

ANÁLISE DE METANO POR COMBUSTÃO EM ARCO-VOLTÁICO*

Augusto Ferreira da Eira

Deptº de Defesa Fitossanitária
Área de Biotecnologia Agrícola
Faculdade de Ciências Agrônômicas UNESP
Caixa Postal 237
18600 Botucatu SP, Brasil

& Sérgio Luiz Monteiro Salles Filho

Núcleo de Política Científica e Tecnológica
Instituto de Geociências UNICAMP
Caixa Postal 6152
13100 Campinas SP, Brasil

Resumo

A amostra de biogás, após absorção de CO_2 e H_2 , em um aparelho de Orsat, é injetada em câmara de combustão sob fluxo constante de O_2 e na presença de arco-voltáico. O CO_2 formado é absorvido em solução de NaOH para subsequente titulometria e cálculo indireto do teor de metano. Um oscilador astável em onda quadrada de 1 KHz, acoplado a um circuito convencional de ignição eletrônica, estabelecem a descarga em arco.

Summary*Methane determination by combustion under electrical discharge*

A sample of biogas, after absorption of CO_2 and H_2 , on an Orsat apparatus, is injected in a combustion chamber under continuous O_2 flow and action of an electric arc discharge. The CO_2 formed after combustion is absorbed in a NaOH solution for subsequent titrimetry and indirect calculation of the methane content. An astable oscillator wich produces square waves of 1 KHz, coupled to a conventional circuit of electronic ignition, establishes an arc discharge.

O método mais preciso para análise qualitativa e quantitativa de biogás, envolve a cromatografia gasosa com detector de condutividade térmica. Entretanto, o mais acessível à maioria das instituições é o método volumétrico de absorção diferencial de gases (método de Orsat), que determina CO_2 , H_2 e CH_4 , principalmente (Wilson, C.W.; In: - Welcher, F.J., Van Nostrand Reinhold, N.Y., 1963; Vieira, S.M.M. & col. Tecnologia, RJ, 3:26-36, 1981).

Para o caso dos dois primeiros gases, os aparelhos de Orsat nacionais apresentam precisão razoável. Entretanto, para análises de CH_4 em pipeta de combustão (normalmente apropriada para combustão de H_2), os resultados são imprecisos em decorrência, principalmente, de variações nas proporções da mistura carburante, velocidade de admissão da amostra e temperatura de ignição (Salles Filho, S.L.M.,

*Parte da Tese de Mestrado do co-autor; FCA-UNESP, "Campus" de Botucatu SP, abril de 1985.

FCA-UNESP, Botucatu SP, 1985, Tese de Mestrado).

Para viabilizar análises de CH_4 , em laboratórios que não dispõem de cromatografia gasosa ou de um aparelho de Orsat de precisão adequada (normalmente importados e de elevado custo), idealizou-se um método de combustão contínua do biogás em arco-voltáico de razoável precisão (Tabela 1) e baixo custo (cerca de Cz\$1.800,00 em abril de 1987).

A amostra do biogás, após absorção do CO_2 e H_2 , em aparelho de Orsat, é injetada lentamente em câmara de combustão sob fluxo constante de O_2 (0,32/min, durante 6 minutos) e na presença de arco-voltáico. O CO_2 formado é absorvido em NaOH para subsequente titulometria e cálculo indireto do teor de metano. Um oscilador astável em onda quadrada e frequência de 1KHz, acoplado a um circuito convencional de ignição eletrônica a descarga capacitiva, estabelecem a descarga em arco para tensões entre 10 e 25KV (Figura 2). Os circuitos não são críticos e empregam componentes de fácil aquisição no mercado e, desta forma, podem ser viabilizados por técnicos em eletrônica de qualquer cidade.

O aparelho (Figura 1) consta de 3 setores básicos: a) amostrador; b) câmara de combustão, oscilador e ignição eletrônica; c) absorção do CO_2 . O amostrador é uma seringa de 20ml com êmbolo movido por um pequeno motor de corrente contínua, a uma velocidade constante e controlada. O movimento do êmbolo, para admissão ou expulsão do gás, é comandado por uma chave reversora. Acoplado a este sistema, um ducto de gás liga o amostrador à câmara de combustão.

A câmara de combustão, consiste de um frasco de vidro selado por rolha de borracha, por onde passam 3 tubulações: uma conduz a amostra de gás (eletrodo de Cu/Pt), outra pela qual entra o fluxo de CO_2 (eletrodo de Cu) e a última para exaustão. Entre as tubulações de entrada do biogás e O_2 (eletrodos distanciados aproximadamente 0,5cm), forma-se o arco-voltáico que incinera o gás combustível em análise.

Após a queima da amostra, um fluxo de H_2 de curta duração (até aparecer uma chama amarela), deve ser injetado lentamente com a finalidade de arrastar o biogás remanescente nas tubulações à câmara de combustão. Para evitar riscos de explosão, deverá haver pressão positiva na tubulação de H_2 , a montante do registro de controle de fluxo.

O setor de absorção do CO_2 , consiste de um reservatório com esferas de vidro ($\phi = 2\text{mm}$) ao qual incorpora-se 10ml de NaOH-0,1 a 0,25N. Os carbonatos formados são precipitados com 5ml de solução saturada de BaCl_2 . A soda livre é titulada com HCl-0,1 a 0,25N tendo como indicador a fenolftaleína. Os dados da titulometria são aplicados à equação abaixo obtendo-se, inicialmente, o teor de CH_4 na amostra queimada:

$$\% \text{CH}_4 \text{ amostra} = (V_b - V_a) \times N \text{ HCl} \times \frac{T_a}{P_a} \times f,$$

onde: $\% \text{CH}_4$ amostra = teor de CH_4 na amostra queimada da qual, previamente, absorveu-se CO_2 , H_2 ou outros gases no aparelho de Orsat.

V_b = volume HCl (ml), gasto na titulação da prova em branco;

V_a = volume HCl (ml), gasto na titulação da amostra;

NHCl = normalidade do HCl;

T_a = temperatura do ambiente na ocasião da análise ($^{\circ}\text{K}$);

Tabela 1 - Determinação de CO_2 pelo método de Orsat e, do fator de correção (f) utilizado nas determinações de CH_4 pelo método proposto, em amostras de gás padrão contendo 39,8% CO_2 , 39,8% CH_4 e 20,4% de N_2 .

Símbolos: V_a = Volume de HCl (ml), gasto na titulação da amostra; $\bar{m}$ = Médias de 15 repetições (amostras); $s(\bar{m})$ = Desvio padrão da média; cv = Coeficiente de variação (%); * = Determinações em aparelho de Orsat mod Q332-04, marca Quimis; ** = Fator de correção (f), considerando os valores de: $V_b = 8,00\text{ml}$, $P_a = 0,9089\text{atm}$, $N\text{HCl} = 0,2512\text{N}$, $V_{\text{Orsat}} = 39,00$, $T_a = 294,5^{\circ}\text{K}$, $\% \text{CH}_4$ gás padrão = 39,8%

Amostra	% CO_2 *	V_a	f**
01	38,1	5,80	0,3644
02	38,2	5,85	0,3728
03	38,2	5,80	0,3644
04	38,1	5,85	0,3728
05	38,2	5,90	0,3817
06	40,4	5,90	0,3817
07	40,4	5,85	0,3728
08	40,4	5,90	0,3817
09	40,4	5,85	0,3728
10	39,0	5,90	0,3817
11	39,0	5,80	0,3644
12	38,2	5,85	0,3728
13	38,2	5,80	0,3644
14	40,0	5,80	0,3644
15	38,2	5,80	0,3644
$\bar{m}$	39,0	5,84	0,3718
$s(\bar{m})$	$\pm 1,0106$	$\pm 0,0417$	$\pm 0,0072$
cv	$\pm 2,59\%$	$\pm 0,71\%$	$\pm 1,93\%$

Pa = pressão atmosférica no ambiente por ocasião da análise;

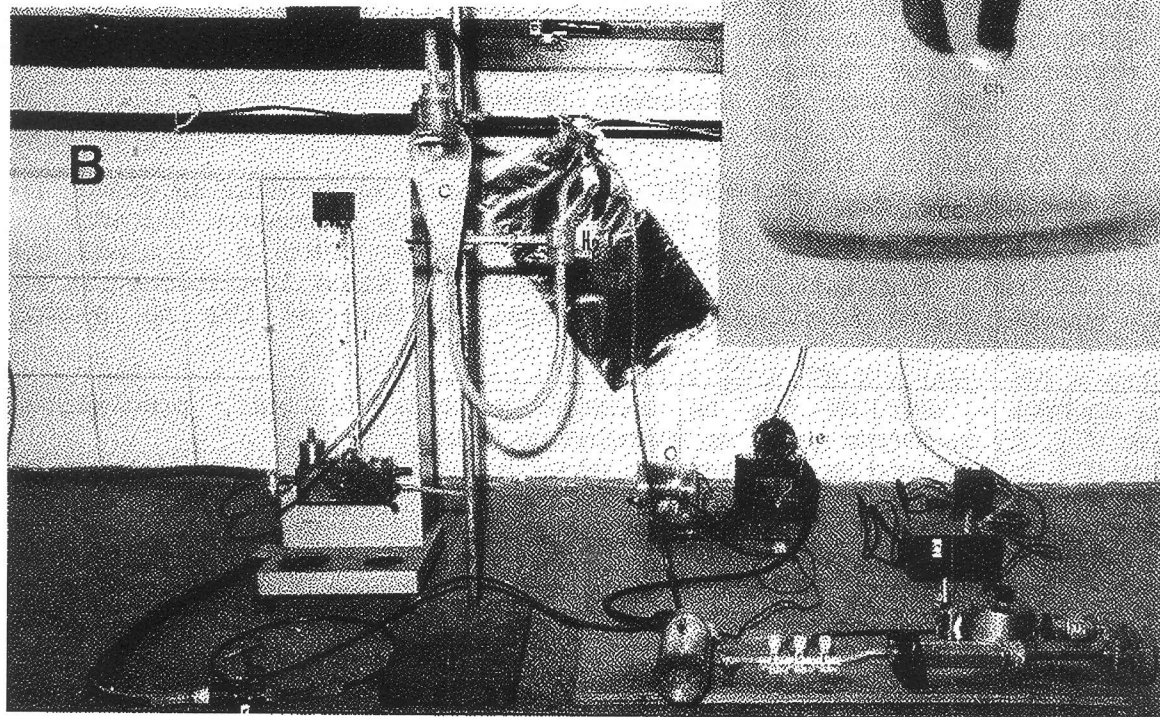
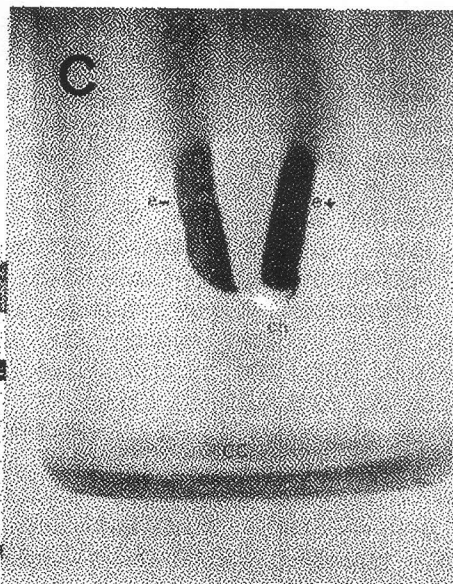
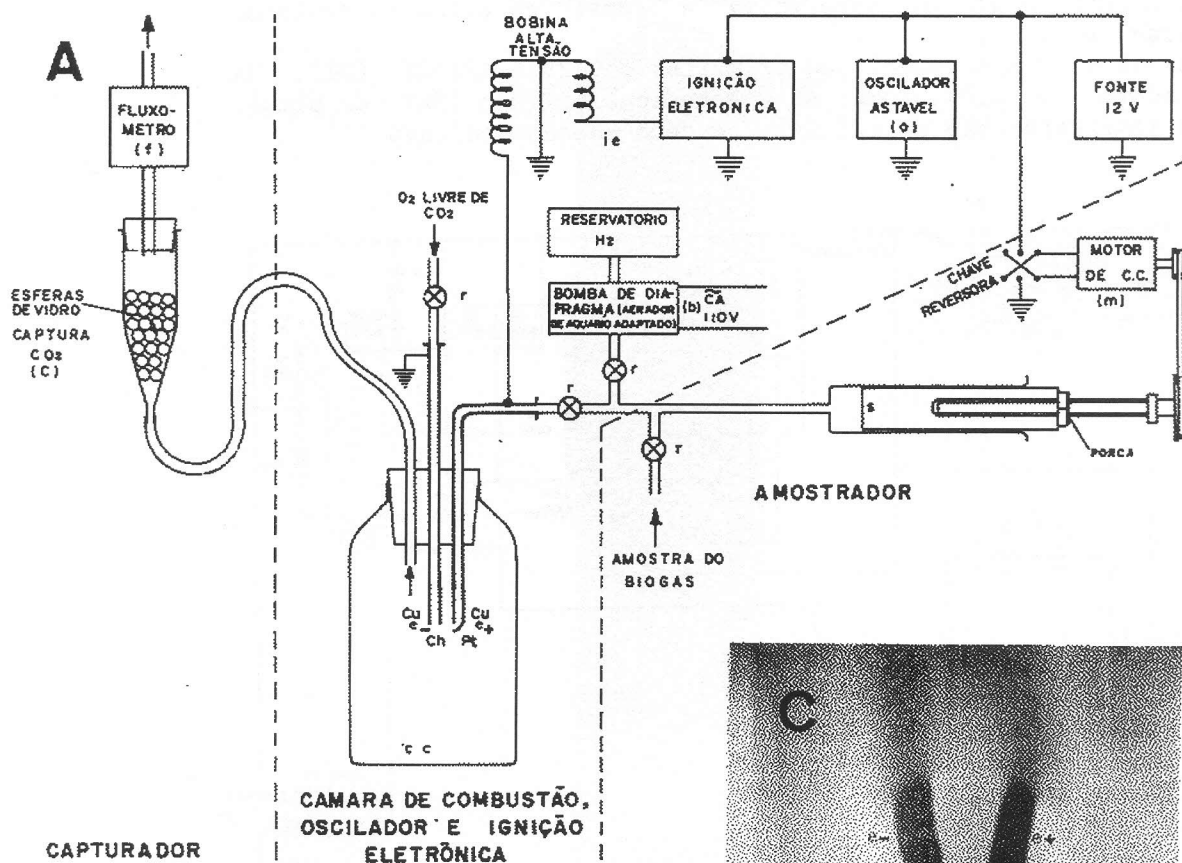
f = constante obtida através de análises de amostras padrão.

A constante de correção (f), deve ser determinada para cada aparelho construído.

Figura 1 - Aparato para análise de CH_4 por combustão em arco-voltáico:

A - Diagrama esquemático; B - Protótipo do equipamento e C - Detalhe da câmara de combustão - (cc) observando-se eletrodos (e), chama (ch), arco-voltáico e formação de vapor d'água

Símbolos: cc = Câmara de combustão; ch = Chama; r = Registros; s = Seringa dosadora; f = Fluxômetro; H_2 = Reservatório de H_2 ; b = Bomba de diafragma; o = Oscilador; ie = Ignição eletrônica; m = Moto-propulsor; c = Capturador de CO_2 ; e = Eletrodos



Obtém-se pela queima de amostras padrão de gás metano e destina-se a corrigir erros oriundos da combustão incompleta, falhas no arraste, absorção do CO_2 , etc.

Finalmente, o teor de CH_4 no biogás, considerando que da amostra queimada já havia sido absorvido o CO_2 , H_2 ou outros gases em aparelho de Orsat, pode ser calculado pela equação a seguir:

$$\% \text{CH}_4 \text{ biogás} = \frac{(100 - \text{Vorsat}) \cdot \% \text{CH}_4 \text{ amostra}}{100}$$

onde: Vorsat = volume dos gases previamente absorvidos em aparelho de Orsat (CO_2 , H_2 ou outros gases).

Figura 2 - Diagramas eletrônicos do oscilador astável, ignição eletrônica por descarga capacitiva e fonte de corrente contínua estabilizada para 12V - 1,2A.

Símbolos: TR = Transformador com primários de 12V e 12+12V (CT), 1A e, secundário de 400V, 50mA; AT = Alta tensão (10 a 25KV de pico). Todos os resistores são de 1/2 Watt, exceto quando indicado

