



MÉTODOLOGIAS PARA A MEDIÇÃO DO BIOGÁS EM SISTEMAS ANAERÓBIOS

André Luis Gomes Simões (*), Cristhiane Michiko Passos Okawa

* Universidade Estadual de Maringá, Departamento de Engenharia Química, simoesalg@gmail.com

RESUMO

Esse artigo apresenta uma revisão sobre os diferentes protocolos para a determinação da atividade metanogênica específica (AME) de inóculos e potencial bioquímico de metano (PBM) de resíduos sólidos orgânicos. Os protocolos propostos se diferem tanto em relação aos procedimentos adotados para a incubação do lodo, quanto ao método utilizado para quantificação do metano produzido durante o teste. São discutidos os princípios dos métodos manométricos e volumétricos, e descritos brevemente os protocolos de incubação do lodo, de medição do metano e o procedimento para realização da AME e PBM obtida pelos métodos mais utilizados pela comunidade científica nacional e internacional.

PALAVRAS-CHAVE: AME, PMB, Batelada, Resíduo Orgânico, Inóculo.

ABSTRACT

This article presents a review of the different protocols for the determination of specific methanogenic activity (SMA) of inoculants and biochemical potential of methane (BMP) of organic solid residues. The proposed protocols differ both in relation to the procedures adopted for the sludge incubation, as well as the method used to quantify the methane produced during the test. The principles of manometric and volumetric methods are discussed, and the sludge incubation, methane measurement protocols and the procedure for performing SMA and BMP obtained by the methods most used by the national and international scientific community are briefly described.

KEY WORDS: SMA, BMP, Batch, Organic Waste, Inoculum.

INTRODUÇÃO

A digestão anaeróbia de resíduos sólidos orgânicos, tais como resíduos biológicos, lodos, dejetos bovinos, culturas energéticas e outras biomassas, para a produção de bioenergia é uma tecnologia amplamente aplicada.

A capacidade de produção de metano por um consórcio de microrganismos anaeróbios, realizada em condições controladas de laboratório, para viabilizar a atividade bioquímica máxima de conversão de substratos orgânicos a biogás ainda contém problemas de reprodutibilidade devido aos diversos protocolos para sua determinação. A determinação da capacidade do lodo anaeróbio em produzir metano é importante porque a remoção de elétrons equivalentes, ou seja compostos reduzidos causadores da demanda química de oxigênio (DQO), da água residuária a ser tratada só ocorrerá de fato com a formação do metano, que por ser praticamente insolúvel em água, escapa facilmente da fase líquida. A determinação do potencial bioquímico de metano (PBM) é um parâmetro-chave para avaliar os problemas de projeto, econômicos e de gerenciamento para a implantação em grande escala dos processos de digestão anaeróbia.

Torna-se importante esclarecer que a falta de uma padronização para o teste de BMP dificulta, de certa forma, a comparação dos resultados absolutos obtidos a partir de cada metodologia atualmente disponível. Nesse sentido, entende-se que os resultados obtidos a partir de cada um dos métodos ora descritos devam ser utilizados muito mais como base relativa de comparação em cada local em que vier a ser aplicado e levando-se em conta ainda o objetivo principal de aplicação do resultado. Nos últimos anos tem sido publicado grande quantidade de trabalhos referentes aos testes BMP, porém a comparação de dados de biodegradabilidade na literatura é muito difícil. Isso não se deve apenas à variedade de equipamentos usados, mas também às diversas condições e protocolos ambientais usados. Por exemplo: a mistura de nutrientes, inóculos, volume líquidos e de *headspace*, pH, pressão de *headspace* e o sistema de detecção podem diferir de um teste para outro. Um dos desafios com o uso da tecnologia em processos anaeróbios é a dificuldade em avaliar quanto de biogás pode ser produzido a partir de um determinado substrato (PBM) ou determinado inóculo a partir da atividade metanogênica específica (AME).

Portanto, a maior contribuição deste artigo será no sentido de fornecer subsídios para a comunidade científica e para os operadores de reatores anaeróbios escolherem um determinado método para medição do PBM do resíduo sólido orgânico

e AME do inóculo, além da proposição de algumas padronizações mínimas a serem empregadas por qualquer método que venha a ser escolhido.

OBJETIVO

O objetivo do presente trabalho foi levantar, verificar e analisar as formas de medição do biogás em sistemas anaeróbios em escala laboratorial.

METODOLOGIA

Neste trabalho foram realizadas consultas bibliográficas nas bases de dados da “Biblioteca Digital Brasileira de Teses e Dissertações - BDTD”, “ScienceDirect”, “SciELO” e livros sobre o assunto nos quais foram levantados aspectos sobre testes de atividade metanogênica específica e testes de potencial bioquímico de metano. Para construção dos resultados considerou-se firmar a pesquisa bibliográfica sob três grandes aspectos: tipos de ensaios, formas medição de metano e métodos manométricos e volumétricos.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

a. Métodos Manométricos

Os métodos manométricos se baseiam na medição da pressão exercida sobre um sensor (membrana trasdutora de pressão) acoplado ao frasco de reação. Dependendo da configuração do sistema a pressão medida pode ser devido à mistura de gases do biogás, que é constituído principalmente por metano e dióxido de carbono, ou devido somente ao metano. Como é possível, através de calibração do sistema, estabelecer uma correlação entre a pressão medida e a quantidade de metano presente dentro do frasco de reação, o registro diário da pressão permite determinar a taxa diária de produção de metano e, por conseguinte, o valor da Atividade Metanogênica Específica (AME).

A grande vantagem do método manométrico é a possibilidade de se acoplarem os medidores de pressão a microcomputadores, permitindo assim o monitoramento instantâneo e a automação do processo, enquanto que a principal desvantagem está relacionada ao custo de aquisição e manutenção dos equipamentos. Um exemplo de respirômetro é apresentado na Figura 1, e vários autores já desenvolveram equipamentos semelhantes para a determinação da AME usando o procedimento manométrico (JAMES et al, 1990).

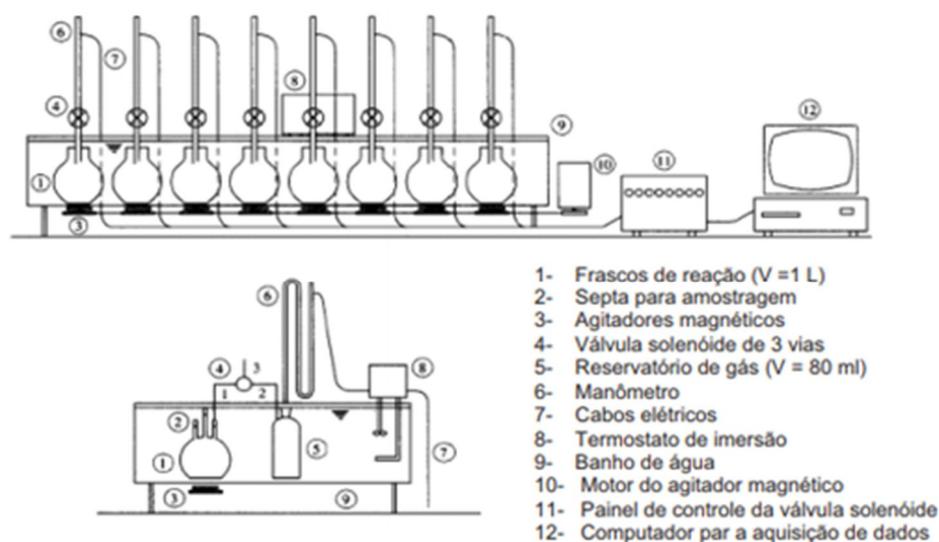


Figura 1: Respirômetro para a realização de testes de AME. Fonte: Guwy (2004).

O sistema mostrado na Figura 1 consistia de 8 frascos de reação de 1 L submersos em um banho termostatizado, sendo a mistura do seu conteúdo feita com agitadores magnéticos. O sistema de medição de gás era constituído de uma válvula solenóide de 3 vias controlada por um medidor de pressão (manômetro ou transdutor de pressão), de tal forma que duas vias (vias 1 e 2 indicadas na Figura 1) ficavam normalmente abertas permitindo a comunicação do frasco de reação com o reservatório de gás. No decorrer do ensaio de AME a pressão no frasco de reação e no reservatório de gás aumentava e

era registrada progressivamente pelo manômetro até atingir um valor limite. Quando a pressão detectada no manômetro atingia o limite estipulado, o controlador emitia um sinal elétrico para a válvula solenóide para fechar a via de entrada para o reator (via 1) e abrir a via de purga (via 3). Isso fazia com que a pressão do sistema fosse aliviada devido à liberação do gás acumulado no reservatório. Após a despressurização o controlador enviava um novo sinal para a válvula para fechar a via 3 e abrir novamente as vias 1 e 2, iniciando assim um novo ciclo (INCE et al, 1995). Outros respirômetros utilizam sistemas de medição semelhantes, substituindo o manômetro por transdutores de pressão (GUWY, 2004).

Angelidaki et al. (1998) desenvolveram um sistema automatizado computadorizado de monitoramento da atividade do biogás (BAM) para avaliar a produção de gás em frascos fechados (Figura 2).

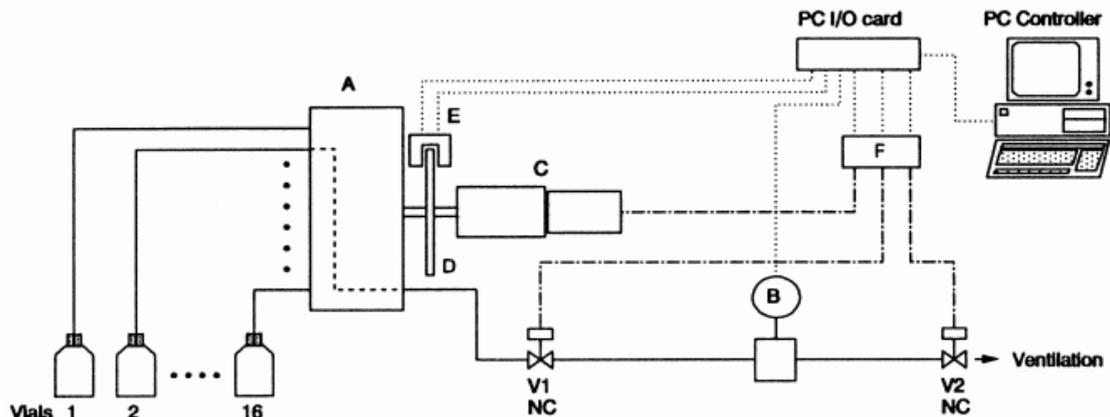


Figura 2: Descrição esquemática do modelo sistemático BAM; (A) Porta de amostragem multiportas; (B) transdutor de pressão; (C) engrenagem e motor; (D) placa codificada em posição; (E) captador; (F) interface de energia; (V1 e V2) válvulas. Fonte: Guwy (2004).

Na Figura 3 é demonstrado um sistema mais elaborado proposto por Jorgg (1999), que usou um sensor automatizado de cabeçote multifuncional para monitorar a degradação anaeróbia (Figura 3).

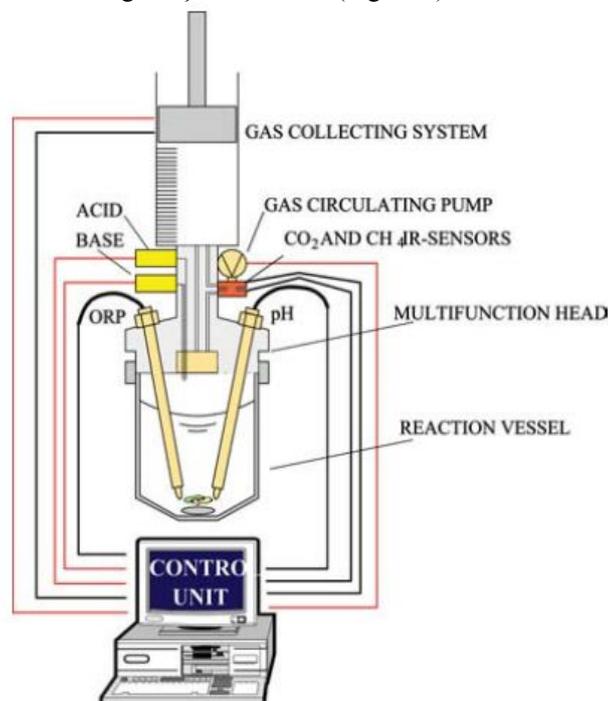


Figura 3: Sensor automatizado de cabeçote multifuncional. Fonte: Guwy (2004).

Zandvoort et al. (2002) incluíram a atividade é determinada por medição em linha do aumento da pressão do *headspace* como resultado da produção de metano nos frascos de soro utilizando transdutores de pressão. Para medir a pressão no frasco de soro, um tubo de borracha butílica foi conectada à saída do transdutor de pressão. Na outra extremidade do tubo,

uma agulha foi conectada usando um adaptador *Luer-lock*. A agulha foi colocada através da rolha de borracha butílica do frasco de soro. O sinal do transdutor foi enviado a um computador com placa de aquisição de dados (PCL - 818 - HD) através de um cartão multiplexador (PCLD - 789D) no qual os dados foram armazenados pelo programa de aquisição de dados.

É importante ressaltar que os procedimentos manométricos só dispensam o uso de cromatógrafo caso haja a absorção do dióxido de carbono em etapa prévia à medição de pressão. FDZ-Polanco et al. (2005) desenvolveram um respirômetro acoplado a um sistema de absorção de gás carbônico (Figura 4), de forma que a pressão medida pelo transdutor é devida apenas ao gás metano.

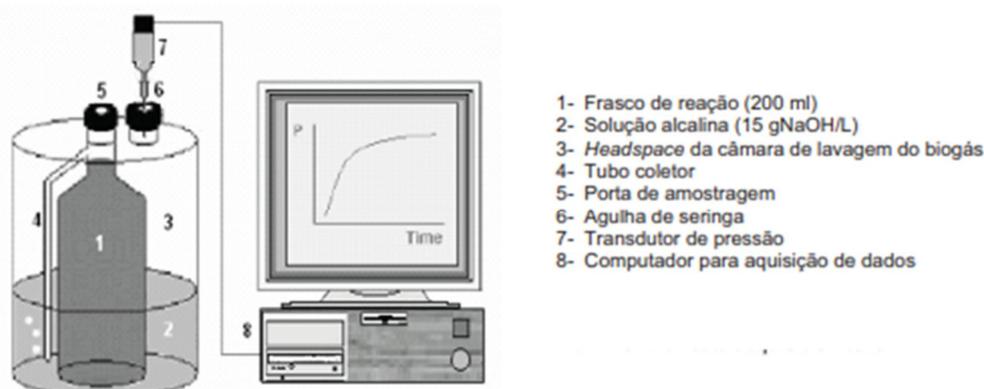


Figura 4: Respirômetro desenvolvido para a remoção do CO₂ previamente à medição da pressão. Fonte: Guwy (2004).

Um outro sistema respirométrico que pode ser utilizado e, que também utiliza a concepção de absorção do gás carbônico previamente à medição de pressão, é uma adaptação do kit comercial Oxitop® disponível no mercado e usualmente empregado nas determinações da demanda bioquímica de oxigênio (DBO).

A Figura 2 corresponde ao modelo de Respirômetro desenvolvido por FDZ-Polanco et al. (2005) para remoção do CO₂ previamente à medição da pressão pastilhas de NaOH colocadas em uma 'cestinha' suspensa, através da qual os gases são obrigados a passar antes de atingirem o transdutor de pressão.

A determinação da DBO com o sistema Oxitop® (Figura 5) se baseia no fato de que durante a respiração aeróbia haverá consumo de oxigênio dissolvido na fase líquida, com conseqüente reposição pelo oxigênio molecular presente na fase gasosa. Desta forma a pressão parcial do oxigênio no headspace tende a diminuir devido à reposição do oxigênio consumido pela atividade microbiana. Como há, durante a degradação aeróbia, produção de gás carbônico, é preciso que se tenha um dispositivo para sua absorção antes que a pressão seja medida, de forma que a queda de pressão devido ao consumo de oxigênio seja percebida e quantificada corretamente. Nos equipamentos Oxitop®, a absorção de gás carbônico é feita por:

- 1- Frasco de reação (200 ml);
- 2- Solução alcalina (15 gNaOH/L);
- 3- Headspace da câmara de lavagem do biogás;
- 4- Tubo coletor;
- 5- Porta de amostragem;
- 6- Agulha de seringa;
- 7- Transdutor de pressão;
- 8- Computador para aquisição de dados.



Figura 5: Sistema Oxitop® para a medição de AME. Fonte: Borges (2004).

Com base no exposto é possível adaptar o equipamento Oxitop® para sua utilização nas determinações de AME, só que nesse caso o equipamento registraria acréscimos de pressão, devido à produção de metano, ao invés da redução de pressão devido ao consumo de oxigênio.

Atualmente o Sistema de Teste de Potencial Automático de Metano (AMPTS) desenvolvido pela empresa Bioprocess Control Sweden Company configura-se no equipamento mais moderno em termos de medição do CH_4 em bioprocessos de bancada. Embora o AMPTS elimine CO_2 e outros gases ácidos no biogás antes de estimar o rendimento de CH_4 , o instrumento utiliza o princípio básico do teste BMP convencional. A produção de metano é diretamente medida on-line por meio do método de deslocamento de líquido e fluuabilidade. O AMPTS fornece dados de alta qualidade com requisitos mínimos de mão-de-obra.

b. Métodos Volumétricos

Os métodos volumétricos se baseiam na determinação do volume de biogás ou metano produzido em um frasco reacional que contém o lodo a ser testado. A literatura reporta três metodologias comumente utilizadas que empregam procedimentos volumétricos: I) medição do volume e composição do biogás, II) medição apenas da composição do biogás, III) medição direta do volume de metano.

I) Medição do volume e composição do biogás

Nesse procedimento, frascos de vidro (tipo antibiótico por exemplo) são inoculados com lodo a ser testado, substrato e solução de nutrientes, e incubados à $30\text{ }^\circ\text{C}$ por um período que varia de 7 a 20 dias. O teste deve ser finalizado quando a produção acumulada de metano se estabilizar, ou seja, é fundamental que a taxa máxima de produção de metano (ponto de máxima inclinação na curva obtido em gráfico tipo “volume acumulado de metano” versus “tempo de incubação”) seja obtida antes que o teste seja encerrado (Figura 6). O monitoramento da produção de metano pode ser feito diariamente com o auxílio de uma seringa esmerilhada (que não ofereça resistência ao deslocamento), e a determinação da composição do biogás amostrado pode ser feita por cromatografia gasosa (AQUINO et al., 2007).

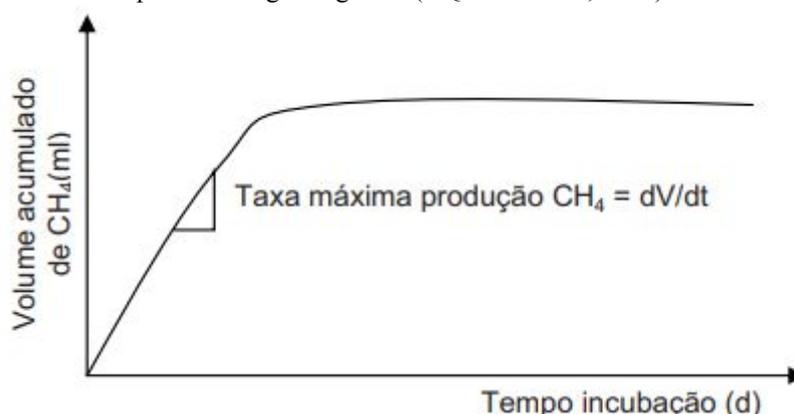


Figura 6: Determinação gráfica da taxa máxima de produção de metano. Fonte: Aquino et al. (2007).

II) Medição apenas da composição do biogás

De forma similar ao procedimento descrito anteriormente, frascos de vidro (tipo antibiótico por exemplo) são inoculados em triplicata com lodo anaeróbio, substrato e solução de nutrientes, e incubados até que a produção acumulada de metano se estabilize (Figura 7). A diferença principal para o método descrito anteriormente está relacionada à forma de medição do metano produzido. Nesse caso o monitoramento da produção de metano é feito diariamente amostrando-se um volume fixo de biogás (Ex. 0,5 ml) de dentro do frasco de reação e determinando-se a quantidade de metano (massa ou número de moles) produzida, por cromatografia gasosa (STEIL et al, 2004).

A grande vantagem dessa metodologia é que ela dispensa a medição do volume de biogás e o uso de seringas de vidro. Por outro lado, sua grande desvantagem reside no fato de que o frasco de reação trabalha sob pressões muito maiores, aumentando o risco de perda de biogás, principalmente durante o procedimento de amostragem do volume fixo. Além do mais, para evitar erros na construção da curva de calibração, é preciso que o volume de biogás amostrado seja exato (Ex. 1 ml), uma vez que esse volume determinará a quantidade de metano injetada no cromatógrafo (AQUINO et al., 2007).

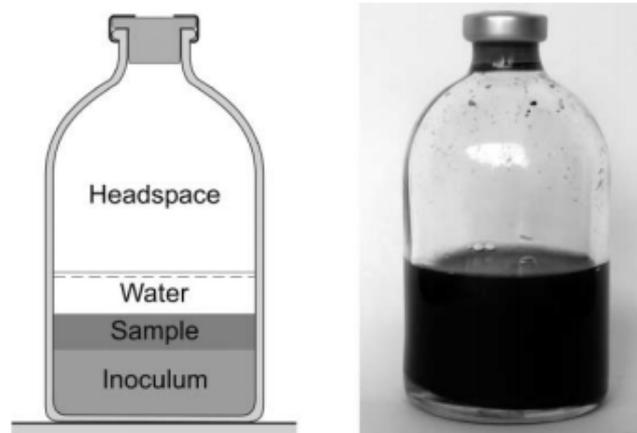


Figura 7: Protocolo de incubação para ensaios em batelada. Fonte: Angelidaki et al. (2009).

III) Medição direta do volume de metano

A única diferença entre o “método de medição do volume e composição” descrito anteriormente e o “método da medição direta de metano” é que, para se medir o volume de apenas metano, deve-se lavar o biogás com uma solução de soda (Ex. NaOH 15%) para que haja a absorção do CO₂ (Figura 8).

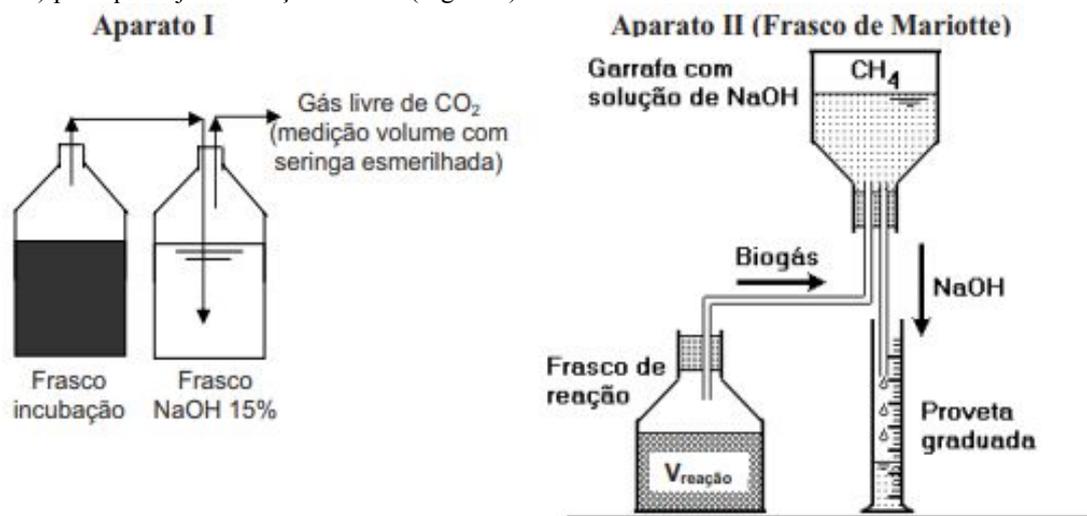


Figura 8: Esquema de dois aparatos experimentais para lavagem do biogás e medição do volume de metano produzido. Fonte: Aquino et al. (2007).

c. Métodos Alternativos

Tauber et al. (2011) indicaram um método novo, barato e fácil de usar, desenvolvido para medir baixos rendimentos de gás em biorreatores, com base no princípio da contagem de bolhas por meio de técnicas de imagem digital e reconhecimento de padrões. Nenhum controle externo de hardware é necessário para as medições, e o dispositivo pode ser transformado em uma ferramenta multicanal sem mais acessórios para detectores. O método provou ter um desempenho excepcional de acordo com as medições de teste e calibração em relação ao fluxo de gás padrão e revelou uma curta periodicidade nos rendimentos de gás de dois reatores de biogás mesofílico em escala laboratorial paralelos, fornecendo dados bem analisáveis sobre eles (Figura 9).

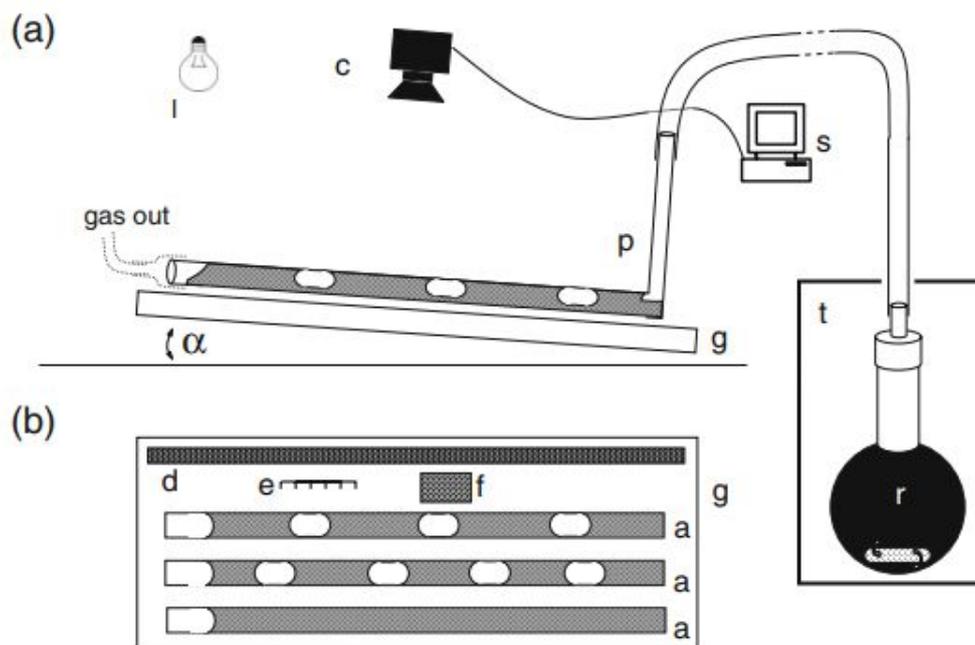


Figura 9: Dispositivo Bubbler, (a) Vista lateral: p Tubos de vidro em forma de L com líquido tingido e bolhas de gás (elipses brancas), g tabuleiro branco, c câmara, l fonte de luz. (b) De cima: d linha de partida para detecção automática de tubo, escala e milimétrica para correção manual de tamanho de bolha, f marcador de referência para cálculo automático de tamanho de bolha, r reator (agitado), s computador, t termostato, α ângulo de inclinação -10° . Fonte: Tauber et al. (2011).

Espectroscopia

As técnicas espectroscópicas determinam a absorvância, transmissão, difusão ou fluorescência da radiação ultravioleta (UV), visível (VIS) e infravermelha (IR).

Espectroscopia de infravermelho próximo (NIR)

O NIR é uma ferramenta útil para a previsão quantitativa de compostos nas indústrias farmacêuticas, alimentícia e agrícola. Os modelos fornecem uma maneira indireta rápida, barata e simples de prever os PBM de várias matérias primas. A precisão do método BMP deve ser melhorada para melhorar ainda mais os modelos de previsão de PBM.

Espectroscopia de infravermelho médio por transformada de Fourier (FITR)

O FITR utiliza apenas uma pequena quantidade de determinação da amostra e requer interpretação dos espectros obtidos. O instrumento não é novo, mas a modificação com microfones altamente sensíveis forneceu uma versão avançada do FITR. O FITR convencional é fundido ao detector fotoacústico para formar a espectroscopia fotoacústica (FTIR-PAS) (Bekiaris et al., 2015). Até o momento, o FTIR-PAS foi aplicado por Bekiaris et al., 2015 para determinar o PBM de várias biomassas de plantas e os componentes químicos de materiais vegetais que estão associados com PBM.

Kit Envital®

Recentemente Bellaton et al. (2016) introduziram um teste rápido em fluorescência, o kit Envital®, para estimar a biodegradabilidade anaeróbia do lodo de esgoto. O ensaio produziu resultados em 48h. Ele usa um indicador redox fluorescente. A comparação com AMPTS II confirmou os valores estimados de PBM de acordo com um limite de incerteza de 25%.



CONCLUSÕES

Após levantamento bibliográfico é possível verificar a variabilidade dos testes de atividade metanogênica específica e de potencial bioquímico de metano. Ambos os testes são utilizados para verificação da conversão anaeróbia da carga orgânica em fluxos gasosos. Métodos manométricos tem a vantagem de serem automáticos, portanto, com uma melhor precisão na aquisição dos dados. Em contraponto, os métodos volumétricos são mais acessíveis economicamente além dos testes serem realizados com maior simplicidade de operação. A conversão anaeróbia permite a implementação de uma economia circular, realizando a estabilidade da matéria orgânica em condições controladas, visando recuperação energética.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Angelidaki, I., Alves, M., Bolzonella, 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 Sci Technol.** 2009;59(5):927-34.
2. Aquino, S.F., Chernicharo, C.A.L., Foresti, E., Santos, M.L.F., Montegghia, L.O. Metodologia para determinação da atividade metanogênica (AME) em lodos anaeróbios. **Eng. Sanit. Ambient.**, Rio de Janeiro, v.12, n.2, p.380-389, 2007.
3. Bekiaris, G., Triolo, J.M., Peltre, C., Pedersen, L., Jensen, L.S., Bruun, S. Rapid estimation of the biochemical methane potential of plant biomasses using Fourier transform mid-infrared photoacoustic spectroscopy. **Bioresource Technology**, 2015, 197, 475–481.
4. Bellaton, S., Guérin, S., Pautremat, N., Bernier, J., Muller, M., Motellet, 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**, 2016, 206, 279–284.
5. Borges, E.S.M. **Tratamento térmico de lodo anaeróbio a partir da queima do biogás produzido em reator UASB objetivando a higienização e a melhoria da biodisponibilidade e biodegradabilidade da fração orgânica.** Tese de doutorado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos, UFMG, 2004.
6. FDZ-Polanco, F., et al. Aplicación de un método manométrico automático para la determinación de la toxicidad anaerobia de compuestos químicos. In: **VIII SIMP. LATINO-AMERICANO DIGESTÃO ANAERÓBIA**, Uruguai, 2005.
7. Guwy, A.J. Equipment used for testing anaerobic biodegradability and activity. **Reviews in Environmental Science and Bio/Technology**, 3(2), 131–139, 2004.
8. Ince, O., Anderson, G.K., Kasapgil, B. Control of organic loading rate using the specific methanogenic activity test during start-up of an anaerobic-digestion system. **Water Res.** 29 (1): 349–355, 1995.
9. James, A., Chernicharo, C.A.L., Campos, C.M.M. The development of a new methodology for the assessment of specific methanogenic activity. **Water Res.** 24 (7): 813–825, 1990.
10. Steil, L., Lucas Jr., J., Oliveira, R.A., Vazoller, R.F. Biomass evaluation from anaerobic batch reactors by specific methanogenic activity (SMA) test at different S0/X0 ratios. In: **PROCEEDING 1ST INTERNATIONAL MEETING ON ENVIRONMENTAL BIOTECHNOLOGY AND ENGINEERING**, México, 2004.
11. Tauber, T., Berta, B., Szabó, Z., Kovács, J., Márialigeti, K., Tóth, E.M. A simple and novel volumetric method to metre low gas flows from laboratory-scale bioreactors and its application on laboratory sludge digesters. **Applied Microbiology and Biotechnology**, 2011, 90, 1453–146.