Digestão metanogénica

— Parametrização:

algumas observações

H. Bilou Chaveiro, A. Romão,
J.M. Santos Arteiro, C. Ferreira de Miranda ^a

Situam-se a importância da biomassa como fonte de energia renovável e a digestão metanogénica como técnica de aproveitamento do potencial energético da biomassa. Dá-se um esquema de parametrização do processo permitindo tratar o digestor como uma caixa preta e indica-se o significado e utilização dos parâmetros mais representativos. Referem-se por outro lado algumas observações, baseadas na nossa experiência com digestores de laboratório, sobre a aquisição dos dados analíticos pertinentes. Procura-se também evocar as conotações didácticas (curriculares, de extensão) do assunto.

1. Digestão metanogénica, novidade antiga com interesse actual.

A digestão metanogénica tem já uma tradição bastante longa como processo de remover matéria orgânica de águas residuais, à escala industrial (Birmingham, 1908) e de produzir gás combustível (1920-1930). Cerca de 50% das estações de tratamento de esgotos do Reino Unido são quase auto-suficientes em energia graças à inclusão da digestão anaeróbica no processo de tratamento de lamas de decantação e, em França, as estações modernas voltam a recorrer a digestores metanogénicos de grande volume (capacidade total na ETAR de Archères, Região Parisiense: 200 000 m³).

Assiste-se hoje a uma "redescoberta" desta técnica, num contexto mais alargado, como uma das duas principais vias de aproveitamento energético da biomassa residual húmida. O "digestor chinês", popularizado pelo divulgadores, utiliza uma tecnologia extremamente simples, apropriada no seu âmbito mas inadequada aos nossos hábitos e necessidades energéticas. O grau de sofisticação tecnológica adequado a países como o nosso não exige contudo mais que os conhecimentos técnicos correntemente dominados pelo engenheiro civil, pelo engenheiro mecânico e pelo químico. O próprio processo de digestão metanogénica apesar de complexo, apenas requer para correcta utilização um entendimento das suas linhas gerais, uma adequada parametrização e a avaliação e controle dum número restrito de parâmetros.

Encarado desta maneira, o assunto pode ser tema de formação de agentes técnicos capazes de assegurar a condução de digestores, cujo número é legítimo supor que sofra um incremento rápido no futuro imediato, dado o seu duplo benefício, importante na actual conjuntura energética e ambiental, como produtores de energia e redutores de poluição.

2. Biomassa, produção de energia e fermentação metanogénica

A biomassa é a fonte de energia renovável mais abundante a seguir à energia solar (1). Considerados o seu potencial energético e o grau de conhecimento e fiabilidade

das tecnologias, numa estratégia de custos mínimos e elevada segurança na produção de energia, a Agência Internacional de Energia dá-lhe prioridade 2 nos programas de ID & D (2). Em 1983 a biomassa cobria 3,5% do consumo total de energia nos Estados Unidos, e o nuclear 3,8%; prevê-se para 1985 que as respectivas contribuições sejam 4,5 e 5,2% (3).

O potencial químico da biomassa, referido ao estado de oxidação mais estável do carbono na atmosfera terrestre, isto é à formação de dióxido, pode avaliar-se pela relação de Patel e Erickson (4) entre a entalpia de combustão molar e o número de electrões transferidos formalmente do átomo de carbono ao de oxigénio: $\Delta H_{298}^0 = -111 n_e \text{ kJ mol}^{-1}$. Muito mais difícil é a avaliação da energia utilizável que representa a biomassa, porquanto: (i) é difícil recensear e quantificar as reservas; (ii) trata-se duma fonte de energia geralmente dispersa, associada portanto a elevadas quantidades de entropia cuja remoção é energeticamente dispendiosa. Cita-se para Portugal uma disponibilidade de biomassa equivalente a 2,4 Mtep (1 Mtep = 10¹³ kcal) (1) que convém comparar com o nosso consumo de energia em 1980: 10,1 Mtep (ref. 1, p. 20).

Os processos termoquímicos de aproveitamento energético da biomassa — técnicas tradicionais ou melhoradas de queima, pirólise, gaseificação — deixam de dar balanço positivo para teores de humidade superiores a 80% e de ser praticáveis já para teores de humidade inferiores. Dos processos bioquímicos, adequados esses ao aproveitamento da biomassa húmida, a produção de etanol por fermentação alcoólica e a de metano por fermentação metanogénica são os que atingiram presentemente o estágio de viabilidade económica e os que mais convém desenvolver no nosso país (5).

A fermentação metanogénica, aplicável a grande variedade de substratos, produz combustível, o biogás (metano diluído com cerca de 40% de dióxido de carbono), que se separa espontaneamente da mistura reaccional em estado de pureza suficiente para utilização imediata (aquecimento) ou mediante purificação sumária (motores de explosão). O poder calorífico é maior que o de gás de hulha, mas menor que o do butano (26,19 e 126 kJm⁻³ respectivamente). O metano não se pode porém liquefazer à temperatura ambiente. O processo de metanização decorre em condições de anaerobiose e em termos muito gerais pode descrever-se do seguinte modo (Fig. 1): num primeiro passo, uma comunidade bacteriana transforma a matéria sólida do substrato em moléculas mais pequenas, solúveis ("liquefacção") e, depois, estas ou em acetato de hi-

^a Departamento de Química e Centro de Ecologia Aplicada da Universidade de Évora.

Fig. 1

Esquema muito simplificado da digestão metanogénica

drogénio ou em ácidos gordos voláteis em C_3 a C_5 (AGV), além de dióxido de carbono. Os AGV podem, por sua vez, ser degradados a acetato e hidrogénio. Finalmente, as bactérias metanogénicas utilizam o dihidrogénio ou, eventualmente, o acetato como fontes de energia, funcionando a molécula de metano como “despejo” final de electrões:

A primeira via é preferida já que o balanço energético da segunda apenas excede ligeiramente a energia necessária para a transformação de ADP em ATP. (30 kJ mol⁻¹ a 25 °C e pH=7). (Para mais detalhes veja-se por exemplo a ref. 6).

O conhecimento pormenorizado da microbiologia e da bioquímica da fermentação metanogénica, essencial para a sua compreensão e para um eventual melhoramento da tecnologia, não é indispensável nem no projecto nem no controlo do funcionamento de digestores metanogénicos. Estes podem tratar-se como uma caixa preta (Fig. 2) a respeito da qual se sabe caracterizar e quantificar o que entra com o **afluente**, o que sai com o **efluente** e certos parâmetros que reflectem o bom ou mau funcionamento do digestor.

Fig. 2

O digestor metanogénico como “caixa preta”

3. Parametrização da digestão metanogénica

O afluente é caracterizado pela **temperatura** e pelas **concentrações** dos constituintes com incidência na fermentação metanogénica e ainda pela **velocidade** (cargas) a que é introduzido no sistema. O efluente é também caracterizado pela temperatura e por concentrações. A transformação é descrita em termos de **velocidade de produção** (produtividades) e de **rendimentos**. É que se resume no Quadro 1 em que se segue de perto o esquema de parametrização de Nyns (7).

Concentrações

As concentrações traduzem:

- O teor em matéria sólida. Interessa não só do ponto de vista do potencial metanogénico do substrato como também do das suas propriedades reológicas, as quais condicionam o tipo de digestor e dispositivos de bombagem a utilizar (cf. Quadro 2). Os ST indicam a concentração em matéria orgânica + matéria inorgânica; os SV a matéria orgânica; o RC, o teor em matéria inorgânica.
- O potencial metanogénico (SV, CQO) e a fermentescibilidade (CBO) do substrato.
- O nível dos nutrientes ($[NH_4^+]$; $[PO_4^{3-}]$).
- A toxicidade do meio (AGV; $[NH_4^+]$; pH).
- A acidez e a sua estabilidade (pH e $[HCO_3^-]$).
- A capacidade metanogénica do digestor (concentração em F_{420}).

Vários dentre estes parâmetros não são susceptíveis duma determinação analítica exacta. Assim, os sólidos totais podem identificar-se com o resíduo seco (RS) que se obtém por evaporação à secura a peso constante a 105 °C: há no entanto perda de compostos orgânicos voláteis e de carbonato de amónio; não seria porém fácil, nem valeria a pena, determinar exactamente aquilo que a designação de sólidos totais implica. É útil e suficiente a definição operacional, isto é, o resultado que se obtém operando em condições criteriosamente escolhidas e perfeitamente determinadas. O mesmo reparo se pode fazer a respeito dos SV, da CQO e da CBO. (As definições operacionais são consignadas em normas elaboradas por organismos idóneos e homologadas oficialmente: é o caso das Normas Portuguesas da Direcção Geral da Qualidade do Ministério da Indústria e das Normas AFNOR — Association Française de Normalisation). As determinações de ST, de SV e de CQO são consideradas com algum detalhe no ponto 5.

O teor em ácidos gordos voláteis é um indicador de funcionamento muito importante: se a simbiose entre as diferentes populações bacterianas é perturbada e se as bactérias metanogénicas deixam de consumir o hidrogénio disponível, a acumulação deste leva a que predomine a via AGV (cf. Fig. 1). Como os AGV são tóxicos para as bactérias metanogénicas (limite de toxicidade: 350 meq/l), a respectiva população pode diminuir de maneira catastrófica e o digestor entrar em fermentação rânida. É então praticamente impossível restaurar as condições de fermentação metanogénica. O desequilíbrio pode ser provocado por variação brusca nas condições, nomeadamente de carga ou de acidez.

Quadro 1
Parametrização da digestão metanogénica

1 — Concentrações		
Parâmetros	Unidades	é, condiciona ou exprime
Sólidos totais (ST)	g/l, kg	prop. reológicas
Sólidos voláteis (SV)	g/l, kg m ⁻³	potencial metanogénico
Resíduo Calcinado (RC)	g/l, kg m ⁻³	conc. em subst. inorgânicas
Carência Química de Oxigénio (CQO)	g(O ₂)/l, eq/l	potencial metanogénico
Carência Bioquímica de Oxigénio (CBO)	g(O ₂)/l, eq/l	fermentescibilidade
Azoto Total (Kjeldahl)	g(N)/l, eq/l	nutriente
Amónio	g(N,NH ₄ ⁺)/l, eq/l	nutriente
Fosfato	g(P,PO ₄ ³⁻)/l, eq/l	nutriente
Ácidos Gordos Voláteis (AGV)	mg/l	tóxico
Alcalinidade (HCO ₃ ⁻)	g/l, eq/l	pH e estabilidade do pH
pH	—	
Coenzima F ₄₂₀ (C _{F₄₂₀})	μmole/l	conc. da população metanogénica
2 — Velocidades		
Parâmetros	Unidades	é, condiciona ou exprime
Cargas:		
Carga hidráulica (C _H)(*)	m ³ (afl.)/m ³ (dig.)/dia	Vol. afluyente por u.v. de digestor e por u.t.(**)
Carga volumica (C _V)	kg (SV)/m ³ (dig.)/dia	massa de SV por u.v. de digestor e por u.t.
Cargas mássicas (C _M) — relat. ao subst. (C _{MS})	kg (SV)/kg (SV)/dia	massa de SV por u.m. de SV no digest. e por u.t.
— relat. à popul. metanogénica (C _{MF₄₂₀})	kg (SV)/μmole F ₄₂₀ /dia	massa de SV por qde de F ₄₂₀ e por u.t.
Produtividades:		
Velocidade de produção de metano (V _{CH₄})	m ³ (CH ₄)/m ³ (dig.)/dia	volume de metano por u.v. digestor e por u.t.
Veloc. espec. de prod. de metano (Q _{CH₄} (F ₄₂₀))	l(CH ₄)/μmole F ₄₂₀ /dia	volume de metano por qde de F ₄₂₀ e por u.t.
Veloc. de conversão do substrato (V _{Le})	kg (SV)/m ³ (dig.)/dia	massa de subst. transf. por u.v. digestor e u.t.
Veloc. de síntese de F ₄₂₀ (V _{F₄₂₀})	μmole (F ₄₂₀)/m ³ (dig.)/dia	qde de F ₄₂₀ sintet. por u.v. digestor e por u.t.
Veloc. de formação de AGV (V _{AGV})	mg/l/dia	
Potência do digestor (P _{term} , P _{elect})	KW	Prod. líquida de energia por u.t.
(*) O inverso da carga hidráulica é o tempo de retenção hidráulico, θ.		
(**) u.v., m., t. — unidade de volume, massa, tempo.		
3 — Rendimentos		
Parâmetros	Unidades	é, condiciona ou exprime
Conversão (Y _{conv})	—	fracção do subst. transformado
Conversão limite (Y _{conv, ∞})	—	conversão para θ = ∞
Eficácia (Y _{ef})	l(CH ₄)/g, m ³ kg ⁻¹	vol. de metano/u.m. do subst. transformado
Rendimento (Y _{ec})	l(CH ₄)/g, m ³ kg ⁻¹	Vol. de metano/u.m. de subst. tratado
Rendimento limite (Y _{ec ∞})	l(CH ₄)/g, m ³ kg ⁻¹	rendimento para θ = ∞
Rendimento termodinâmico (Y _{term})	kJ (CH ₄)/kg (SV)	poder calorífico de CH ₄ /u.m. de SV
Rendimento Y _{CH₄/F₄₂₀} sint.	l(CH ₄)/μmole (F ₄₂₀)	vol. de metano/que qde de F ₄₂₀ sintetizado
Rendimento Y _{Le/F₄₂₀} sint.	g (SV)/μmole (F ₄₂₀)	massa de subst. transf./qde de F ₄₂₀ sint.

O pH é também um excelente indicador de funcionamento fácil de seguir: deve estar compreendido entre 6,5 e 8,5; uma descida rápida de pH deve ser prontamente detida por adição duma base (cal ou carbonato de cálcio) a fim de evitar a destruição da flora metanogénica. A presença de ião hidrogenocarbonato em con-

centrações relativamente elevadas é a garantia de estabilização do pH na zona adequada à fermentação metanogénica. Porém, o seu contra-íão é normalmente o ião amónio nos substratos de origem biológica, o qual se torna tóxico para concentrações elevadas, dependendo o limite de toxicidade do pH. No ponto 6

Quadro 2
Teor em sólidos suspensos e propriedades reológicas (*)

SS(%)	Fluidez de chorumes ou estrumes
< 10	aquoso
10 — 12,5	pouco espesso
12,5 — 15	pastoso
15 — 20	muito espesso
> 20	não escorre

(*) Adaptado da ref. (8)

indicam-se algumas observações referentes a pH, alcalinidade e teor em amónio.

Enfim, a concentração em coenzima F_{420} permite avaliar directamente a densidade da população bacteriana metanogénica. Com efeito, este coenzima, específico das bactérias metanogénicas em que substitui o FAD como portador de hidrogénio (6) é caracterizado por uma emissão de fluorescência a 470 nm por excitação a 420 nm (9). Torna-se assim possível o doseamento fluorimétrico do coenzima F_{420} como medida directa da “concentração” em bactérias metanogénicas, difícil de avaliar por processos microbiológicos (10).

A concentração em substrato e a concentração em F_{420} representam os dois aspectos, as duas componentes, do potencial metanogénico do sistema às quais poderíamos chamar “potencial digerível” e “potencial digestor”, compreendendo-se que uma deva equilibrar-se com a outra.

Velocidade

Face ao “potencial digestor”, a introdução do substrato a uma velocidade determinada constitui uma carga; para tomar a expressão desta independente do tamanho do digestor convém referi-la ou à unidade de volume deste, ou à unidade de massa de substrato nele contido, ou, melhor, à quantidade de F_{420} nele presente.

A performance do sistema no tratamento da carga que recebe pode traduzir-se por índice utilitário ou por um índice relacionado com o mecanismo da digestão. No primeiro caso, se se considera a produção de energia, poderá recorrer-se à velocidade de produção de metano (referida à unidade de volume do digestor para nos libertar do efeito de dimensão deste); se se considera a eliminação de substrato, visto como agente de poluição, convirá considerar a velocidade de conversão do substrato. No segundo caso, interessa a velocidade específica de produção de metano, volume de metano produzido por unidade de tempo e de quantidade de F_{420} .

Serão ainda parâmetros de interesse os que exprimem as velocidades de produção do próprio F_{420} que condiciona o “potencial digestor” e a de agentes tóxicos (AGV) que o contrariam.

Do ponto de vista da produção de energia convém definir a potência calorífica (útil), P_{term} , do digestor pela diferença entre o poder calorífico do metano produzido por unidade de tempo e a potência calorífica que é necessário dispendir para manter o digestor à temperatura de trabalho. Poderá ainda definir-se, convencionalmente, uma potência mecânica ou uma potência eléctrica $P_{elect} = 0,25 P_{term}$.

Rendimentos

O digestor pode ser encarado como um transformador do afluente em metano e efluente e ainda em produtos parcialmente retidos, como a própria massa bacteriana (Fig. 3). O sistema nunca está em equilíbrio mas pode atingir um estado estacionário. Cabe então definir rendimentos de transformação, os quais dependerão das condições operatórias, nomeadamente do fluxo de matéria através do sistema; este pode exprimir-se pelo tempo de retenção θ , isto é, o tempo neces-

Fig. 3

O digestor metanogénico como “transformador” de substrato

sário para renovar todo o conteúdo do digestor suposto alimentado de maneira contínua.

Assim, se forem, num dado intervalo de tempo, L_o a quantidade de substrato introduzido com o afluente, L_r a quantidade que sai no efluente e $L_e = L_o - L_r$ a quantidade transformada, o rendimento de conversão do substrato, abreviadamente a **conversão**, será:

$$Y_{conv} = \frac{L_e}{L_o}$$

e a **eficácia** com que o substrato transformado o é em metano virá dada por:

$$Y_{ef} = \frac{V(CH_4)}{L_e}$$

correspondendo a um **rendimento** de transformação do substrato em metano dado por:

$$Y_{ec} = \frac{V(CH_4)}{L_o} = Y_{conv} \cdot Y_{ef}$$

Todos estes rendimentos dependem da maior ou menor proximidade entre o estado estacionário e o equilíbrio, que seria atingido para um tempo de retenção infinitamente longo ($\theta \rightarrow \infty$); atingiriam então por sua vez os correspondentes valores limite, Y_{∞} .

Considerando o sistema do ponto de vista da transformação numa fonte de energia (biomassa) noutra (metano) poderá definir-se um rendimento termodinâmico, correspondendo ao poder calorífico do metano que se obtém por cada unidade de massa de substrato (SV) introduzida no digestor.

Vendo no digestor um produto de energia (sob a forma de potencial químico do metano), tem interesse como indicador de funcionamento a produtividade de metano referida à unidade de concentração de F_{420} . Com efeito, para um digestor bem projectado que conserve o máximo de massa bacteriana, uma adequada relação de forças entre as diferentes espécies de bactérias e boas condições do meio traduzir-se-ão por uma optimização deste indicador. $Y_{CH_4/F_{420}}$ parece não poder ultrapassar 1,5 m³ de metano por dia por micromole de F_{420} por litro (7). Semelhantemente, se se considera o diges-

Quadro 3

Valores típicos de alguns parâmetros da digestão metanogênica

SV = 30-100 kg/m³ ($\approx$ 3-10 %)
 $C_{F_{420}} < 1,5 \mu M$
 $C_v = 2-6 \text{ kg (SV)}/m^3 \cdot \text{dia}$
 $\theta = 10-25 \text{ dias}$
 $T = 35 \pm 5^\circ C$
 $pH = 7-8$
 $V = 0,5-1 m^3 \text{ (biogás)}/m^3 \cdot \text{dia}$ %CH₄ $\approx$ 70 %
 $Y_{conv} = 0,3-0,5$
 $Y_{ef} = 0,3-0,7 m^3 \text{ (biogás)}/Kg \text{ (Sv eliminado)}$
 $Y_{conv} = 200-300 l \text{ (biogás)}/kg \text{ (SV introduzido)}$

- 10 — Volume de substrato introduzido periodicamente (x)
 11 — Volume de gás produzido por dia (x)
 12 — Composição do gás (x)
 13 — Energia consumida para aquecer o afluente e manter a temperatura do digestor.

Além do conhecimento do volume do digestor e da temperatura de trabalho, é indispensável conhecer os parâmetros marcados com (x). (Se em 3 se escolher os SV, terá obrigatoriamente de se passar pela determinação de 1 e 2). (a), (d) e (e) indicam que as análises dever fazer-se em tomas retiradas do afluente, do

Quadro 4
Características e performances de alguns digestores

	Achères	MPHD	Gobar	Lisovo
Volume do digestor (m ³)	200.10 ³ (*)	400.10 ³ (**)	9	900
L _o (kg (SV)/m ³)	?	4	100	?
C _v (kg (SV)/m ³ .dia)	3	1,5		
Remoção de matéria orgânica (%)	30	45		
Produção diária de biogás (m ³ /dia)	100.10 ³	250.10 ³	0,09	1,3.10 ³
Produtividade de biogás (m ³ (biogás)/m ³ .dia)	0,5	0,6	0,01	1,4
Y _{ec} (l/kg (SV introd.))	160	150	15	
Potência (KW)	30 Mw	49 Mw	0,020	300

(*) os dados referem-se à totalidade dos digestores de cada uma das ETAR: Achères — Estação de tratamento de esgotos da região parisiense; NPHD — Metropolitan Public Health Division of the Thames Water Authority, região londrina; Gobar — Instituição para a implementação da produção de biogás, Índia; Lisovo — Aviário, Leiria; Trauste — Criação de gado bovino, Tauste, perto de Samora, Espanha.

tor como um eliminador de CQO no afluente, terá interesse avaliar o rendimento $Y_{L_c/F_{420}}$ que dá a massa de substrato transformado por unidade de concentração de F_{420} sintetizada durante o mesmo intervalo de tempo.

Nos Quadros 3 e 4 indicam-se alguns valores típicos dos principais parâmetros da digestão metanogênica e as *performances* de digestores representativos de aplicações mais correntes.

Parâmetros suficientes

Os diferentes parâmetros **característicos** do sistema acima referido podem determinar-se a partir dum número mais restrito de **parâmetros suficientes**:

- 1 — Resíduo seco
 2 — Resíduo calcinado
 3 — Sólidos voláteis ou melhor, CQO (x) (a) (e)
 4 — pH (x) (d)
 5 — Alcalinidade (d)
 6 — Teor em amónio (a)
 7 — Teor em ácidos gordos voláteis (d)
 8 — Teor em fosfato (a)
 9 — Concentração em coenzima F_{420} (d)

digestor ou do efluente, respectivamente. No caso de substratos de origem animal a alcalinidade permite fazer uma estimativa do teor em amónio (cf. ponto 6). O teor em fosfato só necessita de ser avaliado se se de-seja conhecer o valor fertilizante do efluente ou se, dada a natureza do substrato (resíduo industrial, por exemplo), se suspeitar de deficiência neste nutriente. Outros “nutrientes” importantes nesse caso não são mencionados aqui, tais como oligoelementos, vitamina B₁₂, etc. A CBO raramente é determinada.

4. Energética da fermentação metanogênica. Potenciais metanogénico e energético, composição e carência química de oxigénio dum substrato

Consideremos uma molécula orgânica M contendo, além de oxigénio e hidrogénio, azoto; outras espécies de composição mais complexa são irrelevantes no presente contexto dada a sua muito baixa abundância relativa. Suponhamos, por um lado, que M sofre dismutação passando totalmente a C₄ e CO₂ e, por outro lado, que M é submetida a combustão; admita-se que em ambos os casos o azoto mantém o seu estado de oxidação III, isto é, aparece sob a forma de NH₃ no final da transformação. Considerando ainda a combustão do metano, pode estabelecer-se o seguinte diagrama (*):

onde

$$\Delta H_c^\circ = \Delta H_d^\circ + x\Delta H_c^\circ(\text{CH}_4)$$

A equação de dismutação mostra que o número de oxidação total do carbono em M é $4y-4x$, pelo que a combustão implica um incremento igual a $8x$. A relação de Patel e Erickson e a entalpia de combustão do metano dão então:

$$-8x \cdot 111 = \Delta H_d^\circ - x \cdot 888$$

isto é

$$\Delta H_d^\circ = 0 \text{ kJ mol}^{-1} \quad (1)$$

visto que a digestão metanogénica consiste na dismutação do carbono (dado ter lugar na ausência dos outros redutores ou oxidantes), o processo da metanogénese não é pois exotérmico e a diminuição de entalpia livre que o torna possível resulta essencialmente duma contribuição entrópica ou de associação com reacções exergónicas.

Vejamos agora quantas moles de metano se podem obter, por dismutação, a partir de M. Se M contiver a átomos de carbono por mole e o total dos respectivos números de oxidação for $n=4y-4x$, com $a=x+y$ vem:

$$x = 4a - n/8 \text{ moles de CH}_4/\text{mole de M.}$$

Corresponde-lhe um poder calorífico dado pela entalpia de combustão:

$$Q = 888x = 111(4a-n) \text{ kJ mol}^{-1} = 26,5(4a-n) \text{ kcal mol}^{-1}$$

que é, naturalmente, o resultado que se obteria pela aplicação directa da regra de Patel e Erickson. Finalmente, a composição do gás, mistura de metano e dióxido de carbono, será: $x=(4a-n)/8$ moles e $y=(4a+n)/8$ moles respectivamente ou, em percentagem em volume,

$$\text{CH}_4 \% = 50 - 12,5 \text{ n/a} \quad \text{CO}_2 \% = 50 + 12,5 \text{ n/a}$$

(*) Não é necessário aqui indicar com mais pormenor coeficientes estequiométricos. Eles podem no entanto estabelecer-se facilmente para $M = C_a H_b O_c N_p$ recorrendo à conversação do número de oxidação total e ao balanço de H para a dismutação e ao balanço de O e de H para a combustão. Obtém-se:

e

O conhecimento da fórmula molecular dum composto, que fornece a e n permite, como se vê, calcular o seu potencial metanogénico e energético. Seria fácil também exprimir estes, no caso de uma mistura, a partir das fórmulas dos constituintes e da sua abundância relativa. Suponhamos porém que da mistura se conhece apenas a composição centesimal. Esta permite passar à fórmula bruta que fornecerá o número médio de oxidação do carbono, $\bar{n}$. Se for t o teor da mistura em carbono, tem-se, por grama, $t/12$ moles de carbono a que corresponde por combustão um incremento do número de oxidação igual a $(4-\bar{n})t/12$. Isto é, o poder redutor da mistura é $(4-\bar{n})t/12$ moles de electrões por grama. Como, após dismutação, todo este poder redutor se encontra sob a forma de metano cujo mole corresponde a 8 equivalentes, tem-se para expressão do potencial metanogénico, $(4-\bar{n})t/12 \times 22,4/8$ litros de CH_4 por grama ou seja:

$$V = 0,223 \text{ t } (4-\bar{n}) \text{ l/g}$$

O potencial energético (calor de combustão) correspondente é $111 (4-\bar{n})t/12 \text{ kJ/g}$

$$Q = 9,25 \text{ t } (4-\bar{n}) \text{ kJ/g}$$

Quanto à composição do gás, tem-se $(4-\bar{n})t/12 \times 8$ moles de CO_2 , ou seja, em volume,

$$\text{CH}_4 \% = 50 - 12,5 \bar{n} \quad \text{CO}_2 \% = 50 + 12,5 \bar{n}$$

Enfim, consideremos o caso de apenas conhecermos dum substrato o número de equivalentes redutores, n, por unidade de massa (ou, no caso duma solução ou suspensão aquosa, por unidade de volume). Por força do argumento já invocado, o volume de metano que se pode obter por fermentação metanogénica total é $n/8 \times 22,4 \text{ l/g}$ (ou l/l),

$$V = 2,8 \text{ n l/g}$$

e o potencial energético

$$Q = 111 \text{ n kJ/g.}$$

Neste caso não se dispõe de meios para calcular o volume de CO_2 produzido e é portanto impossível prever a composição do gás.

Em resumo, o teor dum substrato em matéria orgânica e a composição centesimal desta permitem calcular todos os parâmetros que podem caracterizar o seu potencial metanogénico. O número de equivalentes redutores por unidade de massa ou de volume conduzem à mesma informação, exceptuada a composição do gás. Na prática é muito mais expedito determinar o poder redutor do substrato que a sua composição elementar. Recorre-se para isso à determinação da carência química de oxigénio. A estimativa assim obtida pode porém excluir certas espécies orgânicas que não são oxidadas nas condições operatórias e incluir em contrapartida, moléculas orgânicas não fermentescíveis na digestão (reparo igualmente válido sendo conhecida a composição centesimal), bem como redutores inorgânicos.

Os sólidos voláteis dão uma estimativa do teor em matéria orgânica, muito embora incluam a perda de peso devido à decomposição de componentes inorgânicos

(carbonatos, sais de amónio). Se a composição qualitativa dum dado tipo de substrato não variar excessivamente o quociente SV/CQO será aproximadamente constante, pelo que a simples determinação dos sólidos voláteis bastará para obter uma estimativa do potencial metanogénico.

CQO, ST e SV são assim parâmetros cujo conhecimento é fundamental para a condução dum digestor metanogénico, muito embora o seu significado esteja sujeito às reservas que ficaram apontadas. As respectivas determinações requerem por isso condições operatórias bem definidas que exigem cuidados apropriados. A comodidade, rapidez e economia das determinações tem também importância já que se trata de análises repetitivas que fazem parte duma rotina de controle.

5. Observações sobre a determinação de sólidos suspensos, sólidos voláteis e carência química de oxigénio. Relação SV/CQO

Indicam-se a seguir as técnicas que, segundo a nossa experiência com digestores de laboratório, parecem adequadas e algumas observações por elas suscitadas.

Sólidos suspensos e sólidos voláteis

É adequada uma toma, p.e. 50 ml, susceptível de dar 0,3 a 3 g de resíduo seco (RS=ST). A amostra deve ser homogeneizada, ainda que sumariamente, bastante para tanto um simples *mixer* (cf. Quadro 5, a precisão das determinações em amostras homogeneizadas e não homogeneizadas). É preferível, e não menos cómoda, a pesagem (balança técnica) à medição em proveta. A evaporação à secura faz-se com a maior comodidade e rapidez no forno de microondas que deve preferir-se ao banho-maria: o tempo necessário para evaporação completa e obtenção de resíduo a peso constante vai de 20 minutos para a água a 60 minutos para um chorume a 10% de SV.

O resíduo seco assim obtido deve ser calcinado a uma temperatura de 625 °C mantida durante 2 horas. Calcinção a temperaturas mais baixas deixa por vezes resíduo carbonoso.

Nas condições especificadas obtém-se facilmente, no caso de chorumes de porco ou de lamas de decantadores secundários de estações de tratamento de águas residuais, uma precisão de 0,3 a 19 na determinação de sólidos voláteis, pelo menos na gama dos 20-80 g/l (Quadro 5).

Carência química de oxigénio

Para substrato diluídos, como sejam águas residuais, é impossível conseguir levar a concentração em ácido sulfúrico a valores muito elevados aquando da oxidação pelo dicromato, sendo então indispensável empregar Ag^+ como catalisador de oxidação (11). No caso de amostras com elevado teor em m.o. (lamas, resíduos sólidos) pode, pelo contrário, proceder-se à oxidação em meio sulfúrico concentrado (12) o que permite operar com maior rapidez (20 minutos em vez de 2 horas) e economia (sem catalisador e em tubos de ensaio em vez de balões com refrigerante de refluxo).

A medição de tomas de chorumes e de estrumes para determinação de CQO é particularmente delicada devido à heterogeneidade do material e constitui um problema geralmente reconhecido como importante e difícil (13). Com efeito, para um chorume 10N em CQO, correspondendo a uns 60g/l de SV é necessária uma toma de 0,2 ml — ou de 2 ml após a diluição a 1/10 — operações extremamente difíceis de realizar com precisão. Pode rodear-se a dificuldade mediante homogeneização prévia, muito fina, do substrato, o que implica recurso a homogeneizadores especiais, nomeadamente de ultra-sons.

Verificámos que é possível no entanto obter comodamente resultados precisos operando, não sobre o chorume, mas sobre tomas (20-40 mg) do resíduo seco. Este pode ser reduzido a pó perfeitamente homogéneo triturando-o em almofariz juntamente com cerca de 30% de vidro (só por si, o resíduo seco tende a aglomerar-se em flocos que resistem à pulverização). A comparação do Quadro 6 com o Quadro 7, coluna 3, evidencia o ganho de precisão que se consegue pela técnica que indicamos: o desvio máximo entre determinações passa de 10% no caso das tomas directas a menos de 1% no caso das tomas sobre o resíduo seco (este

Quadro 5
Precisão das determinações de RS e SV em chorumes de porco. Tomas de 50 ml

Amostra	RS (g/l)	Desvio max, %	SV (g/l)	Desvio max. %	N.º de tomas	Homogeneização
2	3,93	4	1,95	2	6	—
4	14,4	16	9,1	18	5	—
5	24,9	15	15,7	10	6	—
6*	38,6		27,9	0,4	3	—
7	81,2	0,2	48,6	1	2	+
8	83,4	0,1	49,5	0,8	2	+
9	76,9	0,3	58,2	0,4	2	+
10	90,3	0,1	59,3	0,5	2	+
11	77,2	0,3	61,7	0,3	2	+
12	88,7	2	71,3	2,2	2	—
13	89,7	1,4	75,0	1,9	2	—

(*) lama de decantador secundário de ETAR, muito homogéneo.

Quadro 6
Precisão da determinação de CQO com tomas directas de chorume de porco

Amostra	CQO (eq/l)	Desvio max. (%)
1	0,23 ± 0,03	13
3	1,30 ± 0,14	11
4	1,54 ± 0,16	10
5	1,94 ± 0,20	10

último susceptível por seu turno de determinação com erro inferior a 0,5% em amostras homogeneizadas com *mixer*).

Os resultados consignados no Quadro 7 mostram uma tendência sistemática do método expedito, sem catalizador, para dar valores mais baixos que o método de referência. Desde que não se exija uma exactidão superior a 90% relativamente a este último poderá contudo empregar-se o método expedito. Note-se, de resto, que para o ácido benzóico, recomendado para testar o método, se obtém excelente concordância com o valor teórico (cf. Quadro 7). Tal concordância, assim como a que se observa no caso do método de referência para o ácido evidenciam doutra parte a fiabilidade dos operadores.

Relação entre a CQO e os SV para um dado substrato

Indica-se no Quadro 8 o valor do quociente SV/CQO obtido para chorumes de porco de diversa concentrações e para uma lama de decantador secundário duma

estação de tratamento de águas residuais (amostra n.º 6). Abstracção feira do resultado obtido com a amostra n.º 5 (influenciado talvez pelo erro inerente à técnica das tomas directas após diluição) e do resultado relativo à amostra n.º 6 que se refere a um substrato de natureza diferente, tem-se $SV/CQO = 6,1 \pm 0,3$. É interessante notar que para a matéria vegetal cuja composição média é $C:H:O = 50:6:44$ (14) se tem uma fórmula empírica global $CH_{1,43}O_{0,65}$, com $\bar{n} = -0,1$; corresponde-lhe assim uma CQO igual 0,17 eq/g ou seja $SV/CQO = 5,9$ g eq⁻¹.

6. Observações sobre pH, alcalinidade e concentração em amónio em chorumes

As bactérias metanogénicas apenas podem subsistir num meio cujo pH se mantenha dentro dum intervalo bastante estreito, de preferência entre 7 e 8. Uma acidificação que leve o pH abaixo de 6,2 constitui acidente grave que é imperativo evitar e representa uma preocupação constante do condutor de digestores.

Nas fermentações de chorume de porco que até agora estudámos e que abrangem já uma larga gama de condições (digestão descontínua e em contínuo, teores de SV de 1 a 80 g/l) observámos sempre uma boa estabilidade do pH, sem tendência para acidificação. No caso dos substratos inicialmente mais alcalinos o pH evolui rapidamente, de 8,3 a 7,6 por exemplo, mantendo-se assim até final da digestão. No caso dos substratos mais ácidos inicialmente, o pH mantém-se geralmente na faixa 7,1-7,3, não tendo nunca descido abaixo de 6,9.

Quadro 7
Precisão da determinação de CQO com tomas de resíduo seco. Comparação das Normas AFNOR n.ºs U 44-161 e T 90-101

Amostra	CQO (1) eq/gRS	CQO (2)/eq/gRS	erro = $\frac{(1)-(2)}{(1)} \%$
6	0,164 ± 0,002	—	—
9	0,125 ± 0,001	0,142 ± 0,001	-12
11	0,138 ± 0,001	0,142 ± 0,002	-2,8
12	0,132 ± 0,005	0,146 ± 0,001	-9,6
13	0,130 ± 0,001	0,136 ± 0,001	-4,4
Ac.º benzóico	0,244 ± 0,002	—	-0,6*
Ac.º oxálico	—	0,0160 ± 0,0001	+0,6**

(*) em relação ao valor teórico 0,2456 eq/g

(**) em relação ao valor teórico 0,01586 eq/g ($H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$)

(1) — Método rápido, norma AFNOR U 44-161 (em meio H_2SO_4 conc.)

(2) — Norma AFNOR T 90-101 (com catalizador)

Quadro 8
Relação SV/CQO para chorumes de porco

Amostra	1	3	4	5	6*	10	11	12	13
SV g/l	1,4	8,5	9,1	15,7	27,9	59,3	61,7	71,3	75,0
CQO eq/l	0,23	1,30	1,54	1,93	6,33	9,6	10,7	11,7	11,7
SV/CQO	6,1	6,5	5,9	8,1	4,4	6,2	5,8	6,1	6,4

(*) lama de decantador secundário de ETAR

As curvas de titulação dos chorumes são praticamente idênticas às duma solução de hidrogenocarbonato de amónio (Fig. 4) e indicam que, já à partida, a espécie neutralizada é HCO_3^- . O andamento da curva para o carbonato de amónio mostra um poder tampão respectivamente igual a 1,4 equivalentes de ácido forte/equivalente de carbonato entre pH 8 e 7,3; 1,8 entre 7,3 e 6,8; e 2,5 entre pH 6,8 e 6 — o que explica a evolução da acidez durante a fermentação e a ausência de tendência para acidificação.

A presença de hidrogenocarbonato nos chorumes, resultante da decomposição da ureia em presença da atmosfera, constitui portanto pela sua acção tampão ácido-base um factor de segurança na digestão metanogénica. Há pois interesse em combinar substratos menos ricos em HCO_3^- , NH_4^+ , como por exemplo polpa de vegetais, com excretos. Convém lembrar porém que teores muito elevados em amónio têm acção tóxica, que depende do pH, sobre a digestão: NH_4^+ é tóxico

para concentrações superiores a 0,2N a pH=7 e para concentrações superiores a 0,09N a pH=8.

O teor em azoto amoniacal dos chorumes de porco é aproximadamente igual ao de hidrogenocarbonato (em equivalente/litro) (Quadro 9). A concentração em amónio depende pouco da concentração em SV, variando por um factor de 3 apenas (e sem regularidade) para chorumes cujos teores em SV variam na razão de 1 para 40: os iões hidrogenocarbonato e amónio estão presentes na fase líquida em quantidades que obviamente pouco dependem do grau de sedimentação do chorume na fossa de recolha. Após a fermentação ou, no caso das digestões em contínuo, após um período igual ao tempo de retenção hidráulica, o teor em azoto amoniacal é sempre superior (10 a 30%) ao valor inicial.

Para fins aproximados, nomeadamente para avaliar o valor fertilizante dum chorume, poderá estimar-se a concentração em amónio a partir da alcalinidade, mais fácil de determinar por titulação acidimétrica automática ou manual até pH 3,8. Os nossos dados conduziram à recta de regressão

$$C_{\text{NH}_4^+} = 0,013 + 0,89 C_{\text{HCO}_3^-}$$

com um coeficiente de correlação igual a 0,84; os desvios entre os valores calculados e os experimentais podem atingir $\pm 20\%$.

A experiência mostrou-nos que é conveniente separar a fase sólida por centrifugação antes da titulação: o pH estabiliza-se assim imediatamente após cada adição de ácido, ao passo que em presença da fase sólida se requer mais de uma dezena de minutos para cada ponto. Obtém-se com maior comodidade e rapidez essencialmente os mesmos resultados. A estabilização lenta do pH em presença dos sólidos suspensos não parece estar ligada à perturbação, pelas suspensões, do potencial de junção do eléctrodo de referência (bem conhecida no caso de solos), já que a medição de pH de chorumes, sem titulação, não oferece tal dificuldade.

BIBLIOGRAFIA

1. Plano Energético Nacional, Relatório de Síntese. Direcção Geral da Energia. Outubro 1982, p. 30-34.
2. M.A. BRANDÃO — "Actividades de ID & D na Área das Energias Renováveis", LNETI, Seminário sobre Tecnologias das Novas Energias, Vimeiro, Outubro 1982.
3. J. HAGGIN e J.H. KRIEGER — Chem. and Eng. News, 1983, 61, 28.
4. S.A. PATEL e L.E. ERICKSON — Biotech. and Bioeng., 1981, 23, 2501.
5. Conclusões e Recomendações da Reunião Sectorial sobre Biomassa, LNETI, Seminário sobre Tecnologias das Novas Energias, Vimeiro, Outubro 1982.
6. E.J. NYNS, Trib. Cebedeau, 1981, 34, 351.
7. E.J. NYNS, Technique de l'Eau, 1980, n.º 406; id. Proclim E Etudes Thermiques et Aérauliques, 1981, 12E, 101.
8. P.J. MEYNELL, Methane: Planing a Digester, Prism Press, Dorset (U.K.), 1976, p. 15.
9. P. CHESSMAN, A. TOMS-WOOD and WOLFE, J. Bacteriol., 1972, 112, 527.
10. M.J. DELAFONTAINE, H.P. NAVEAU and E.J. NYNS, Biotechnol. Lett., 1979, 1, 71.
11. Norma AFNORT T 90-101, Association Française de Normalisation.
12. Norma AFNORT U 44-161, Association Française de Normalisation.
13. 1.º Curso Internacional Europeu sobre a Produção de Energia por Digestão Metanogénica de Biomassa, Dijon (França) 8-20/12, 1980, cf. Bol. Soc. Port. Quím., 1981, n.º 6, 20.
14. Agriculture et Energie, Doc. para o Salon International de l'Agriculture, Paris, Março, 1980, preparado pelo C.N.E.C.A., p. 51.

Fig. 4

Curva de titulação de HCO_3^- A cheio: NA_4HCO_3 0,1M. Pontos: seis chorumes diferentes 0,053 a 0,097M em hidrogenocarbonato. Titulante, HCl 0,1M. Volume inicial, 10 ml + 30 ml H_2O

Quadro 9
Alcalinidade e teor em amónio

Amostra	pH	Alcalinidade (HCO_3^- , eq/l)	Amónio (eq/l)
4	7,4	0,127	0,106
4f	7,2	0,112	0,140
5	8,3	0,085	0,077
5f	7,6	0,87	0,080
10	7,55	0,066	0,084
7*	7,75	0,095	0,107
8*	7,87	0,097	0,107
12	7,36	0,066	0,063
9**	8,11	0,083	0,086
13	7,81	0,042	0,052
11***	7,94	0,071	0,071

* Amostra 10 após fermentação

** Amostra 12 após fermentação

*** Amostra 13 após fermentação

1.º ENCONTRO NACIONAL DE INFORMÁTICA NO ENSINO sobre «O Computador na Aprendizagem das Ciências»

Lisboa, 9 a 11 de Julho de 1986

Escola Secundária dos Olivais

O encontro incluirá conferências, *workshops*, debates, exposição bibliográfica, exposição / demonstração de equipamento e *software* adequado

Durante o mês de Março de 1986 seguirá para as escolas a 1.ª circular do encontro

Organização: M.^a Helena Pereira
Vitor Cardoso
(Projecto VÉRTICE)

Para mais informações contactar:

M.^a Helena J. Pereira
Escola Sec. n.º 1 Olivais — Rua Cidade de Benguela
1800 LISBOA