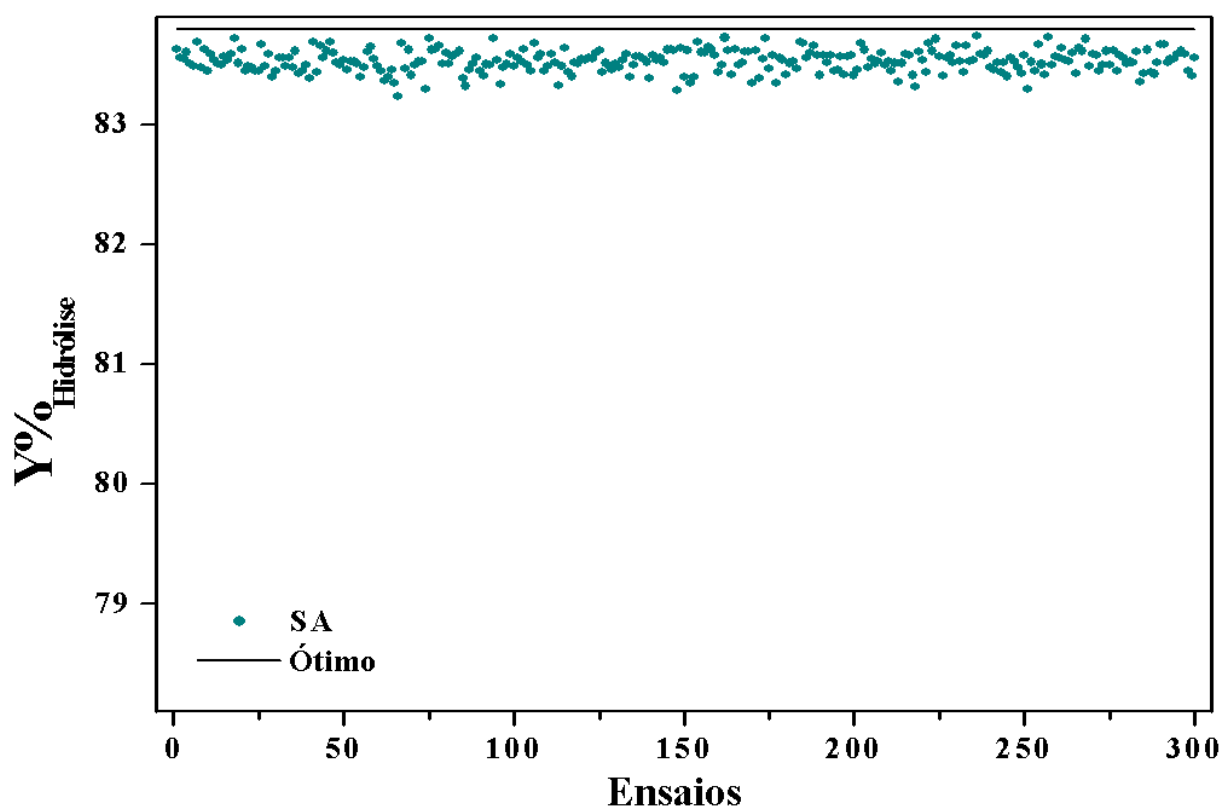


Figura 24 - Resultados obtidos com SA em 300 ensaios.

Após 300 ensaios, obteve-se o melhor rendimento da hidrólise a 83,63%, com as variáveis, concentração, temperatura e tempo com os seguintes valores respectivamente: 23,07, 61,8 e 110,31. A técnica não encontrou o valor ótimo do processo.

7.5. Algoritmo Híbrido (SAG)

Após a calibração do algoritmo SAG, passou-se para o processamento dos ensaios visando à obtenção dos valores ótimos ou, subótimos das variáveis envolvidas no processo de hidrólise do amido de mandioca.

7.5.1. Resultados obtidos com a otimização pelo SAG

Os dados otimizados para o processo de hidrólise foram obtidos dos ensaios gerados pelo SAG e representados na Figura 25.

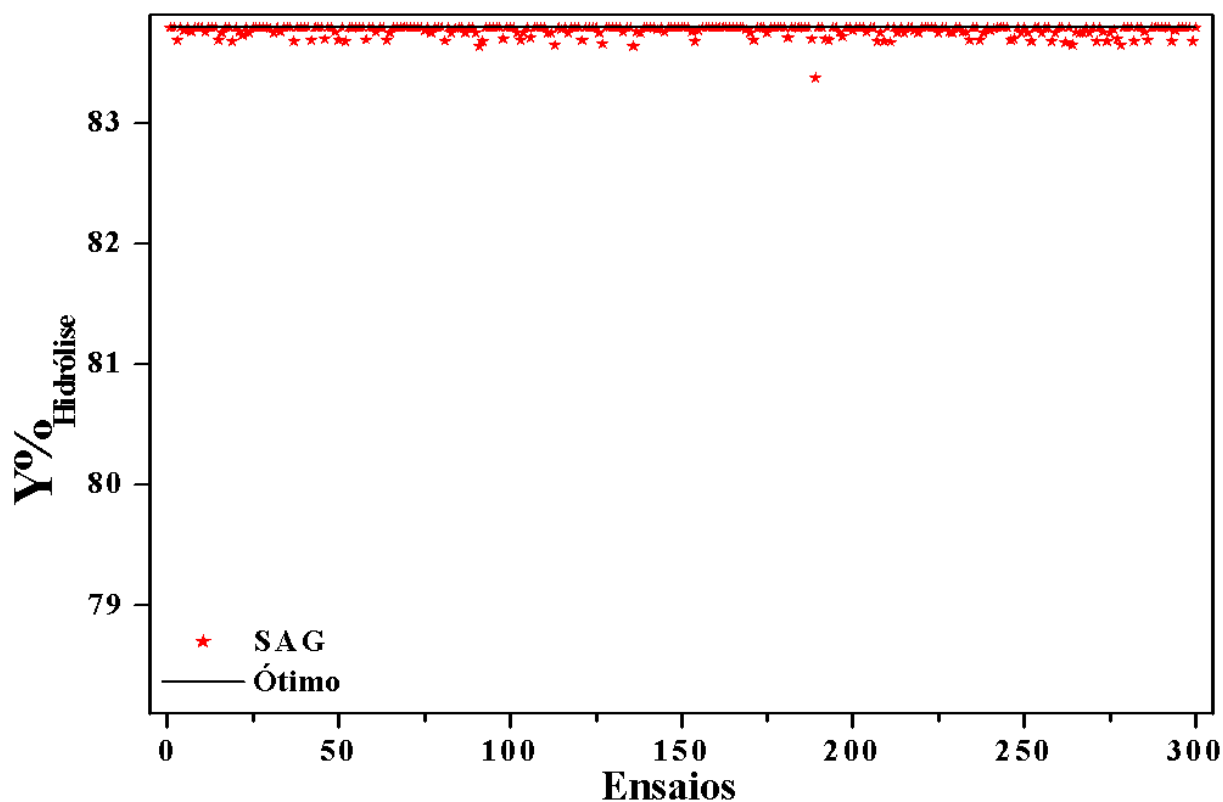


Figura 25 - Resultados obtidos com SAG em 300 ensaios.

Após 300 ensaios, obteve-se o melhor rendimento da hidrólise a 83,79% (valor ótimo do processo) em 60,67% dos ensaios com as variáveis concentração, temperatura e tempo com os seguintes valores respectivamente: 23,38, 61,8 e 110,46.

7.5.2. Teste e comparação do desempenho do SAG com as outras técnicas

Com o objetivo de ratificar a eficiência do algoritmo híbrido SAG na otimização do rendimento da hidrólise do amido de mandioca, executou-se uma bateria de ensaios de teste de desempenho com o aumento do número de casas decimais consideradas para cada variável do processo e, elevando a quantidade de soluções possíveis dentro do intervalo de restrição de cada variável do processo.

Faz-se necessário esclarecer que, empiricamente, o processo não necessita de soluções com valores com precisão de mais de três casas decimais. Esta operação foi realizada apenas para comprovar a eficiência da nova técnica.

Também é necessário mencionar que o teste de desempenho foi aplicado às cinco técnicas utilizadas neste trabalho, eliminando assim, a possibilidade de questionamento sobre a possível superioridade das técnicas SA, AG, GASA e BT perante a técnica SAG na otimização do processo de hidrólise do amido de mandioca.

Para este teste também foram mantidos todos os valores obtidos para os parâmetros de cada técnica no processo de calibração. Estipulou-se inicialmente um nível de precisão de quatro decimais para cada uma das três variáveis: Concentração, Temperatura e Tempo. Este nível de precisão abrangia um universo de $5,78 \times 10^{16}$ soluções de possíveis.

Para cada rodada de teste, com cada nível de precisão e, com cada uma das técnicas, foram processados trezentos ensaios. Ao final, calculou-se o valor médio do rendimento da hidrólise obtido nos trezentos.

A Figura 26 apresenta as curvas do desempenho do SAG e do nível de precisão requerido em cada ensaio do teste de desempenho.

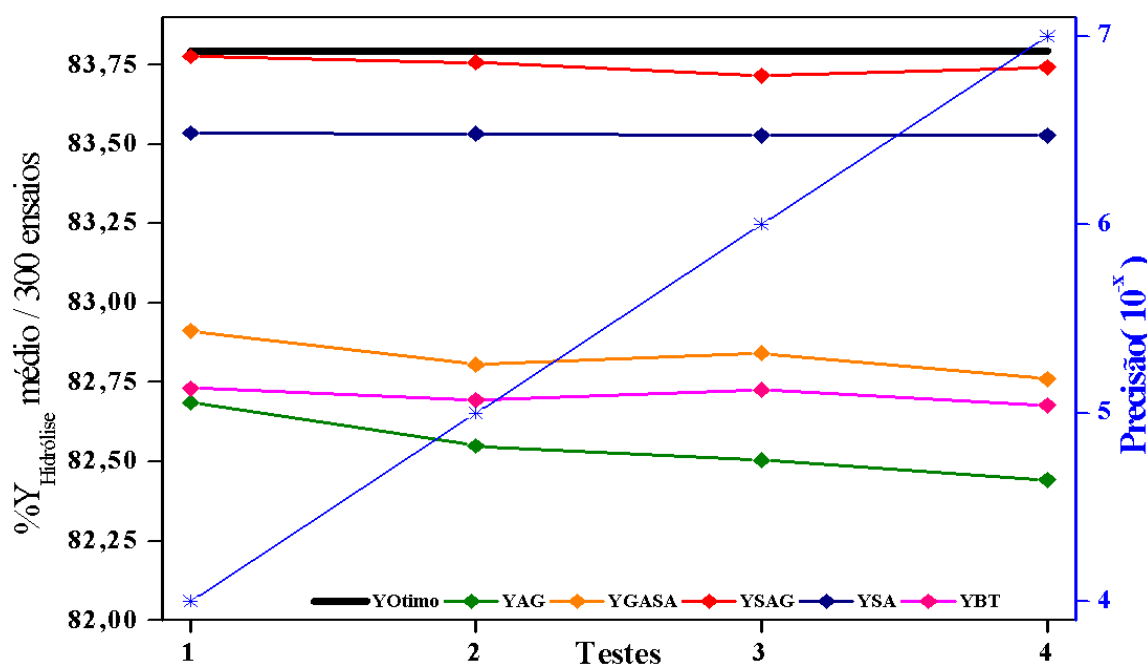


Figura 26 - Curvas do desempenho das Técnicas.

Constatou-se o alto grau de eficiência do SAG com o processamento dos ensaios de cada teste com variação dos níveis de precisão para as variáveis, Concentração, Temperatura e

Tempo que começaram com quatro decimais e terminaram com sete decimais, iniciando um universo de soluções de $5,78 \times 10^{16}$ e finalizando com $5,78 \times 10^{25}$.

A Tabela 10 mostra a relação dos testes de desempenho realizados respeitando o mesmo intervalo de restrições das variáveis do processo de hidrólise e, elevando-se apenas o nível de precisão dos resultados.

Tabela 10 - Teste de desempenho das técnicas AG, SA, GASA, SAG e BT .

Teste	Precisão	Espaço de Soluções	AG	GASA	SAG	SA	BT
1	4	$5,78 \times 10^{16}$	82,6856	82,9126	83,7763	83,5348	82,7312
2	5	$5,78 \times 10^{19}$	82,5490	82,8052	83,7569	83,5318	82,6934
3	6	$5,78 \times 10^{22}$	82,5051	82,8412	83,7155	83,5273	82,7256
4	7	$5,78 \times 10^{25}$	82,4424	82,7594	83,7424	83,5273	82,6775
Valor Ótimo			83,7947				
Variância da Amostra			0,010627	0,004184	0,000657	0,000013	0,000661
Variância entre Amostra e Valor Ótimo			3,120837	1,862748	0,004404	0,139800	2,366491

Constatou-se na Tabela 10 que o algoritmo híbrido SAG é mais eficiente que as demais técnicas, obtendo as maiores médias de resultados e, conseqüentemente a menor variância em relação ao valor ótimo do processo, mesmo com o aumento do espaço de soluções. O teste foi encerrado com um nível de precisão de sete casas decimais para cada uma das três variáveis envolvidas no processo de hidrólise: concentração, temperatura e tempo; possibilitando assim, um universo de $5,78 \times 10^{25}$ soluções possíveis.

7.6. Algoritmo Híbrido (GASA)

Após a calibração do algoritmo GASA, passou-se para o processamento dos ensaios visando à obtenção dos valores ótimos ou, subótimos das variáveis envolvidas no processo de hidrólise do amido de mandioca.

7.6.1. Resultados obtidos com a otimização pelo GASA

Os dados otimizados para o processo de hidrólise foram obtidos dos ensaios gerados pelo GASA e representados na Figura 27.

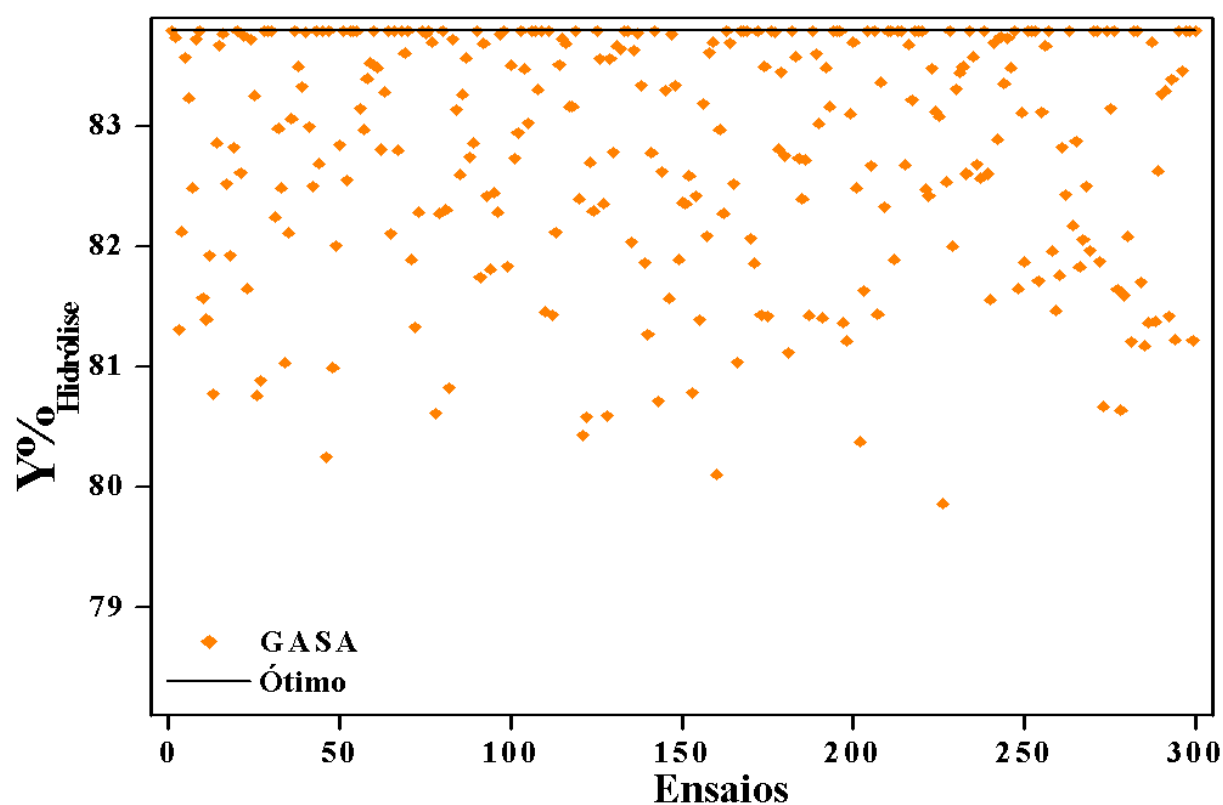


Figura 27 - Resultados obtidos com GASA em 300 ensaios.

Após 300 ensaios, obteve-se o melhor rendimento da hidrólise a 83,79% (valor ótimo do processo) em 21,00% dos ensaios com as variáveis concentração, temperatura e tempo com os seguintes valores respectivamente: 23,38, 61,8 e 110,46.

7.7. Busca Tabu (BT)

Após a calibração do algoritmo BT, passou-se para o processamento dos ensaios visando à obtenção dos valores ótimos ou, subótimos das variáveis envolvidas no processo de hidrólise do amido de mandioca.

7.7.1. Resultados obtidos com a otimização pelo BT

Os dados otimizados para o processo de hidrólise foram obtidos dos ensaios gerados pelo GASA e representados na Figura 28.

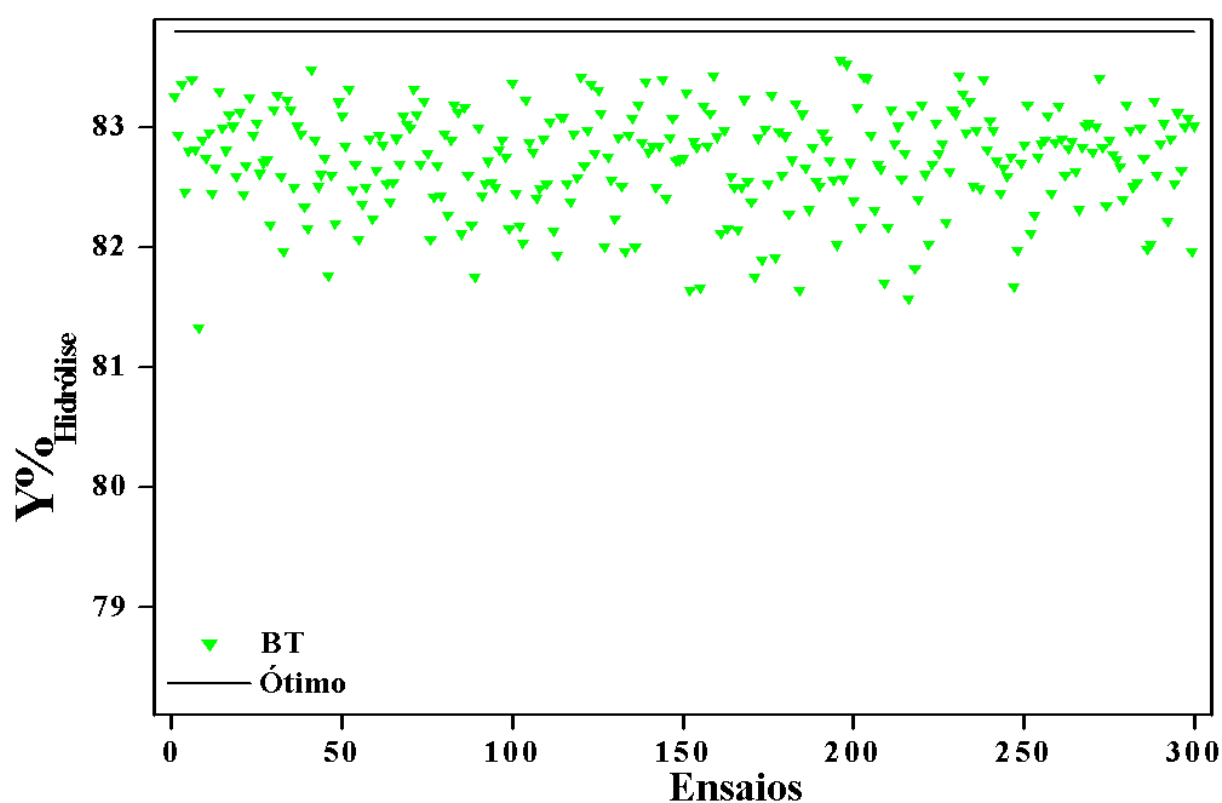


Figura 28 - Resultados obtidos com BT em 300 ensaios.

Após 300 ensaios, obteve-se o melhor rendimento da hidrólise a 83,38%, com as variáveis, concentração, temperatura e tempo com os seguintes valores respectivamente: 22,54, 61,77 e 110,12. A técnica não encontrou o valor ótimo do processo.

Dos 300 ensaios executados para cada uma das cinco técnicas de otimização utilizadas (AG, SA, SAG, GASA e BT), o algoritmo híbrido SAG encontrou o valor ótimo do processo em um maior número de ensaios.

7.8. Resultados obtidos com a otimização pelo BE

O algoritmo Busca Exaustiva (BE) foi configurado para avaliar o rendimento da hidrólise do amido de mandioca para todas as combinações de valores entre as variáveis, Concentração, Temperatura e Tempo. A Tabela 11 apresenta o intervalo de restrição e o nível de precisão para cada variável e a solução ótima encontrada pelo algoritmo.

Tabela 11 – Dados do processamento do algoritmo Busca Exaustiva.

Variável	Intervalo de restrição		Precisão/dec	Valores Ótimos
	De	Até		
Concentração (g/L)	6,59	23,38	3	23,38
Temperatura (°C)	28,18	61,82	2	61,82
Tempo (min)	9,54	110,46	2	110,46
Solução Ótima para o Rendimento da Hidrólise				83,79

A técnica de Busca Exaustiva garante que se encontre a solução ótima de um determinado problema mas é bom deixar claro que, dependendo do tamanho do espaço de soluções, torna-se inviável a adoção desta técnica devido ao tempo de processamento, Haupt e Haupt (2004). No caso deste trabalho, o algoritmo BE efetuou a busca da solução ótima num espaço de $5,7 \times 10^{11}$ soluções possíveis e demorou 44 horas para avaliar todo o espaço de soluções.

7.9. Comparação de Desempenho entre as técnicas de otimização

Após a aplicação das técnicas, efetuou-se uma comparação de desempenho de cada uma delas em relação ao valor ótimo do processo ($Y\%_{\text{Hidrólise}} = 83,79$) por meio do método de análise de variância (ANOVA).

A Figura 29 ilustra os pontos de desempenho obtidos pelas técnicas: Algoritmo Genético (AG), *Simulated Annealing* (SA), algoritmo híbrido GASA, do algoritmo híbrido SAG e algoritmo Busca Tabu (BT) para 300 ensaios cada.

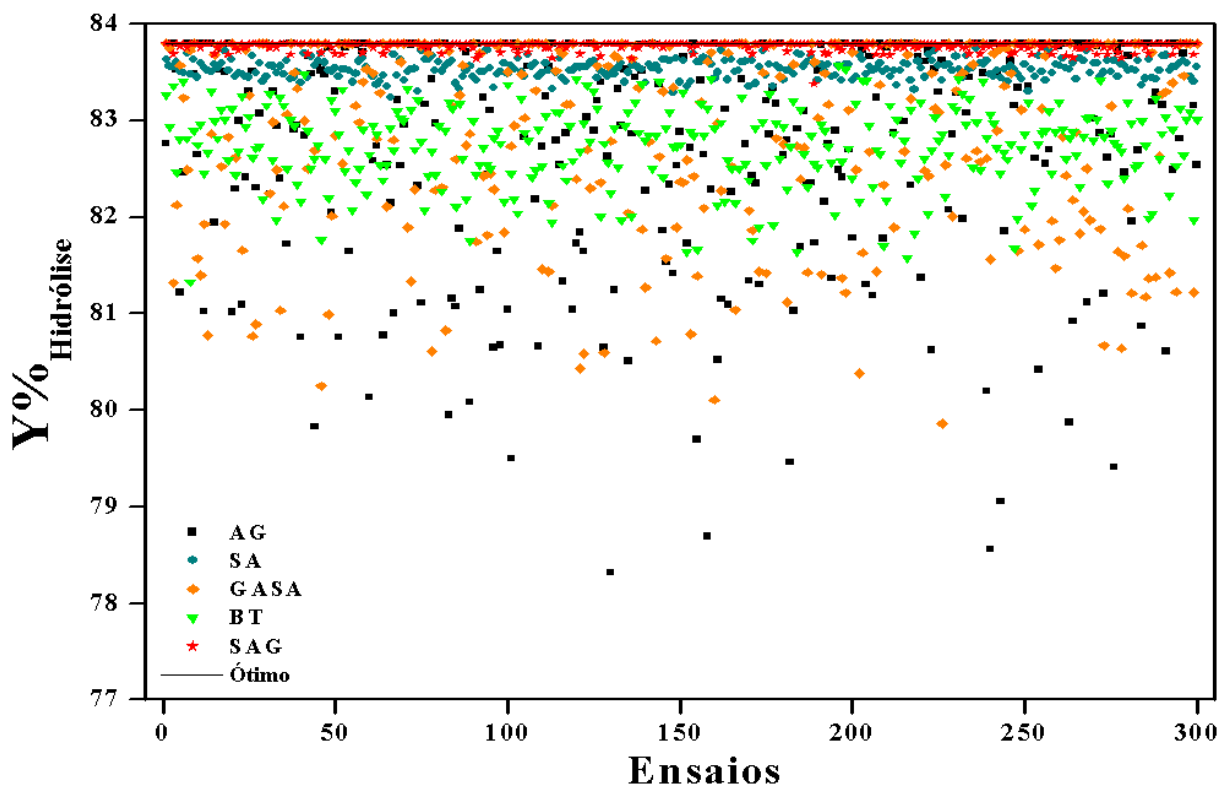


Figura 29 – Teste de desempenho com 300 ensaios para cada técnica de otimização.

Com a comparação dos resultados das otimizações efetuadas pelas técnicas do Algoritmo Genético (AG), *Simulated Annealing* (SA), do algoritmo híbrido GASA, do algoritmo híbrido SAG e da Busca Tabu (BT), notou-se que o SA tem um desempenho constante, com pequena variação dos resultados, o AG demonstrou um desempenho oscilante, o GASA demonstrou um desempenho semelhante ao AG com pequena melhora, o algoritmo Busca Tabu (BT) também apresentou um comportamento semelhante ao AG mas, com resultados inferiores entretanto, o SAG demonstrou possuir a combinação de duas características importantes do AG e do SA, obtendo resultados ótimos ou perto do ótimo com pouca variação.

Para permitir uma melhor visualização do comportamento dos dados resultantes da aplicação de cada técnica, efetuou-se uma suavização dos dados (Figura SUAV) por meio de método de remoção de componentes de Fourier onde,

Com base nas amostras de 300 ensaios das técnicas AG, SA, GASA, SAG e BT, efetuou-se uma análise de desempenho por meio do método de análise de variância

(ANOVA). A amostra de cada técnica foi comparada individualmente com uma amostra teórica composta somente de valores ótimos ($Y\%_{\text{Hidrólise}} = 83,79$). A melhor avaliação obtida entre as cinco técnicas indica uma maior aproximação com a amostra teórica e portanto um melhor desempenho para a solução do problema de otimização da hidrólise.

Os resultados obtidos pelo método de análise de variância (ANOVA) são apresentados na Tabela 12.

Tabela 12 - Comparação de desempenho das técnicas em 300 ensaios.

Parâmetros	AG	SA	SAG	GASA	BT
N	300	300	300	300	300
Soma	24820,6095	25059,6997	25130,4918	24847,1103	24817,0106
Média	82,7354	83,5323	83,7683	82,8237	82,7234
Variância	1,4356	0,0086	0,0021	0,9839	0,1770
K	2	2	2	2	2
Variância dentro	0,7178	0,0043	0,0011	0,4920	0,0885
Grande Média	83,2650	83,6635	83,7815	83,3092	83,2590
Variância entre	168,3286	10,3255	0,1045	141,4259	172,1626
gl numerador	1	1	1	1	1
gl denominador	598	598	598	598	598
F observado	234,4994	2389,8531	98,3805	287,4663	1945,7088
F crítico	3,8571	3,8571	3,8571	3,8571	3,8571
Alfa	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
p -value	0	0	0	0	0

Como se pode notar na Tabela 12, os resultados obtidos por meio do método de análise de variância (ANOVA) demonstraram que o valor obtido para o parâmetros “ **F observado**” é favorável à técnica SAG, comprovando o seu melhor desempenho.

Com base nos melhores valores do rendimento da hidrólise do amido de mandioca obtidos pelas técnicas do AG, do SA, do GASA, do SAG e do BT, buscou-se fazer uma estimativa do volume e do custo da produção de álcool no Brasil a partir da quantidade de raiz de mandioca produzida e da energia consumida.

7.10. Comparação de Desempenho entre os algoritmos de cada técnica

Outra análise comparativa foi realizada entre as técnicas, neste caso, referente ao custo computacional dos algoritmos. A Tabela 13 apresenta os dados comportamentais dos

algoritmos referentes à eficácia, tempo de processamento, percentual de solução ótima no conjunto de ensaios realizados e espaço de memória utilizado por ensaio em KBytes.

Tabela 13 – Desempenho e custo computacional dos algoritmos de cada técnica.

Técnica	Objetivo atingido? Otimizou?	Tempo de Processamento	Encontrou valor Ótimo?	%de ocorrência do valor Ótimo nos Ensaio	Espaço de memória utilizado / kbytes
AG	Sim	00s760	Sim	21,67%	102,8
SA	Sim	38s410	Não	0,00%	100,0
GASA	Sim	01s380	Sim	21,00%	102,8
SAG	Sim	38s250	Sim	60,67%	102,8
BT	Sim	03s630	Não	0,00%	198,0

Nota-se na Tabela 13 que apenas os algoritmos que aplicaram a técnica evolucionária (AG, GASA e SAG) conseguiram encontrar a solução ótima para o processo e que, dentre estes, a técnica SAG foi a melhor pois, além de encontrar a solução ótima, foi em média 2,84 vezes mais eficiente que as técnicas AG e GASA.

7.11. Demonstração do comportamento das técnicas evolucionárias

Após a apresentação dos resultados, buscou-se demonstrar graficamente (Figura 30) o comportamento dos algoritmos que aplicam a técnica evolucionária (AG, SAG e GASA).

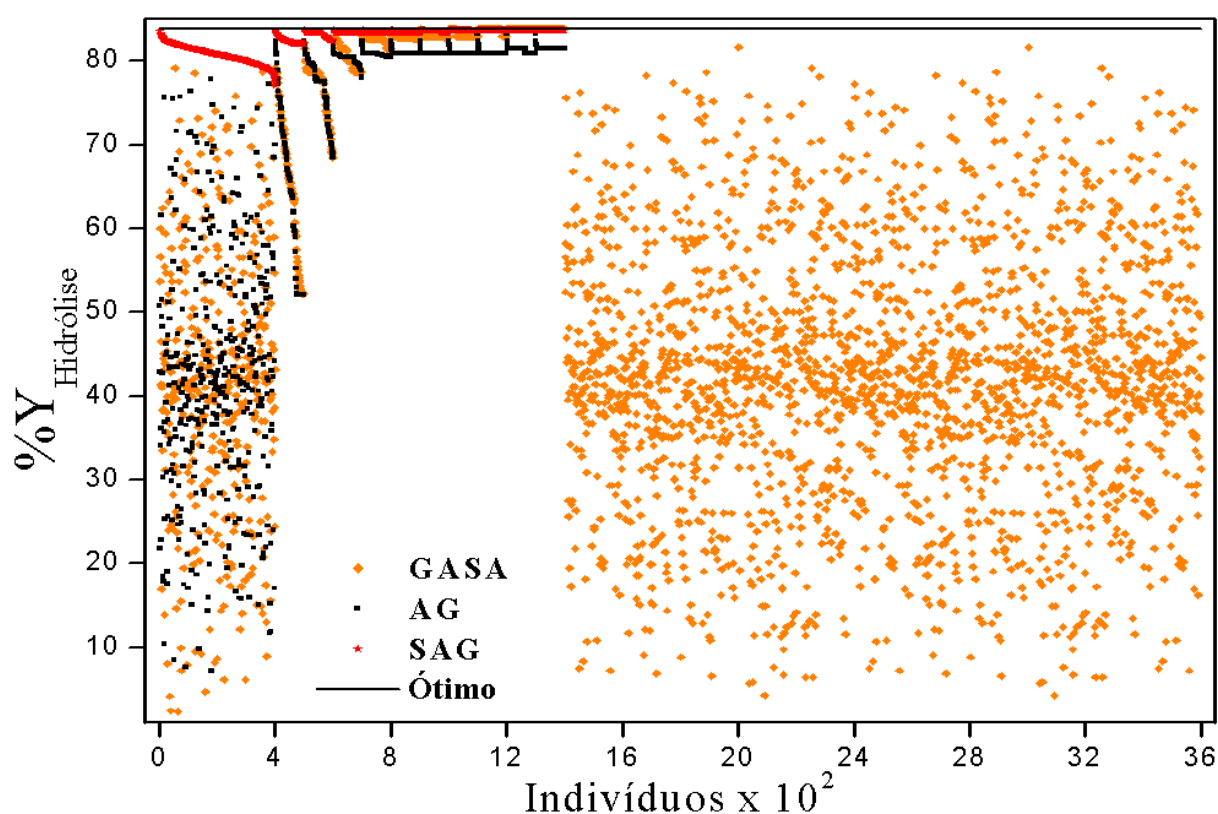


Figura 30 – Comportamento das técnicas evolucionárias.

Observando a Figura 30 podemos explicar o gráfico demonstrativo do comportamento das técnicas evolucionárias em três etapas, sendo uma etapa para cada técnica:

- a. Etapa do AG. A curva de comportamento do AG (em azul) demonstra que os primeiros 400 indivíduos (população inicial) são gerados aleatoriamente, conforme definido na calibração do algoritmo. Em seguida a população inicial é avaliada e organizada em ordem decrescente, ou seja, os indivíduos com os melhores resultados (maior valor para o rendimento da hidrólise) são posicionados no início da lista. Destes quatrocentos indivíduos da população inicial são selecionados os cem melhores que farão parte da primeira população. A partir deste ponto, as dez populações de cem indivíduos, definidas na calibração, são submetidas aos processos de Elitismo, Cruzamento e Mutação, gerando um total de 1400 indivíduos.
- b. Etapa do GASA. A curva de comportamento do GASA (em verde) demonstra o mesmo comportamento do AG durante os primeiro 1400 indivíduos. Em seguida, o algoritmo SA executa o processamento, conforme definido na calibração, tendo como primeiro valor gerado, o melhor resultado obtido pelo AG. Como este primeiro resultado já é um valor próximo à solução ótima, a probabilidade do SA encontrar uma solução melhor se trona pequena e o algoritmo então, tem “dificuldade” de melhorar o resultado.
- c. Etapa SAG. A curva de comportamento do SAG (em vermelho) demonstra que os primeiros 400 indivíduos (população inicial) são pré-selecionados pelo SA onde, para cada indivíduo, foi processado um ensaio do SA com 2200 iterações (Temperatura Inicial definida na calibração) e, dos 2200 resultados obtidos, o melhor foi extraído. Ou seja, o AG inicia seu processamento com uma população inicial “de boa qualidade”, com resultados próximos da solução ótima do problema. A partir deste ponto, são aplicados os processos de Elitismo, Cruzamento e Mutação nas dez populações de cem indivíduos, definidas na calibração, obtendo resultados ainda melhores.

O processo de geração da População Inicial que ocorre no SAG provoca uma diminuição do Espaço de Busca, aumentando as chances de se encontrar a solução ótima para o processo.

Nota-se na Figura 30 que o algoritmo híbrido SAG leva vantagem sobre o AG e o GASA, pois realiza o processo de otimização com valores iniciais otimizados. O SA faz uma busca prévia no espaço de soluções e em seguida transfere para o AG os melhores resultados que, então, aplica a técnica evolucionária.

7.12. Análise dos aspectos de Produção

A produção de álcool de mandioca poderia ser incentivada em regiões onde as condições do solo são impróprias para o cultivo da cana-de-açúcar e apropriada para esta raiz, que é uma cultura pouco exigente em fertilidade (SANTANA, 2007). A redução dos custos da produção do álcool por fontes amiláceas poderia ser atingida com a redução do consumo de enzimas amilolíticas utilizadas no processo (SANTANA 2007).

7.12.1. Balanço da massa

Para o cálculo de um valor estimado da massa da produção de álcool de mandioca com base no rendimento obtido pela otimização, precisou-se dos valores da composição da mandioca desidratada e da produção de raiz mandioca.

A Tabela 14 contém os valores referentes aos resultados da determinação da composição da farinha de mandioca.

Tabela 14 – Resultados da determinação da composição da farinha de mandioca.

Variável	Valor	Desvio
Umidade (% , w/w)	54,17	3,12
Base da secagem da farinha da mandioca (% , w/w)		
Cinzas	0,81	0,31
Amido	71,65	6,34
Açúcar Total	0,55	0,04
Proteínas Total	0,50	0,09

Fonte: Santana *et al*, 2008c

Na Tabela 14, utilizou-se o valor complementar da variável Umidade (% , w/w) para 100% da massa da mandioca para a obtenção da massa seca que é utilizada na produção do álcool de mandioca. Portanto, se 54,17% é o teor de umidade, então o percentual de matéria seca é de 45,83%.

As equações 6, 7, 8 e 9 compõem o cálculo da massa do álcool produzido, considerando-se 100 toneladas de raiz de mandioca produzida, com o rendimento enzimático obtido do AG, do GASA e do SAG .

$$MMS = 100\text{ton.mandioca} \times 45,835\% = 45,83\text{ton.} \quad (6)$$

$$MA = MMS \times 71,65\% = 32,8372\text{ton.} \quad (7)$$

$$QAR = MA \times (\%YHidrólise) = 32,8372 \times 83,79\% = 27,5142\text{ton.} \quad (8)$$

$$QAL(l) = \frac{QAR \times \%RAE}{\rho} / Teor = \left(\frac{27,5142 \times 45\%}{0,795} \right) / 0,8 = 19.468\text{litros} \quad (9)$$

Portanto, para cada 100 toneladas de mandioca, podemos obter 19.468 litros de álcool com 83,79% de rendimento da hidrólise. Com isto, podemos simular a produção de álcool (Tabela 15).

Tabela 15 - Produção fécula e simulação da produção da massa de álcool.

Ano	Quantidade de fécula (mil ton)	AG / SAG / GASA	SA	BT
1990	170,00	33.098,62	33.035,42	32.936,67
1991	185,00	36.019,09	35.950,31	35.842,84
1992	200,00	38.939,56	38.865,20	38.749,02
1993	240,00	46.727,47	46.638,24	46.498,82
1994	290,00	56.462,36	56.354,54	56.186,08
1995	220,00	42.833,51	42.751,72	42.623,92
1996	235,00	45.753,98	45.666,61	45.530,10
1997	300,00	58.409,34	58.297,80	58.123,53
1998	328,00	63.860,87	63.738,93	63.548,39
1999	368,00	71.648,79	71.511,97	71.298,20
2000	400,00	77.879,12	77.730,40	77.498,04
2001	575,00	111.951,23	111.737,45	111.403,43
2002	664,00	129.279,33	129.032,47	128.646,74
2003	428,10	83.350,12	83.190,96	82.942,28
2004	410,13	79.851,40	79.698,92	79.460,68
2005	592,70	115.397,38	115.177,02	114.832,72
2006	595,05	115.854,92	115.633,69	115.288,02
2007	545,01	106.112,24	105.909,62	105.593,01
2008	565,11	110.025,67	109.815,57	109.487,29
2009	582,93	113.495,18	113.278,46	112.939,83
2010	542,20	105.565,14	105.363,56	105.048,59
2011	557,30	108.505,08	108.297,88	107.974,14

Fontes: Abam, 1990 a 2003; CEPEA/ESALQ/USP, de 2004 a 2010.

A Tabela 15 contém os dados da produção brasileira de fécula de mandioca entre 1990 e 2010 e a estimativa para 2011 e, a simulação da produção da massa de álcool para cada ano com base nos rendimentos obtidos com a otimização da hidrólise do amido de mandioca pelas técnicas.

Com o cálculo da massa do álcool produzido por meio das equações 6, 7, 8 e 9 com os dados da produção brasileira de fécula de mandioca e, com os rendimentos obtidos pelo AG, SA, GASA, SAG e pelo BT podemos simular a produção de álcool.

A Figura 31 ilustra as curvas da simulação da produção da massa de álcool para cada ano com base nos três rendimentos respectivamente: 83,79% do AG, do GASA e do SAG; 83,63% do SA e 83,38% do BT.

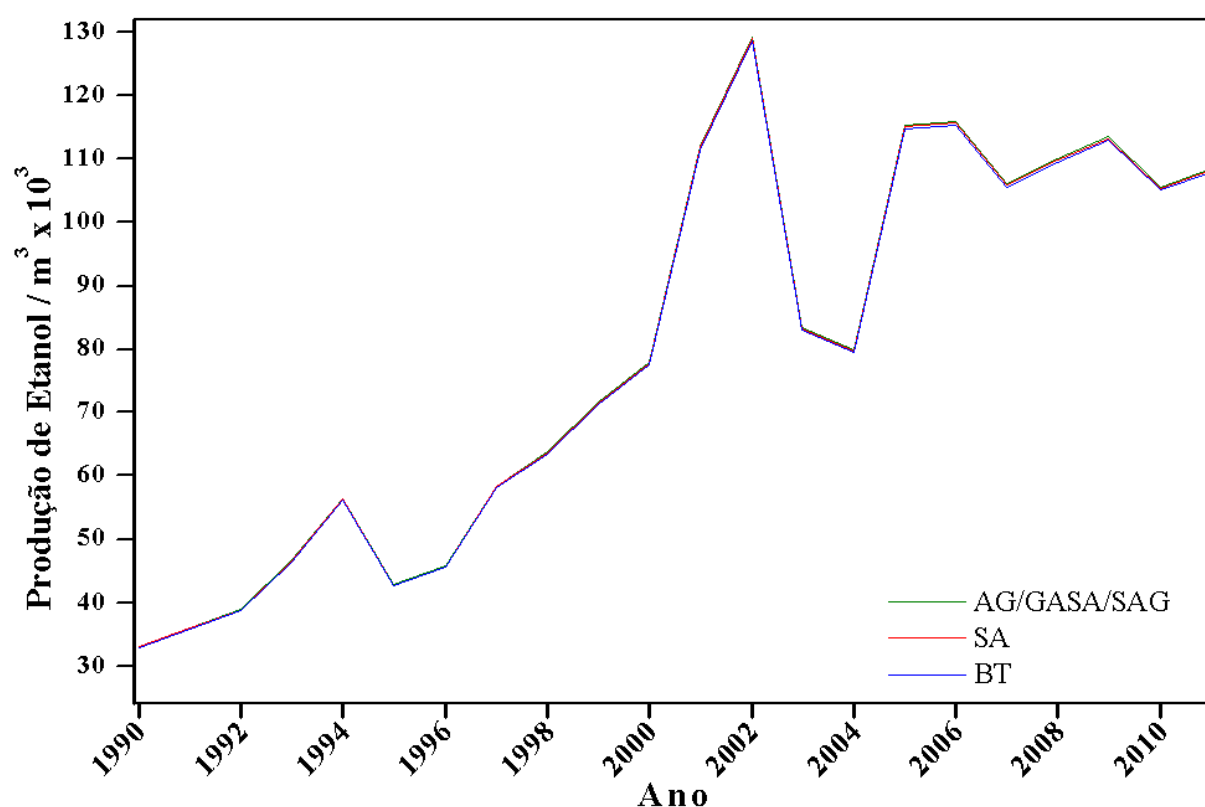


Figura 31 - Simulação da produção da massa de álcool.

Verifica-se na Figura 31, os rendimentos apresentados pelo AG, SA, GASA, SAG e BT e, que ambos (AG, SA, GASA, SAG e BT) têm uma massa de produção igual, com ligeira vantagem do AG, do GASA, do SAG perante o SA e o BT.

7.12.2. Cálculo dos custos

Após a simulação da produção da massa de álcool, utilizou-se o preço médio da mandioca produzida em toneladas para estimar o custo de produção do álcool.

Supondo que a planta de industrialização do álcool de cana-de-açúcar fosse adaptada para a mandioca como visto na Figura 32.

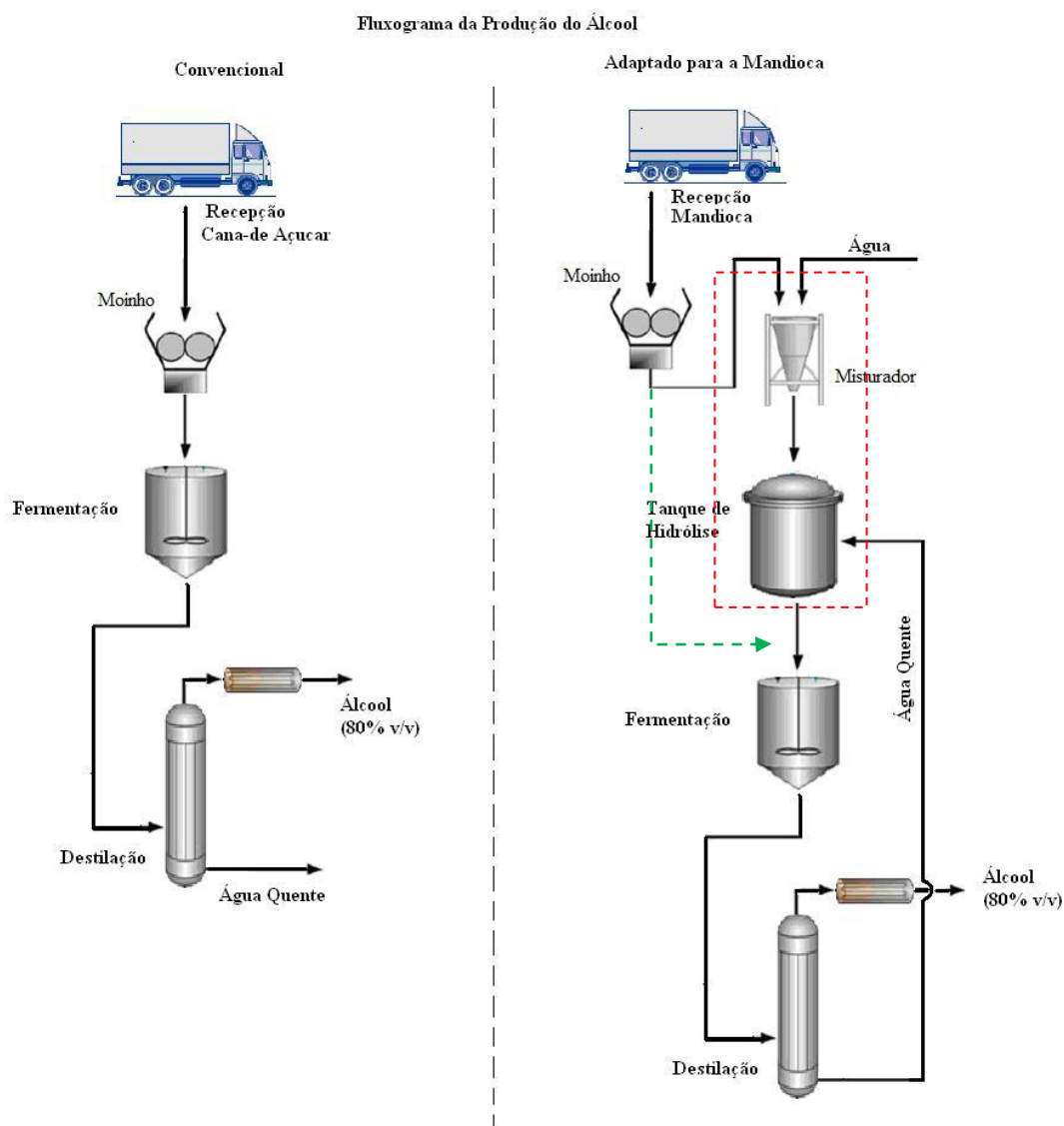


Figura 32 – Planta de industrialização com cana-de-açúcar adaptada para mandioca.

A fermentação do xarope de mandioca é feita no mesmo tanque de fermentação do caldo de cana-de-açúcar, ou seja, o xarope é misturado ao caldo de cana-de-açúcar na

fermentação. Desta a forma, a destilação do fermentado ocorreria nas mesmas torres de destilação.

Segundo Garcia e Sperling (2010), na etapa industrial, não foi constatado o uso de combustíveis, já que a energia elétrica é gerada pela queima de bagaço de cana-de-açúcar.

Para Neto e Ramon (2002), nas usinas de açúcar e álcool do Brasil, quase todo o bagaço de cana-de-açúcar disponível é consumido nas caldeiras para geração de vapor, a partir do qual produz-se quase a totalidade da energia mecânica, elétrica e térmica requerida pela indústria. Ficam equilibradas a disponibilidade de combustível e os requerimentos de potência e energia térmica.

Como as usinas de cana-de-açúcar atuais trabalham com co-geração (produção) de energia ao invés de consumo, desta forma o custo da energia elétrica não será considerado no cálculo dos custos de produção.

Conforme se verifica na Figura 32, para modificar a planta de industrialização de álcool de cana-de-açúcar para processar também a mandioca, seria necessário um investimento em um tanque de lavagem com misturador de 15m³ e um moinho de martelos.

A Tabela 16 apresenta o investimento necessário para a aquisição destes dois equipamentos, considerando a vida útil e custos de manutenção e depreciação.

Tabela 16 - Investimento para a modificação da planta.

Item	Discriminação	Vida útil	Taxa Manutenção (%)	Preço	Depreciação	Manutenção	Custo
		(anos)		(R\$)	Anual (R\$)	(R\$)	Unitário
						"(4%)	(R\$)
1	Tanque de hidrólise (15m ³)	10	4	55.000,00 ^a	5.500,00	220,00	5.720,00
2	Moinho de martelos	10	4	12.000,00 ^b	1.200,00	48,00	1.248,00
3	Misturador em "V" 200L	10	4	20.000,00	2.000,00	80,00	2.080,00
TOTAL				87.000,00			9.048,00

Fontes: Máquina e Equipamentos (2011) e Máquinas Sigma (2011)

Conforme Tabela 16, o investimento inicial total em equipamentos para adaptação da planta de industrialização de álcool seria de 87.000,00 reais para aquisição dos equipamentos mais 9.048,00 reais de depreciação do primeiro ano, totalizando 96.048,00 reais.

Também foi calculado o gasto referente à matéria-prima com base na produção de mandioca para o ano de 2011 e o preço estimado em toneladas.

A Tabela 17, CEPEA/ESALQ/USP (2011) contém os preços médios da raiz de mandioca por tonelada de 2002 a 2011. Os valores são referentes à cotação de 18 de janeiro de cada ano.

Tabela 17 - Preços médios da raiz de mandioca por tonelada de 2002 a 2011.

Ano	Preços Médios (R\$/ton) na data de 18/jan
2002	50,00
2003	100,00
2004	260,00
2005	200,00
2006	90,00
2007	140,00
2008	170,00
2009	160,00
2010	200,00
2011	260,00

A Tabela 18 apresenta o gasto necessário com matéria-prima caso seja absorvida toda a produção de mandioca referente ao ano de 2011 na produção de álcool.

Tabela 18 – Gastos com a matéria-prima (mandioca) em toneladas.

Ano	Qdade	Preço(R\$)	Custo Total
2011	557300	260 ton	144898000

Por último, fez-se uma estimativa de custo anual de mão-de-obra para operação do equipamento extra-agregado à planta de industrialização do álcool.

Supondo que a planta opere 24 horas por dia, seria necessária a contratação de três técnicos (operador de máquina) trabalhando cada um, em turnos de 8 horas. Também se considerou a contratação de um auxiliar de manutenção.

A Tabela 19 apresenta os gastos necessários com encargos e salários referentes aos quatro novos funcionários que seriam contratados para operação e manutenção dos equipamentos extras.

Tabela 19 - Gastos com salários da mão-de-obra do setor de produção.

Discriminação	Qtde.	Salário mensal unitário (R\$)	Total salário (R\$/Ano)	Encargos (R\$/Ano)	Custo Total (R\$/ano)
Técnico (Operador de máquina)	3	1425,00	51300,00	33088,56	84388,56
Auxiliar de Manutenção	1	1137,00	13644,00	13200,60	26844,60
TOTAL					111.233,16

Fonte: Guia Rh (2011) *Zanluca (2010) total de encargos financeiros = 96,75%

Verifica-se na Tabela 20 que o custo anual estimado de mão-de-obra para operação e manutenção dos equipamentos referentes ao processamento da mandioca na planta de produção de álcool é de 111.233,16 reais.

Considerando os gastos com investimento em equipamento, consumo de matéria-prima e encargos e salários, referente à mão-de-obra necessária operação e manutenção dos equipamentos referentes à adaptação e implantação do processamento da mandioca em uma planta de industrialização de álcool de cana-de-açúcar se pode chegar ao valor total estimado do custo de produção por litro de álcool e, também o custo total da planta.

A Tabela 20 apresenta o custo de produção por quilo de mandioca e também o custo por litro de álcool produzido considerando a matéria-prima, o investimento em equipamentos e os gastos com encargos e salários.

Tabela 20 – Gastos com a matéria-prima (mandioca) por unidade.

Ano	Material	Quantidade	Custo Unitário
2011	Mandioca (kg)	557.300.000	0,26 R\$/kg
	Álcool combustível (L)	108.505.080,00	1,34R\$/L

Verifica-se na Tabela 20 que, considerando o rendimento da hidrólise do amido de mandioca de 83,79% obtido por meio das técnicas evolucionárias (AG, GASA e SAG) e, aplicando este valor de rendimento ao cálculo da massa de álcool a ser produzido, pode-se obter um custo por litro do álcool de mandioca de 1,34 reais.

Também se pode estimar o custo anual total necessário para a implantação da produção de álcool com matéria-prima de mandioca em uma planta de cana-de-açúcar adaptada.

A Tabela 21 apresenta discriminadamente, os custos de: equipamentos, mão-de-obra e encargos e, matéria-prima para produção de álcool de mandioca em uma planta de cana-de-açúcar adaptada.

Tabela 21 - Custo total da produção

item	Discriminação	Custo (R\$)
1	Equipamentos	9.048,00
2	Mão-de-obra e encargos	111.233,16
3	Matéria-prima	144.898.000,00
	Total	145.018.281,16

Verifica-se na Tabela 21 que o custo anual estimado para a produção de álcool de mandioca, tendo como base a produção e preço da mandioca para o ano de 2011 é de 145.018.281,16 reais.

Considerando o preço médio estimado da tonelada de mandioca (Tabela 16) e a produção da massa de álcool simulada com o rendimento da hidrólise obtido pelas técnicas evolucionárias (AG, GASA e SAG) (Tabela 19) pode-se simular o custo por litro do álcool de mandioca de 2002 a 2011.

Tabela 22 - Simulação do custo por litro no período de 2002 a 2011.

		Equipamentos	9.048,00			
		Mão-de-Obra	111.233,16			
Ano	Prod.Mandioca Qtde.(Kg)	Preços Médios (R\$/Kg)	Custo / ton Matéria- prima R\$	Custo: Equip/Mão- de-Obra/ Matéria- prima R\$	Rendimento AG/GASA /SAG	Custo / L R\$
2002	664.000.000	0,05	33.200.000,00	33.320.281,16	129.279,33	0,26
2003	428.100.000	0,10	42.810.000,00	42.930.281,16	83.350,12	0,52
2004	410.130.000	0,26	106.633.800,00	106.754.081,16	79.851,40	1,34
2005	592.700.000	0,20	118.540.000,00	118.660.281,16	115.397,38	1,03
2006	595.050.000	0,09	53.554.500,00	53.674.781,16	115.854,92	0,46
2007	545.010.000	0,14	76.301.400,00	76.421.681,16	106.112,24	0,72
2008	565.110.000	0,17	96.068.700,00	96.188.981,16	110.025,67	0,87
2009	582.930.000	0,16	93.268.800,00	93.389.081,16	113.495,18	0,82
2010	542.200.000	0,20	108.440.000,00	108.560.281,16	105.565,14	1,03
2011	557.300.000	0,26	144.898.000,00	145.018.281,16	108.505,08	1,34

A Tabela 22 apresenta o custo por litro simulado do álcool de mandioca no período de 2002 a 2011.

Segundo Furtado e Scandiffio (2007), o álcool brasileiro é competitivo tanto com o petróleo quanto com o álcool produzido a partir de outras biomassas. O álcool anidro produzido no Centro-Sul do país com tecnologia avançada, ou seja, a partir de colheita mecanizada e do uso de caldeiras de alta pressão, tem um custo de produção de R\$ 0,57 por litro na usina em 2005.

Em Bastos (2007), o custo de produção do álcool de cana-de-açúcar no Brasil é de US\$ 0,72 / Galão. Considerando o valor do dólar à R\$1,7 e, convertendo a medida volumétrica de galão para litro obtivemos o seguinte custo em Reais: R\$ 0,28 / L.

A Tabela 23, apresenta o preço médio mensal dos etanóis de cana-de-açúcar, anidro combustível e hidratado combustível, segundo tabela de séries temporais CEPEA/ESALQ(2011), praticado entre as usinas e as distribuidoras entre 2002 e 2011. Também contém o custo do álcool calculado em reais para o ano de 2007, o percentual do custo calculado para o ano de 2007 sobre os preços médios do álcool anidro e do álcool hidratado em 2007 e, a estimativa dos custos de 2002 a 2011 em metros cúbicos com base no percentual calculado para 2007.

Tabela 23 – Estimativa de custo do álcool de cana-de-açúcar de 2002 a 2011.

ANO	Preço médio R\$ / L		Custo R\$ Bastos (2007)	Percentual do custo sobre Preço		Custos R\$ / L	
	Anidro	Hidratado		Anidro	Hidratado	Anidro	Hidratado
2002	0,77	0,69				0,27	0,27
2003	0,78	0,67				0,27	0,26
2004	0,68	0,58				0,24	0,23
2005	0,84	0,74				0,29	0,29
2006	0,99	0,90				0,34	0,35
2007	0,80	0,71	0,28	34,77%	38,99%	0,28	0,28
2008	0,84	0,72				0,29	0,28
2009	0,87	0,76				0,30	0,30
2010	1,05	0,91				0,37	0,35
2011	1,45	1,20				0,51	0,47

Com base nos dados estimados das Tabelas 22 e 23, realizou-se uma comparação entre os custos da produção do álcool de mandioca a partir do rendimento de 83,79% (obtido pela otimização) e o custo do álcool de cana-de-açúcar (anidro combustível e hidratado combustível).

A Figura 25 apresenta as curvas da simulação do custo da produção de álcool da mandioca para os anos de 2002 a 2011 e, também as curvas do custo estimado do álcool anidro e do álcool hidratado de cana-de-açúcar.

Verifica-se na Figura 33, os custos apresentados pelo álcool de mandioca com rendimento de 83,79% obtido pela otimização do processo de hidrólise do amido e, também o custo estimado do álcool anidro e do álcool hidratado de cana-de-açúcar.

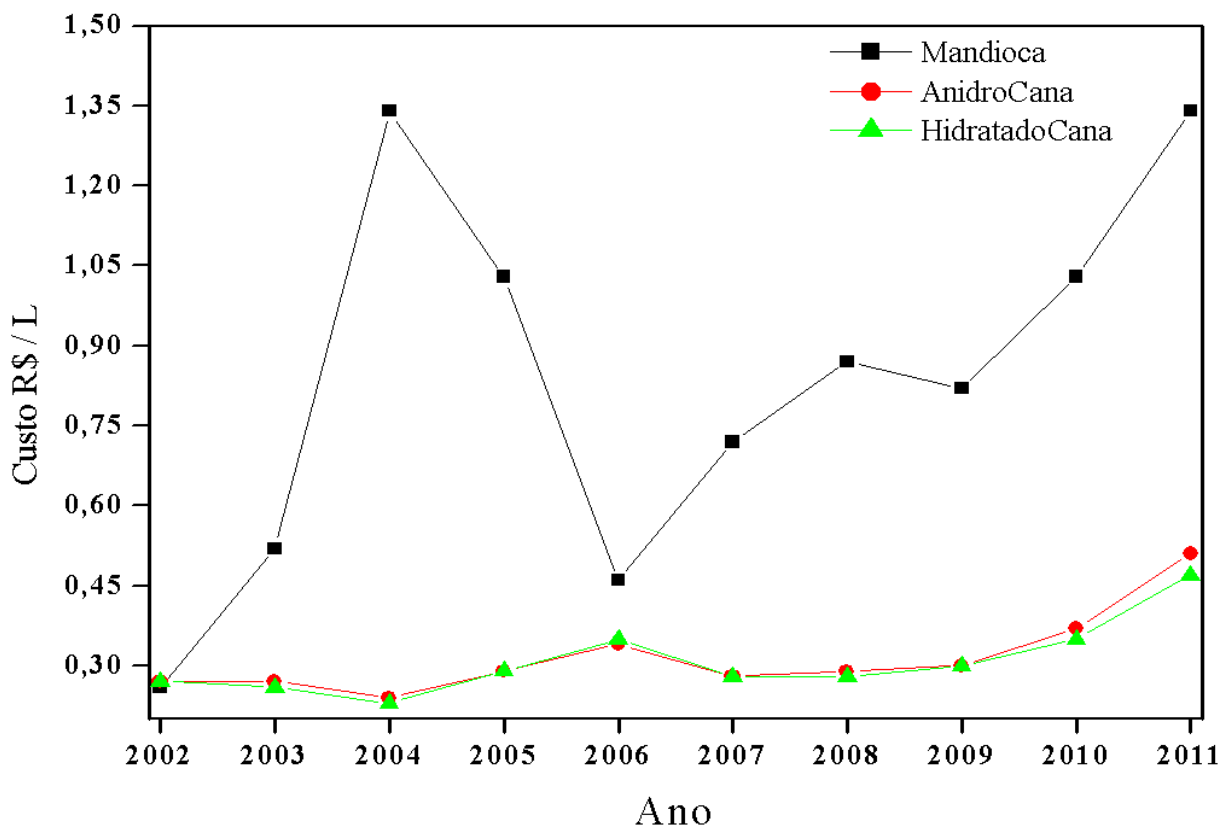


Figura 33 - Simulação do custo de produção por litro.

Com a obtenção dos custos de produção por litro estimados do álcool de mandioca e de cana-de-açúcar calculou-se a diferença percentual entre estes dois combustíveis.

A Tabela 24 apresenta a diferença percentual entre os custos de produção estimados do álcool de mandioca e o álcool anidro e hidratado de cana-de-açúcar.

Tabela 24 – Custos de produção do álcool de mandioca e de cana-de-açúcar.

Ano	Custo R\$ / L		Diferença %	
	Mandioca	Cana-de-açúcar		
		Anidro	Hidratado	
2002	0,26	0,27	0,27	-4%
2003	0,52	0,27	0,26	93%
2004	1,34	0,24	0,23	458%
2005	1,03	0,29	0,29	255%
2006	0,46	0,34	0,35	35%
2007	0,72	0,28	0,28	157%
2008	0,87	0,29	0,28	200%
2009	0,82	0,3	0,3	173%
2010	1,03	0,37	0,35	178%
2011	1,34	0,51	0,47	163%
	Média			171%
				179%

Verifica-se na Tabela 24 que o custo de produção médio estimado do álcool de mandioca com o rendimento obtido pelas técnicas de otimização é 171% maior que o custo estimado do álcool anidro de cana e, 179% maior que o custo estimado do álcool hidratado.

7.12.3. Custos do álcool de outras fontes

Para Shapouri e Gallagher (2005), que fizeram uma análise do custo de produção do álcool de milho nos Estados Unidos, os custos de produção de etanol tem dois componentes, o custo de capital e despesas variáveis, este último incluindo os custos de matérias-primas líquidas e despesas operacionais.

Segundo Machado e Abreu (2012), a produção de etanol combustível de batata poderia ser viável apenas em condições especiais onde se permita o aproveitamento de resíduos (material fora de tamanho, com brotação ou cascas da indústria ou cozinhas industriais) e mesmo assim se não houver grande custo de transporte dos mesmos à usina.

O etanol ganhou importância mundial ao apresentar menor emissão de gases poluentes e ao permitir a obtenção de créditos de carbono, negociáveis nas bolsas de valores. Isso levou países da União Européia, EUA e China, a ingressarem na sua produção, aproveitando-se, principalmente, do milho e da beterraba (POMAR (2005).

A Tabela 25 apresenta o custo do álcool combustível de outras três fontes de matéria-prima: milho, batata e beterraba.

Tabela 25 – Custos de produção de álcool de outras fontes de matéria-prima.

Matéria-prima	Custo R\$ / L		Média	Fonte	Origem
	De	Até			
Milho	0,82	0,82	0,82	Shapouri e Gallagher (2005)	EUA
Batata	2,20	10,40	6,30	Machado e Abreu (2012)	Brasil
Beterraba	0,84	1,05	0,95	Pomar (2005)	Brasil

Verifica-se na Tabela 25 que, com exceção do custo de produção do álcool de batata, os custos médios de produção do álcool de milho e da beterraba são mais vantajosos que o custo de produção da mandioca.

7.13. Efeitos ambientais da adoção do álcool de mandioca

Para IEA(2011), os biocombustíveis são compatíveis com muitos motores convencionais (misturados em baixa percentagem) tendo o potencial para reduzir as emissões de gases de efeito estufa e, também, contribuir para a segurança energética através da diversificação das fontes de abastecimento para o transporte.

Para calcular a massa de carbono emitida na atmosfera com a combustão de um determinado volume de combustível, neste caso, o álcool e a gasolina, se executou os seguintes passos a partir das equações 10, 11 e 12.

$$Massa / g = Densidade \times Volume \quad (10)$$

$$n = \frac{Massa / g}{MassaMolar} \quad (11)$$

$$Qtde.Carbono / g = Qtde.CarbonoNaMolécula \times Mol \times PesoAtômicoCarbono \quad (12)$$

Na Tabela 26 são apresentadas as fórmulas da combustão, a massa específica e a massa molar para o cálculo da emissão de carbono na combustão do álcool (C_2H_5OH) e da gasolina (C_8H_{18}).

Tabela 26 – Dados para o cálculo da emissão de carbono.

Combustível	Fórmula de combustão	Massa Específica kg/L	Massa Molar/kg	Qtde. Carbono na Molécula	Peso Atômico do Carbono
Gasolina	$2 \text{ C}_8\text{H}_{18} + 25 \text{ O}_2 \rightarrow 16 \text{ CO}_2 + 18 \text{ H}_2\text{O} + 2636 \text{ kcal}$	0,795	0,114	8	12
Álcool	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 3 \text{ O}_2 \rightarrow 2 \text{ CO}_2 + 3 \text{ H}_2\text{O} + \text{energy}$	0,800	0,046	2	

Fonte: Lima *et al* 2001.

Utilizando os dados da Tabela 26, tornou-se possível fazer uma simulação e traçar um gráfico comparativo da quantidade de carbono emitida na atmosfera a partir da queima da gasolina e do álcool. Então, se efetuou os cálculos de estimativa de emissão de carbono conforme a proporção de consumo da produção do ano de 2011, apresentando os resultados na Tabela 27.

Tabela 27 – Estimativa de Emissão Carbono.

%Produção Álcool Consumido	Metros Cúbicos de Álcool Produzido em 2011 AG/GASA/SAG 83,79%	Emissão de Carbono/ton		
		Gasolina	Álcool	Diferença
10%	10850,51	24994,15	16340,87	8653,28
20%	21701,02	49988,29	32681,73	17306,56
30%	32551,52	74982,44	49022,6	25959,84
40%	43402,03	99976,58	65363,46	34613,12
50%	54252,54	124970,73	81704,33	43266,40
60%	65103,05	149964,87	98045,19	51919,68
70%	75953,56	174959,02	114386,06	60572,96
80%	86804,06	199953,16	130726,92	69226,24
90%	97654,57	224947,31	147067,79	77879,52
100%	108505,08	249941,45	163408,65	86532,80

Com os resultados dos cálculos da emissão de carbono apresentados na Tabela 27 pode-se gerar, na Figura 34, um gráfico comparativo das curvas de emissão de carbono entre a gasolina e do álcool.

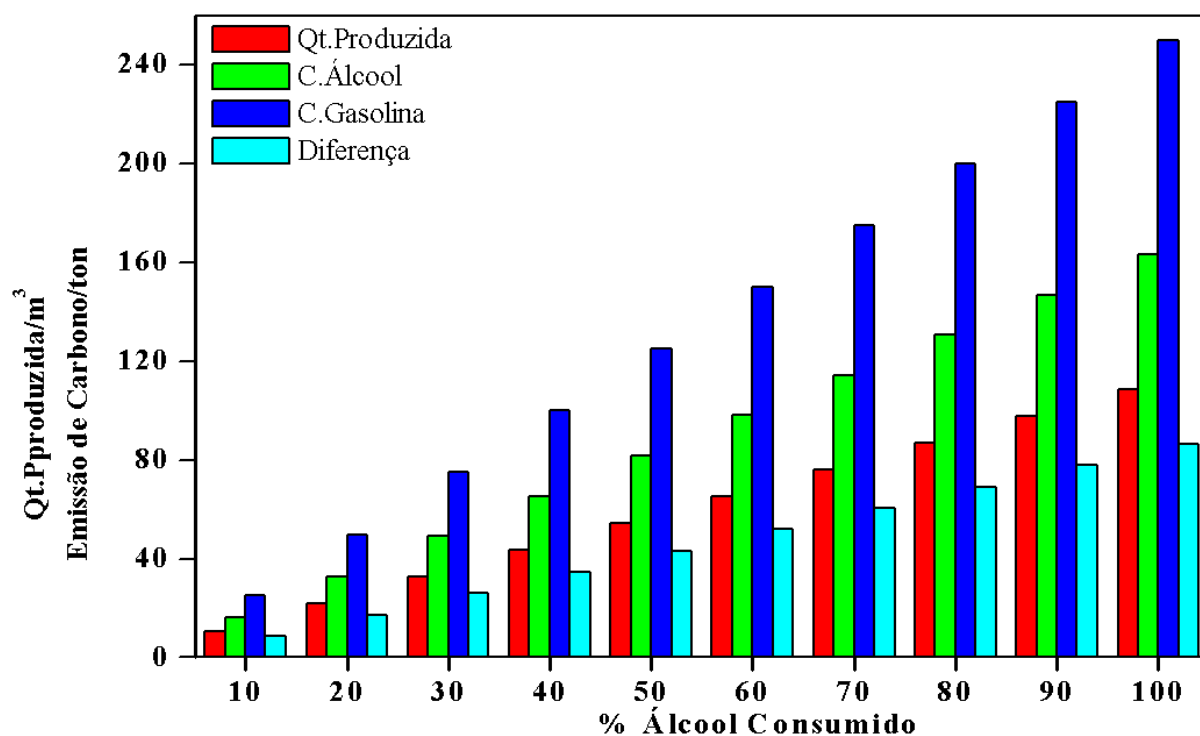


Figura 34 - Comparação de emissão de carbono entre a gasolina e o álcool.

Notou-se, a partir da Figura 34, um ganho na redução de emissão de carbono que o consumo de álcool pode proporcionar. Caso a produção total do ano de 2011 de 108.505,08 metros cúbicos do álcool de mandioca produzidos com o rendimento obtido pelas técnicas do AG, do GASA e do SAG, seja absorvida pelo mercado, evitar-se-ia a emissão de 86.532,80 toneladas de carbono no meio ambiente, ou seja, 35% a menos que a gasolina.

8. CONCLUSÃO

Na existência do crescente interesse por fontes alternativas de energia, principalmente por aquelas que contribuam em mitigar as emissões de carbono, característica das fontes tradicionais de energia fóssil, o uso de biocombustíveis, como o álcool, o biodiesel, entre outros, são vistos como alternativas viáveis.

O uso do álcool combustível está em evidência e com ele os processos e as fontes usadas em sua obtenção, principalmente a cana-de-açúcar. O amido é uma alternativa à substituição da cana-de-açúcar na produção de álcool combustível, pelo uso do xarope obtido após a sua hidrólise. O emprego do amido para produção de álcool levará ao desenvolvimento agroindustrial a várias regiões brasileiras que têm tradição no cultivo de amiláceos, principalmente o milho (*Zea mays*), o arroz (*Oriza sativa*), a mandioca (*Manihot spp*) e outros (FERREIRA *et al.*, 2005; LEONEL e CEREDA, 2000; MENEZES, 1980). Essas matérias-primas, contudo, não são diretamente fermentáveis, necessitando de uma hidrólise prévia de suas cadeias.

Os resultados da otimização da hidrólise do amido de mandioca para produção de álcool combustível obtidos com as técnicas AG, SA, GASA, SAG e BT demonstraram que apenas as técnicas AG, GASA e SAG obtiveram êxito na busca pelo valor ótimo do processo, com êxito de 21,67%, 21,00% e 60,67% respectivamente e, dentre elas, o SAG foi a melhor onde, demonstrou ser na média, 284% mais eficiente que o AG e o GASA.

O SA possui um comportamento mais constante, com pequenas oscilações, o AG tem um comportamento com grandes oscilações mas, conseguindo obter melhores resultados que o SA e BT, o algoritmo híbrido GASA tem um comportamento semelhante ao AG com uma pequena melhoria.

O algoritmo híbrido SAG juntou as qualidades do AG e do SA, oscilando pouco num universo de soluções ótimas e sub-ótimas. Tanto o AG, o GASA como também o SAG, encontraram a solução ótima para o processo, demonstrada pelo algoritmo de Busca Exaustiva (BE), ou seja: concentração igual 23,375, temperatura igual a 61,82 e tempo igual a 110,46 com um rendimento de 83,7947% mas, o algoritmo híbrido SAG encontrou a solução ótima na maioria (6) dos 10 ensaios e, nos ensaios restantes, encontrou soluções muito perto do ótimo, demonstrando uma relevante superioridade perante as outras técnicas.

No que tange a análise do processo produtivo, com as estimativas do balanço da massa e do custo de produção, as técnicas AG, GASA, SAG, SA e BT obtiveram resultados

parecidos, com ligeira vantagem para o AG, o GASA e o SAG. Também se realizou uma comparação das estimativas de custos de produção entre o álcool de mandioca e o álcool de cana-de-açúcar, demonstrando que a cana ainda possui uma vantagem sobre outras fontes de energia, neste caso a mandioca, mesmo com a melhoria do rendimento da hidrólise do amido por meio das técnicas, com os custos médios de produção estimados do álcool de mandioca superiores 171% em relação ao álcool anidro de cana e, 179% superiores em relação ao álcool hidratado.

Para o impacto ambiental da produção do álcool de mandioca, desde que se torne interessante economicamente, a análise demonstrou que a adoção deste produto como alternativa para o álcool de cana-de-açúcar poderá gerar uma redução das emissões de carbono no meio ambiente de até 38% menos que a gasolina.

SUGESTÃO DE TRABALHOS FUTUROS

Sugere-se para trabalhos futuros na otimização da hidrólise do amido de mandioca a aplicação de outras técnicas como, Enxame de Partículas, Colônia de Formigas, Entropia Cruzada, entre outros. Também é válida a aplicação das técnicas AG, GASA e SAG em outros processos ou problemas utilizando também, a representação cromossomial com números reais que é bastante usada, além da representação binária, usada neste trabalho.

TRABALHOS RESULTANTES DA DISSERTAÇÃO

Os trabalhos relacionados abaixo estão disponíveis na íntegra, no Apêndice.

1. BENVENGA, M. A. C. ; ARAUJO, S. A. ; LIBRANTZ, A. F. H. ; SANTANA, J. C. C. CINÉTICA E OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DE SECAGEM DO MALTE DE MILHO USANDO *SIMULATED ANNEALING*. In: ENEGEP 2010, 2010, São Carlos. XXX Encontro Nacional de Engenharia de Produção, 2010.
2. BENVENGA, M. A. C. ; LIBRANTZ, A. F. H. ; SANTANA, J. C. C. ; ARAUJO, S. A. ; TAMBOURGI, E. B. . Aplicação do *Simulated Annealing* na Simulação e Otimização do Processo de Secagem do Zea mays Malte. Revista Engenharia Agrícola , 2011

3. BENVENGA, M. A. C. ; MESQUITA, R. A.; LIBRANTZ, A. F. H. ; TAMBOURGI, E. B. ; SANTANA, J. C. C. . Obtenção da Condição Ótima do Processo de Hidrólise do Amido de Mandioca por Amilases de *Aspergillus niger*. In: Sinaferm - Simpósio Nacional de Bioprocessos, 2011, Caxias do Sul. SINAFERM 2011, 2011.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AQUARONE, E.; BORZANI, W.; LIMA, U. A. E SCHMIDELL, W. Biotecnologia na produção de alimentos. vol.5, 1ª ed., Série Biotecnologia Industrial. São Paulo: Editora Edgard Blücher Ltda, 2001, 528p.

ARAUJO, S. A. ; BENVENGA, M. A. C. ; LIBRANTZ, A. F. H. ; SANTANA, J. C. C. Cinética E Otimização Do Processo De Secagem Do Malte De Milho Usando *Simulated Annealing*. In: Enegep 2010, 2010, São Carlos. Xxx Encontro Nacional De Engenharia De Produção, 2010.

ARAUJO, S. A. ; LIBRANTZ, A. F. H. ; ALVES, W. A. L. Técnicas metaheurísticas aplicadas na otimização de parâmetros em um modelo probabilístico de gestão de estoques. Revista Ingepro – Inovação, Gestão e Produção, vol.02, n.10, outubro 2010.

ARAUJO, S. A. ; BENVENGA, M. A. C. ; LIBRANTZ, A. F. H. ; SANTANA, J. C. C. ; TAMBOURGI, E. B. . Aplicação do *Simulated Annealing* na Simulação e Otimização do Processo de Secagem do Zea mays Malte. Revista Engenharia AgrícolaTM, 2011.

ARAUJO, S. A. ; LIBRANTZ, A. F. H. ; SANTANA, J. C. C. ; TAMBOURGI, E. B. . Optimization Of The Corn Malt Drying By Use Of Genetic Algorithm. XXXIV ENEMP – Congresso Brasileiro de Sistemas Particulados, 2009.

ARAÚJO, S. I.; LIBRANTZ, A. F. H.; ALVES, W. A. L. Algoritmos Genéticos na Estimação de parâmetros de gestão de Estoque. Exacta, São Paulo, vol.7, n.1, 21-29, 2009.

AFSHAR, M. H. Large Scale Reservoir Operation by Constrained Particle Swarm Optimisation Algorithms, Journal of Hydro-Environment Research (2011), doi: 10.1016/j.jher.2011.

ATONG, D.; SORNKADE, P.; THASSANAPRICHAYANONT, S.; SRICHAROENCHAikul, V. Fuel generation from catalytic gasification of cassava rhizome. Renewable Power Generation (RPG 2011), IET Conference, 2011.

BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S. E BRUNS, R. E. Planejamento e Otimização de Experimentos. vol. 1, 1ª edição, Série Manuais, EDUNICAMP, Campinas – SP, 1995, p 302.

BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. *Como Fazer Experimentos: Pesquisa e Desenvolvimento na Ciência e na Indústria*. vol. 1, 1ª edição, Coleção livros - textos, EDUNICAMP, Campinas – SP, 2001, 406p.

BARROS, G. S. C.; CARDOSO, E. L. C.; GAMEIRO, A. H.; GUIMARÃES, V. D. A.; OLIVEIRA, P. A.; BERBARI, S. A. G. Melhoria Da Competitividade Da Cadeia Agroindustrial De Mandioca No Estado De São Paulo, 2003.

BARTEE, J.; NOLL, P.; AXELRUD, C.; SCHWEIGER, C.; SAYYAR-RODSARI, B. Industrial application of nonlinear model predictive control technology for fuel ethanol fermentation process. American Control Conference, 2009.

BASTOS, V. D. Álcool, Alcoolquímica e Biorrefinarias, 2007.

BERTRAND, J. W. M.; FRANSOO, J. C. Modelling and Simulation Operations Management research methodologies quantitative modeling. International Journal of Operations and Production Management, vol.22, n.2, p.241-261, 2002.

BIAZUS, J. P. M., SOUZA, A. G.; SANTANA, J. C. C.; SOUZA, R. R. AND TAMBOURGI, E. B. Optimization of Drying Process of Zea Mays Malt to Use as Alternative Source of Amylolytics Enzymes. Brazilian Archives of Biology and Technology.48, Special p.185-190, June 2005.

BIAZUS, J. P. M., SOUZA, A. G.; SANTANA, J. C. C.; SOUZA, R. R. AND TAMBOURGI, E. B. Produção das Enzimas Alfa e Beta Amilases por Processos Fermentativos a partir de *Aspergillus niger*. Simpósio Nacional sobre Bioprocessos, Curitiba, 2007. (CD) Anais do XVI SINAFERM, 2007, EDUFPE: Curitiba, PA, Brasil.

CADOGAN, A. e HANKS, J. Microbiology e Biotechnology: Biology Advances Studies. 1^a ed., Croacia: Ed. Nelson, 1995.

CEPEA/ESALQ/USP - Produção De Fécula Em 2010 É A Menor Desde 2005; Valor Da Produção É O Maior Desde 2004, 2011

CGEE - Centro de Gestão e Estudos Estratégicos, Bioetanol combustível: uma oportunidade para o Brasil, pag.22, 2009.

CHUN-RONG, J.; JUN. Z.; YOU-LONG, Z.; TIE-SONG, L. Energy analysis of cassava - based fuel ethanol in China. Environmental Science and Information Application Technology (ESIAT), International Conference, 2010.

CURVELO-SANTANA, J. C., FERREIRA, G. B., MENEZES J. P., SOUZA, R. R., TAMBOURGI, E. B. Biochemistry Characterization Of A- And B-Amylases From Zea Mays Malt And Statistical Analysis Approach Of The Degradation Of Manioc Starch, 2007.

CURVELO-SANTANA, J. C. Produção e purificação de amilases de Zea mays para a aplicação na hidrólise de amido como alternativa à indústria alcooleira. Relatório de Pós-

Douramento (Pós-Doutorado em Engenharia Química), Faculdade de Engenharia Química, UNICAMP, 2008, 82p.

CURVELO-SANTANA, J. C. Caracterização e recuperação das enzimas α e β - amilases por sistema de adsorção em leito expandido. Tese de Doutorado (Doutorado em Engenharia Química), Faculdade de Engenharia Química, UNICAMP, 2006, 180p.

CURVELO-SANTANA, J. C. Recuperação das enzimas α e β amilases em sistema bifásico aquoso PEG/ CaCl_2 para uso como biocatalisador amiláceos. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Faculdade de Engenharia Química, UNICAMP, 2003, 232p.

CURVELO-SANTANA, J. C., ARAÚJO, S. A., LIBRANTZ, A. F. H., R. R., TAMBOURGI, E. B. Optimization of Corn Malt Drying by Use of a Genetic Algorithm, *Drying Technology*, 28: 11, 1236 a 1244, 2010.

DING, H.; BENYOUCEF, L.; XIE, X. A simulation-based multi-objective genetic algorithm approach for networked enterprises optimization, *Engineering Applications of Artificial Intelligence*, vol.19, p.609-623, 2006.

DONZELLI, J. L. Preservação dos solos agrícolas. Capítulo 7. In Macedo (2005), *A Energia da cana-de-açúcar: doze estudos sobre a agroindústria da cana-de-açúcar no Brasil e a sua sustentabilidade*. São Paulo: Berlendis e Vertecchia, ÚNICA, 2005.

DORIGO, M.; MANIEZZO, V.; COLORNI, A. *The Ant System: optimization by a colony of cooperating agents. IEEE Transactions on Systems, Man, and Cybernetics. Part B: Cybernetics*, vol.26, n.1, p.29-41, 1996.

FERREIRA, G. B.; MELO, V. V.; LOPES, F. L. G.; SOUZA, R. R.; SANTANA, J. C. C.; TAMBOUGI, E. B. Produção de Álcool a partir da Hidrólise do Amido de Mandioca por Amilases do Malte de Milho. *Revista SODEBRAS*, 10 (On Line), 2006.

FERREIRA, G. B.; MELO, V. V.; ALMEIDA, J. B. O.; EVANGELISTA, A. F.; SOUZA, R. R. Caracterização do processo de obtenção de aguardente de mandioca. *Brazilian Journal of Food Technology*, 5º SIPAL, março, 2005.

FOGARTY, W. M. e KELLY, C. T. *Topics in Enzyme and Fermentation Biotechnology*. vol.3, Chichester, G, Howood-J. Wiley e Sons, 1979.

GARCIA, J. C. C.; SPERLING, E. V. Greenhouse gas emissions in the life cycle of ethanol: estimation in agriculture and industrialization stages in Minas Gerais, Brazil. *Eng.Sanit Ambient*. vol.15 n.3, 2010.

GLOVER, F. (1989a). *Tabu Search* – Part I. *ORSA Journal on Computing*, 1, 190-206.

GLOVER, F. (1989b). *Tabu Search* – Part II. *ORSA Journal on Computing*, 2, 4-32.

- GLOVER, F.; LAGUNA, M. *Tabu Search*. Kluwer Academic Publishers, 1997.
- HAN, S., LEE, I., PEDRYCZ, W. Modified fuzzy c-means and Bayesian equalizer for nonlinear blind channel. *Applied Soft Computing*, vol.9, 2009.
- HJERSTED, J.; HENSON, M.A. Population modeling for ethanol productivity optimization in fed-batch yeast fermenters. *American Control Conference*, 2005.
- HOLLAND, H. J. *Adaptation in Natural and Artificial Systems: An Introductory Analysis with Applications to Biology, Control, and Artificial Intelligence*. MIT Press, Ann Arbor, 1975.
- HOLLAND, H. J. *Genetic Algorithms*. Scientific Press, p. 66-72, 1992.
- IEA, International Energy Agency, CO2 EMISSIONS FROM FUEL COMBUSTION - Highlights, IEA Statistics, 2011.
- ILIEV, V. STOYCHEVA, J.; ANGELOV, M.; KOSTOV, G.; KOPRINKOVA-HRISTOVA, P.; POPOVA, S. Bio-ethanol production optimization using ACD with ESN critic. *Innovations in Intelligent Systems and Applications (INISTA)*, International Symposium, 2011.
- KIRKPATRICK, S.; GELATTI, C. D.; VECCHI, M. P. Optimization by Simulted Annealing. *Science, New Series*, vol.220, n.4598, p.671-680, May.1983.
- KONZEN, P. H. A.; FURTADO, J. C.; CARVALHO, C. W.; FERRÃO, M. F.; MOLZ, R. F.; BASSANI, I. A.; HÜNING, S. L. Otimização de métodos de controle de qualidade de fármacos usando algoritmo genético e busca tabu. *SciELO, Pesqui. Oper.* vol.23 n.1 Rio de Janeiro Jan./Apr. 2003.
- LEONEL, M. E CEREDA, M. P. Avaliação da concentração de pectinase no processo de hidrólise-sacarificação do farelo de mandioca para obtenção de álcool. *Ciênc. Tecnol. Aliment.* (on line), vol.20, n.2, 2000.
- LIBRANTZ, A. F., COPPINI, N. L., BAPTISTA, E. A., ARAÚJO, S. E., E ROSA, A. F. C. Genetic Algorithm Applied To Investigate Cutting Process Parameters Influence On Workpiece Price Formation. *Materials and Manufacturing Processes(On Line)*, 2010.
- LEONEL, M. E CEREDA, M. P. Avaliação Da Concentração De Pectinase No Processo De Hidrólise-Sacarificação Do Farelo De Mandioca Para Obtenção De Álcool. *Ciênc. Tecnol. Aliment.* (On Line), vol.20, n.2, 2000.
- LIMA, U. A.; AQUARONE, E. BORZANI, W. E SCHMIDELL, W. *Processos Fermentativos e Enzimáticos*. vol.3, 1º Ed., Série Biotecnologia Industrial. São Paulo: Editora Edgard Blücher Ltda, 2001, 598p.

- LI, L.; WANG, L.; LIU, L. An effective hybrid PSOSA strategy for optimization and its application to parameter estimation. *Applied Mathematics and Computation* 179, 135-146, 2006.
- LINDEN, R. Algoritmos Genéticos. cap.4. 2008.
- MACHADO, C. M. M.; ABREU, F. R. Álcool combustível a partir da batata. Disponível em: http://www.abbabatatabrasileira.com.br/revista18_019.htm, acessado em 09/02/2012.
- MÁQUINAS SIGMA. Disponível em: <www.maquinasinox.com.br> Acesso em 10 jun.2011
- MAQUINA e EQUIPAMENTOS. Disponível em: <www.guiausados.com.br/caldeiraoleo.htm> Acesso em 10 jun.2011.
- MENEZES, T. J. B. Álcool, o Combustível do Brasil. São Paulo: Ed. Agronômica Ceres Ltda., 1980.
- MILLER, G. L. Use of dinitrosalicylic acid reagent for determination of reducing sugar. *Analytical Chemistry*, vol.31, n.3, p.426-428, 1959.
- MITCHELL, T. M. Machine Learning. McGraw-Hill Science, cap.9. 1997.
- MUNDIN, F. C.; DELAVY, V. C. Otimização Global de Processos Usando o Método *Generalized Simulated Annealing*. *Revista Processos Químicos*. N.4, p. 9-23. Jul/Dez. 2008.
- MUKHERJEE, I., e RAY, P.K. A review of optimization techniques in metal cutting process. *Computers & Industrial Engineering*, 2006, 50 (1-2), 15-34.
- NETO, V. C.; RAMON, D. Análises de Opções Tecnológicas para Projetos de Co-geração no Setor Sucro-Alcooleiro. SETAP – Sustainable Energy Technology Assistance Program, 2002.
- NIRMALA, M.; MURALIKRISHNA, G. Three α -amylases from malted finger millet (ragi, Eleusine coracana, Indaf-15) purification and partial characterization. *Phytochemistry*, 62, 2003, p.21-30.
- OLIVEIRA, M.; VASCONCELOS, Y. Revolução no canavial. *Pesquisa FAPESP*, vol.122, p.62-70, 2006.
- Pesquisa e Desenvolvimento na Ciência e na Indústria. vol. 1, 1ª edição, Coleção Livros - Textos, EDUNICAMP, Campinas – SP, 2001, p 406.
- PACHECO, M. A. Algoritmos Genéticos: Princípios e Aplicações. *Proceedings of V Congresso Internacional de Ingeniería Electrónica, Eléctrica y Sistemas*, Lima, 1999, 11-16.

PASZKOWICZ, W. Genetic Algorithms, a Nature-Inspired Tool: Survey of Applications in Materials Science and Related Fields. *Materials and Manufacturing Processes*, 2009, 24 (2), 174-197.

PEIPEI, G.; CHUNKENG, H.; ZHONGFENG, G.; DANGHUI, S.; GONGXUN, Y. Process optimization for very high concentration ethanol fermentation by self-flocculating yeast. *Remote Sensing, Environment and Transportation Engineering (RSETE)*, International Conference, 2011.

PHAM, D. T.; PHAM, P. T. N. Artificial intelligence in engineering. *International Journal of Machine Tools & Manufacture*, vol.39, n.6, p.937-949, 1999.

POMAR, W. Álcool combustível no Brasil e na China: nossa vantagem competitiva. Disponível em: <http://www.revistaopinioes.com.br/aa/materia.php?id=350>, acessado em 09/02/2012.

QIU, H.; ZHOU, W. ; WANG, H. A Genetic Algorithm-Based Approach to Flexible Job-Shop Scheduling Problem. *Natural Computation*, 2009. ICNC '09. Fifth International Conference.

REGULY, J. C. *Biotecnologia dos Processos Fermentativos*, vol.1, Editora Universitária/UFPel, 1996, 330p.

REGULY, J. C. *Biotecnologia dos Processos Fermentativos: Fermentações Industriais e Biomassa Celular*. vol.2, Pelotas: Editora Universitária, 1998, 224p.

REGULY, J. C. *Biotecnologia dos Processos Fermentativos: Produção de enzimas e Engenharia das fermentações*. vol.2, Pelotas: Editora Universitária, 2000, 218p.

SANTANA, N. B. Eficiência da hidrólise de amido de mandioca por diferentes fontes de enzimas e rendimento da fermentação alcoólica para produção de álcool, Viçosa, 2007.

SANTANA, J. C., C.; MESQUITA, R.,A.; TAMBOURGI, E., B.; LIBRANTZ, A., F., H.; BENVENGA, M., A., C. Obtenção da Condição Ótima do Processo de Hidrólise do Amido de Mandioca por Amilases de *Aspergillus niger*, XVIII SINAFERM – Simpósio Nacional de Bioprocessos, 2011.

SANTANA, J. C. C.; FERREIRA, G. B.; BIAZUS, J. P. M.; SOUZA, R. R.; TAMBOURGI, E. B. Biochemistry characterization of A- and B-amylases from zea mays malt and statistical analysis approach of the degradation of manioc starch, *Journal of Food Process Engineering*, 31, 2008c.

SCHORE, N. E., VOLLHARDT, K. P. C. *Química orgânica*, Ed.Bookman, 2004.

- SHAPOURI, H.; GALLAGHER, P. USDA's 2002 Ethanol Cost-of-Production Survey. U.S. Department of Agriculture, Office of the Chief Economist, Office of Energy Policy and New Uses, Agricultural Economic Report, n.841, 2005.
- SLEIMAN, M.; VENTURI FILHO, W. G. Utilização de extratos de malte na fabricação de cervejas: Avaliação físico-química e sensorial. *Braz. J. Food Tech.*, vol.7, n.2, pp.145-153, 2004.
- SYSU, C., BINGUL, Z. Application of heuristic and hybrid-GASA algorithms to tool-path optimization problem for minimizing air time during machining. *Engineering Applications of Artificial Intelligence.*, n.22, 2009.
- SCHWEIGER, C.; SAYYAR-RODSARI, B.; BARTEE, J.; AXELRUD, C. Plant-wide optimization of an ethanol plant using parametric hybrid models. *Decision and Control (CDC), 49th IEEE Conference*, 2010.
- SOSA, N. G. M.; GALVÃO, R. D.; GANDELMAN, D. A. Algoritmo de Busca Dispersa aplicado ao problema clássico de roteamento de veículos. *SciELO, Pesqui. Oper.* vol.27 n.2 Rio de Janeiro Mai./Ago. 2007.
- SOUSA, V. N.; MORETTI, A. C.; PODESTÁ, V. A. Programação da grade de horário em escolas de ensino fundamental e médio. *SciELO, Pesqui. Oper.* vol.28 n.3 Rio de Janeiro Set./Dez. 2008.
- TANGKITJAROENMONGKOL, R.; KAITTISIN, S.; ONGWATTANAKUL, S. Inbound logistics cassava starch planning: With application of GIS and K-means clustering methods in Thailand. *Computer Science and Software Engineering (JCSSE), Eighth International Joint Conference on*, 2011.
- VASAN, A. ; RAJU, K. S. Comparative analysis of *Simulated Annealing*, Simulated Quenching and Genetic Algorithms for optimal reservoir operation. *Applied Soft Computing*, 2009.
- WANBIN, Z.; XU, C.; CHANGSONG, L.; JINGUANG, L.; ZONGJUN, C.; SUSHENG, Y. Biogas made from high concentrate wastewater in sugarcane and cassava distilleries. *Mechanic Automation and Control Engineering (MACE), International Conference*, 2010
- YIXIANG, X.; ISOM L.; MILFORD A. H. Adding value to carbon dioxide from ethanol fermentations. *Bioresource Technology* 101, 2010.
- ZAH, R.; RUDDY, T. F. International trade in biofuels: an introduction to the special issue. *Journal of Cleaner Production* 17 (Suppl. 1), S1eS3, 2009.

ZAHEDI, G.; ELKAMEL, A.; LOHI, A. Genetic algorithm optimization of supercritical fluid extraction of nimbin from neem seeds. Journal of Food Engineering 97, p. 127-134 , 2010.

ZANLUCA, J. C. Cálculos De Encargos Sociais E Trabalhistas. Disponível em:

<http://www.guiatrabalhista.com.br/tematicas/custostrabalhistas.htm>, acessado em

23/3/2010 GUIA RH. Disponível em: <www.guiarh.com.br> Acessado em 16 jun.2011.

ZHANG, D.; XIE, X.; LIU, S., ZHANG, S. An intelligently optimized SEDC for multimodal SSR mitigation. Electric Power System Research, vol.79, 2009.

ZHANG, Y.; RAO, Y.; ZHOU, M. GASA Hybrid Algorithm Applied in Airline Crew Rostering System. Tsinghua Science And Technology, vol.12, S1, 2007.

CINÉTICA E OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DE SECAGEM DO MALTE DE MILHO USANDO SIMULATED ANNEALING

Andre Felipe H. Librantz (UNINOVE)

librantz@uninove.br

Sidnei Alves de Araújo (UNINOVE)

saraujo@uninove.br

José Carlos Curvelo Santana (UNINOVE)

jccurvelo@uninove.br

Marco Antonio Campos Benvença (UNINOVE)

mrcntn100@gmail.com



Este trabalho objetivou a obtenção de parâmetros cinéticos de retirada de umidade e obtenção da condição ótima de secagem do malte de milho, tal que se mantivesse o máximo de atividade das α -amilases no produto final. Para tanto, sementes de milho germinadas foram secas entre 54-76°C, num secador convectivo com circulação de ar, medindo-se o teor de umidade e atividade enzimática de tempo em tempo, para que se pudessem testar os dados experimentais nos modelos. Os resultados mostraram que as sementes estão secas com tempo de processo entre 3-5 h. O modelo cinético proposto neste trabalho foi o que mais se ajustou os dados experimentais e a influência da temperatura e tempo de secagem sobre a atividade enzimática foi do tipo quadrática. A otimização via Simulated Annealing mostrou que a 54°C e 6 h de processo se obtém o máximo de atividade enzimática preservada no malte de milho.

Palavras-chaves: malte de milho, processo de secagem, modelagem, simulated annealing

1. Introdução

1.1. Processo de secagem

O processo de secagem é utilizado por alguns países com o objetivo de manter a atividade enzimática dos produtos agrícolas. Isto é definido como sendo a retirada de substâncias voláteis (comumente, mas não exclusivamente, a água) de um produto sólido, ou como uma operação na qual a atividade da água de um produto é diminuída pela retirada da água por evaporação (SANTANA et al., 2009).

Em processos de secagem, é necessário que o produto obtido tenha a umidade reduzida, em seu interior, para que a contaminação por microorganismo seja evitada; preservando o produto por um tempo maior (tempo de prateleira) (ARAÚJO & LIBRANTZ, 2009).

Algumas propriedades físicas dos produtos, como volume, densidade e porosidade, mudam com a secagem, o que pode alterar a qualidade destes produtos. No caso específico do milho de pipoca, Afonso Júnior & Correia (2000) mostraram que com a redução da umidade das sementes há uma diminuição do volume do produto obtido. Ao secarem as sementes de capim (*Brachiaria brizantha* sp.), Freire & Sartori (1998) observaram que sua qualidade reduzia à medida que se ultrapassa 48,5 °C.

Existem diversos modelos para descrever o comportamento cinético de retirada de umidade, durante um processo de secagem qualquer, os quais mostram a variação da massa do produto com o tempo de secagem. Os modelos mais tradicionais são: o de Page, o de Henderson-Henderson e o de Broeker, obtidos a partir da equação de Arrhenius (GUEDES & FARIA, 2000; FREIRE & SARTORI, 1998). Além destes, utiliza-se nesse trabalho, o modelo proposto em Santana et al.(2009), doravante denominado Santana et al..

1.2. Importância das amilases

As enzimas α - e β - amilases são muito utilizadas pelas indústrias de bebidas, principalmente nas cervejarias; pelas indústrias têxteis, na degomação de tecidos; pelas indústrias alimentícias, na obtenção de biscoitos, pães e demais massas; pelas indústrias farmacêuticas, na obtenção de kit de análises clínicas; pelas indústrias de processamento de amido, na obtenção de farinhas modificadas ou de xaropes de glicose, dentre outras (BIAZUS et al., 2005 e 2006; SANTANA et al., 2008; WISEMAN, 1987).

Normalmente, estas enzimas são obtidas de malte de cevada ou de microorganismos; suas temperaturas e seus pH ótimos variam entre 55-75 °C e 4,8-6,5; dependendo de sua origem (AGUILAR et al., 2000; BIAZUS et al., 2006; WISEMAN, 1987). Segundo o catálogo da Sigma (1996), estas enzimas quando purificadas possuem preços que alcançam cerca de US\$ 1500 por grama de material purificado, o que compensa a sua produção.

Como a cevada não é cultivada no Brasil, este produto torna-se caro. Desta maneira, a obtenção das enzimas a partir do malte de milho (*Zea mays*), tornar-se-ia uma alternativa eficaz para agregação de valor a essa cultura. Sendo assim, o objetivo desse trabalho é a determinação de parâmetros cinéticos de retirada de umidade e obtenção da condição ótima de secagem do malte de milho, de forma que se mantenha o máximo de atividade das enzimas α e β -amilases no produto final.

1.3. Técnicas metaheurísticas aplicadas na otimização de processos

As técnicas metaheurísticas são ferramentas poderosas para resolução de problemas de otimização complexos cujos espaços de busca das soluções ótimas sejam muito grandes para que se possa determiná-las com precisão através de um método determinístico com tempo de processamento aceitável. Trata-se de métodos que utilizam informação e intuição a respeito do problema para produzirem soluções rápidas e de boa qualidade (CHAVES et al., 2007). Dentre as técnicas metaheurísticas que surgiram ao longo das últimas décadas, encontram-se os Algoritmos Genéticos (GOLDBERG, 1989), Busca Tabu e *Simulated Annealing* (KIRKPATRICK et al, 1983; RUSSEL & NORVIG, 1995). Essa última foi empregada nesse trabalho, por ser considerada uma alternativa interessante para a solução de problemas de otimização de processos.

2. Metodologia

2.1. Germinação das sementes

As sementes foram selecionadas, pesadas, lavadas e postas para absorver umidade até 45% do seu peso total. Depois, foram colocadas sobre um meio germinativo, composto por uma camada de papel de filtro A3 cobrindo uma camada de algodão com 1 cm de espessura. As sementes foram umidificadas a cada 2 horas e a germinação foi interrompida após o quarto dia (BIAZUS et al., 2005, 2006 e 2007; SANTANA et al., 2008).

2.2. Ensaios enzimáticos

No decorrer do processo de secagem, foram medidas a concentração de proteínas totais e atividade enzimática no malte seco. A atividade enzimática foi determinada pelo método de Sandstedt, Kneen & Blish (ou método SKB), apresentado em Biazus et al. (2005 e 2006). A unidade de atividade enzimática, neste caso, foi o SKB, que indica a quantidade de amido dextrinizada por um miligrama de proteína total em uma hora. A proteína total foi medida de acordo com o método de Bradford (1976). Para se determinar a atividade enzimática específica (AE_i) nas amostras, dividiu-se a atividade enzimática em SKB pelo teor de proteína total (em mg). A atividade enzimática medida em cada amostra seca foi dividida pela atividade específica do malte (AE_0), logo seu resultado foi apresentado na forma adimensional (AE).

2.3. Condições do processo de secagem

A secagem foi realizada em um secador convectivo com circulação de ar da marca FENTO (São Paulo, Brasil), com condições constantes de temperatura, umidade (65% UR) e fluxo de ar ($1 \text{ m}^3/\text{h}$). Uma balança analítica digital modelo BG 200 fornecida pela TECNAL (São Paulo, Brasil) foi usada nas medições de peso. O malte foi moído em moinho de bola, modelo BM da VIATEST (Berlim, Alemanha). O malte foi seco nas temperaturas de 54, 65 e 76°C , triturado, armazenado em sacos plásticos e guardado a 5°C . Estas temperaturas foram escolhidas com base nas temperaturas ótimas das amilases (AGUILAR et al., 2000; BIAZUS et al., 2006).

As sementes germinadas foram postas em vidro de relógio (previamente tarado e secos nas temperaturas de trabalho), onde foram medidas as suas massas iniciais, ou massa úmida (X_0). Após cada tempo de secagem, foram medidas as suas massas secas (X_i). Para a determinação da umidade inicial dos grãos, utilizou-se exposição a $103\text{-}105^\circ\text{C}$ durante 40 a 50 horas de processo. A Equação 1 mostra como obter os valores de massa do malte na forma adimensional (X) e a equação 2 mostra como se obtém o conteúdo de umidade (M_i) retirada do malte (ASCAR, 1985; BIAZUS et al., 2005; FREIRE & SARTORI, 1998).

$$X = \frac{X_i}{X_0} \quad (1)$$

$$M_i = \left(\frac{X_0 - X_i}{X_0} \right) * 100 \quad (2)$$

2.4. Modelos de cinética de secagem

As curvas de cinética de secagem foram montadas a partir da variação da massa do malte na forma adimensional (X) com o tempo de secagem (t), descritas pelas Equações 3, 4, 5 e 6 apresentadas na Tabela 1 (FREIRE e SARTORI, 1998; JESUS, 2002). Os parâmetros destas equações são: K , que é a constante cinética de secagem; A , que é a primeira constante empírica; ambas as constantes são derivadas da equação de Arrhenius (BARROZO et al., 1994, GUEDES e FARIA, 2000; JESUS, 2002). Além dos já citados, no modelo proposto neste trabalho, temos os seguintes parâmetros: M_e , que é umidade de equilíbrio; X_e , que é a umidade no fim do processo de secagem, além do parâmetro K , já utilizados nos outros modelos. As avaliações do ajuste dos modelos foram feitas pela metodologia de análise da variância (ANOVA) a 95% de nível de confiança (BARROS NETO et al., 2001).

2.5. Simulated Annealing aplicado a cinética de secagem

Simulated Annealing (SA) ou têmpera simulada, é uma técnica de busca local que simula o processo de recozimento de metais, no qual o metal é aquecido a altas temperaturas e, em seguida, é feito um resfriamento sistemático do mesmo visando atingir um ponto de equilíbrio caracterizado por uma microestrutura ordenada e estável. De acordo com Russel & Norvig (1995), SA também pode ser definida como uma versão probabilística do algoritmo subida de encosta. O pseudocódigo é mostrado na figura 1.

Procedimento Simulated Annealing

Início

Seja s_0 a solução inicial (gerada aleatoriamente), s a solução representada pelo estado corrente, s' a solução representada pelo sucessor do estado corrente, s^* a melhor solução obtida até então, Iter o contador do número de iterações, Max_Iter o número máximo de iterações, ΔE a variação entre s e s' , P a probabilidade de aceitar soluções piores que a atual, Temp uma temperatura que controla a probabilidade P

$s \leftarrow s_0$

$s^* \leftarrow s_0$

Iter $\leftarrow 1$

Enquanto (Iter \leq Max_Iter) Faça

 Temp \leftarrow Max_Iter - Iter

 Se Temp=0 Então

 Retorne s^*

 Fim-se

 Gera sucessor s' {aleatoriamente}

$\Delta E \leftarrow s' - s$

 Se $\Delta E > 0$ Então

$s \leftarrow s'$

 Senão

$P \leftarrow e^{\Delta E / Temp}$

```

     $s \leftarrow s'$  {somente com uma certa probabilidade  $P$ }
Fim-se
Se  $s > s^*$  Então
     $s^* \leftarrow s$ 
Fim-se
Iter  $\leftarrow$  Iter + 1
Fim-enquanto
Retorne  $s^*$ 
Fim
```

Figura 1. Pseudocódigo *Simulated Annealing*

Na técnica SA, movimentos para estados melhores que o estado atual são sempre aceitos. Caso o movimento seja para um estado de piora, ele pode ser aceito com uma determinada probabilidade, a qual é calculada levando-se em conta a qualidade do movimento (ΔE) que diminui de acordo com a “temperatura”. Desta forma, nas iterações finais do algoritmo, somente soluções melhores são aceitas já que a probabilidade de aceitação de uma solução pior é quase nula.

No problema proposto, a técnica *simulated annealing* foi aplicada para determinar os valores de t e T que maximizam $\ln AE$ (eq. 7), com $t \in [5, 18, 10, 8]$ e $T \in [54, 65, 76]$. Assim, um estado é representado por um par de valores reais para t e T , considerando os intervalos definidos.

	Equações	Nome dos Modelos
(3)	$X = Ae^{-kt}$	Broecker
(4)	$X = A\left(e^{-kt} + \frac{1}{9}e^{-9kt}\right)$	Henderson-Henderson
(5)	$X = e^{-kt^n}$	Page
(6)	$X = M_e e^{-kt} + X_e$	Santana et al.

Tabela 1. Equações da cinética de secagem

3. Resultados e Discussão

3.1. Secagem das sementes

A Tabela 2 apresenta os valores de massa de malte na forma adimensional nas devidas temperaturas de secagem. Percebe-se, através da análise destes dados, que o valor de umidade retirada do malte de milho ficou constante após 3 h de secagem para as temperaturas de 65 e 76°C e após 5 h para a temperatura de 55°C. Na temperatura de 75°C, observou-se a maior retirada de umidade das sementes, onde se alcançou valores superiores aos 44% do peso total das sementes.

Temperaturas de secagem					
54°C		65°C		76°C	
<i>t</i> (h)	<i>X_{exp}</i>	<i>t</i> (h)	<i>X_{exp}</i>	<i>t</i> (h)	<i>X_{exp}</i>
0	1	0	1	0	1
1	0,6822	1	0,6663	1	0,6950
2	0,6493	2	0,6037	2	0,6408
3	0,6227	3	0,6000	3	0,5844
4	0,6136	4	0,5946	4	0,554
5	0,5854	5,15	0,5775	5	0,5789
6	0,5638	6	0,5635	6	0,5854
7	0,5891	7	0,5833	7	0,5586
8	0,5915	8	0,5796	8	0,6322
9	0,5667	8	0,5787	9	0,5338
10	0,5860	8	0,5802	10	0,5648
11	0,6067	9	0,5781	11	0,5469
12	0,5773	10	0,5802	12	0,5888
		10,85	0,5900		
		12	0,6027		

Tabela 2. Dados experimentais das isotermas de secagem.

3.2. Avaliação dos modelos de secagem

Na Tabela 3 estão apresentados os resultados da avaliação do ajuste dos modelos para as temperaturas secagem a 54°C, 65°C e 76°C, respectivamente. Um exame detalhado da tabela 3 mostra que o modelo de Santana et al. (2009) apresentou os melhores valores de R , ou seja, apresentou melhor ajuste aos dados experimentais (BARROS NETO *et al.*, 2001).

Assim, de acordo com o modelo de Santana et al., pode-se dizer que a 54°C o valor da constante empírica de secagem K , foi $0,7897 \text{ h}^{-1}$, da constante de umidade de equilíbrio M_e , foi 0.4067 e, da constante de umidade no fim do processo de secagem X_e foi 0,5898; a 65°C, a constante K tem valor de $0,6274 \text{ h}^{-1}$, a constante M_e de 0,4152 e, a constante X_e de 0,5545; enquanto que, a 76°C, as constantes K , M_e e X_e possuem valores de $0,8763 \text{ h}^{-1}$, 0,4259 e 0,55721, respectivamente.

Temperatura de secagem	54°C	65°C	76°C
Parâmetro	Modelo de Broecker		
A	0,7622	0,7385	0,7562
K(h ⁻¹)	0,0322	0,0290	0,0346
R ²	0,4317	0,3335	0,4197
Parâmetro	Modelo Henderson-Henderson		
A	0,7112	0,6895	0,7080
K(h ⁻¹)	0,0275	0,0250	0,0301
R ²	0,4974	0,3936	0,4869
Parâmetro	Modelo de Page		
A	0,1322	0,0809	0,1425
K(h ⁻¹)	0,4055	0,4560	0,4175
R ²	0,9784	0,9782	0,9373
Parâmetro	Santana et al,		
X _e	0,5898	0,5545	0,55721
M _e	0,4067	0,4152	0,4259
K(h ⁻¹)	0,7897	0,6274	0,8763
Def (m ² /s)	5,5e-10	4,4e-10	6,3e-10
R ²	0,9750	0,9926	0,9569

Tabela 3. Parâmetros e avaliação da qualidade do ajustes.

3.3. Comportamento da cinética de secagem

Os valores das constantes K e A foram maiores a 76°C, o que mostra que na maior temperatura estudada ocorreu uma maior taxa de dessorção de umidade que nas demais temperaturas de estudo. Isto também pode ser observado ao se comparar as curvas de secagem apresentadas na Figura 1. Esta maior retirada de umidade ocorre, provavelmente, devido à elevação da temperatura, promovendo a volatilização de outros componentes (ex: terpenóides, alcalóides, etc.), bem como o arraste destes outros componentes pelo vapor d'água, o que provoca a redução aparente da umidade de equilíbrio (GUEDES & FARIA, 2000).

Os dados experimentais e preditos pelo modelo de Santana et al. (2009) são apresentados nas isotermas de secagem mostradas na Figura 2. As curvas apresentaram-se assintóticas com o eixo do tempo entre a terceira e quarta hora de secagem e a porcentagem de umidade retirada girou em torno de 43%, sendo máxima para a maior temperatura, próxima dos 45% a 75°C.

Em processos de secagem de alimentos comuns, este fato indicaria esta temperatura como sendo a ótima para a secagem do malte de milho, já que quanto menor a umidade no produto menor será a chance que este tem de ser contaminado e deteriorado pela ação de microrganismos. Contudo, a atividade enzimática também é um parâmetro muito importante para a avaliação da qualidade e possibilidade de comercialização do malte de milho.

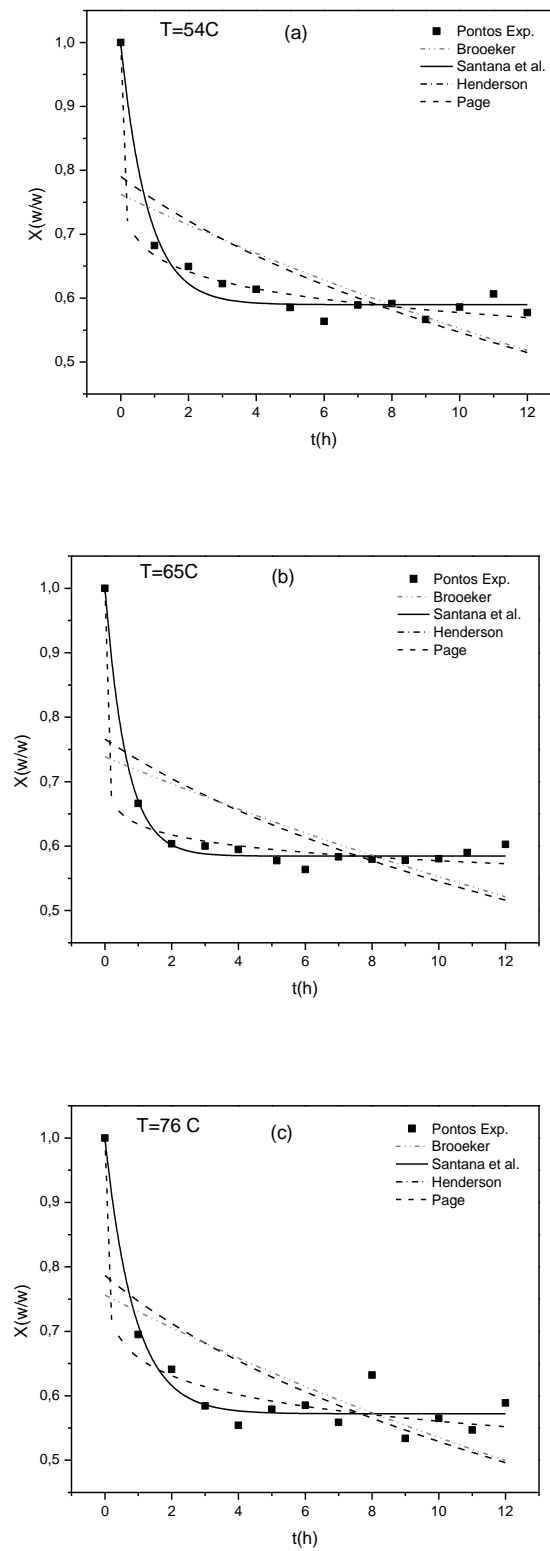


Figura 2. Curvas de secagem do malte de milho para as temperaturas de: (a) 54°C, (b) 65°C e (c) 76°C.

3.4. Otimização do processo

Na Tabela 4 estão apresentados os valores experimentais de atividade enzimática obtidos para cada ensaio de secagem do malte de milho (os resultados são as médias das análises em triplicatas). Na Tabela 5 estão apresentados os resultados da avaliação do ajuste do modelo empírico que mais se adequou ao processo de secagem do malte de milho, nas condições estudadas. Como os resultados do teste F (3,47) e da correlação ($R = 0,9934$) são próximos dos valores ótimos citados na literatura (BARROS NETO *et al.*, 2001), pode-se dizer que o modelo, representado pela Equação 6, está ajustado aos dados experimentais. O modelo que mais se ajustou possui uma influência quadrática do tempo (t) e temperatura (T) de secagem sobre a atividade enzimática (AE), na forma de logaritmo natural.

Aplicou-se a técnica *Simulated Annealing* para a obtenção dos parâmetros otimizados, utilizando a Equação 7 como função objetivo e seus resultados estão mostrados na Figura 1. De acordo com a metodologia de *Simulated Annealing*, a temperatura de 54°C foi considerada ótima para o processo de secagem do malte de milho, pois a atividade enzimática foi muito maior que as encontradas para as demais temperaturas. O ponto de máximo foi encontrado para o tempo de secagem em torno de 6 h. Nota-se uma redução brusca do valor do $\ln AE$ para valores altos do tempo de secagem.

Ensaio	<i>t</i> (h)	<i>T</i> (°C)	<i>AE</i>
1	6	54	6,684
2	10	54	1,710
3	6	76	0,1292
4	10	76	0,2656
5	8	65	0,4822
6	8	65	0,4522
7	8	65	0,5851
8	5,18	65	0,2571
9	10,8	65	0,3097

Tabela 4. Dados experimentais da atividade enzimática do malte, para a otimização do processo de secagem. *AE* é a atividade enzimática do malte seco pela atividade do malte úmido.

Fonte de Variação	Soma Quadrática	Graus de Liberdade	Média Quadrática	<i>F_{calc}</i>	<i>F_{tab}</i>
Regressão	10,981	5	2,196		
Resíduos	0,211	3	0,070	31,269	9,01
Total	11,118	8			
Coefficiente de correlação (<i>R</i>) = 0,9938					

Tabela 5. Avaliação do ajuste do modelo que mais se ajustou à otimização do processo de secagem, pela metodologia ANOVA.

$$LnAE = -0,6886 + 0,0476.t - 1,4522.T - 0,2910.t^2 + 0,7437.T^2 + 0,5209.t.T \quad (7)$$

A Figura 3 apresenta os valores reais de Atividade Enzimática (**AE**) obtidos pela conversão dos resultados obtidos por *Simulated Annealing*. Como se percebe a atividade enzimática para tempos de secagem elevados (superiores 7,5 h) decrescem bruscamente. Entretanto, para tempos de secagem menores a redução é pequena, o que pode ser considerado como um valor constante de **AE**.

Em processos de secagem, é necessário que o produto obtido tenha a umidade reduzida, em seu interior, para que a contaminação por microorganismo seja evitada, preservando o produto por um tempo maior (tempo de prateleira). Desta forma, combinando-se os resultados da cinética de secagem (Figura 3), pode-se dizer que a faixa de tempo ótima de secagem do malte está entre 5-7 h. Nestas condições, a umidade retirada do malte é superior aos 41%, indicando que o produto está seco e possui boa atividade enzimática.

E assim, a condição ótima de secagem do malte de milho é aquela que se opera o secador convectivo a 54°C por 5 a 7 h de processo (Figura 4). Estes resultados foram semelhantes aos obtidos por Biazus et al. (2005).

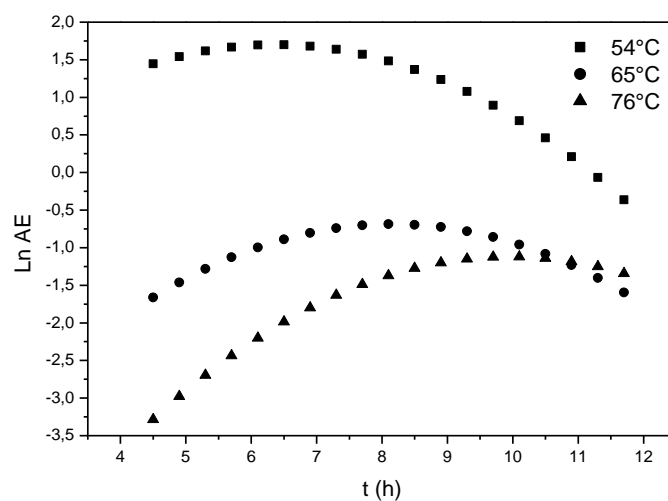


Figura 3. Simulação da variação da atividade enzimática na forma logarítmica com o tempo de secagem, para as temperaturas de 54°C, 65°C e 76°C.

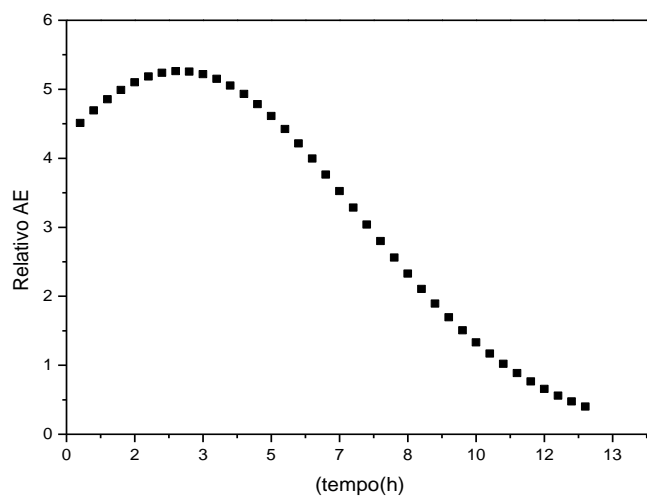


Figura 4. Predição da variação real da atividade enzimática com o tempo de secagem a 54°C, de acordo com a simulação feita por *Simulated Annealing*.

4. Conclusões

As isotermas de secagem apresentaram comportamento assintótico com o eixo do tempo, onde se observou que a taxa de retirada de umidade ficou constante entre a terceira e quinta hora de processo, chegando a retirar mais de 44% da umidade.

O modelo Santana et al. (2009) dentre os modelos estudados, foi o que mais se ajustou aos dados experimentais; sendo que, os valores da constante de secagem, K , da constante empírica de umidade de equilíbrio, M_e e da constante empírica de umidade no fim do processo de secagem, X_e , variaram entre $0.7897\text{--}0.8763\text{ h}^{-1}$, $0.4067\text{--}0.4259$ e $0.5898\text{--}0.55721$, respectivamente.

A análise da dependência da atividade enzimática (AE) com o tempo (t) e com a temperatura de secagem (T) mostrou que há uma influência maior da temperatura que do tempo de secagem, e que o processo deve ser realizado a $54\text{ }^{\circ}\text{C}$ por até 6 h de secagem, conforme resultado obtido a partir da simulação empregando *Simulated Annealing*, para que o malte possua uma boa atividade enzimática.

Agradecimentos

Os autores agradecem à Uninove pelo apoio financeiro.

Referências

- AFONSO JR., P. C. & CORRÊA, P. C. Cinética da contração volumétrica dos grãos de duas cultivares de milho de pipoca durante o processo de secagem. *Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais*, Vol.2, n.1, p.61-65, 2000.
- AGUILAR, G.; MORLON-GUYOT, M.; TREJO-AGUILAR, B.; GUYOT, J. P. Purification and characterization of an extracellular α -amylase produced by *Lactobacillus manihotivorans* LMG 18010^T, an amylolytic lactic acid bacterium. *Enzyme and Microbial Technology*, Vol.27, p.406-413, 2000.
- ARAÚJO, S. A. & LIBRANTZ, A. F. H. Algoritmos Genéticos aplicados na simulação do processo de produção do malte de milho, *Anais do XXIX Encontro Nacional De Engenharia De Produção*, ENEGEP, 2009.
- ASCAR, J. M. Alimentos: Aspectos Bromatológicos e Legais. *Análise Percentual*. Vol.01. 1ª Ed., São Leopoldo: UNISINOS Editora, p.243-252, 1985.
- BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. Como Fazer Experimentos: Pesquisa e Desenvolvimento na Ciência e na Indústria. Vol. 1, 1ª edição, Coleção livros - textos, EDUNICAMP, Campinas – SP, 2001, 406p.
- BARROZO, M. A. S.; SARTORI, D. J. M.; FREIRE, J. T. Secagem de grãos em camada fina. Um estudo sobre as equações de secagem. *Revista Brasileira de Engenharia Química*, Vol.16, p. 9-15, 1994.
- BIAZUS, J. P. M.; SANTANA, J. C. C.; SOUZA, R. R.; JORDÃO, E.; TAMBOURGI, E. B. Continuous Extraction of α - and β -Amylases from *Zea mays* Malt in a PEG4000/CaCl₂ ATPS. *Journal of Chromatography B*, Vol.858, n.1-2, 277-233, 2007.
- BIAZUS, J. P. M.; SEVERO JR., J.B.; SANTANA, J. C. C.; SOUZA, R. R.; TAMBOURGI, E. B. Study of amylases recovery from maize malt by ion-exchange expanded bed chromatography. *Process Biochemistry*, 41, 1786-1791, 2006.
- BIAZUS, J. P. M.; SOUZA, A. G.; SANTANA, J. C. C.; SOUZA, R. R.; TAMBOURGI, E. B. Optimization of drying process of *Zea mays* malt to use as alternative source of amylolytic enzymes. *Brazilian Archives of Biology and Technology*, Vol. 48, special issue of 5ºSIPAL, p. 185-190, 2005.
- BRADFORD, M. M. A Rapid and Sensitive Method for the Quantitation of Microgram Quantities of Protein. Utilizing the Principle of Protein-Dye Binding. *Analytical Biochemistry*, Vol. 72, p. 248-254, 1976.

- BROOEKER, D. B.; BAKKER-ARKEMA, F. W. & HALL, C. W.** *Drying cereal grains*. The Avi Publishing Co, Inc. Westport, 1974.
- CHAVES, A. A.; BIAJOLI, F. L.; MINE, O. M.; SOUZA, M. J. F.** *Metaheurísticas híbridas para resolução do problema do caixeiro viajante com coleta de prêmios*. Produção, Vol.17, n. 2, p. 263-272, 2007.
- FREIRE, J. T & SARTORI, D. J. M.** *Secador – Transportador Tipo Esteira. Processo de Secagem e Qualidade do Produto*. In: 25º Congresso Brasileiro de Sistemas Particulados, São Carlos – SP. Anais do XXV ENEMP V. II, São Carlos – SP, p.475-479, 1998.
- GOLDBERG, D. E.** *Genetic algorithms in search, optimization, and machine learning*, Addison-Wesley Pub. Inc. Massachusetts, 1989.
- GUEDES, A. M. M. & FARIAS, L. J. G.** *Determinação da constante de secagem de urucum (Bixa orellana L.) em secador convectivo de leito fixo*. Revista Brasileira Produtos Agroindustriais, Vol.2, n. 1, p.73-86, 2000.
- HENDERSON, J. M. & HENDERSON, S. M.** *A computational procedure for deep-bed drying analysis*. Journal of Agricultural Engineering Resourch. Vol.13, p. 87-95, 1968.
- JESUS, S. S.** *Desenvolvimento e Análise do Processo de Secagem de α – amilase por Microondas à Vácuo*. Dissertação de Mestrado – FEQ/UNICAMP, Campinas – SP, p. 13-15. 2002.
- KIRKPATRICK, S.; GELATT JR., C. D.; VECCHI, M. P.** *Optimization by Simulated Annealing*, Science, Vol. 220, n.4598, p.671-680, 1983.
- RUSSEL, S.; NORVIG, P.** *Artificial intelligence: a modern approach*. New Jersey: Prentice Hall, 1995.
- SANTANA, J. C. C.; FERREIRA, G. B.; BIAZUS, J. P. M.; SOUZA, R. R.; TAMBOURGI, E. B.** *Biochemistry characterization of α - and β -amylases from zea mays malt and statistical analysis approach of the Degradation of Manioc Starch*. Journal of Food Process Engineering, Vol. 31, 649-710, 2008.
- SANTANA, J. C. C.; LIBRANTZ, A. F. H.; TAMBOURGI, E. B.; ARAÚJO, S. A.** *Optimization Of The Corn Malt Drying By Use Of Genetic Algorithm*, Anais do XXXIV Congresso Brasileiro de Sistemas Particulados, ENEMP, 2009.
- SIGMA CHEMICAL COMPANY**, *Biochemicals Organic Compounds and Diagnostic Reagents*, p. 116-117, 1996.
- WISEMAN, A.** *Handbook of Enzyme Biotechnology*. 2ª ed., John Wiley Sons, New York, EUA, 1978.

Nomenclatura

A	Constante empírica (adim.)
AE	Atividade enzimática ([SKB/ mg de proteínas]/ [SKB/mg de proteínas])
B	Constante empírica (adim.)
F_{Calc}	Valor calculado do teste F (adim.)
F_{tab}	Valor tabelado do teste F (adim.)
i	Valores variáveis com o tempo (adim.)
K	Constante de secagem (h^{-1})
t	Tempo de secagem (h)
M	Massa úmida (adim.)
X	Massa seca (adim.)
X_i	Massa seca nos ensaios de secagem (g)
X_0	Massa úmida inicial (g)
x_1 e x_2	Variáveis codificadas (adim.)

Obtenção da Condição Ótima do Processo de Hidrólise do Amido de Mandioca por Amilases de *Aspergillus niger*

Marco A. C. Benvenga¹, R. A. Mesquita¹, André F. H. Librantz¹, E. B. Tambourgi² e José C. C. Santana^{1*}

^{1*}Universidade Nove de Julho - Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Produção,
Av. Francisco Matarazzo, 612, CEP: 05001-100, São Paulo-SP - E-mail: jccurvelo@uninove.br

²Universidade Estadual de Campinas - Faculdade de Engenharia Química

RESUMO

*O objetivo deste trabalho foi otimizar o processo de hidrólise do amido de mandioca usando α -amilase de *Aspergillus niger*, em biorreatores com aquecimento e agitação constantes. Para tanto, foi feito um planejamento fatorial 2^3 completo, utilizando a concentração de amido, a temperatura e o tempo de hidrólise como fatores e, o rendimento da hidrólise como resposta. A avaliação do modelo e a otimização foram feitas pelas metodologias de Análise de Variância e de Superfície de Resposta, respectivamente. Com base nos resultados obtidos, observou-se que o modelo quadrático adequou-se melhor ao comportamento dos dados. De acordo com a otimização, a condição ótima deste processo foi encontrada quando se utilizou 19 a 23,4 g/L de amido, com tempo de reação entre 105 e 110,5 min e temperatura entre 60 e 62 °C; onde encontrou-se o rendimento da hidrólise próximo dos 70%.*

Palavras-chave: amilases, hidrólise, amido, mandioca, otimização, superfícies de resposta.

INTRODUÇÃO

O mercado de Biocombustíveis tem crescido de forma considerável e, estudos indicam uma tendência de continuidade deste crescimento. “O diretor de Abastecimento da Petrobras, Paulo Roberto Costa, afirmou que a empresa comercializou 605 mil metros cúbicos de etanol (o equivalente a 605 milhões de litros) em 2008 com os mercados dos Estados Unidos, Europa e Ásia. Isso representou um aumento de 404% em relação ao volume negociado em 2007. A declaração foi dada na abertura do Seminário de Biocombustíveis, promovido pelo Infoglobo, no Copacabana Palace”, no final do mesmo ano. Declarando que, esse resultado se mostra bastante positivo, com o mercado de biodiesel plenamente atendido e funcionando normalmente. Deste volume total de etanol comercializado pela Petrobras, 117 mil metros cúbicos foram destinados à Ásia. Segundo o diretor de Abastecimento da empresa, as exportações brasileiras do biocombustível devem continuar crescendo em 2009, com a diversificação dos mercados (MME, 2010).

A agricultura energética desponta, no cenário mundial, como uma grande oportunidade para promover profundas mudanças no agronegócio brasileiro. Nosso país possui a maior extensão de terra do mundo que ainda pode ser incorporada ao processo produtivo, além de extensas áreas que já foram desmatadas e que hoje se encontram em



diferentes estágios de degradação. A atual matriz energética mundial compõe-se, principalmente, de fontes não renováveis de carbono fóssil, como petróleo (35%), carvão (23%) e gás natural (21%). Vários estudos vislumbram o esgotamento dessas fontes e uma possível escassez, ainda nesse século (Peres et al., 2005).

Uma alternativa à substituição desta matéria prima é o uso de xaropes obtidos a partir da hidrólise de amido. O emprego do amido para produção de álcool levará ao desenvolvimento agroindustrial a várias regiões brasileiras que têm tradição no cultivo de amiláceos, principalmente o milho (*Zea mays*), o arroz (*Oriza sativa*), a mandioca (*Manihot spp*) e outros (Ferreira et al., 2005; Leonel & Cereda, 2000; Menezes, 1980). Essas matérias-primas, contudo, não são diretamente fermentáveis, necessitando de uma hidrólise prévia de suas cadeias.

A hidrólise enzimática apresenta vantagens sobre a ácida por ser seletiva, gastar menos energia e não gerar produtos indesejáveis. As enzimas mais empregadas para este propósito são principalmente as α e β -amilases que são encontradas de diversas fontes, como de cereais (cevada, milho, trigo, arroz, etc.) e microorganismos (Fogarty & Kelly, 1979; Wiseman, 1987).

O uso do álcool combustível está em evidência e com ele os processos e as fontes usadas em sua obtenção, principalmente a cana-de-açúcar. O amido é uma alternativa à substituição da cana-de-açúcar na produção de álcool combustível, pelo uso do xarope obtido após a sua hidrólise. As enzimas mais empregadas para este propósito são principalmente as α e β -amilases que são encontradas de diversas fontes, como de cereais (cevada, milho, trigo, arroz, etc.) e microorganismos (Fogarty & Kelly, 1979; Wiseman, 1987). Isso pode levar ao desenvolvimento agroindustrial de várias regiões brasileiras que têm tradição no cultivo do milho, do arroz, da mandioca e amiláceo (Ferreira et al., 2005).

Este trabalho teve como objetivo otimizar o processo de hidrólise do amido de mandioca pelas amilases de *Aspergillus niger*, utilizando planejamento fatorial e otimização por análise de superfície de resposta. A concentração de amido, a temperatura e tempo de reação foram usados como fatores e o rendimento da hidrólise como resposta.

MATERIAL E MÉTODOS

Material

O ácido o-fosfórico PA foi adquirido junto a Synth (Diadema-SP, Brasil), acetato de sódio PA, ácido acético PA, ácido di-nitrosalicílico (DNS) e o álcool etílico PA foram adquiridos da VETEC (São Paulo, Brasil), enquanto que o azul brilhante de Comassie-G e o amido solúvel foram adquiridos da MERCK (Berlim, Alemanha). A amilase usada foi do tipo FORILASE NTL® fornecida pela COGNIS (São Paulo, Brasil).

Medição do teor açúcar redutor (AR)

O teor de AR (ou concentração de glicose gerada, $C_{Glicose}$) foi determinado pelo método do Miles Laboratory (método do DNS) apresentado em Reguly (1996), Milles (1959) e Biazus et al. (2005).

Montagem dos biorreatores

Biorreatores com aquecimento térmico, contendo amido nas concentrações de 10 até 20g/L em temperaturas de 35 até 55°C a pH 4,8 em tampão acetato 0,1M. Para o estudo da

hidrólise os biorreatores continham 25 mL de solução de amido e a estes foram adicionados 500µL da solução enzimática, contendo 223 U/mL. As concentrações de açúcares redutor (AR, dada em glicose) foram medida de tempo em tempo, para se obter a curva cinética para as devidas temperaturas e concentrações de amido usadas. O rendimento do processo de hidrólise ($\%R_{Hidrólise}$) foi obtido pela concentração de amido hidrolisado ($C_{AmidoHidrolisado}$) e a concentração de amido inicial (C_{Amido}) ou a relação entre a glicose gerada ($C_{Glicose}$) e a concentração de glicose teórica ($C_{GlicoseTeórica} = 1,111 * C_{AmidoInicial}$), como segue Equação 1 (Cadogan & Hanks, 1995; Ferreira *et al.*, 2005 e 2006; Sleiman & Venturi Neto, 2004).

$$\%R_{Hidrólise} = \left(\frac{C_{AmidoHidrolisado}}{C_{Amido}} \right) * 100 = \left(\frac{C_{Glicose}}{C_{GlicoseTeórica}} \right) * 100 \quad (1)$$

Delineamento dos experimentos

Para avaliar os efeitos da concentração de amido (C_{Amido} , x_1), da temperatura (T , x_2) e tempo (t , x_3) de reação dos biorreatores sobre o rendimento da hidrólise foi feito um planejamento composto rotacional, como está apresentado na Tabela 1. Para facilitar a compreensão dos resultados usou-se a metodologia de otimização por análise de superfícies de respostas (RSM) e avaliação do modelo por metodologia de análise de variâncias (Barros Neto *et al.*, 2007, Biazus *et al.*, 2005).

RESULTADOS E DISCUSSÕES

A Tabela 1 apresenta os ensaios realizados e seus respectivos valores de rendimento de hidrólise experimentais. Nota-se que o rendimento da hidrólise do amido esteve na maioria das vezes acima dos 40%, chegando a alcançar valores próximos aos 75% para o ensaio a 61,82°C e 15 g/L de amido. Lima *et al.* (2001) afirmam que não é possível a completa hidrólise do amido por α e/ou β -amilases, pois elas não conseguem quebrar ligações α -1,6 das amilopectinas, que é um polímero de glicose semelhante à amilose, diferenciando desta por suas ramificações. Os Rendimentos obtidos neste trabalho são bastante superiores aos citados pela literatura.

Por exemplo, Ferreira *et al.* (2005 e 2006) citam que alcançaram um valor próximo dos 30% para amido de mandioca a hidrolisado por amilases de malte de milho a 65°C. Neves *et al.* (2006) observaram que o rendimento do processo de hidrólise do amido de trigo com amilase de microorganismos foi 27,3% quando trabalhou em nível reduzido de temperatura (55 °C) e 14,8 quando elevou a temperatura (75 °C). Leonel & Cereda (2000) apresentaram rendimento semelhante ao de Ferreira *et al.* (2005 e 2006) também para a hidrólise do amido de mandioca.

Na Figura 1 é apresentado um gráfico comparativo entre a variação do rendimento da Hidrólise e a variação dos valores dos fatores envolvidos no processo. Esta figura mostra a variação de cada fator envolvido no processo de hidrólise, com a fixação dos outros fatores em seus valores ótimos e, a influência desta correlação no rendimento da hidrólise. Conforme pode-se verificar no gráfico, os pontos ótimos de rendimento da hidrólise são fundamentalmente dependentes de altos níveis de concentração. Ou seja, os valores para concentração influenciam diretamente o rendimento da hidrólise enquanto a temperatura e o tempo exercem uma influência secundária no processo.

Desta forma, resolveu-se observar melhor estas influências por um método de otimização. A Metodologia da Superfície de Resposta (RSM) é um método de otimização de sistemas que se baseia na análise das superfícies geradas pelo modelo. É importante informar que, os valores as variáveis estão normalizados, ou seja, reduzidos a valores unitários. Isto faz

com que os fatores estejam equiparados e os valores de seus efeitos não sejam mascarados. Ao final do processo de Otimização os valores normalizados são trocados pelos reais (Barros Neto et al., 2007).

Tabela 1. Resultados experimentais do rendimento da hidrólise do amido pelas amilases, a pH 4,8.

Ensaios	C _{Amido} (g/L)	T (°C)	t(min)	%R _{Hidrólise}
1	10 (-1)	35 (-1)	30 (-1)	31,2050
2	20 (+1)	35 (-1)	30 (-1)	17,9555
3	10 (-1)	55 (+1)	30 (-1)	36,4788
4	20 (+1)	55 (+1)	30 (-1)	29,6933
5	10 (-1)	35 (-1)	90 (+1)	39,8652
6	20 (+1)	35 (-1)	90 (+1)	46,4304
7	10 (-1)	55 (+1)	90 (+1)	63,4678
8	20 (+1)	55 (+1)	90 (+1)	60,6963
9	15 (0)	45 (0)	60 (0)	44,2345
10	15 (0)	45 (0)	60 (0)	45,1021
11	15 (0)	45 (0)	60 (0)	42,2910
12	6,590 (-1,682)	45 (0)	60 (0)	44,5209
13	23,375 (+1,682)	45 (0)	60 (0)	44,0672
14	15 (0)	28,18 (-1,682)	60 (0)	39,0158
15	15 (0)	61,82 (+1,682)	60 (0)	73,2014
16	15 (0)	45 (0)	9,540 (-1,682)	12,1994
17	15 (0)	45 (0)	110,46 (+1,682)	49,0434

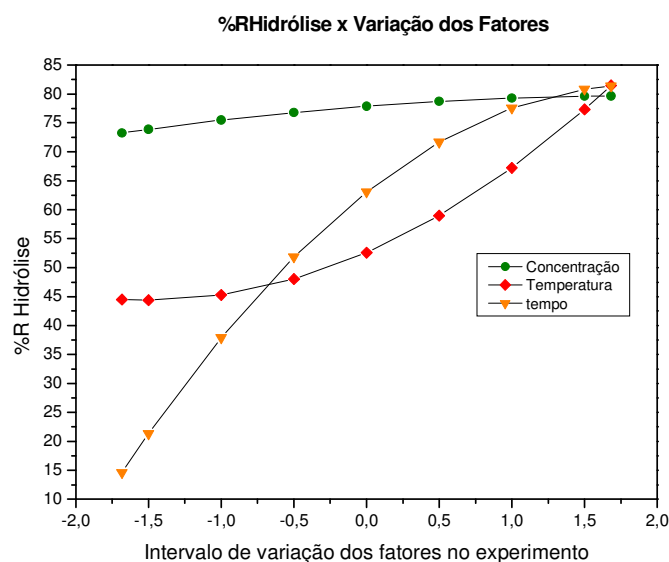


Figura 1. Comparativo entre a variação do rendimento da Hidrólise e a variação dos fatores.

A Tabela 2 apresenta o resultado da avaliação do ajuste do modelo empírico utilizado (Equação 2) aos dados experimentais. De acordo com Barro Neto *et al.* (2007) e Biazus *et al.* (2005) para que um modelo possa ser significativo estatisticamente é necessário que $F_{calc (5,5)} > F_{tab (5,5)}$ e para que ele esteja ajustado aos dados experimentais é necessário que $F_{calc (3,2)} < F_{tab (3,2)}$ e ao coeficiente de correlação deve estar se aproximando de 1,0. Sendo assim, o modelo é preditivo e pode ser usado para descrever significativamente os dados experimentais. A Equação 2 é o modelo ajustado aos dados experimentais e para melhor descrever o comportamento do rendimento da hidrólise enzimática do amido solúvel, sob influência da concentração de amido (C_{Amido} , x_1), da temperatura (T , x_2) e do tempo (t (min), x_3).

Tabela 2. Resultados obtidos através da Análise de Variância

Fonte de Variação	Soma Quadrática	Graus de Liberdade	Média Quadrática	F _{tab}	F _{calc}
Regressão	3541,052	9	393,450		
Resíduos	113,849	7	16,264	3,677	24,191
Falta de Ajuste	109,705	5	21,941		
Erro Puro	4,144	2	2,072	19,296	10,589
Total	3654,901	16			
% de variância explicada =				96,885	
% máxima variância explicável =				99,887	
Coeficiente de Determinação (R^2) =				0,9689	

$$\begin{aligned} \%R_{Hidrólise} = & 44,0652 - 1,2451.x_1 + 8,2283.x_2 + 11,5027.x_3 - 0,5045.x_1^2 \dots + \\ & \dots + 3,6726.x_2^2 - 5,3385.x_3^2 - 0,3591.x_1.x_2 + 2,9786.x_1.x_3 + 2,6071.x_2.x_3 \end{aligned} \quad (2)$$

As Figuras de 2 a 4 apresentam as superfícies de respostas geradas para a otimização do processo de hidrólise do amido de mandioca pela amilases de *A. niger*. A região onde se situam os valores ótimos da equação está na parte avermelhada do gráfico. Na Figura 2 os valores ótimos encontram-se na região situada entre os valores -1,682 e 1,682 para o fator Concentração e, entre os valores 1,4 e 1,682 para o fator Temperatura. Na Figura 3 os valores ótimos encontram-se na região situada entre os valores 0,8 e 1,682 para o fator Concentração e, entre os valores 1,0 e 1,5 para o fator tempo. Na Figura 4 os valores ótimos encontram-se na região situada entre os valores 1,5 e 1,682 para o fator Temperatura e, entre os valores 0,5 e 1,682 para o fator tempo. A Tabela 3 mostra a esta análise das figuras fazendo a transformação dos valores normalizados (codificados), obtidos através das Equações 2a, 2b e 2c, para os valores reais dos fatores.

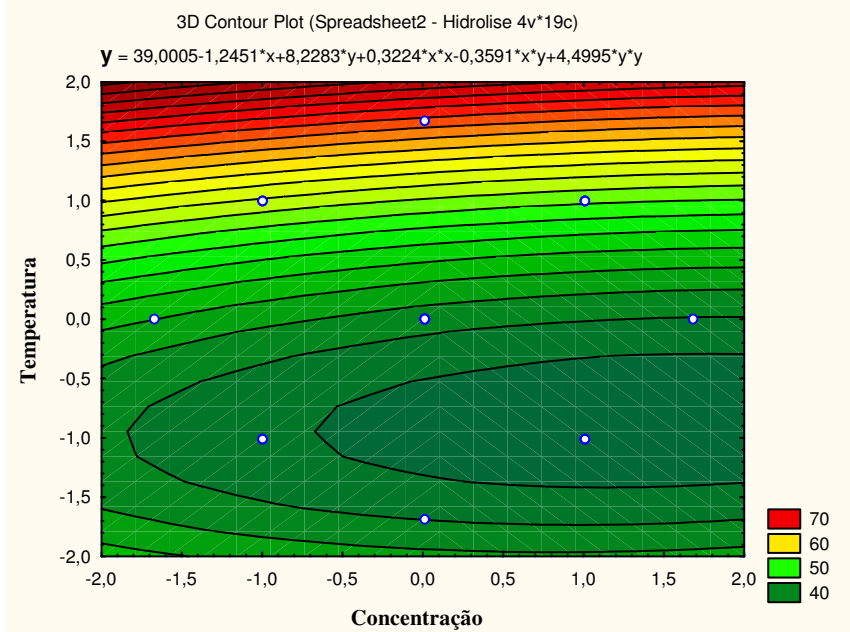


Figura 2. Projeção em duas dimensões da superfície de resposta ou curvas de níveis para os fatores Concentração e Temperatura.

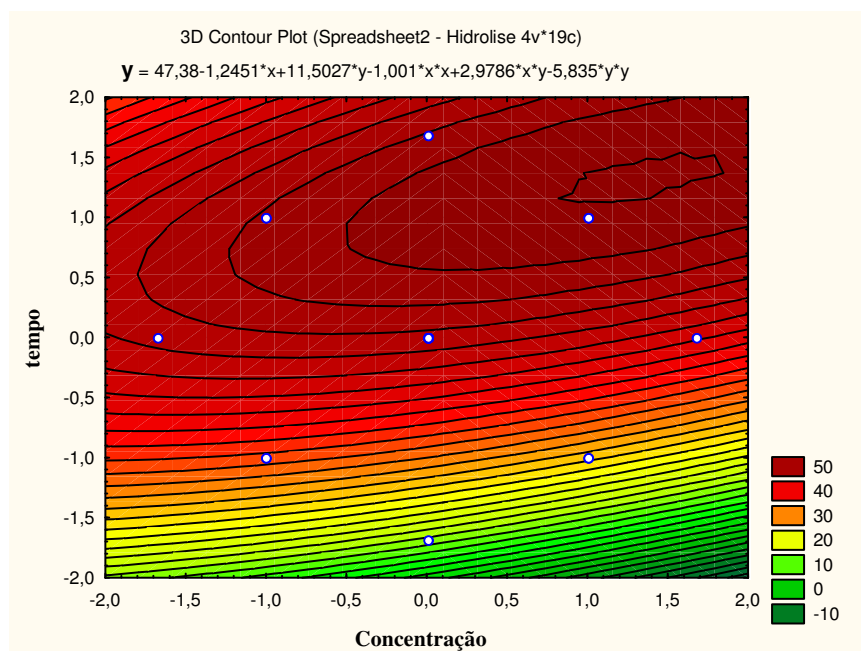


Figura 3. Projeção em duas dimensões da superfície de resposta ou curvas de níveis para os fatores Concentração e tempo.

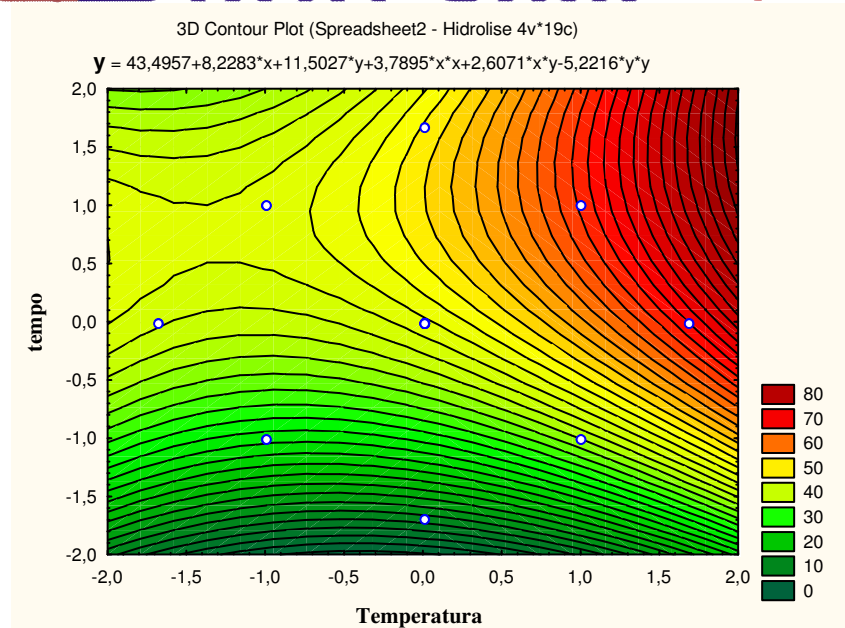


Figura 4. Projeção em duas dimensões da superfície de resposta ou curvas de níveis para os fatores Temperatura e tempo.

Tabela 3. Valores máximos Normalizados e Reais dos fatores Concentração, Temperatura e tempo obtidos pela Metodologia de Superfície de Resposta.

Fatores	Figuras	Valores Normalizados		Valores Reais	
		De	Até	De	Até
Concentração	Figura 2	-1,682	1,682	6,59	23,41
	Figura 3	0,8	1,682	19	23,41
Temperatura	Figura 2	1,4	1,682	59	61,82
	Figura 4	1,5	1,682	60	61,82
tempo	Figura 3	1	1,5	90	105
	Figura 4	0,5	1,682	75	110,46

CONCLUSÕES

Foi mostrada uma boa atividade de hidrólise do amido solúvel pela amilase do tipo FORILASE NTL®, conseguindo uma conversão total entre 20-200 minutos e rendimentos chegando a alcançar os 70% em conversão de amido a AR (em termos de glicose). A otimização por análise de superfície de resposta mostrou que no máximo de tempo e temperatura e em qualquer concentração de amido, a hidrólise atinge seus valores máximos.

AGRADECIMENTOS



Os autores agradecem à FAPESP (São Paulo – SP) pela concessão da bolsa de Pós-Doutorado, a CAPES (Brasília – DF) pela bolsa de mestrado do programa Prosup/CAPES e a UNINOVE pelo suporte ao desenvolvimento da pesquisa.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Aguilar, G. *et al.* (2000). Purification and characterization of an extracellular α -amylase produced by *Lactobacillus manihotivorans* LMG 18010T, an amylolytic lactic acid bacterium. *Enzyme Microb. Technol.*, New York, v 27, p. 406–413.
- Barros Neto, B.; Scarminio, I. S. E Bruns, R. E. (2007). *Como Fazer Experimentos: Pesquisa e Desenvolvimento na Ciência e na Indústria*. Vol. 1, 3ª edição, Coleção Livros - Textos, EDUNICAMP, Campinas – SP, 480p.
- Biazus, J. P. M., Souza, A. G.; Santana, J. C. C.; Souza, R. R. Tambourgi, E. B. Optimization of drying process of *Zea mays* malt to use as alternative source of amylolytic enzymes. *Brazilian Archives of Biology and Technology*, 48, special, p.185-190, 2005.
- Biazus, J. P. M.; Santana, J. C. C.; Souza, R. R. Tambourgi, E. B. (2006). Caracterização da atividade amilásica do malte de milho (*Zea mays* L.). *Acta Sci. Technol. Maringá*, v. 28, n. 1, p. 13-19.
- Cadogan, A. & Hanks, J. (1995). *Microbiology & Biotechnology: Biology Advances Studies*. 1ª ed., Croacia: Ed. Nelson.
- Ferreira, G. B.; Melo, V. V.; Almeida, J.B.O.; Evangelista, A. F.; Souza, R. R. (2005). Characterizing of obtaining process of a manioc spirit. *Braz. J. Food Technol.*, Special of 5º SIPAL, p.2-7.
- Ferreira, G.B; Melo, V. V.; Lopes, F. L. G.; Souza, R. R.; Santana, J. C. C.; Tambougi, E. B. (2006). Produção de Álcool a partir da Hidrólise do Amido de Mandioca por Amilases do Malte de Milho. *Revista SODEBRAS*, 10 (On Line).
- Fogarty, W. M. & Kelly, C. T. (1976). *Topics in Enzyme and Fermentation. Biotechnology*. Vol.3, J. Wiley and Sons.
- Leonel, M. & Cereda, M. P. (2000). Avaliação da concentração de pectinase no processo de hidrólise-sacarificação do farelo de mandioca para obtenção de etanol. *Ciênc. Tecnol. Aliment. (on line)*, v.20, n.2.
- Lima, U. A.; Aquarone, E. Borzani, W. E Schmidell, W. *Processos Fermentativos e Enzimáticos*. Vol.3. 1ª ed., Série Biotecnologia Industrial. São Paulo: Ed. Edgard Blücher Ltda, 2001, 598p.
- Miller, G. L. Use of dinitrosalicylic acid reagent for determination of reducing sugar. *Analytical Chemistry*, v.31, n.3, p.426-428, 1959.
- MME - Ministério das Minas e Energia. (2010). Análise Energética e Dados Agregados. In: *Balanco Energético Nacional*, Cap. I, pp.1-19.
- Neves, M. A.; Kimura, T.; Shimizu, N.; Shiiba, K. (2006). Production of alcohol by simultaneous saccharification and fermentation of low-grade wheat flour. *Brazilian Archives of Biology and Technology*, v.49, n.3, p.481-490.
- Peres, JRR; Freitas Júnior, E; Gazzoni, DL. (2005). Biocombustíveis, uma oportunidade para o aronegócio brasileiro. *Revista de Política Agrícola*, 14:1, 31-41.
- Reguly, J. C. (1996). *Biotecnologia dos Processos Fermentativos*, Vol.1, EDUFPEL, 330p.
- Reguly, J. C. (2000) *Biotecnologia dos Processos Fermentativos: Produção de enzimas e Engenharia das fermentações*. Vol.2, Pelotas: EDUFPEL, 218p.
- Sleiman, M. & Venturi Filho, W. G. (2004). Utilização de extratos de malte na fabricação de cervejas: Avaliação físico-química e sensorial. *Braz. J. Food Tech.*, v.7, n.2, p.145-153.
- Wiseman, A. (1987). *Handbook of Enzyme Biotechnology*. 2ª ed., John Wiley Sons, New York, EUA.

APPLICATION OF SIMULATED ANNEALING IN SIMULATION AND OPTIMIZATION OF DRYING PROCESS OF *Zea mays* MALT

MARCO A. C. BENVENGA¹, SIDNEI A. DE ARAÚJO², ANDRÉ F. H. LIBRANTZ³,
JOSÉ C. C. SANTANA⁴, ELIAS B. TAMBOURGI⁵

ABSTRACT: Kinetic simulation and drying process optimization of corn malt by Simulated Annealing (SA) for estimation of temperature and time parameters in order to preserve maximum amylase activity in the obtained product are presented here. Germinated corn seeds were dried at 54-76 °C in a convective dryer, with occasional measurement of moisture content and enzymatic activity. The experimental data obtained were submitted to modeling. Simulation and optimization of the drying process were made by using the SA method, a randomized improvement algorithm, analogous to the simulated annealing process. Results showed that seeds were best dried between 3h and 5h. Among the models used in this work, the kinetic model of water diffusion into corn seeds showed the best fitting. Drying temperature and time showed a square influence on the enzymatic activity. Optimization through SA showed the best condition at 54 °C and between 5.6h and 6.4h of drying. Values of specific activity in the corn malt were found between 5.26 ± 0.06 SKB/mg and $15.69 \pm 0.10\%$ of remaining moisture.

KEYWORDS: simulated annealing, *Zea mays*, drying curves, optimization, simulation.

APLICAÇÃO DO *SIMULATED ANNEALING* NA SIMULAÇÃO E OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DE SECAGEM DO MALTE DE *Zea mays*

RESUMO: Este trabalho objetivou a simulação da cinética e a otimização do processo de secagem do malte de milho por meio da técnica *Simulated Annealing* (SA), para estimação dos parâmetros de temperatura e tempo, tais que mantenham a atividade máxima das enzimas amilases no produto obtido. Para tanto, as sementes de milho germinadas foram secas entre 54-76°C, em um secador convectivo de ar. De tempo em tempo, a umidade e a atividade enzimática foram medidas. Esses dados experimentais foram usados para testar os modelos. A simulação e a otimização do processo foram feitas por meio do método SA, um algoritmo de melhoria randômica, análogo ao processo de têmpera simulada. Os resultados mostram que as sementes estavam secas após 3 h ou 5 h de secagem. Entre os modelos usados, o modelo cinético de difusão da água através das sementes apresentou o melhor ajuste. O tempo e a temperatura de secagem mostraram influência quadrática sobre a atividade enzimática. A otimização usando SA mostrou que a melhor condição de processo foi quando se trabalhou a 54 °C e entre 5,6 h e 6,4 h. No malte produzido, foram encontrados valores da atividade específica de $5,26 \pm 0,06$ SKB/mg e umidade residencial de $15,69 \pm 0,10\%$.

PALAVRAS-CHAVE: *Simulated annealing*, *Zea mays*, curvas de secagem, otimização, simulação.

¹ Bacharel em Ciência da Computação, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Produção, UNINOVE, São Paulo - SP, Fone: (0XX11) 3665-9355, mrcntn100@gmail.com. Bolsista Mestrado PROSUP/CAPES.

² Bacharel em Processamento de Dados, Prof. Titular, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Produção, UNINOVE, São Paulo - SP.

³ Bacharel em Física, Prof. Titular, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Produção, UNINOVE, São Paulo - SP.

⁴ Bacharel em Química Industrial, Prof. Titular, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Produção, UNINOVE, São Paulo - SP.

⁵ Eng^o Químico, Prof. Livre-Docente, Faculdade de Engenharia Química, UNICAMP, Campinas - SP.

Recebido pelo Conselho Editorial em: 5-8-2010

Aprovado pelo Conselho Editorial em: 31-5-2011

INTRODUCTION

Drying is used in some countries to preserve the product quality, especially in food and pharmaceutical industries. It is defined as the removal of volatile substances (commonly but not exclusively, water) from a solid product, or as a transaction in which the water activity of a product is decreased by water removal through evaporation (BIAZUS et al., 2006a; OMID et al., 2009; PHOUNGCHANDANG et al., 2008; SANTOS & SILVA, 2008; SIMAL et al., 2005). In drying processes, it is necessary that the final product present reduced internal moisture, to avoid microorganism contamination and preserve the product for a longer time (shelf life) (CAI & CHEN, 2008; CHIN et al., 2008).

Some physical properties of the product such as volume, density and porosity change with drying, which can alter the quality of these products. In case of soybeans, RIBEIRO et al. (2007) showed that with the reduction of seed moisture levels, the volume of the product decrease, but the seeds became more resistant to deformation.

There are several dryer types, which can be classified according to its agitation method, such as: static, rotary, with air circulation, fluid-vibration, among others. (CHIN et al., 2008; OMID et al., 2009; PARK et al., 2006; REINATO & BORÉM, 2006). Currently, new techniques have been developed using solar energy, ultrasound and microwave energy (CHAVAN et al., 2008; CUI et al., 2008; FERNANDES & RODRIGUES, 2008; GANESAPILLAI et al., 2008, JESUS, 2002), although the most common techniques are wood and gas (AFONSO JÚNIOR et al., 2006; REINATO & BORÉM, 2006).

In drying of coffee, REINATO & BORÉM (2006) compared the efficiencies of rotary dryers with wood and LPG as fuel. They observed that control of internal temperature of the dryer is best when using LPG as fuel, although both dryers achieve efficiency similar related to removal of moisture from coffee beans. For PARK et al. (2006), fluid-vibration dryers are options for drying granular materials, pellets, pastes and powders, and currently are being applied to clustering of milk powder, dry fertilizers, sugar, polymers zests, inorganic salts, pharmaceutical products, and asbestos fibers.

Depending on the technique used, the time required to complete the drying of agricultural products may take from several hours to days. To improve the efficiency of these techniques, considerable time and capital may be spent. Thus, modeling and simulation techniques allow the optimization of these processes in a timely and cost-effectively manner (DALPASQUALE & SPERANDIO, 2010). There are several models that describe the kinetic behavior of moisture removal during any drying process, which shows the change in product mass with drying time. The more traditional models are: Page, Henderson-Henderson, Lewis, and Broecker, obtained from the Arrhenius equation and Fick's Law (OLIVEIRA et al., 2006; PARK et al., 2006; PHOUNGCHANDANG et al., 2008; SIMAL et al., 2005). In addition, new models have been developed, as presented by DALPASQUALE & SPERANDIO (2010), by ARAÚJO et al. (2009) and by SILVA et al. (2008b).

A new model that considers the enthalpy of the drying air constant was applied to the data of corn drying in thin layers by DALPASQUALE & SPERANDIO (2010). The authors considered the saturation of the relative humidity as a necessary condition for the process to be adiabatic. The results showed the proposed model had good fit to the experimental data.

Normally, drying models consider the vaporization latent heat of water as a constant, but in reality it depends on the temperature of the environment. Based on this, SILVA et al. (2008b) developed a model that considers this dependence of latent heat with temperature to data from drying 'macassar' beans. Results showed that the model presented by the authors had good fit to the experimental data.

SANTANA et al. (2010) developed a drying model based on Newton's cooling law with modifications, as well as in the Fick's Law, so that the effective diffusivity was described. The

model was presented as a combination of linear and exponential parameters. This model was applied to drying malted corn with good fit. BIAZUS et al. (2006a) also developed a model that combined drying parameters with the enzymatic activity of malted corn.

The α - and β -amylase enzymes are widely used by the beverage industry, especially in breweries; by textile industries, in tissue starching; by food industries to make biscuits, breads and other types of dough; by pharmaceutical companies to prepare clinical analysis kit; by the starch processing industries to obtain modified flour or glucose syrups, among others (BIAZUS et al., 2006a, 2006b; 2007, 2009 and 2010; SIVARAMAKRISHNAN et al., 2006). The search for purification methods of these enzymes in order to reduce costs has been extensively performed over the past years, since its price is estimated at US\$ 1,500 per gram of purified material. Thus, methods have recently been developed, such as expanded layer chromatography, membrane separation and two-phase aqueous systems (BIAZUS et al., 2006, 2007, 2010; SEVERO JÚNIOR et al., 2007; FERREIRA et al., 2007; TOLEDO et al., 2007). Its use has also been studied in ethanol production from cassava starch with the aim of supplementing the demand for this product, which is commonly produced from sugarcane (CURVELO-SANTANA et al., 2008, 2009 and 2010; LACERDA et al., 2008).

Normally, these enzymes are derived from barley malt or microorganisms, their temperatures and their optimal pH values ranging between 55 °C and 75 °C and 4.8 to 6.5, respectively, depending on the origin (BIAZUS et al., 2009; CURVELO-SANTANA et al., 2008; SIVARAMAKRISHNAN et al., 2006). For preservation of the catalytic properties of enzymes in the malt corn for a long storage period, even after its use in various processes of starch hydrolysis, immobilization techniques were applied (SILVA et al., 2008a).

As barley is not grown in Brazil, this product is expensive. Thus, obtaining enzymes from corn (*Zea mays*) malt would make it an effective alternative to add value to this crop (BIAZUS et al., 2010; SILVA et al., 2008a). Therefore, the aim of this study is to determine kinetic parameters of moisture removal and obtain the optimal condition of malt corn drying in order to preserve the maximum activity of the α - and β -amylases in the final product.

Meta-heuristics techniques are powerful tools to solve complex optimization problems which search spaces for optimal solutions are too large to enable determining them accurately through deterministic method with acceptable processing time. These are methods that use information and insight about the problem to produce quick and good quality solutions. Among the meta-heuristics techniques that have emerged over the last decades, there are genetic algorithms (CEYLAN, 2008; CHAVES et al., 2007; GOLDBERG, 1989; THYAGARAJAN et al., 2000; ZHANG & LU, 2006), Tabu Search and Simulated Annealing (KIRKPATRICK et al., 1983; PHAN & PHAN, 1999). The latter was used in this work, because it is considered a promising alternative for solving optimization problems.

METHODS

Seed germination

Seeds were selected, weighed, washed and placed to absorb moisture up to 45% of its mass. They were then placed onto germination medium consisting of a layer of A3 filter paper covering a cotton layer 1.0 cm thick. The seeds were moistened every two hours and germination was stopped after the fourth day (BIAZUS et al., 2006a e 2009; CURVELO-SANTANA et al., 2008).

Enzymatic assays

During the drying process, the concentration of total protein and enzymatic activity in the dry malt was measured. The enzyme activity was determined according to Sandstedt, Kneen & Blish (SKB method), as described by BIAZUS et al. (2007, 2008, 2009 and 2010) and TOLEDO et al. (2007). The enzyme activity unit in this case was the SKB, which indicates the amount of dextrinized starch per milligram of total protein in one hour. Total protein was measured according

to the BRADFORD method (1976). To determine the specific enzymatic activity (AE_i) in the samples, the enzyme activity (in SKB) was divided by the total protein content (in mg). With the enzyme activity measured in each dry sample, this was divided by the specific activity of the malt (AE_0), with the results presented dimensionlessly (AE).

Conditions of the drying process

Drying was conducted in a convective dryer with air circulation (FENTO brand, São Paulo, Brazil) with constant temperature, humidity (65% RH) and airflow ($1.0 \text{ m}^3/\text{h}$). A digital analytical scale BG 200 model provided by TECNAL (São Paulo, Brazil) was used for mass measurements. The malt was ground in a ball mill, BM model (VIATEST, Berlin, Germany) and dried at temperatures of 54°C , 65°C and 76°C , stored in plastic bags and kept at 5°C . These temperatures were chosen based on the amylase optimal temperature (BIAZUS et al., 2006a).

Germinated seeds were placed in watch glass (previously weighed and dried at work temperature), where their initial masses, or wet mass (X_0), were measured. After each drying time, their dry weights (X_i) were measured. To determine the initial grain moisture content, we used exposure to temperatures between 103°C and 105°C for 40h to 50h of process. Equation 1 shows how to obtain the malt masses in dimensionless form (X) and Equation 2 shows how to obtain the moisture content (M_i) removed from the malt (BIAZUS et al., 2006a; OMID et al., 2009; PHOUNGCHANDANG et al., 2008; SANTOS & SILVA, 2008; SIMAL et al., 2005).

$$X = X_i / X_0 \quad (1)$$

$$\text{For agricultural products, } RU = \frac{X_i - UE}{X_0 - UE}$$

RU - moisture ratio, dimensionless;
EU - moisture of equilibrium.

$$M_i = \left(\frac{X_0 - X_i}{X_0} \right) 100 \quad (2)$$

Models of drying kinetics

The drying kinetics curves were plotted from malt mass variation in dimensionless form (X) with drying time (t), described by Equations 3; 4; 5 and 6, as shown in Table 1. The parameters of these equations are: K , which is the drying kinetics constant; A , which is the first empirical constant, being both constants derived from the Arrhenius equation (ARAÚJO & LIBRANTZ, 2009; JESUS, 2002; OMID et al., 2009; PHOUNGCHANDANG et al., 2008; SANTOS & SILVA, 2008; SIMAL et al., 2005). In addition to the aforementioned elements in the model proposed in this work, we have the following parameters: M_e , which is the moisture of equilibrium; X_e , which is the moisture in the end of the drying process, besides the parameter K , already used in other models. Assessments of model adjustment were made by the methodology of analysis of variance (ANOVA) at 95% confidence level (BARROS NETO et al., 2007).

TABLE 1. Equation models of drying kinetics.

	Equations	Models
(3)	$X = Ae^{-kt}$	BROOEKER et al. (1974)
(4)	$X = A \left(e^{-kt} + \frac{1}{9} e^{-9kt} \right)$	HENDERSON-HENDERSON (1968)
(5)	$X = e^{-kt^n}$	PAGE (SIMAL et al., 2008)
(6)	$X = M_e e^{-kt} + X_e$	SANTANA et al. (2010)

Proceeding to apply *Simulated Annealing*

Simulated Annealing (SA) is a local search technique that simulates the annealing process of metals, in which the metal is heated to high temperatures and then systematically cooled in the same order to achieve an equilibrium characterized by an orderly and stable microstructure. According to PHAM & PHAM (1999), SA can also be defined as a probabilistic version of the hill-climbing algorithm. The pseudocode is shown in Figure 1.

Start

s_0 is the initial solution (randomly generated), s is the solution represented by the current state, s' is the solution represented by the successor of the current state, s^* is the best solution obtained so far, Iter is the counter of iteration number, Max_Iter is the maximum number of iterations, ΔE is the variation between s and s' , P is the probability of accepting worse solutions than the current one, $Temp$ is a temperature that controls probability P

$s \leftarrow s_0$

$s^* \leftarrow s_0$

Iter \leftarrow 1

While (Iter \leq Max_Iter) Do

$Temp \leftarrow$ Max_Iter - Iter

 If $Temp=0$ then

 Return s^*

 End-if

 Generate successor s' {randomly}

$\Delta E \leftarrow s' - s$

 If $\Delta E > 0$ then

$s \leftarrow s'$

 Otherwise

$P \leftarrow e^{\Delta E/Temp}$

$s \leftarrow s'$ {only with certain probability P }

 End-if

 If $s > s^*$ Then

$s^* \leftarrow s$

 End-if

 Iter \leftarrow Iter + 1

End-while

End

FIGURE 1. Pseudocode of *Simulated Annealing*.

In the SA technique, movements for states better than the current one is always accepted. If the movement is towards a deterioration state, it can be accepted with a certain probability, which is calculated taking into account the quality of movement (ΔE), which decreases according to the "temperature". Thus, in later iterations of the algorithm, only better solutions are accepted as the probability of accepting a worse solution is almost null (KIRKPATRICK et al., 1983; PHAN & PHAN, 1999).

Equation 7 was used as an objective function in the simulated annealing technique to obtain the optimized parameters, which results are shown in Figure 1.

$$\text{LnAE} = -0.6886 + 0.0476 t - 1.4522 T - 0.2910 t^2 + 0.7437 T^2 + 0.5209 t T \quad (7)$$

In the proposed problem, the simulated annealing technique was applied to determine t and T values that maximize Ln AE (eq.7), with $t \in [5.18; 10.8]$ and $T \in \{54; 65; 76\}$. Thus, a state is represented by a pair of real values for t and T , given the set of defined value .

RESULTS AND DISCUSSION

Seed drying

Table 2 shows the mass values of malt in the dimensionless form in drying temperatures. As it can be seen in this table, the removal of moisture in the corn malt ranged between 40% and 42% (w/w) and high rate of moisture removal was achieved at 76 °C drying temperature. Since the initial moisture in the corn malt was 56.35%, the final product showed 24.39% to 25.87% total moisture.

TABLE 2. Experimental data of drying isotherms.

54 °C		Drying Temperatures		76 °C	
<i>t</i> (h)	<i>X_{exp}</i>	<i>t</i> (h)	<i>X_{exp}</i>	<i>t</i> (h)	<i>X_{exp}</i>
0	1	0	1	0	1
1	0.6822	1	0.6663	1	0.6950
2	0.6493	2	0.6037	2	0.6408
3	0.6227	3	0.6000	3	0.5844
4	0.6136	4	0.5946	4	0.554
5	0.5854	5.15	0.5775	5	0.5789
6	0.5638	6	0.5635	6	0.5854
7	0.5891	7	0.5833	7	0.5586
8	0.5915	8	0.5796	8	0.6322
9	0.5667	8	0.5787	9	0.5338
10	0.5860	8	0.5802	10	0.5648
11	0.6067	9	0.5781	11	0.5469
12	0.5773	10	0.5802	12	0.5888
		10.85	0.5900		
		12	0.6027		

Evaluation of drying models

Table 3 shows the evaluation results of the adjustment models for drying temperatures at 54 °C, 65 °C and 76 °C, respectively. A detailed examination of this table shows that the ARAÚJO & LIBRANTZ (2009) model showed the best *R*-values, i.e., it presented the best fit to the experimental data (BARROS NETO et al., 2007).

In the model proposed herein, the performance parameters (*X_e*, *M_e*, *K* and *D_{ef}*) and fitness function are obtained from the composition of the correlation coefficients (*R*²). The proposed model performed well for the experimental data. The analytical model provided the effective moisture diffusivity due to the fact that the Page model (SIMAL et al., 2008) does not show a term for the equilibrium moisture content, as summarized in Table 3. This table shows that *M_e*, *K*, and *D_{ef}* values increased with the drying temperature. Values were found for the effective diffusivity of corn malt in a range of $4.4 \cdot 10^{-10}$ to $-6.3 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, being higher than those for white mulberry leaf, which ranged between $1.0 \cdot 10^{-10}$ and $-2.7 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, and less than or equal to the values found for chicory roots, which had an interval between $3.51 \cdot 10^{-10}$ and $10.36 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ (CAI & CHEN, 2008; CHIN et al., 2008; OLIVEIRA et al., 2006; PHOUNGCHANDANG et al., 2008).

TABLE 3. Parameters and evaluation of adjustment quality.

Drying Temperature	54 °C	65 °C	76 °C
Parameter	Broecker Model		
A	0.7622	0.7385	0.7562
K(h ⁻¹)	0.0322	0.0290	0.0346
R ²	0.4317	0.3335	0.4197
Parameter	Henderson-Henderson Model		
A	0.7112	0.6895	0.7080
K(h ⁻¹)	0.0275	0.0250	0.0301
R ²	0.4974	0.3936	0.4869
Parameter	Page Model		
A	0.1322	0.0809	0.1425
K(h ⁻¹)	0.4055	0.4560	0.4175
R ²	0.9784	0.9782	0.9373
Parameter	Santana et al. Model		
X _e	0.5898	0.5545	0.55721
M _e	0.4067	0.4152	0.4259
K(h ⁻¹)	0.7897	0.6274	0.8763
D _{ef} (m ² /s)	5.5e-10	4.4e-10	6.3e-10
R ²	0.9750	0.9926	0.9569

Behavior of the drying kinetics

The experimental data and prediction by the SANTANA et al. (2010) model are presented in the drying isotherm shown in Figure 2. The curve is asymptotic to the time axis between the third and fourth hours of drying and moisture removal percentage was around 43%, with maximum temperature close to 45% at 75 °C.

In drying processes of common food products, this fact would indicate that the temperature established as optimal for drying corn malt, since the lower the moisture in the product the lower the chance of contamination and damage by microorganisms. However, the enzymatic activity is also an important parameter for evaluating quality and marketability of corn malt.

Since 40-45% moisture were added to the corn seed for malt production, the drying curves have a particular behavior, which occurred in three steps: 1) it corresponds to the surface of the seed moisture and volatile gasses, this moisture is easily removed; 2) it includes the moisture that is in the internal layers and the 'natural' moisture of corn seeds (from 11.35 to 16.35% w/w); and 3) it encompasses the 'natural' moisture in innermost layers, the so-called link equilibrium moisture, which has a high the high degree of difficulty of withdrawal.

K and *A* constant values were highest at 76 °C, which shows that in the highest temperature studied the moisture desorption rate was higher than in other temperature studies. This can also be observed when comparing the drying curves presented in Figure 1. This increased moisture removal occurs, probably due to high temperature, promoting the volatilization of other components (e.g., terpenoids, alkaloids), as well as other components pulled along with the water vapor, which causes the apparent reduction of moisture equilibrium (BIAZUS et al., 2006a; OMID et al., 2009; PHOUNGCHANDANG et al., 2008; SANTOS & SILVA, 2008; SIMAL et al., 2005).

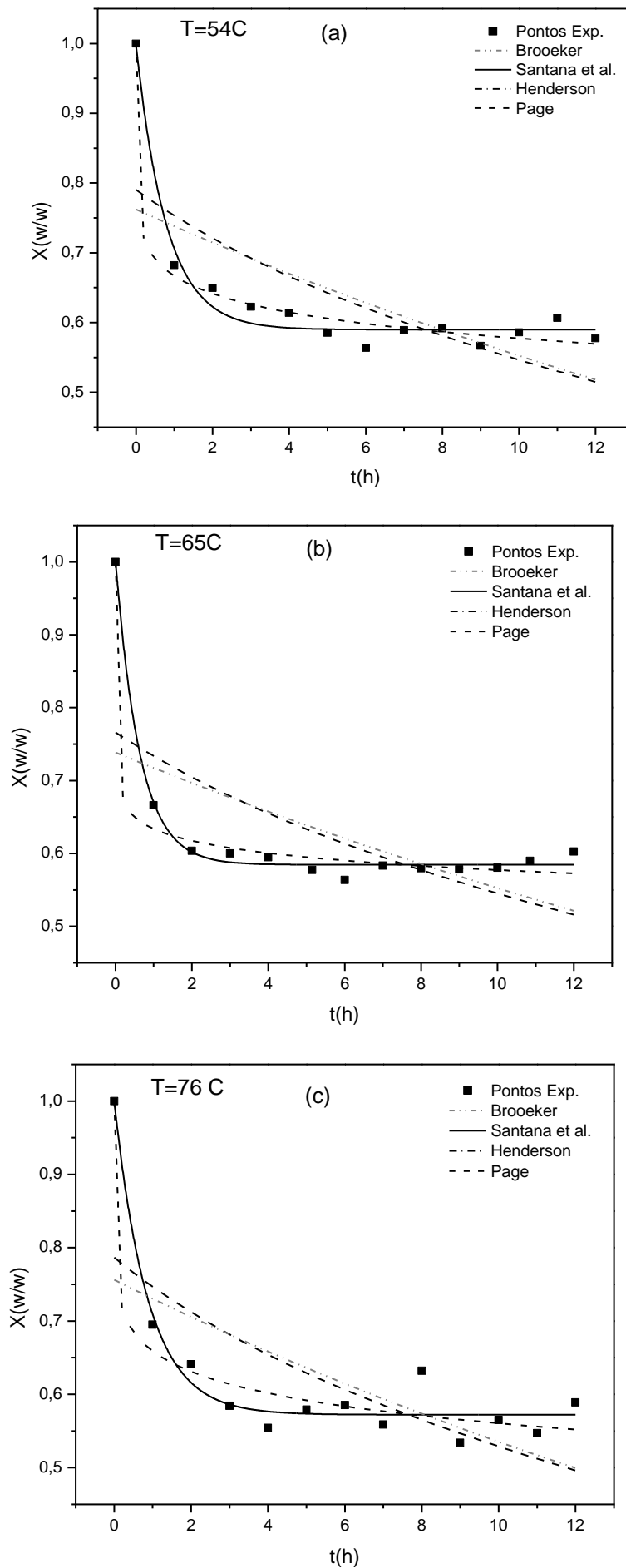


FIGURE 2. Drying curves of corn malt for temperatures of (a) 54 °C, (b) 65 °C and (c) 76 °C.

Comparison amongst models showed that the model by SANTANA et al. (2010), the SA model proposed in this work, and the Page model (SIMAL et al., 2008) showed the best adjustments to experimental data compared to Brooker (BROOEKER et al., 1974) and Henderson-Henderson (Henderson and Henderson, 1968) models, because the values of R^2 are close to 1.0, while the R^2 values presented by the other model were smaller than 0.5. This is shown in Table 3, which reports the parameters and correlation coefficients obtained for the proposed models.

For corn stalk and wheat straw, CAI & CHEN (2008) observe good adjustment for all standard models, and especially the Page model, with $R^2 = 0.999$. CEYLAN (2008) showed that the Artificial Neural Network (ANN) is a good tool for simulating the drying process, and this technique proved to be best adjusted than classic models for the drying of pinewood.

However, the model proposed here showed better performance for experimental data than the classical models, since it considered that the curves are of drying kinetics model functions of mass transfer mixed model, as observed by CHIN et al. (2008), PHOUGCHANDANG et al. (2008) and SOBIESKI (2008).

Optimizing the drying process

Table 4 shows experimental values of enzyme activity obtained for each corn malt drying assay (the results are averages of the analysis in triplicate). Table 5 shows evaluation results of the empirical model adjustment that best fits the drying process of corn malt, under the conditions studied. Since the results of the F-test (3.47) and correlation ($R = 0.9934$) are close to the optimum values cited in the literature (BARROS NETO et al., 2007), one could say that the model represented by Equation 6 is adjusted to the experimental data. The model that was best adjusted showed a quadratic effect of time (t) and drying temperature (T) on the enzyme activity (AE) in a natural logarithm function.

TABLE 4. Experimental data of malt enzymatic activity to optimize the drying process. AE is the enzyme activity of the dry malt by activity of moist mal.

Assays	t (h)	T (°C)	AE
1	6	54	6.684
2	10	54	1.710
3	6	76	0.1292
4	10	76	0.2656
5	8	65	0.4822
6	8	65	0.4522
7	8	65	0.5851
8	5.18	65	0.2571
9	10.8	65	0.3097

TABLE 5. Evaluation of model adjustment of the model that best fitted to the optimization of the drying process, by using ANOVA method.

Source of Variation	Quadratic Sum	Degrees of Freedom	Quadratic Mean	F_{calc}	F_{tab}
Regression	10.981	5	2.196		
Residues	0.211	3	0.070	31.269	9.01
Total	11.118	8			
Coefficient de Correlation (R) = 0,9938					

We applied the simulated annealing technique to obtain optimized parameters, by using Equation 7 as the objective function, and the results are shown in Figure 1. Accordingly, the temperature of 54 °C was considered optimal for drying corn malt, because the enzyme activity was significantly higher than those found for other temperatures. The maximum point was found for drying time of around 6 hours. It shows sharp decrease in the value of $\ln AE$ for high values of drying time.

Figure 3 shows actual values of enzyme activity (AE) obtained by converting the results of the Simulated Annealing for the drying temperatures used in this work. As it can be seen, enzyme activity for the temperatures of 65 °C and 76 °C are lower than that obtained at 54 °C, indicating the latter temperature is most suitable for the drying process of corn malt.

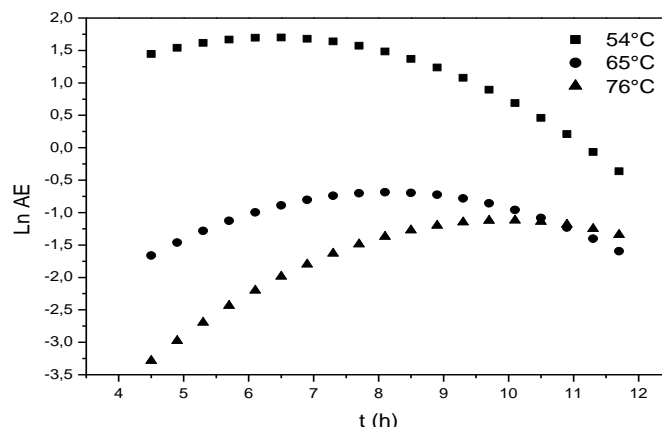


FIGURE 3. Simulation of the enzyme activity variation in a logarithmic function with drying time, for temperatures of 54 °C, 65 °C and 76 °C.

In drying processes, it is necessary that the final product shows reduced moisture in its interior, so that contamination by microorganisms is avoided, thus preserving it for a longer time (shelf life) and in the case of malt, maintaining good enzyme activity. Figure 4 combines the results of kinetics of enzyme activity during drying at 54 °C for the optimization process.

Figure 4 shows the behavior of enzyme activity and moisture content along the drying process; it is verified that drying corn malt for a long time is not necessary. According to SA simulation, the optimal condition for drying corn malt occurred at 54 °C for between 5.6 h and 6.4 h of drying, AE values of the corn malt were around 5.26 ± 0.06 SKB/mg protein and $15.69 \pm 0.10\%$ moisture, for the experimental conditions of this work. SA results are similar to those obtained by BIAZUS et al. (2006a), who optimized the process of drying the corn malt as being between 5.2 h and 6h at 54 °C, from the methodology of response surface.

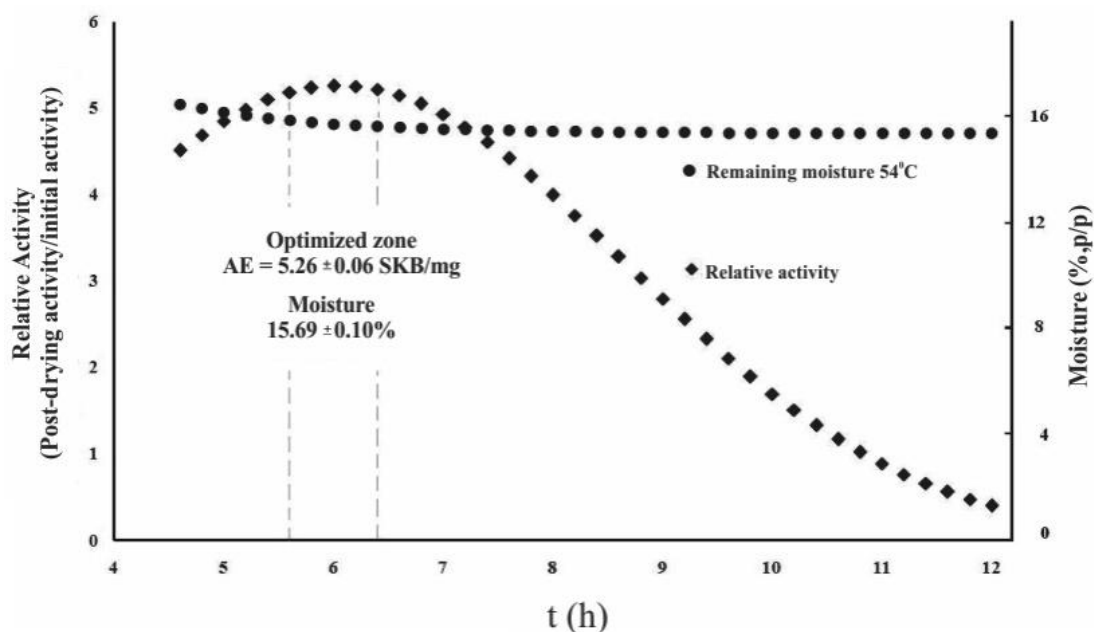


FIGURE 4. Prediction of the real variation of enzyme activity along the drying process at 54 °C, according to the Simulated Annealing method.

CONCLUSIONS

The drying isotherms showed asymptotic behavior with the time axis, where it was observed that the moisture removal rate remained constant between the third and fifth hour of the process, eliminating more than 44% of the moisture.

Among the models studied, the SANTANA et al. (2010) was the model that best adjusted to the experimental data. The values of the drying constant, K , the empirical constant of moisture balance, M_e and the empirical moisture constant at the end of the drying process, X_e , ranged from 0.7897-0.8763 h⁻¹, 0.4067-0.4259 and 0.5898-0.55721, respectively.

The dependence analysis of enzyme activity (AE) over time (t) and the drying temperature (T) showed that there is a greater influence of temperature than the drying time, and that the process should be performed at 54 °C and for 5.6 h and 6.4 h of drying time, according to the result obtained from the simulation using the simulated annealing technique, so that the malt keep a good enzyme activity. Respective values found for specific activity and remaining moisture were 5.26 ± 0.06 SKB/mg $15.69 \pm 0.10\%$ in the corn malt.

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors acknowledge Uninove for the financial support and CAPES for granting the scholarship.

ABBREVIATIONS

- A - Empirical constant (dim.)
- AE - Enzyme activity ([SKB/mg proteins] / [SKB/mg proteins])
- B - Empirical Constant (dim.)
- F_{Calc} - Calculated value of F -test (dim.)
- F_{tab} - Table value of F -test (dim.)
- i - Variable values along time (dim.)
- K - Drying constant (h-1)
- t - Drying time (h)
- M - Moisture mass (dim.)
- X - Dry mass (dim.)
- X_i - Dry mass in drying assays (g)
- X_0 - Initial Moisture mass (g)
- x_1 and x_2 - Coded variables (dim.)
- dim.** - Dimensionless

REFERENCES

- AFONSO JÚNIOR, P.C.; OLIVEIRA FILHO, D.; COSTA, D.R. Viabilidade econômica de produção de lenha de eucalipto para secagem de produtos agrícolas. *Engenharia Agrícola*, Jaboticabal, v.26, n.1, p.28-35, 2006.
- ARAÚJO, S.A.; LIBRANTZ, A.F.H. *Algoritmos Genéticos aplicados na simulação do processo de produção do malte de milho*, In: ENCONTRO NACIONAL DE ENGENHARIA DE PRODUÇÃO, 29., 2009, Salvador. *Anais...*
- BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I.S.; BRUNS, R.E. Campinas: *Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria*. 3.ed. Editora da UNICAMP, 2007. v.1. 480 p.
- BIAZUS, J.P.M.; SANTANA, J.C.C.; SOUZA, R.R.; TAMBOURGI, E.B. Purificação de amilases de malte de *Zea mays*. *Ciencia e Tecnologia de Alimentos*, Campinas, v.30, n.1, p.218-223, 2010.

- BIAZUS, J.P.M.; SOUZA, R.R.; MARQUEZ, J.E.; FRANCO, T.T.; SANTANA, J.C.C.; TAMBOURGI, E.B. Production and characterization of amylases from *Zea mays* malt. *Brazilian Archive of Biology and Technology*, Curitiba, v.52, n.4, p.991-1000, 2009.
- BIAZUS, J.P.M.; SANTANA, J.C.C.; SOUZA, R.R.; JORDÃO, E.; TAMBOURGI, E.B. Continuous extraction of α - and β -amylases from *Zea mays* malt in a PEG4000/CaCl₂ ATPS. *Journal of Chromatography B*, Amsterdam, v.858, n.1-2, p.277-233, 2007.
- BIAZUS, J.P.M.; SOUZA, R.R.; CURVELO-SANTANA, J.C.; TAMBOURGI, E.B. Otimização da secagem do malte de *Zea mays*. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, Campinas, v.26, n.4, p.787-792, 2006a.
- BIAZUS, J.P.M.; SEVERO JR., J.B.; SANTANA, J.C.C.; SOUZA, R.R.; TAMBOURGI, E.B. Study of amylases recovery from maize malt by ion-exchange expanded bed chromatography. *Process Biochemistry*, London, v.41, p.1786-1791, 2006b.
- BRADFORD, M.M. A Rapid and sensitive method for the quantitation of microgram quantities of protein. Utilizing the principle of protein-dye binding. *Analytical Biochemistry*, New York, v.72, p.248-254, 1976.
- BROOEKER, D.B.; BAKKER-ARKEMA, F.W.; HALL, C.W. *Drying cereal grains*. Westport: The Avi Publishing, 1974.
- CAI, J.; CHEN, S. Determination of drying kinetics for biomass by thermogravimetric analysis under nonisothermal condition. *Drying Technology*, New York, v.26, n.12, p.1464-1468, 2008.
- CEYLAN, I. Determination of drying characteristics of timber by using artificial neural networks and mathematical models. *Drying Technology*, New York, v.26, n.12, p.1469-1476, 2008.
- CHAVAN, B.R.; YAKUPITIYAGE, A.; KUMAR, S. Mathematical modeling of drying characteristics of Indian mackerel (*Rastrilliger kangurta*) in solar-biomass hybrid cabinet dryer. *Drying Technology*, New York, v.26, n.12, p.1552-1562, 2008.
- CHAVES, A.A.; BIAJOLI, F. .; MINE, O. .; SOUZA, M.J.F. *Metaheurísticas híbridas para resolução do problema do caixeiro viajante com coleta de prêmios*. *Revista Produção*, São Paulo, v.17, n.2, p.263-272, 2007.
- CHIN, S.K.; LAW, S.L.; SUPRAMANIAM, C.V.; CHENG, P.G.; MUJUMDAR, A.S. Convective drying of *Ganoderma tsugae* Murrill and effect of temperature on basidiospores. *Drying Technology*, New York, v.26, n.12, p.1524-1533, 2008.
- CUI, Z.-W.; LI, C.-Y.; SONG, C.-F.; SONG, Y. Combined microwave-vacuum and freeze drying of carrot and apple chips. *Drying Technology*, New York, v.26, n.12, p.1517-1523, 2008.
- CURVELO-SANTANA, J.C.; EHRHARDT, D.D.; TAMBOURGI, E.B. Otimização da produção de álcool de mandioca. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, Campinas, v.30, n.3, p.613-617, 2010.
- CURVELO-SANTANA, J.C.; LIBRANTZ, A.F.H.; TAMBOURGI, E.B. Approach model for simulation of the starch hydrolysis by α -amylase and alcohol production from manioc root starch. *Chemical Product and Process Modeling*, v.4, n.4, Art.13, 2009.
- CURVELO-SANTANA, J.C.; FERREIRA, G.B.; BIAZUS, J.P.M.; SOUZA, R.R.; TAMBOURGI, E.B. Biochemistry characterization of α - and β -amylases from *Zea mays* malt and statistical analysis approach of the degradation of Manioc Starch. *Journal of Food Process Engineering*, Westport, v.31, p.649-710, 2008.
- DALPASQUALE, V.A.; SPERANDIO, D., Modelo de simulação de secagem de produtos agrícolas usando entalpia do ar constante. *Engenharia Agrícola*, Jaboticabal, v.30, n.4, p.726-731, 2010.
- FERREIRA, G.F.; EVANGELISTA, A.F.; SEVERO JUNIOR, J.B.; SOUZA, R.R.; SANTANA, J.C.C.; TAMBOURGI, E.B.; ELIZABETE, J. Partitioning optimization of proteins from *Zea mays*

- malt in ATPS PEG 6000/CaCl₂. *Brazilian Archives of Biology and Tecnology*, Curitiba, v.50, n.3, p.567-564, 2007.
- FERNANDES, F.A.N.; RODRIGUES, S. Application of ultrasound and ultrasound-assisted osmotic dehydration in drying of fruits. *Drying Technology*, New York, v.26, n.12, p.1509-1516, 2008.
- GANESAPILLAI, M.; REGUPATHI, I.; MURUGESAN, T. Characterization and process optimization of microwave drying of plaster of Paris. *Drying Technology*, New York, v.26, n.12, p.1484-1496, 2008.
- GOLDBERG, D.E. *Genetic algorithms in search, optimization, and machine learning*. Massachusetts: Addison-Wesley Pub, 1989.
- HENDERSON, J.M.; HENDERSON, S.M. A computacional procedure for deep-bed drying analysis. *Journal of Agricultural Engineering Research*, London, v.13, p.87-95, 1968.
- JESUS, S.S. *Desenvolvimento e análise do processo de secagem de α – amilase por microondas a vácuo*. 150 f. 2002. Dissertação (Mestrado) - Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2002.
- LACERDA, L.G.; AZEVEDO, J.A.M.; CARVALHO FILHO, M.A.S.; DEMIATE, I.M.; SCHNITZLER, E.; VANDENBERGHE, L.P.S.; SOCCOL, C.R.S. Thermal characterization of partially hydrolyzed cassava (*Manihot esculenta*) starch granules. *Brazilian Archives of Biology Technology*, v.51, n.6, p.1209-1216, 2008.
- KIRKPATRICK, S.; GELATT JR., C.D.; VECCHI, M.P. Optimization by simulated annealing, *Science*, v. 220, n.4598, p.671-680, 1983.
- OLIVEIRA, R.A.; OLIVEIRA, W.P.; PARK, K.J. Determinação da difusividade efetiva de raiz de chicória. *Engenharia Agrícola*, v.26, n.1, p.181-189, 2006.
- OMID, M.; BAHARLOOEI, A.; AHMADI, H. Modeling drying kinetics of pistachio nuts with multilayer feed-forward neural network. *Drying Technology*, New York, v.27, n.10, p.1069-1077, 2009.
- PARK, K.J.; BROD, F.P.R.; OLIVEIRA, R.A. Transferência de massa e secagem em leitos vibrofluidizados – uma revisão. *Engenharia Agrícola*, Jaboticabal, v.26, n.3, p.840-855, 2006.
- PHAM, D.T.; PHAM, P.T.N. Artificial intelligence in engineering. *International Journal of Machine Tools & Manufacture*, v.39, n.6, p.937-949, 1999.
- PHOUNGCHANDANG, S.; TOCHIP, L.; SRIJESDARUK, V. White mulberry leaf drying by heat pump dehumidified dryers. *World Journal of Agricultural Science*, v.4, Special, p.844-851, 2008.
- REINATO, C.H.R.; BORÉM, F.M. Variação da temperatura e do teor de água do café em pó em secador rotativo usando lenha e GLP como combustíveis. *Engenharia Agrícola*, Jaboticabal, v.26, n.2, p.561-569, 2006.
- RIBEIRO, D.M.; CORRÊA, P.C.; FURTADO, B.F.; GONELI, A.L.D.; RESENDE, O. Propriedades mecânicas dos grãos de soja em função do teor de água. *Engenharia Agrícola*, Jaboticabal, v.27, n.2, p.493-500, 2007.
- SANTANA, J.C.C.; ARAÚJO, S.A.; LIBRANTZ, A.F.H.; TAMBOURGI, E.B. Optimization of the corn malt drying by use of genetic algorithm. *Drying Technology*, New York, v.28, n.11, p.1236-1244, 2010.
- SANTOS, P.H.S.; SILVA, M. Retention of vitamin C in drying processes of fruits and vegetables - A review. *Drying Technology*, New York, v.26, n.12, p.1421-1437, 2008.
- SEVERO JÚNIOR, J.B.; OLIVEIRA, L.S.S.; SARDEIRO, F.S.; SOUZA, R.R.; LOPES, F.L.G.; SANTANA, J.C.S.; TAMBOURGI, E.B. Response surface methodology to evaluation the recovery

of amylases by hollow fiber membrane. *Brazilian Archives of Biology and Tecnology*, Curitiba, v.50, n.4, p.713-718, 2007.

SILVA, R.L.F.O.B.; SOUZA, R.R.; SANTANA, J.C.C.; TAMBOURGI, E.B. Imobilização de enzimas de milho maltado em gel. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, Campinas, v.28, n.3, p.642-648, 2008.

SILVA, W.P.; SILVA, C.M.D.P.S.; PRECKER, J.W.; SILVA, D.D.P.S. Influência da temperatura do ar de secagem no calor latente de vaporização de água em feijão macassar (*Vigna unguiculata* (L.) Walp.), variedade sempre-verde. *Engenharia Agrícola*, Jaboticabal, v.28, n.2, p.315-324, 2008b.

SIMAL, S.; FEMENIA, A.; GARAU, M.C.; ROSSELLÓ, C. Use of exponential, Page's and diffusional models to simulate the drying kinetics of kiwi fruit. *Journal of Food Engineering*, Essex, v.66, n.3, p.323-328, 2005.

SIVARAMAKRISHNAN, S.; GANGADHARAN, D.; NAMPOOTHIRI, D.K.; SOCCOL, C.R.; PANDEY, A. α -Amylases from microbial sources – An overview on recent developments. *Food Technology and Biotechnology*, Zagreb, v.44, n.2, p.173-184, 2006.

SOBIESKI, W. Numerical analysis of sensitivity of Eulerian multiphase model for a spouted-bed grain dryer. *Drying Technology*, New York, v.26, n.12, p.1438-1456, 2008.

THYAGARAJAN, T.; SHANMUGAMM, J.; PONNAVAIKKO, M.; PANDA, R.C. Hybrid intelligent control scheme for air heating system using fuzzy logic and genetic algorithm. *Drying Technology*, New York, v.18, n.1, p.165-184, 2000.

TOLEDO, A.L.; SEVERO JR., J.B.; SOUZA, R.R.; CAMPOS, E.S.; SANTANA, J.C.C.; TAMBOURGI, E.B. Purification by expanded bed adsorption and characterization of an α -amylases FORILASE NTL® from *A. niger*. *Journal of Chromatography B*, Amsterdam, v.846, n.1-2, p.51-56, 2007.

ZHANG, C.; LU, Y. The improved ant colony algorithm based on immunity system genetic algorithm and application. In: IEEE INTERNATIONAL CONFERENCE OF COGNITIVE INFORMATICS, 5., 2006. *Proceedings...* v.2, p.726-731.