



Designation: D5511 – 11

Os dados abaixo foram extraídos da Norma ISO 15.985 servindo apenas para demonstração de como é o procedimento desta análise. Para uso da norma no seu todo, o interessado deverá adquirir no site da ISO a norma completa.

Método de análise padrão para Determinar a Biodegradação Anaeróbica de Materiais Plásticos Sob condições de Digestão Anaeróbica com Alto Sólidos¹.

Esta norma é emitida sob a designação fixa ISO 15.985

1. Escopo

1.1 Esse método de análise cobre a determinação do grau e taxa de biodegradação anaeróbica de materiais plásticos em condições anaeróbicas com alto sólidos. Os materiais de análise são expostos a um inóculo metanogênico, derivado de digestores anaeróbios, que operam apenas nos lixos domésticos pré-tratados. A decomposição anaeróbica ocorre com alto sólidos (mais de 30% de sólidos totais) e sob condição estática, ou seja, não misturados.

1.2 Este método de análise é designado para determinar o percentual de conversão de carbono na amostra em carbono na forma de gás sob condições encontradas em digestores anaeróbios com alto sólidos, no tratamento de resíduos sólidos urbanos (1, 2, 3, 4)². Este método de análise também se assemelha a outras condições anaeróbicas, onde o gás gerado é recuperado e produção de biogás é ativamente promovida por inoculação (por exemplo, decomposição do lodo de esgoto anaeróbico, recirculação de lixiviados anaeróbicos), controle de umidade (por exemplo, recirculação de lixiviados), e controle de temperatura (por exemplo, baixa injeção de oxigênio, aquecimento de recirculação de lixiviados) (5, 6, 7).

1.3 Este método de análise foi projetado para ser aplicável a todos os materiais plásticos que não são inibitórios para os microorganismos presentes em digestores anaeróbios operando com lixo doméstico.

1.4 Avaliações de desempenho deve ser limitadas ao valor do resultado numérico obtido na análise abaixo descrita e não ser usada para avaliações "Biodegradável" não qualificadas. Relatórios devem indicar claramente o percentual de geração líquida de carbono gasoso para ambas as amostras de análise e de referência, após a conclusão da análise. Além disso, resultados não podem ser extrapolados ultrapassando a duração efetiva da análise.

1.5 Os valores apresentados em unidades SI devem ser considerados como o padrão.

1.6 *Esta norma não pretende abordar todas as preocupações de segurança, se houver, associada com seu uso.*

É de responsabilidade do utilizador desta norma estabelecer a adequada segurança e práticas de saúde e determinar a aplicabilidade de limitações regulatórias antes do uso. Perigos específicos são dada na Seção 8.

2. Documentos referenciados

3. Terminologia

3.1 Definições-Definições dos termos aplicáveis neste Método de Análise..

3.2 Definições de termos específicos para este Método:

3.2.1 Inóculo Metanogênico – resíduos orgânicos anaerobicamente degeridos que contenham uma alta concentração de microorganismos anaeróbicos produtores de metano.

4. Resumo do método de análise

4.1 Esse método de análise consiste da seleção e análise de material para teste, obtendo-se um concentrado de inóculo anaeróbico a partir de um digestor anaeróbico de escala laboratorial, expondo o lote de materiais sob uma fermentação anaeróbica – estática a mais de 20% de sólidos, medindo-se o carbono total no gás (CO₂ e CH₄) gerado em função do tempo, e avaliar o grau de biodegradabilidade.

4.2 O percentual de biodegradabilidade é obtido através da determinação do percentual de carbono convertido, a partir do material em teste, em carbono na fase gasosa (CH₄ e CO₂). Este percentual de biodegradabilidade não irá incluir a quantidade de carbono, da substância de ensaio, que é convertido em biomassa de células e que não é, por sua vez, metabolizado em CO₂ e CH₄.

5. Significado e Uso

5.1 Biodegradação de um plástico, dentro de uma unidade de digestão com alto sólidos, é um fenômeno importante porque afeta a decomposição de outros resíduos dentro do plástico e a qualidade resultante e aparência do composto após um processo de digestão anaeróbica. Biodegradação de plásticos poderia permitir a eliminação segura destes plásticos por meio de plantas de tratamento aeróbico e anaeróbico de resíduos sólidos. Este procedimento foi desenvolvido para permitir a determinação da taxa e do grau de biodegradabilidade anaeróbica de produtos plásticos, quando colocados em um digestor anaeróbico de alto sólidos para a produção de compostos a partir de resíduos sólidos urbanos.

5.2 Limitações - Porque há uma grande variação na construção e operação de sistemas de digestão anaeróbica, e porque as exigências regulamentares dos sistemas de compostagem variam, este procedimento não se destina a simular o ambiente de qualquer sistema particular de digestão anaeróbica com alto sólidos. No entanto, espera-se parecer com o ambiente de um processo de digestão anaeróbica com alto sólidos, operada nas melhores condições. Mais especificamente, o procedimento se destina a criar um ambiente padrão de laboratório que irá permitir uma determinação rápida e reprodutível da biodegradabilidade anaeróbica sob condições de digestão com alto sólidos.

TIV PLASTICOS LTDA

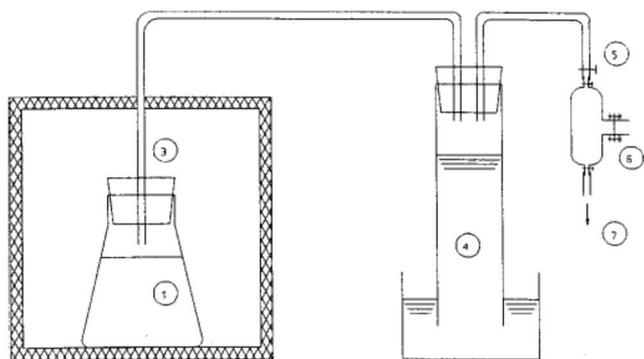
Rua Álvares Cabral, 651 – Vila Conceição – DIADEMA – CEP 09981-030

Fone/Fax : (011) 3474-5400 – E-Mail: tamas@tivplasticos.com.br

CNPJ : 04.732.138/0001-36 - INSC : 635.478.630.113

6. Aparelho

6.1 Cilindro Graduado Invertido ou Coluna Plástica, em água ou outro dispositivo adequado para medição do volume de gás. A água em contato com o gás deve ter um pH inferior a dois durante todo o período de análise para evitar a perda de CO₂ através de dissolução na água. O dispositivo de medição do volume de gás, bem como a tubulação de gás, devem ser de qualidade suficiente para evitar migração de gás e difusão entre o sistema e o ar ambiente. (ver Fig.1.).



- | | |
|-------------------|----------------------|
| 1. Digestor | 5. Válvula |
| 2. Incubadora | 6. Amostragem de Gás |
| 3. Saída de Gás | 7. Descarga de Gás |
| 4. Coletor de Gás | |

FIG. 1 Montagem Equipamento

6.2 Cromatógrafo a Gás, (opcional) ou outros aparelhos, equipados com um detector adequado e coluna(s) para a medição da concentração de metano e dióxido de carbono nos gases gerados.

6.3 Incubadora, ou Banho de água quente capaz de manter a garrafas de análise a 52°C (±2°C) durante a duração da análise.

6.4 Erlenmeyers, com capacidade suficiente para a análise e aberturas de pelo menos 7 cm de diâmetro, montado de forma que nenhuma perda de gás ocorra.

6.5 Medidor de pH, balança de precisão (±0,1 g), balança analítica (±0,1 mg), termômetro e barômetro.

6.6 Equipamentos apropriados para determinar ácidos graxos voláteis por cromatografia de injeção aquosa, Kjeldahl Nitrogenio total, nitrogênio amoniacal e concentrações de sólidos secos (105°C) e sólidos volateis (550°C).

7. Reagentes e materiais

7.1 inóculo Anaeróboico, derivado de um digestor anaeróbio, corretamente operado, com lixos domésticos pré-tratados como um único substrato.

7.2 Celulose de grau analítico, para cromatografia em camada delgada como controle positivo.

7.3 Polietileno, como controle negativo (opcional). Será ótimo se for da mesma forma da amostra testada (por exemplo, filme de

polietileno para amostras em filme, pellets de polietileno se a amostra é na forma de pellets, etc.)

8. Perigos

8.1 O procedimento dado neste método de análise envolve o uso de um inóculo biologicamente ativo e, materiais quimicamente ativos que poderão produzir uma variedade de doenças. Evitar o contacto com esses materiais com o uso de luvas e outros vestuários de proteção adequados. Use uma boa higiene pessoal para minimizar a exposição.

8.2 É possível que a mistura de resíduos sólidos contenha objetos afiados. Tome muito cuidado ao manusear esta mistura para evitar ferimentos.

8.3 O reator biológico não é projetado para resistir a altas pressões; operá-lo sob pressão ambiente.

8.4 Esse método de análise inclui o uso de produtos químicos perigosos. Evite o contato com os produtos químicos e siga as instruções do fabricante nas Especificações de Segurança do Material.

8.5 O metano produzido durante este procedimento é explosivo e inflamável. Após a amostragem do biogás, a partir do sistema de coleta de gás, tome cuidado na ventilação para que o biogás saia para fora ou para uma capela.

9. Inóculo

9.1 O inóculo deve ser derivado de um digestor anaeróbio corretamente operado, funcionando como um substrato de resíduo urbano pré-tratado. O lixo urbano pré-tratado deverá vir de uma instalação municipal existente de tratamento de resíduos sólidos, onde através de uma triagem, trituração, peneiramento, ou outros meios, uma fração orgânica bastante homogênea não inferior a 60 mm é produzida. O digestor deverá estar operando por um período de pelo menos quatro meses na fração orgânica, com um tempo de retenção de no máximo de 30 dias, sob condições termofílicas (52 ± 2°C). O rendimento de produção de gás deverá ser de pelo menos 15 mL em condições normais de temperatura e pressão do biogás por grama de sólidos secos no digestor e por dia na média por pelo menos 30 dias.

9.1.1 É preferível obter o inóculo a partir de um digestor operando sob condições seca (> 20% de sólidos totais), mas é aceitável extraí-lo a partir da fermentação úmida, através do qual, o lodo anaerobicamente digerido é desaguado por centrifugação, ou com uma prensa ou por meio de secagem a uma temperatura máxima de 55°C para um teor de matéria seca de sólidos de pelo menos 20%.

9.2 O inóculo preparado deve passar por uma curta pós-fermentação, de aproximadamente sete dias, na mesma temperatura operacional a partir da qual foi derivado. Isto significa que o inóculo não é alimentado, mas permite-se sua anaerobicamente pós-fermentação por si só. Isso é para garantir que as grandes partículas facilmente biodegradáveis são degradadas durante este período e também para reduzir o nível de auto degradação do inóculo em si mesmo.

9.2.1 As mais importantes características bioquímicas do inóculo são as seguintes:

9.2.1.1 pH entre 7,5 e 8,5 (de acordo com o Método de Análise),

9.2.1.2 Ácidos graxos voláteis (AGV) - Abaixo de 1 g/kg peso úmido (de acordo com a Prática), e

9.2.1.3 NH₄⁺ -N - entre 0,5 e 2 g/kg peso úmido (de acordo com o Método de Análise APHA 212).

9.3 As análises são realizadas após a diluição do inóculo com água destilada em uma proporção de água destilada para inóculo de 5-1 em peso sobre a base em peso.

10. Amostra de análise

10.1 A amostra de teste, a ser analisada, deverá ter um teor de carbono suficiente, de acordo com o Método de Análise, para produzir dióxido de carbono e metano em volumes que possam ser precisamente medidos pelos dispositivos descritos. Adicionar mais amostra de teste, quando baixa biodegradabilidade é esperada, até um máximo de 100g sobre o peso seco da amostra.

10.2 É aceitável se a amostra de teste está na forma de filme, pó, pellets, artigos formados, ou na forma de um osso canino e em conformidade com a Prática. A montagem do teste deverá facilitar o manuseio de artigos que são 100 mm por 50 mm e até 4 milímetros de espessura.

11. Procedimento

11.1 Inóculo Meio:

11.1.1 Remover suficiente inóculo (cerca de 15 kg) do recipiente de pós-fermentação, misture cuidadosamente e consistentemente com a mão, a fim de obter um meio homogêneo.

11.1.2 Analisar três repetições de cada: um branco (apenas inóculo), controle positivo (cromatografia de camada delgada da celulose), controle negativo (polietileno), e a substância teste que está sendo avaliada.

11.1.2.1 Manualmente misture 1000g em peso úmido (pelo menos 20% de sólidos secos) de inóculo em um pequeno recipiente por um período de 2 a 3 min com 15 a 100g de sólidos voláteis da substância de ensaio ou do controle, para cada repetição. (Determine sólidos secos e sólidos voláteis, em conformidade com as Normas APHA, e Método de Análise).

11.1.2.2 Para os três brancos contendo apenas inóculo, misture manualmente 1000g do mesmo inóculo, em um pequeno recipiente, por um período de 2 a 3 min com a mesma intensidade como foi feito para os outros recipientes que contenham a substância de análise ou de controle.

11.1.2.3 Determine o peso do inóculo e da substância teste adicionada a cada frasco Erlenmeyer com precisão.

11.1.2.4 Se artigos de plástico formados são adicionados, é possível que um número específico de artigos adicionados sejam recuperados no delgado do período de digestão.

11.1.3 Adicione a mistura em um Erlenmeyer de boca 2-L e delicadamente espalhe e compacte o material uniformemente dentro do frasco para se obter uma densidade uniforme.

11.1.4 Depois de colocar o Erlenmeyer num banho-maria ou incubadora, conectá-lo com o dispositivo de medição de gás ou de coleta de gás.

11.1.5 Registre a temperatura ambiente e pressão atmosférica antes de ligar o sistema de aquecimento da incubadora ou do banho maria.

11.2 incubação:

11.2.1 Incubar os frascos Erlenmeyer no escuro ou em luz difusa a 52°C (±2°C) por um período normalmente de 15-30 dias.

11.2.1.1 Para que a análise seja considerada válida, o controle positivo deve atingir 70% de biodegradação em 30 dias.

11.2.1.2 O tempo de incubação deve ser executado até que a produção líquida de gás não é mais detectada, por pelo menos cinco dias, de ambos controle positivo e amostra de teste.

11.2.1.3 A substância de análise e o controle positivo devem ter a mesma duração.

11.2.2 Controle do pH da água utilizada para medir a produção de biogás para menos de dois adicionando HCl.

11.3 Medições Analíticas:

11.3.1 Faça pelo menos cinco medições do volume de gás, por semana, a fim de estabelecer a produção de gás em função do tempo.

11.3.2 Determine a concentração de metano e dióxido de carbono usando dispositivos analíticos adequados para a detecção e quantificação desses gases, tais como, um cromatógrafo a gás com um detector apropriado, de acordo com as Práticas E260 e E355.

11.3.3 Verificar a qualidade do inóculo por meio de análises de pH, ácidos graxos voláteis e nitrogênio total Kjeldahl (de acordo com Métodos de Análise).

11.4 Ao delgado do período de digestão, permitir que o sistema

resfrie até a temperatura ambiente por 8 horas e determine o seguinte parâmetros:

11.4.1 Volume total de gás produzido durante a análise,

11.4.2 Composição do gás no delgado da análise,

11.4.3 A perda de peso de cada recipiente, e

11.4.4 Temperatura ambiente e pressão atmosférica, o delgado da análise.

12. Cálculo

12.1 Usando o conteúdo de carbono total na amostra, calcular a produção de gás máximo teórico (dióxido de carbono mais metano) provenientes da biodegradação anaeróbica do corpo de prova, com base nas seguintes transformações bioquímicas:



Cada mmole (12 mg) de carbono orgânico da amostra pode ser convertida em 1 mmole de CH₄ gasoso ou CO₂, ou ambos. Um mmole de gás produzido ocupa 22,4 mL nas condições normais de pressão e temperatura (CNTP).

12.2 Temperatura e Pressão - Medir as percentagens de CH₄ e CO₂ e transformar os volumes de gás para (CNTP). Corrigir também a variação da pressão de vapor da água e a variação da pressão atmosférica durante a análise. Calcular a quantidade de carbono gasoso. Determine a média (das três repetições) da produção líquida de carbono gasoso por biodegradação anaeróbica da substância testada, subtraindo-se a média de carbono produzido pelo controle (três repetições) contendo somente o inóculo.

12.3 Calcule o percentual de biodegradação através da divisão da produção líquida média de carbono gasoso do material de ensaio pela quantidade original média de carbono total do composto testado e multiplicando por 100:

$$\% \text{ biodegradação} = \frac{\text{mean } C_g (\text{test}) - \text{mean } C_g (\text{blank})}{C_i} \times 100 \quad (2)$$

onde:

C_g = quantidade de carbono gasoso produzido, g, e

C_i = quantidade de carbono no composto de análise adicionado, g.

12.4 Calcule o Desvio padrão, S_e, do percentual de biodegradação da seguinte forma:

$$S_e = \text{SQRT}((s^2_{\text{test}} / n_1) + (s^2_{\text{blank}} / n_2)) \times 100 / C_i \quad (3)$$

onde:

n₁ e n₂ = número de digestores repetidos da amostra teste e branco respectivamente, e

s = desvio padrão do total de carbono gasoso produzido.

12.5 Calcular os limites de confiança de 95% (CL) como segue:

$$95 \% CL = \% \text{ biodegradação} \pm (t \times s_e) \quad (4)$$

onde:

t = valor t-distribuição de probabilidade de 95% com

(n₁ + n₂ - 2) graus de liberdade, portanto, n = 3 + 3 - 2 = 4.

TABELA 1 Resultados Laboratoriais do Teste de Biodegradabilidade Anaeróbica da Celulose sob Alto Sólidos e Condições Anaeróbicas a 52°C

	Biodegradability After Ten Days	Standard Deviation	95 % Confidence Limit
Run 1	86.7 %	0.3 %	2.4 %
Run 2	85.6 %	2.2 %	4.5 %
Run 3	86.2 %	1.1 %	5.4 %
Run 4	84.2 %	4.5 %	9.0 %
Mean of Four Runs	85.7 %
Mean Variance With 95 % Confidence Limit	...	5.1 %	10.2 %

13. Interpretação dos Resultados

13.1 informação sobre a toxicidade do material plástico fornece informações úteis para interpretar se o material plástico falha dentro do escopo deste método de ensaio. ISO 13641-1 é um padrão adequado para avaliar a toxicidade de materiais plásticos em lodo anaeróbio.

13.2 Este método de análise inclui o uso de cromatografia em camada delgada da celulose como um controle positivo. Se suficiente biodegradação (mínimo de 70% para celulose após 30 dias, e o desvio médio entre as repetições é inferior a 20%) não é observado durante a duração do método de análise, então o método de ensaio deve ser considerado nulo e deve ser repetido com um inóculo fresco.

13.3 Os resultados não devem ser extrapolados ultrapassando a duração real da análise.

13.4 Se o intervalo de confiança de biodegradação percentual calculada em 12.5 for zero, então a porcentagem de biodegradação não é estatisticamente significativamente diferentes de zero.

14. Relatório

14.1 Relatar os seguintes dados e informações:

14.1.1 As informações sobre o inóculo, inclui: fonte; mesofílico ou termofílico, pH, ácidos graxos voláteis (em miligramas por quilograma); NH⁴⁺ -N em gramas por quilo; percentual de sólidos secos; percentual de sólidos voláteis; data de coleta e uso; tempo de armazenamento e condições; manejo e potencial de aclimação para o material de ensaio,

14.1.2 Teor de carbono do material plástico, do controle positivo e do controle negativo (se usado), e máxima produção teórica de gás (dióxido de carbono e metano).

14.1.3 Tabela e visualização gráfica, conforme abaixo, da produção cumulativa de gás, de cada repetição, ao longo do tempo para o inóculo, controle positivo, controle negativo (se utilizado) e substância analisada; tabela e visualização gráfica do percentual de biodegradação ao longo do tempo para o controle positivo, controle negativo (se utilizado) e substância analisada.

14.1.4 Resultado do cálculo do limite de confiança de 95%, e

14.1.5 Análise do gás como percentual de metano e percentual de dióxido de carbono para cada leitura no delgado da análise, ou cada vez que o gás é liberado para a atmosfera durante o curso da análise.

15. Precisão e viés

15.1 A precisão e viés do procedimento para este método de análise da biodegradação anaeróbica de materiais plásticos sob alto sólidos em condições anaeróbicas está sendo determinado.

15.2 Os resultados preliminares de laboratório dentro da Repetibilidade das análises são apresentados na Tabela 1. Estes dados representam quatro determinações diferentes de cromatografia em camada delgada da degradação de celulose como material de referência positiva em condições termofílicas (52°C). A degradação média de celulose após 10 dias, no método de ensaio, é de 85,7%, com uma variação média de 5,1% e um intervalo limite de confiança de 95% de $\pm 10,2\%$ para as quatro corridas. Todas as quatro corridas foram realizadas dentro de um período de doze meses pelos mesmos operadores. Figs. 2-4 representam os resultados da primeira corrida em que uma biodegradabilidade de 86,7% foi obtida como uma média para as três repetições contendo celulose como controle positivo, com um desvio padrão de 0,3% e um intervalo limite de confiança de 95% de 2,4%. Fig. 2 representa a produção de gás de três repetições com inóculo apenas com os branco, enquanto a Fig. 3 dá uma visão da produção total de biogás após a adição de celulose como uma referência positiva. Fig. 4 representa a produção líquida de biogás a partir da celulose após a produção média de biogás proveniente do inóculo ter sido retirado.

16. Palavras-chave

16.1 biodegradação anaeróbica; digestão anaeróbica; biodegradação; digestão com alto sólidos; plásticos método de análise.

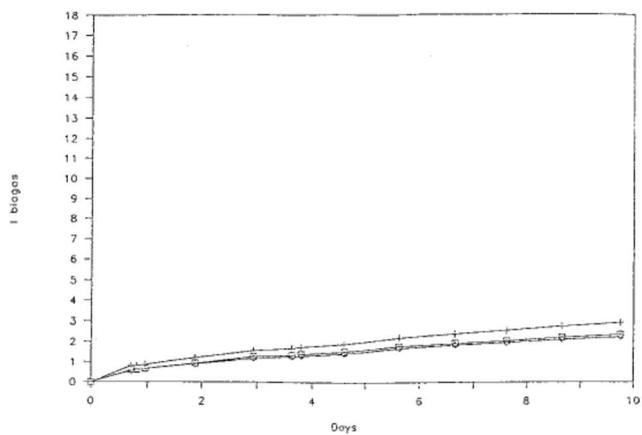


FIG. 2 Gráfico mostrando a Produção Total de Biogás pelo Inóculo para três repetições do teste em uma análise singular.

 D5511 – 11

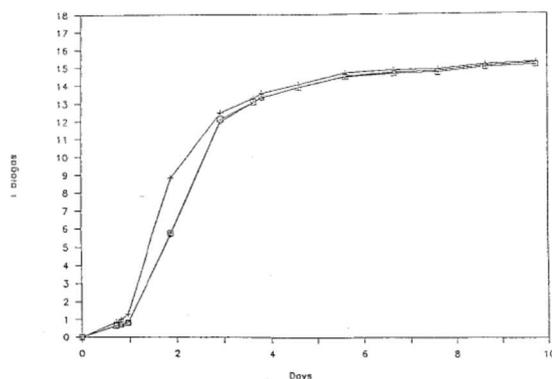


FIG. 3 Gráfico mostrando a Produção Total de Biogás pelo Inóculo mais Celulose para três repetições do teste em uma análise singular.

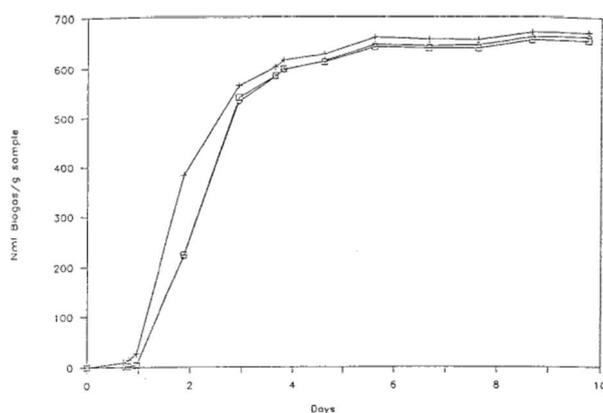


FIG. 4 Gráfico mostrando a Produção Líquida de Biogás pela Celulose para três repetições do teste em uma análise singular.

REFERENCIAS

- (1) De Baere, L. A., et al., "High-Rate Dry Anaerobic Composting Process for the Organic Fraction of Solid Wastes," *Biotechnology and Bioengineering Symposium No. 15*, John Wiley & Sons, Inc., New York, N.Y., 1986, p. 321.
- (2) De Wilde, B., et al., "Dry Anaerobic Conversion of Source Separated Household Waste to Biogas and Humotex," *Journal of Resource Management and Technology*, Vol 18, No. 1, 1990, p. 40.
- (3) European Patent No. 84200801.3, 06.06.1984.
- (4) U.S. Patent No. 4 684 468, 03.31.1986.
- (5) Campbell, D. J. V., and Croft B., "Landfill Gas Enhancement: Broxborough Cell Programme," *Landfill Gas: Energy and Environment 90*, United Kingdom Department of Energy, 1990, p. 281.
- (6) Westlake, K., "Landfill Microbiology," *Landfill Gas: Energy and Environment 90*, United Kingdom Department of Energy, 1990, p. 271.
- (7) Sufita, J. M., et al., "The World's Largest Landfill: A Multidisciplinary Investigation," *Environmental Science and Technology*, Vol 26, No. 8, 1992, p. 1486.