



**UNIVERSIDADE CATÓLICA DE PERNAMBUCO
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
MESTRADO EM DESENVOLVIMENTO DE PROCESSOS AMBIENTAIS**

Almir Pires Ferreira Neto

**Desenvolvimento de Índice de Biodegradação de
Hidrocarbonetos em Água do Mar baseado em
Análise Cromatográfica e Lógica Fuzzy**

Recife

2019

Almir Pires Ferreira Neto

**Desenvolvimento de Índice de Biodegradação de
Hidrocarbonetos em Água do Mar baseado em
Análise Cromatográfica e Lógica Fuzzy**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Desenvolvimento em Processos Ambientais da Universidade Católica de Pernambuco, como pré-requisito para obtenção do título de Mestre em **Desenvolvimento de Processos Ambientais**.

Área de Concentração: Desenvolvimento em Processos Ambientais
Linha de Pesquisa: Modelagem de Sistemas Biológicos e Otimização de Processos

Orientadora: Profa. Dra. Clarissa Daisy da Costa Albuquerque

**Recife
2019**

F383d Ferreira Neto, Almir Pires.
Desenvolvimento de índice de biodegradação de hidrocarbonetos em água do mar baseado em análise cromatográfica e lógica fuzzy / Almir Pires Ferreira Neto, 2019.
72 f. : il.

Orientador: Clarissa Daisy da Costa Albuquerque.
Mestrado (Dissertação) - Universidade Católica de Pernambuco. Programa de Pós-graduação em Desenvolvimento de Processos Ambientais. Mestrado em Desenvolvimento de Processos Ambientais, 2019.

1. Água do mar - Análise. 2. Biorremediação.
3. Hidrocarbonetos. 4. Sistemas difusos. 5. Análise cromatográfica. I. Título.

CDU 628.16

Pollyanna Alves - CRB/4-1002

ALMIR PIRES FERREIRA NETO

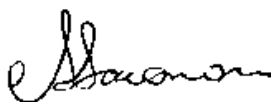
Desenvolvimento de Índice de Biodegradação de Hidrocarbonetos em Água do Mar baseado em Análise Cromatográfica e Lógica Fuzzy

Disertação apresentada à Universidade Católica de Pernambuco, como requisito para obtenção do título de Mestre em Desenvolvimento de Processos Ambientais.

APROVADA em: 27/08/2019

Examinadores:

Profa. Dra. Clarissa Daisy da Costa Albuquerque (orientadora)
Universidade Católica de Pernambuco – UNICAP



Profa. Dra. Arminda Saconi Messias
Universidade Católica de Pernambuco – UNI



UNIVERSIDADE DE PERNAMBUCO
Escola Politécnica de Pernambuco
Prof. Emerson Alexandre de Oliveira Lima
Coordenador de Graduação
Mat. 11202-0

Prof. Dr. Emerson Alexandre de Oliveira Lima
Universidade de Pernambuco – UPE

AGRADECIMENTOS

À DEUS por ter iluminado os caminhos de todos os envolvidos neste trabalho de pesquisa com sabedoria, amor e dedicação.

À minha orientadora, Profa. Dra. Clarissa Daisy da Costa Albuquerque pelas palavras de incentivo, apoio e condução das orientações sempre com carinho e paciência, e principalmente pela transmissão de conhecimentos.

À Prof. Dra. Galba Maria de Campos Takaki e ao programa de Pós-graduação em Desenvolvimento de Processos Ambientais e ao Núcleo de Pesquisas em Ciências Ambientais — NPCIAMB, pelos recursos materiais, intelectuais e humanos disponibilizados.

À Universidade Católica de Pernambuco por nos apoiar com a bolsa de estudos.

Aos Profs. Dra. Arminda Saconi Messias e Dr. Emerson Alexandre de Oliveira Lima pela participação na Banca Examinadora e suas contribuições para melhoria do trabalho.

Aos meus pais Naldo Halliday (*in memoriam*) e Elza Maria pelos seus esforços e ensinamentos, em me conduzirem na estrada do bem, do conhecimento e do respeito ao próximo.

A meus filhos Raphael, Rodrigo e Pedro, meus enteados Bruno e Rodrigo e ao meu neto Enrico pelo incentivo, compreensão e apoio.

À minha musa, meu anjo da guarda, minha luz, minha companheira de vida, Simone Bérghamo, meu eterno agradecimento por me fazer um homem melhor.

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	iv
LISTA DE FIGURAS	vii
LISTA DE TABELAS	viii
RESUMO	ix
ABSTRACT	x
CAPÍTULO I	1
1.1 Introdução	2
1.2 Objetivos	4
1.2.1 Objetivo geral	4
1.2.2 Objetivos específicos	4
1.3 Revisão da Literatura	5
1.3.1 Poluição de mares e oceanos por petroderivados	5
1.3.2 Petróleo	6
1.3.3 Remediação de mares e oceanos contaminados por hidrocarbonetos	9
1.3.3.1 Remediação física e química	9
1.3.3.2 Biorremediação de oceanos contaminados por hidrocarbonetos	9
1.3.3.2.1 Estratégias para remoção da contaminação por hidrocarbonetos.....	13
1.3.3.2.2 Biodegradação acróbica de hidrocarbonetos de petróleo.....	14
1.3.4 Determinação cromatográfica gasosa associada á espectrometria de massa de hidrocarbonetos de petróleo	15
1.3.5 Planejamento de experimentos de biodegradação.....	16
1.3.6 Lógica Fuzzy	17
1.3.7 Sistema de Inferência Fuzzy	19
1.3.7.1 Processo de fuzificação	19
1.3.7.2 Processo de Inferência	25
1.3.7.3 Processo de defuzificação	27
1.3.8 Índices de qualidade de inferência fuzzy	28
1.3.8.1 Aplicações de índice de qualidade em meio ambiente	29
1.3.8.2 Índice de qualidade ambiental baseado em técnicas convencionais.....	30
1.3.8.3 Índice de qualidade ambiental baseado em Lógica Fuzzy	31
REFERÊNCIAS.....	33
CAPÍTULO II	42

Resumo	44
1. Introdução	45
2. Metodologia de modelagem do SIF para cálculo do IFEBHC_CGEM	46
2.1 Seleção e definição conceitual das variáveis de entrada do SIF	46
2.2 Definição dos parâmetros de entrada do SIF	47
2.3 Base de dados	48
2.4 Ambiente de Desenvolvimento	48
2.5 Fuzzificação das variáveis de entrada do IFEBHC_CGEM	49
2.6 Construção de Base de Regras	51
2.7 Defuzzificação	52
3. Estudo de Caso	52
4. Conclusão	57
Agradecimentos	58
Referências	59
CAPÍTULO III	61
Considerações Finais	62

LISTA DE FIGURAS

CAPÍTULO I

Figura 1 - Frações do Petróleo	8
Figura 2 - Principal mecanismo da biodegradação	14
Figura 3 - Diagrama esquemático da cromatografia gasosa	16
Figura 4 - Sistema de Inferência Fuzzy	19
Figura 5 - Exemplo de Variável Linguística	20
Figura 6 - Função de Pertinência Triangular	22
Figura 7 - Função de Pertinência Trapezoidal	22
Figura 8 - Função de Pertinência do complemento de $f_A(x)$ e $f_{\bar{A}}(x)$	23
Figura 9 - Função de pertinência da união de $f_A(x)$ e $f_B(x)$	24
Figura 10 - Função de pertinência da interseção de $f_A(x)$ e $f_B(x)$	24
Figura 11 - Modelos de Defuzzificação	28
Figura 12 - Modelo OECD Pressão - Estado - Resposta	30
Figura 13 - Pirâmide de Informação	30

CAPÍTULO II

Figura 1 - Arquitetura do Sistema de Inferência Fuzzy para cálculo do IEBHC_CGE	48
Figura 2 - Termos e funções de pertinências de variáveis linguísticas de entrada e saída	50
Figura 3 - Superfícies de Inferência das variáveis linguísticas de entrada - EFBHCL e EFBHCC - e o IFBDHC_CGEM defuzificado pelos métodos: (a) <i>som</i> , (b) <i>mom</i> , (c) <i>lom</i> e (d) <i>centroid</i>	55
Figura 4 - Comparação do Índice EFBHCT (Índice Controle) com o Índice IFEBHC_CGEM (Novo Índice) defuzificado pelos métodos menor dos máximos (<i>som</i>), maior dos máximos (<i>lom</i>), máximo central (<i>mom</i>) e centro de gravidade (<i>centroid</i>)	56

LISTA DE TABELAS

CAPÍTULO I

Tabela 1 - Composição elementar do petróleo	6
Tabela 2 - Mecanismos de Biorremediação utilizados	12

CAPÍTULO II

Tabela 1 - Importância das variáveis selecionados como entradas do SIF	46
Tabela 2 - Parâmetros dos conjuntos fuzzy triangulares associados as variáveis de entrada e saída do SIF	49
Tabela 3 - Base de dados de Planejamento Fatorial Completo 2^2 e de Sistema de Inferência Fuzzy para cálculo e validação do IEBHCF-CGEM	54

RESUMO

Estudo da aplicação de Sistema de Inferência Fuzzy (SIF) para cálculo de eficiência de biodegradação de hidrocarbonetos de petróleo em água do mar para avaliação da qualidade da biodegradação de hidrocarbonetos em ensaios de planejamentos experimentais de processos de biodegradação de óleo diesel baseados em análise cromatográfica acoplada a espectômetro de massa. A implementação dos SIF para cálculo dos IFEBHC_CGEM dos ensaios experimentais dos processos supracitados foi realizada no ambiente de desenvolvimento integrado técnico científico Matlab MATLAB R2018a (2018) da Mathworks® com apoio do Toolbox de Lógica Fuzzy. As variáveis de entrada dos SIF selecionadas foram a eficiência da biodegradação dos hidrocarbonetos de cadeia curta (EBHCC), a eficiência da biodegradação dos hidrocarbonetos de cadeia média (EBHCM), a eficiência da biodegradação dos hidrocarbonetos de cadeia média persistentes (EBHCP) e a eficiência da biodegradação dos hidrocarbonetos de cadeia longa (EBHCL). A metodologia para classificação da qualidade da biodegradação dos ensaios experimentais dos processos de biodegradação de óleo diesel em água do mar usou SIF do tipo Mandani, sintetizada em cinco etapas: (i) construção de bancos de dados das variáveis de entrada e saída do estudo de caso de biodegradação selecionado para teste e validação do SIF; (ii) fuzzificação do conjunto de variáveis de entrada e saída; (iii) aplicação de bases de regras pré-existentes criadas por especialistas; (iv) defuzzificação de variáveis usando os métodos do centroide, do menor, da média e do maior dos máximos e (v) comparação dos resultados previstos pelo SIF com os resultados da eficiência da biodegradação de hidrocarbonetos totais (EBHCT) em processos de biodegradação de hidrocarbonetos de petróleo e derivados, através de análises dos dados de saída do SIF e dos resultados *crisp* da análise cromatográfica. A metodologia adotada e os resultados mostram a aplicabilidade de uso dos índices de eficiência de biodegradação dos ensaios baseados em lógica fuzzy como ferramenta de apoio a tomada de decisão sobre a classificação categórica nominal do ponto de parada do processo de biodegradação (CUIDADO, ATENCAO, NORMAL) e numérica contínua (valor percentual entre 0 e 100%) da qualidade/extensão de processos de biodegradação de hidrocarbonetos de petróleo e derivados em água do mar.

Palavras-chave: Sistemas de inferência fuzzy. Índice de qualidade. Biorremediação. Hidrocarbonetos. Água do mar. Cromatografia gasosa.

ABSTRACT

A Mamdani Fuzzy Inference System (SIF) is designed to capture the theoretical and practical knowledge of hydrocarbon biodegradation process efficiency specialists from gas chromatographic mass spectrometry (GC-MS) analysis. As input variables of the SIF were provided the biodegradation efficiencies of short chain, medium chain, isopropenoid and long chain hydrocarbons. The output variable was a fuzzy index of total hydrocarbon biodegradation efficiency based on CG-MS, called IFEBHC_CGEM. Input and output variables were fuzzified using trapezoidal pertinence functions (low, medium and high). Eighty-one fuzzy rules were developed with expert support. Four defuzification methods were used to defuzify the output variable. The developed fuzzy index was applied to evaluate the efficiencies of seawater diesel oil biodegradation processes by *Candida lipolytica* UCP 0988 and its evaluations were compared to that of a control biodegradation efficiency index. For this purpose, a case study was conducted, using data from a complete factorial design 2², consisting of seven trials, including three repetitions at the central point, having as independent variables pH and temperature and as response variable the biodegradation efficiency of total hydrocarbons. The model has been validated and tested. IFEBHC_CGEM evaluations proved to be more stringent and flexible than the deterministic control method. The results obtained suggest that IFEBHC_CGEM can be used for intelligent monitoring and decision-making on the quality and extent of petroleum hydrocarbon biodegradation and can prevent early process interruption or excessive prolongation and reduce economic and environmental costs unnecessary.

Keywords: Fuzzy Inference Systems. Quality Index. Bioremediation. Hydrocarbons. Seawater. Gas Chromatography.

CAPÍTULO I

1.1. Introdução

A remediação de mares e oceanos contaminados com petróleo e derivados, geralmente, é feita por uma combinação de métodos físicos, químicos e biológicos. que nem sempre promovem uma completa destruição dos poluentes. Aplicações *ex-situ*, em escala piloto ou industrial, de técnicas de biorremediação, como a bioestimulação e/ou o bioaumento, facilitam a modelagem, o monitoramento, a otimização e o controle de processos de biodegradação de hidrocarbonetos.

Amostras de petróleo e derivados como o óleo diesel são constituídas por uma mistura complexa de compostos orgânicos como olefinas, *n*-alcanos, parafinas ramificadas, parafinas cíclicas, compostos aromáticos, compostos oxigenados e compostos sulfurados, na qual os hidrocarbonetos são majoritários (FLOODGATE, 1984; GLAZER; NIKAIDO, 1995). Por outro lado, as águas dos mares e oceanos são constituídas de uma mistura complexa de sais cuja concentração varia de acordo com a estação do ano e a região geográfica. Esta variação associada à degradação química e física do petróleo contribui para a formação de centenas de compostos complexos, com graus específicos de toxicidade e recalcitrância. Descargas de óleo no mar, ocorrem em maior quantidade do que em terra, mas a biodegradação também é (ATLAS, 1995).

Índices de eficiência de biodegradação de hidrocarbonetos são calculados para classificação de processos de biodegradação de hidrocarbonetos, nos quais a integração de informação paramétrica sobre dados de eficiência de biodegradação de hidrocarbonetos e a base de conhecimentos de especialistas sobre sua importância e pesos são consideradas. Na literatura existem vários índices determinísticos ou *crisp*, implementados por diferentes pesquisadores que calculam a eficiência de biodegradação de hidrocarbonetos individuais e totais de petróleo. Entre estes, um dos mais populares é a eficiência percentual de biodegradação de hidrocarbonetos (MICHAUD et al., 2004; MUKHERJI et al., 2004; CHEN et al., 2017; RAMASAMY et al., 2017).

Considerando a contribuição da análise CG-MS para pesquisas de biodegradação de petróleo e derivados, o uso de relações de hidrocarbonetos selecionados (SIRON et al., 1995; DEMELLO et al., 2007) - como por exemplo, C17/Pristano, C18/Fitano e Pristano/Fitano - é uma abordagem muito eficiente para avaliar a biodegradação de petróleo, assim como de índices de biodegradação combinados como o CIB (*Combined Index of Biodegradation*) proposto por Siron et al.(1995) para avaliação do avanço global da biodegradação.

Várias técnicas para avaliação e monitoramento de hidrocarbonetos em água do mar têm sido desenvolvidas. A Cromatografia Gasosa acoplada à Espectrometria de Massa (CG-EM) é uma das técnicas instrumentais mais usadas para determinação analítica de hidrocarbonetos. De um modo geral, pela sua complexidade, a interpretação de resultados de análises cromatográficas é considerada difícil e geralmente realizada por especialistas. Sistemas inteligentes capazes de captar o conhecimento teórico e prático de especialistas e de interpretar os resultados de análises CG-EM, ainda não estão disponíveis no mercado, provavelmente, devido às limitações das técnicas de modelagem determinísticas para lidar com as imprecisões e ambiguidade do raciocínio humano.

Aplicações da teoria dos conjuntos fuzzy (ZADEH, 1965) no desenvolvimento de sistemas capazes de interpretar resultados de análises CG-EM podem melhorar a tomada de decisão sobre a eficiência de processos de biodegradação de hidrocarbonetos realizados em diferentes condições ambientais. Embora características de difusividade e imprecisão sejam inerentes em vários problemas de tomada de decisão, uma abordagem de tomada de decisão adequada deve ser capaz de lidar com imprecisão ou ambiguidade. A teoria dos conjuntos fuzzy é um método muito viável para manusear informação imprecisa e incerteza em problemas do mundo real, especialmente porque é uma técnica conveniente para julgamento subjetivo e avaliação qualitativa na avaliação de processos de tomada de decisão que outros métodos de avaliação clássica aplicando valores *crisp* (CHEN et al., 2003; TAYLAN, 2011).

Métodos de classificação fuzzy têm sido usados com sucesso na construção de índices de qualidade de água (LERMONTOV et al., 2009; GHARIBI et al., 2012; MOURHIR et al., 2014), índice de qualidade de solo (TSCHERKO et al., 2007), índices de classificação de riscos (SEGUI et al., 2013; SADIQ; HUSAIN, 2005), índices de impactos ambientais (ENEA; SALEMI, 2001) e índices de biodegradação de hidrocarbonetos em água do mar (VASCONCELOS, 2015; NASCIMENTO, 2017).

Muitos estudos sobre eficiência de processos de biodegradação a partir de resultados de análises cromatográficas são baseados sobre estimativas *crisp* (não fuzzy) envolvendo medidas precisas de saídas dos processos. Entretanto, medidas da eficiência do processo de biodegradação não podem ser precisamente coletadas e registradas por números precisos, que tem sido considerado por muitos, como o único modo viável de descrever tais dados.

1.2. Objetivos

1.2.1. Objetivo geral

Desenvolvimento de um índice de eficiência de biodegradação de hidrocarbonetos baseado em lógica fuzzy e em resultados de análise de cromatografia gasosa acoplada espectrometria de massa (*IFEBHC_CGEM*), que possa orientar a tomada de decisão sobre a qualidade, a extensão e o momento adequado para encerrar processos de biodegradação de hidrocarbonetos de petróleo e derivados.

1.2.2. Objetivo específicos

- Organizar uma base de dados com resultados de análises de cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massa (CG-EM) de processos de biodegradação de óleo diesel em água do mar por *Candida lipolytica* UCP 0988.
- Desenvolver um sistema de inferência fuzzy para cálculo de *IFEBHC_CGEM* para apoio a decisão sobre parada de processo de biodegradação de hidrocarbonetos de petróleo
- Validar o *IFEBHC_CGEM* através de estudo de caso de processos de biodegradação de óleo diesel em água do mar por *Candida lipolytica* UCP 0988 em diferentes condições de pH e temperatura.

1.3. Revisão da Literatura

1.3.1. Poluição de mares e oceanos por petroderivados

Apesar do petróleo e seus derivados, proporcionarem um conforto à vida humana, pela utilização dos plásticos, combustíveis para aviação, automóveis, navios, aquecimento e produção de energia elétrica, seu uso pode causar problemas ambientais à atmosfera, solo, oceanos e reservas de água (THOMAS et al., 2004).

Quando os produtos de petróleo são queimados como combustível, eles liberam dióxido de carbono (CO₂), um gás de efeito estufa ligado ao aquecimento global. Os usos dos derivados de petróleo também liberam outros poluentes, monóxido de carbono (CO), óxidos de nitrogênio, matéria particulada e hidrocarbonetos não queimados que poluem o ar que respiramos (SILVA et al., 2011)

Como uma das principais fontes de poluição é o combustível de automóveis e caminhões, várias leis ambientais têm sido criadas buscando obter um combustível menos poluente. Hoje a gasolina e o óleo diesel emitem muito menos poluentes que em 1990. O enxofre foi bastante reduzido nos combustíveis (ENEH, 2011).

A exploração e perfuração de poços de petróleo podem causar distúrbios a vida terrestre e marinha. Um estudo de avaliação de impacto das atividades de exploração de petróleo na agricultura no Delta do Niger - Nigéria, mostrou que estas atividades tem um impacto adverso nos recursos do solo, vida marinha, recursos aquáticos, gado, cultivo, pecuária e vegetação. Vazamentos de óleo tem degradado muitas terras de cultivo, reduzido a pesca e seus produtos, causando a poluição das águas da superfície e do subsolo. As atividades de exploração e produção do petróleo também tem causado o desaparecimento de espécies vegetais e animais. O último resultado destes impactos tem sido uma grande redução na produtividade agrária e animal nas fazendas (ENEH, 2011).

A ação humana nos oceanos, nas últimas décadas, tem causado um grande impacto negativo sobre seus ecossistemas. As atividades antropogênicas nos mares e oceanos tem causado alterações ambientais locais e globais, impactando a biodiversidade, o ciclo marinho, e até a saúde pública (SANDIFER et al., 2004).

Os mares e oceanos tem uma grande relação com o ser humano através: da regulação do clima; do turismo e da recreação; do gerenciamento de poluentes; do uso de recursos energéticos e da obtenção de produtos naturais para biomedicina e nutrição (SILVA et al., 2011).

Portanto, a qualidade dos mares e oceanos produz efeitos benéficos e essenciais para a manutenção e estabilidade dos ecossistemas globais.

1.3.2. Petróleo

A palavra petróleo vem do latim (*petroleum: petrus* — pedra, *oleum* — óleo; “óleo de pedra”), significando óleo de pedra, no sentido de óleo bruto. É uma substância de cor escura, variando do castanho claro até o preto, oleosa, inflamável, menos densa que a água. Seu conhecimento é muito antigo e remonta ao Egípcios, Incas e Astecas, que o utilizavam como combustível de lâmpadas, argamassa para união de blocos de pedra e pavimentação de estradas. O petróleo é chamado de “ouro negro” pela sua importância na economia mundial, sendo uma fonte de riqueza para muitos países. Seus derivados são aproveitados em diversas áreas: combustíveis, parafinas, plásticos, adubo, etc. (THOMAS et al., 2004).

O petróleo, nas condições normais e temperatura e pressão, é constituído basicamente, por hidrocarbonetos, sendo gasoso quando a mistura é composta por moléculas pequenas e líquido quando composto por moléculas maiores. Sua composição é complexa e depende do local, período e condições de sua formação, mas sua composição básica pode ser definida como na Tabela 1 (THOMAS et al., 2004).

Tabela 1 - Composição elementar do petróleo

Composto	Composição Percentual (% em peso)
Hidrogênio	11–14
Carbono	83–87
Enxofre	0,06
Nitrogênio	0,11–1,7
Oxigênio	0,1–2
Metais	até 0,3

Fonte: adaptado de Thomas et al. (2004).

A alta percentagem de Hidrogênio e Carbono, mostra que os seus principais componentes são hidrocarbonetos. Os outros constituintes aparecem na forma de compostos orgânicos que contém outros elementos, sendo os mais comuns o nitrogênio,

enxofre e o oxigênio. Metais também podem ocorrer como sais de ácidos orgânicos (THOMAS et al., 2004).

Os hidrocarbonetos de acordo com sua estrutura são classificados em saturados, insaturados e aromáticos. Os saturados, também chamados *alcanos* ou *parafinas*, tem átomos de carbono unidos apenas por ligações simples, formando cadeias lineares, ramificadas ou cíclicas, interligadas ou não. Os insaturados, também denominados *oleofinas*, apresentam pelo menos uma ligação dupla ou tripla entre carbonos. Os aromáticos, também chamados *arenos*, apresentam pelo menos um anel de benzeno (THOMAS et al., 2004).

O processo de transformação do petróleo em seus produtos derivados é conhecido como refinamento. O petróleo após ser retirado do subsolo, transportado por oleodutos, navios ou barçaça, chega às refinarias, onde é separado em diferentes produtos pela destilação direta fracionada.

O fracionamento é realizado numa faixa de temperatura que vai de 20 a 400 °C. O fracionamento está relacionado com a quantidade de átomos de carbonos do composto e a natureza de seu uso, gás e/ou líquido. A Figura 1 mostra o fracionamento de acordo com a temperatura (THOMAS et al., 2004; ENEH, 2011).

A destilação primária do petróleo produz gasolina em quantidade insuficiente para a demanda e por isso as frações mais pesadas (cadeias maiores de carbono) são quebradas em frações mais leves (cadeias menores de carbono), este processo é chamado craqueamento. A temperatura de craqueamento usada varia de 300 a 700 °C e a pressão de 30 atmosfera.

Segundo Eneh (2011) e Arene e Kitwood (1979), o processo de craqueamento térmico está sendo substituído pelo craqueamento catalítico, por ser mais fácil de controlar a produção do produto específico. O processo de craqueamento primário quebra a molécula de alceno em uma molécula de alcino e numa pequena molécula de alceno. Como o alcino é altamente reativo pode sofrer isomerização (mudança em sua estrutura), pode também sofrer polimerização (se unir para formar uma unidade maior). Em ambos os processos, não são formados apenas hidrocarbonetos para gasolina, querosene e diesel, mas também vários gases (butano e buteno 45 %, propano e propeno 3 %, etano e eteno 15 %, metano 10% e uma pequena porção de hidrogênio). Estes são importantes matérias-primas para a indústria petroquímica. Hidrocraqueamento é um processo de craqueamento catalítico projetado para aumentar a produção de gasolina, suprindo hidrogênio para aumentar a formação de baixos alcanos a alta pressão (150 - 200 atm).

Figura 1 - Frações do Petróleo

Intervalo de Ebulição (°C)	Qtde. de Carbonos	Nome	Principal uso
<20 0—30	C ₁ —C ₄	<ul style="list-style-type: none"> • Gás natural (composto gasoso) • Gás natural (zymogene e rhigolene) 	<ul style="list-style-type: none"> • Combustível, síntese química • Zymogene líquido é usado na produção de gelo • Rhigolene usado na medicina como anestésico local.
20—90	C ₅ —C ₇	<ul style="list-style-type: none"> • Petróleo leve (Éter) 	<ul style="list-style-type: none"> • Solvente
30—150	C ₅ —C ₁₄	<ul style="list-style-type: none"> • Nafta bruta 	<ul style="list-style-type: none"> • Solvente
70—90	C ₆ —C ₁₈	<ul style="list-style-type: none"> • Gasolina 	<ul style="list-style-type: none"> • Motor a Combustão, solvente na limpeza à seco
70-200	C ₆ —C ₁₀	<ul style="list-style-type: none"> • Gasolina 	<ul style="list-style-type: none"> • Motor a Combustão
90—120	C ₇ —C ₈	<ul style="list-style-type: none"> • Ligroin 	<ul style="list-style-type: none"> • Solvente na limpeza a seco
100—200	C ₅ —C ₁₀	<ul style="list-style-type: none"> • Combustível 	<ul style="list-style-type: none"> • Automóveis
120—160	C ₅ —C ₁₀	<ul style="list-style-type: none"> • Benzeno 	<ul style="list-style-type: none"> • Solvente (limpeza a seco e indústria de tintas)
150—300	C ₁₀ —C ₃₈	<ul style="list-style-type: none"> • Querosene 	<ul style="list-style-type: none"> • Combustível, iluminação,
175—300	C ₁₀ —C ₁₈	<ul style="list-style-type: none"> • Querosene (parafina) 	<ul style="list-style-type: none"> • Combustível (motores de jato e central de aquecimento)
200-300	C ₁₂ —C ₁₈	<ul style="list-style-type: none"> • Querosene (parafina) 	<ul style="list-style-type: none"> • Combustível (lâmpada e fogões)
>275	C ₁₂ —C ₂₀	<ul style="list-style-type: none"> • Gás óleo 	<ul style="list-style-type: none"> • Combustível (Motor diesel)
>300	C ₁₈ —C ₃₈	<ul style="list-style-type: none"> • Gás óleo (óleo pesado) 	
300—400	C ₁₅ —C ₂₅ C ₂₀ —C ₂₄	<ul style="list-style-type: none"> • Óleo Diesel • Óleo lubrificante 	<ul style="list-style-type: none"> • Combustível (Locomotivas) • Lubrificantes
>400	C ₂₁ —C ₃₀	<ul style="list-style-type: none"> • Cera de parafina 	<ul style="list-style-type: none"> • Diversos
Óleo não volátil	> C ₂₀	<ul style="list-style-type: none"> • Óleo lubrificante, graxa, etc... 	<ul style="list-style-type: none"> • Velas lubrificantes
Resíduo sólido	> C ₄₀	<ul style="list-style-type: none"> • Alfalto e Betumem • Vaselina • Pitch • Coque de petróleo 	<ul style="list-style-type: none"> • Pavimentação de estradas, coberturas • Lubrificante • Produtos de higiene pessoal e pomadas • Tintas e vernizes. Como combustível

Fonte: Adaptado de Thomas et al. (2004).

1.3.3. Remediação de mares e oceanos contaminados por hidrocarbonetos

Nos últimos anos, o aumento da atividade industrial vem contribuindo para o agravamento dos problemas ambientais, principalmente devido a contaminação dos mares e oceanos por hidrocarbonetos. Apesar da legislação ter se tornado cada vez mais restritiva, sobre o descarte e manuseio dos petroderivados, relatos de despejos de toneladas de resíduos em córregos, rios e mares, são ainda bastante frequentes em todo o mundo (DAS; CHANDRAN, 2011).

1.3.3.1. Remediação física e química

A forma mais comum e amplamente usada na descontaminação de águas contaminadas por petroderivados consiste na retirada da água contaminada do ambiente, por bombeamento, onde é submetida a um processo de retirada dos poluentes, para posterior retorno, se possível ao mesmo ambiente (THOMAS et al., 2004).

A remoção dos poluentes normalmente é realizada por processos de “air stripping” e extração por adsorção em carvão ativado. Entretanto o processo de “air stripping” implica na liberação de gases poluentes para a atmosfera e o processo de adsorção leva à geração de fases sólidas saturadas com contaminantes (THOMAS et al., 2004).

Estes processos necessitam da associação de diversas tecnologias de tratamento, fazendo com que os processos fiquem dispendiosos e demorados.

Outro processo utilizado é a oxidação catalítica. Neste processo, o ar é aquecido à 300-500 °C por um tempo curto, sobre platina. O processo, embora eficiente, é muito dispendioso, pelo alto custo da energia para aquecimento de grandes volumes de vapor de água (THOMAS et al., 2004).

1.3.3.2. Biorremediação de oceanos contaminados por hidrocarbonetos

Nos mares e oceanos, as ações antrópicas voltadas à extração, armazenamento e transporte de petróleo e derivados têm causado sérios danos ao meio ambiente, dentre os quais se destaca o acidente causado pelo navio petroleiro Exxon Valdez, há três décadas, em que mais de 200 mil barris de petróleo foram derramados. É interessante notar que seus biomarcadores continuam ainda a ser estudados (SHORT et al., 2007; CARLS et al., 2016).

Esses problemas demonstram não apenas a atualidade do tema, como também a necessidade e importância de pesquisas para o aperfeiçoamento de técnicas e tecnologias para prevenção e remediação de incidentes envolvendo combustíveis fósseis (SOUZA, 2009; NASCIMENTO, 2017).

Na ocorrência de derrames de grandes proporções em ambientes aquáticos, o fornecimento de carbono é intensamente aumentado devido à disponibilidade de hidrocarbonetos, o que torna outros nutrientes como fósforo e nitrogênio, fatores limitantes para a biorremediação (FUENTES et al., 2014). A adição destes nutrientes e de micro-organismos específicos, aumentam a taxa de biodegradação e tem se mostrado eficiente e viável, tornando-se difundida por mais de quatro décadas (CORREIA, 2014; NASCIMENTO, 2017). Essa biorremediação é considerada uma tecnologia de remediação econômica e ecologicamente benéfica para o tratamento de locais poluídos por Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (LEYS et al., 2004; NAKAMURA et al., 2014).

O processo de biorremediação é realizado pela introdução de seres vivos tais como, plantas, algas e micro-organismos que irão metabolizar os contaminantes para remediar, reduzir ou remover contaminações do meio-ambiente. Os métodos químicos são os mais rápidos para remediação, mas são tóxicos para a biota. A biorremediação emergiu como uma das opções de tratamento alternativas mais promissoras para a remoção do petróleo e seus derivados, desde a sua aplicação bem-sucedida após o vazamento do Exxon Valdez em 1989 (BRAGG et al., 1994; LINDEBERG et al., 2018).

Em estudo detalhado sobre o tema, Garapati (2012) informa que, para uma biorremediação eficiente, é necessária uma identificação prévia dos micro-organismos que têm capacidade degradadora. No caso de grandes derrames, esses podem ser bioestimulados, garantindo assim uma melhor eficiência de bioremediação (PADILHA et al., 2017; FRANCISCO et al., 2018).

A biorremediação de hidrocarbonetos envolve processos heterogêneos e complexos. Muito embora apresente alta eficiência, ainda é um processo relativamente lento e requer algumas semanas ou meses para finalização. O uso de microrganismos depende de alguns fatores como tipo de petroderivado derramado, condições ambientais favoráveis, presença de nutrientes (N e P) fundamentais (WANG et al., 2011).

A complexidade dos processos metabólicos necessários a degradação, leva a formação de consórcios de microrganismos de vários gêneros e espécies, cada uma especializada em degradar uma ou várias frações do óleo derramado. A grande motivação dos estudos da biodegradação é a busca de microrganismos versáteis capazes de

degradarem, de maneira eficiente, uma grande variedade de poluentes a baixo custo operacional.

Várias pesquisas mostram que diversos grupos de bactérias, fungos e leveduras têm a capacidade de degradar petroderivados (ALEXIEVA et al., 2008).

De acordo com Tripathi e Srivastava (2011) fatores ambientais como temperatura e pH são importantes porque têm um efeito significativo sobre a taxa de crescimento microbiano e, portanto, sobre a degradação. A temperatura é um fator importante para a biodegradação de hidrocarbonetos de petróleo, uma vez que altera a composição química e a natureza física do óleo, o metabolismo dos micro-organismos e a população da comunidade microbiana (ATLAS, 1981). A faixa de temperatura ideal para a biodegradação de hidrocarbonetos depende das condições climáticas, locais de amostragem e tipo do micro-organismo. Apesar da biodegradação de hidrocarbonetos ocorrer em uma ampla gama de temperaturas, a taxa de biodegradação geralmente diminui com a redução da temperatura (DESAI; VYAS, 2006; TOKIWA et al., 2009; BAGI, 2013; VARJANI; UPASANI, 2017). Outros fatores importantes que afetam diretamente a biorremediação são: pH (potencial hidrogeniônico), potencial de oxi-redução, umidade, presença de oxigênio e outras moléculas, composição do solo/água e solubilidade do poluente (AL DISI et al., 2017).

Conforme Banerjee et al. (2016), os micro-organismos degradam os hidrocarbonetos em componentes que podem ser absorvidos por outros micro-organismos como fonte de nutrientes ou que podem ser devolvidos com segurança ao ambiente. Componentes orgânicos degradados são convertidos em água, dióxido de carbono e outros compostos inorgânicos. Plantas também ajudam na biodegradação de hidrocarbonetos. Uma biorremediação eficaz requer uma ação enzimática por parte dos micro-organismos para converter poluentes em produtos inofensivos. Os parâmetros ambientais devem ser otimizados para ajudar os micro-organismos a crescer e degradar os poluentes a uma taxa rápida (de la Cueva et al., 2016). Há limitações para essa tecnologia também. Por exemplo, hidrocarbonetos clorados ou outros hidrocarbonetos altamente aromáticos são resistentes à degradação microbiana ou são degradados a um ritmo muito lento. As técnicas de biorremediação são um tanto econômicas e podem ser amplamente implementadas. A maioria das técnicas de biorremediação é de natureza aeróbia, mas processos anaeróbios também estão sendo desenvolvidos para ajudar a degradar poluentes em áreas com *déficit* de oxigênio (FRANCHI et al., 2016).

A Tabela 2 mostra alguns mecanismos exclusivos usados pelos micro-organismos, para converter moléculas maiores em menores. Mostra também os produtos químicos

necessários e formados a partir da biodegradação. Estes micro-organismos irão reduzir, oxidar, fermentar e desmobilizar os hidrocarbonetos. As técnicas de biorremediação envolvem a utilização desses mecanismos para reduzir as quantidades de poluentes. Com base no modo de aplicação, a biorremediação é classificada em dois tipos: biorremediação *in-situ* e biorremediação *ex-situ* (AZUBUIKE et al., 2016).

a) Biorremediação "*IN-SITU*"

O termo "*in situ*" significa "no local" e é utilizado em biorremediação para indicar que o tratamento ocorreu no local da contaminação, sem a translocação dos materiais poluídos (BANERJEE et al., 2016).

Tabela 2 — Mecanismos de Biorremediação utilizados

Técnicas de Biorremediação	Conversão	Produtos
Respiração aeróbia	Substrato de petróleo com oxigênio molecular.	Gás Nitrogênio, Sulfeto de Hidrogênio, Metano, metais, dióxido de carbono, água.
Doação de elétrons inorgânicos	Amônio, Nitrito, Ferro, Manganês são oxidados.	Nitrato, Nitrito, Ferro, Manganês, Sulfato
Fermentação	Composto de petróleo tóxicos de natureza orgânica.	Compostos inofensivos, produtos da fermentação.
Desmobilização	Ferro, Sulfato, Mercúrio, Crômio, Urânio.	Hidróxido Férrico, Sulfeto, Pirita, Crômio Reduzido, Uraninite.
Desalogenação	Composto de Halogênio com dador de elétrons.	Contaminante reduzido.

Fonte: Adaptado de Council (1993).

Esse tipo de biorremediação é usado para neutralizar poluentes, incluindo hidrocarbonetos, compostos clorados, nitratos, metais tóxicos e outros, através de uma variedade de mecanismos, sendo eles:

- **Bio-ventilação:** utilização de umidade e nutrientes para melhorar a transformação de poluentes em substâncias menos nocivas.
- **Bio-slurping:** bombeamento de oxigênio e água, com separação e compactação dos solos para aumentar a remediação.

- **Bio-lavagem:** bombeamento de ar no solo para estimular a biorremediação microbiana.
- **Fitorremediação:** utilização de plantas para diminuir a eficácia dos poluentes.

b) Biorremediação "EX-SITU"

O termo "*ex-situ*" significa "fora do local" e é usado em biorremediação para indicar a remoção do substrato contaminado, procedendo o tratamento em instalações apropriadas, fora do local do incidente (MORAES et al., 2016).

Biorreatores são usados para o tratamento de poluentes de hidrocarbonetos de forma segura e simples. Os contaminantes são mantidos em um recipiente de contenção e, usando vários aparelhos, a mistura é feita em um sistema trifásico que é sólido, líquido e gasoso. A lama formada devido a essa mistura ajuda à biodegradação dos poluentes e também aumenta a biomassa (que contém os micro-organismos).

1.3.3.2.1. Estratégias para remoção da contaminação de hidrocarbonetos

Segundo Mapelli et al. (2017) e Roy et al. (2018) existem dois métodos principais de biorremediação por derramamento de petróleo usando micro-organismos:

- **Bioaugmentação:** micro-organismos previamente selecionados, degradadores de petróleo, são adicionados para ajudar e suplementar a população microbiana existente. Neste método, micro-organismos que podem ser indígenas ou geneticamente modificados são adicionados ao local da contaminação e a biorremediação começa. Este método é muito eficaz quando o micro-organismo nativo é incapaz de degradar os poluentes de hidrocarbonetos.
- **Bioestimulação:** O micro-organismo indígena é estimulado a crescer com a adição de fatores de crescimento, como nutrientes. Às vezes, a remediação efetiva não é possível para micro-organismos nativos em circunstâncias normais, portanto, eles devem ser estimulados pela otimização do ambiente ao redor do local contaminado. Assim, ao adicionar nutriente, oxigênio, aceitador de elétrons, a população existente é estimulada. Os estimulantes são adicionados à subsuperfície através de poços de injeção. Na maioria dos ecossistemas costeiros altamente contaminados com hidrocarbonetos, os nutrientes são provavelmente os fatores limitantes na biodegradação do óleo.

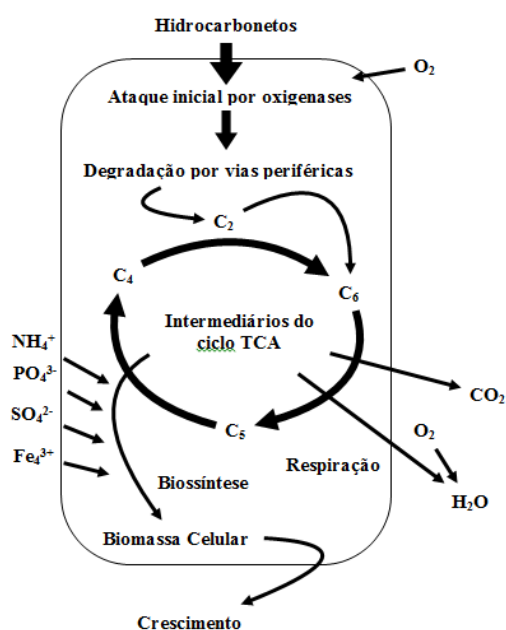
1.3.3.2.2. Biodegração acróbica de hidrocarbonetos de petróleo

Vários estudos têm utilizado consórcios microbianos para biodegradação de áreas contaminadas (ALEXIEVA et al., 2008). Ameen et al. (2016) conseguem altas taxas de degradação através da utilização de um consórcio de espécies fúngicas, com maior potencial para degradar o óleo diesel, sem desenvolver atividade antagonica (*Alternaria alternata*, *Aspergillus terreus*, *Cladosporium sphaerospermum*, *Eupenicillium hirayamae* e *Paecilomyces variotii*). Silva et al. (2015) relataram que o consórcio microbiano consistindo de bactérias e leveduras (*Staphylococcus saprophyticus*, *Serratia marcescens*, *Rhodotorula aurantiaca* e *Candida ernobii*) de um ambiente poluído mostrou alta capacidade de degradar os constituintes do óleo diesel e a manutenção de condições adequadas levou à transformação das substâncias oleosas em compostos menos tóxicos.

A Figura 2 mostra que o principal mecanismo da biodegradação de hidrocarbonetos por micro-organismos é a biodegração aeróbia.

Segundo Das e Chandran (2011) a facilidade de degradação dos diferentes tipos de hidrocarbonetos pode, em geral, ser classificada da seguinte ordem: alcanos lineares, alcanos ramificados, aromáticos e alcanos cíclicos. Sendo alguns compostos com alto peso molecular, como os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (PAHs), muito difíceis de serem completamente degradados.

Figura 2 - Principal Mecanismo da biodegradação



Fonte: Adaptado de Das e Chandran (2011).

1.3.4. Determinação cromatográfica gasosa associada a espectrometria de massa de hidrocarbonetos de petróleo

O petróleo é uma mistura extremamente complexa de hidrocarbonetos (ATLAS, 1981), e identificar e quantificar estes hidrocarbonetos presentes em uma amostra é uma das principais dificuldades no trabalho com biodegradação de contaminantes de hidrocarbonetos, devido a heterogeneidade das amostras (ERIKSSON et al., 1998).

Existem vários tipos de métricas usadas para quantificar hidrocarbonetos, como teor total de carbono orgânico ou a quantidade de carbono orgânico extraível, mas estes métodos não fornecem informações sobre a distribuição ou identidade das diferentes substâncias presentes na amostra (ERIKSSON et al., 1998).

Um método muito utilizado hoje é a cromatografia gasosa acoplada a um espectrômetro de massa (GC-MS); esta combinação permite a identificação e determinação da quantidade de compostos em misturas complexas (GRAS et al., 2018).

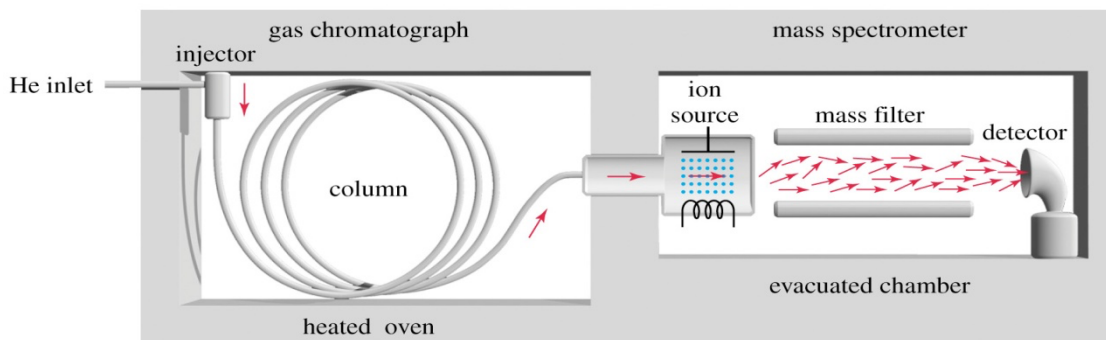
O espectrômetro de massa acoplado ao cromatógrafo gasoso, faz a caracterização dos compostos orgânicos através dos fragmentos iônicos produzidos pelo bombardeio das moléculas na fase vapor com um feixe de elétrons. Após a ionização da amostra, as moléculas ionizadas são analisadas, onde serão separadas de acordo com a razão massa/carga (m/z).

A GC-MS é um processo de análise química instrumental por separação de compostos químicos. A Figura 3 mostra um diagrama esquemático da cromatografia gasosa. A amostra percorre um tubo (coluna) carregada por uma corrente de gás (gás condutor - fase móvel), onde os diversos compostos químicos da amostra levam tempos diferentes para percorrer a coluna, que depende de suas propriedades físico-químicas e sua interação com o recheio da coluna (fase estacionária). Na saída do tubo (coluna) os componentes são detectados eletronicamente, e sua quantidade é registrada em função do tempo de permanência na coluna (PAVIA et al., 2005).

Wang e Fingas (1995, 1997) usaram a técnica de GC-MS para identificar e quantificar hidrocarbonetos em amostras ambientais de derramamento de petróleo, com diferentes concentrações, composições e natureza. A combinação de separação química por GC e resolução espectral por MS permite a determinação específica dos compostos, especialmente importante para identificação e quantificação. Os compostos analisados incluem alcanos normais (C8-C40), isoprenóides, BTEX (benzeno, tolueno, etilbenzeno e Xilenos), HPAs (hidrocarbonetos policíclicos aromáticos) dentre outros. Os autores relatam

que a GC-MS é a técnica mais apropriada para estudo e identificação da fonte do petróleo, como também para um conhecimento detalhado de sua composição.

Figura 3 - Diagrama esquemático da cromatografia gasosa



Fonte: <https://orgspectroscopyint.blogspot.com/2014/11/gas-chromatography-mass-spectrometry-gc.html>
Acesso em 19/08/2019.

1.3.5. Planejamento de experimentos de biodegradação

O planejamento de experimentos como ferramenta estatística para otimização de ensaios na área de biotecnologia é evidenciada pelos textos de Box, Hunter e Hunter (1978) e Box e Draper (1986), onde lançam os fundamentos da Análise de Variância (ANOVA) para as mais variadas áreas do conhecimento (MONTGOMERY, 2017).

O planejamento de experimentos (DOE) é um recurso útil quando se deseja estudar os efeitos de duas ou mais variáveis, isoladas e combinadas, sobre a eficiência de um processo, investigando-se os efeitos das combinações possíveis dos níveis de cada variável selecionada do sistema, de modo a criar um modelo empírico que correlaciona as variáveis independentes à resposta do sistema (BARROS NETO et al., 2010). Deste modo o DOE é muito mais eficiente que o método tradicional de variação de um fator de cada vez (BARROS NETO et al., 2010).

Para estudos de otimização, usando um número reduzido de ensaios utiliza-se a abordagem de um planejamento multivariável de experimentos, que permite avaliar os efeitos da interação entre os fatores que afetam o desempenho do processo. (BARROS NETO et al., 2010).

No caso de experimentos de biodegradação de hidrocarbonetos, existe um grande número de fatores que podem afetar o resultado, e neste caso, o DOE é usado em duas etapas. A primeira etapa, envolve a identificação dos fatores que têm um efeito significativo no processo de biodegradação, e na segunda fase determina-se as superfícies de resposta

e a determinação das condições ideais para a biodegradação. A eliminação de fatores insignificantes simplifica e reduz o esforço experimental necessário (MONTGOMERY, 2017).

Como exemplo pode-se citar Mohajeri et al. (2010), que utilizam o planejamento para otimizar a biodegradação de petróleo em água do mar usando como variáveis independentes a concentração de óleo, a quantidade de biomassa, nitrogênio (N) e fósforo (P). A quantidade de hidrocarbonetos foi determinada usando cromatografia gasosa acoplada ao espectrômetro de massa e a metodologia de superfície de resposta foi utilizada para determinar as condições ótimas da biorremediação.

1.3.6. Lógica Fuzzy

Lógica é a ciência que estuda a forma do pensamento em geral. A lógica *fuzzy* ou difusa tem por finalidade o estudo do pensamento de forma aproximada (CALDEIRA et al., 2007 *apud* CRUZ, 2011).

Da imprecisão do mundo real, e da incapacidade de descrever certos fenômenos complexos de forma precisa é que a lógica fuzzy tenta aproximar esta imprecisão da precisão matemática, na tentativa de conhecer melhor processos e fenômenos com suas incertezas (ROSS, 2010).

A principal característica da lógica fuzzy é a de representar informações imprecisas. Ela fornece um processo de tradução de expressões verbais vagas, imprecisas e qualitativas, comuns da linguagem humana em uma forma computacional. Tornando possível a inclusão da experiência de especialistas nos modelos matemáticos computacionais, e a formalização de estratégias de decisão em problemas complexos (CRUZ, 2011).

Zadeh (1965), pioneiro no uso da lógica fuzzy, observou que muitos objetos do mundo real não tem um critério definido de pertinência a uma determinada categoria. A lógica fuzzy possibilita modelar e manipular matematicamente informações vagas e imprecisas, naturais da linguagem humana e, portanto, as fornecidas pelos especialistas (não matemáticos) para caracterizar os processos estudados. Neste artigo, Zadeh descreveu a teoria matemática dos conjuntos fuzzy. Esta teoria propõe uma função de pertinência (ou valores verdadeiros ou falsos) dentro de um intervalo de números reais [0,1].

No ano de 1974 E. Mamdani apresentou o primeiro controlador fuzzy e a partir de então vários pesquisadores buscaram aplicar a teoria da lógica fuzzy para controlar sistemas em engenharia (CRUZ, 2011).

Em 1976, o conhecimento e a experiência dos operários foram utilizados para controlar os fornos das fábricas (REZNIK, 1997 *apud* CRUZ, 2011).

Em 1977, 1985 e 1988, são registrados o desenvolvimento de vários sistemas utilizando a lógica fuzzy para controle de tráfego, controle de metrô, helicóptero não tripulado, controle de eletrodomésticos, respectivamente (CRUZ, 2011).

Desta forma, a lógica fuzzy não é só utilizada na área industrial, mas também usada em administração de projetos, formação de preços de produto, diagnósticos médicos, previsão de vendas, análise de mercados, identificação criminal, orçamento de capital, avaliação mercadológica, etc. (CRUZ, 2011).

Segundo Cruz (2011), na área ambiental, pode-se citar para avaliação de riscos e impactos ambientais, Filippo (2008), Boclin e Mello (2006), Filippo et al. (2005), Dixon (2005), Sadiq e Husain (2005), Andriantiatsaholiniaina et al. (2004), Andrade (2004), Araújo (2004), Uricchio et al. (2004), González et al. (2002), Ercanoglu e Gokceoglu (2002), Enea e Salemi (2001), Silvert (2000), Cury (1999) e Juang et al. (1998); para modelagem de sistemas ambientais, Özesmi e Özesmi (2004) e Borri et al. (1998) e para controle de processos de redução da poluição ambiental, Chana e Huang (2003).

A área de sistemas de controle teve uma mudança significativa nas últimas décadas com a aplicação da lógica fuzzy para avaliação de riscos, apoio a decisão e impactos ambientais, etc (MARDANI, et al., 2015).

A utilização da lógica fuzzy, na avaliação, monitoração, automação, controle de processos e de apoio a decisão em processos ambientais está sendo cada vez mais utilizada. (GARCIA et al., 2012).

A lógica fuzzy é muito aplicada para classificação de padrões e processamento de informações. Ela fornece uma maneira natural de tratar problemas de imprecisão de dados e ausência de critérios nítidos de pertinência de classe, em vez da presença de variáveis aleatórias (ZADEH, 1965).

Para estudo e avaliação de sistemas ambientais com muitas variáveis, que se relacionam de maneira complexa, é necessário o uso de ferramentas que levem em conta as incertezas associadas ao sistema e que possam prover uma saída qualitativa.

1.3.7. Sistema de Inferência Fuzzy

Um Sistema Fuzzy típico é constituído por uma base de regras, de funções de pertinência para os processos de fuzificação e defuzificação e de procedimentos de inferência conforme mostrado na Figura 4 (SEGUI et al., 2013).

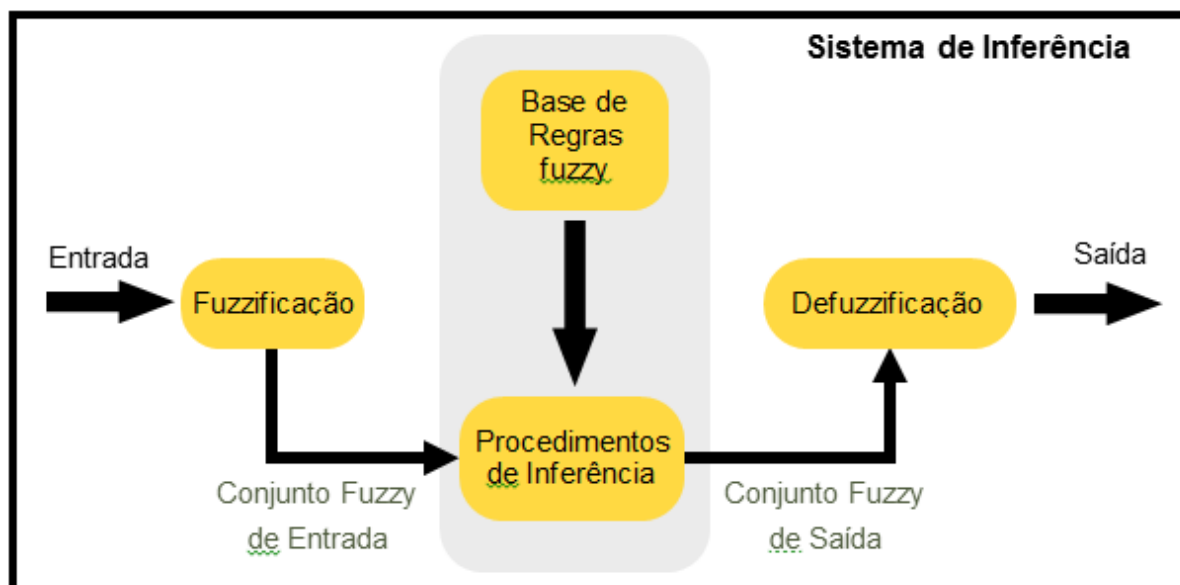
A entrada de dados para o sistema pode ser *crisp* (valor preciso) ou um conjunto *fuzzy*, quando provêm de um observador humano ou banco de dados (questionário) (GOUDARD, 2001 *apud* CRUZ, 2011).

1.3.7.1. Processo de fuzificação

O processo de fuzificação é o primeiro passo na computação de um Sistema Fuzzy e deve ser realizado em todas as variáveis de entrada.

O processo de fuzificação consiste em associar um vetor linguístico aos possíveis valores das variáveis de entrada para produzir um conjunto fuzzy (difuso/nebuloso) da imprecisão do problema em análise (ROSS, 2010; CRUZ, 2011).

Figura 4 - Sistema de Inferência Fuzzy



Fonte: Adaptado de Mamdani e Assilian (1975).

a) Variáveis Linguísticas

A função das variáveis linguísticas é fornecer uma forma de caracterizar fenômenos complexos e mal definidos de maneira aproximada (CRUZ, 2011).

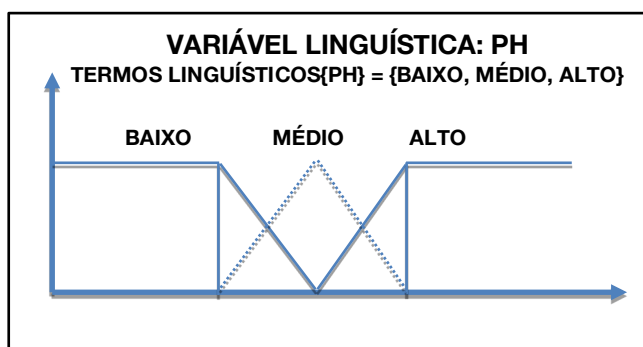
Então, as variáveis da lógica fuzzy possuem um valor qualitativo expresso por um termo linguístico e um valor quantitativo expresso por sua função de pertinência. Uma variável linguística pode ser representada por $\{n, T, X, m(t)\}$ onde n é o nome da variável (por exemplo temperatura, pH), T é o conjunto de termos linguísticos de n (por exemplo baixa, média, alta), X é o domínio de valores de n sobre o qual o termo linguístico está definido (por exemplo pH entre 1 e 7), e $m(t)$ é uma função semântica que assinala para cada termo linguístico $t \in T$ o seu significado, que é um conjunto fuzzy em X (ou seja, $m: T \rightarrow X$), onde X é o espaço dos conjuntos fuzzy.

A Figura 5 mostra um exemplo de variável linguística (pH).

O nome da variável linguística é pH . Os termos linguísticos $t \in T$ que fornecem um significado semântico a variável são: baixo, médio, alto. O domínio X da variável pH é o intervalo $[1,0 - 7,0]$. Cada termo linguístico tem associado a ele um conjunto fuzzy $m(t)$.

Assim a variável linguística será um rótulo para os conjuntos fuzzy.

Figura 5 - Exemplo de Variável Linguística



Fonte: Adaptado de Mamdani e Assilian (1975).

b) Conjuntos Fuzzy

A lógica fuzzy, baseada na Teoria dos Conjuntos Fuzzy, foi construída a partir dos conceitos já estabelecidos na lógica clássica, onde um conjunto não apresenta limites bem definidos, podendo um elemento pertencer parcialmente a ele, ou pertencer a dois conjuntos ao mesmo tempo. Esta flexibilidade da lógica fuzzy, está relacionada a função de pertinência do elemento ao conjunto. (ROSS, 2010; ZADEH, 1965).

Nos conjuntos tradicionais (exatos) a pertinência é do tipo binária, 0(zero) ou 1(um), podendo ser expressa pela função de pertinência (1).

$$f(x) = \begin{cases} 0, & \text{se somente se, } x \notin X \\ 1, & \text{se somente se, } x \in X \end{cases} \quad (1)$$

Nos conjuntos fuzzy, a função de pertinência, pode assumir um número contínuo de valores no intervalo $[0,1]$, o que implica em se considerar não apenas *pertence* e *não-pertence*. O elemento x pertencerá ao subconjunto A com um grau de pertinência que é um valor no intervalo $[0, 1]$.

$$f(x): X \rightarrow [0,1] \quad (2)$$

onde $f(x)$ indica o quanto x é compatível (ou *pertence*) ao conjunto, e um dado elemento pode pertencer a mais de um conjunto com diferentes graus de pertinência.

Em última análise, um conjunto fuzzy é caracterizado por uma função de pertinência, e o grau de pertinência pode ser considerado como uma medida que expressa a possibilidade de que um dado elemento seja membro de um conjunto fuzzy.

Um conjunto fuzzy pode ser discreto ou contínuo. Quando ele for discreto pode ser representado simplesmente pela enumeração de seus elementos com seu respectivo grau de pertinência.

$$A = \sum f_A(x_i)/x_i \quad (3)$$

Quando o conjunto fuzzy é contínuo sua representação é a própria função de pertinência. As formas para as funções de pertinência mais utilizadas são:

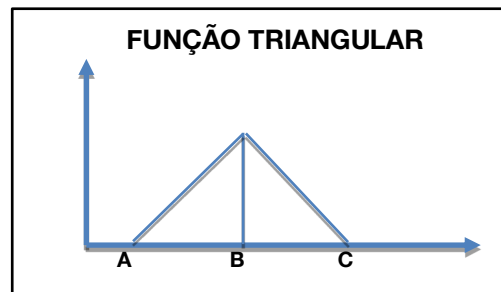
- linear por partes (triangular ou trapezoidal);
- quadrática;
- gaussiana;

As funções de pertinência triangulares são caracterizadas por uma terna $\{a, b, c\}$, onde a e c determinam o intervalo dentro do qual a função de persistência assume valores diferentes de zero, e b é o ponto onde a função de pertinência assume seu valor máximo, como apresentado na Figura 6.

A função de pertinência é da forma:

$$\mu_A(x) = \begin{cases} 0 & \text{se } x \leq a \\ \frac{x-a}{b-a} & \text{se } a < x \leq b \\ \frac{c-x}{c-b} & \text{se } b < x \leq c \\ 0 & \text{se } x > c \end{cases} \quad (4)$$

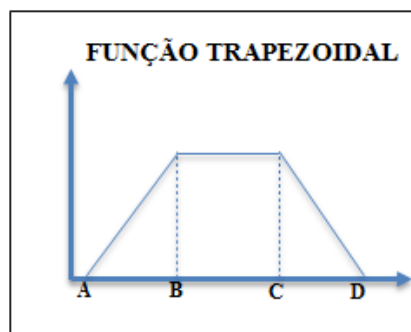
Figura 6 - Função de Pertinência Triangular



Fonte: Adaptado de Mamdani e Assilian (1975).

As funções de pertinência trapezoidais são caracterizadas por uma quadra de valores $\{a, b, c, d\}$, onde a e d determinam o intervalo dentro do qual a função de persistência assume valores diferentes de zero, e b e c é o intervalo onde a função de pertinência assume seu valor máximo, como apresentado na Figura 7.

Figura 7 - Função de Pertinência Trapezoidal



Fonte: Adaptado de Mamdani e Assilian (1975).

A função de pertinência tem a seguinte forma:

$$\mu_A(x) = \begin{cases} 0 & \text{se } x \leq a \\ \frac{x-a}{b-a} & \text{se } a < x \leq b \\ 1 & \text{se } b < x \leq c \\ \frac{d-x}{d-c} & \text{se } c < x \leq d \\ 0 & \text{se } x > d \end{cases} \quad (5)$$

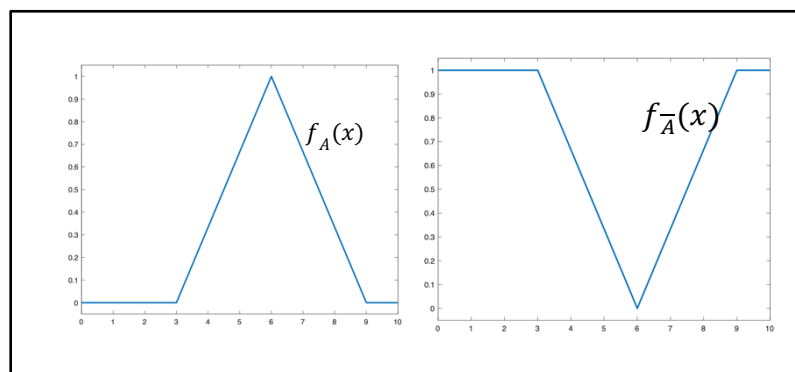
As operações básicas com conjuntos fuzzy são idênticas as definidas sobre conjuntos clássicos: complemento, união e interseção (ROSS, 2010).

c) Complemento

O complemento de um conjunto fuzzy A , com função de pertinência $f_A(x)$ é denotado por $A'(\bar{A})$ e é definido pela seguinte função de pertinência apresentado na Figura 8:

$$f_{\bar{A}}(x) = 1 - f_A(x) \quad (6)$$

Figura 8 - Função de Pertinência do complemento de $f_A(x)$ e $f_{\bar{A}}(x)$



Fonte: Adaptado de Mamdani e Assilian (1975).

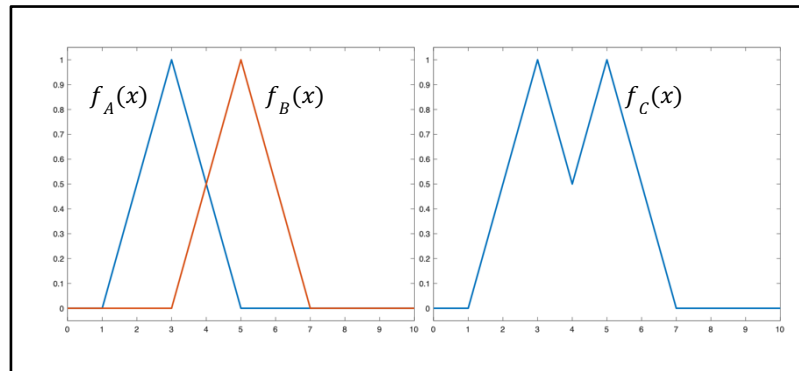
d) União

A união de conjuntos difusos A e B , com funções de pertinência $f_A(x)$ e $f_B(x)$, respectivamente é o conjunto difuso C com a seguinte função pertinência e demonstrada na Figura 9.

$$C = A \cup B \quad (7)$$

$$f_C(x) = \max[f_A(x), f_B(x)], \forall x \in X \quad (8)$$

Figura 9 - Função de pertinência da união de $f_A(x)$ e $f_B(x)$



Fonte: Adaptado Mamdani e Assilian (1975).

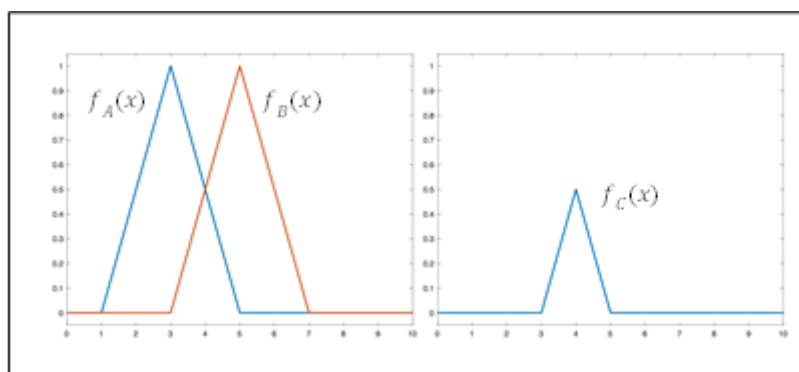
e) Interseção

A Interseção de conjuntos difusos A e B , com funções de pertinência $f_A(x)$ e $f_B(x)$, respectivamente é o conjunto difuso C com a seguinte função pertinência e apresentada na Figura 10:

$$C = A \cap B \quad (9)$$

$$f_C(x) = \min[f_A(x), f_B(x)], \forall x \in X \quad (10)$$

Figura 10 - Função de pertinência da interseção de $f_A(x)$ e $f_B(x)$



Fonte: Adaptado de Mamdani e Assilian (1975).

O princípio de De Morgan, da lógica clássica também se mantém para conjuntos difusos, como mostrados a seguir:

$$\overline{A \cap B} = \bar{A} \cup \bar{B} \quad (11)$$

$$\overline{A \cup B} = \bar{A} \cap \bar{B} \quad (12)$$

Uma vez que

$$A \cup \bar{A} \neq X \quad (13)$$

$$A \cap \bar{A} \neq \phi \quad (14)$$

em geral o axioma do terceiro excluído não é obedecido na lógica fuzzy (ROSS, 2010).

1.3.7.2. Processo de inferência fuzzy

A inferência é a etapa mais importante do raciocínio *fuzzy*, pois é mediante ela que é feita a tomada da decisão. Também é efetuado o raciocínio, permitindo conclusões a partir de fatos conhecidos e das variáveis linguísticas de entrada e saída (ORTEGA, 2001).

Após a fuzzificação dos dados de entrada, realiza-se o processo de inferência. Este processo permite que sistemas fuzzy sejam construídos por um conjunto de regras de inferência (ROSS, 2010).

As regras fuzzy são estruturas que mapeiam as condições das entradas de um sistema com suas possíveis saídas. Elas são comumente baseadas em regras de inferência que relacionam o conhecimento dos especialistas sobre o comportamento do sistema com sua saída. Logo, a regra fuzzy é capaz de capturar um conhecimento específico dos especialistas e o conjunto de regras é capaz de descrever o comportamento do sistema em suas várias possibilidades (ROSS, 2010).

De acordo com ROSS (2010) e CRUZ (2011), cada regra fuzzy possui um antecedente (a parte *Se*) e um conseqüente (a parte *então*), resultando numa regra da forma:

$$Se \text{ (antecedente)} \tilde{} \text{ (consequente)} \quad (15)$$

O antecedente descreve uma premissa e o conseqüente uma conclusão que é verdadeira quando as premissas se verificam (ORTEGA, 2001).

Os antecedentes definem uma região fuzzy no espaço das variáveis de entrada do sistema, e os conseqüentes descrevem uma região no espaço das variáveis de saída do sistema. Sendo assim, as construções das premissas funcionam como um trabalho de classificação, enquanto que a construção das conclusões um trabalho que exige o conhecimento, ainda que empírico do funcionamento do sistema (ORTEGA, 2001).

As proposições (regras) também podem ser estabelecidas através da composição de proposições simples, denominadas proposições fuzzy compostas, utilizando conectivos lógicos: E, OU e NÃO, representando, respectivamente, a interseção, união e complemento fuzzy, como mostrado anteriormente.

Cada regra possui um fator de ponderação individual, denominado fator de certeza (FC) ou peso, compreendido entre 0 e 1, que representa a importância da regra em relação as demais regras da base de regras.

Com as regras de inferência e de seus respectivos fatores de certeza, determina-se os graus de certeza (GdC). A técnica mais utilizada para determinar o GdC é a chamada inferência max-min que utiliza processo de implicação proposto por E. Mandani (1995), sendo conhecido como método Mamdani de Inferência Fuzzy. Neste método, emprega-se nas premissas (parte SE da regra), a equação (16).

$$GdCPE = FC_n \cdot \text{MIN}_i\{GdCPE_i\} \quad (16)$$

onde

$GdCPE$ = grau de certeza do parâmetro de entrada

FC_n = fator de certeza da regra n correspondente

$GdCPE_i$ = grau de certeza do parâmetro de entrada i

Já o cálculo da parte Então (conclusão) da regra é baseada na equação (17).

$$GdCPS = \text{MAX}_n(FC_n \cdot \text{MIN}_i\{GdCPE_i\}) \quad (17)$$

onde

$GdCPS$ = grau de certeza do parâmetro de saída

O resultado de uma inferência fuzzy é, necessariamente um resultado linguístico, também denominado de vetor linguístico, que representa um grau de pertinência inferido para cada termo linguístico definido para a variável de saída, tornando, assim, o sistema pronto para o processo de defuzzificação (CURY, 1999 *apud* CRUZ, 2011).

1.3.7.3. Processo de defuzzificação

O processo de defuzzificação ocorre após o processo de inferência fuzzy e transforma o resultado fuzzy em resultado escalar, ou seja, transforma um vetor linguístico em um resultado numérico.

Existem vários métodos de defuzzificação, os mais utilizados são: Centro de Massa (CoM), Média do Máximo (MoM), Centro da Área (CoA), Média Ponderada (MP). Mais detalhes em Gomide e Gudwin (1994); Rezende (2005); Simões e Shaw (2007); Nascimento (2017). Sendo o Centro de Massa o mais utilizados deles, também citado como Centro de Gravidade ou Centróide (ORTEGA, 2001).

O método do Centro dos Máximos determina o valor mais típico para cada termo e então computa o valor que reflete o melhor compromisso com resultado da inferência fuzzy.

O Centro de Massa pode ser entendido como uma média ponderada, onde os Graus de Certeza (GdC) do resultado linguístico da inferência fuzzy são considerados os pesos dos valores mais típicos dos termos linguísticos de saída (CRUZ, 2011).

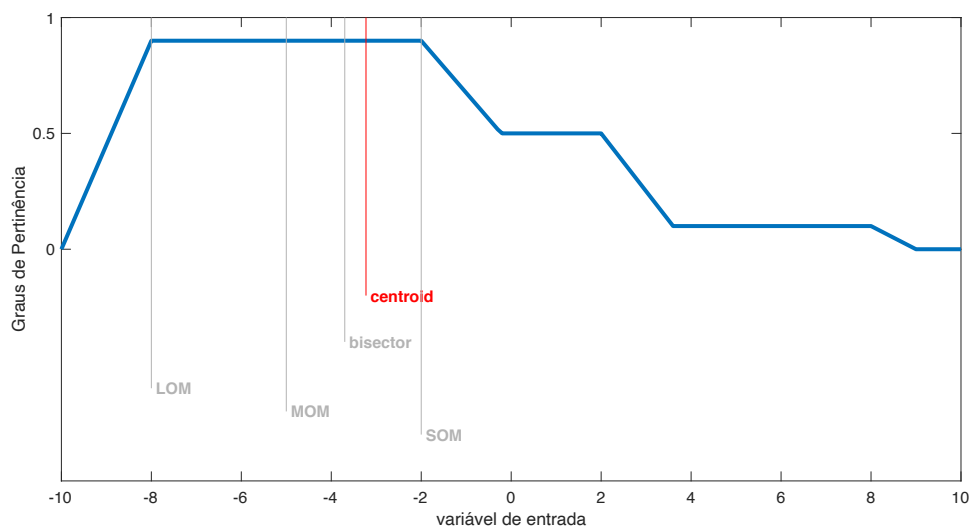
Se o conjunto fuzzy de saída for discreto a defuzzificação é dada por:

$$y_0 = \frac{\sum_x \mu_A(x) \cdot x}{\sum_x \mu_A(x)} \quad (18)$$

Se o conjunto fuzzy for contínuo tem-se:

$$y_0 = \frac{\int \mu_A(x) x dx}{\int \mu_A(x) dx} \quad (19)$$

Figura 11 – Métodos de Defuzzificação



Fonte: Adaptado de Mamdani e Assilian (1975).

1.3.8. Índices de qualidade de inferência fuzzy

De acordo com o “Dicionário Aurélio”, a palavra “indicador” tem o significado — o que indica, ou seja, reflete uma característica. A palavra “índice” algumas vezes é usada como sinônimo de indicador, outras vezes com um significado mais abrangente — reflete situações multidimensionais do fenômeno estudado e incorpora em uma única medida diferentes aspectos ou diferentes indicadores. Deduz-se que um “índice” transmite informações agregadas, facilitando o entendimento de fenômenos complexos e dependentes de vários fatores.

Segundo Cunha (2001) *apud* Cruz (2011), o uso de indicadores permite a comparação das medições de determinados parâmetros.

Gomes et al. (2000) *apud* Cruz (2001) descreve que o processo de seleção de indicadores deve seguir um conjunto de critérios objetivos e verificáveis que justifiquem a escolha. O indicador deve refletir o significado dos dados originais e suas relações. Neste sentido apresentam-se alguns critérios que podem auxiliar o processo de seleção de indicadores:

- existência de dados;
- possibilidade de calibração;
- possibilidade de comparação com critérios legais ou padrões existentes;

- facilidade e rapidez de determinação e interpretação;
- grau de importância e validação científica;
- sensibilidade do público alvo;
- custo razoável de implementação.

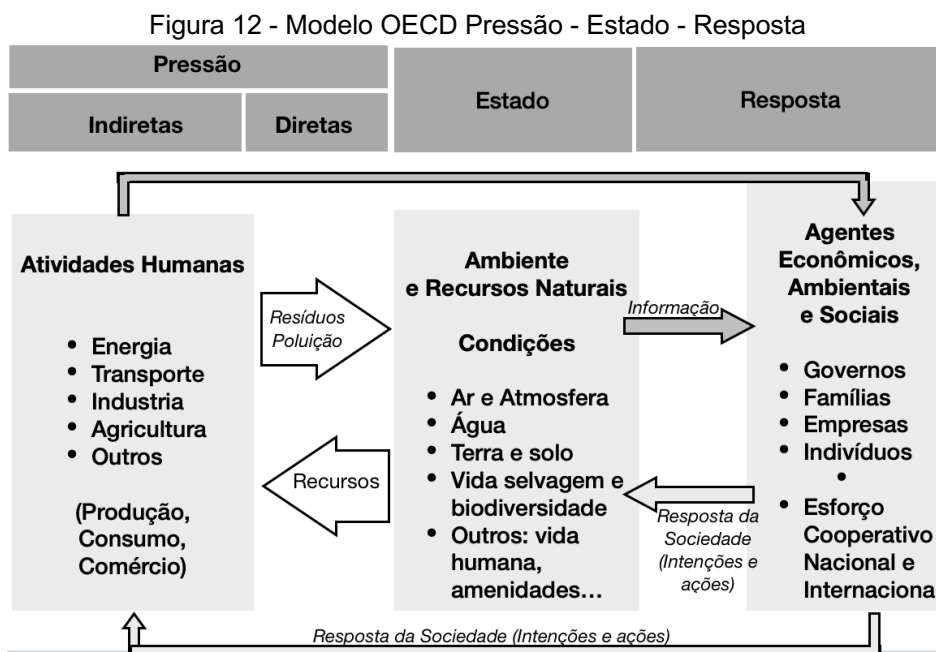
1.3.8.1. Aplicações de índice de qualidade em meio ambiente

Segundo OECD (2015), indicadores são apenas uma ferramenta que deve ser usada com outras informações para a construção de conclusões robustas. Para a construção dos indicadores ambientais ela se baseia no framework Pressão - Estado - Resposta (PER), originalmente proposto pelo Governo Canadense e amplamente adotado internacionalmente. Este framework tem o objetivo de responder as seguintes questões:

- O que está acontecendo no meio ambiente com base nos recursos naturais?
- Por que está acontecendo?
- O que está sendo feito a respeito?

A primeira pode ser respondida por Indicadores que reflitam as alterações ou tendências no estado físico ou biológico do ambiente natural - Indicadores de Estado. A segunda, por indicadores que indiquem o grau de tensão ou pressão das atividades humanas que causam as alterações ambientais - Indicadores de Pressão. E a terceira, por indicadores referentes a avaliação das políticas adotadas pela Sociedade para atenuar ou mitigar os problemas ambientais - Indicadores de Resposta.

O modelo PER está baseado no princípio de que as atividades humanas exercem pressões sobre o ambiente, as quais podem induzir mudanças no Estado do Ambiente. A Sociedade responde a estas mudanças através de políticas econômicas, sociais e ambientais destinadas a prevenir, reduzir ou mitigar pressões e/ou danos ao ambiente (Figura 12).

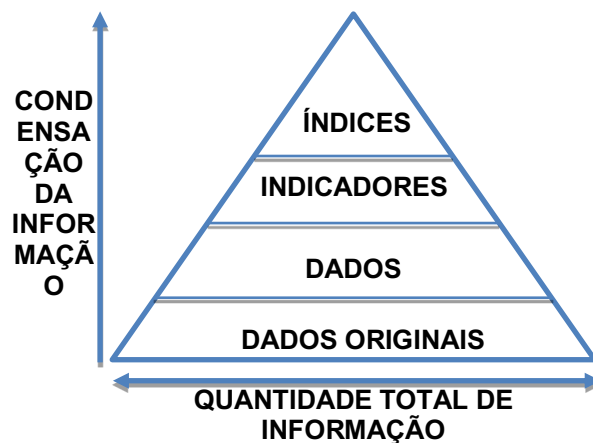


Fonte: Adaptado de OECD(2015)

1.3.8.2. Índice de qualidade ambiental baseado em técnicas convencionais

Segundo Loureiro (2005) apud Cruz (2011), os índices são resultados da combinação de várias variáveis em um só valor, condensando o peso relativo a cada componente do índice. Os índices ambientais devem permitir acompanhar a situação do meio ambiente, o impacto e as consequências sobre os recursos naturais e as inter-relações entre os diferentes fatores que compõem o índice. Luz et al. (2006) apud Cruz (2011), diz que índice é o topo de uma pirâmide informacional, na base estão os dados originais e no meio os indicadores que reúnem as informações do fenômeno estudado (Figura 13).

Figura 13 - Pirâmide de Informação



FONTE: adaptado Cruz (2011).

1.3.8.3. Índice de qualidade ambiental baseado em Lógica Fuzzy

Entre os modelos propostos para a otimização de processos ambientais, se destaca o uso de técnicas de computação bioinspirada. Dentre elas a Lógica Fuzzy (ZADEH, 1965), tem se mostrado um expressivo instrumento em modelagem e controle de sistemas ambientais complexos (VADIATI et al., 2016; SHEEHAN; GOUGH, 2016; AYDI et al., 2016; SEMERARO et al., 2016; SANTOS et al., 2017; PETKOVIĆ et al., 2017). Além de se mostrar apta para uso em uma série de contextos ambientais diferentes: impactos ambientais de ecossistemas aquáticos (CHEUNG et al., 2005; SEGUI et al., 2013; KAPLAN et al., 2014; FORIO et al., 2017), de solos (MCBRATNEY; ODEH, 1997; DURU et al., 2010; BUI et al., 2017) e micro-organismos (JAVAHERDASHTI, 2004; NUCCI et al., 2005), a lógica Fuzzy continua sendo revisada e aprimorada pelo seu idealizador (ZADEH, 2015).

De acordo com Simões e Shaw (2007), a Inferência Fuzzy ou Lógica Nebulosa, é uma técnica que incorpora a forma humana dedutiva de pensar em um sistema de controle. Esta lógica pode incorporar o conhecimento de sistemas não-lineares, vagos ou subjetivos, usando variáveis linguísticas, e possibilitar um desempenho equivalente ao operador humano. Por estas características, a Lógica Fuzzy funciona como uma das mais poderosas técnicas para estimar as relações de entrada e saída na modelagem de processos biogeoquímicos, visto que estes sistemas apresentam características: não lineares, subjetivas, qualitativas e quantitativas simultaneamente (SADIQ; HUSAIN, 2005).

A efetividade do uso desta técnica, pode ser expressa pela criação de Índices de qualidade ambiental. Estes por sua vez são operadores matemáticos que processam um conjunto de parâmetros biofísicoquímicos, produzindo os resultados numéricos indicadores, como em Sujak et al. (2017). A Criação destes índices de qualidade tem encontrado aderência na literatura: de solo (TSCHERKO et al., 2007; OBADE, LAL, 2016; RODRIGUEZ et al., 2016), de água (GHARIBI et al., 2012; MOURHIR et al., 2014; VADIATI et al., 2016; MISAGHI et al., 2017; EWAID, ABED, 2017), ambiental (SANTOS et al., 2017; PETKOVIĆ et al., 2017) e de biodegradação (VASCONCELOS, 2015; NASCIMENTO, 2017).

No entanto, até o momento, pesquisas sobre criação de índices para medição de qualidade experimentos fatoriais de biodegradação de hidrocarbonetos, utilizando Inferência Fuzzy, ainda são escassas.

Pesquisas desenvolvidas no Núcleo de Pesquisas em Ciências Ambientais e Biotecnologia - Universidade Católica de Pernambuco sobre biodegradação de hidrocarbonetos por *C. lipolytica*, utilizando fontes nutricionais de baixo custo, vêm sendo

estudadas por pesquisadores há vários anos (SARUBBO et al., 1999; ALBUQUERQUE et al., 2006; SILVA ANDRADE et al., 2009; SILVA et al., 2011).

Vasconcelos (2015) e Nascimento (2017) publicaram estudos sobre criação de índices de qualidade envolvendo inferência Fuzzy (análise da Biodegradação de Hidrocarbonetos de Petróleo e Derivados em Água do Mar, denominados de IDHCAM-f1 e IDHCAM-f2).

Neste contexto, esta pesquisa visa desenvolver um índice de eficiência de biodegradação de hidrocarbonetos baseado em lógica fuzzy e em resultados de análise de cromatografia gasosa acoplada espectrometria de massa (*IFEBHC_CGEM*), que possa orientar a tomada de decisão sobre a qualidade, a extensão e o momento adequado para encerrar processos de biodegradação de hidrocarbonetos de petróleo e derivados.

REFERÊNCIAS

- ALBUQUERQUE, C. D. C., FILETI, A. M. F.; CAMPOS- TAKAKI, G. M. Optimizing the medium components in bioemulsifiers production by *Candida lipolytica* with response surface method. **Canadian Journal of Microbiology**, v.52, n.6, p. 575-583, 2006.
- AL DISI, Z.; JAOUA, S.; AL-THANI, D.; AL-MEER, S.; ZOUARI, N. Considering the Specific Impact of Harsh Conditions and Oil Weathering on Diversity, Adaptation, and Activity of Hydrocarbon-Degrading Bacteria in Strategies of Bioremediation of Harsh Oily-Polluted Soils. **BioMed Research International**, v. 2017, p.1-11, 2017. <https://doi.org/10.1155/2017/8649350>.
- ALEXIEVA, Z.; GERGINOVA, M.; ZLATEVA, P.; MANASIEV, J.; IVANOVA, D.; DIMOVA, N. Monitoring of aromatic pollutants biodegradation. **Biochemical Engineering Journal**, v. 40, n. 2, 233–240, 2008. <https://doi.org/10.1016/j.bej.2007.12.020>.
- AMEEN, F.; MOSLEM, M.; HADI, S.; AL-SABRI, A. Biodegradation of diesel fuel hydrocarbons by mangrove fungi from Red Sea Coast of Saudi Arabia. **Saudi Journal Biol Sci.**, v.23, n.2, p.211-218, 2016.
- ARENE, E. O.; KITWOOD, T. M. **An introduction to the chemistry of carbon compounds**. Longman, 1979.
- ATLAS, R.M. Microbial degradation of petroleum hydrocarbons: An environmental perspective. **Microbiological Reviews**, v.45, p.180-209, 1981.
- ATLAS, R.M. Bioremediation of petroleum pollutants. **International Biodeterioration and Biodegradation**. v.35, p.317-327, 1995.
- AYDI, A.; ABICHOU T.; NASR, I. H.; LOUATI, M.; ZAIRI, M. Assessment of land suitability for olive mill wastewater disposal site selection by integrating fuzzy logic, AHP, and WLC in a GIS. **Environment Monitoring and Assessment**, v 188, 59, 2016. <https://doi.org/10.1007/s10661-015-5076-3>.
- AZUBUIKE, C. C.; CHIKERE, C. B.; OKPOKWASILI, G. C. Bioremediation techniques–classification based on site of application: principles, advantages, limitations and prospects. **World Journal of Microbiology and Biotechnology**, v.32, n.11, p.1-18, 2016. <https://doi.org/10.1007/s11274-016-2137-x>.
- BAGI, A. **Effect of low temperature on hydrocarbon biodegradation in marine environments**. Philosophiae Doctor (PhD), Faculty of Science and Technology, Department of Mathematics and Natural Science, 2013. Retrieved from <http://hdl.handle.net/11250/182629>.
- BANERJEE, A.; ROY, A.; DUTTA, S.; MONDAL, S. Bioremediation of Hydrocarbon – A Review. **International Journal of Advanced Research**, v.4, n.6, p.1303-1313, 2016. <https://doi.org/10.21474/IJAR01/734>.

BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. Como fazer experimentos pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria. Campinas: Editora da UNICAMP, 4 ed., 414f., 2010.

BOX, G., HUNTER, W. G.; HUNTER, J. S. **Statistics for Experimenters**. New York: John Wiley and Sons, 1978.

BOX, G.; DRAPER, N. **Empirical Model Building and Response Surfaces**. New York: John Wiley and Sons, 1986.

BRAGG, J. R.; PRINCE, R. C.; HARNER, E. J.; ATLAS, R. M. Effectiveness of bioremediation for the Exxon Valdez oil spill. **Nature**, v.368, n.6470, p. 413–418, 1994. <https://doi.org/10.1038/368413a0>.

BUI, D. T.; NGUYEN, Q. P.; HOANG, N. D.; KLEMPE, H. A novel fuzzy K-nearest neighbor inference model with differential evolution for spatial prediction of rainfall-induced shallow landslides in a tropical hilly area using G. **Landslides**, v. 14, p. 1-17, 2017. DOI 10.1007/s10346-016-0708-4.

CARLS, M. G.; HOLLAND, L.; PIHL, E.; ZALESKI, M. A.; MORAN, J.; RICE, S. D. Polynuclear Aromatic Hydrocarbons in Port Valdez Shrimp and Sediment. **Archives of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 71, n. 1, p. 48–59, 2016. <https://doi.org/10.1007/s00244-016-0279-3>.

CHEN, T.W., CHEN K.S.; LIN, J.Y. Fuzzy evaluation of process capability for big-the-best type products. **International Journal of Advanced Manufacturing Technology**, v.21, p.820-826, 2003.

CHEN, H.; PENG, H.; YANG, M.; HU, J.; ZHANG, Y. Detection, occurrence, and fate of fluorotelomer alcohols in municipal wastewater treatment plants. **Environment Sci. Technol.**, v.51, p.8953-8961, 2017.

CHEUNG, W. W. L.; PITCHER, T. J.; PAULY, D. A fuzzy logic expert system to estimate intrinsic extinction vulnerabilities of marine fishes to fishing. **Biological Conservation**, v. 124, n.1, p.97-111, 2005. <https://doi.org/10.1016/j.biocon.2005.01.017>.

COUNCIL, NATIONAL RESEARCH. 1993. In Situ Bioremediation: When Does it Work? Disponível em: <https://www.nap.edu/read/2131/chapter/3>. Acesso em: 19/06/2018.

CORREIA, M. A. B. **Otimização de Biodegradação de Querosene em água do mar por *Candida lipolytica***. Dissertação (Mestrado em Desenvolvimento de Processos Ambientais) — Universidade Católica de Pernambuco, Recife-PE, 2014.

CRUZ, I. **Desenvolvimento de um Índice Global para a Avaliação do Desempenho Ambiental de Sistemas de Transporte de Carga**. Tese (Doutorado em Engenharia de Transportes), Universidade Federal do Rio de Janeiro - COPPE, Rio de Janeiro - RJ, 2011.

DAS, N.; CHANDRAN, P. Microbial Degradation of Petroleum Hydrocarbon Contaminants: An Overview. **Biotechnology Research International**, p.1-13, 2011.

DESAI, A.; VYAS, P. Petroleum and Hydrocarbon Microbiology. **Applied Microbiology and Biotechnology**, 73(2), 291–296, 2006. <https://doi.org/10.1007/s00253-006-0599-8>.

DE LA CUEVA, S. C.; RODRÍGUEZ, C. H.; CRUZ, N. O. S.; CONTRERAS, J. A. R.; MIRANDA, J. L. Changes in Bacterial Populations During Bioremediation of Soil Contaminated with Petroleum Hydrocarbons. **Water, Air, & Soil Pollution**, v.227, n.3, p.1-12, 2016. <https://doi.org/10.1007/s11270-016-2789-z>.

DEMELLO, J. A.; CARMICHAEL, C. A.; PEACOCK, E. E.; NELSON, R. K.; AREY, J. S.; REDDY, C. M. Biodegradation and environmental behavior of biodiesel mixtures in the sea: An initial study. **Marine Pollution Bulletin**, v.54, n.7, p.894-904, 2007.

DURU, N.; DÖKMEN, F.; CANBAY, M. M.; KURTULUS, C. Soil productivity analysis based on a fuzzy logicsystem. **Journal of Science of Food and Agriculture**, v.90, n.13, 2010. <https://doi.org/10.1002/jsfa.4074>.

ENEA, M.; SALEMI, G. Abordagem fuzzy para avaliação de impacto ambiental. **Ecological Modelling and Systems Ecology**, v.135, p.131-142, 2001.

ENEH, O. C. A Review on Petroleum: Source, Uses, Processing, Products and Environment, **Journal of Applied Sciences**, v.11, n.12, p.2084-209, 2011.

ERIKSSON, M.; SWARTLING, A.; DALHAMMAR, G.; FÄLDT, J.; BORG-KARLSON, A. K. Biological degradation of diesel fuel in water and soil monitored with solid-phase micro-extraction and GC-MS. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v.50, n.1, p.129–134, 1998. <https://doi.org/10.1007/s002530051267>.

EWAID, S. H.; ABED, S. A. Water quality index for Al-Gharraf River, southern Iraq. **The Egyptian Journal of Aquatic Research**, v.43, n.2, p.117-122, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.ejar.2017.03.001>.

FLOODGATE, G. The fate of petroleum in marine ecosystems. In: R.M. Atlas (Ed.) **Petroleum Microbiology**, Macmillan Publishing Co., p. 355-398, 1984

FORIO, M. A. E.; MOUTON, A.; LOCK, K.; BOETS, P.; NGUYEN, T. H. T.; AMBARITA, M. N. D.; MUSONGE, P. L. S. DOMINGUEZ-GRANDA, L.; GOETHALS, P. L. M. Fuzzy modelling to identify key drivers of ecological water quality to support decision and policy making. **Environmental Science e Policy**, v.68, p.58-68, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.envsci.2016.12.004>.

FRANCISCO, W. C.; DE QUEIROZ, T. M. Biorremediação. **Nucleus**, Ituverava, v. 15, n. 1, p. 249-256, may 2018. ISSN 1982-2278. Disponível em: <<http://www.nucleus.feituverava.com.br/index.php/nucleus/article/view/1700/2583>>. Acesso em: 08 July 2019. <http://dx.doi.org/10.3738/1982.2278.1700>.

FRANCHI, E.; AGAZZI, G.; ROLLI, E.; BORIN, S.; MARASCO, R.; CHIABERGE, S.; CONTE, A.; FILTRI, P.; PEDRON, F.; ROSELLINI, I.; BARBAFIERI, M.; BARBAFIERI, M.; PETRUZZELLI, G. Exploiting Hydrocarbon-Degrading Indigenous Bacteria for Bioremediation and hytoremediation of a Multicontaminated Soil. **Chemical Engineering & Technology**, v.39, n.9, p.1676–1684, 2016. <https://doi.org/10.1002/ceat.201500573>.

FUENTES, S.; MÉNDEZ, V.; AGUILA, P.; SEEGER, M. Bioremediation of petroleum hydrocarbons: Catabolic genes, microbial communities, and applications. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v.98, n.11, p. 4781–4794, 2014. doi:<https://doi.org/10.1007/s00253-014-5684-9>.

GARCIA, H.L.; SILVA, V.L.; MARQUES, L.P.; GARCIA, C. A.B.; CARVALHO, F. O. Avaliação da qualidade de água utilizando a teoria fuzzy. **Scientia Plena**, v. 8 , 7, 10p, 2012

GHARIBI, H.; SOWLAT, M.H.; MAHVI, A. H.; MAHMOUDZADEH, H.; ARABALIBEIK, H.; KESHAVARZ, M.; KARIMZADEH, N.; HASSANI, G. Development of a dairy cattle drinking water quality index (DCWQI) based on fuzzy inference systems. **Ecological Indicators**, v.20, p.228–237, 2012.

GLAZER, A. N.; NIKAIDO, H. **Microbial Biotechnology: Fundamentals of Applied Microbiology**, W. H. Freeman & Company: New York, p. 561, 1995.

GOMIDE, F. A. C.; GUDWIN, R. R. Modelagem, Controle, Sistemas e Lógica Fuzzy. **SBA Controle e Automação**, v.4, n.3, p. 97-115, 1994.

GRAS, R.; LUONG, J.; HADDAD, P. R.; SHELLIE, R. A. Gas chromatography with simultaneous detection: Ultraviolet spectroscopy, flame ionization, and mass spectrometry. **Journal of Chromatography A**, v.1563, p.171-179, 2018.

JAVAHERDASHTI, R. Modeling microbiologically influenced corrosion of N-80 carbon steel by fuzzy calculus. *Metallurgical and Materials Transactions A*, v.35, n.7, 2051-2056, 2004.

KAPLAN, H.; van NIEKERK, A.; LE ROUX, J.J.; RICHARDSON, D. M.; WILSON, J. R. U. Incorporating risk mapping at multiple spatial scales into eradication management plans. **Biological Invasions**, v. 16, n.3, 2014. <https://doi.org/10.1007/s10530-013-0611-z>

LERMONTOV, A.; YOKOYAMA, L.; LERMONTOV, M.; AUGUSTA, M.; MACHADO, S. River quality analysis using fuzzy water quality index: Ribeira do Iguape river watershed, Brazil. **Ecological Indicators Journal**, v.9, p.1188–1197, 2009.

LINDEBERG, M. R.; MASELKO, J.; HEINTZ, R. A.; FUGATE, C. J.; HOLLAND, L. Conditions of persistent oil on beaches in Prince William Sound 26 years after the Exxon Valdez spill. **Deep-Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography**, v.147, p.9-19, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.dsr2.2017.07.011>.

LEYS, N.; RYNGAERT, A.; BASTIAENS, L.; VERSTRAETE, W.; TOP, E.; SPRINGAEL, D.; SPRINGAEL, D. Occurrence and Phylogenetic Diversity of Sphingomonas Strains in Soils Contaminated with Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. **Applied and Environmental Microbiology**, v.70, n.4, p.1944 -1955, 2004.

MAMDANI, E. H.; ASSILIAN, S. An experiment in linguistic synthesis of fuzzy controllers. **International Journal of Man-Machine Studies**, v.7, p.1-13,1975.

MAPELLI, F.; SCOMA, A.; MICHOU, G.; AULENTA, F.; BOON, N.; BORIN, S.; KALOGERAKIS, N.; DAFFONCHIO, D. Biotechnologies for Marine Oil Spill Cleanup:

Indissoluble Ties with Microorganisms. **Journal home page for Trends in Biotechnology**, v.35, n.9, p.860-870, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.tibtech.2017.04.003>.

MARDANI, A.; JUSOH, A.; ZAVADSKAS, E. K. Fuzzy multiple criteria decision-making techniques and applications - Two decades review from 1994 to 2014. **Expert Systems with Applications**, 42(8), 4126–4148, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.eswa.2015.01.003>.

MCBRATNEY, A. B.; ODEH, I. O. A. Application of fuzzy sets in soil science: fuzzy logic, fuzzy measurements and fuzzy decisions. **Geoderma**, v.77, n2-4, p. 85-113, 1997. [https://doi.org/10.1016/S0016-7061\(97\)00017-7](https://doi.org/10.1016/S0016-7061(97)00017-7)

MICHAUD, L.; LO GIUDICE, A.; SAITTA, M.; DE DOMENICO VIVVIA, M. The degradation efficiency on diesel oil by two psychotropic Antarctic marine bacteria during a two-month-long experiment. **Marine Pollution Bulletin**, v.49, p.405-409, 2004.

MOHAJERI, L., AZIZ, H.A., ISA, M.H., ZAHED, M.A., A statistical experiment design approach for optimizing biodegradation of weathered crude oil in coastal sediments. **Bioresource Technology**, v.101, p.893–900, 2010.

MONTGOMERY, D. C. **Design and Analysis of Experiments**. 9th ed., New York: John Wiley & Sons, 2017.

MORAES, L. G.; SILVA, C. S. DE S.; BERGER, T. M.; FIPKE, P. R. **Estudo Comparativo sobre Práticas de Destinação para Solos Descontaminados por Biorremediação Ex-Situ**. 2016. In: Forum Internacional de Resíduos Sólidos, 7. Disponível em: <http://www.institutoventuri.org.br/ojs/index.php/firs/article/view/73>. Acesso em: 08/07/2019.

MOURHIR, A.; RACHIDI, T.; KARIM, M. River water quality index for Morocco using a fuzzy inference system. **Environment System Research**, v.3, n.1, p.3-21, 2014.

MUKHERJI, S.; JAGADEVAN, S.; MOHAPATRA, G.; VIJAY, A.,. Biodegradation of diesel oil by an Arabian Sea sediment culture isolated from the vicinity of an oil field. **Bioresource Technology**, v.95, p.281–286, 2004.

NAKAMURA, F. M.; GERMANO, M. G.; TSAI, S. M. Capacity of aromatic compound degradation by bacteria from Amazon dark earth. **Diversity**, v.6, n.2, p.339–353, 2014. <https://doi.org/10.3390/d6020339>.

NASCIMENTO, W. M., **Sistema de Inferência Fuzzy para Avaliação da Qualidade de Índice de Biodegradação de Hidrocarbonetos de Petróleo e Derivados em Água do Mar**. 92p. Dissertação (Mestrado em Desenvolvimento de Processos Ambientais) . Universidade Católica de Pernambuco, Recife-PE. 2017.

NUCCI, E. R. et al . A fuzzy logic algorithm for identification of the harvesting threshold during PGA production by *Bacillus megaterium*. **Brazilian Journal Chemical Engineering**, v.22, n.4, p.521-527, 2005. <http://dx.doi.org/10.1590/S0104-66322005000400004>.

OBADE, V. P.; LAL, R. A standardized soil quality index for diverse field conditions. **Science of The Total Environment**, v 541, p 424-434, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.09.096>.

ORTEGA, N. R. S. **Aplicação da Teoria de Conjuntos Fuzzy a Problemas de Biomedicina**, 159f. Tese (Doutorado em de Física — Universidade São Paulo), Universidade de São Paulo, Instituto de Física. São Paulo-SP, 2001.

PADILHA, T. M.; SAMPAIO, J.; LONGONI, L.; BENEDUZI, A. Isolamento de linhagens bacterianas degradadoras de hidrocarbonetos BTEX proveniente do setor petroquímico. **Scientia Plena**, v.13, n.9, 2017.

PAVIA, D. L.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G. S.; ENGEL, R. G. **Introduction to Organic Laboratory Techniques: A Small Scale Approach**. Thomson Brooks/Cole, 2 ed, 1028p, 2005. Retrieved from <https://books.google.com.br/books?id=ega5c11VHvkC> em 08/07/2019.

PETKOVIC, D; GOCIC, M.; TRAJKOVIC, S.; SEVIC D. Precipitation concentration index management by adaptive neuro-fuzzy methodology. **Climatic Change**, v. 141, 4, p 655-669, 2017.

RAMASAMY, E. V., JAYASOORYAN, K. K., CHANDRAN, M. S. S., MOHAN, M. Mahesh Total and methyl mercury in the water, sediment, and fishes of Vembanad, a tropical backwater system in India. **Environmental Monitoring and Assessment**, 189(3), 2017. DOI: 10.1007/s10661-017-5845-2.

REZENDE, S.O. **Sistemas inteligentes: fundamentos e aplicações**. Baurer/SP: Manole, 2005.

RODRIGUEZ, R. M.; BEDREGAL, B.; BUSTINCE, H.; DONG, Y. C.; FARHARDINIA, B.; KARHAMAN, C.; MARTINEZ, L.; TORRA, V.; XU, Y. J.; XU, Z. S.; HERRERA, F. A position and perspective analysis of hesitant fuzzy sets on information fusion in decision making. Towards high quality progress. *Information Fusion*, v.29, p.89-97, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.inffus.2015.11.004>.

ROY, A.; DUTTA, A.; PAL, S.; GUPTA, A.; SAKAR, J.; CHATTERJEE A.; SAHA, A.; POULOMI, S.; SAR, P.; KAZY, S. K. Biostimulation and bioaugmentation of native microbial community accelerated bioremediation of oil refinery sludge. **Bioresource Technology**, v.253, p.22-32, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.01.004>.

ROSS, T. J. **Fuzzy Logic with Engineering Applications**, 3ed, New York, John Wiley & Sons, 2010.

SARUBBO, L.A.; ALF PORTO, A.; TAKAKI, G.M.C. The use of babassu oil as substrate to produce bioemulsifiers by *Candida lipolytica*. **Canadian Journal of Microbiology**, v 45, 5, p 423-426, 1999. <https://doi.org/10.1139/w99-025>.

SADIQ, R.; HUSAIN, T. A fuzzy-based methodology for an aggregative environmental risk assessment: a case study of drilling waste. **Environmental Modelling & Software**, v.20, p.33-46, 2005.

SANDIFER, P. A.; HOLLAND A. F.; ROWLES T. K.; SCOTT G. I. The ocean and human health. **Environ Health Perspect**, v. 112, A454-A455, 2004.

SANTOS, S. A.; LIMA, H. P.; MASSRUHÁ, S. M. F. S., ... A fuzzy logic-based tool to assess beef cattle ranching sustainability in complex environmental systems. **Journal of Environmental Management**, v.198, n.2, p.95-106, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.04.076>.

SEGUI, X.; PUJOLASUS, E.; BETRÒ, S.; ÀGUEDA, A.; CASAL, J.; OCAMPO-DUQUE, W.; RUDOLPH, I.; BARRA, R.; PÁEZ, M.; BARÓN, E.; ELJARRAT, E.; BARCELÓ, D.; DARBRA, R.M. Fuzzy model for risk assessment of persistent organic pollutants in aquatic ecosystems. **Environmental Pollution**, v.178, p.23-32, 2013.

SEMERARO, T; MASTROLEO, G.; ARETANO, R.; FACCHINETT, G.; ZURLINI, G.; PETROSILLO, I. GIS Fuzzy Expert System for the assessment of ecosystems vulnerability to fire in managing Mediterranean natural protected areas. **Journal of Environmental Management**, v.168, p.94-103, 2016.

SHEEHAN, T.; GOUGH, M. A platform-independent fuzzy logic modeling framework for environmental decision support. **Ecological Informatics**, v. 34, p. 92-101, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.ecoinf.2016.05.001>.

SHORT, J. W.; IRVINE, G. V.; MANN, D. H.; MASELKO, J. M.; PELLA, J. J.; LINDEBERG, M. R.; RICE, S. D. Slightly weathered Exxon Valdez oil persists in Gulf of Alaska beach sediments after 16 years. **Environmental Science and Technology**, v.41, n.4, p.1245-1250, 2007. <https://doi.org/10.1021/es0620033>.

SILVA, J. F.; CAMPOS-TAKAKI, G.M.; ALBUQUERQUE, C.D.C. Kerosene biodegradation and biosurfactant production in sea water by the haloalkalitolerant yeast *Candida lipolytica* UCP 0988. In: **IV International Conference on Environmental Industrial and Applied Microbiology**. Torremolinos, Málaga, Spain, 14-16 September, p.562, 2011.

SILVA D.P.; CAVALCANTI, D.D.; MELO, E.V. Bio-removal of diesel oil through a microbial consortium isolated from a polluted environment. **Int. Biodeterior. Biodegr.**, v.95, p. 85-89, 2015.

SIMÕES, M. G.; SHAW, I. S.; Controle e modelagem Fuzzy. 2 ed, Fapesp - Blucher, 2007.

SIRON, R.; PELLETIER, E.; BROCHU, C. Environmental factors influencing the biodegradation of petroleum hydrocarbon in cold seawater, **Archives of Environmental Contamination and Toxicology**, v.28 , p.406-416, 1995.

SOUZA, F.A.S.D.; SALGUEIRO, A.A.; ALBUQUERQUE, C.D.C. Production of bioemulsifiers by *Yarrowia lipolytica* in sea water using diesel oil as the carbon source. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 29, n.1, p.61-67, 2012.

SOUZA, F.A.S.D. **Biodegradação de óleo diesel em água do mar**. 180f. Dissertação (Mestrado em Desenvolvimento de Processos Ambientais). Universidade Católica de Pernambuco, Recife-PE, 2009.

THOMAS, J. E. et al., **Fundamentos de Engenharia de Petróleo**, 2 ed, Rio de Janeiro, RJ, Interciência, 2004.

TSCHERKO, D.; KANDELER, E.; BÁRDOSSY, A. Fuzzy classification of microbial biomass and enzyme activities in grassland soils. **Soil Biology and Biochemistry**, v.39, n.7, p.1799-1808, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.soilbio.2007.02.010>

TOKIWA, Y.; CALABIA, B. P.; UGWU, C. U.; AIBA, S. Biodegradability of Plastics. **International Journal of Molecular Sciences**. v.10, n.9, p.3722-3742, 2009. <https://doi.org/10.3390/ijms10093722>.

TRIPATHI, A.D; SRIVASTAVA, S.K. Novel approach for optimization of fermentative condition for Polyhydroxybutyrate (PHB) production by *Alcaligenes* sp. using taguchi (DOE) methodology. **Journal of Biotechnology**, v.10, n.37, p.7219-7224, 2011. <https://doi.org/10.5897/AJB10.2411>.

TSCHERKO, D.; KANDELER, E.; BÁRDOSSY, A. Fuzzy classification of microbial biomass and enzyme activities in grassland soils. **Soil Biology and Biochemistry**, v.39, n.7, p.1799-1808, 2007.

VADIATI, M.; MOGHADDAM, A.A.; NAKHAEI, M; ADAMOWSKI, J.; AKBARZADEH, A.H. A fuzzy-logic based decision-making approach for identification of groundwater quality based on groundwater quality indices. **Journal of Environmental Management**, v.184, n.2, p. 255-270, 2016. DOI: 10.1016/j.jenvman.2016.09.082.

TAYLAN, O. Estimating the quality of process yield by fuzzy sets and systems. **Expert Systems with Applications**, v.38, n.10, p.12599-12607, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.eswa.2011.04.048>

VARJANI, S. J.; UPASANI, V. N. A new look on factors affecting microbial degradation of petroleum hydrocarbon pollutants. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v.120, p.71-83, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2017.02.006>.

VASCONCELOS, G.G. **Desenvolvimento de Índice de Biodegradação de Hidrocarbonetos de Petróleo e Derivados em Água do Mar usando Sistema de Inferência Fuzzy**. 92p. Dissertação (Mestrado em Desenvolvimento de Processos Ambientais) . Universidade Católica de Pernambuco, Recife-PE. 2015.

WANG, Q.; ZHANG, S.; LI, Y.; KLASSEN, W.. Potential approaches to improving biodegradation of hydrocarbons for bioremediation of crude oil pollution. **Journal of Environmental Protection**, v.2, n.1, p.47-55, 2011. <https://doi.org/10.4236/jep.2011.21005>.

WANG, Z., FINGAS, M. Differentiation of the source of spilled oil and monitoring of the oil weathering process using gas chromatography-mass spectrometry. **Journal of Chromatography A**, v.712, p. 321-343, 1995.

WANG, Z., FINGAS, M. Review: Developments in the analysis of petroleum hydrocarbons in oils, petroleum products and oil-spill-related environmental samples by gas chromatography. **Journal of Chromatography A**, v. 774, p. 51- 78, 1997.

ZADEH, L.A. Fuzzy sets. **Information and Control**, v.8, p.338–353, 1965.

ZADEH, M.A. Fuzzy logic - a personal perspective. **Fuzzy Sets and Systems**, v. 281, p. 4-20, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.fss.2015.05.009>.

CAPÍTULO II

Artigo a ser submetido ao periódico Expert Systems and Applications

Desenvolvimento de índice de biodegradação de hidrocarbonetos baseado em lógica fuzzy e análise cromatográfica gasosa associada a espectrometria de massa

Almir Pires Ferreira Neto^{1,3}, Israel Gonçalves Sales Silva⁴, Pêrsio Alexandre da Silva²,
Norma Buarque de Gusmão², Galba Maria de Campos Takaki^{3,4},
Clarissa Daisy da Costa Albuquerque^{3,4,*}

¹ Núcleo de Tecnologia da Informação, Universidade Federal de Pernambuco

² Centro de Saúde, Universidade Federal de Pernambuco

³ Centro de Ciências e Tecnologia, Universidade Católica de Pernambuco

⁴ Núcleo de Pesquisas em Ciências Ambientais e Biotecnologia, Universidade Católica de Pernambuco

*Autor para correspondência: *clarissa.daisy@unicap.br*; Telefone: +51-81-21194017; Fax: +55-81-21194043

Resumo

Um Sistema de Inferência Fuzzy (SIF), do tipo Mamdani, foi projetado para capturar o conhecimento teórico e prático de especialistas em classificação de eficiência de processo de biodegradação de hidrocarbonetos, a partir de análise cromatográfica gasosa associada a espectrometria de massa (CG-EM). Como variáveis de entrada do SIF foram fornecidas as eficiências de biodegradação de hidrocarbonetos de cadeias curtas, de cadeias médias, de cadeias médias de isopropenoides e de cadeias longas. Como variável de saída foi obtido um índice fuzzy de eficiência de biodegradação de hidrocarbonetos totais baseado em CG-EM, denominado *IFEBHC_CGEM*. As variáveis de entrada e saída foram fuzzificadas usando funções de pertinências (*baixa, média e alta*), do tipo trapezoidal. Oitenta e uma regras fuzzy foram desenvolvidas com apoio de especialistas. Quatro métodos de defuzzificação foram usados para defuzzificar a variável de saída. O índice fuzzy desenvolvido foi aplicado para avaliar as eficiências de processos de biodegradação de óleo diesel em água do mar por *Candida lipolytica* UCP 0988 e suas avaliações foram comparadas a de um índice de eficiência de biodegradação controle. Com esta finalidade, um estudo de caso foi conduzido, utilizando dados de um planejamento fatorial completo 2², constituído por sete ensaios, incluindo três repetições no ponto central, tendo como variáveis independentes o pH e a temperatura e como variável resposta a eficiência de biodegradação de hidrocarbonetos totais. O modelo foi validado e testado. As avaliações do *IFEBHC_CGEM* provaram ser mais rigorosas e flexíveis que a do método de controle determinístico. Os resultados obtidos sugerem que o *IFEBHC_CGEM* pode ser usado em monitoramento inteligente e em tomada de decisão sobre a qualidade e a extensão da biodegradação de hidrocarbonetos de petróleo e derivados, podendo evitar a interrupção antecipada ou prolongamento excessivo do processo, e reduzir custos econômicos e ambientais desnecessários.

Palavras-chave: Biorremediação. Lógica Fuzzy. Sistema de Inferência Mamdani. Monitoramento Inteligente. Modelagem Fuzzy.

1. Introdução

A remediação de mares e oceanos contaminados com petróleo e derivados, geralmente, é feita por uma combinação de métodos físicos, químicos e biológicos que nem sempre promovem uma completa destruição dos poluentes. Aplicações *ex-situ*, em escala piloto ou industrial, de técnicas de biorremediação, como a bioestimulação e/ou o bioaumento, facilitam a modelagem, o monitoramento, a otimização e o controle de processos de biodegradação de hidrocarbonetos.

Várias técnicas para avaliação e monitoramento de hidrocarbonetos têm sido desenvolvidas. A Cromatografia Gasosa acoplada a Espectrometria de Massa (CG-EM) é uma das técnicas instrumentais mais usadas para determinação analítica de hidrocarbonetos. Na literatura existem vários índices determinísticos ou *crisp*, implementados por diferentes pesquisadores que calculam a eficiência de biodegradação individual ou global de hidrocarbonetos de petróleo, baseados em resultados de análises cromatográficas. Entre estes, um dos mais populares é a eficiência percentual de biodegradação de hidrocarbonetos (Michaud et al., 2004; Mukherji et al., 2004; Chen et al., 2017; Ramasamy et al., 2017). Relações entre determinados hidrocarbonetos, como por exemplo, C17/Pristano, C18/Fitano e Pristano/Fitano e índices como o CIB (*Combined Index of Biodegradation*), também têm sido usados para avaliação do avanço global da biodegradação (Siron et al. 1995; DeMello et al., 2007). Sistemas inteligentes capazes de captar o conhecimento teórico e prático de especialistas e de interpretar os resultados de análises CG-EM, ainda não se encontram disponíveis no mercado, provavelmente, devido as limitações das técnicas determinísticas de modelagem para lidar com as imprecisões e ambiguidades do raciocínio humano.

Aplicações da teoria dos conjuntos *fuzzy* (Zadeh, 1965) no desenvolvimento de sistemas capazes de interpretar resultados de análises CG-EM podem melhorar a tomada de decisão sobre a eficiência de processos de biodegradação de hidrocarbonetos, realizados em diferentes condições ambientais. Portanto, o objetivo deste trabalho é desenvolver um índice de eficiência de biodegradação de hidrocarbonetos - baseado em lógica *fuzzy* e em resultados de análise CG-EM (*IFEBHC_CGEM*) - que possa orientar a tomada de decisão sobre o momento adequado para encerrar processos de biodegradação de hidrocarbonetos de petróleo e derivados, reduzindo custos e evitando problemas operacionais e ambientais desnecessários.

2. Metodologia de modelagem do SIF para cálculo do IFEBHC_CGEM

2.1. Seleção e definição conceitual das variáveis de entrada do SIF

A Tabela 1 apresenta as variáveis selecionadas como entradas do SIF - por especialistas em lógica fuzzy, biodegradação de hidrocarbonetos e CG-MS – suas definições conceituais e um breve resumo da importância de cada uma delas.

Tabela 1
Importância das variáveis selecionados como entradas do SIF

Variáveis de Entrada	Justificativa da seleção
Eficiência de biodegradação de hidrocarbonetos de cadeia curta (EBHCC)	Indicador de biodegradação de hidrocarbonetos (HC) de cadeia curta - saturada ou insaturada - contendo de 5 a 9 átomos de carbono, com tempo de retenção entre 0 e 16 minutos. Normalmente, alcanos, no intervalo de C5 a C9, como BTEX, são inibitórios para a maioria dos micro-organismos biodegradadores de HC. Alcanos e compostos aromáticos de baixo peso molecular são prontamente biodegradáveis. Os cicloalcanos são menos biodegradáveis que os alcanos. Compostos aromáticos de cadeia curta são mais biodegradáveis que alcanos cíclicos de cadeia curta e menos biodegradáveis que alcanos lineares e ramificados de cadeia média. Quando comparados a outros compostos cíclicos, os aromáticos são mais estáveis. BTEX (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno) são comparativamente mais móveis e miscíveis em água. Para quebrar HC aromáticos é preciso desestabilizar os anéis benzênicos através de modificações químicas reversíveis ou irreversíveis. Alcanos de cadeia curta são tóxicos aos micro-organismos devido a sua alta solubilidade em água. Ramificações e aumento da estrutura de anéis benzênicos diminuem a biodegradabilidade (Kothari et al., 2013; Ladino-Orjuela et al., 2016; Das e Chandran, 2011).
Eficiência de biodegradação de hidrocarbonetos de cadeia média (EBHCM)	Indicador de biodegradação de HC de cadeia média - saturada ou insaturada - contendo de 10 a 16 átomos de carbono, com tempo de retenção entre 16 e 37,3 minutos. Alcanos de cadeia reta são mais facilmente degradados. Com o aumento do comprimento da cadeia a disponibilidade dos alcanos é reduzida. devido a solubilidade diminuída no meio aquoso. Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos de alto peso molecular e os ciclo alcanos são altamente recalcitrantes a biodegradação. A biodegradabilidade dos hidrocarbonetos poliaromáticos é geralmente relacionada ao número de anéis de benzeno fundidos (Atlas, 1995; Zaliha et al., 2003).
Eficiência de biodegradação de hidrocarboneto persistentes de cadeia média (EBHCP)	Indicador de biodegradação de HC de cadeia contendo de 19 a 20 átomos de carbono, com tempo de retenção entre 37,3 e 37,5 minutos. Micro-organismos degradando HC, usualmente degradam alcanos ramificados e isopropenóides em taxas muito mais lentas que alcanos de cadeia linear. Os alcanos isoprenóides, em geral, são mais recalcitrantes que os <i>n</i> -alcanos. As relações entre as concentrações de Pristano (Pr) e Fitano (Fi) e as relações C17/Pristano e C18/Fitano são muito usadas para medir a extensão da biodegradação (Siron et al., 1995; DeMello et al., 2007; Mariano et al., 2008).
Eficiência de biodegradação de hidrocarbonetos de cadeia longa (EBHCL)	Indicador de biodegradação de HC contendo de 20 a 40 átomos de carbono, com tempo de retenção maior que 37,5 minutos. Os HC, no intervalo de C20 a C40, também referidos como graxas, são menos biodegradáveis, quando eles sendo sólidos hidrofóbicos têm baixa solubilidade em água. Para cadeias de HC longas com baixa solubilidade em água a biodisponibilidade pode ser um fator crítico controlando o crescimento e a taxa de biodegradação (Koch et al., 1991).

2.2. Definição dos parâmetros de entrada do SIF

A degradação de hidrocarbonetos como um todo é expressa como a porcentagem de diesel degradada em relação a quantidade de frações remanescentes nas amostras de controle abiótico correspondentes (Michaud et al., 2004). A eficiência de biodegradação de hidrocarbonetos totais de petróleo (*EBHCT*), baseada sobre o decréscimo na concentração total de hidrocarbonetos é definida pela Equação (1).

$$EBHCT(\%) = \left(1 - \left(\frac{AT_b}{AT_a} \right) \right) \quad (1)$$

Na Equação (1), *EBHCT* representa a porcentagem total de HC no óleo residual analisado; *AT_a* representa a área total dos picos do cromatograma no ensaio abiótico apropriado (controle) e *AT_b* representa a área total dos picos do cromatograma no ensaio biótico apropriado (teste). Por analogia, as *EBHCC*, *EBHCM*, *EBHCP* e *EBHCL* foram definidas matematicamente por especialistas em biodegradação de hidrocarbonetos de petróleo e derivados, como:

$$EBHCC(\%) = \left(1 - \left(\frac{ACC_b}{ACC_a} \right) \right) \times 100 \quad (2)$$

$$EBHCM(\%) = \left(1 - \left(\frac{ACM_b}{ACM_a} \right) \right) \times 10 \quad (3)$$

$$EBHCP(\%) = \left(1 - \left(\frac{ACP_b}{ACP_a} \right) \right) \times 10 \quad (4)$$

$$EBHCL(\%) = \left(1 - \left(\frac{ACL_b}{ACL_a} \right) \right) \times 10 \quad (5)$$

onde: *EBHCC*, *EBHCM*, *EBHCP* e *EBHCL* – representam respectivamente as porcentagens totais de HC de cadeia curta, de HC de cadeia média, de HC de cadeia média persistente e de HC de cadeia longa no óleo residual analisado.

ACC_a, *ACM_a*, *ACP_a*, *ACL_a* - representam respectivamente as áreas totais dos picos de HC de cadeia curta, de HC de cadeia média, de HC de cadeia média persistente e de HC de cadeia longa nos ensaios abióticos apropriados (controles).

ACC_b, *ACM_b*, *ACP_b*, *ACL_b* - representam respectivamente as áreas totais dos picos de HC de cadeia curta, de HC de cadeia média, de HC de cadeia média persistente e de HC de cadeia longa nos ensaios bióticos apropriados (testes).

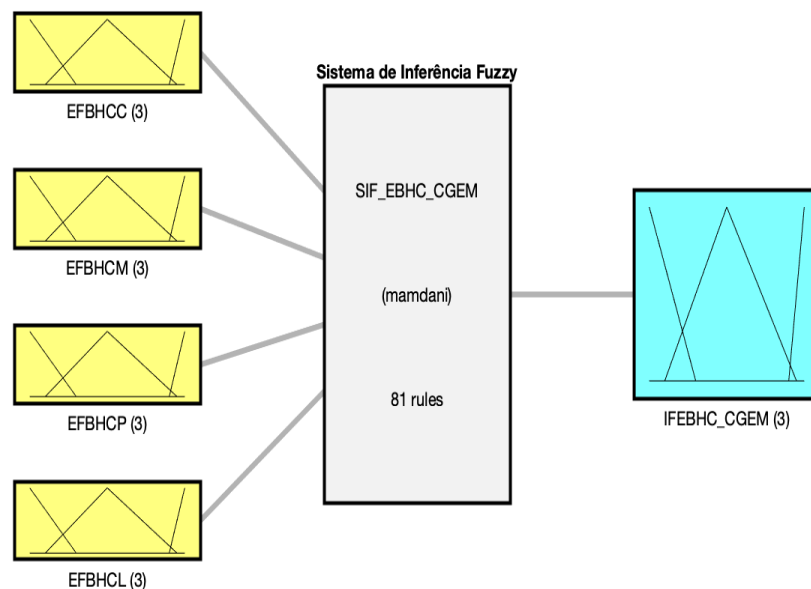
2.3. Base de dados

A base de dados do SIF para cálculo do IEBHCF-CGEM é formada por quatro campos referentes aos parâmetros de entrada *EBHCC*, *EBHCM*, *EBHCP* e *EBHCL* calculados a partir de base de dados de análises CG-EM - e quatro campos de saída referentes ao IEBHCF-CGEM, defuzzificado usando os métodos: (i) primeiro ou menor dos máximos (*smallest of maximum - som*), (ii) máximo central ou média dos máximos (*middle of maximum - mom*), (iii) último ou maior dos máximos (*largest of maximum - lom*) e (iv) centro de gravidade ou centróide (*centroid*).

2.4. Ambiente de Desenvolvimento

A modelagem do SIF e as simulações para cálculo do **IFEBHC_CGEM** foram realizadas usando o toolbox de lógica fuzzy do MATLAB® R2018a (Mathworks™, USA).

A estrutura geral do modelo fuzzy desenvolvido neste trabalho está apresentada na Figura 1.



System SIF_{EBHC_CGEM}: 4 inputs, 1 outputs, 81 rules

Figura 1 - Arquitetura do Sistema de Inferência Fuzzy para cálculo do **IEBHC_CGEM**

2.5. Fuzzificação das variáveis de entrada do IFEBHC_CGEM

As variáveis linguísticas de entrada *EFBHCC*, *EFBHCM*, *EFBHCP* e *EFBHCL* foram definidas por especialistas, usando conjuntos *fuzzy* expressos pelos termos linguísticos: *baixa*, *média* e *alta*, associados a funções de pertinências μ , do tipo triangular, representadas pela Equação (1), cujos parâmetros a , b e c dos termos linguísticos estão especificados na Tabela 2.

$$\mu(x, a, b, c) = \begin{cases} 0 & x < a \text{ ou } c < x \\ \frac{(a-x)}{(a-b)} & a \leq x \leq b \\ \frac{(c-x)}{(c-b)} & b \leq x \leq c \end{cases} \quad (1)$$

onde: x é o valor de uma variável linguística de entrada ou saída.

De forma similar, a variável linguística de saída *IEFBHC_CGEM* foi definida por especialistas, usando conjuntos *fuzzy* expressos pelos termos linguísticos: *CUIDADO*, *ATENCAO* e *SUCCESSO* associados a funções de pertinências μ , do tipo triangular, representadas pela Equação (1), cujos parâmetros a , b e c dos termos linguísticos. Estão especificados na Tabela 2.

Tabela 2

Parâmetros dos conjuntos fuzzy triangulares associados às variáveis de entrada e saída do SIF

Variáveis Linguísticas de Entrada	Unidade	Faixa	Termos linguísticos								
			<i>baixa</i>			<i>media</i>			<i>alta</i>		
			a	b	c	a	b	c	a	b	c
<i>EFBHCC, EFBHCM, EFBHCP, EFBHCL</i>	%	0-100	0	0	30	10	50	95	90	100	100
Variável Linguística de Saída	Unidade	Faixa	Termos linguísticos								
			<i>CUIDADO</i>			<i>ATENCAO</i>			<i>SUCCESSO</i>		
			a	b	c	a	b	c	a	b	c
<i>IEFBHC_CGEM</i>	%	0-100	0	0	30	10	50	95	90	100	100

O *IEFBHC_CGEM* além de fornecer informação quantitativa sobre a eficiência (qualidade e extensão) do processo de biodegradação, também fornece informação qualitativa sobre o momento adequado de parar o processo.

O termo *CUIDADO* indica *PARADA PREMATURA* do processo, sugerindo que *não é o melhor momento para encerrar o processo*, haja vista que a *eficiência de biodegradação de hidrocarbonetos é baixa ou baixa e moderada*.

O termo *ATENCAO* indica *PARADA ANTECIPADA* do processo, sugerindo que *ainda não é o melhor momento para encerrar o processo*, haja vista que a *eficiência de biodegradação de hidrocarbonetos pode ser baixa e moderada ou moderada ou moderada e alta*.

O termo *SUCCESSO* indica *PARADA RECOMENDAVEL* do processo, sugerindo que *é o melhor momento para encerrar o processo*, haja vista que a *eficiência de biodegradação de hidrocarbonetos é moderada e alta ou alta*.

As funções de pertinência das variáveis linguísticas de entrada (Fig. 2a) e de saída (Fig. 2b) do SIF são mostradas graficamente na Figura 2.

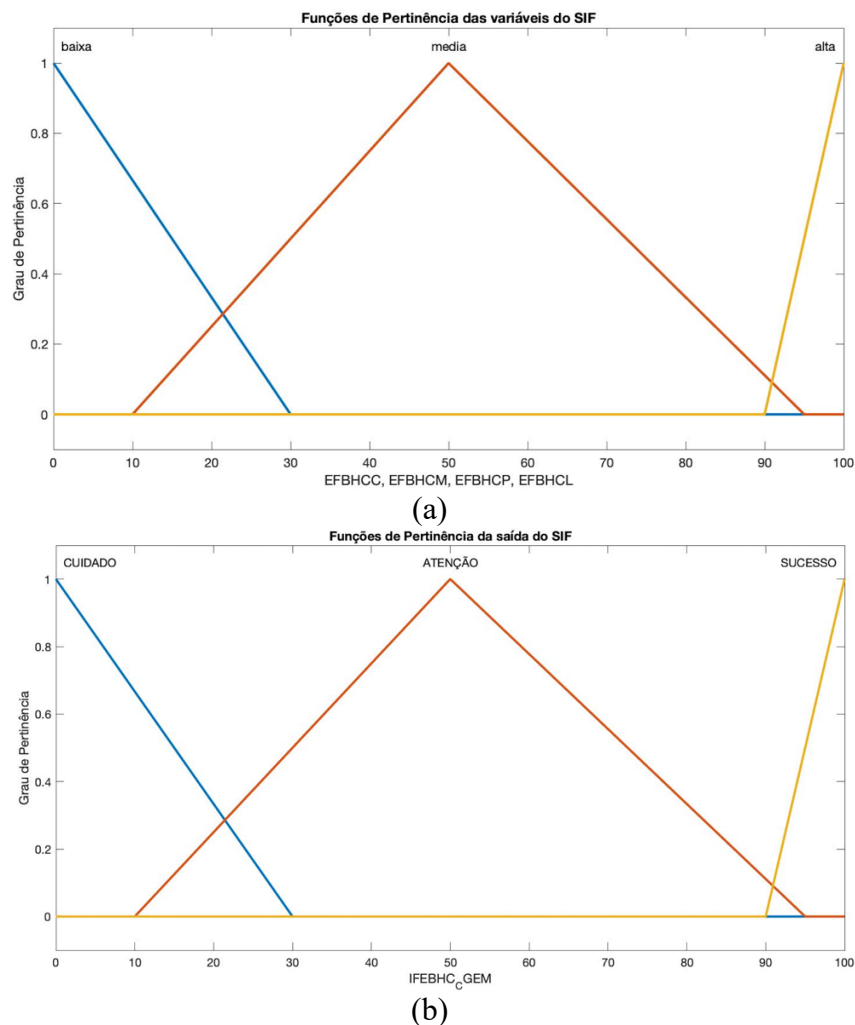


Figura 2 - Termos e funções de pertinências de variáveis linguísticas de entrada (a) e saída (b)

2.6. Construção de Base de Regras

As regras desenvolvidas para foram baseadas no conhecimento e na experiência de especialistas, nas áreas de biotecnologia, cromatografia e de inteligência artificial.

As regras fuzzy que caracterizam as relações de entrada e saída do SIF para cálculo do **IFEBHC_CGEM** apresentam a forma geral:

$$R_k = se \left((x_1 \acute{e} T_{1,j}) e (x_2 \acute{e} T_{2,j}) e (x_3 \acute{e} T_{3,j}) e (x_4 \acute{e} T_{4,j}) \right) \text{ então } y_1 \acute{e} T_{i,j} \quad (2)$$

onde: R_k representa a k-ésima regra, x_i representa a i-ésima variável linguística de entrada, y_i representa a i-ésima variável linguística de saída e $T_{i,j}$ representa o j-ésimo termo linguístico da i-ésima variável linguística de entrada ou saída.

A seguir são apresentados exemplos de três das oitenta e uma regras fuzzy criadas por profissionais com *expertise* em biodegradação de petróleo e derivados, CG-MS e lógica fuzzy para o SIF para cálculo do **IFEBHC_CGEM**:

R01: **IF** ((EFBHCC == baixa) & (EFBHCM == baixa) & (EFBHCP==baixa) & (EFHCL==baixa)) **THEN** (IFEBHC_CGEM = **CUIDADO**)

...

R50: **IF** ((EFBHCC==media) & (EFBHCM==alta) & (EFBHCP==media) & (EFHCL==media)) **THEN** (IFEBHC_CGEM = **ATENCAO**)

...

R81: **IF**((EFBHCC==alta) & (EFBHCM==alta) & (EFBHCP==alta) & (EFHCL==alta)) **THEN** (IFEBHC_CGEM = **SUCCESSO**)

É importante ressaltar que, cada regra em um SIF é um formalismo matemático que traduz a avaliação do especialista expressa em termos linguísticos e, portanto, é um fator de peso subjetivo e qualitativo no motor de inferência (Lermontov et al., 2009).

2.7. Defuzzificação

A defuzzificação é um passo muito importante na avaliação multicritério. Muitos métodos de defuzzificação estão disponíveis e são usados por vários pesquisadores em diferentes campos.

Os métodos de defuzzificação menor dos máximos, média dos máximos, maior dos máximos e centro de gravidade, foram implementados usando respectivamente as funções *som*, *mom*, *lom* e *centroid* disponíveis no Toolbox de Lógica Fuzzy do Matlab.

3. Estudo de Caso

Uma das formas de validar um modelo fuzzy para apoio a decisão é a determinação de sua importância e utilidade para potenciais usuários. Um sistema especialista é validado, se ele fornecer sob uma variedade de condições, as respostas de saída que um especialista humano forneceria (van der Werf e Zimmer, 1998). Portanto, é comum o uso de estudos de caso do mundo real para validar SIF.

Biodegradação microbiana é um dos mecanismos de biorremediação de água do mar contaminada por petróleo e derivados. A biodegradação é um processo microbiano no qual o petróleo é usado como uma fonte orgânica de carbono, resultando na quebra de componentes de petróleo para compostos de baixo peso molecular ou transformação de petróleo para compostos mais polares. O óleo diesel é constituído por uma grande mistura de hidrocarbonetos, incluindo compostos saturados e hidrocarbonetos aromáticos policíclicos, muitos dos quais são comprovadamente cancerígenos. Diferentes componentes de óleo diesel são degradados com diferentes taxas.

A análise CG-EM proporciona uma alta resolução na identificação, caracterização e quantificação de amostras ambientais com relação a sua composição, natureza e fonte (WANG; FINGAS, 1997).

O estudo de caso considerado neste trabalho refere-se ao conjunto de decisões – *Parada Prematura (Cuidado)*, *Parada Antecipada (Atenção)* e *Parada Recomendável (Sucesso)* a serem tomadas com apoio do SIF para cálculo do IFEBHC_CGEM – com relação a sete processos de biodegradação *ex-situ* de óleo diesel em água do mar, simulados em escala de frascos, em diferentes condições de pH e temperatura e assim evitar situações de parada prematura ou antecipada e os possíveis problemas decorrentes desta decisão. Portanto,

sete ensaios de um planejamento fatorial completo 2^2 foram avaliados para sua efetividade na biodegradação de hidrocarbonetos de óleo diesel em água do mar por *Candida lipolytica* UCP 0988, usando o índice crisp EBHCT (método controle) e o índice fuzzy IFEBHC-CGMS (método teste) proposto neste trabalho.

A base de dados usada para cálculo e validação do IEBHCF-CGEM - Tabela 3 - foi obtida a partir de resultados de análises CG-EM de 7 ensaios, incluindo 3 repetições no ponto central de um planejamento fatorial completo 2^2 , realizado por Sales Silva (2019), durante 15 dias, para investigar os efeitos e interações do pH e da temperatura sobre a EBHCT de um processo de biodegradação de óleo diesel em água do mar por *Candida lipolytica* UCP 0988.

Na Figura 3 estão ilustradas as superfícies de inferências representando as relações entre as variáveis linguísticas de entrada - EFBHCC e EFBHCL - e o IFBDHC_CGEM defuzificado pelos métodos: (a) *som*, (b) *mom*, (c) *lom* e (d) *centroid*. As superfícies de resposta das regras mostram como as mudanças nas variáveis linguísticas de entrada EBHCC e EBHCL afetam o IFBDHC_CGEM.

A eficiência de biodegradação de hidrocarbonetos dos sete ensaios do planejamento foram avaliadas usando o IFBHC_CGEM desenvolvido neste trabalho. Como mostrado na Tabela 3 e na Figura 3, de um modo geral, as eficiências de biodegradação dos ensaios variaram entre baixa e moderada. Estes valores baixos e moderados resultam em parte do fato da biodegradação está sendo realizada por uma cultura microbiana pura e não por um consórcio. Micro-organismos isolados podem metabolizar apenas uma porção limitada de hidrocarbonetos enquanto culturas microbianas mistas com grande capacidade enzimáticas são necessárias para aumentar a taxa de e a extensão da biodegradação (Ghazali et al., 2004).

As condições operacionais de pH e temperatura também afetaram a eficiência da biodegradação. O pH 3 favoreceu o aumento da eficiência da biodegradação significativamente.

As comparações das eficiências de biodegradação de hidrocarbonetos dos sete ensaios do planejamento obtidas usando método *crisp* (EBHCT) e o método fuzzy (IFEBHC_CGEM) mostram que o IFEBHC_CGEM defuzificado pelo método *som*, tende a ser mais rigoroso em suas avaliações que o método convencional que os IFEBHC_CGEM defuzificados usando os métodos de defuzificação *mom*, *lom* e *centroid* (Figura 4), refletindo melhor a opinião dos especialistas sobre os estados de biodegradação dos sete ensaios analisados .

Tabela 3Base de dados de Planejamento Fatorial Completo 2² e de Sistema de Inferência Fuzzy para cálculo e validação do IEBHCF-CGEM

PLANEJAMENTO FATORIAL 2 ²				SISTEMA DE INFERÊNCIA FUZZY							
Ensaio	Variável Independente		Variável Resposta	Entrada (<i>crisp</i>)				Saída (<i>crisp</i>) IFEBHC_CGEM Quantitativo			
	pH	Temp	EBHCT	EBHCC	EBHCM	EBHCP	EBHCL	Método de Defuzificação			
								<i>som</i>	<i>mom</i>	<i>lom</i>	<i>centroid</i>
1	3	28	39.52	42.79	99.99	96.73	99.99	37,00	50,500	64,00	51,80
2	7	28	20.48	22.55	99.99	97.93	99.99	23,00	51,500	80,00	45,62
3	3	32	32.81	38.45	99.99	94.37	99.99	28,00	51,500	75,00	52,01
4	7	32	-51.98	1.4	52.26	94.36	99.99	0,00	8,000	16,00	11,78
5	5	30	3.18	3.18	99.99	99.99	99.99	0,00	1,500	3,00	9,80
6	5	30	0.43	3.8	99.99	96.63	99.99	0,00	5,000	10,00	10,58
7	5	30	4.13	5.99	98.13	99.99	99.99	0,00	2,500	5,00	10,04
Ensaio	Variável Independente		Variável Resposta	Entrada (<i>crisp</i>)				Saída (<i>fuzzy</i>) IFEBHC_CGEM Qualitativo			
	pH	Temp	EBHCT	EBHCC	EBHCM	EBHCP	EBHCL	Método de Defuzificação			
								<i>som</i>	<i>mom</i>	<i>lom</i>	<i>centroid</i>
1	3	28	39.52	42.79	99.99	96.73	99.99	ATENCAO-Parada Antecipada	ATENCAO-Parada Antecipada	ATENCAO-Parada Antecipada	ATENCAO-Parada Antecipada
2	7	28	20.48	22.55	99.99	97.93	99.99	CUIDADO Parada Prematura e ATENCAO Parada Antecipada	ATENCAO-Parada Antecipada	ATENCAO-Parada Antecipada	ATENCAO-Parada Antecipada
3	3	32	32.81	38.45	99.99	94.37	99.99	CUIDADO Parada Prematura e ATENCAO Parada Antecipada	ATENCAO-Parada Antecipada	ATENCAO-Parada Antecipada	ATENCAO-Parada Antecipada
4	7	32	-51.98	1.40	52.26	94.36	99.99	CUIDADO Parada Prematura	CUIDADO Parada Prematura	CUIDADO Parada Prematura e ATENCAO Parada Antecipada	CUIDADO Parada Prematura e ATENCAO Parada Antecipada
5	5	30	3.18	3.18	99.99	99.99	99.99	CUIDADO Parada Prematura	CUIDADO Parada Prematura	CUIDADO Parada Prematura	CUIDADO Parada Prematura
6	5	30	0.43	3.8	99.99	96.63	99.99	CUIDADO Parada Prematura	CUIDADO Parada Prematura	CUIDADO Parada Prematura	CUIDADO Parada Prematura e ATENCAO Parada Antecipada
7	5	30	4.13	5.99	98.13	99.99	99.99	CUIDADO Parada Prematura	CUIDADO Parada Prematura	CUIDADO Parada Prematura	CUIDADO Parada Prematura e ATENCAO Parada Antecipada

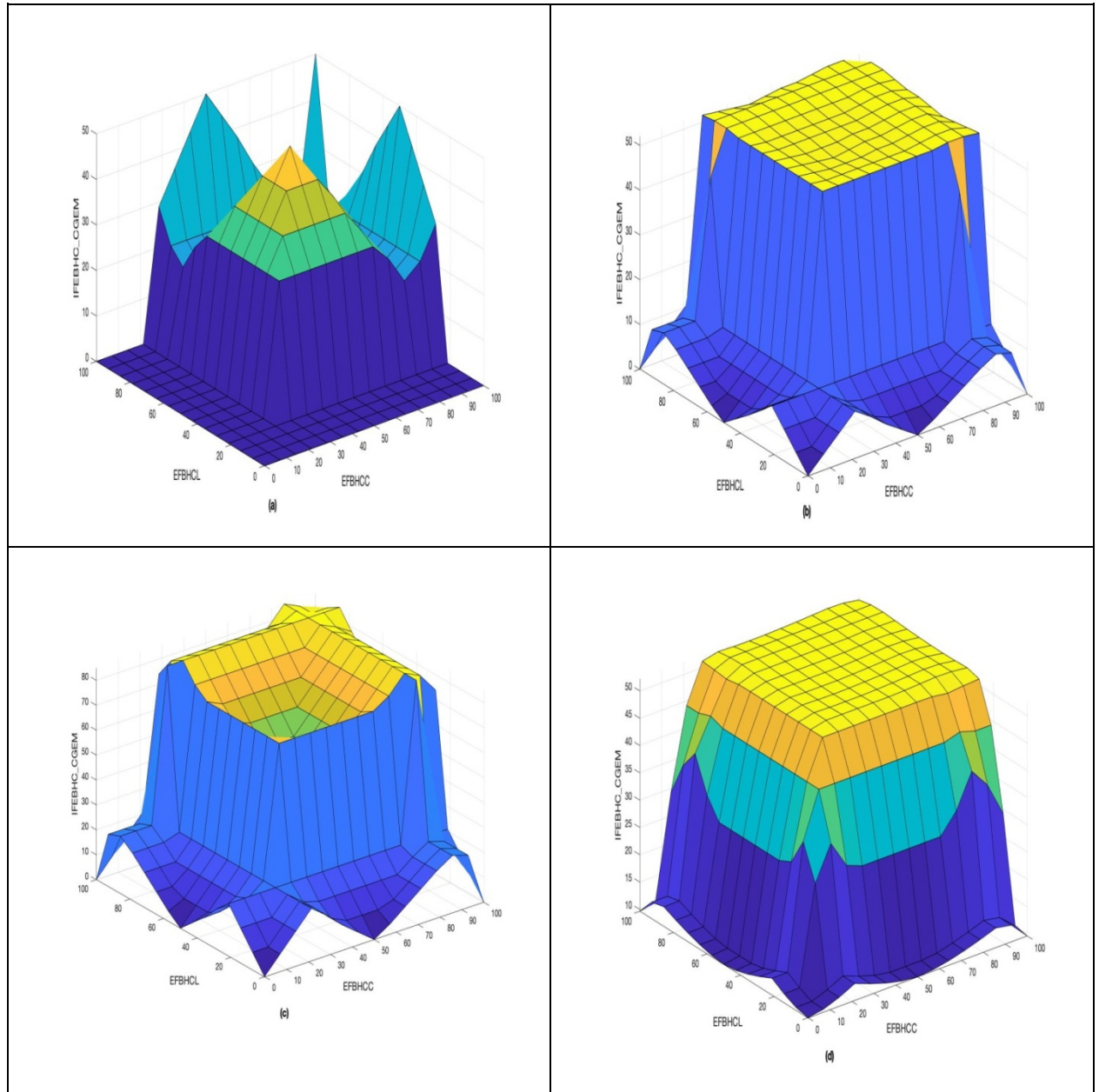


Figura 3 - Superfícies de Inferência das variáveis linguísticas de entrada - $EFBHCL$ e $EFBHCC$ - e o $IFBHC_CGEM$ defuzificado pelos métodos: (a) *som*, (b) *mom*, (c) *lom* e (d) *centroid*

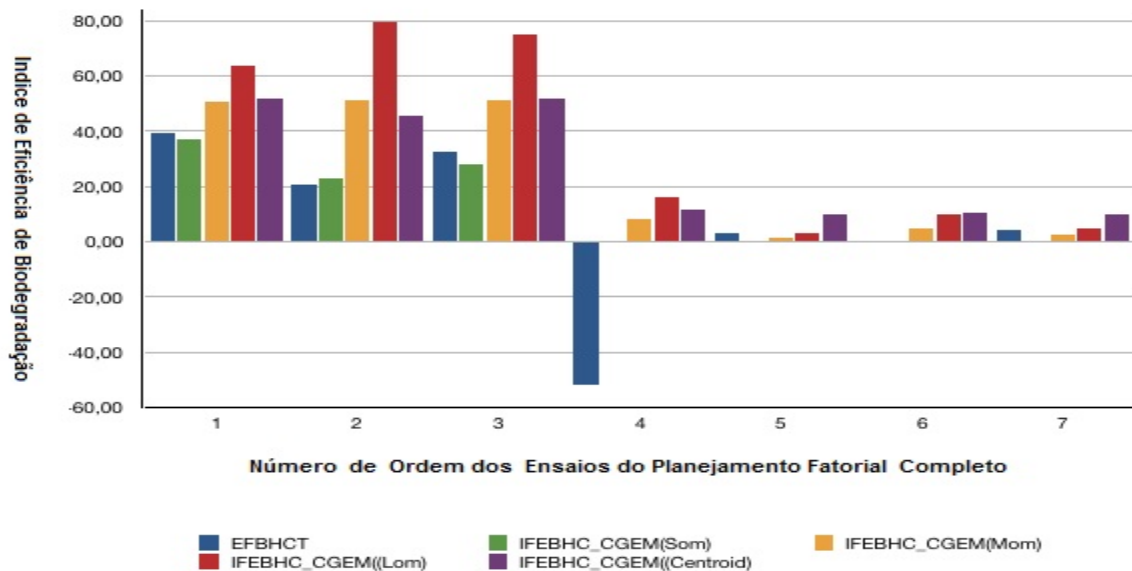


Figura 4 - Comparação do Índice EFBHCT (Índice Controle) com o Índice IFEBHC_CGEM (Novo Índice) defuzificado pelos métodos menor dos máximos (*som*), maior dos máximos (*lom*), máximo central (*mom*) e centro de gravidade (*centroid*)

A Figura 4 mostra que o método de defuzificação têm grande influência sobre o IFEBHC_CGEM. De um modo geral, os resultados entre o EFBHCT e o IFEBHC_CGEM defuzificado pelo método *som* estão em boa concordância e em muitos dos casos a classificação de prioridade dos ensaios do planejamento é a mesma. A avaliação qualitativa fuzzy da eficiência de biodegradação dos ensaios do planejamento fornecem uma imagem ampla da eficiência como fator influente sobre a tomada de decisão de engenheiros e técnicos sobre a parada antecipada ou continuação do processo de biodegradação de hidrocarbonetos.

Índices tradicionais *crisp* avaliam a eficiência de biodegradação de uma forma rigorosa onde certos níveis de eficiência são considerados dentro de níveis restritivos, enquanto o SIF proposto para cálculo do IFBHC_CGMS faz a classificação seguindo uma abordagem suave, assim as eficiências medidas para todos os parâmetros de entrada são processadas juntas dando como resultado um grau de biodegradação de hidrocarbonetos, que constitui o IFBHC_CGEM. Embora outros índices de qualidade como a EFBHCT resolvam o problema da avaliação da biodegradação, o processo de raciocínio fuzzy de situações inapropriadas fornece uma avaliação mais precisa. Adicionalmente, o índice proposto integra todas as avaliações de parâmetros fornecendo um índice de qualidade de biodegradação completo.

Um dos principais problemas do monitoramento e controle de processo de biodegradação, *ex-situ*, de hidrocarbonetos é determinar o momento de seu término, que é

dependente de múltiplos fatores físicos, químicos e biológicos. O encerramento antecipado do processo pode gerar sérios problemas operacionais e ambientais associados ao descarte de efluentes e ao uso ineficiente de tempo e de recursos materiais e energéticos. Uma das principais vantagens do IFBHC_CGEM é apoiar a tomada de decisão administradores e engenheiros sobre o momento apropriado de encerrar o processo, sintetizando quantitativa e qualitativamente, de forma simples e eficaz, informações estratégicas sobre a qualidade, a extensão e o momento adequado ou não de encerrar o processo.

4. Conclusão

Um índice de eficiência de biodegradação de hidrocarbonetos baseado em lógica fuzzy e análise CG-EM (IFBHC_CGEM) é proposto para apoiar gestores, engenheiros e técnicos no monitoramento da qualidade e extensão e na tomada de decisão sobre o melhor momento de interromper o processo sem gerar problemas de segurança pela ineficiência e não efetividade do processo. Dados de eficiência de hidrocarbonetos de cadeia curta, de cadeia média, de cadeia média persistente e de cadeia longa foram usados como variáveis linguística de entrada. O Sistema de Inferência Fuzzy (SIF) para cálculo do **IFEBHC_CGEM** proposto neste trabalho, captura os conhecimentos teóricos e práticos de especialistas para determinar a eficiência de diferentes processos de biodegradação de hidrocarbonetos. Portanto, através das entradas do SIF quando avaliando a eficiência de biodegradação de hidrocarbonetos de cadeia curta, de cadeia média, de cadeia média persistente e de cadeia longa, o tipo de composto hidrocarboneto sendo degradado é incorporado indiretamente nas regras do SIF. Deste modo, o SIF será capaz de avaliar adequadamente a eficiência de biodegradação de hidrocarbonetos se as regras estiverem construídas corretamente. A robustez do SIF depende do número e qualidade das regras. Aplicações do índice fuzzy foram implementadas, em diferentes condições de pH e temperatura, em sete processos de biodegradação de hidrocarbonetos de óleo diesel por *Candida lipolytica* UCP 0988 em água do mar. As eficiências de biodegradação foram avaliadas pelo IFBHC_CGEM e por meio de método tradicional para cálculo de eficiência de hidrocarbonetos totais de petróleo. Os resultados mostraram que o IFBHC_CGEM foi capaz de estimar adequadamente as eficiências de biodegradação de hidrocarbonetos dos ensaios analisados e de apoiar a decisão sobre parada do processo. O Sistema de Inferência Fuzzy proposto neste trabalho para cálculo do IFBHC_CGEM possui

uma estrutura simples que pode ser aplicada como padrão para resolver problemas de incerteza (tais como julgamentos incompatíveis sobre o momento adequado de encerrar o processo de biodegradação) em questões de eficiência de biodegradação de hidrocarbonetos de petróleo.

Agradecimentos

Os autores agradecem à Universidade Católica de Pernambuco pelo suporte técnico-financeiro e à Universidade Federal de Pernambuco pelo apoio técnico nas análises cromatográficas.

Referências

- ATLAS, R.M. (1995) Bioremediation of petroleum pollutants. *International Biodeterioration and Biodegradation*. v.35, p.317-327.
- Chen, H., Peng, H., Yang, M., Hu, J., Zhang, Y. (2017). Detection, occurrence, and fate of fluorotelomer alcohols in municipal wastewater treatment plants. *Environment Sci. Technol.* 51, 8953-8961.
- Das, N & Chandran, P. (2011). Microbial biodegradation of Petroleum Hydrocarbon Contaminants: An Overview. *Biotechnology Research International*. Article ID 941810, 13 pages. <http://dx.doi.org/10.4061/2011/941810>.
- DeMello, J. A., Carmichael, C. A., Peacock, E. E., Nelson, R. K., Arey, J. S., Reddy, C. M., (2007). Biodegradation and environmental behavior of biodiesel mixtures in the sea: An initial study. *Marine Pollution Bulletin*, 54(7), 894-904.
- Ghazali, F.M.; Rahman, R.N.Z.A.; Sallef, A.B. & Basri, M. (2004) Biodegradation hydrocarbon in soil by microbial consortium. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 54, 61-67.
- Khotary, V.; Panchal, M.; Srivasta, N. (2013). Microbial degradation of hydrocarbon. *Institute of Science*, Nirma University.
- Koch A.K.; Kappeli, O.; Fiechter, A.; Reiser, J. (1991). Hydrocarbon assimilation and biosurfactant production in *Pseudomonas aeruginosa* mutants. *Journal of Bacteriology*, 173,1-4.
- Ladino-Orjuela, G.; Gomes, E.; Silva, R.; Salt, C. & Parsons, J.R. (2016). Metabolic pathways for degradation of aromatic hydrocarbons by bacteria. Springer International Publishing Switzerland. P. de Voogt (ed.) *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*, 237, 105-121. <http://dx.doi.org/10.1007/978-3-319-23573-8-5>
- Lermontov, A.; Yokoyama, L.; Lermontov, M.; Augusta, M.; Machado, S. (2009). River quality analysis using fuzzy water quality index: Ribeira do Iguape river watershed, Brazil. **Ecological Indicators Journal**, v.9, p.1188–1197.
- Mariano, A.P.; Bonotto, D.M.; de Angelis, D.F.; Pirôlo, M.P.S. & Contiero, J. (2008). Biodegradability of comercial and weathered diesel oils. *Brazilian Journal of Microbiology*, 39, 133-142.
- Michaud, L.; Lo Giudice, A.; Saitta, M. & De Domenico Vivvia, M. (2004). The degradation efficiency on diesel oil by two psychotropic Antarctic marine bacteria during a two-month-long experiment. *Marine. Pollution. Bulletin*, 49, 405-409.
- Mukherji, S., Jagadevan, S., Mohapatra, G., Vijay, A. (2004). Biodegradation of diesel oil by an Arabian Sea sediment culture isolated from the vicinity of an oil field. *Bioresource Technology*, 95, 281–286.
- Ramasamy, E. V., Jayasooryan, K. K., Chandran, M. S. S., Mohan, M. (2017). Mahesh Total and methyl mercury in the water, sediment, and fishes of Vembanad, a tropical backwater system in India. *Environmental Monitoring and Assessment*, 189(3). DOI: 10.1007/s10661-017-5845-2.

- Sales Silva, I. G. (2019). Efeitos da Temperatura e do Potencial Hidrogeniônico em processo de Degradação de Óleo Diesel e de produção de bioemulsificantes por *Candida lipolytica* ucp 0988 em água do mar. Dissertação (Mestrado em Desenvolvimento de Processos Ambientais) - Universidade Católica de Pernambuco, Recife-PE.
- Siron, R.; Pelletier, e.; Brochu, C. (1995). Environmental factors influencing the biodegradation of petroleum hydrocarbon in cold seawater, *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 28 ,406-416.
- van der Werf, H.M.G.& Zimmer, C. (1998) An indicator of pesticide environmental impact based on a fuzzy expert system, *Chemosphere*, 36, 2225–2249.
- Wang, Z.; Fingas, M. (1997). Review: Developments in the analysis of petroleum hydrocarbons in oils, petroleum products and oil-spill-related environmental samples by gas chromatography. **Journal of Chromatography A**, v. 774, p. 51-78.
- Zadeh, L. A. (1965). Fuzzy sets. *Information and Control*, 8, 338-353.
- Zadeh, L. A. (1975). The concept of a linguistic variable and its applications to approximate reasoning. *Information Science*, 8(1), 199-249.
- Zaliha, R.N.; Rahman, R.N.Z.R.A. & Basri, M. (2003) Bioremediation of petroleum hydrocarbon pollution. *Indian Journal of Biotechnology*, 2, 411-425.

CAPÍTULO III

CONSIDERAÇÕES FINAIS

- Aplicações *ex-situ*, em escala piloto ou industrial, de técnicas de biorremediação, como a bioestimulação e/ou o bioaumento, facilitam a modelagem, o monitoramento, a otimização e o controle de processos de biodegradação de hidrocarbonetos.
- Em processos *ex-situ* de biodegradação de água de oceanos e mares contaminados com hidrocarbonetos de petróleo e derivados, o tempo de residência nos biorreatores é um fator crítico para maximização da eficiência do processo.
- O Sistema de Inferência Fuzzy desenvolvido neste trabalho é capaz de capturar - e sintetizar em um índice - o conhecimento teórico e prático de especialistas em cromatografia gasosa e espectrometria de massa, podendo ser usado como ferramenta de apoio a tomada de decisão de gestores, engenheiros e técnicos sobre o tempo adequado para encerrar processos de biodegradação de hidrocarbonetos de petróleo e derivados, eviando problemas operacionais e ambientais decorrentes da parada antecipada do processo.
- O índice de eficiência de biodegradação de hidrocarbonetos em água do mar baseado em cromatografia gasosa associada a espectrometria de massa proposto no presente trabalho mostrou ser preciso e efetivo quando comparado ao método de eficiência de biodegradação convencional mais usado na área.
- O índice proposto neste estudo mostrou ser um método conveniente e que fornece resultados promissores para modelagem e monitoramento de processos biodegradação de hidrocarbonetos em água do mar que são altamente não lineares e variantes no tempo.
- Melhorias em relação aos parâmetros do sistema de inferência fuzzy, principalmente no ajuste das funções de pertinência, do número de regras e dos consequentes das regras empregando redes neurais artificiais e algoritmos genéticos podem ser implementadas em trabalho futuros.