

4 Eudiômetro

Para a realização dos ensaios de determinação do potencial bioquímico de metano decidiu-se medir o volume da produção de biogás. Assim, seria indispensável o uso do eudiômetro, que é um instrumento de laboratório que permite a medição de variação em volume de gás.

O eudiômetro possui uma das extremidades fechada e a outra aberta para o enchimento de algum fluido, onde a extremidade aberta é imersa no fluido. Os gases produzidos por uma reação são deslocados e borbulham no interior do recipiente com o fluido e promove uma variação do nível deste fluido no tubo eudiométrico (Figura 4.1).

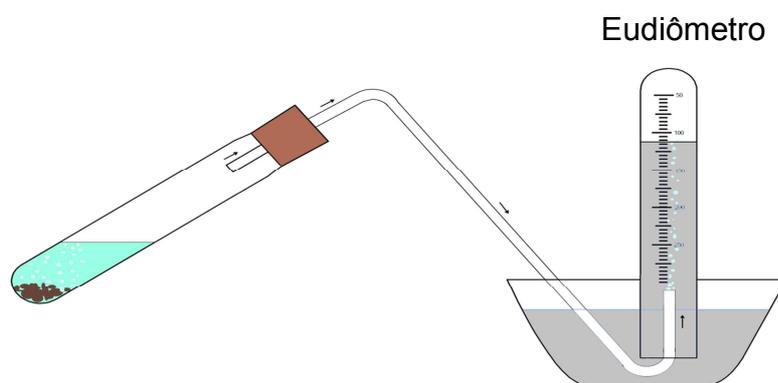


Figura 4.1– Eudiômetro

O eudiômetro possui diversas formas e tamanhos, Duran (2010), apresentou um mecanismo simples para a realização do ensaio (Figura 4.2).

A montagem de um aparato semelhante ao apresentado por Duran (2010) foi testada. Contudo, não obtive sucesso nos processos de vedação, entre as conexões e as vidrarias, através de tubos de silicone, e leitura de variação volumétrica pelo uso de uma bureta de 25 mL, pois ocorreram variações volumétricas maiores que 25 mL no período noturno que não puderam ser medidos.



Figura 4.2 – Ensaio BMP de Duran (2010)

Após tentativa, de um simples dispositivo eudiométrico, sem sucesso, foi desenvolvido o eudiômetro com base na norma Alemã. Para a montagem do equipamento usado para a realização do experimento GB₂₁ agregou-se tanto a experiência do Prof. Kai Münnich, da *Technische Universität Braunschweig*, na Alemanha, quanto dos pesquisadores Muršec & Vindiš, na construção de um dispositivo para laboratório de produção de biogás realizado na *Faculty of Agriculture and Life Sciences, University of Maribor*, na República da Eslovênia.

O tubo eudiométrico descrito pela norma Alemã, DIN 38414, Part 8, que também é apresentada por Muršec *et al.* (2009), pode ser visualizado na Figura 4.3.

O frasco representado pela letra A é um frasco reagente com capacidade volumétrica de 500 mL. O tubo eudiômetro (B) tem capacidade de 300 a 400 mL, com diâmetro de 30 a 35 mm, e escala de medição a cada 5 mL. O tubo C é o tubo interno ao B, com diâmetro de 6 mm. O marco zero do tubo B é representado pela letra D. A letra E representa os pinos de fixação do tubo C. F é o tubo de conexão. A letra G representa o frasco de nível com capacidade de pelo menos 750 mL e H é uma válvula.

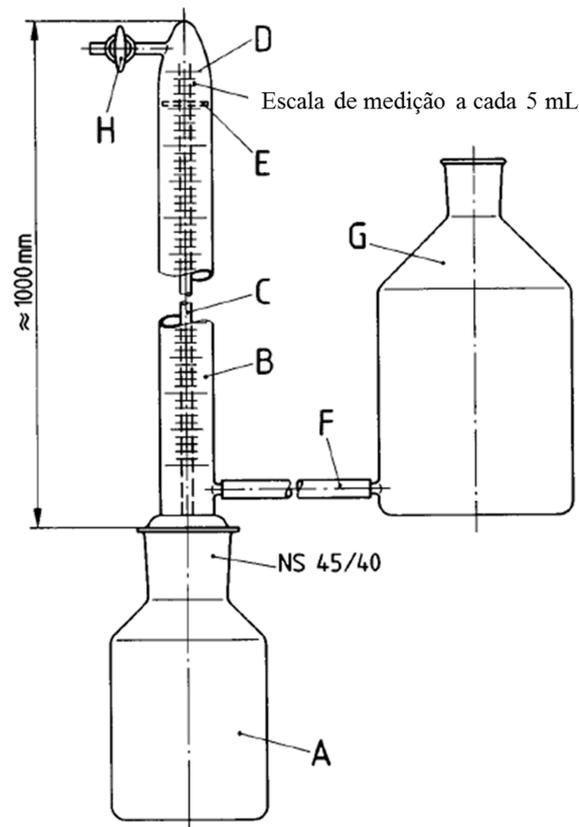


Figura 4.3 – Tubo eudiométrico conforme DIN 38414, Part8

O projeto para a fabricação do tubo eudiométrico seguiu as recomendações presentes na norma Alemã, DIN 38414, Part 8 e é apresentado na Figura 4.4 . Este projeto considerou a capacidade do volume do tubo eudiômetro de 400 mL, com uma junta macho do tipo rolha para conexão com frasco N°40/45. O tubo de material flexível (para a conexão) foi de silicone, marca Perfitécnica Perfis Técnicos de Borracha, com diâmetro interno de 6 mm e externo de 10 mm, com espessura de 2 mm, sendo estável a temperatura de -20 a 200 °C. O frasco G foi feito com modificações do frasco de laboratório DURAN com tampa de rosca azul de capacidade volumétrica de 1000 mL, onde foi inserido uma saída lateral inferior para o tubo de borracha, que proporciona uma melhor vedação nessa conexão vidro/silicone.

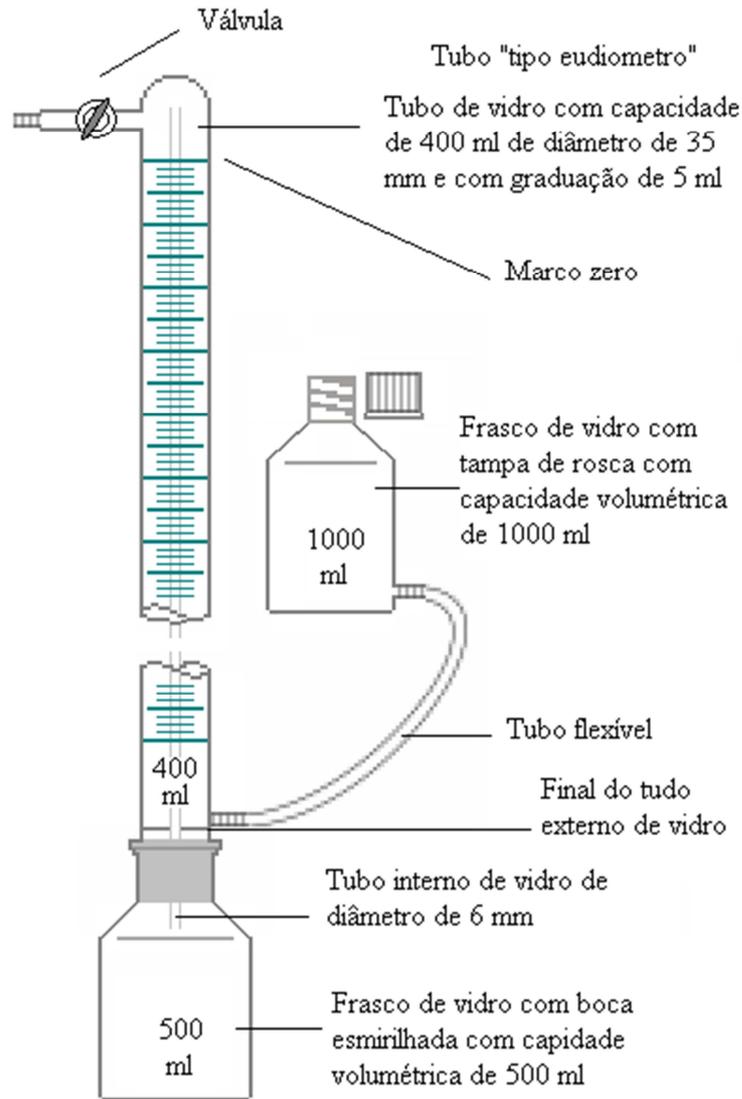


Figura 4.4 – Projeto de construção do tubo eudiômetro

Muršec *et al.* (2009), Vindiš *et al.* (2009-a) e Muršec & Vindiš (2010) apresentaram a estrutura construída para manter os frascos reagentes imersos num fluido sob temperatura constante (Figura 4.5).

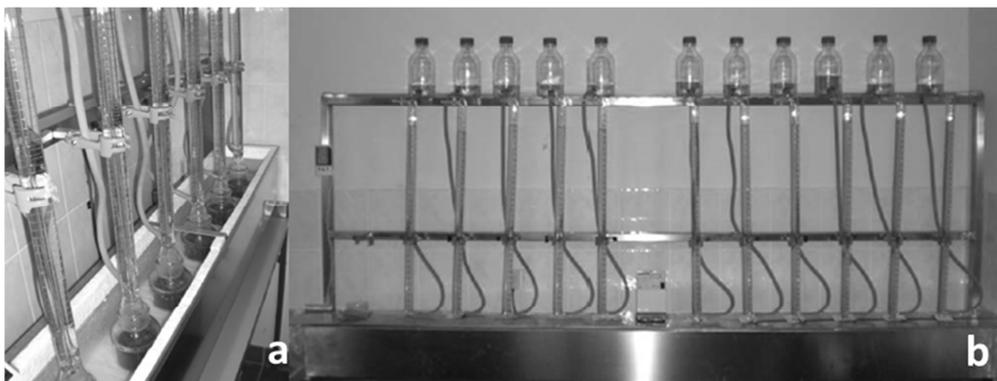


Figura 4.5 – Mini digestor para produção de biogás. Fonte: Vindiš *et al.* (2009)

A estrutura inferior (Figura 4.5-a) possui dimensões de 2500 x 200 x 200 mm, feita de aço inox, onde um material isolante (isopor) foi colocado nas laterais para evitar a perda de calor, além de proporcionar um ambiente escuro para os microrganismos. A estrutura superior, também de aço inox, possui 2500 mm de comprimento, 1000 mm de altura e 350 mm de largura. No topo existe uma prateleira para o apoio dos frascos de laboratório DURAN (ou frasco de nível).

A temperatura no frasco reagente é mantida constante, conforme a DIN 38414, Part 8, o mesmo deve ser mantido num banho-maria com termostato ou numa câmara termostática (sala com temperatura regulada) em temperatura de 35 ± 1 °C. De maneira semelhante foi realizado por Muršec & Vindiš (2008) que utilizaram uma bomba de aquecimento com recirculação de água, modelo *Immersion thermostat* EH 4.3, da marca *YellowLine*, modelo. Na intenção de desenvolver um único banho-maria para os “digestores” foi elaborado um projeto para quatro “digestores”, sendo três para realização em triplicata com o material de estudo e um com branco (lodo anaeróbico). Contudo, o custo de um banho para quatro “digestores” excedeu o valor da compra de quatro banhos-maria que são comumente comercializados. Assim, preferiu-se a aquisição de banhos-maria com agitação interna, da marca *Ethik Technology*, modelo 500-1D.

4.1 Ensaio do Potencial Bioquímico de Metano

O ensaio do potencial bioquímico de metano tem como objetivo determinar o potencial de produção de biogás a partir da decomposição de amostras de material orgânico dos resíduos sólidos urbanos retirados dos furos. A metodologia adotada para esse fim é denominada GB₂₁ e foi padronizada na Alemanha (DIN 38414, Part 8).

A seguir serão descritos alguns procedimentos para a montagem tanto e execução desses ensaios.

4.1.1 Montagem do equipamento

4.1.1.1 Descrição do Equipamento

O equipamento consiste em medir a produção de biogás gerado durante a decomposição do material em estudo através da aferição volumétrica pelo tubo eudiométrico (Figura 4.6). Este é feito em vidro e composto por dois tubos cilíndricos. O tubo externo, que está acoplado a um frasco com fundo chato e boca esmerilhada, onde o material orgânico foi colocado, e um tubo interno.

O tubo interno tem diâmetro de 6 mm e possui ambas extremidades abertas (bocais). Por todo o comprimento do tubo interno passa o biogás gerado pelo material que atinge a outra extremidade superior que está em contato com o tubo externo.

O tubo externo tem o diâmetro de 35 mm, com volume graduado para 400 mL em escala de 5 mL. Dentro deste tubo, está à solução selante (que será descrita posteriormente no item 4.1.1.3), um líquido que é deslocado pelos gases gerados e que auxiliará na aferição da leitura de variação volumétrica.

Além do tubo eudiométrico, o equipamento consta ainda de dois outros frascos e um banho-maria. Um dos frascos possui volume de 500 mL, onde foi colocado o material orgânico separado conforme item (3.5.5) acrescido do lodo anaeróbico e de água. Este frasco reagente possui sua boca esmerilhada que está acoplado ao tubo eudiométrico, de forma a conduzir o biogás produzido para dentro deste.

O segundo frasco é um recipiente com capacidade volumétrica de 1000 mL e tem acoplado um tubo de silicone para a conexão com o tubo eudiométrico. A solução selante quando deslocada é transferida para este recipiente.



Figura 4.6 – Equipamento para ensaio BMP com 2 tubos eudiométricos.

O funcionamento deste equipamento é regido por dois princípios, sendo um conhecido como pela Lei de Stevin, ou seja, o princípio dos vasos comunicantes, e a Lei de Boyle-Mariotte.

Em relação ao primeiro princípio, a válvula no topo do tubo externo é aberta para a atmosfera assim como o frasco reagente que também está aberto para a atmosfera, promovendo um equilíbrio de nível do líquido selante. Dessa forma, a solução selante, presente em ambos recipientes, estará em um mesmo nível, ajustando este nível para ser a leitura “zero”. Após o ajuste deste “zero” a válvula é fechada.

O segundo princípio é referente ao deslocamento da solução selante que o biogás formado promove. O volume de solução selante deslocado é o mesmo volume de biogás gerado. Cada vez que o líquido atinge a marca dos 400 mL no tubo graduado, a válvula é aberta para que o fluido selante deslocado reingresse no tubo e, com isto, o sistema retorne ao equilíbrio e a leitura seja mais uma vez zerada.

4.1.1.2 Implementação do Sistema de Vedação

Embora o conjunto para o ensaio GB₂₁ tenha sido baseado tanto na norma DIN, anteriormente citada, como nos trabalhos desenvolvidos pelos pesquisadores Muršec & Vindiš (2008), nenhuma descrição com relação a eventuais problemas na execução dos experimentos foram citados. Porém, nos primeiros ensaios realizados foi verificado escape de gás pelas juntas entre o frasco reagente (A) e o tubo eudiômetro (B).

Então, este item apresenta algumas descrições de mecanismos experimentadas para promover a vedação do sistema, mostrando que apenas uma delas realmente promoveu o isolamento do mesmo.

Como nos primeiros ensaios foi observado que houve condensação de água na parte externa do acoplamento entre o frasco reagente e o tubo eudiômetro, esta água possivelmente era proveniente do vapor de água gerado da reação química que ocorre pela degradação do material orgânico. Desta ocorrência foi constatado o vazamento de gás e, portanto, indicando que apenas a inserção de vaselina entre as juntas macho e fêmea esmerilhadas não conseguiu promover a total vedação do sistema.

Assim, no intuito de extinguir o vazamento, diferentes materiais impermeabilizantes em relação ao gás foram testados, dentre os quais estão a vaselina, a cola quente, a parafina, o silicone “convencional” e o silicone especial para vidros. Destes, apenas o último demonstrou um resultado satisfatório, com alguma ressalva, visto que para um tempo superior a 21 dias o silicone pode apresentar rachaduras, o que possibilita o escape de gás. Assim, para um ensaio além do tempo recomendado, deve-se verificar a integridade do sistema de vedação.

Para assegurar qualquer outro possível vazamento entre as conexões dos tubos B, F e G, foram submetidos ambos a imersão, sendo que não foi verificada qualquer formação de bolha de ar. Ainda sim, foi utilizada uma película flexível, resistente a água, conhecida como Parafilm, da marca *Pechiney Plastic Packaging Company*, para a vedação entre as vidrarias e o tubo de silicone, com intuito de proporcionar uma maior estanqueidade do sistema.

4.1.1.3 Preparo do Fluido Selante

Para a obtenção da leitura de variação volumétrica de gases dentro do tubo eudiométrico, torna-se necessário a existência de um líquido selante que sofre movimentação no tubo pelo gás produzido e onde os gases gerados não se solubilizem.

A solução selante proposta pela DIN 38414 (Part 8) é composta por 200 g de sulfato de sódio decahidratado ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$), 30 mL de ácido sulfúrico p.a. (H_2SO_4 com peso específico (ρ) igual a 1,84 g/ml) para um volume de 1000 mL, completados com água destilada. Neste trabalho foi utilizado o sulfato de sódio anidro (Na_2SO_4), com correção estequiométrica da solução, substituindo os 200 g de sulfato de sódio decahidratado por 87,64 g de sulfato de sódio anidro.

A utilização dessa solução ácida como selante é necessária para evitar que haja a solubilização de gases como CO_2 , que também faz parte do biogás formado, diminuindo o valor do biogás medido. Essa tendência foi verificada nos primeiros ensaios realizados com esse equipamento, nos quais essa solução não foi usada e o pH do líquido passou de um valor inicial de 5,8 para 3,9, após os 21 dias de experimento.

4.1.2 Montagem do Ensaio GB_{21}

Os ensaios para a avaliação do potencial bioquímico de metano foram realizados sempre em triplicata. Para cada frasco reagente (Figura 4.7-e) foram inseridos 50 g de material orgânico (preparado conforme item 3.5.5; 50 ml de lodo ativado (4.2) e adiciona-se água (esta sendo proveniente da rede de abastecimento de água, sem qualquer purificação o tratamento adicional) ajustando o volume para 300 mL. Em seguida, o valor de pH dessa mistura (ou seja, o RSU orgânico mais o lodo mais a água) foi medido e ajustado, se necessário, com ácido clorídrico ou solução de hidróxido de sódio diluída para que a mistura esteja na faixa de pH 6,8 a 8,2, condições ótimas para os microrganismos metanogênicos, responsáveis pela produção de metano. Durante o ensaio não é possível averiguar o pH, sendo apenas obtido no início e ao fim do mesmo.

Além das três repetições, um frasco controle (branco), somente com lodo ativado e água em quantidades iguais aos demais e completado até 300 mL, o mesmo volume dos frascos com material orgânico. O valor de biogás produzido neste frasco será descontado dos demais, visto que se existir tal produção, esta será proveniente apenas no lodo e não do material em estudo.

As aquisições das leituras de variação volumétricas eram realizadas periodicamente, pelo menos três vezes por dia. De acordo com a metodologia aplicada, o processo de estabilização da produção de metano deve ocorrer em aproximadamente 21 dias. Entretanto, alguns ensaios duraram mais tempo, este até que a estabilização da geração de biogás.

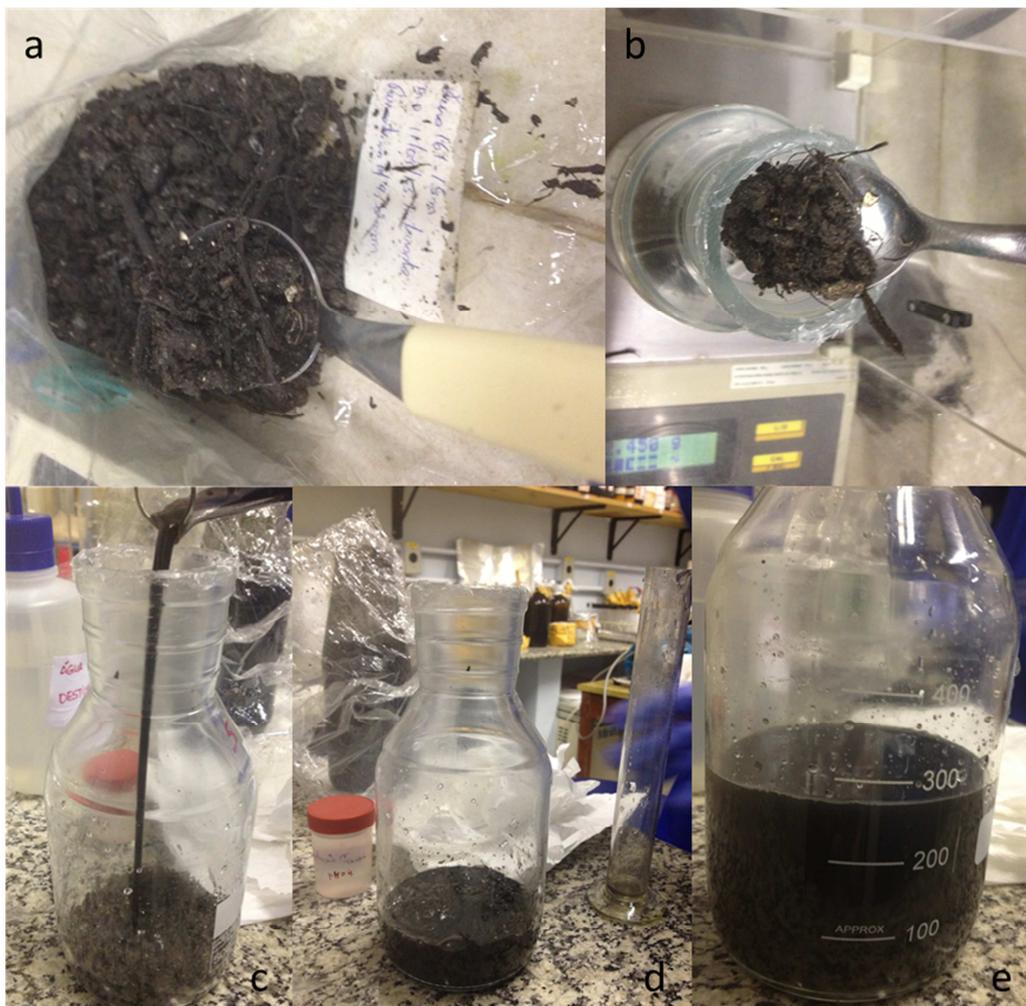


Figura 4.7 – Montagem do ensaio GB21. (a) é o material preparado para o ensaio conforme descrito no item 3.5.5; (b) é a pesagem do material a ser ensaiado; (c) é a adição do lodo anaeróbico; (d) é a mistura resíduo orgânico mais lodo anaeróbico; e (e) é a mistura de (d) mais a água.

4.1.3 Método de quantificação do biogás

Segundo os conceitos de funcionamento descritos no item (4.1.1.1), conforme a solução selante é deslocada, leituras da variação de volume são feitas no tempo, esta variação volumétrica é ocasionada pela produção de biogás. A partir destas é possível traçar a curva de produção acumulada de biogás gerado no tempo. Contudo, é aconselhável normalizar os dados nas CNTPs (Condição Normal de Temperatura e Pressão) em que a pressão atmosférica e temperatura de referência são, respectivamente, 1013 mbar e 237 K. Assim, leituras da temperatura ambiente e da pressão atmosférica foram realizadas. Então, os dados passam a serem apresentados em norm. litro, conforme DIN 38 414 (Hansen *et al.*, 2004; Vindiš *et al.*, 2009; Muršec *et al.*, 2009; Bahr, 2011). A expressão usada é dada por:

$$V_o = V_g * \frac{(p_L - p_w) * T_o}{p_o * T} \quad \text{Equação 4-1}$$

onde V_o é o volume de gás normalizado (NL ou norm.L); V_g é o volume de gás medido (L); p_L é a pressão de gás (mbar); p_w é a pressão da água (mbar); p_o é a pressão atmosférica (mbar); T_o é a temperatura padrão (K); T é a temperatura do gás (K).

O volume de gás específico pode ser apresentado em termos de massa seca, massa úmida ou teor de sólidos voláteis. Bahr (2011) apresenta a relação que quantifica o volume específico, podendo ser tanto em relação a quantidade de massa seca no substrato como também o teor de sólidos voláteis contido no substrato ensaiado, sendo dado por:

$$V_s = \frac{\sum_{i=1}^n V_{Ni} - V_I}{m * ST} \quad \text{ou} \quad V_s = \frac{\sum_{i=1}^n V_{Ni} - V_I}{m * SV} \quad \text{Equação 4-2}$$

onde V_s é o volume de gás específico com base na quantidade de substrato ensaiado ou no teor de sólidos voláteis (NL/kg ST ou NL/kg SV); V_{Ni} é o volume de gás gerado das leituras individuais (L); V_I é o volume de gás formado a partir do inoculo (L); m é a massa de substrato inserida no ensaio (kg); ST é o conteúdo de massa seca no substrato (% massa); e SV é o teor de sólidos voláteis (%).

4.2 Lodo Anaeróbio

O lodo anaeróbio (ou lodo ativado) é o resultado do processo de uma planta de tratamento de esgoto, no qual ao final do processo, estão presentes microrganismos anaeróbicos para finalizar o processo de tratamento num biodigestor anaeróbio.

Este material era coletado diretamente de um biodigestor por uma válvula num recipiente de vidro, preenchido até o volume máximo e, posteriormente, fechado para que não houvesse entrada de oxigênio atmosférico nesta amostra. A mesma era armazenada para sua conservação, sob refrigeração, em uma geladeira, em temperatura de aproximadamente 4 °C.

As características físico-químicas desse lodo, como teor de umidade, de matéria orgânica e de sólidos voláteis foram determinadas, segundo procedimento descrito nos itens 3.5.1, 3.5.6 e 3.5.7

4.3 Ajuste da curva não-linear aos dados experimentais do ensaio GB₂₁

Assumindo que a degradação, durante o ensaio GB₂₁, irá ocorrer conforme o modelo de taxa de decaimento de primeira ordem, a produção de biogás acontecerá na forma apresentada por Owens & Chynoweth (1993):

$$B = B_{\mu} * (1 - e^{-k*t}) \quad \text{Equação 4-3}$$

onde B é o volume de metano acumulado no tempo (t) ; B_μ é o volume de metano último; e k é a constante da taxa de primeira ordem.

Diversos outros autores utilizaram esta equação, tais como: Gunaasselan *et al.* (2007); Angelidaki *et al.* (2009); Bilgili *et al.* (2009); de Giannis *et al.* (2009) e Firmo (2013). Contudo, alguns autores utilizaram o modelo de Gompertz para fazer a aproximação do volume acumulado (Zwietering *et al.* 1999; Paepatung *et al.* 2009 e Behera *et al.* 2010); contudo não foram encontradas aplicações do uso desta equação em estudos da estimativa da geração de biogás em escala real. (Firmo, 2013).

Portanto, a partir da equação de decaimento e com os resultados dos volumes acumulados de biogás produzido é possível, utilizando programas computacionais, o ajuste desta equação para cada um dos resultados experimentais a fim de definir os parâmetros que posteriormente serão necessários na modelagem da emissão de biogás.

A equação da taxa de decaimento de primeira ordem para os modelos de produção de gás tem a mesma forma da curva de crescimento proposta por von Bertalanffy, esta sendo considerada um caso particular do modelo de Schnute & Richards (Borges, 2008).

Borges (2008) relata a interpretação do modelo proposto por von Bertalanffy para análises populacionais de peixe. Adaptando a interpretação ao modelo de geração de biogás, tem-se que a taxa de aumento/geração de biogás é proporcional ao volume que falta para atingir a produção ou volume máximo assintótico, no qual conforme o volume tende a alcançar o máximo assintótico a taxa de geração tende a zero.

Os parâmetros deste modelo podem ser visualizados na Figura 4.8 e são interpretados como:

- L_{∞} ou B_{μ} (como anteriormente apresentado) é o máximo teórico de volume que produzirá pela degradação que um resíduo atinge;
- k está relacionado à amplitude da curvatura da curva.

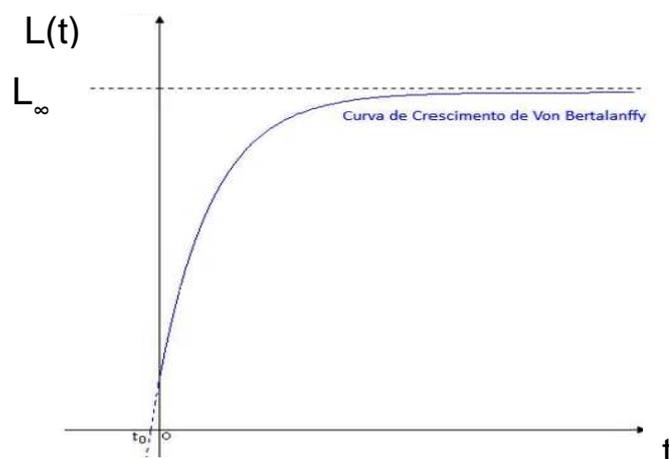


Figura 4.8 – Representação gráfica do modelo de von Bertalanffy. Fonte: Borges (2008).

Com o propósito de obter tais parâmetros, o ajuste por regressão não-linear é recomendado. Os procedimentos não-lineares são, geralmente, iterativos, permitindo a avaliação dos valores iniciais e a soma dos quadrados dos resíduos,

sendo que novas iterações ocorram a partir de novos parâmetros buscando a minimização da soma do quadrado do resíduo.

O ajuste do modelo aos dados observados experimentalmente consiste em estimar os parâmetros do modelo a partir dos observados de modo a minimizar o desvio entre os valores preditos (estimados) e os valores reais (obtidos pelo experimento) pela seguinte equação, apresentada por Borges (2008) para a soma dos quadrados residuais:

$$R(\vec{v}) = \sum_{i=1}^N w_i (L_i - L(t_i, \vec{p}))^2 \quad \text{Equação 4-4}$$

onde \vec{p} é o vetor dos parâmetros a ser estimado; $L(t_i, \vec{p})$ é o valor predito pelo modelo para a i -ésima observação para o vetor de parâmetros; e w_i é um peso associado a cada valor de L_i relativo à i -ésima observação.

Para este processo, existem diversos algoritmos e métodos para a estimação dos parâmetros. Métodos utilizados para a convergência da minimização do resíduo tais como os de Gauss-Newton e Marquardt realizam a regressão destes resíduos em relação às primeiras derivadas do modelo não-linear em relação aos parâmetros, até que ocorra a convergência. Outro método é o de Levenberg-Marquardt que tem como base o método das diferenças finitas de Gauss-Newton. Assume que a estrutura do erro segue uma distribuição normal de média zero e variância constante (Borges, 2008).

Owen & Chynoweth (1993) utilizou a Equação 4-3 para o ajuste pelo método de regressão não-linear, adotou o algoritmo de Marquardt-Levenberg. De maneira semelhante a estes autores será realizada nesta tese, em que com o auxílio de uma ferramenta computacional, o software OriginPro 8, serão conduzidos os ajustes às curvas de produção de biogás, onde o algoritmo de Marquardt-Levenberg foi implementado.