

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ**  
**CÂMPUS MEDIANEIRA**  
**ESPECIALIZAÇÃO EM TECNOLOGIAS DA CADEIA PRODUTIVA DO BIOGÁS**

**ANSELMO BODENMULLER FILHO**

**APLICAÇÃO DA ESPECTROSCOPIA DE REFLECTÂNCIA NO  
INFRAVERMELHO PRÓXIMO (NIRS) NA DETERMINAÇÃO DO  
POTENCIAL BIOQUÍMICO DE METANO – REVISÃO**

**MONOGRAFIA**

**MEDIANEIRA**

**2019**



**ANSELMO BODENMULLER FILHO**

**APLICAÇÃO DA ESPECTROSCOPIA DE REFLECTÂNCIA NO  
INFRAVERMELHO PRÓXIMO (NIRS) NA DETERMINAÇÃO DO  
POTENCIAL BIOQUÍMICO DE METANO – REVISÃO**

Monografia apresentada como requisito parcial  
à obtenção do título de Especialista em  
Tecnologias da Cadeia Produtiva do Biogás, da  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná.

Orientador: Prof. Dr. Simoni Venzon Spohr

**MEDIANEIRA**

**2019**



---

## TERMO DE APROVAÇÃO

### **APLICAÇÃO DA ESPECTROSCOPIA DE REFLECTÂNCIA NO INFRAVERMELHO PRÓXIMO (NIRS) NA DETERMINAÇÃO DO POTENCIAL BIOQUÍMICO DE METANO – REVISÃO**

por

**ANSELMO BODENMULLER FILHO**

Esta Monografia foi apresentada em 03 de Maio de 2019 como requisito parcial para a obtenção do título de Especialista em Tecnologias da Cadeia Produtiva do Biogás. O(a) candidato(a) foi arguido pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a Banca Examinadora considerou o trabalho aprovado.

---

**SIMONI VENZON SPOHR**  
Prof.(a) Orientador(a)

---

**THIAGO EDWIGES**  
Membro titular

---

**EDUARDO EYNG**  
Membro titular

## **AGRADECIMENTOS**

Manifesto minha gratidão à minha orientadora Profa. Dra. Simoni Venzon Spohr por sua colaboração fundamental como revisora e esclarecimentos essenciais.

Aos meus colegas de sala.

A Secretaria do Curso, pela cooperação.

Gostaria de deixar registrado também, o meu reconhecimento à minha família, pois acredito que sem o apoio deles seria muito difícil vencer esse desafio.

Enfim, a todos os que por algum motivo contribuíram para a realização desta pesquisa.

## RESUMO

BODENMULLER FILHO, Anselmo. **APLICAÇÃO DA ESPECTROSCOPIA DE EFLECTÂNCIA NO INFRAVERMELHO PRÓXIMO (NIRS) NA DETERMINAÇÃO DO POTENCIAL BIOQUÍMICO DE METANO – REVISÃO**. 2019. 26 folhas. Monografia (Especialização em Tecnologias da Cadeia Produtiva do Biogás - Universidade Tecnológica Federal do Paraná). Medianeira, 2019.

A produção de metano a partir da biodegradabilidade de um resíduo pode ser determinada pelo potencial bioquímico de geração de metano (PBM). Este varia consideravelmente entre diferentes matérias primas, sendo crucial o seu conhecimento antes da implementação em um processo de biodigestão anaeróbia. Vários métodos experimentais e teóricos podem ser usados para determinar o PBM, com suas vantagens e desvantagens referentes à simplicidade, eficácia, tempo e custos. Existem diversos fatores condicionantes dos resultados dos testes PBM, com evidente variabilidade na duração dos experimentos. Estas iniciativas geram dificuldades nos procedimentos e problemas na comparação dos efeitos obtidos onde se utilizam substratos semelhantes, além dos elevados custos com análises químicas. O uso da espectroscopia de reflectância no infravermelho próximo (Near Infrared Reflectance Spectroscopy – NIRS) para a determinação do BMP é uma aplicação relativamente nova, de grande utilidade pela rapidez, não demandar reagentes e ser uma técnica não destrutiva. Este trabalho oferece uma revisão sobre a técnica NIRS, amparada no desenvolvimento computacional e na quimiometria, a qual está fundamentada no incremento dos modelos de calibração e validação. Diversos trabalhos foram conduzidos com aplicação de ferramentas de estatística multivariada. Através do uso de parâmetros matemáticos pode-se correlacionar características espectrais da composição química dos substratos (variáveis independentes) com a potencialidade de geração de metano (variável dependente). As futuras pesquisas que envolvem modelos de predição mais robustos devem considerar as fontes de variabilidade e a seleção criteriosa das amostras. A tecnologia baseada na NIRS se constitui em uma ferramenta de suporte nas pesquisas sobre PBM onde diversos estudos demonstram as vantagens na predição dos resultados, sendo possível a utilização dos modelos gerados para o gerenciamento e otimização de plantas de biogás.

**Palavras-chave:** Biogás. VDI 4630. Digestão anaeróbia.

## ABSTRACT

BODENMULLER FILHO, Anselmo. **APPLICATION OF NEXT INFRARED REFLECTANCE SPECTROSCOPY (NIR) IN THE DETERMINATION OF BIOCHEMICAL METHANE POTENTIAL – REVIEW** 2019. 26 folhas. Monografia (Especialização em Tecnologias da Cadeia Produtiva do Biogás - Universidade Tecnológica Federal do Paraná). Medianeira, 2019.

The production of methane from the biodegradability of a waste can be determined by the biochemical potential of methane generation (BMP). This varies considerably between different raw materials, and their knowledge is crucial before implementation in an anaerobic biodigestion process. Several experimental and theoretical methods can be used to determine PBM, with its advantages and disadvantages regarding simplicity, effectiveness, time and costs. There are several conditioning factors of the results of the PBM tests, with evident variability in the duration of the experiments. These initiatives create difficulties in the procedures and problems in the comparison of the effects obtained using similar substrates, in addition to the high costs with chemical analysis. The use of Near Infrared Reflectance Spectroscopy (NIRS) for the determination of BMP is a relatively new application, very useful for speed, not requiring reagents and a non-destructive technique. This work offers a review of the NIRS technique, based on computational development and chemometrics, which is based on the increment of calibration and validation models. Several studies were conducted with the application of multivariate statistical tools. Through the use of mathematical parameters one can correlate spectral characteristics of the chemical composition of the substrates (independent variables) with the prediction models should consider the sources of variability and the careful selection of samples. The NIRS-based technology is a support tool in the BMP research where several studies demonstrate the advantages in predicting the results, being possible to use the models generated for the management and optimization of biogas plants.

**Keywords:** Biogas. BMP. NIRS.

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO .....</b>	<b>08</b>
<b>2 POTENCIAL BIOQUÍMICO DE METANO .....</b>	<b>09</b>
<b>3 MÉTODO CONVENCIONAL .....</b>	<b>13</b>
<b>4 MÉTODO POR NIRS .....</b>	<b>15</b>
<b>5 PERSPECTIVAS NA DETERMINAÇÃO DO BMP POR NIRS .....</b>	<b>17</b>
<b>6 DESVANTAGENS NA APLICAÇÃO DO NIRS.....</b>	<b>19</b>
<b>7 CONCLUSÕES.....</b>	<b>20</b>
<b>8 REFERÊNCIAS .....</b>	<b>21</b>



## 1 INTRODUÇÃO

A necessidade de energia renovável de baixo carbono está aumentando a fim de substituir os combustíveis fósseis convencionais (carvão, petróleo, gás natural...), colaborando na redução da poluição ambiental e das emissões de gases de efeito estufa (GEE). O biogás é considerado uma forma alternativa de energia renovável o qual contribui para geração de calor e eletricidade ou como combustível veicular (Fitamo et al., 2017).

A produção de biogás acontece por meio da digestão anaeróbia (DA) de resíduos orgânicos de procedências urbana, industrial e agropecuária. Esta diversidade de matérias primas utilizadas nas plantas de biogás, é um fator de difícil solução no manejo de estocagem, alimentação do biodigestor e determinação das taxas de mistura de digestão para maximizar a recuperação de energia (Lisboa & Lansing, 2013).

Plantas de geração de biogás modernas seguem recomendações técnicas precisas, a fim de melhorar a eficiência de tempo, de competitividade em custos e estratégias operacionais. À medida que um novo substrato (matéria-prima) é disponibilizado, o mesmo é analisado quanto à composição química e ao potencial metanogênico teórico, conhecido no meio científico como Biochemical Methane Potential (BMP), notoriamente como Potencial Bioquímico de Metano (PBM). O conhecimento do valor de PBM de um novo substrato é crucial antes de seu uso adicional em um processo existente ou para o projeto de uma nova planta de tratamento (Doublet et al., 2013). Caso se constatar a viabilidade técnica, em termos de demanda por biogás, pode-se aprofundar a investigação utilizando testes em reatores de bancada.

Segundo Silva et al. (2017), o teste PBM é uma técnica analítica chave para avaliar a implementação e otimização de biotecnologias anaeróbicas. No entanto, esta técnica é caracterizada por longos períodos de teste, o que não é adequado para empresas públicas, de consultoria ou para operadores de plantas cujos processos de tomada de decisão devem ser melhorados.

O PBM varia consideravelmente entre diferentes matérias primas, devido às suas diversas composições orgânicas e suas respectivas degradabilidades. As reflexões de Cárdenas-Cleves et al. (2016) apresentam o teste PBM como uma metodologia simples, rápida e de baixo custo. Entretanto, existe uma alta variabilidade entre as propostas metodológicas e experimentais para realizar o teste de PBM, a ponto de usar diferentes denominações para este ensaio. Outro fator é a variabilidade na duração dos

experimentos. Estas iniciativas geram dificuldades nos procedimentos e problemas na comparação dos resultados obtidos onde se utilizam substratos semelhantes.

O uso da espectroscopia de reflectância no infravermelho próximo (Near Infrared Reflectance Spectroscopy – NIRS) para a determinação do PBM é uma aplicação relativamente nova. Ward (2016) sugere que antes da NIRS ser operada, muitas incertezas precisam ser superadas, especialmente quanto ao erro padrão de laboratório do método de referência.

A partir destas perspectivas, existe necessidade de desenvolver um método analítico rápido e confiável para determinar a PBM. O objetivo deste estudo foi fazer o levantamento de um método alternativo para a determinação do PBM utilizando NIRS.

## **2 POTENCIAL BIOQUÍMICO DE METANO**

O potencial bioquímico de geração de metano ou PBM, é uma medida da biodegradação da amostra de um substrato e mede a produção de metano a partir da biodegradabilidade do resíduo (Owen et al., 1979; Penteado et al., 2018). O teste PBM pode servir para determinar a biodegradabilidade anaeróbica e a produção máxima de metano a partir de resíduos orgânicos; identificar o potencial de produção de energia de um substrato; identificar e desenvolver novos indicadores para a avaliação de potenciais substratos; selecionar o inóculo e identificar a adaptação ou inibição de microrganismos; determinar a cinética de degradação para a calibração de modelos matemáticos que permitem simular o processo de digestão; prever o funcionamento de digestores em grande escala e avaliar o efeito da co-digestão de substratos diferentes (Angelidaki et al., 2009).

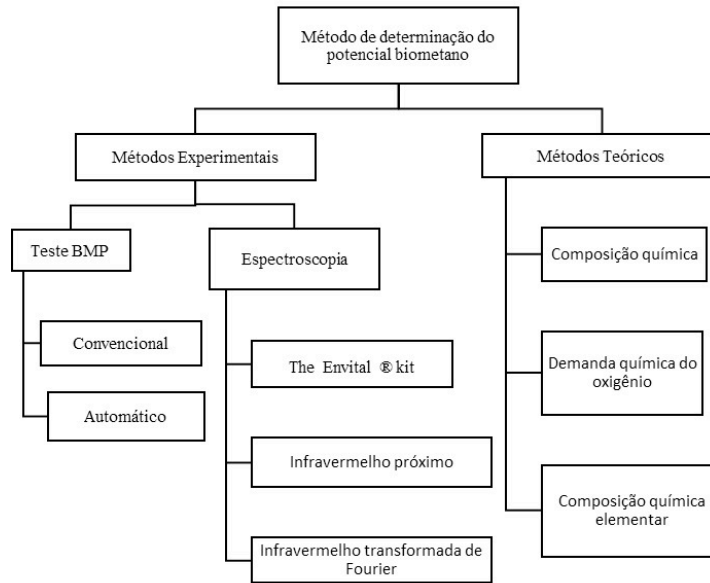
Diversas alternativas foram propostas para estimar o PBM de substratos orgânicos (Hansen et al., 2004). Basicamente, os métodos usam o mesmo princípio, mas as abordagens técnicas e configurações experimentais podem ser diferentes (Jingura & Kamusoko, 2017). Na maioria dos estudos avaliam-se a biodegradabilidade de matéria orgânica ou PBM pelo conteúdo de constituintes orgânicos, e poucos trabalhos concentram-se no conteúdo de lignina (Triolo et al., 2011).

Diferentes fatores condicionam o teste de PBM, os quais se podem dividir naqueles relacionados ao substrato, ao inóculo, às condições operacionais e experimentais. Quanto ao substrato os fatores se referem à caracterização físico-química, ao requerimento de pré-tratamento, concentração inicial, quantidade e qualidade. Quanto ao inóculo se

relacionam à procedência e aclimatação, caracterização físico-química, concentração inicial, quantidade e qualidade. Quanto às condições experimentais se pautam aos métodos de quantificação do metano (volumétrico, manométrico e cromatografia). Os métodos volumétricos e manométricos, que dependendo da configuração conseguem medir o biogás gerado, são os mais utilizados nos estudos de PBM (Esposito et al., 2012). Contudo, é necessário o uso de cromatografia gasosa para determinar a qualidade e quantidade dos componentes. E quanto às condições experimentais físicas indicadas pela capacidade do reator, número de repetições e controle, duração do ensaio, temperatura e agitação. Quanto condições experimentais químicas figuram o ajuste de pH e alcalinidade, solução dos nutrientes, condições anaeróbias, captura de CO<sub>2</sub> e relação substrato / inóculo (Angelidaki et al., 2009; Raposo et al., 2011a).

O PBM consiste em um teste clássico, muito utilizado e considerado método experimental de baixo custo, reprodutibilidade e com facilidade de instalação. Este procedimento possibilita monitorar a inibição da DA para diferentes condições, estimar melhores taxas entre substrato/inóculo e indicar o tempo de retenção necessário para se completar a DA. Os ensaios são monitorados através de medições pressões e temperaturas internas além da pressão ambiente. Pode-se adicionar solução tampão e nutrientes a fim de propiciar pH neutro e energia para os microrganismos. O grau de degradação do substrato é avaliado após a incubação, em intervalos de tempo pré-estabelecidos por meio da observação produção acumulada de metano e determinação da taxa de BA e observação da quantidade de substrato consumido (Raposo et al., 2009; Raposo et al., 2012; Schievano et al., 2010). O conhecimento da PBM é uma variável determinante no projeto operacional da usina de biogás, porém, sob outro aspecto, Fitano et al. (2017) afirmam que a análise PBM tem como desvantagem a demora na tomada de decisões.

Os métodos de determinação do PBM, apresentados na Figura 1, são baseados na medição ou previsão (métodos teóricos) da produção de metano em função da concentração de carga orgânica aplicada / concentração de sólidos voláteis do inóculo ou do substrato.



**Figura 1. Métodos de determinação de potencial de biometano (adaptado de Jingura & Kamusoko, 2017)**

Podem-se citar algumas vantagens e desvantagens dos vários métodos de PBM. Segundo Esposito et al. (2012), caso o PBM tiver a configuração experimental as vantagens são a facilidade de utilização, o baixo custo e a repetibilidade. Como desvantagens ocorrem a demora na execução e o consumo de recursos.

Na modalidade de PBM automático se beneficia com o menor trabalho, equipamento acessível com alta qualidade e quantidade adequada de dados. Por outro lado, Jingura & Kamusoko (2017) entendem que será requerido o laboratório especializado.

O uso de NIRS para estimar o PBM tem como vantagens ser um método rápido, livre de produtos químicos, não ser destrutivo, fácil de usar, desde que existam as devidas calibrações. Ao passo que, as desvantagens se configuram por ser equipamento de alto valor, a calibração ser menos precisa do que na química úmida e ter necessidade de diversas amostras para evitar estimativas errôneas (Manley, 2014).

Bekiaris et al. (2015) foram os pioneiros na determinação da PBM por espectroscopia de infravermelho médio com transformada de Fourier (Fourier transform midinfrared spectroscopy - FTIR). Como vantagens pode-se enumerar ser método simples e relativamente rápido, sensível e requerer pequena quantidade de amostra. Ainda, é não destrutivo, contando com instrumento e software prontamente disponível, permite fazer análise de amostras múltiplas, ser relativamente barato, fornecer dados qualitativos e quantitativos. As desvantagens são que uma única amostra requer varreduras de fundo e

muitas digitalizações devido a variações nos espectros causada por fatores ambientais que cercam o espectrofotômetro FTIR. Também, pode exigir padronização, coleta de dados extensiva e habilidades em análise quimiométrica de espectros.

Labatut et al. (2011) discutiram sobre os métodos teóricos para determinação da PBM. Como vantagens pode-se citar a rapidez, o custo baixo e a utilidade nos casos em que há restrição ao laboratório. De outra maneira, a precisão de cada método pressupõe degradação completa da matéria orgânica, infelizmente, a digestibilidade real é geralmente de 27 a 76%. Isto indica que o PBM é superestimado. Várias inibições podem ocorrer durante a DA sendo que estas variáveis não são consideradas. Ocorre a necessidade de outras mensurações que demandam tempo e recursos.

Seguindo a mesma divisão apresentada na Figura 1, na Tabela 1 são listados alguns estudos sobre métodos disponíveis para estimar o potencial de biometano (experimentais ou teóricos).

**Tabela 1. Valores de BMP de vários materiais obtidos por diferentes métodos (adaptado de Jingura & Kamusoko, 2017)**

Método	Substrato	BPM	Referência
<b>Experimental</b>			
Convencional	Óleo flutuante desnatado de resíduos alimentares	608-847 mL g <sup>-1</sup>	Meng et al. (2015)
	Silagem azevém ( <i>Lolium perenne</i> )	400 L CH <sub>4</sub> kg VS <sup>-1</sup>	Wall et al. (2013)
	Lodo de laticínio	239 L CH <sub>4</sub> kg VS <sup>-1</sup>	
	Esterco suíno	417 L <sub>N</sub> CH <sub>4</sub> kg VS <sup>-1</sup>	Triolo et al. (2011)
	Milho	399 L <sub>N</sub> CH <sub>4</sub> kg VS <sup>-1</sup>	
	Palha	290 L <sub>N</sub> CH <sub>4</sub> kg VS <sup>-1</sup>	
Automático	Bagaço de cana pré-tratado	200 L <sub>N</sub> CH <sub>4</sub> kg VS <sup>-1</sup>	Badshah et al. (2012)
	Celulose	366 mL CH <sub>4</sub> kg VS <sup>-1</sup>	Wang et al. (2014)
	Glicerol	300-310 m <sup>3</sup> Mg <sup>-1</sup>	Kuusiki et al. (2013)
	Lodo cru	140-230 m <sup>3</sup> Mg <sup>-1</sup>	
	Resíduo da piscicultura	260 m <sup>3</sup> Mg <sup>-1</sup>	
<b>Espectroscopia</b>			
NIR	Resíduo sólido municipal	61 mL CH <sub>4</sub> g <sup>-1</sup> VS	Lesteur et al. (2011)
	Biomassa vegetal	136-478 LN CH <sub>4</sub> kg VS <sup>-1</sup>	Triolo et al. (2014)
Infravermelho com transformada de Fourier	Forragens: classe I	227 LN CH <sub>4</sub> kg VS <sup>-1</sup>	Bekiaris et al. (2015)
	Forragens: classe II	327 LN CH <sub>4</sub> kg VS <sup>-1</sup>	
The Envital® kit	Lodo primário	720 NmL CH <sub>4</sub> g <sup>-1</sup> VS	Bellaton et al. (2016)
	Lodo terciário	640 NmL CH <sub>4</sub> g <sup>-1</sup> VS	
Métodos teóricos	Silagem azevém ( <i>Lolium perenne</i> )	443 L CH <sub>4</sub> kg VS <sup>-1</sup>	Wall et al. (2013)
	Lodo de laticínio	389 L CH <sub>4</sub> kg VS <sup>-1</sup>	Triolo et al. (2011)
	Esterco suíno	450 LN CH <sub>4</sub> kg VS <sup>-1</sup>	
	Milho	452 LN CH <sub>4</sub> kg VS <sup>-1</sup>	
	Palha	448 LN CH <sub>4</sub> kg VS <sup>-1</sup>	

### 3 MÉTODO CONVENCIONAL

Os testes de incubação de PBM convencionais são determinados experimentalmente, com inóculos adicionados, e ocorrem em condições mesofílicas (37

°C) ou termofílicas (55 °C) em um ambiente anaeróbico. Existe a necessidade de usar um inóculo aclimatado ao teste ou condições adaptadas ao substrato que será avaliado, para evitar que a atividade insuficiente ou a qualidade do inóculo levem a resultados errados (Steinmetz et al., 2014). A medição neste caso é trabalhosa e demorada, e normalmente pode levar de 30 a 90 dias ou mais (Fitano et al., 2017). Estas etapas podem elevar custos, devido ao armazenamento e manutenção, além de haver riscos na estabilidade da alimentação do reator e na mistura ideal de substratos (Angelidaki et al., 2009; Hansen et al., 2004).

Alguns métodos padrão normativos para o ensaio de BMP são descritos em DIN 38414-8 (1985), ISO 11734 (1995), ASTM E2170-01 (2013) e VDI 4630 (2014). A norma alemã VDI 4630 estabelece condições para execução de ensaios cinéticos em batelada, semicontínuos e contínuos para avaliação da degradação anaeróbia de substratos orgânicos, as quais são apresentadas por etapas na Figura 2.

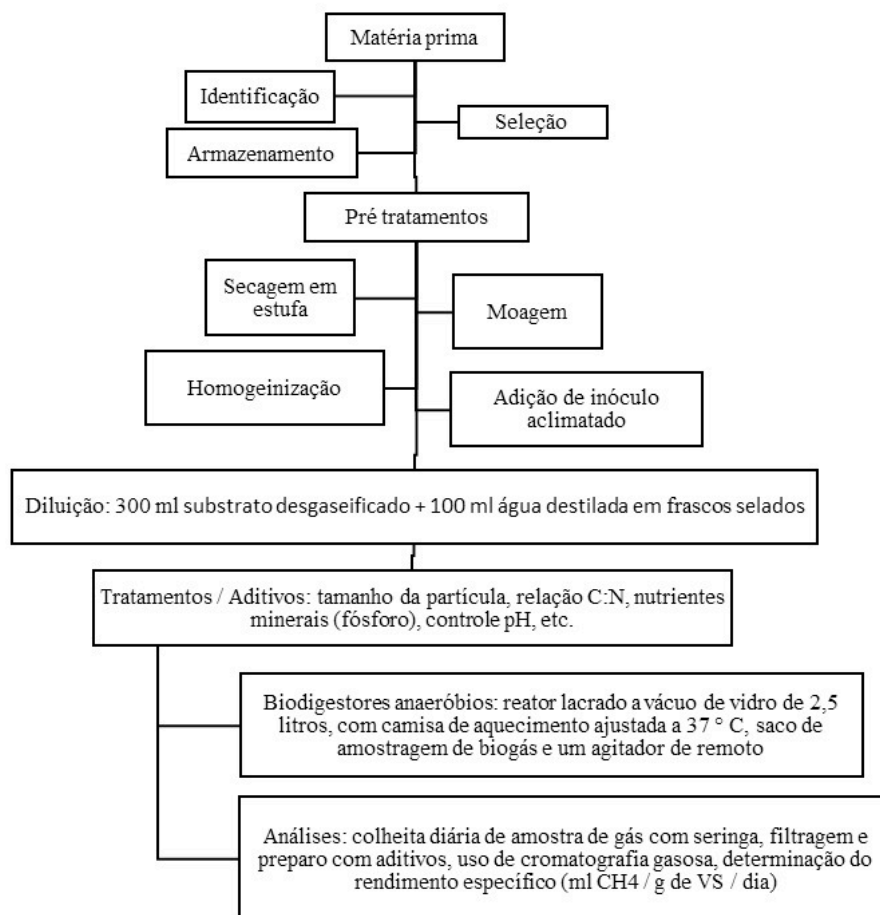


Figura 2. Visão geral esquemática do método VDI 4630 (adaptado de Zealand et al., 2017)

Há uma diversidade de abordagens e métodos usados para determinar PBM. O trabalho de Raposo et al. (2011b) buscou elucidar este panorama discutindo diferentes parâmetros de determinação para avaliação comparativa, partindo de análises de 17 laboratórios. E a extensa literatura publicada anteriormente sobre ensaios de PBM foi resumida com foco em dois temas principais: em primeiro lugar, a produção de substratos e, em segundo lugar, a descrição dos vários procedimentos experimentais utilizados para dados relatados. Estes autores concluíram que os resultados do PBM compilados demonstraram a falta uniformidade nos dados relatados, provavelmente devido aos inóculos e às condições experimentais utilizadas.

De acordo com Strömberg et al. (2014) os resultados para o mesmo substrato geralmente diferem entre os laboratórios e é necessário muito trabalho para a padronização dos testes PBM. Neste estudo, os efeitos de quatro fatores ambientais (temperatura e pressão ambiente, teor de vapor d'água e composição inicial do gás no reator) na cinética de degradação e PBM foram avaliados. O maior efeito sobre o PBM foi registrado em testes realizados em altas altitudes devido a uma baixa pressão ambiente.

Angelidaki et al. (2009) recomendam que o inóculo deve ser desgaseificado para reduzir o potencial de gás residual. Deve-se incubar o inóculo coletado por um período de 2 a 5 dias à temperatura do reator, reduzindo assim a produção de gás do inóculo. Em alguns casos, o inóculo é também filtrado grosseiramente para melhorar a homogeneidade (Moller et al., 2004).

#### **4 MÉTODO POR NIRS**

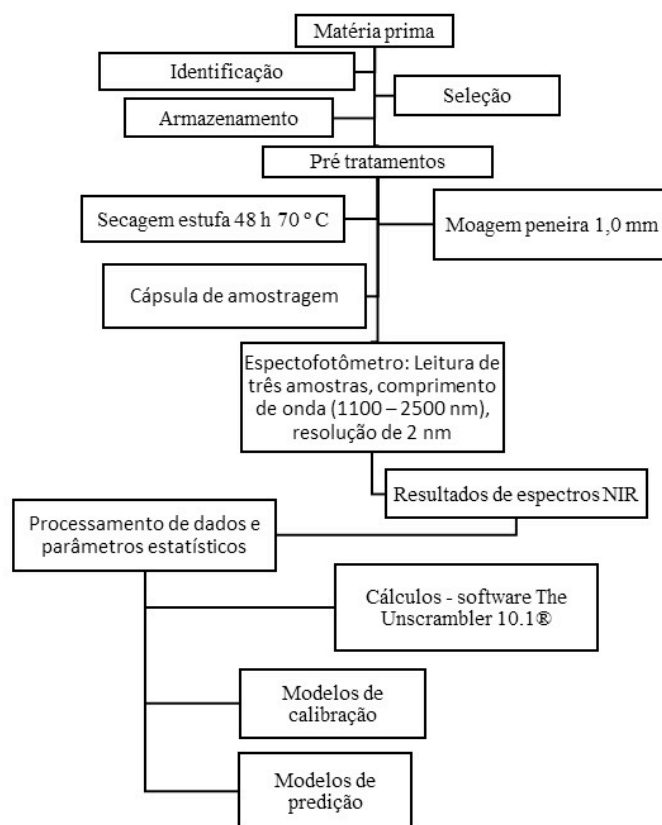
A espectroscopia NIRS é aplicada como uma ferramenta analítica durante o processo tecnológico e controle de qualidade em diversas áreas: agricultura, alimentos, bebidas, produtos farmacêuticos, petroquímicos, têxteis, cosméticos, medicina, química, madeira, solo, etc. (Manley, 2014). E aparece como um método alternativo de determinação do PBM.

O princípio de análise da NIRS consiste na aplicação do infravermelho (IV) próximo com diferentes comprimentos de ondas. Baseado nas diferentes características de absorção e dispersão da luz, ele avalia, de forma quantitativa e qualitativa, os componentes moleculares de um tecido biológico. Quando a luz atinge um tecido biológico, sua transmissão nesse tecido depende da combinação dos efeitos de reflexão, dispersão e absorção. Enquanto a reflexão é puramente uma função do ângulo de



entrada da luz na superfície tecidual, a dispersão e a absorção são propriedades dependentes do comprimento de onda da luz irradiante. A dispersão da luz no tecido é menor com comprimentos de ondas maiores, propriedade essa que favorece a transmissão do IV-próximo, que possui maior comprimento de onda dentro do espectro da luz<sup>1</sup> (Lima & Bakker, 2011). O método de determinação por NIRs é apresentado na Figura 3.

Atualmente, o avanço na tecnologia NIRS indica que já se encaminha para análises de sistemas online, com aparelhos móveis miniaturizados para análise a campo. Contudo, é necessário melhorar a precisão e assegurar a estabilidade destes instrumentos. Novos desenvolvimentos em quimiometria permitirão a geração de modelos matemáticos genéricos mais precisos, rápidos e robustos.



**Figura 3. Esquema de desenvolvimento de modelos de calibração e predição com uso da NIRS (adaptado de Mayer et al., 2011)**

<sup>1</sup> O espectro eletromagnético entre 390 e 900 nanômetros (nm) determina o espectro da luz. Além da forma visível que conhecemos, esse espectro contém também a luz infravermelha e a ultravioleta. A região do infravermelho (IV) estende-se dos  $3 \times 10^{11}$  Hz até aproximadamente os  $4 \times 10^{14}$  Hz e é subdividida em três regiões: o IV-próximo (ou melhor, próximo da luz visível: 780 – 2500 nm), o IV-intermédio (2500 – 50000 nm) e o IV-longínquo (50000 nm – 1 mm) (Lima & Bakker, 2011).

## 5 PERSPECTIVAS NA DETERMINAÇÃO DO BMP POR NIRS

A determinação do PBM, por testes de fermentação, está condicionada às diversas variáveis como: balanço de nutrientes, pH, pressão, temperatura, atividade biológica do inóculo, entre outras, podendo mascarar o real comportamento do resíduo como substrato para a DA. Já os métodos químicos são confiáveis, contudo, requererem produtos químicos perigosos. Tratam-se de análises demoradas e dispendiosas com pouca aplicação para operação de digestores de biogás em escala real (Triolo et al., 2014; Godin et al., 2015 b).

A NIRS é uma alternativa simples, rápida, barata, limpa, não destrutiva e confiável, amplamente utilizada para a análise quantitativa e qualitativa de produtos farmacêuticos, alimentos, rações e plantas. Este método pode prever variáveis diferentes por cerca de 1% a 5% do custo do procedimento químico por amostra e pode ser usado para controle de processos on-line (Godin et al., 2015 b).

A tecnologia baseada na NIRS se constitui em uma ferramenta de suporte nas pesquisas sobre PBM onde diversos estudos demonstram as vantagens na predição dos resultados (Raju et al., 2011; Doublet et al., 2013; Godin et al., 2015b; Fitamo et al., 2017; Rodrigues et al., 2019), sendo possível a utilização dos modelos gerados para o gerenciamento e otimização de plantas de biogás (Wolf et al., 2011; Godin et al., 2015a).

O estudo de Wolf et al. (2011) afirma ser possível utilizar a NIRS para uma análise contínua da biomassa como insumo para uma usina de biogás e dos meios no interior dos digestores, após os resultados indicaram alto grau de precisão dos principais parâmetros do processo em comparação com análises laboratoriais. A medição do fluxo volumétrico do biogás bruto nas diferentes etapas do processo foi realizada com medidores ultrassônicos e obtiveram medições satisfatórias. O objetivo foi adotar estes resultados para desenvolver um modelo para automação dos processos.

Raju et al. (2011) estudaram NIRS como um método indireto e rápido para prever PBM de gramíneas forrageiras, o que resultou nas melhores estatísticas de previsão com coeficiente de determinação  $R^2 = 0,69$ . O pré-processamento dos dados espectrais NIRS melhorou os modelos apenas ligeiramente. Outros métodos analíticos associados à análise de forragem, como fibra em detergente neutro (FDN) e o ensaio *in vitro* de digestibilidade da matéria orgânica (DIVMO), também foram testados em amostras a fim de estudar a aplicabilidade modelos em prever PBM (Andrés et al., 2005). Os novos

modelos de regressão foram obtidos usando o método dos quadrados mínimos parciais (partial least squares - PLS). Comparado aos modelos baseados nas previsões de FDN e DIVMO do PBM, o modelo baseado na previsão NIRS obteve os melhores resultados.

Rodrigues et al. (2019) exploraram dados disponíveis na literatura para dez categorias de substratos para comparar e desenvolver novos métodos e modelos matemáticos capazes de prever BMP, por ser demorado, trabalhoso e caro. Três substratos (resíduos de bananeira, resíduos de tomate e águas residuárias de vinícolas) foram testados e comparados com mais de 150 resultados da literatura. A predição de PBM baseada na espectroscopia NIRS combinada com um modelo de regressão multivariado, revelou ser um método promissor tanto para dados da literatura como para substratos analisados.

Em contrapartida, Fitamo et al. (2017) propuseram um estudo que buscou desenvolver um modelo rápido e confiável baseado em NIRS para a predição do PBM a partir de resíduos orgânicos urbanos (urban organic waste - UOW). O modelo foi composto por 87 amostras de resíduos UOW somadas a 88 amostras de biomassa vegetal, totalizando 175 dados para desenvolver um modelo matemático PBM. Os resultados foram bastante satisfatórios sob o aspecto estatístico. O coeficiente de determinação ( $R^2$ ) e o erro médio quadrático na predição do modelo foram 0,88 e 44 mL  $\text{CH}_4$  / g Sólidos Voláteis (SV), respectivamente. No modelo combinado calculado pela NIRS os valores foram os seguintes:  $R^2 = 0,89$  e 50 mL  $\text{CH}_4$  / g SV.

A NIRS foi utilizada para prever o potencial de biogás e a degradação cinética de várias silagens de milho. Resultados muito encorajadores foram obtidos para a calibração do potencial de biogás ( $R^2 = 0,97$ ), enquanto a previsão NIRS foi menos precisa para parâmetros de cinética (Mayer et al., 2011).

Na pesquisa de Stockl & Lichti (2018), a NIRS foi aplicada para monitorar o conteúdo de parâmetros específicos do processo na digestão anaeróbia. Os modelos de calibração desenvolvidos foram capazes de mostrar mudanças em parâmetros de processo como ácidos graxos voláteis (volatile fatty acids - VFA), ácido propiônico, carbono inorgânico total (total inorganic carbon - TIC) e a relação dos ácidos graxos voláteis com o tampão carbonato (VFA / TIC). Com base na calibração dos modelos para VFA e TIC, os valores poderiam ser previstos com  $R^2$  de 0,94 e 0,97, respectivamente. Os resultados foram consistentes para todos os parâmetros do processo e comprovaram excelente adequação do sistema de medição NIRS, para identificar qualquer perturbação no processo durante a medição.

No estudo de Triolo et al. (2014) foi testado o modelo PLS para uma rápida determinação de PBM usando NIRS aplicando uma série de métodos de pré-processamento, 88 amostras de biomassa vegetal de ampla variedade foram usadas para predição do modelo. O novo modelo NIRS foi moderadamente bem-sucedido na aplicação e poderia ser uma ferramenta alternativa moderna para superar os problemas dos métodos atuais de PBM.

## **6 DESVANTAGENS NA APLICAÇÃO DO NIRS**

A principal desvantagem do método NIRS é que ele é um método secundário e, conseqüentemente, deve ser calibrado ao método analítico primário. Este referencial necessita de avançados modelos estatísticos multivariados, como por exemplo, a regressão de quadrados mínimos parciais (PLS).

O modelo de calibração deve ser construído com dados determinados por uma referência primária precisa, além de possuir conjunto de dados de grande variabilidade da população prevista (variabilidade espectral) e da característica química (grande faixa de concentração) (Godin et al., 2015 b; Ward (2016)), por exemplo, são necessárias de 100 a 300 amostras para estabelecer um modelo de previsão robusto de um produto agrícola (Godin et al., 2015 b). O que na opinião de Ward (2016) o teste PBM se configura na maior fonte de erros para que os resultados sejam validados pela NIRS.

Outro problema citado por Ward (2016) se refere que muitas calibrações usadas na NIRS foram baseadas em equipamentos de laboratório, os quais não são particularmente adequados para uso em aplicações industriais. O espectrofotômetro NIR podem sofrer pequenas variações mudanças de comprimento de onda e resposta de absorvância, mesmo sendo do mesmo modelo, além de poder mudar a resposta ao longo do tempo. Desta maneira, é necessário acompanhamento técnico na transferência de calibrações, selecionando comprimentos de onda e empregando vários métodos de pré-tratamento de dados espectrais.

Outra ressalva seria o tratamento das amostras, pois dentre a maioria dos estudos publicados, apenas Godin et al. (2015) usaram substrato úmido enquanto os demais secaram os substratos, depois os moeram em peneira menor que 1 mm antes das análises. Os tratamentos de secagem e moagem promovem vantagens tanto para o PBM quanto para o NIRS, pois substratos brutos são de natureza heterogênea. Estes autores não encontraram diferenças no modelo de PBM entre amostras úmidas e secas / moídas. Entretanto, secar e moer são atividades demoradas, e perspectivas futuras de análise

automatizada de PBM de substratos exige material fresco e úmido. A homogeneização também é um fator importante, pois a quantidade de substrato adicionada a um ensaio é geralmente pequena.

A forma de apresentação, matéria original, seca (até 60° C), ou moída das biomassas, não afetaram o PBM e nem outras características de produção de gás, não influenciando nos desempenhos dos modelos de predição por aplicação da NIRS (Godin et al., 2015a; Triolo et al., 2011), entretanto, Mayer et al. (2011) descobriram que a secagem e trituração da silagem de milho produzia PBM menor do que aquele obtido com material fresco, um fenômeno atribuído à perda de substâncias voláteis durante o processo de secagem.

No trabalho de Doublet et al. (2013) foi determinado que esforços na adição de mais amostras no conjunto de dados atual, visando realizar calibrações locais, provavelmente tornará possível a elaboração de um modelo global baseado em NIRS. A alternativa para modelos globais é usar modelos locais, como discutido por Godin et al. (2015b), onde o espectro NIR de um substrato foi comparado a um banco de dados e o modelo mais adequado para predição foi escolhido baseado na semelhança espectral. Mas este método requer um grande número de modelos de previsão separados a serem preparados.

Raposo et al. (2012) apresentam valores de PBM aproximados da maioria dos substratos específicos. Apesar das diferenças entre os resultados, os rendimentos de substratos testados anteriormente podem ser estimados dentro de um determinado intervalo esperado com base apenas em dados publicados. Portanto, torna-se necessário reduzir a incerteza no ensaio PBM a fim de imprimir robustez aos dados de referência para produzir modelos eficazes de NIRS.

## **7 CONCLUSÕES**

Diante das dificuldades em determinar-se o PBM de diferentes resíduos, que são alimentados diariamente nas plantas de produção de biogás, busca-se uma proposta metodológica rápida e eficaz que também proporcione repetitividade e comparação dos resultados obtidos, ao menos, entre substratos semelhantes.

O método de determinação por espectroscopia NIRS é rápido e confiável, livre de produtos químicos, não destrutivo e fácil de usar, desde que existam as devidas calibrações. As desvantagens se configuram por ser equipamento de alto valor, a

calibração ser menos precisa do que na química úmida e ter necessidade de diversas amostras para evitar estimativas errôneas.

A predição de PBM baseada na NIRS combinada com um modelo de regressão multivariado, revela-se ser um método promissor, à medida que com o avanço na tecnologia, já se encaminha para análises de sistemas online, com aparelhos móveis miniaturizados para análise a campo. Contudo, é necessário melhorar a precisão e assegurar a estabilidade destes instrumentos.

## 8 REFERÊNCIAS

ANDRÉS, S.; CALLEJA, A.; LÓPEZ, S.; GONZÁLEZ, J.S.; RODRÍGUEZ, P.L.; GIRÁLDEZ, F.J. Prediction of gas production kinetic parameters of forages by chemical composition and near infrared reflectance spectroscopy. **Animal Feed Science and Technology**, v. 123, p. 487-499, 2005.

ANGELIDAKI, I.; ALVES, M.; BOLZONESSA, D.; BORZACCONI, L.; CAMPOS, J. L.; GUWY, A. J.; KALYUZHNYI, S.; JENICEK, P.; VAN LIER, J. B. Defining the biomethane potential (BMP) of solid organic wastes and energy crops: a proposed protocol for batch assays. **Water Science Technology**, v. 59, p. 927-934, 2009. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.2166/wst.2009.040>> Acesso em: 05/10/18

ASTM E2170-01. Standard test method for determining anaerobic biodegradation potential of organic chemicals under methanogenic conditions (Withdrawn 2013). **American Society for Testing and Materials**, 5 p., 2013.

BADSHAH, M.; LAM, D.M.; LIU, J.; MATTIASSON, B. Use of an automatic methane potential test system for evaluating the biomethane potential of sugarcane bagasse after different treatments. **Bioresource Technology**, v. 114, p. 262-269, 2012.

BEKIARIS, G.; TRIOLO, J.M.; PELTRE, C.; PEDERSEN, L.; JENSEN, L.S.; BRUNN, S. Rapid estimation of the biochemical methane potential of plant biomasses using fourier transform mid-infrared spectroscopy photoacoustic spectroscopy. **Bioresource Technology**, v. 197, p. 475-481, 2015.

BELLATON, S.; GUÉRIN, S.; PAUTREMAT, N.; BERNIER, J.; MULLER, M.; MOTOLLET, S.; AZIMI, S.; PAUSS, A.; ROCHER, V. Early assessment of a rapid alternative method for the estimation of the biomethane

potential of sewage sludge. **Bioresource Technology**, v. 206, p. 279-284, 2016.

CÁRDENAS-CLEVES, L.M.; PARRA-OROBIO, B.A. TORRES-LOZADA, P. VÁSQUEZ-FRANCO, C.H. Perspectivas del ensayo de Potencial Bioquímico de Metano - PBM para el control del proceso de digestión anaerobia de residuos. **Revista ION**, v. 29, n. 1, p. 95-108, 2016.

DIN 38414-8. Determination of the amenability to anaerobic digestion (S8). German standard methods for the examination os water, waste water and sludge. Sludge and sediments (group S). **Deutsches Institut für Normung** (Germany Institut for Normative), 6 p., 1985.

DOUBLET, J.; BOULANGER A.; PONTHEUX A.; LAROCHE, C.; POITRENAUD, M.; CACHO RIVERO, J.A. Predicting the biochemical methane potential of wide range of organic substrates by near infrared spectroscopy. **Bioresource Technology**, v. 128, p. 252-258, 2013.

ESPOSITO, G.; FRUNZO, L.; LIOTTA F. ; PANICO A.; PIROZZI, F. Bio-methane potential tests to measure the biogas production from the digestion and co-digestion of complex organic substrates. **Open Environ Engine**, n. 5 p. 1-8, 2012.

FITAMO, T.; TRIOLO, J.M.; BOLDRIN, A.; SCHEUTZ, C. Rapid biochemical methane potential prediction of urban organic waste with near-infrared reflectance spectroscopy. **Water Research**, v. 119, p. 242-251, 2017. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043135417303196?via%3Dihub>> Acesso em: 08/10/18

GODIN, B.; MAYER. F.; AGNEESSENS, R.; GERIN, P.; DARDENNE P.; DELFOSSE P.; DELCARTE J. Biochemical methane potential prediction of plant biomasses: Comparing chemical composition versus near infrared methods and linear versus non-linear models. **Bioresource Technology**, v. 175, p. 382–390, 2015a.

GODIN, B.; AGNEESSENS, R.; DELCARTE, J.; DARDENNE, P. Prediction of chemical characteristics of fibrous plant biomasses from their near infrared spectrum: Comparing local versus partial least square models and crossvalidation versus independent validations. **Journal of Near Infrared Spectroscopy**, v. 23, p. 1–14, 2015b.

HANSEN, T.L.; SCHMIDT, J.E.; ANGELIDAKI, I.; MARCA, E.; JANSEN, J.; La, C.; MOSBAEK, H.; CHRISTENSEN, T.H. Method for determination of methane potentials of solid organic waste. **Waste Management**, v. 24, p. 393-400, 2004. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.wasman.2003.09.009>> Acesso em: 08/10/18

ISO 11734. Evaluation of “ultimate” anaerobic biodegradability of organic compounds in digested sludge – Method by measurement of the biogas production. **International Organization for Standardization**, 14 p., 1995.

JINGURA, R.M.; KAMUSOKO R. Methods for determination of biomethane potential of feedstocks: a review. **Biofuel Research Journal**, v. 14, p. 573-586, 2017.

KUUSIKI, A.R.G.O.; KUUSIK, A.A.R.E.; LOIGU, E.; SOKK, O.L.E.V.; Predicting preferable substrate blends for the production of biogas. Proceedings of the 9th International Conference on Energy, Environment, **Ecosystems and Sustainable Development**, Lemesos, Cyprus, p. 192-197, 2013.

LABATUT, R.A.; ANGENENT, L.T.; SCOTT, N.R. Biochemical methane potential and biodegradability of complex organic substrates. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 3, p. 2255-2264, 2011.

LESTEUR, E.; LATRILLE, E.; BELLON-MAUREL, V.; ROGER, J.M.; GONZALEZ, C. et al. First step towards a fast analytical method for the determination of biochemical methane potential of solid wastes by near infrared spectroscopy. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 3, p. 2280-2288, 2011.

LIMA, A.; BAKKER, J. Espectroscopia no infravermelho próximo para a monitorização da perfusão tecidual. **Revista Brasileira de Terapia Intensiva**, v. 23, n. 3, p. 341-351, 2011.

LISBOA, M.S.; LANSING, S. Characterizing food waste substrates for co-digestion through biochemical methane potential (BMP) experiments. **Waste Management**, v. 33, n. 12, p. 2664-2669, 2013.

MANLEY, M. Near-infrared spectroscopy and hyperspectral imaging: non-destructive analysis of biological materials. **Chemical Society Reviews**, v. 43, p. 8200-8214, 2014.

MAYER, F.; NOO, A.; SINNAEVE, G. DARDENNE, P.; HOFFMANN, L.; FLAMMANG, J.; FOUCART, G.; GERIN, P.; DELFOSSE, P. Evaluation of the prediction of biogas production from maize silages with Near InfraRed Spectroscopy (NIRS). **Progress in Biogas Stuttgart-Hohenheim**, 2011.

MENG, Y.; LI, S.; YUAN, H.; ZOU, D.; LIU, Y.; ZHU, B.; CHUFO, A.; JAFFER, M.; LI, X. Evaluating biomethane production from anaerobic mono-and co-digestion of food waste and floatable oil (FO) skimmed from food waste. **Bioresource Technology**, v. 185, p. 7-13, 2015.



MOLLER, H. B.; SOMMER, S. G.; AHRING, B. K. Methane productivity of manure, straw and solid fractions of manure. **Biomass & Bioenergy**, v. 26, n. 5, p. 485-495, 2004.

OWEN, W. F.; STUCKEY D. C.; HEALV JR., J. B.; YOUNG, L. Y.; MCCARTY, P. L. Bioassay for monitoring Biochemical Methane Potential and anaerobic toxicity. **Water Research**, n. 13, p. 485-492, 1979.

PENTEADO, M. C.; SCHIRMER, W. N.; DOURADO, D. C.; GUERI, V. D. Análise do potencial de geração de biogás a partir da biodigestão anaeróbia da vinhaça e do bagaço de cana. **Biofix Scientific Journal**, v. 3, 2018. Disponível em: <<https://revistas.ufpr.br/biofix/article/view/56013>> Acesso em: 08/10/2018.

RAJU, C.S.; ALASTAIR J.W., LISBETH, N. HENRIK, B.M. Comparison of near infra-red spectroscopy, neutral detergent fibre assay and in-vitro organic matter digestibility assay for rapid determination of the biochemical methane potential of meadow grasses. **Bioresource Technology**, v. 102, p. 7835-7839, 2011.

RAPOSO, F.; BORJA, R.; MARTÍN, M. A.; MARTÍN, A.; DE LA RUBIA, M. A.; RINCÓN, B. Influence of inoculum–substrate ratio on the anaerobic digestion of sunflower oil cake in batch mode: Process stability and kinetic evaluation. **Chemical Engineering Journal**, v. 149, n. 1, p. 70-77, 2009.

RAPOSO, F.; RUBIA, M.A. DE LA, FERNÁNDEZ-CEGRÍ, V.; BORJA, R. Anaerobic digestion of solid organic substrates in batch mode: An overview relating to methane yields and experimental procedures. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, p. 861-877, 2011a.

RAPOSO, F.; FERNÁNDEZ-CEGRI, V.; DE LA RUBIA, M. A. BORJA, R. BÉLINE, F.; CAVINATO C.; DEMIRER, G. FERNANDEZ, B.; FERNADEZ-POLANCO, M.; FRIGON, J. C.; GANESH, R.; KAPARAJU, P.; KOUBOVA, J.; MENDEZ, R.; MENIN, G.; PEENE, A.; SCHERER, P.; TORRIJOS, M.; UELLEND AHL, H.; WIERINCK, I.; WILDE, V. de, Biochemical methane potential (BMP) of solid organic substrates: Evaluation of anaerobic biodegradability using data from an international interlaboratory study. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 86, n. 8, p. 1088-1098, 2011b.

RAPOSO, F.; DE LA RUBIA, M.; FERNÁNDEZ-CEGRÍ, V.; BORJA, R. Anaerobic digestion of solid organic substrates in batch mode: an overview relating to methane yields and experimental procedures. **Renew Sustainable Energy Rev.**, v. 16, p. 861-877, 2012.

RODRIGUES, R.P.; RODRIGUES, D.P.; KLEPACZ-SMOLKA, R. .; MARTINS, R.C.; QUINA, M.J. Comparative analysis of methods and models for predicting biochemical

methane potential of various organic substrates. **Science of the Total Environment**, v. 649, p. 1599-1608, 2019.

SCHIEVANO, A.; D'IMPORZANO, G.; MALAGUTTI, L.; FRAGALI, E.; RUBONI, G.; ADANI, F. Evaluating inhibition conditions in high-solids anaerobic digestion of organic fraction of municipal solid waste. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 14, p. 5728-5732, 2010.

SILVA, C.DA; ASTALS, S.; PECES, M.; CAMPOS, J.L.; GUERRERO, L. Biochemical methane potential (BMP) tests: Reducing test time by early parameter estimation. **Waste Management**, v. 71, p.19-24, 2018.

STEINMETZ, R.L.R.; KUNZ, A.; AMARAL, A.C. do; SOARES, H. M.; SCHMIDT, T.; WEDWITSCHKA, H.S Suggested method for mesophilic inoculum acclimation to BMP assay, In: SIMPOSIO LATINOAMERICANO DE DIGESTIÓN ANAEROBIA, 11., 2014, La Habana. Anais... La Habana: IWA, 2014.

STRÖMBERG, S.; NISTOR, M.; LIU, J. Towards eliminating systematic errors caused by the experimental conditions in Biochemical Methane Potential (BMP) tests. **Waste Management**, v, 34, n. 11, p. 1939-1948, 2014.

STOCKL, A.; LICHTI, F. Near-infrared spectroscopy (NIRS) for a real time monitoring of the biogas process. **Bioresource Technology**, v. 247, p. 1249-1252, 2018.

TRIOLO, J.M.; SOMMER, S.G.; MOLLER, H.B.; WEISBJERG, M.R.; JIANG, X.Y. A new algorithm to characterize biodegradability of biomass during anaerobic digestion: influence of lignin concentration on methane production potential. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 20, p. 9395-9402, 2011.

TRIOLO, J.M.; ALASTAIR, J.W.; LENE, P.; METTE, M.L.; HAIYAN, Q.; SVEN, G.S. Near Infrared Reflectance Spectroscopy (NIRS) for rapid determination of biochemical methane potential of plant biomass. **Applied Energy**, v. 116, p. 52-57, 2014.

VDI 4630, 2006. Fermentation of organic materials: characterization of the substrate, sampling, collection of material data, fermentation tests. In: **Verein Deutscher Ingenieure**, Berlin, Germany.

ZEALAND, A. M.; ROSKILLY, A. P.; GRAHAM, D. W. Effect of feeding frequency and organic loading rate on biomethane production in the anaerobic digestion of rice straw. **Applied Energy**, v. 207, p. 156-165, 2017.

WALL, D. M., O'KIELY, P.; MURPHY, J. D. The potential for biomethane from grass and slurry to satisfy renewable energy targets. **Bioresource Technology**, v. 149, p. 425-431, 2013.

WANG, B.; NGES, I.A.; NISTOR, M.; LIU, J. Determination of methane yield of cellulose using different experimental setups. **Water Science Technology**, v. 70, n. 4, p. 599-604, 2014.

WARD, A. J. Near-Infrared Spectroscopy for Determination of the Biochemical Methane Potential: State of the Art. **Chemical, Engineering & Technology**, v. 39, n. 4, p. 611-619, 2016.

WOLF, D.; CANSTEIN, H. V.; SCHRÖDERB, C. Optimisation of biogas production by infrared spectroscopy-based process control. **Journal of Natural Gas Science and Engineering**, v. 3, n. 5, p. 625-632, 2011.