



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ**  
**CENTRO DE CIÊNCIAS**  
**DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ANALÍTICA E FÍSICO-QUÍMICA**

**JOÃO FELIPE GOMES VIEIRA**

**PERFIL DOS SILOXANOS EM BIOGÁS E BIOMETANO GERADOS EM ATERRO  
SANITÁRIO**

**FORTALEZA**  
**2022**

JOÃO FELIPE GOMES VIEIRA

PERFIL DOS SILOXANOS EM BIOGÁS E BIOMETANO GERADOS EM ATERRO  
SANITÁRIO

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao programa de Graduação em Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de bacharel em Química.

Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Ruth Maria Bonfim Vidal.

FORTALEZA

2022

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação  
Universidade Federal do Ceará  
Biblioteca Universitária  
Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

---

- V715p Vieira, João Felipe Gomes.  
Perfil dos siloxanos em biogás e biometano gerados em aterro sanitário / João Felipe Gomes Vieira. –  
2022.  
46 f. : il. color.
- Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências,  
Curso de Química, Fortaleza, 2022.  
Orientação: Profa. Dra. Ruth Maria Bonfim Vidal.
1. siloxano. 2. biogás. 3. biometano. 4. purificação. I. Título.

CDD 540

---

JOÃO FELIPE GOMES VIEIRA

PERFIL DOS SILOXANOS EM BIOGÁS E BIOMETANO GERADOS EM ATERRO  
SANITÁRIO

Monografia apresentada ao Curso de Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de Bacharel em Química.

Aprovada em: 10/02/2022.

BANCA EXAMINADORA

---

Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Ruth Maria Bonfim Vidal (Orientadora)  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

---

Dr. Ari Clesius Alves de Lima  
Núcleo de Tecnologia e Qualidade Industrial do Ceará (NUTEC)

---

Dr<sup>ª</sup>. Geisa Vieira Vasconcelos Magalhães  
Núcleo de Tecnologia e Qualidade Industrial do Ceará (NUTEC)

A Deus.

À minha mãe e meus familiares.

## **AGRADECIMENTOS**

À Universidade Federal do Ceará, à toda a equipe de trabalho do Núcleo de Tecnologia e Qualidade Industrial do Ceará, por terem me ensinado tanto.

À Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Ruth Maria Bonfim Vidal, pela excelente orientação.

À minha namorada Cristiany Lêmora. Se não fosse por ela, não estaria aqui.

“O desenvolvimento sustentável é o desenvolvimento que encontra as necessidades atuais sem comprometer a habilidade das futuras gerações de atender suas próprias necessidades.” (Gro Harlem Brundtland, 1987, p. 6).

## RESUMO

O biometano tornou-se uma importante opção para geração de energia renovável. Ele pode ser obtido por meio da purificação do biogás, originado como produto da digestão anaeróbia da matéria orgânica oriunda como rejeito da agricultura, pecuária, indústria, e lixo urbano. O processo de purificação do biogás tem por objetivo principal o aumento de seu poder calorífico, para produzir mais energia e reduzir a emissão de dióxido de carbono para a atmosfera. Entretanto, mesmo após submetido ao processo de purificação, o biometano pode conter traços de siloxanos na composição, oriundos da biomassa. Assim, esses compostos podem ser provenientes de cosméticos, detergentes, antiespumantes, materiais antiestáticos, polidores, solventes, tintas, ceras de carro, etc. Os siloxanos podem se polimerizar, depositando-se na forma de uma pasta de silicone nas paredes de motores e impulsores de compressores, ocasionando problemas e uma certa periodicidade na manutenção os equipamentos. Os siloxanos são um subgrupo de silício contendo ligações com oxigênio e radicais orgânicos funcionais. O objetivo desse trabalho é analisar a composição dos siloxanos presentes em biometano no aterro da região metropolitana e observar a purificação do biogás para biometano para vários siloxanos. O método utilizado foi a cromatografia gasosa acoplada a um espectrômetro de massas (GC-MS) e o método de purificação foi o *Selexol*<sup>TM</sup>. Obteve-se um resultado muito satisfatório chegando a mais de 99,52% de purificação, estando dentro das normas vigentes específicas para siloxanos e biocombustíveis.

**Palavras-chave:** biogás; biometano; siloxano.



## ABSTRACT

Biomethane has become an important renewable energy option. It can be obtained through the purification of biogas, originated as a product of the anaerobic digestion of organic matter from agricultural, industrial and urban waste. The main objective of the biogas purification process is to increase its calorific value, to produce more energy and reduce the emission of carbon dioxide into the atmosphere. However, even after the purification process, the biomethane may have traces of siloxanes in the composition, deriving from biomass. Thus, these compounds can come from cosmetics, detergents, defoamers, antistatics, solvents, paints, car waxes, etc. Siloxanes can polymerize, depositing themselves in the form of a silicone paste on the walls of motors and compressor impellers, causing problems and generating a certain periodicity in equipment maintenance. Siloxanes are a subgroup of silicon containing bonds with oxygen and functional organic radicals. The objective of this paper is analyze the composition of the siloxanes present in biomethane in the landfill in the metropolitan region and to observe the purification of biogas into biomethane for a variety of siloxanes. The method used was gas chromatography coupled to a mass spectrometer (GC-MS) and the purification method was *Selexol*<sup>TM</sup>. A very satisfactory result was obtained, reaching more than 99.52% of purification, being within the current specific norms for siloxanes and biofuels.

**Keywords:** biogas; biomethane; siloxane.

## LISTA DE EQUAÇÕES

|  |    |
|--|----|
| Equação 1 – Equação química de abertura do anel dos siloxanos .....  | 22 |
| Equação 2 – Equação química da digestão anaeróbica da biomassa ..... | 24 |
| Equação 3 – Cálculo da concentração de Silício .....                 | 36 |
| Equação 4 – Cálculo do teor de silício por m <sup>3</sup> .....      | 37 |

## LISTA DE FIGURAS

|   |    |
|---|----|
| Figura 1 – Gás Natural Renovável Fortaleza (GNR) .....                                      | 19 |
| Figura 2 – Motores, caldeiras, turbinas e permutador de calor afetados pelos siloxanos .... | 20 |
| Figura 3 – Esquema de funcionamento de um tanque de processamento de biomassa .....         | 23 |
| Figura 4 – Membrana para converter biogás em biometano .....                                | 26 |
| Figura 5 – Esquema da purificação de lavagem de água .....                                  | 27 |
| Figura 6 – Esquema de uma purificação adsorção com oscilação de pressão .....               | 28 |
| Figura 7 – Estação de tratamento de biogás por lavagem <i>Genosorb</i> .....                | 29 |
| Figura 8 – Esquema de aparelhagem de amostragem .....                                       | 32 |

## LISTA DE GRÁFICOS

|   |    |
|---|----|
| Gráfico 1 – Gráfico da matriz energética do Brasil .....                  | 18 |
| Gráfico 2 – Cromatograma dos siloxanos no modo SIM .....                  | 38 |
| Gráfico 3 – Curvas de calibração dos siloxanos .....                      | 40 |
| Gráfico 4 – Perfil de concentração de silício no biogás e biometano ..... | 44 |

## LISTA DE TABELAS

|   |    |
|---|----|
| Tabela 1 – Características dos siloxanos lineares .....                     | 21 |
| Tabela 2 – Características dos siloxanos cíclicos .....                     | 22 |
| Tabela 3 – Poder calorífico do biogás comparado a outros combustíveis ..... | 25 |
| Tabela 4 – Condições analíticas .....                                       | 36 |
| Tabela 5 – Características cromatográficas dos siloxanos lineares .....     | 38 |
| Tabela 6 – Características cromatográficas dos siloxanos cíclicos .....     | 39 |
| Tabela 7 – Tempos de retenção .....   | 39 |
| Tabela 8 – Dados sobre as curvas analíticas .....                           | 42 |
| Tabela 9 – Concentração de siloxano e de Silício no biogás .....            | 43 |
| Tabela 10 – Concentração de siloxano e de Silício no biometano .....        | 43 |

## **LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS**

|        |  |
|--------|--|
| ABNT   | Associação Brasileira de Normas Técnicas             |
| ANP    | Agência Nacional de Petróleo e Biocombustíveis       |
| ANVISA | Agência Nacional de Vigilância Sanitária             |
| ASMOC  | Aterro Sanitário a Oeste de Caucaia                  |
| GNR    | Gás Natural Renovável Fortaleza                      |
| NUTEC  | Núcleo de Tecnologia e Qualidade Industrial do Ceará |
| SIM    | Monitoramento de Íon Seleccionado                    |

## LISTA DE SÍMBOLOS

|                   |                               |
|-------------------|-------------------------------|
| h                 | Hora                          |
| min               | Minuto                        |
| L                 | Litro                         |
| mL                | Mililitro                     |
| $\mu$ L           | Microlitro                    |
| $m^3$             | metro cúbico                  |
| mg                | Miligrama                     |
| mm                | Milímetro                     |
| bar               | Bar                           |
| mmHg              | milímetros de Mercúrio        |
| V                 | Volts                         |
| Kw                | Kilowatt                      |
| °C                | graus Celsius                 |
| Kcal              | Quilocalorias                 |
| CO <sub>2</sub>   | Dióxido de carbono            |
| NH <sub>3</sub>   | Amônia                        |
| H <sub>2</sub>    | Hidrogênio                    |
| N <sub>2</sub>    | Nitrogênio                    |
| CH <sub>4</sub>   | Metano                        |
| Si                | Silício                       |
| O, O <sub>2</sub> | Oxigênio                      |
| H <sub>2</sub> S  | Sulfeto de hidrogênio         |
| D2                | Pentametildisiloxano          |
| L2                | Hexametildisiloxano           |
| L3                | Octametiltrisiloxano          |
| L4                | Decametiltetrasiloxano        |
| L5                | Dodecametilpentasiloxano      |
| D3                | Hexametilciclotrisiloxano     |
| D4                | Octametilciclotetrasiloxano   |
| D5                | Decametilciclopentasiloxano   |
| D6                | Dodecametilciclo-hexasiloxano |

## SUMÁRIO

|       |   |    |
|-------|---|----|
| 1     | <b>INTRODUÇÃO</b> .....   | 17 |
| 2     | <b>FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA</b> .....                              | 19 |
| 2.1   | <b>Siloxanos</b> .....  | 19 |
| 2.2   | <b>Biomassa e biogás</b> .....                                  | 23 |
| 2.3   | <b>Processos de purificação do biogás</b> .....                 | 24 |
| 2.3.1 | <i>Purificação por membrana</i> .....                           | 25 |
| 2.3.2 | <i>Purificação por lavagem de água</i> .....                    | 26 |
| 2.3.3 | <i>Purificação por adsorção com oscilação de pressão</i> .....  | 27 |
| 2.3.4 | <i>Lavagens físicas</i> .....                                   | 29 |
| 2.3.5 | <i>Separação criogênica</i> .....                               | 30 |
| 3     | <b>OBETIVOS</b> .....   | 31 |
| 4     | <b>METODOLOGIA</b> .....  | 32 |
| 4.1   | <b>Amostragem</b> .....   | 32 |
| 4.1.1 | <i>Aparelhagem da amostragem</i> .....                          | 32 |
| 4.1.2 | <i>Parâmetros de amostragem</i> .....                           | 33 |
| 4.1.3 | <i>Procedimento de amostragem</i> .....                         | 33 |
| 4.2   | <b>Reagentes</b> .....  | 34 |
| 4.3   | <b>Preparo das soluções-padrão</b> .....                        | 34 |
| 4.3.1 | <i>Soluções-padrão individuais</i> .....                        | 34 |
| 4.3.2 | <i>Soluções de trabalho</i> .....                               | 35 |
| 4.4   | <b>Comparação da efetividade da remoção dos siloxanos</b> ..... | 35 |
| 4.5   | <b>Método cromatográfico</b> .....                              | 35 |
| 4.6   | <b>Cálculo da massa dos analitos</b> .....                      | 36 |
| 5     | <b>RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....                            | 37 |
| 5.1   | <b>Validação do método da curva de siloxano</b> .....           | 40 |
| 5.2   | <b>Comparação da efetividade da remoção dos siloxanos</b> ..... | 43 |
| 6     | <b>CONCLUSÃO</b> .....  | 45 |
| 7     | <b>BIBLIOGRAFIA</b> .....                                       | 46 |



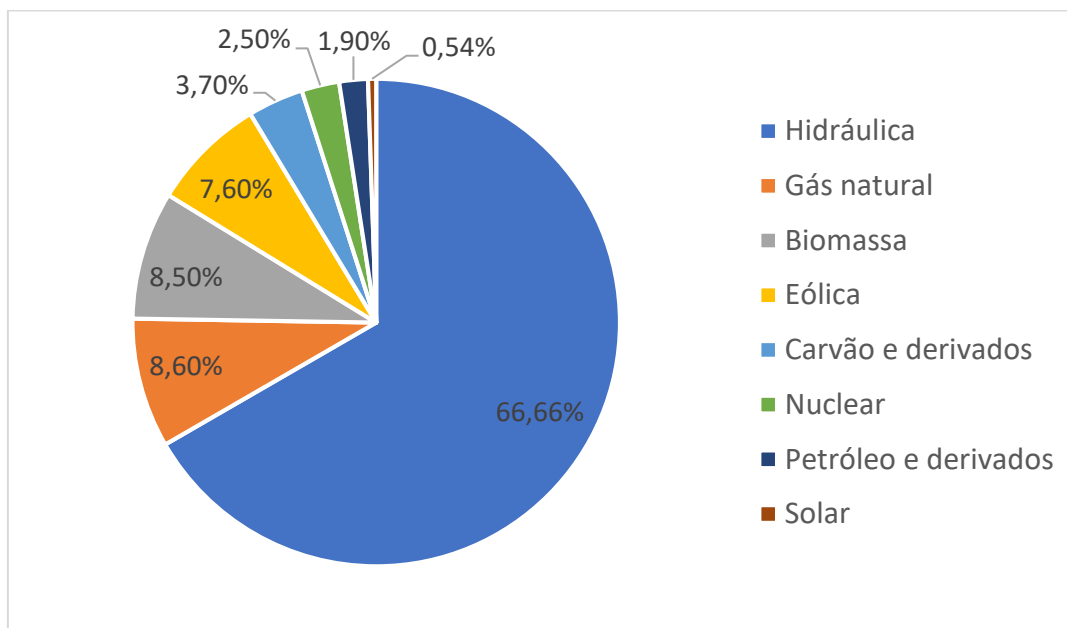
## 1. INTRODUÇÃO

No Brasil, por conta de a matriz energética estar fundamentada na energia hídrica, não se incentivou da mesma forma a geração de novas formas de energia elétrica. Ademais, o próprio setor privado manifestou interesse limitado em tais investimentos oriundos de fontes diversas das tradicionais por conta de uma série de particularidades como: o elevado custo do capital nacional; limitada capacidade para o desenvolvimento de projetos de financiamento externo; limitadas fontes de pesquisas tecnológicas; e restrições de barreiras regulatórias, principalmente porque as fontes renováveis geralmente transitam por diversos âmbitos da administração pública (BRASIL, 2010).

A geração termelétrica pode ser promovida por meio de diferentes combustíveis: gás natural, biomassa, carvão mineral, nuclear, óleo combustível entre outros. A definição do combustível para geração, especialmente para usinas de grande porte, está relacionada ao atendimento de critérios técnicos, econômicos, logísticos, ambientais e, em alguns casos, de políticas energéticas. A depender do tipo de combustível e da tecnologia de geração, elas podem cumprir diferentes papéis, tais como atuar na geração contínua, denominada geração de base, na geração complementar a fontes renováveis ou no atendimento às demandas de ponta.

Dada a relevância da participação de fontes hídricas na geração de energia elétrica no Brasil, as termelétricas têm atuado significativamente em períodos de escassez hidrológica. Além disso, com a penetração das fontes eólica e solar no sistema nacional, emerge a possibilidade de as termelétricas atuarem para estabilizar a variabilidade na geração de curto prazo dessas fontes. No caso da bioeletricidade, há ainda vantagens do ponto de vista socioambiental: como qualquer processo de combustão, a queima da biomassa gera emissões de CO<sub>2</sub>, porém entende-se que o carbono emitido é o mesmo que foi absorvido pela planta no processo de fotossíntese e, assim, o balanço é nulo. Outro benefício reside no fato de a maior parte dos combustíveis ter origem residual, como o bagaço de cana, os resíduos da indústria de papel e celulose, resíduos de madeira, resíduos agrícolas como a casca de arroz, entre outros. Assim, ao mesmo tempo em que se garante um maior aproveitamento dos recursos disponíveis, evita-se a disposição inadequada desses materiais (EPE, 2021).

Gráfico 1 - Gráfico da matriz energética do Brasil



Adaptado de: BIG – banco de informações de geração (ANEEL, 2019)

Nota-se pelo gráfico que a biomassa compreende apenas 8,50% da capacidade energética de todo território nacional, perdendo para a energia fóssil e hídrica. Por falta de investimentos e incentivos à pesquisa de novas fontes de energia, continuamos dependendo das fontes esgotáveis.

Há necessidade de uma venda mínima de biometano como combustível para garantir a rentabilidade. Os principais obstáculos econômicos estão na rede de distribuição do combustível e no preço. Outro fator relevante são os preços de aquisição dos substratos necessários para as plantas de biogás. O uso de resíduos gratuitos ou que ainda geram receitas, assim como uma composição heterogênea dos substratos de diferentes fornecedores é, muitas vezes, a solução mais econômica e consistente (BECHER, 2016).

O relatório do Programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente (PNUMA) de 2021 diz que o setor de transportes é um dos maiores emissores de CO<sub>2</sub>. Isso provoca problemas ambientais que podem ser reduzidos com o uso de vetores energéticos alternativos como biogás, biodiesel e etanol. Apesar de saber do grande potencial de mitigação dos gases de efeito estufa, o uso de biometano como combustível ainda é incipiente. Para difundir o biometano como combustível, é necessário considerar a rentabilidade total da cadeia de valor agregado desde a

geração do biogás passando pelo seu tratamento até a distribuição do biometano através de redes de gás e postos de abastecimento.

Segundo o site da prefeitura de Fortaleza, gerou-se mais de 83 mil toneladas de resíduos em 2021, mostrando a necessidade da implantação de usinas geradoras de biogás. Isso é possível graças a empresa Gás Natural Renovável Fortaleza (GNR), que fica próximo ao Aterro Sanitário a Oeste de Caucaia (ASMOC) e a implantação de Ecopontos e Ecopolos.

Figura 1: Gás Natural Renovável Fortaleza (GNR).



Disponível em: <https://www.focus.jor.br/usina-que-transforma-lixo-de-fortaleza-em-energia-sera-inaugurada-na-proxima-segunda-feira/>

Esse estudo tem como finalidade avaliar a qualidade do biogás purificado (biometano) que é produzido pela Gás Natural Renovável Fortaleza, no que diz respeito a qualificação e quantificação dos siloxanos presentes no biogás e biometano que foram objetos de estudo.

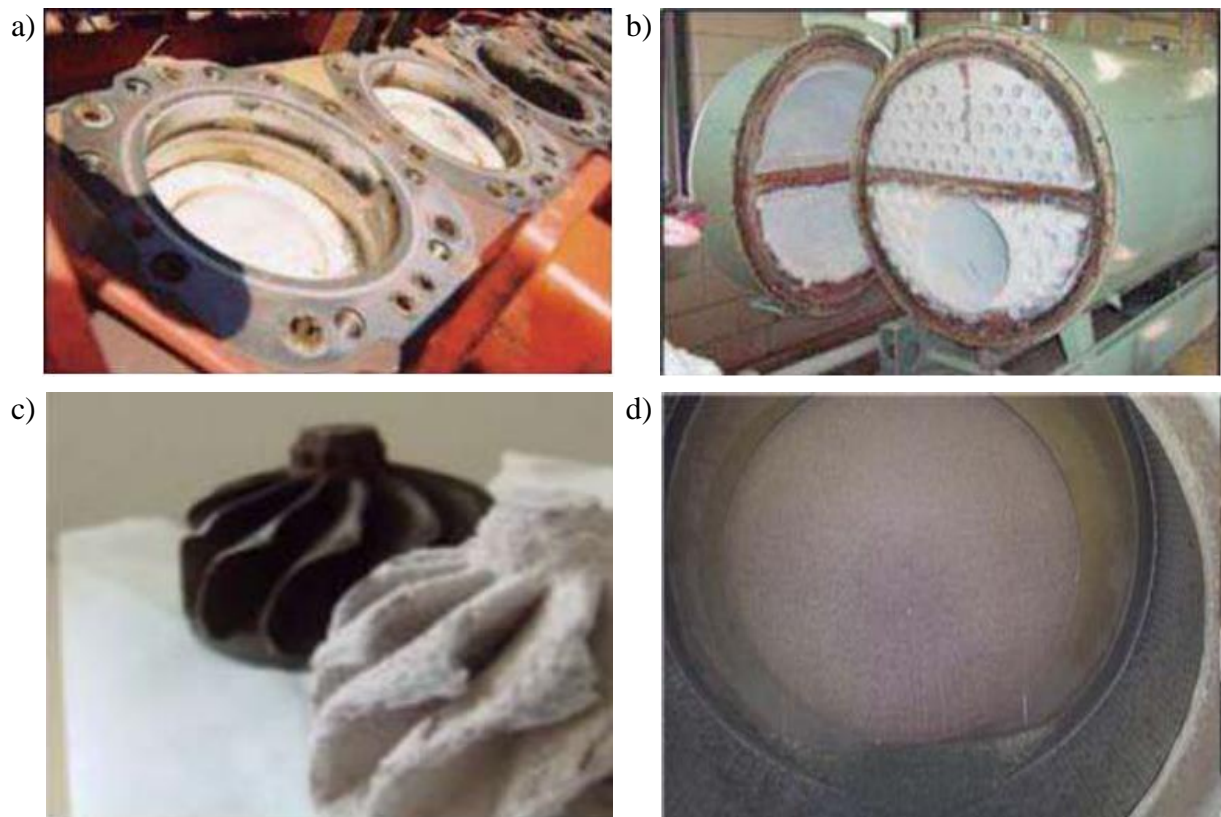
## **2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA**

### **2.1. Siloxanos**

De acordo com RUILING; SHIKUN; ZIFU (2018), o termo siloxano refere-se a um subgrupo de silício contendo ligações Si-O com um radical orgânico ligado a Si, incluindo

metila, etila e outros grupos orgânicos funcionais. Os siloxanos são amplamente utilizados em vários processos industriais devido às suas propriedades úteis, incluindo baixa inflamabilidade, baixa tensão superficial, propriedades repelentes à água, alta compressibilidade, alta estabilidade térmica e o efeito limitado da temperatura sobre essas propriedades úteis. Os compostos de siloxano são comumente encontrados em produtos comerciais e de consumo, como cosméticos, loções e detergentes. Enquanto alguns siloxanos se volatilizam rapidamente na atmosfera, outros compostos menos voláteis acabam no biogás (HAYES; GRAENING, 2003). As altas concentrações de siloxanos ou, em geral, de silício orgânico compostos nos gases de entrada dos motores podem produzir silicones por combinação com siloxanos sob certas condições de temperatura e pressão e presença de componentes que favorecem a polimerização, que são depositados sob a forma de uma pasta nas paredes dos motores, impulsores dos compressores etc. (GARCIA; PRATS, 2016)

Figura 2 – Motores (a), caldeiras (b), turbinas (c) e permutador de calor (d) afetados pelos siloxanos.



Fontes: Siloxanes in biogas: Origin, effect and treatment - Industrial wastewater & air treatment (TUSET, 2018); Analysis of cause of engine failure during power generation using biogas in sewage treatment plant (KIM; KIM, 2016)

Cada átomo de silício possui uma ou várias cadeias laterais, que podem formar ligações cruzadas e influenciar as propriedades do polímero (por exemplo, grupos laterais fenil fornecem estabilidade oxidativa, grupos laterais aminopropil fornecem solubilidade em água e grupos laterais trifluoropropil fornecem alta resistência a solventes) (GREVE; NIELSEN; LADEFOGED, 2014).

Os siloxanos podem ser classificados de acordo com sua estrutura. Eles podem ter uma estrutura linear (L), ou uma estrutura cíclica (D), que podem dar características físicas e químicas diferentes para cada siloxano. Segundo RUILING; SHIKUN; ZIFU (2017) os principais componentes dos siloxanos no biogás dos aterros são L2, L3, D4 e D5, de acordo com a classificação do conteúdo  $D4 > L2 > D5 > L3$ , e o conteúdo do D4 é responsável por aproximadamente 60% do total de siloxanos. Dentro biogás e lodo de esgoto, o conteúdo de D4 e D5 é significativamente maior que os outros siloxanos; eles não contêm L2 e L3 porque L2 e L3 são mais propensos a se dissolver na água em comparação com D4 e D5.

Nos siloxanos lineares temos o L2, que pode ser encontrado em tintas, selantes, sprays, vernizes, esmaltes e anti-espumantes e o L3 são encontrados em condicionadores de pele. Já nos siloxanos cíclicos temos o D4 e o D5, que podem ser encontrados em polidores, antiestáticos, emolientes, umectantes, condicionadores para cabelo e solventes. As tabelas 1 e 2 apresentam algumas características dos siloxanos estudados no seguinte trabalho.

Tabela 1: Características dos siloxanos lineares (L).

| Descrição              | Pentametil-disiloxano               | Hexametildi-siloxano                | Octametil-trisiloxano              | Decametil-tetrasiloxano             | Dodecametil-pentasiloxano           |
|------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|
| Abreviações            | D2                                  | L2, MM                              | L3, MDM                            | L4                                  | L5                                  |
| Fórmula molecular      | $C_5H_{16}OSi_2$                    | $C_6H_{18}OSi_2$                    | $C_8H_{24}O_2Si_3$                 | $C_{10}H_{30}O_3Si_4$               | $C_{12}H_{36}O_4Si_5$               |
| Massa molecular        | 148,35                              | 162,38                              | 236,53                             | 310,69                              | 384,84                              |
| Nº CAS                 | 1438-82-0                           | 107-46-0                            | 107-51-7                           | 141-62-8                            | 141-63-9                            |
| Grau de pureza         | $\geq 95,0\%$                       | $\geq 98,5\%$                       | 98%                                | 97%                                 | 97%                                 |
| P.E. <sup>1</sup> (°C) | 86                                  | 101                                 | 153                                | 194                                 | 230                                 |
| P.F. <sup>2</sup> (°C) |                                     | -59                                 | -82                                | -68                                 | -81                                 |
| Densidade              | 0,760 g mL <sup>-1</sup><br>a 20 °C | 0,764 g mL <sup>-1</sup><br>a 20 °C | 0,82 g mL <sup>-1</sup><br>a 25 °C | 0,854 g mL <sup>-1</sup><br>a 25 °C | 0,875 g mL <sup>-1</sup><br>a 25 °C |

Adaptados de <https://www.sigmaaldrich.com> e ABNT, 2017

<sup>1</sup> Ponto de Ebulição.

<sup>2</sup> Ponto de Fusão.

Tabela 2: Características dos siloxanos cíclicos (D).

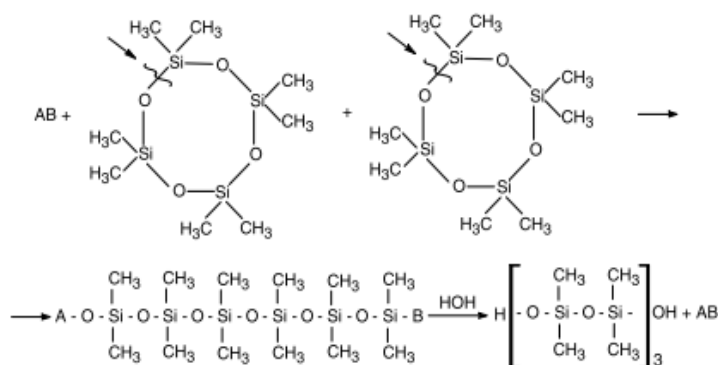
| Descrição              | Hexametil-ciclotrisiloxano                                    | Octametil-ciclotetrasiloxano                                  | Decametil-ciclopentasiloxano                                   | Dodecametil-Ciclohexasiloxano                                  |
|------------------------|---|---|--|--|
| Abreviações            | D3  | D4  | D5   | D6   |
| Fórmula molecular      | C <sub>6</sub> H <sub>18</sub> O <sub>3</sub> Si <sub>3</sub> | C <sub>8</sub> H <sub>24</sub> O <sub>4</sub> Si <sub>4</sub> | C <sub>10</sub> H <sub>30</sub> O <sub>5</sub> Si <sub>5</sub> | C <sub>12</sub> H <sub>36</sub> O <sub>6</sub> Si <sub>6</sub> |
| Massa molecular        | 222,46  | 296,62  | 370,77   | 444,92   |
| Nº CAS                 | 541-05-9  | 556-67-2  | 541-02-6   | 540-97-6   |
| Grau de pureza         | ≥97,0%  | ≥97,0%  | ≥97,0%   | ≥97,0%   |
| P.E. <sup>1</sup> (°C) | 134   | 175-176   | 90 °C/10 mmHg  | -  |
| P.F. <sup>2</sup> (°C) | 50-64   | 17-18   | -  | -  |
| Densidade              | -   | 0,956 g mL <sup>-1</sup><br>a 25 °C                           | 0,958 g mL <sup>-1</sup><br>a 25 °C                            | -  |

Adaptados de <https://www.sigmaaldrich.com> e ABNT, 2017

<sup>1</sup> Ponto de Ebulição.

<sup>2</sup> Ponto de Fusão.

Os siloxanos cíclicos sofrem reações de abertura do anel, que ocorrem por meio de um mecanismo iônico radical (Equação 1), que leva à quebra das ligações Si-O, formando polissiloxanos de cadeia linear (ZEIGLER; FEARON, 1989).



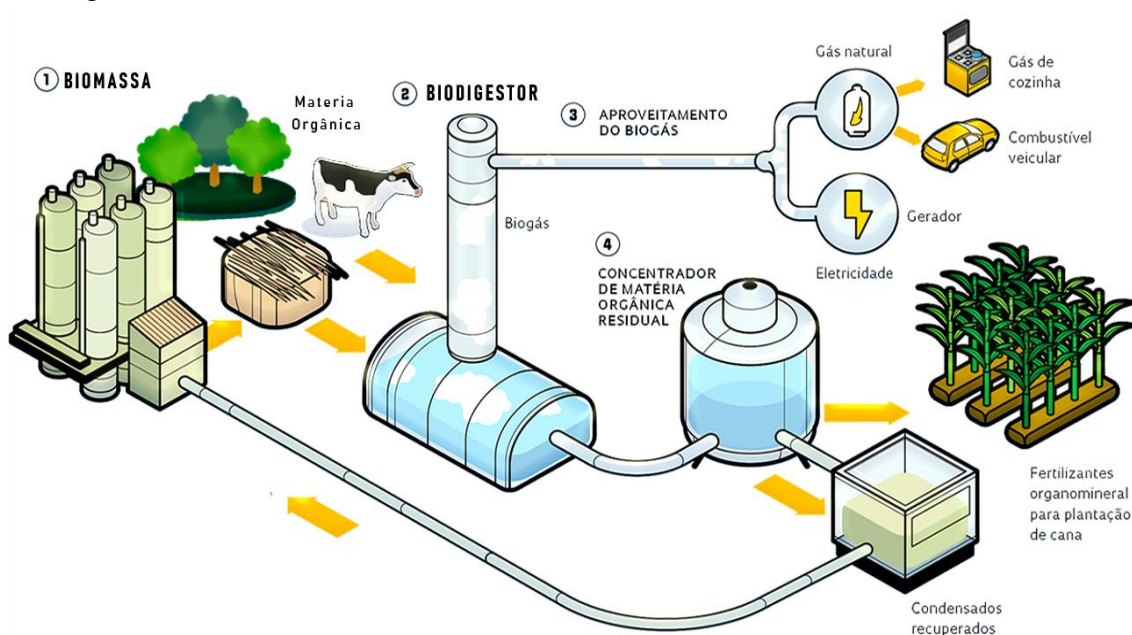
onde o iniciador AB pode ser ácido (por exemplo, argilas ácidas, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H, HI<sub>3</sub>, HF, HCl-FeCl<sub>3</sub>) ou básico (por exemplo, GOH, GOR, GOSi, GR, GSR) onde G = metal alcalino, NH<sub>4</sub><sup>+</sup> ou PH<sub>4</sub><sup>+</sup> (amônio quaternário ou grupo fosfônio); R = Alquil, poliestiril ou poli (trimetilsililvinil).

## 2.2. Biomassa e biogás

A biomassa, destinada ao aproveitamento energético, é uma fonte primária de energia, não fóssil, que consiste em matéria orgânica de origem animal ou vegetal. A biomassa contém energia armazenada sob a forma de energia química. Em relação a sua origem, as biomassas para fins energéticos podem ser classificadas nas categorias de biomassa energética florestal, seus produtos e subprodutos ou resíduos; biomassa energética da agropecuária, as culturas agroenergéticas e os resíduos e subprodutos das atividades agrícolas, agroindustriais e da produção animal; e rejeitos urbanos (BEN, 2018).

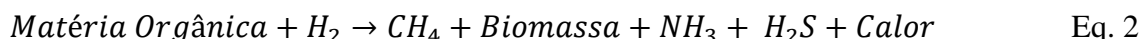
Nos últimos anos, o processo de digestão anaeróbia de resíduos da agricultura e pecuária, indústria, resíduos orgânicos urbanos, lodo de esgoto, dentre outros, tornou-se uma importante opção para a geração de energia renovável. A degradação natural do material orgânico resulta na produção de biogás, através da ação de microrganismos em condições anaeróbias específicas (SCARLAT; DALLEMAND; FAHL, 2018).

Figura 3 – Esquema de funcionamento de um tanque de processamento de biomassa (biodigestor).



Fonte: CH4SOLUTIONS, 2019

A digestão anaeróbia é um processo de fermentação simples que pode ocorrer em uma lagoa anaeróbia ou em um tanque. A degradação anaeróbia da matéria orgânica a metano é um processo biológico que ocorre em diferentes fases, sob ação de microorganismos que atuam de forma simbiótica. A representação da digestão anaeróbia pode ser feita pela equação 2 (KELLEHER et al., 2002).



As principais fontes de produção de biogás em escala comercial no Brasil são: a parcela orgânica dos resíduos sólidos urbanos (RSU); rejeitos da produção de açúcar e etanol de cana, como vinhaça e torta de filtro; e dejetos da pecuária suína. Em menor escala, também são utilizados: resíduos da produção de alimentos em geral (amido de mandioca e suco de laranja, como exemplos mais comuns); descarte de restaurantes; grama (caso de Itaipu); dejetos da pecuária bovina e avícola; e efluentes sanitários. Independentemente da matéria-prima utilizada, a produção do biogás representa uma oportunidade de transformação de resíduos indesejados em fontes de energia, matéria-prima para fertilizantes e outros subprodutos economicamente aproveitáveis. A quase totalidade da produção de biogás no Brasil gera energia elétrica ou térmica (IBGE, 2016).

Os biogases são ricos em metano (CH<sub>4</sub>), baseado numa composição típica de 60-65% de metano sendo o restante composto principalmente de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>). No entanto, vestígios de compostos indesejáveis, como sulfeto de hidrogênio (H<sub>2</sub>S) e siloxanos, também podem estar presentes (SOREANU et al., 2011). Segundo DEUBLEIN e STEINHAUSER (2018), também podem ser encontrados na forma de traços gases como hidrogênio, monóxido de carbono, nitrogênio, amônia e oxigênio dependendo do material em decomposição.

### **2.3. Processos de purificação do biogás**

O processo de purificação e limpeza do biogás, tem a finalidade de evitar danos aos equipamentos de queima e aumentar o seu poder calorífico, consiste essencialmente em isolar



o metano dos demais constituintes do biogás. Assim, é atingida uma redução nas emissões de dióxido de carbono para a atmosfera, aumentando o seu potencial energético (SILVA, 2009).

Tabela 3: Poder calorífico do biogás comparado a outros combustíveis.

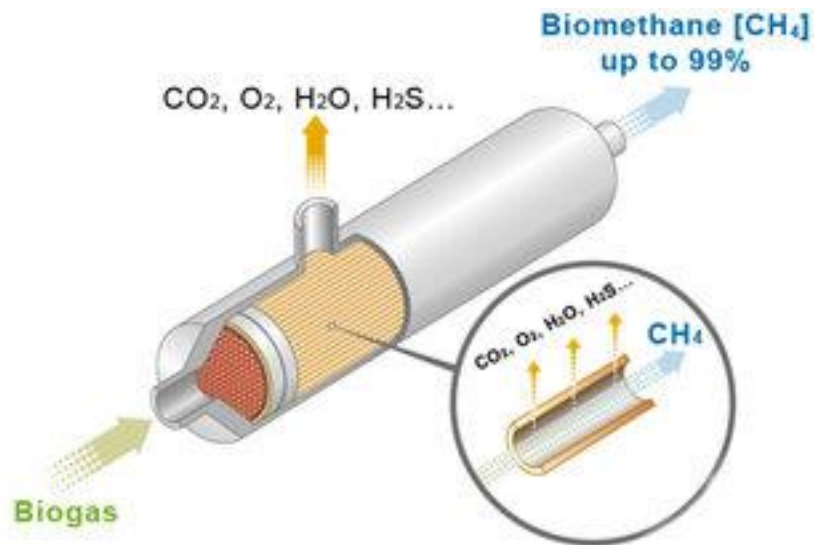
| <b>1 m<sup>3</sup> de biogás (6000 Kcal) equivale a:</b> |
|--|
| 1,7 m <sup>3</sup> de metano                             |
| 0,8 L de gasolina  |
| 1,3 L de álcool  |
| 7 Kw h de eletricidade                                   |
| 2,7 Kg de madeira  |
| 1,4 Kg de carvão de madeira                              |
| 0,2 m <sup>3</sup> de butano                             |
| 0,3 m <sup>3</sup> de propano                            |

Adaptado de EDGAR et al., 2006

### **2.3.1. Purificação por membrana**

O princípio de funcionamento do sistema de purificação por membrana, é que alguns componentes do biogás podem ser transportados através de uma membrana fina (< 1 mm), enquanto outros ficam retidos. O transporte de cada componente acontece por diferença de pressão parcial e pela dependência do componente à permeabilidade do material da membrana. Para o caso do CH<sub>4</sub> com alta pureza, a permeabilidade deve ser elevada. Uma membrana sólida, construída de polímeros de acetato de celulose, é de 20 a 60 vezes mais permeável para o CO<sub>2</sub>, e para o H<sub>2</sub>S, respectivamente, do que para o metano. A pressão requerida pelo processo encontra-se entre os 25 bar e 40 bar (SILVA, 2009).

Figura 4: Membrana para converter biogás em biometano.



Fonte: Air Liquide, 2021

O biogás bruto é tratado removendo compostos voláteis e que causam odores. Esse sistema eficiente purifica o biogás bruto produzindo Gás Natural Renovável de alta qualidade que pode ser transportado tanto por gasodutos quanto por caminhões carregando gás liquefeito (AIR LIQUIDE, 2021).

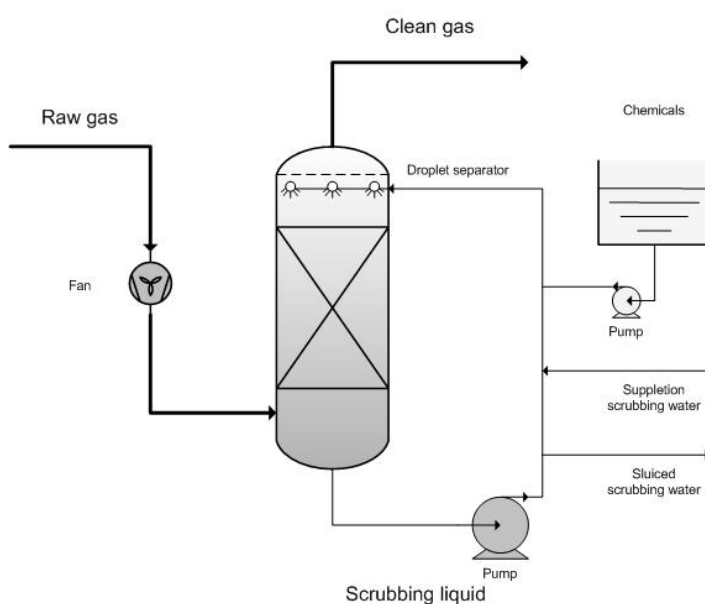
### 2.3.2. Purificação por lavagem de água (Water Scrubbing – WS)

A purificação da água é um processo baseado na absorção física utilizando água como solvente para dissolver CO<sub>2</sub>. O motivo da água ser utilizada como solvente é que a solubilidade do CO<sub>2</sub> na água é muito maior que do CH<sub>4</sub>. A lavagem de água em si é processada em uma coluna de absorção compacta. O biogás é introduzido no fundo da coluna e flui para cima. A água entra no topo da coluna e flui para baixo, então ocorre a transferência em contrafluxo. O biogás purificado (biometano) deixa a coluna pelo topo e a água saturada com CO<sub>2</sub> é liberada na parte inferior.

A água saturada ou é regenerada em uma coluna de dessorção ou é utilizada em um sistema de passagem única. O CO<sub>2</sub> é liberado na atmosfera como um gás de escape em caso de

sistema de recirculação de água ou permanece na água no caso de um sistema de passagem única. O sistema sem recirculação pode ser adequado para instalações de baixo custo de água (ex: estações de tratamento de água). Todo  $\text{CH}_4$  dissolvido na água é capturado e reciclado pela coluna de adsorção para aliviar as perdas de metano. A purificação por lavagem de água também pode remover simultaneamente  $\text{H}_2\text{S}$ , já que o pré-tratamento de  $\text{H}_2\text{S}$  não é necessário (NIESNER; JECHA; STEHLÍK, 2013). De acordo com DE HULLU, o rendimento máximo da purificação de lavagem de água é de 94%. O valor esperado de pureza é de 98%.

Figura 5: Esquema da purificação de lavagem de água.



Fonte: VITO, 2020

### 2.3.3. Purificação por adsorção com oscilação de pressão (Pressure Swing Adsorption – PSA)

A adsorção com oscilação de pressão, também conhecida como peneiras moleculares de carbono, é uma das técnicas de aprimoramento de biogás mais populares. Um sistema PSA típico é composto por quatro vasos em série que são preenchidos com meio adsorvente capaz de remover vapor d'água,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$  e  $\text{O}_2$  do fluxo de biogás.

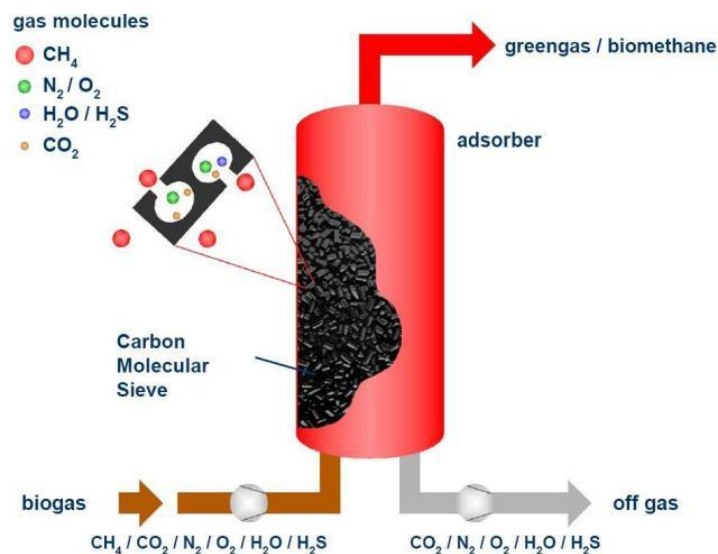
Durante a operação, cada adsorvedor opera em um ciclo alternado de adsorção, regeneração e aumento de pressão. O biogás seco entra no sistema pela parte inferior de um dos adsorventes durante a primeira fase do processo. Ao passar pelo vaso,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$  e  $\text{O}_2$  são

adsorvidos na superfície do meio. O gás que sai do topo do vaso de adsorvedor contém mais de 97% de CH<sub>4</sub>.

A atualização ocorre em 4 fases: aumento da pressão, adsorção, despressurização e regeneração. O aumento da pressão é obtido equilibrando a pressão com um vaso que está no estágio de despressurização. O aumento da pressão final ocorre pela injeção de biogás bruto. Durante a adsorção, CO<sub>2</sub> e/ou N<sub>2</sub> e/ou O<sub>2</sub> são adsorvidos pelo meio e o gás sai como CH<sub>4</sub>.

A despressurização é realizada equalizando-se com um segundo vaso de pressurização e a regeneração é realizada à pressão atmosférica, deixando um gás que contém altas concentrações de CH<sub>4</sub> para ser recirculado. Durante a fase de regeneração, o leito deve ser regenerado por dessorção (ou purga) dos gases adsorvidos. A purga é realizada reduzindo a pressão no leito e lavando-o com parte do produto de gás concentrado. A pressão do gás liberada de um vaso é usada pelo outro, reduzindo assim o consumo de energia e os custos de capital do compressor. Materiais de adsorção especiais são usados como uma peneira molecular, preferencialmente adsorvendo as espécies de gás alvo em alta pressão. O meio adsorvente é geralmente zeólitas (polímeros cristalinos), peneiras moleculares de carbono ou carvão ativado. Além de sua capacidade de discriminar gases diferentes, os adsorventes para sistemas PSA são geralmente materiais muito porosos escolhidos por causa de suas grandes áreas de superfície (ZAFAR, 2021).

Figura 6: Esquema de uma purificação adsorção com oscilação de pressão.



Fonte: ZAFAR, 2021

### 2.3.4. Lavagens físicas (Selexol e Genosorb)

A tecnologia de processo *Selexol*<sup>TM</sup> utiliza o éter dimetílico de polietilenoglicol inovado pela *Union Carbide* como um absorvente físico. O solvente pode ser usado para remover dióxido de carbono e compostos de enxofre junto com água e compostos aromáticos. Antes que o gás entre na unidade *Selexol*<sup>TM</sup>, é obrigatório que o gás de alimentação seja desidratado para remoção de água. O processo tem dupla função: remoção de gases ácidos e simultânea desidratação. O processo não é adequado para fluxos de hidrocarbonetos ricos e baixo teor de ácido pressões parciais de gás (GHASEM, 2020).

Sendo uma evolução do processo *Selexol*, o processo *Genosorb*<sup>TM</sup> se realiza sob o mesmo princípio da lavagem com água sob pressão. Em lugar da água, esse processo utiliza uma solução de lavagem (*Genosorb*<sup>TM</sup>) a 7 bar, que em contato com o biogás remove o dióxido de carbono, o sulfeto de hidrogênio e também a água. A lavagem *Genosorb*<sup>TM</sup>, portanto, é o único método que permite a remoção desses três componentes em um só passo. Por razões econômicas, porém, deve ser utilizado biogás seco e dessulfurizado. A solução de lavagem é regenerada por despressurização gradual a 50 °C, seguida do jateamento com ar ambiente. O fornecimento do calor necessário pode ser auxiliado pela extração de calor residual do compressor de gás. Segundo o fabricante, o escape de metano é de 1% a 2%, o qual deve ser submetido à oxidação térmica. Do ponto de vista energético, esse processo exige uma quantidade de energia ligeiramente superior à utilizada na lavagem com água sob pressão e na adsorção com modulação de pressão (RYCKEBOSCH; DROUILLON; VERVAEREN, 2011).

Figura 7: Estação de tratamento de biogás por lavagem *Genosorb*.



Fonte: Techniques for transformation of biogas to biomethane, 2021

### 2.3.5. Separação criogênica

O tratamento criogênio de gás (separação do CH<sub>4</sub> e do CO<sub>2</sub> a temperaturas muito baixas) abrange a retificação (liquefação de gases), que origina o CO<sub>2</sub> líquido, e a separação a temperaturas baixas, que ocasiona o congelamento do CO<sub>2</sub>. Ambos os processos são bastante complexos e exigem a prévia dessulfurização e secagem do gás. Especialmente em aplicações de biogás, esses processos não foram testados na prática. O maior problema é o elevado consumo de energia. A alta qualidade do gás que se pode obter (> 99 %) e as pequenas perdas de metano (< 0,1 %), porém, justificam o aprimoramento futuro dessa tecnologia.

### **3. OBJETIVOS**

Analisar, quantificar e avaliar os siloxanos presentes no biogás, oriundos do aterro sanitário, purificado pela empresa Gás Natural Renovável Fortaleza (GNR).

#### **3.1. Objetivos específicos**

- a) Fazer a validação do método para uma curva de 0,03, 0,05, 0,1, 0,5, 0,7 e 1,0 mg L<sup>-1</sup> das soluções-padrão de mistura de Pentametildisiloxano, Hexametildisiloxano, Octametiltrisiloxano, Decametiltetrasiloxano, Dodecametilpentasiloxano, Hexametilciclotrisiloxano, Octametilciclotetrasiloxano, Decametilciclopentasiloxano e Dodecametilciclohexasiloxano.
- b) Comparar a efetividade da remoção dos siloxanos em relação aos siloxanos estudados nesse trabalho e verificar se está de acordo com a norma vigente.

## 4. METODOLOGIA

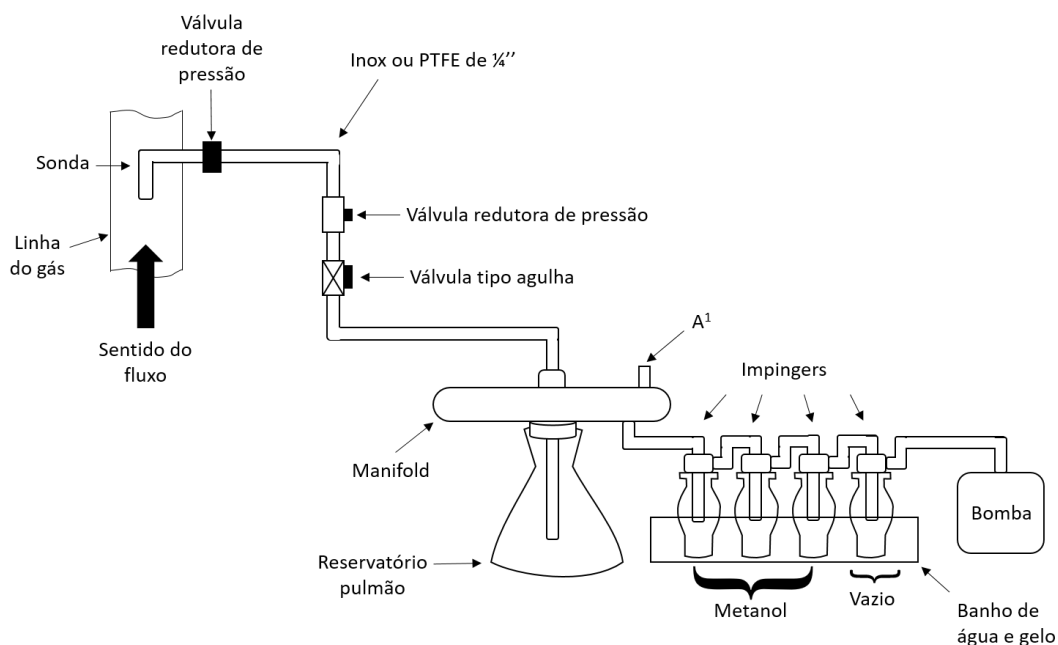
De acordo com a norma da ABNT, NBR 16560:2017, esses são os requisitos necessários para a determinação de siloxanos por cromatografia em fase gasosa. Todas as análises foram feitas em triplicata.

### 4.1. Amostragem

#### 4.1.1. Aparelhagem da amostragem

Uma bomba suga o gás através de um tubo Inox ou Politetrafluoretileno até impingers em banho de gelo como mostra a figura 8.

Figura 8: Esquema de aparelhagem de amostragem.



Adaptado de ABNT, 2017

<sup>1</sup> O ponto “A” é utilizado para ajustar a vazão com a válvula tipo agulha e o rotâmetro. Após o ajuste da vazão, remover o rotâmetro e deixar saída livre para ventar o excesso do gás.



#### 4.1.2. Parâmetros de amostragem

Os parâmetros de amostragem são os descritos a seguir:

- a) meio de amostragem: quatro *impingers* ligados em série, sendo os três primeiros com 20 mL de metanol e o quarto vazio;
- b) vazão da amostragem: 0,100 L min<sup>-1</sup> a 0,120 L min<sup>-1</sup>;
- c) tempo de coleta: de 3 h a 6 h;
- d) volume coletado: de 14 L a 43 L.

O volume pode ser adaptado de acordo com o limite de quantificação do laboratório.

#### 4.1.3. Procedimento de amostragem

Proceder a amostragem como descrito a seguir:

- a) limpar a sonda antes do processo de amostragem;
- b) calibrar a bomba de amostragem conforme o procedimento NUTEC usando o método da bolha de sabão ou outro apropriado;
- c) abrir a válvula esfera no ponto de coleta e com a válvula agulha ajustar a vazão igual ou superior em cerca de três vezes a vazão da bomba de amostragem, medindo com um rotâmetro no ponto “A” indicado na figura 7;
- d) pipetar 20 mL de metanol para os três primeiros *impingers*;
- e) colocar o banho de gelo e água de forma que todos os *impingers* fiquem imersos pelo menos até o nível do metanol;
- f) conectar os *impingers* ao Manifold;
- g) ligar a bomba de amostragem e marcar o tempo de início da coleta;
- h) após coletar o volume desejado, desligar a bomba e anotar o tempo final;
- i) com uma proveta de 25 mL medir o conteúdo de cada *impinger* e registrar;
- j) transferir para frasco de vidro e identificar com o número do *impinger* correspondente;
- k) transportar os frascos contendo as amostras sob refrigeração;
- l) determinar o volume da amostra coletado (em litros) multiplicando a vazão da bomba (em litros por minuto) pelo tempo de coleta;
- m) registrar a temperatura e pressão atmosférica no início e no final da coleta.

## 4.2. Reagentes

Metanol grau de pureza HPLC 99,9% da marca Sigma-Aldrich; Soluções-padrão dos siloxanos Pentametildisiloxano 95,0%, Hexametildisiloxano 98,5%, Octametiltrisiloxano 99,0%, Decametiltetrasiloxano 97,0%, Dodecametilpentasiloxano 97,0%, Hexametilciclotrisiloxano 99,0%, Octametilciclotetrasiloxano 99,0%, Decametilciclopentasiloxano 99,0%, Dodecametilciclohexasiloxano 99,0% em concentrações 1000 mg L<sup>-1</sup>.

## 4.3. Preparo das soluções-padrão

### 4.3.1. Soluções-padrão Individuais

A partir de cada um dos padrões de siloxanos, foram preparadas soluções-estoque na concentração de 1000 mg L<sup>-1</sup>. Com essas soluções, prepararam-se soluções de trabalho de concentração 2 mg L<sup>-1</sup>, com a finalidade de confirmar os tempos de retenção de cada um dos compostos. Foram retiradas alíquotas de 500 µL das soluções-padrão de 1000 mg L<sup>-1</sup> para produzir soluções-padrão estoque de 50 mg L<sup>-1</sup> dos siloxanos Pentametildisiloxano, Hexametildisiloxano, Octametiltrisiloxano, Decametiltetrasiloxano, Dodecametilpentasiloxano, Hexametilciclotrisiloxano, Octametilciclotetrasiloxano, Decametilciclopentasiloxano e Dodecametilciclohexasiloxano. Diluiu-se para 0,5 mg L<sup>-1</sup> retirando uma alíquota de 10 µL da solução-padrão de 50 mg L<sup>-1</sup> e injetaram-se individualmente as soluções-padrão de 0,5 mg L<sup>-1</sup> dos siloxanos.

### 4.3.2. Soluções de Trabalho

A partir de cada uma das soluções-estoque de siloxanos de 1000 mg L<sup>-1</sup>, preparou-se uma solução-estoque *mix* de 50 mg L<sup>-1</sup>, da qual foi utilizada para preparar a curva de calibração com os níveis de concentração: 0,03, 0,05, 0,1, 0,5, 0,7 e 1,0 mg L<sup>-1</sup> das soluções-padrão de 50 mg L<sup>-1</sup> dos siloxanos Pentametildisiloxano, Hexametildisiloxano, Octametiltrisiloxano, Decametiltetrasiloxano, Dodecametilpentasiloxano, Hexametilciclotrisiloxano, Octametilciclotetrasiloxano, Decametilciclopentasiloxano e Dodecametilciclohexasiloxano, retirando uma alíquota de 6, 10, 20, 100, 200, 280 e 400 µL respectivamente. Foi feita uma curva de calibração com as concentrações citadas acima e foi observada a estabilidade da mistura de soluções-padrão dos siloxanos de 0,5 mg L<sup>-1</sup> nos tempos citados nos objetivos específicos.

### 4.4. Comparação da efetividade da remoção dos siloxanos

No período de maio de 2019, foram investigados os nove tipos de siloxanos removidos do biogás de aterro sanitário localizado na região metropolitana de Fortaleza, para comparação da efetividade da purificação do biogás em biometano em relação aos siloxanos. Os siloxanos estudados foram o Pentametildisiloxano (D2), Hexametildisiloxano (L2), Octametiltrisiloxano (L3), Decametiltetrasiloxano (L4), Dodecametilpentasiloxano (L5), Hexametilciclotrisiloxano (D3), Octametilciclotetrasiloxano (D4), Decametilciclopentasiloxano (D5) e Dodecametilciclohexasiloxano (D6).

### 4.5. Método Cromatográfico

O ensaio foi realizado em um cromatógrafo a gás modelo Focus GC, espectrômetro de massa tipo quadrupolo modelo DSQ II e um auto-amostrador modelo AS 3000, todos da marca Thermo Scientific. Coluna cromatográfica MS 5% difenil e 95% dimetil polisiloxano com 30 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro interno e 0,5 µm de espessura de filme.

Tabela 4: Condições analíticas.

| Parâmetro                             | Condição (método SIM)  |
|---------------------------------------|--|
| Injetor/tipo de injeção               | SSL ou PTV/com divisão (Split)   |
| Volume injetado                       | 1 µL a 2 µL  |
| Razão da divisão (split)              | 1:10 (splitless)   |
| Gás de arraste                        | Hélio grau cromatográfico com pureza mínima 99,995% a 1 mL min <sup>-1</sup> |
| Temperatura do injetor                | 280 °C   |
| Temperatura da coluna                 | 50 °C por 4 min, 15 °C min <sup>-1</sup> até 180 °C por 2 min                |
| Temperatura da fonte de íons          | 280 °C   |
| Temperatura da linha de transferência | 250 °C   |
| Energia de ionização                  | 70 V   |

Adaptado de ABNT, NBR 16560:2017

O cromatograma no modo Método do Íon Seleccionado (SIM), permite que o espectrômetro detecte compostos com uma precisão muito alta. Nesse modo, o instrumento detecta as massas de interesse, ao invés de detectar uma vasta variedade de compostos.

#### 4.6. Cálculo da massa dos analitos

De acordo com a norma da ABNT, NBR 16560:2017, o cálculo da concentração total de silício em biogás é feito pela equação 3 e pela equação 4.

$$C = \frac{\sum(m.v)}{V} \quad \text{Eq. 3}$$

onde:

$C$  é a concentração de siloxano na amostra, expressa mg m<sup>-3</sup>;

$m$  é a concentração do siloxano lida no cromatograma do primeiro, segundo e terceiro *impinger*, expressa em µg mL<sup>-1</sup>;

$v$  é o volume de metanol no *impinger*;

$V$  é o volume de amostra coletado, corrigido para 20 °C e 760 mmHg, expresso em L.

Em seguida, é calculado o teor de silício por m<sup>3</sup> de gás utilizando a equação 4:

$$C_{si}T = \sum(C \cdot f) \quad \text{Eq. 4}$$

onde:

$C_{si}T$  é a concentração total de siloxanos como silício (total de siloxanos, como silício, em mg m<sup>-3</sup>);

$f$  é o fator de conversão (massa do silício por mol de siloxano), conforme tabela 5 e 6.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Cromatograma do modo de monitoramento do íon selecionado (SIM), com uma concentração de  $0,5 \text{ mg L}^{-1}$  de uma mistura dos siloxanos estudados nesse trabalho.

Gráfico 2: Cromatograma dos siloxanos no modo SIM.

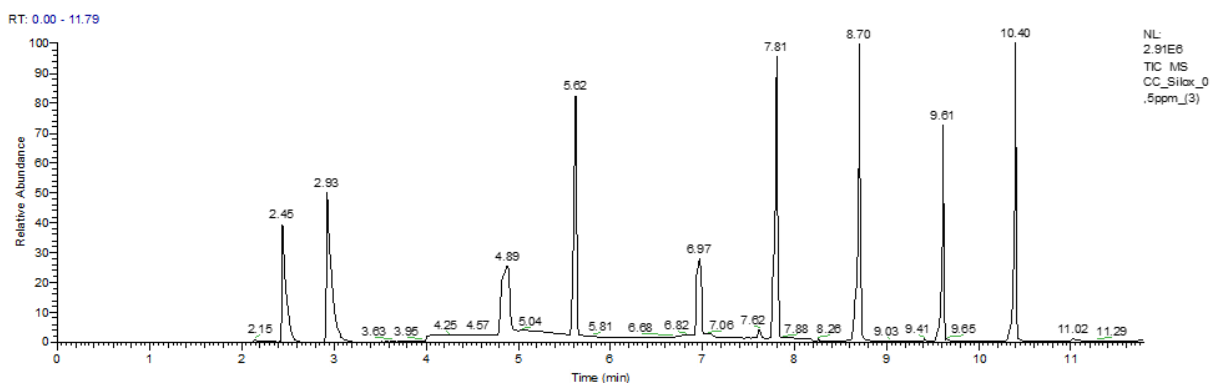


Tabela 5: Características cromatográficas dos siloxanos lineares (L).

| Descrição               | Pentametildi-siloxano |     |     | Hexametildi-siloxano |     |     | Octametiltri-siloxano |     |     | Decametiltetra-siloxano |     |     | Dodecametil-Pentasiloxano |     |     |
|-------------------------|-----------------------|-----|-----|----------------------|-----|-----|-----------------------|-----|-----|-------------------------|-----|-----|---------------------------|-----|-----|
| Abreviações             | D2                    |     |     | L2, MM               |     |     | L3, MDM               |     |     | L4                      |     |     | L5                        |     |     |
| T.R. <sup>1</sup> (min) | 2,45                  |     |     | 2,94                 |     |     | 5,63                  |     |     | 7,81                    |     |     | 9,61                      |     |     |
| f <sup>2</sup>          | 0,379                 |     |     | 0,346                |     |     | 0,356                 |     |     | 0,361                   |     |     | 0,365                     |     |     |
| Fragmentos              | 133                   | 147 | 134 | 147                  | 148 | 149 | 73                    | 221 | 222 | 73                      | 207 | 295 | 73                        | 147 | 281 |
| I.Q. <sup>3</sup>       | 133                   |     |     | 147                  |     |     | 73                    |     |     | 73                      |     |     | 73                        |     |     |
| I.R. <sup>4</sup>       | 134                   |     |     | 149                  |     |     | 222                   |     |     | 295                     |     |     | 281                       |     |     |

Adaptado de <https://www.sigmaaldrich.com> e ABNT, 2017

Tabela 6: Características cromatográficas dos siloxanos cíclicos (D).

| Descrição               | Hexametil-ciclotrisiloxano |     |     | Octametil-ciclotetrasiloxano |     |     | Decametil-ciclopentasiloxano |     |     | Dodecametil-ciclohexasiloxano |     |     |
|-------------------------|----------------------------|-----|-----|------------------------------|-----|-----|------------------------------|-----|-----|-------------------------------|-----|-----|
| Abreviações             | D3                         |     |     | D4                           |     |     | D5                           |     |     | D6                            |     |     |
| T.R. <sup>1</sup> (min) | 4.90                       |     |     | 6.98                         |     |     | 8.72                         |     |     | 10.39                         |     |     |
| f <sup>2</sup>          | 0,379                      |     |     | 0,379                        |     |     | 0,379                        |     |     | 0,379                         |     |     |
| Fragmentos              | 96                         | 207 | 208 | 281                          | 282 | 283 | 73                           | 267 | 355 | 73                            | 429 | 341 |
| I.Q. <sup>3</sup>       | 96                         |     |     | 281                          |     |     | 73                           |     |     | 73                            |     |     |
| I.R. <sup>4</sup>       | 208                        |     |     | 283                          |     |     | 355                          |     |     | 341                           |     |     |

Adaptado de <https://www.sigmaaldrich.com> e ABNT, 2017

<sup>1</sup> Tempo de Retenção.

<sup>2</sup> Fator de conversão do siloxano para a massa do silício (massa do silício dividido pela massa molecular do siloxano, em miligrama).

<sup>3</sup> Íon de Quantificação.

<sup>4</sup> Íon de Referência.

Olhando outra referência tem-se o trabalho de ELLIS et al., 2020, no aterro da Província de Shadong na China, onde também usaram metanol como solvente e que obtiveram os seguintes tempos de retenção:

Tabela 7: Tempos de retenção.

| Composto  | TR min |
|-----------|--------|
| <b>L2</b> | 3,22   |
| <b>L3</b> | 5,55   |
| <b>L4</b> | 7,83   |
| <b>L5</b> | 10,19  |
| <b>D3</b> | 4,83   |
| <b>D4</b> | 6,94   |
| <b>D5</b> | 8,98   |
| <b>D6</b> | 11,37  |

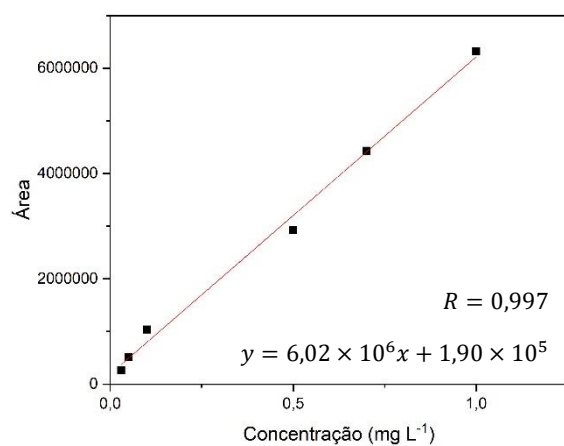
Adaptado de ELLIS et al., 2020.

Pode-se ver que os siloxanos presentes nos dois casos tiveram um tempo de retenção parecido, o que indica há concordância entre os dois experimentos.

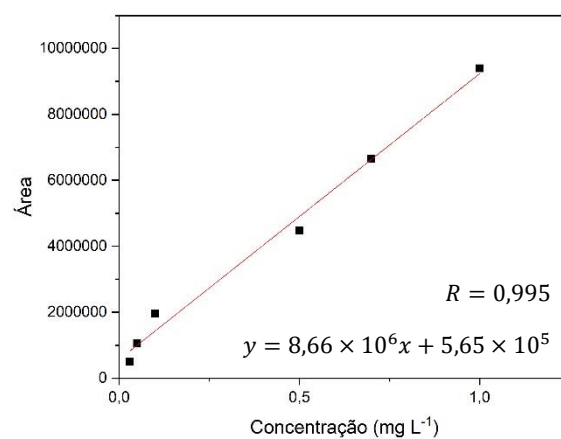
## 5.1. Validação do método da curva de siloxano

Gráfico 3: Curvas de calibração dos siloxanos.

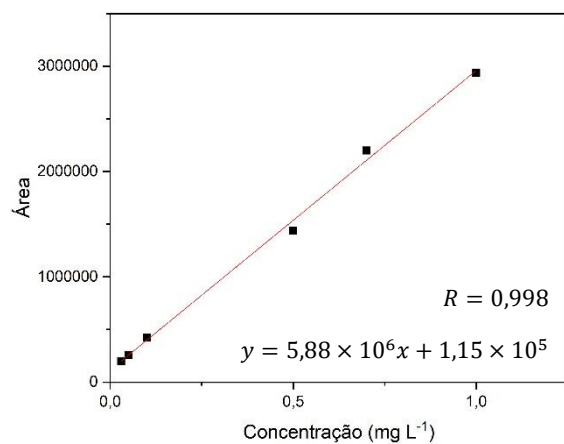
a) D2



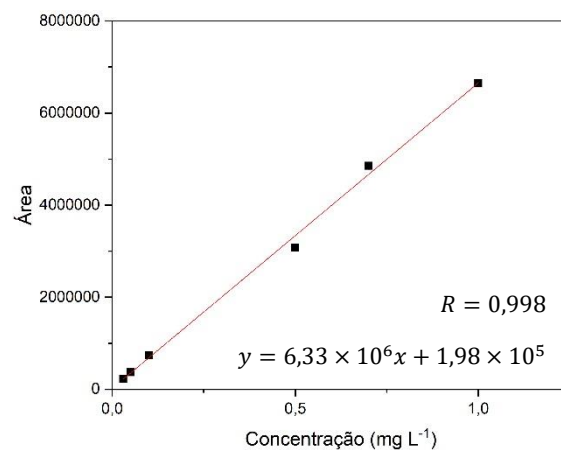
b) L2



c) L3

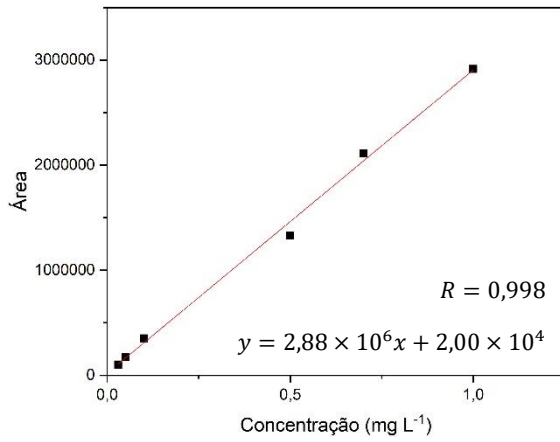


d) L4

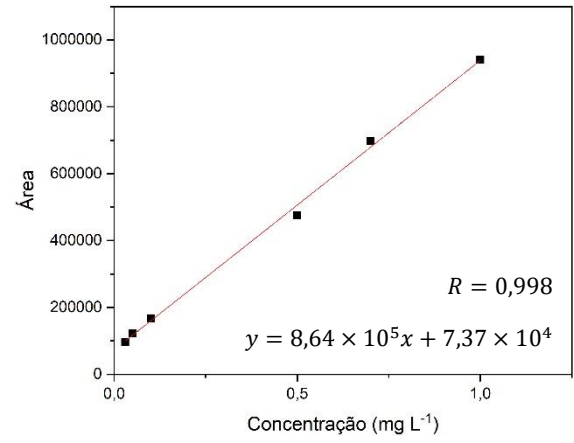




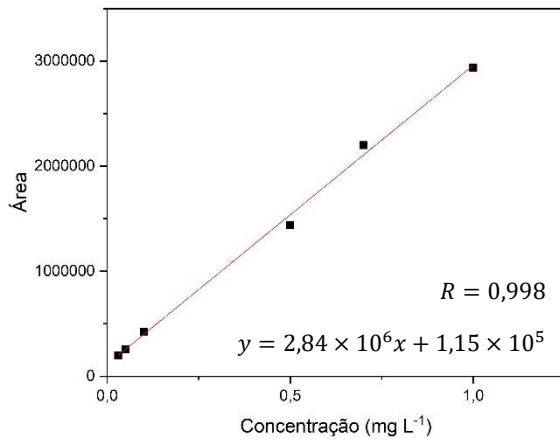
e) L5



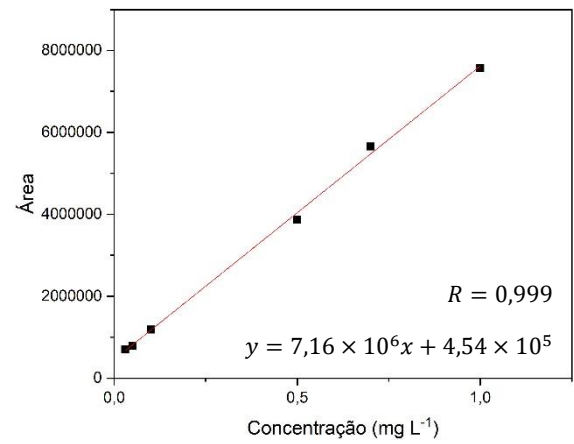
f) D3



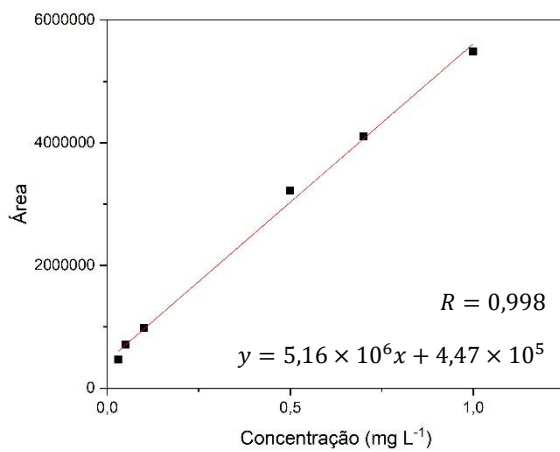
g) D4



h) D5



i) D6



Com os resultados obtidos no gráfico 3, completou-se a tabela 7 com os seguintes dados: Faixa de trabalho, Equação da curva de calibração, Coeficiente de correlação R, Precisão intermediária, Limite de Detecção e Limite de Quantificação.

Tabela 8: Dados sobre as curvas analíticas.

| Composto  | Faixa de trabalho | Equação da curva de calibração              | R     | Precisão Intermediária % | LD mg L <sup>-1</sup> | LQ mg L <sup>-1</sup> |
|-----------|-------------------|---|-------|--------------------------|-----------------------|-----------------------|
| <b>D2</b> | 0,03-1,0          | $y = 6,02 \times 10^6 x + 1,90 \times 10^5$ | 0,997 | 5,18                     | 0,01                  | 0,03                  |
| <b>L2</b> | 0,03-1,0          | $y = 8,66 \times 10^6 x + 5,65 \times 10^5$ | 0,995 | 5,93                     | 0,01                  | 0,03                  |
| <b>L3</b> | 0,05-1,0          | $y = 5,88 \times 10^6 x + 1,15 \times 10^5$ | 0,998 | 11,77                    | 0,03                  | 0,05                  |
| <b>L4</b> | 0,05-1,0          | $y = 6,33 \times 10^6 x + 1,98 \times 10^5$ | 0,998 | 12,03                    | 0,03                  | 0,05                  |
| <b>L5</b> | 0,10-1,0          | $y = 2,88 \times 10^6 x + 2,00 \times 10^4$ | 0,998 | 13,18                    | 0,07                  | 0,10                  |
| <b>D3</b> | 0,05-1,0          | $y = 8,64 \times 10^5 x + 7,37 \times 10^4$ | 0,998 | 10,93                    | 0,03                  | 0,05                  |
| <b>D4</b> | 0,05-1,0          | $y = 2,84 \times 10^6 x + 1,15 \times 10^5$ | 0,998 | 10,16                    | 0,03                  | 0,05                  |
| <b>D5</b> | 0,03-1,0          | $y = 7,16 \times 10^6 x + 4,54 \times 10^5$ | 0,999 | 6,21                     | 0,01                  | 0,03                  |
| <b>D6</b> | 0,03-1,0          | $y = 5,16 \times 10^6 x + 4,47 \times 10^5$ | 0,998 | 5,09                     | 0,01                  | 0,03                  |

A Faixa de Trabalho é o Limite de Quantificação até o limite estipulado no presente trabalho, que é de 1,0 mg L<sup>-1</sup>. A taxa de repetibilidade ou Precisão Intermediária é o desvio padrão de pontos de uma mesma concentração do composto dividido pela média e multiplicado por 100. O ponto utilizado na precisão foi de 0,5 mg L<sup>-1</sup> e todos os testes de precisão intermediária deram abaixo de 20%. O R de todos os compostos deram acima de 0,99.

## 5.2. Comparação da efetividade da remoção dos siloxanos

Nas tabelas 9 e 10, é possível observar os níveis de concentração de siloxano no biogás e no biometano antes e após purificação, expresso como mg de silício por m<sup>3</sup>. As medidas foram feitas em maio de 2019.

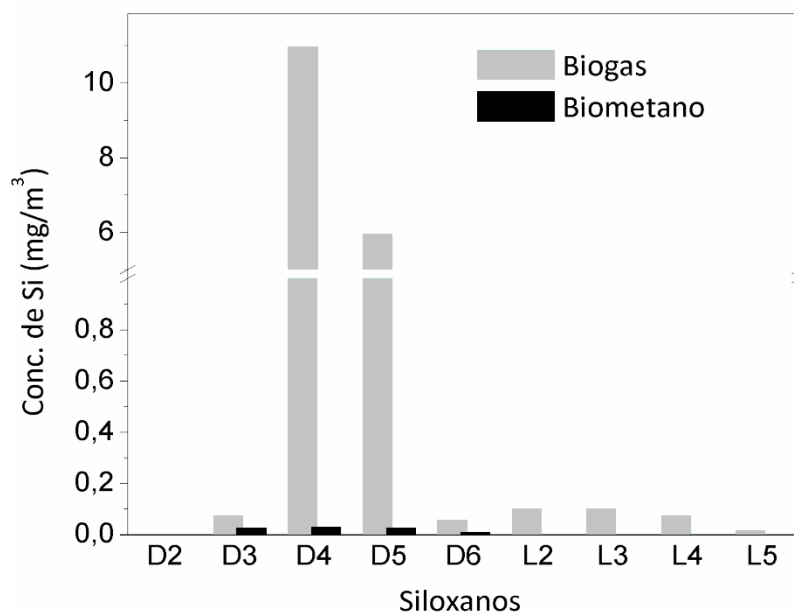
Tabela 9: Concentração de siloxano e de Silício no biogás (antes do processo de purificação).

| <b>Composto</b> | <b>Concentração de siloxano mg/m<sup>3</sup></b> | <b>Concentração de Si mg/m<sup>3</sup></b> |
|-----------------|--|--|
| D2              | 0,000  | 0,000                                      |
| D3              | 0,196  | 0,074                                      |
| D4              | 28,967   | 10,979                                     |
| D5              | 15,688   | 5,946                                      |
| D6              | 0,146  | 0,055                                      |
| L2              | 0,288  | 0,099                                      |
| L3              | 0,288  | 0,102                                      |
| L4              | 0,206  | 0,074                                      |
| L5              | 0,038  | 0,014                                      |

Tabela 10: Concentração de siloxano e de Silício no biometano (após o processo de purificação).

| <b>Composto</b> | <b>Concentração de siloxano mg/m<sup>3</sup></b> | <b>Concentração de Si mg/m<sup>3</sup></b> |
|-----------------|--|--|
| D2              | 0,000  | 0,000                                      |
| D3              | 0,064  | 0,024                                      |
| D4              | 0,078  | 0,030                                      |
| D5              | 0,062  | 0,023                                      |
| D6              | 0,017  | 0,006                                      |
| L2              | 0,000  | 0,000                                      |
| L3              | 0,000  | 0,000                                      |
| L4              | 0,000  | 0,000                                      |
| L5              | 0,000  | 0,000                                      |

Gráfico 4: Perfil de concentração de silício no biogás e biometano.



Podemos ver pelo gráfico 4 que a purificação do biogás para biometano utilizando *Selexol*<sup>TM</sup> foi bastante significativa, principalmente nos siloxanos D4 (queda de 10,979 para 0,030 mg/m<sup>3</sup>) e D5 (queda de 5,946 para 0,023 mg/m<sup>3</sup>). Segundo GREVE; NIELSEN; LADEFOGED (2014), os siloxanos D4 e D5 são bastante insolúveis em água, resistindo à lixiviação, sendo necessário a purificação dos mesmos. De acordo com a Agência Nacional de Petróleo e Biocombustíveis, ANP, a resolução nº 685 de 2017 diz que o nível aceitável de siloxano como silício é de 0,3 mg L<sup>-1</sup>. O somatório do biogás antes do tratamento foi de 17,34 mg m<sup>-3</sup>. O somatório do biogás após o tratamento (biometano) não passa de 0,08 mg L<sup>-1</sup>.

## 6. CONCLUSÃO

De acordo com os dados coletados e as análises feitas do biometano da GNR, o método do íon selecionado detectou todos os compostos estudados. Comparando-se com outro método com o mesmo solvente e condições parecidas, observou-se que os tempos de retenção nos compostos foram semelhantes.

Com os dados da curva de calibração, vemos que todas as curvas obtiveram um coeficiente de correlação (R) acima de 0,99, o que é aceitável em todas as curvas. As taxas de precisão intermediária deram abaixo de 20%, ou seja, é uma precisão aceitável segundo a resolução nº 899 da ANVISA, 2003.

A purificação do biogás na forma de biometano foi de mais de 99,52% e está de acordo com as normas estabelecidas pelas leis vigentes NBR 16560 da ABNT e a resolução nº 685 da ANP, estando pronto para o uso no gás veicular, para a produção de energia elétrica sustentável, para indústrias e no setor público.

## 7. BIBLIOGRAFIA

ABNT, A. B. DE N. T. **NBR 16560**.Brasil, 2017.

AIRLIQUIDE. **Biogas**. Disponível em: <<https://www.airliquideadvancedseparations.com/our-membranes/biogas>>. Acesso em: 2 jun. 2021.

ANEEL, A. N. DE E. E. **Matriz de energia elétrica**. Disponível em: <<http://www2.aneel.gov.br/aplicacoes/capacidadebrasil/OperacaoCapacidadeBrasil>>.

ANP, A. N. DE P. E B. **Resolução Nº 685**.Brasil, 2017. Disponível em: <<https://www.legisweb.com.br/legislacao/?id=345545>>

ANVISA, A. N. DE V. S. **Resolução nº 899**Brasil, 2003. Disponível em: <[https://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/anvisa/2003/res0899\\_29\\_05\\_2003.html](https://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/anvisa/2003/res0899_29_05_2003.html)>

BECHER, U. **Biometano como Combustível Veicular**. 1ª edição ed. Brasília: Projeto Brasil-Alemanha de Fomento ao Aproveitamento Energético de Biogás no Brasil, 2016.

BEN. Balanço Energético Nacional - Brazilian Energy Balance Ministério De Minas E Energia. p. 292, 2018.

BRASIL, M. DO M. A. DO. Estudo sobre o potencial de geração de energia a partir de resíduos de saneamento (lixo, esgoto), visando incrementar o uso de biogás como fonte alternativa de energia renovável. **Programa das Nações Unidas para o Desenvolvimento - PNUD**, p. 56, 2010.

CH4SOLUTIONS. **Biogás**. Disponível em: <<http://www.ch4solution.com/biogas/>>.

DE HULLU, J. ET AL. **Comparing different biogas upgrading techniques**. Eindhoven: [s.n.].

DEUBLEIN, D.; STEINHAUSER, A. **Biogas from waste and renewable resources**Weinheim, GermanyWILEY- VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, , 2018.

EDGAR, M. et al. **ASPECTOS ENERGÉTICOS DA BIOMASSA COMO RECURSO NO BRASIL E NO MUNDO**. [s.l: s.n.].

ELLIS, T. G. et al. Investigation of volatile methyl siloxanes in biogas and the ambient environment in a landfill ScienceDirect Investigation of volatile methyl siloxanes in biogas

and the ambient environment in a landfill. **Journal of Environmental Sciences**, v. 91, n. March, p. 54–61, 2020.

EPE, E. DE P. E. **Fontes de Energia Elétrica**. Disponível em:

<<https://www.epe.gov.br/pt/areas-de-atuacao/energia-eletrica/expansao-da-geracao/fontes>>.

Acesso em: 5 jun. 2021.

GARCIA, M.; PRATS, D. Presence of Siloxanes in the Biogas of a Wastewater Treatment Plant Separation in Condensates and Influence of the Dose of Iron Chloride on its Elimination. **International Journal of Waste Resources**, v. 06, n. 01, p. 1–6, 2016.

GHASEM, N. CO<sub>2</sub> removal from natural gas. **Advances in Carbon Capture**, p. 479–501, 2020.

GREVE, K.; NIELSEN, E.; LADEFOGED, O. **Siloxanes (D3, D4, D5, D6, HDMS)**.

Copenhagen: [s.n.]. v. 1701

HAYES, H.; GRAENING, G. A summary of available analytical methods for the determination of siloxanes in biogas. **26TH SWANA landfill gas ...**, 2003.

IBGE. **Logística de Energia: 2015/IBGE**. Rio de Janeiro: Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística, 2016.

KELLEHER, B. . et al. Advances in poultry litter disposal technology – a review.

**Bioresource Technology**, v. 83, n. 1, p. 27–36, 2002.

KIM, G. J.; KIM, L. H. Analysis of cause of engine failure during power generation using biogas in sewage treatment plant. **Journal of Energy Engineering**, v. 25, n. 4, p. 13–29, 2016.

NIESNER, J.; JECHA, D.; STEHLÍK, P. Biogas upgrading technologies: State of art review in european region. **Chemical Engineering Transactions**, v. 35, p. 517–522, 2013.

PNUMA, P. DAS N. U. PARA O M. A. **Movilidad eléctrica: Avances en América Latina y el Caribe**. [s.l: s.n.].

RUILING, G.; SHIKUN, C.; ZIFU, L. Research progress of siloxane removal from biogas.

**International Journal of Agricultural and Biological Engineering**, v. 10, n. 1, 2017.

RYCKEBOSCH, E.; DROUILLON, M.; VERVAEREN, H. Techniques for transformation of biogas to biomethane. **Biomass and Bioenergy**, v. 35, n. 5, p. 1633–1645, 2011.

SCARLAT, N.; DALLEMAND, J. F.; FAHL, F. **Biogas: Developments and perspectives in Europe** *Renewable Energy*, 2018.

SILVA, C. A. B. V. **Limpeza e Purificação de Biogás**. [s.l.: s.n.].

SOREANU, G. et al. Approaches concerning siloxane removal from biogas - A review. **Canadian Biosystems Engineering / Le Genie des biosystems au Canada**, v. 53, 2011.

TUSET, S. **Siloxanes in biogas: Origin, effect and treatment - Industrial wastewater & air treatment**. Disponível em: <<https://blog-en.condorchem.com/siloxanes-biogas-treatment/#.XiUc4zXPzIU>>. Acesso em: 19 jan. 2020.

VITO. **Gas Scrubbing - general**. Disponível em: <<https://emis.vito.be/en/node/19465>>. Acesso em: 5 jun. 2021.

ZAFAR, S. **Biogas Enrichment using PSA Technique**. Disponível em: <<https://www.cleantechloops.com/pressure-swing-adsorption-for-biogas-enrichment/>>. Acesso em: 5 jun. 2021.

ZEIGLER, J. M.; FEARON, F. G. **Silicon-based polymer science: a comprehensive resource**. [s.l.] American Chemical Society, 1989.