

Avanços em métodos de  
amostragem e análise de  
siloxanos em biogás  
e biometano

Este documento é um produto de:  
Programa de Energia para o Brasil (BEP) do governo britânico e executado por um consórcio de organizações liderado pela *Adam Smith International* (ASI) e com a participação do Instituto 17 (i17), *Carbon Limiting Technologies* (CLT), hubz e Fundação Getúlio Vargas (FGV).

Para mais informações, acesse:

<https://www.ukbrep.org/pt/home> e <http://i17.org/>



**Adam Smith  
International**



Universidade Federal de Minas Gerais por meio do Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental (DESA-UFMG) e o Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia em Estações de Tratamento de Esgoto Sustentáveis (INCT ETes Sustentáveis).



#### EQUIPE TÉCNICA PROGRAMA DE ENERGIA PARA O BRASIL:

**Diretores de Programa:** Zane Kanderian (ASI) / Gilberto de Martino Jannuzzi (ASI)

**Gerentes de Programa:** Louise Hill (FCDO-UK) / Fernanda Guedes (ASI)

**Conselheira Estratégica:** Elbia Gannoum (ASI)

**Coordenação Técnica:** Alessandro Sanches Pereira (i17)

**Líder em Aproveitamento Energético de Resíduos:** Leidiane Ferronato Mariani (i17)

**Líder da equipe técnica:** Vanice Helen Nakano (i17)

**Revisores do i17:** Brenda Monteiro Rodrigues, Guilherme

Novaes Silva Pinto, Jessica Yuki de Lima Mito

**Revisoras do ASI:** Luiza Bazan (Gerente de Monitoramento e Avaliação),

Suzanne Maia (Conselheira em Inclusão Social e Igualdade de Gênero)

e Marta Telles (Gerente de Comunicação e Inclusão)

**Revisora editorial:** Claudete Debértolis Ribeiro

**Projeto gráfico e editoração:** TXT Conteúdo e **dad**esign

#### EQUIPE TÉCNICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS E DO INCT ETES SUSTENTÁVEIS:

**Coordenador do projeto:** Thiago de Alencar Neves

**Subcoordenador do projeto:** Carlos Augusto de Lemos Chernicharo

**Pesquisadores bolsistas:** Juliana Mattos Bohrer Santos,

Viviana Solano Ramírez, Tiago Borges Ferreira

**Alvim Análises:** Gilberto Carlos Lopes Alvim

### **Informações Legais**

- Essa publicação está sob a licença [Creative Commons Atribuição 4.0 Internacional \(CC BY 4.0\)](#).
- Todas as indicações, dados e resultados deste estudo foram compilados e cuidadosamente revisados pelos autores. Nem Instituto 17 ou os autores podem ser responsabilizados por qualquer reivindicação, perda ou prejuízo direto ou indireto resultante do uso ou confiança depositada sobre as informações contidas neste estudo, ou direta ou indiretamente resultante de eventuais erros, imprecisões ou omissões de informações nele presentes.
- A duplicação ou reprodução de todo ou partes do estudo (incluindo a transferência de dados para sistemas de armazenamento de mídia) e distribuição para fins não comerciais é permitida, desde que o Instituto 17 seja citado como fonte da informação. Para outros usos comerciais, incluindo duplicação, reprodução ou distribuição de todo ou partes deste estudo, é necessário o consentimento escrito do Instituto 17.

### **Ficha catalográfica:**

Instituto 17

Avanços em métodos de amostragem e análise de siloxanos em biogás e biometano. Programa de Energia para o Brasil – BEP (Brasil). Relatório técnico 04-2022. São Paulo/SP: Instituto 17, 2022.

*Advances in sampling methods and analysis of siloxanes in biogas and biomethane. Brazil Energy Programme – BEP (Brazil). Technical report 04-2022. São Paulo: Instituto 17, 2022.*

44 p. il. color.

**ISBN 978-65-997883-0-7**

1. Biogás. 2. Biometano. 3. Siloxanos. 4. Amostragem. 5. Análises.

# PREFÁCIO

Desde 2015, quando a Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) editou a primeira resolução especificando o biometano no país, muitos avanços ocorreram no setor. Esse combustível renovável, proveniente do biogás, passou a ser produzido em dezenas de plantas e vem demonstrando potencial importante para diversificação da matriz energética do país.

Um dos desafios para aceleração do crescimento desse segmento tem sido a viabilidade econômica dos projetos. Nesse sentido, considera-se essencial o desenvolvimento de metodologias seguras e mais acessíveis às diversas escalas de projetos para o monitoramento da qualidade do biometano em relação a componentes como o siloxano e outros.

O controle dos limites de siloxano, que pode estar presente no biogás produzido em estações de tratamento de esgoto e em aterros sanitários, garante que o biometano possa ser misturado ao gás natural e consumido em indústrias, veículos e residências com segurança e qualidade, objetivo da ANP quando da regulação desse combustível no país.

Para a ANP, é uma honra ter apoiado a parceria do Instituto 17 no âmbito do Programa de Energia para o Brasil (BEP), programa do governo britânico, com a Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG) e o Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia em ETES Sustentáveis (INCTETES Sustentáveis) no desenvolvimento de métodos de amostragem e análise de siloxanos em biogás e biometano. Esses resultados contribuem para o processo de melhoria e controle da qualidade desses produtos com potencial de redução dos custos operacionais das plantas, possibilitando maior competitividade na produção de biometano no Brasil e, assim, estimular ainda mais o desenvolvimento dessa fonte de energia renovável tão importante para a sustentabilidade do país.

Danielle Machado e Silva Conde

*Superintendente Adjunta Superintendência de Biocombustíveis e Qualidade de Produtos  
Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis*

# APRESENTAÇÃO

Como parte do apoio do Programa de Energia para o Brasil (BEP) do governo britânico ao processo de transição energética do Brasil para uma economia inclusiva de baixo carbono, a frente de Aproveitamento Energético de Resíduos (*Waste to Energy*), liderada pelo Instituto 17, tem avançado na contribuição ao desenvolvimento do setor.

Nesse contexto, em parceria com o BEP, a Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG) e o INCT ETES Sustentáveis lideraram um estudo sobre avanços em métodos de amostragem e análise de siloxanos em biogás e biometano.

Tendo em vista os benefícios relacionados ao aproveitamento energético do biogás e do biometano, estudos vêm sendo desenvolvidos para promover essas fontes energéticas. Todavia, na maioria dos casos, o aproveitamento energético do biogás e a consequente obtenção de biometano estão condicionados à remoção prévia dos siloxanos e de outros compostos indesejáveis (i.e.,  $H_2S$ , halogenados, amônia –  $NH_3$ , entre outros), sendo imprescindível sua adequada identificação e quantificação.

Recentemente, atenção especial vem sendo dada ao aumento da concentração de siloxanos em amostras de biogás e biometano, uma vez que, durante a combustão desses gases, os siloxanos acabam por se depositar e formar incrustações nos sistemas de conversão de energia, causando impactos financeiros e operacionais ao processo produtivo.

Este estudo considerou a Resolução nº 685/2017 da Agência Nacional do Petróleo Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) e a literatura acadêmica mais recente, tendo, como destaque, a problemática da presença dos siloxanos em biogás e biometano, sobretudo no que se refere à amostragem e à determinação desses compostos. Da mesma forma, abordou-se a discussão e o aprimoramento de metodologias analíticas, com base nas NBR's 16560 "Determinação de siloxanos por cromatografia gasosa e amostragem com *impingers*" e 16561 "Determinação de siloxanos por cromatografia gasosa e amostragem com tubo de dessorção térmica", para o monitoramento de siloxanos em amostras de biogás e biometano.

Nesse contexto, esta publicação resume os principais resultados e as recomendações a partir dos estudos realizados no âmbito do projeto "Avanços em métodos de amostragem e análise de siloxanos em biogás e biometano", de modo a consolidar as perspectivas de aplicação de metodologias analíticas, considerando o cenário brasileiro e as dificuldades encontradas nos procedimentos de amostragem e quantificação dos siloxanos. Haja vista o incipiente número de laboratórios e empresas com acreditação para a execução desses serviços, contribuições dessa natureza exercem um papel fundamental nessa área de enorme importância estratégica para o desenvolvimento nacional. Ao final do documento, é apresentada uma lista com os principais questionamentos que puderam ser esclarecidos a partir dos resultados obtidos neste trabalho, sendo um importante guia para tomadores de decisão do setor de biocombustíveis no Brasil.

# AGRADECIMENTOS

As instituições partes do consórcio de implementação do Programa de Energia para o Brasil (BEP): *Adam Smith International*, *Carbon Limiting Technologies*, Hubz e Fundação Getúlio Vargas e, em especial, Instituto 17, responsável pela execução do componente de Aproveitamento Energético de Resíduos do BEP, agradecem ao governo britânico pela confiança na execução do Programa.

Os agradecimentos também são direcionados à Universidade Federal de Minas Gerais, ao Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental (DESA-UFMG) e ao Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia em Estações Sustentáveis de Tratamento de Esgoto, pela dedicação ao desenvolvimento deste estudo. Especial agradecimento ao Laboratório Alvim, a Gilberto Carlos Lopes Alvim e a Oscar Shiguelo Umemura, e às plantas de biogás e biometano que autorizaram as coletas de amostras, pelo apoio ao estudo.

Também estendem o agradecimento às instituições que apoiaram a elaboração desse estudo: Associação Brasileira de Biogás (ABiogás), ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas, Centro Internacional de Energias Renováveis - Biogás (CIBiogás), GEF Biogás Brasil, projeto liderado pelo Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovações (MCTI), implementado pela Organização das Nações Unidas para o Desenvolvimento Industrial (UNIDO) e tendo como Comitê Diretor do Projeto o Centro Internacional de Energias Renováveis (CIBiogás), Itaipu Binacional, Ministério de Minas e Energia (MME), Ministério do Meio Ambiente (MMA), e Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA).

Deve-se destacar, aqui, todos os membros da equipe de Aproveitamento Energético de Resíduos, que, durante a execução do projeto, dedicaram seu tempo e conhecimento em direção à elaboração de uma análise de excelência técnica e relevância social. Muito obrigado a todos e a todas.

# SUMÁRIO

|  |           |
|--|-----------|
| <b>LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS</b>  | <b>10</b> |
| <b>1 CONTEXTUALIZAÇÃO</b>  | <b>11</b> |
| <b>2 AMOSTRAGEM E ANÁLISE DE SILOXANOS NO CONTEXTO BRASILEIRO: BARREIRAS E OPORTUNIDADES</b>             | <b>14</b> |
| <b>3 APRIMORAMENTO E VALIDAÇÃO DE MÉTODO ANALÍTICO PARA ANÁLISE DE SILOXANOS</b>                         | <b>17</b> |
| 3.1 Considerações sobre o tipo de coluna cromatográfica e o solvente utilizado                           | 19        |
| 3.2 Validação dos métodos em termos de recuperação analítica   | 19        |
| 3.3 Validação dos métodos em termos de repetibilidade (inter e intra dia)                                | 19        |
| 3.4 Consideração sobre a sensibilidade dos equipamentos analisados                                       | 20        |
| 3.5 Considerações sobre a seletividade dos equipamentos analisados                                       | 20        |
| <b>4 APRIMORAMENTO E VALIDAÇÃO DE METODOLOGIA PARA AMOSTRAGEM DE SILOXANOS</b>                           | <b>21</b> |
| 4.1 Contaminação de solvente por contato com o septo de borracha   | 22        |
| 4.2 Estabilidade de solução-padrão de siloxanos em condições prováveis de transporte e armazenamento     | 23        |
| 4.3 Estabilidade de solução-padrão de siloxanos em condições prováveis de análise por injeção automática | 27        |



|  |           |
|--|-----------|
| <b>5 AVALIAÇÃO E APLICAÇÃO DA PROPOSTA METODOLÓGICA VALIDADA EM AMOSTRAS DE BIOGÁS E BIOMETANO</b> | <b>28</b> |
| 5.1 Aparato e procedimento geral de amostragem   | 28        |
| 5.2 Solvente utilizado: metanol e acetona  | 30        |
| 5.3 Equipamento utilizado: GC-MS e GC-FID  | 31        |
| 5.4. Recuperação de siloxanos em amostras de biometano   | 31        |
| <b>6 CONSIDERAÇÕES FINAIS</b>  | <b>33</b> |
| 6.1 Cenário brasileiro em relação à oferta de laboratórios   | 33        |
| 6.2 Método analítico baseado em cromatografia gasosa   | 34        |
| 6.3 Metodologia para preservação de amostras de siloxanos  | 35        |
| 6.4 Metodologia de amostragem de biogás e biometano  | 35        |
| <b>7 RECOMENDAÇÕES PARA PRÓXIMOS PASSOS</b>  | <b>36</b> |
| <b>8 REFERÊNCIAS</b>   | <b>37</b> |
| <b>GLOSSÁRIO</b>   | <b>39</b> |
| <b>PERGUNTAS E RESPOSTAS</b>   | <b>41</b> |
| I. Temática geral em relação aos siloxanos em biogás e biometano                                   | 41        |
| II. Amostragem dos siloxanos   | 42        |
| III. Análise dos siloxanos   | 43        |

# LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

|                       |   |
|-----------------------|---|
| <b>ABNT</b>           | Associação Brasileira de Normas Técnicas  |
| <b>ANP</b>            | Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis   |
| <b>BEP</b>            | <i>Brazil Energy Programme</i>  |
| <b>CH<sub>4</sub></b> | Metano  |
| <b>CHP</b>            | Cogeração de eletricidade e calor em sistemas combinados<br>( <i>Combined Heat and Power</i> )                                |
| <b>CO<sub>2</sub></b> | Dióxido de carbono  |
| <b>CV</b>             | Coefficiente de variação  |
| <b>ETE</b>            | Estação de Tratamento de Esgoto   |
| <b>GC-FID</b>         | Cromatógrafo Gasoso acoplado ao Detector de Ionização por Chamas<br>( <i>Gas Chromatography - Flame Ionization Detector</i> ) |
| <b>GC-MS</b>          | Cromatografia Gasosa acoplada à Espectrometria de Massas<br>( <i>Gas Chromatography-Mass Spectrometry</i> )                   |
| <b>H<sub>2</sub></b>  | Hidrogênio  |
| <b>H<sub>2</sub>S</b> | Sulfeto de hidrogênio   |
| <b>LACAUT</b>         | Laboratório de Análises de Combustíveis Automotivos   |
| <b>LD</b>             | Limite de detecção  |
| <b>LQ</b>             | Limite de quantificação   |
| <b>m<sup>3</sup></b>  | Metro cúbico  |
| <b>mg</b>             | Miligrama   |
| <b>min</b>            | Minuto  |
| <b>N<sub>2</sub></b>  | Nitrogênio  |
| <b>NBR</b>            | Norma Brasileira  |
| <b>NH<sub>3</sub></b> | Amônia  |
| <b>NUTEQ</b>          | Núcleo de Tecnologia e Qualidade Industrial do Ceará  |
| <b>PCI</b>            | Poder Calorífico Inferior   |
| <b>Si</b>             | Silício   |

## 1

# CONTEXTUALIZAÇÃO

A degradação biológica da matéria orgânica, na ausência de oxigênio, gera subprodutos como o biogás. O biogás é composto, majoritariamente, por metano ( $\text{CH}_4$ ) e dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), podendo conter ainda nitrogênio ( $\text{N}_2$ ), hidrogênio ( $\text{H}_2$ ), sulfeto de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{S}$ ) e outros compostos-traço, a exemplo dos siloxanos. A composição percentual de  $\text{CH}_4$  no biogás varia, usualmente, entre 50% e 75%, a depender, principalmente, das características da matéria orgânica a ser degradada, da configuração e condições operacionais do reator, além das condições ambientais no interior do reator (NOYOLA; MORGAN-SAGASTUME; LOPEZ-HERNANDEZ, 2006). Para um biogás com concentração de  $\text{CH}_4$  igual a 70%, o poder calorífico inferior (PCI) é da ordem de  $0,0070 \text{ MWh.Nm}^{-3}$  ( $25,1 \text{ MJ.Nm}^{-3}$ ), equivalente a cerca de 67% do PCI típico do gás natural ( $0,0104 \text{ MWh.Nm}^{-3}$  –  $37,5 \text{ MJ.Nm}^{-3}$ ) (PROBIOGÁS, 2017).

Nesse sentido, o uso do biogás como fonte de energia está amplamente fundamentado na literatura e tem como principais aplicações: geração direta de calor, geração de energia elétrica, cogeração de eletricidade e calor em sistemas combinados (ou seja, na sigla em inglês, *CHP Combined Heat and Power*) e utilização de biogás purificado em forma de biometano, para injeção em redes de gás natural e/ou uso veicular (PROBIOGÁS, 2017). Cada uma dessas aplicações requer um nível de tratamento do biogás, a depender da composição química regulamentada ou da sensibilidade às impurezas dos equipamentos utilizados.

Portanto, a presença de componentes-traço indesejáveis ( $\text{H}_2\text{S}$ , halogenados, amônia -  $\text{NH}_3$  e siloxanos) pode impossibilitar a aplicação direta do biogás. Recentemente, atenção especial vem sendo dada ao aumento da concentração de siloxanos no biogás. Siloxanos são compostos voláteis amplamente utilizados como matéria-prima de produtos de higiene, lubrificantes, tintas, e na medicina (BLETSOU et al., 2013). Devido à origem desses compostos e às rotas de descarte de resíduos, a preocupação com a sua presença no biogás deve ser maior em estações de tratamento de esgoto e em aterros sanitários.

Os siloxanos presentes nos esgotos domésticos não sofrem degradação durante o processo de tratamento (i.e., biologicamente) e, devido à sua alta afinidade ao material particulado e à elevada volatilidade, são, em sua maioria, transferidos para o lodo aeróbio e, posteriormente, volatilizados e integrados ao biogás, durante a degradação do lodo nos digestores anaeróbios (DE ARESPACCHAGA et al., 2015). Adicionalmente, podem ainda ser transferidos diretamente ao biogás, quando o esgoto é submetido ao tratamento anaeróbio ou no caso de aterros sanitários, por exemplo.

Durante a combustão do biogás, os siloxanos se transformam em compostos abrasivos (que causam desgaste por fricção) que podem causar danos aos sistemas de geração de energia e também contribuir para a emissão de poluentes atmosféricos (DE ARESPACCHAGA et al., 2015). Nesse sentido, o monitoramento e o controle do parâmetro de siloxanos são necessários para atender tanto aos requisitos estabelecidos pelos fabricantes dos equipamentos de geração de energia com biogás, quanto aos limites exigidos pela Resolução nº 685/2017 da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis - RANP 685/2017, para biometano gerado de biogás de estações de tratamento de esgoto (ETEs) e aterros (BRASIL, 2017). Assim, a análise de siloxanos não está limitada ao uso direto do biogás para fins de aproveitamento energético, mas também para produção de biometano.

Dessa forma, a compreensão dos principais métodos de amostragem e de análise de siloxanos é de essencial relevância, pois permite o monitoramento destes compostos com maior frequência e representatividade. Além disso, a potencial redução dos custos de análise pode contribuir para a melhoria do desempenho do sistema de tratamento e beneficiamento do biogás em ETEs e em aterros sanitários, já que eleva a relação eficiência/custo operacional do sistema, sob o ponto de vista do aproveitamento energético do biogás.

No que tange à identificação e à quantificação dos siloxanos em amostras gasosas, uma das metodologias mais utilizadas é a amostragem com *impingers* e análise por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (GC-MS, do inglês *gas chromatography-mass spectrometry*), normatizada no Brasil pela NBR 16.560 (Biogás e biometano - Determinação de siloxanos por cromatografia em fase gasosa e amostragem com *impingers*), sob revisão. Contudo, além de essa metodologia apresentar um elevado custo, sua aplicação ainda não está completamente consolidada no Brasil. Por esse motivo, novos estudos são necessários para a avaliação das etapas que envolvem a amostragem, o preparo e o acondicionamento de frascos e amostras, o transporte e os métodos analíticos, com intuito de se entender a representatividade, a ocorrência e as concentrações de siloxanos em matrizes gasosas, que é uma das recomendações dos trabalhos realizados no âmbito deste estudo.

É nesse contexto de carência de informações referentes às peculiaridades do Brasil que se insere o presente resumo executivo, que teve como objetivo principal identificar e desenvolver uma metodologia para amostragem e quantificação de siloxanos em biogás e biometano adaptada ao cenário brasileiro. O desenvolvimento de uma metodologia alternativa e de baixo custo, com embasamento científico e testada em escalas laboratorial e real, se torna relevante no contexto brasileiro, uma vez que possibilitou a verificação das melhores condições de amostragem, transporte, armazenamento e análise de siloxanos em diferentes amostras gasosas. Adicionalmente, pode contribuir para impulsionar o aproveitamento energético do biogás como fonte de energia limpa e renovável no Brasil, uma vez que a possibilidade de monitoramento do sistema de tratamento por metodologia mais acessível e de baixo custo poderá proporcionar uma redução dos gastos operacionais para o tratamento do biogás e para suas unidades consumidoras. Ademais, o avanço de estudos dessa natureza pode contribuir no sentido de prover dados para a consolidação da norma NBR 16.560 e da NBR 16.561, ambas sob revisão.

## 2

# AMOSTRAGEM E ANÁLISE DE SILOXANOS NO CONTEXTO BRASILEIRO: BARREIRAS E OPORTUNIDADES

No Brasil, as principais dificuldades enfrentadas no que se refere à aplicação dos métodos de amostragem e de análise de siloxanos estão relacionadas, principalmente, a: (i) carência de laboratórios com acreditação NBR ISO 17025 para prestarem esse serviço; (ii) baixa demanda atual por essa análise; (iii) elevado custo para equipar os laboratórios e viabilizar sua acreditação, sobretudo para ensaios de proficiência e interlaboratoriais; (iv) pouca vivência dos laboratórios na área de energia e controle de qualidade de gás combustível; (v) ausência de padronização das medidas necessárias para o armazenamento e o transporte das amostras; e (vi) grandes distâncias entre as unidades produtoras e os laboratórios.

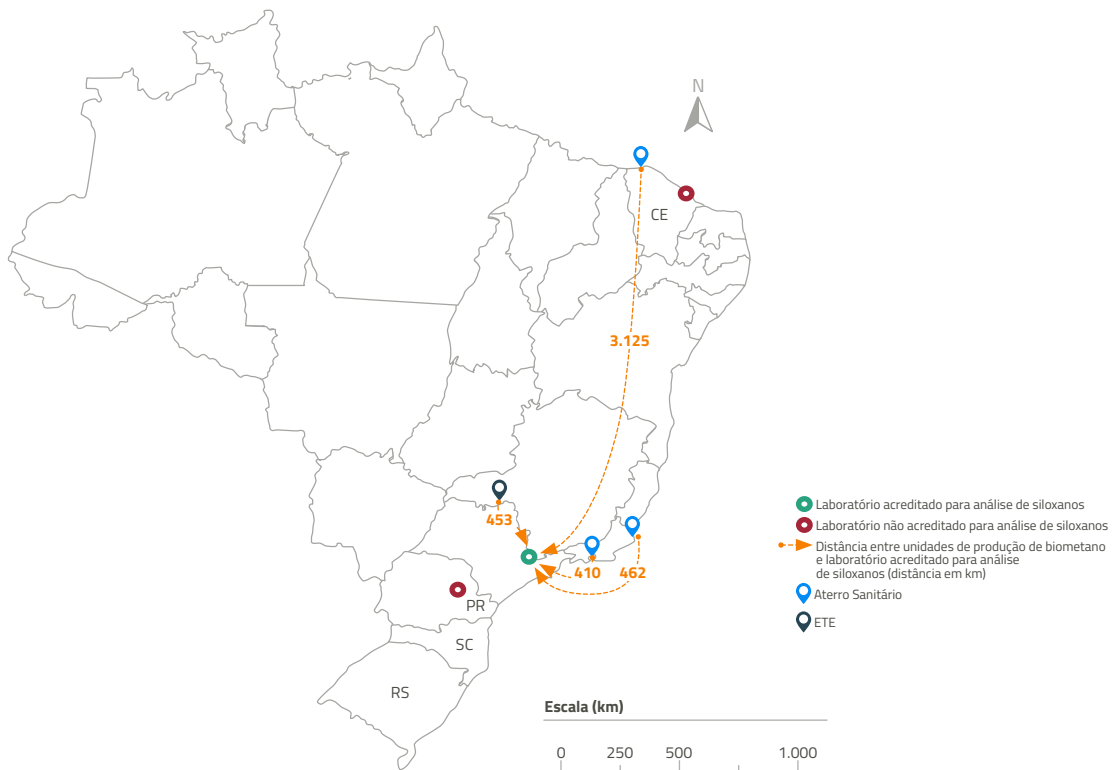
Foram identificados apenas três laboratórios que realizam análise de siloxanos em biometano no Brasil (SGS do Brasil, NUTEC e LACAUT), dos quais, apenas um deles tem sua competência técnica acreditada na NBR ISO 17.025 para tal fim. Tal fato pode estar relacionado com os elevados custos para equipar laboratórios dedicados às análises de biometano. Destaca-se que os laboratórios em questão atuam, principalmente, no segmento de monitoramento ambiental e exposição ocupacional, possuindo pouca experiência na área de energia e controle de qualidade de gás combustível. Adicionalmente, pelo fato de existirem poucas (nove) unidades de produção de biometano no Brasil, a demanda por análise de amostras de biometano é baixa, o que, muitas vezes, inviabiliza o pedido de acreditação requerido pela Resolução ANP vigente.

A demanda pelo monitoramento do biometano é recente no Brasil, visto que a resolução que regulamenta a injeção desse biocombustível na rede de gás natural foi publicada no ano de 2017. Dessa forma, ainda existem muitos questionamentos técnicos relativos às práticas de amostragens e análise, por exemplo: ausência de analisadores portáteis com um limite de quantificação (LQ) menor do que o limite regulatório máximo estabelecido ( $0,3 \text{ mgSi.m}^{-3}$ ) (BRASIL, 2017) e dificuldades para o controle de vazão de gás que passa pelo sistema de amostragem (quando a amostragem é realizada com o método de *impingers*). Essa dificuldade ocorre porque, durante o período de coleta (em torno de 6 horas), a vazão não é estável, por motivos de processo (operação da unidade de produção) e/ou por variações na vazão na bomba de amostragem. Existem, no mercado, bombas de amostragem de altíssima precisão, longa duração da bateria e que acompanham, em sua instrumentação, um rotâmetro para a medida do fluxo de amostras gasosas, porém, o uso dessas bombas de amostragem aumenta, consideravelmente, os custos analíticos, devido à necessidade de importação desses equipamentos.

Devido ao fato de o Brasil ser um país com dimensões continentais, as distâncias entre algumas unidades de produção e o laboratório podem inviabilizar a realização do controle de qualidade do biometano e, conseqüentemente, a comercialização desse biocombustível (**Figura 1**). Isso porque, na grande maioria das vezes, o custo do deslocamento supera o da análise, dado que, somando-se o tempo de deslocamento com o do processo de amostragem, é necessária uma dedicação de mais de um dia de trabalho do profissional qualificado, contratado pelo laboratório. O transporte das amostras via terrestre e/ou aérea é de alto custo, por se tratar de produto inflamável, mesmo que em pequenos volumes.

Adicionalmente, considerando que a RANP 685/2017 (resolução que regulamenta a comercialização do biometano oriundo de ETEs e aterros sanitários) exige uma frequência de análise semanal, quando o valor da última determinação estiver entre 75% e 100% do valor limite, o fator distância ganha ainda mais relevância na avaliação dos custos da realização da amostragem de siloxanos e do tempo de preservação da amostra. Nesse sentido, formas de incentivo devem ser apresentadas para que haja aumento em número e posicionamento estratégico (regional) de laboratórios para apoio dos atuais e futuros produtores de biometano.

**Figura 1**  
**Distâncias entre as unidades de produção de biometano e laboratório acreditado para análise de siloxanos**



Em resumo, problemas de amostragens e de análises não se resolvem apenas com revisões de normativas, de procedimentos ou de melhorias com inclusão de equipamentos e laboratórios. Criar uma “escola” permanente (*workshops*, seminários, palestras e congressos realizados em parceria entre os setores produtivos e a academia), com acesso livre, rápido e fácil, com o objetivo de difundir e nivelar o conhecimento regulatório e de controle da qualidade do biogás e do biometano, seria o marco para a mudança de cultura necessária para essa nova fonte de energia no mercado nacional. Dessa forma, seria criada a oportunidade para se nivelar conhecimento entre produtores, fabricantes, representantes de equipamentos, agentes reguladores e diversos profissionais de várias áreas do conhecimento que são atraídos para esse mercado, os quais, contudo, ainda apresentam pouca prática e atenção às questões de controle da qualidade do produto final.

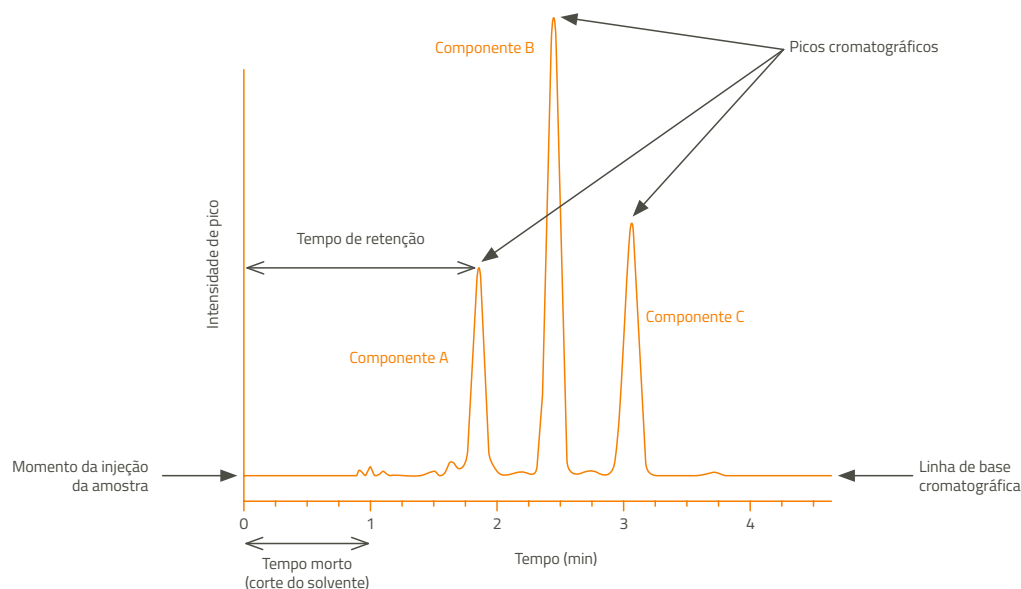


## 3

# APRIMORAMENTO E VALIDAÇÃO DE MÉTODO ANALÍTICO PARA ANÁLISE DE SILOXANOS

A cromatografia gasosa é a técnica mais utilizada para a análise de siloxanos em amostras de biogás e biometano. A técnica tem como fundamento a separação dos compostos voláteis analisados, o que possibilita a quantificação de cada componente de interesse nos sistemas de detecção acoplados (HAYES; GRAENING, 2003). Nessa técnica, a amostra é inserida no equipamento e transportada por um gás inerte (gás de arraste), através de uma coluna de separação, até o sistema de detecção. A separação ocorre devido às diferenças na interação dos componentes presentes na amostra, entre a fase móvel (gás de arraste) e a fase estacionária (coluna de separação). Após essa etapa, os componentes separados passam por um sistema de detecção que gera um cromatograma, no qual é apresentado o pico (sinal ou reposta do detector), que corresponde à concentração de cada componente, conforme demonstrado na **Figura 2** (RAHMAN et al., 2015). O tempo entre o momento da injeção da amostra e o surgimento do máximo pico cromatográfico de um componente é denominado tempo de retenção, podendo também ser entendido como o tempo de análise desse componente em determinadas condições experimentais. Esse tempo, que é específico para cada componente, varia de acordo com as condições experimentais da análise (tipo de coluna cromatográfica, temperatura da coluna e do injetor, vazão do gás de arraste etc.).

**Figura 2**  
**Exemplo de um cromatograma contendo três componentes**



Dentre os detectores mais utilizados para a análise de siloxanos, pode-se citar o espectrômetro de massa e o detector de ionização por chama. A espectrometria de massa é a técnica de detecção mais seletiva (possibilita a identificação dos diferentes siloxanos) e sensível (possibilita a análise de menores concentrações de siloxanos). No entanto, o cromatógrafo gasoso acoplado à espectrometria de massa, conhecido pela sigla GC-MS (do inglês *Gas Chromatography – Mass Spectrometry*), é um equipamento mais complexo e que apresenta elevados custos de aquisição e de realização da análise. Por outro lado, o cromatógrafo gasoso acoplado ao detector de ionização por chamas, conhecido pela sigla GC-FID (*Gas Chromatography - Flame Ionization Detector*), é um equipamento mais acessível, robusto e de baixo custo, quando comparado ao GC-MS. Portanto, neste trabalho, foram desenvolvidos métodos para análise de siloxanos para os dois equipamentos.

Como referência para o desenvolvimento dos métodos analíticos em GC-MS e GC-FID foram utilizados dados da literatura e da norma NBR 16.560, que utilizam GC-MS como equipamento recomendado para a quantificação de siloxanos após amostragem por *impingers*. Dessa forma, foi possível propor alterações no método em GC-MS e realizar a transferência para o GC-FID, respeitando as características específicas desse equipamento. As modificações no método GC-FID foram realizadas com o intuito de melhorar a sua sensibilidade, tendo o GC-MS como referência e em função das faixas de concentração de siloxanos encontradas em amostras de biogás e biometano.

### 3.1 Considerações sobre o tipo de coluna cromatográfica e o solvente utilizado

A coluna cromatográfica indicada nas normas brasileiras 16560 e 16561 é a DB5-MS ou similares. Ela é considerada uma coluna universal devido às suas características físico-químicas, sendo comumente encontrada na maioria dos laboratórios de cromatografia gasosa.

No entanto, para a análise de amostras de siloxanos coletadas em metanol no GC-FID, foram observados problemas para a separação do siloxano mais próximo do pico do solvente, devido à interação do metanol com a coluna DB-5.

Esse efeito solvente é evitado no GC-MS, em função da possibilidade de se efetuar um corte do pico do solvente da análise no sistema de detecção (*Figura 2*), situação que não é possível no sistema FID.

As análises de soluções-padrão de siloxanos, realizadas em acetona como solvente, foram mais eficientes. No caso do GC-FID com a utilização de uma coluna DB-5, a resposta obtida nos cromatogramas foi fundamental para a escolha de acetona como solvente.

Caso a intenção seja manter o uso do metanol como solvente para amostragem dos siloxanos, é necessária a realização de estudos de aplicação de uma coluna cromatográfica alternativa para a viabilização da análise em GC-FID.

### 3.2 Validação dos métodos em termos de recuperação analítica

A recuperação analítica refere-se à quantidade de determinado composto, que é quantificada (recuperada no processo) em relação à quantidade real presente em uma solução-padrão ou na própria matriz. A recuperação está relacionada com a exatidão, que é o grau de concordância entre o valor medido e o valor verdadeiro.

A recuperação analítica da solução-padrão de referência em acetona, dos oito siloxanos analisados, variou entre 88% e 107% para o GC-MS, e entre 93% e 110% para o GC-FID. Esses valores estão de acordo com o intervalo de referência para a recuperação analítica reportada na literatura (80% a 120%) (BRITO et al., 2002; BRITO et al., 2003) e também são inferiores ao limite máximo de aceitação para a recuperação analítica de padrão de verificação estabelecido na NBR 16560 (30%).

### 3.3 Validação dos métodos em termos de repetibilidade (inter e intra dia)

A repetibilidade (inter e intra dia) refere-se à variação dos resultados devido ao instrumento de medição e decorre da sua capacidade de fornecer leituras repetidas muito próximas, sob as mesmas condições, para amostras analisadas no mesmo dia (intra dia) e em dias diferentes (inter dia).

A variação dos resultados em relação à média (avaliada por meio do coeficiente de variação- CV), para injeções realizadas em três dias diferentes (repetibilidade inter dia), oscilaram entre 2% e 7% para o GC-MS, e entre 7% e 10% para o GC-FID. Enquanto os CVs para injeções realizadas no mesmo dia (repetibilidade intra dia) variaram entre 1% e 6% e entre 4% e 12% para o GC-MS e GC-FID, respectivamente. Como as injeções foram realizadas manualmente (sem o auxílio de máquina), considera-se um CV máximo de 10%. Portanto, ambos os equipamentos se mostraram repetitivos e consistentes. No entanto, a utilização de um injetor automático reduziria as variações obtidas e aproximaria mais a repetibilidade dos equipamentos.

### 3.4 Consideração sobre a sensibilidade dos equipamentos analisados

A sensibilidade é um parâmetro importante, pois equipamentos sensíveis exibirão uma grande mudança no sinal medido, com uma pequena variação na concentração do composto analisado. Portanto, equipamentos com maior sensibilidade possibilitarão a análise de menores concentrações de siloxanos, uma vez que permitirão a obtenção de menores limites de detecção (LDs).

Os limites de detecção (LDs) e de quantificação (LQs) encontrados foram, em média, 4,5 vezes maiores para o GC-FID, em comparação ao GC-MS. No entanto, ambos os equipamentos são capazes de gerar resultados que possibilitam a verificação do atendimento de amostras de biometano à Resolução ANP nº 685/2017, por exemplo, que estabelece um limite máximo de 0,3 mgSi.m<sup>-3</sup>.

### 3.5 Considerações sobre a seletividade dos equipamentos analisados

O GC-MS é mais seletivo se comparado ao GC-FID, isso porque, no GC-MS, os compostos são identificados a partir da razão massa/carga de seus íons característicos, resultando em um espectro de massa específico para cada composto. Os espectros de massa, que funcionam como uma impressão digital dos compostos analisados, foram identificados por comparação com uma biblioteca que contém os espectros-padrão de uma grande quantidade de compostos (biblioteca NIST 98MS), apresentando correlação mínima de 87%. Esses resultados confirmam a similaridade dos picos obtidos com a biblioteca de referência e, portanto, podem ser utilizados para determinar as concentrações dos siloxanos de interesse em amostras de biogás e biometano.

No GC-FID, ocorre a detecção indiscriminada de todos os compostos que contêm carbono em sua composição. Dessa forma, a identificação dos siloxanos é realizada a partir da comparação entre os tempos de surgimento dos picos (tempo de retenção) nos cromatogramas da amostra e nos cromatogramas de uma solução preparada a partir de siloxanos puros. Por isso, um composto qualquer, presente na amostra, pode ser identificado como siloxano, caso seu tempo de retenção seja o mesmo. Para resolver esse problema, podem ser implementadas técnicas para a confirmação da detecção do composto de interesse, como, por exemplo, a adição-padrão, que consiste na adição de uma determinada quantidade do composto de interesse para verificar se a intensidade (altura) do pico será aumentada.

## 4

# APRIMORAMENTO E VALIDAÇÃO DE METODOLOGIA PARA AMOSTRAGEM DE SILOXANOS

Foram realizados ensaios que permitiram avaliar a estabilidade das amostras sob condições de transporte e armazenamento típicas durante a amostragem e análise de siloxanos em biogás e biometano. Os ensaios foram planejados, considerando-se os questionamentos técnicos relativos às práticas de amostragem, armazenamento e transporte da amostra, que foram apresentados pelos profissionais com experiência em amostragem de siloxanos com *impingers*, que participam da revisão da NBR 16.560. Dessa forma, foi proposta a utilização de um novo tipo de frasco (frasco tipo *crimp*), visando a reduzir as perdas durante o transporte e armazenamento das amostras, problema recorrente quando da utilização dos frascos recomendados pela NBR 16560 (frasco tipo rosca e batoque) (**Figura 3**).

**Figura 3**

(a) Frascos de vidro do tipo *crimp*, com tampa de borracha e lacre de alumínio, (b) Frascos de vidro do tipo rosca, com batoque e tampa de rosca em polietileno



Os testes realizados foram os seguintes:

- (i) teste de contaminação de solvente utilizado (acetona) por contato com o septo de borracha, com o objetivo de verificar que não existe interferência na concentração de siloxanos, na amostra, pelo uso do septo de borracha;
- (ii) teste da estabilidade de solução-padrão de siloxanos em condições prováveis de transporte e armazenamento, com o objetivo de identificar quais são as condições mais adequadas para transporte e armazenamento de amostras de siloxanos em solvente. Por exemplo: faixa de temperatura, tipo de frasco (tipo *crimp* ou de rosca e batoque), condição do septo (íntegro ou perfurado), tempo de transporte e armazenamento (quantidade máxima de dias de transporte ou armazenamento), e
- (iii) teste da estabilidade de solução-padrão de siloxanos em condições prováveis de análise por injeção automática, com o objetivo de verificar que não há diferença significativa nas concentrações de siloxanos, ao manter as amostras em temperatura ambiente, durante o tempo da análise, em injetor automático (um tempo máximo de 24 horas).

#### 4.1 Contaminação de solvente por contato com o septo de borracha

Como todas as amostras e soluções-padrão de siloxanos foram transportadas e/ou armazenadas em frascos tipo *crimp* (**Figura 3**), foram realizados ensaios que permitiram avaliar a possível contaminação por siloxanos, que poderiam estar contidos no septo de borracha natural.

Os resultados dos testes de contato de solvente com o septo de borracha não indicaram concentração detectável, no GC-FID, de nenhum siloxano no solvente, após 30 dias de contato. Assim, verifica-se que não há evidência de contaminação do solvente por contato com o septo de borracha, considerando a sensibilidade do GC-FID. No caso da análise no GC-MS, após 73 dias de contato, apenas os siloxanos D5 e D6 foram detectados, porém, os valores das concentrações permaneceram abaixo do limite de quantificação instrumental.

## 4.2 Estabilidade de solução-padrão de siloxanos em condições prováveis de transporte e armazenamento

Foram realizados ensaios que permitiram avaliar a estabilidade das amostras sob condições de transporte e armazenamento. Adicionalmente, foi realizada a comparação de desempenho desses frascos com a dos estabelecidos na NBR 16560 (frasco de vidro com batoque e tampa de rosca em polietileno – **Figura 3**).

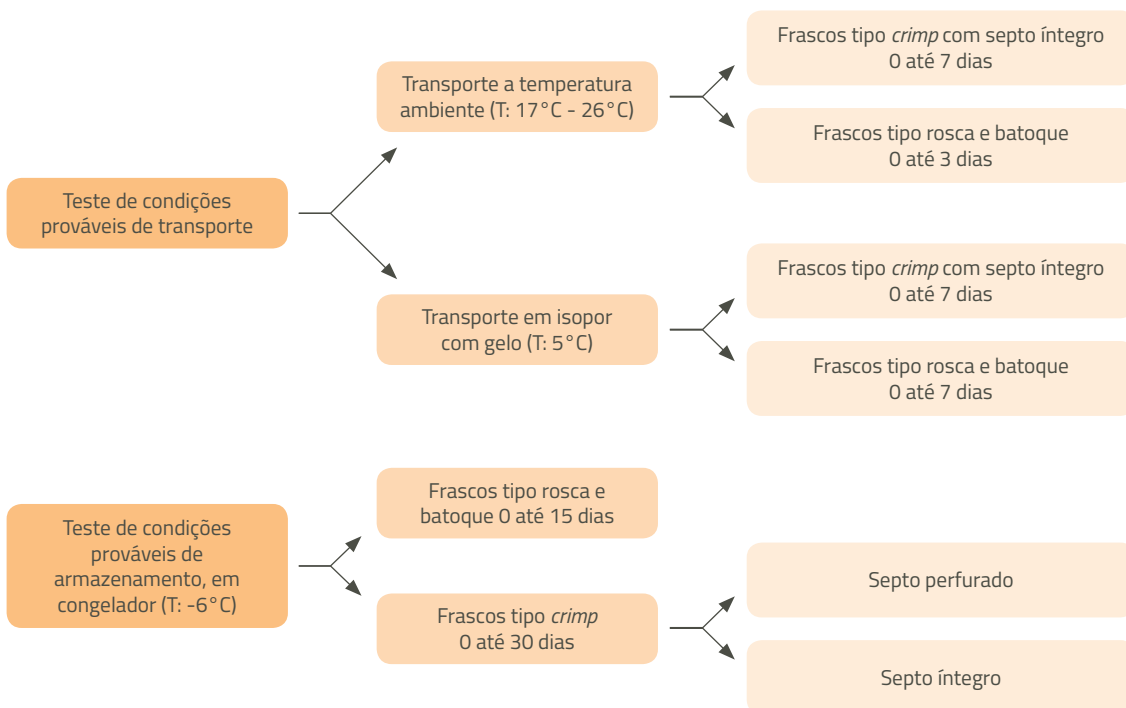
No que se refere ao transporte e preservação de padrões de siloxanos, foram realizados dois tipos de teste: (i) teste em condições prováveis de transporte e (ii) teste em condições prováveis de armazenamento. Para avaliar o transporte, foram consideradas duas condições: transporte de amostras em temperatura ambiente (entre 17°C e 26°C) e transporte de amostras em recipiente de isopor com gelo (temperatura aproximada de 5°C). O tempo máximo de transporte após a coleta foi fixado em 7 dias, equivalente ao tempo máximo, tipicamente utilizado pelas transportadoras. A fim de avaliar a preservação de padrões durante o armazenamento, os frascos foram mantidos sob refrigeração (temperatura aproximada de -6°C) durante um período de 30 dias após o preparo dos padrões. Esse teste permitiu avaliar o prazo máximo de armazenamento de amostras e padrões.

As soluções foram armazenadas em dois tipos de frascos: (i) frascos de vidro âmbar com septo de borracha natural e selados por lacre de alumínio (*crimp seal*); e (ii) frascos de vidro âmbar do tipo rosca e batoque (**Figura 3**). Por se tratar de armazenamento com uso de septo de borracha, foi realizado um estudo para comparar soluções-padrão de siloxano com septos íntegros e perfurados.

Para a realização dos testes de transporte e armazenamento, foi preparada uma solução única, contendo todos os siloxanos com concentração de 10 µg.mL<sup>-1</sup> em acetona. Na **Figura 4**, é apresentado um resumo dos testes realizados para a avaliação de preservação de padrões durante o transporte e armazenamento.

**Figura 4**

**Resumo dos testes de estabilidade de padrões de siloxanos em condições prováveis de transporte e armazenamento**



Quanto aos resultados obtidos com o frasco tipo *crimp*, quando utilizado para preservar os padrões de siloxanos em condições prováveis de transporte, este apresentou diferença significativa na concentração de apenas um siloxano, após sete dias de armazenamento em isopor, em temperatura ambiente (entre 17°C e 26°C). No caso de transporte em isopor com gelo, não foram identificadas diferenças significativas na concentração de nenhum siloxano após um prazo de sete dias.

Na avaliação do frasco tipo rosca, em condições de transporte em recipiente de isopor sem gelo (temperatura ambiente, entre 17°C e 26°C), foram identificadas diferenças significativas em cinco siloxanos, após três dias de transporte sob as referidas condições. Quanto ao transporte em recipiente de isopor com gelo, cinco dos oito siloxanos apresentaram diferenças significativas, após sete dias de transporte.



A partir do teste de estabilidade em condições prováveis de transporte, foi possível determinar os tempos máximos de transporte, sem a observação de diferenças estatisticamente significativas nas concentrações de siloxanos, em relação aos valores determinados no dia de preparo de padrões (dia zero). O tempo máximo recomendado de transporte de padrões e amostras de siloxanos, em recipiente de isopor com gelo e sem gelo (temperatura ambiente), para o frasco tipo *crimp*, é de sete dias e três dias, respectivamente. No caso dos frascos tipo rosca, esse tempo é reduzido para três dias e um dia, respectivamente.

Quanto às condições de armazenamento, ao se avaliar o frasco tipo *crimp*, observou-se que não houve diferença significativa nas concentrações de siloxanos em um período de trinta dias; nesse caso, os frascos com padrões preparados foram mantidos sob refrigeração (temperatura de aproximadamente  $-6^{\circ}\text{C}$ ). No caso dos frascos tipo rosca, foi encontrada diferença significativa entre as concentrações de um siloxano (L2), após sete dias de armazenamento. Para um prazo de quinze dias de conservação sob refrigeração, foram identificadas diferenças significativas (significância de 5%) para as concentrações de seis siloxanos (L4, L5, D3, D4, D5 e D6).

Com o experimento realizado, foi determinado o tempo de armazenamento de amostras e padrões sob refrigeração, que não levava a diferenças estatisticamente significativas (5% de significância) nas concentrações de siloxanos, em comparação aos valores determinados no dia de preparo de padrões (dia zero). Ressalta-se que o tempo máximo de armazenamento de padrões e amostras de siloxanos, em frasco tipo *crimp*, não pôde ser determinado no contexto deste projeto, visto que, mesmo após trinta dias de armazenamento em congelador, não foi verificada perda de siloxanos. Para análises mais aprofundadas, são necessários maiores estudos sobre o tempo máximo de armazenamento de padrões de siloxanos, com a utilização do frasco tipo *crimp*. No caso dos frascos tipo rosca, o tempo máximo de armazenamento foi de sete dias.

No caso da avaliação de estabilidade de armazenamento de concentrações de padrões de siloxanos com o frasco tipo *crimp*, foi testada a condição do septo, sendo avaliadas duas condições: septo íntegro (sem perfurar) e septo perfurado (quinze perfurações). Com o teste realizado, o objetivo foi determinar se uma amostra pode ser conservada em um frasco com septo que foi perfurado após a realização de uma análise de rotina, sem apresentar diferenças nas concentrações de siloxanos, em comparação ao dia de preparo da solução ou ao dia de amostragem. No caso do septo íntegro, como apresentado anteriormente, não houve diferença significativa nas concentrações de siloxanos em um período de trinta dias; esses frascos, com padrões preparados, foram mantidos sob refrigeração (temperatura – 6 °C). Verifica-se que os mesmos resultados foram obtidos quando o frasco foi mantido sob condições similares, mas com o septo com quinze perfurações.

Na **Tabela 1**, é apresentado um resumo dos resultados obtidos para as condições adequadas de preservação, transporte e armazenamento de padrões de siloxanos, comparando os frascos tipo *crimp* e tipo rosca. Pode-se observar que, em todos os casos, o frasco tipo *crimp* possibilitou maiores tempos de transporte e de armazenamento, sob condições adequadas de preservação.

**Tabela 1**  
**Resumo de resultados obtidos ao comparar frascos tipo *crimp* e tipo rosca**

| Tipo de frasco | Transporte                    |                              | Armazenamento     |
|----------------|-------------------------------|------------------------------|-------------------|
|                | Isopor sem gelo (17°C a 26°C) | Isopor com gelo (5°C a 10°C) | Congelador (-6°C) |
| <i>Crimp</i>   | 3                             | 7                            | >30               |
| Rosca          | 1                             | 3                            | 7                 |

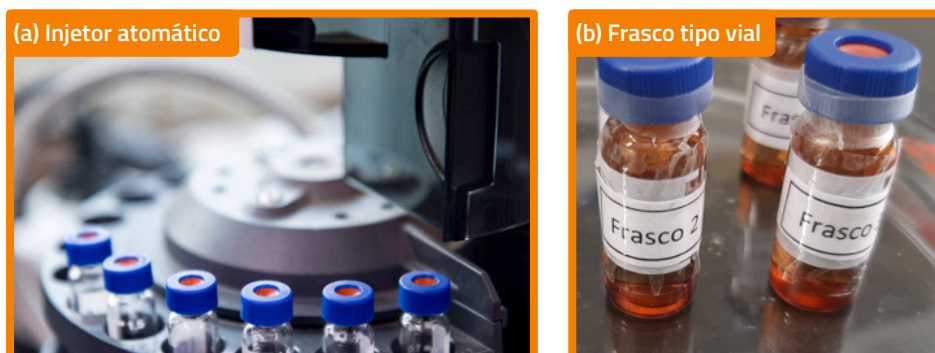
Em relação ao custo dos frascos utilizados, observou-se que os custos unitários dos dois tipos de frascos (*crimp* e rosca) são praticamente os mesmos, todavia, existe um custo adicional com a aquisição do lacrador, instrumento utilizado para lacrar o frasco tipo *crimp*. A aquisição do lacrador, porém, consiste em um investimento inicial que será diluído ao longo do tempo de uso do mesmo.

### 4.3 Estabilidade de solução-padrão de siloxanos em condições prováveis de análise por injeção automática

Com o objetivo de verificar possíveis perdas, por volatilização, do conteúdo dos frascos tipo vial, utilizados para análise por injeção automática (*Figura 5*), foi preparada uma solução única, contendo todos os siloxanos com concentração de  $10 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$  em acetona. Os frascos foram preservados em temperatura ambiente (entre  $17^\circ\text{C}$  e  $26^\circ\text{C}$ ) durante 24 horas, simulando as condições nas quais os frascos permanecem durante a análise de siloxanos com injeção automática.

#### *Figura 5*

*Frascos utilizados para o teste de estabilidade de padrões de siloxanos em condições prováveis de análise com injetor automático*



Quanto aos resultados obtidos, a variação entre as concentrações de padrões de siloxanos, logo após o preparo de padrões e 24 horas depois, não foi significativamente diferente. Portanto, a permanência das amostras no injetor automático, durante 24 horas, em temperatura ambiente, não provocou uma alteração significativa nas concentrações de siloxanos para as condições avaliadas, determinadas no GC-FID.

# 5

## AVALIAÇÃO E APLICAÇÃO DA PROPOSTA METODOLÓGICA VALIDADA EM AMOSTRAS DE BIOGÁS E BIOMETANO

Um vez que os procedimentos de transporte e armazenamento estavam devidamente estabelecidos em condições laboratoriais, assim como as metodologias de análise, foi realizada a validação da proposta metodológica em condições de campo. Para tal, foram realizadas amostragens em uma unidade comercial produtora de biogás e biometano, com transporte, armazenamento e análise das amostras efetuados segundo os preceitos estabelecidos nas fases anteriores do estudo.

### 5.1 Aparato e procedimento geral de amostragem

A amostragem de biogás e biometano foi realizada em aterro sanitário e o sistema utilizado teve como base o esquema apresentado na **Figura 6** e reportado na NBR 16.560. Sua configuração foi composta por: (i) instalação mecânica para controle de pressão e vazão; (ii) dois reservatórios pulmão em série; (iii) conjunto de quatro *impingers* (frascos lavadores de gás) com ponta porosa; (iv) bomba de alta precisão; e (v) termômetro. As especificações dos equipamentos e materiais utilizados na amostragem são apresentadas na **Tabela 2**.

**Tabela 2**

**Materiais utilizados no aparato de amostragem**

| Materiais                  | Especificações  |
|----------------------------|---|
| Instalação mecânica        | Válvula redutora de pressão, válvula de bloqueio de gás tipo esfera e válvula tipo agulha. Todos com terminais de engate rápido de ¼" |
| Reservatórios pulmão       | Frascos Erlenmeyer de 500 mL  |
| Impingers de ponta porosa  | Frascos fabricados em vidro borossilicato 3.3; modelo tipo dreschel com cilindro poroso e capacidade de 30 mL                         |
| Banho de gelo              | Gelo em escamas   |
| Bomba de alta precisão SKC | Marca: SKC, modelo universal PCX R8 com faixa de vazão de 5 a 5000 mL.min <sup>-1</sup> e acessório de baixa vazão                    |
| Termômetro                 | Marca: Elitch, modelo RC-4HC  |

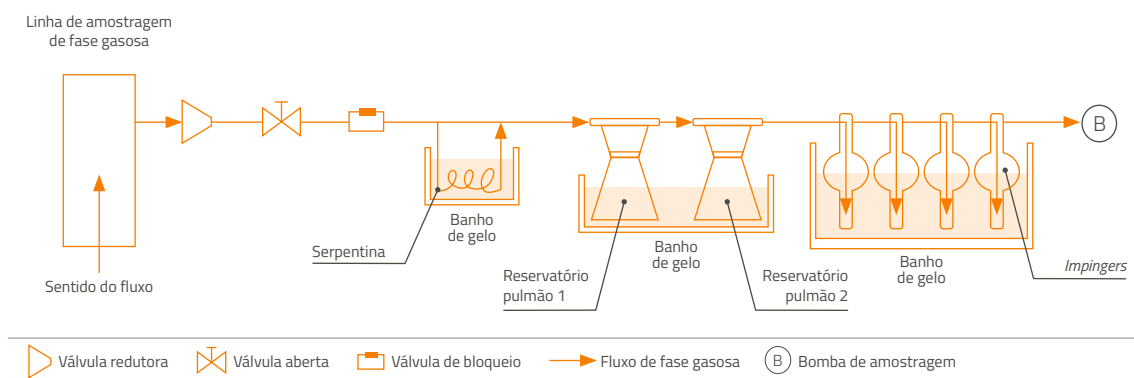
Todo o conjunto de frascos, incluindo os reservatórios pulmão e *impingers*, foi mantido em banho de gelo para diminuir perdas de solvente e de siloxanos por volatilização.

A amostragem foi dividida em duas campanhas, realizadas em agosto e setembro de 2021.

O tempo de amostragem e a vazão seguiram as condições apresentadas pela NBR 16560.

**Figura 6**

**Esquema do aparato de amostragem de biogás com impingers**



Fonte: Adaptado de ABNT (2017b)

### 5.2 Solvente utilizado: metanol e acetona

Foi utilizada acetona como solvente, com o objetivo de avaliá-la em condições de campo e compará-la ao metanol.

Como se pode verificar na **Tabela 3**, ambos os solventes (metanol e acetona) proporcionaram efetiva absorção de siloxanos nas condições de amostragem avaliadas. Apesar de o metanol ser o mais utilizado, em estudos científicos são descritas maiores eficiências de amostragem para a acetona. Essa característica também foi verificada neste estudo, com valores de concentração total de siloxanos, no biogás, de 16 a 17 mg.m<sup>-3</sup> verificados nas amostras coletadas com metanol, enquanto para a acetona, as concentrações foram de 21,4 a 24,2 mg.m<sup>-3</sup> (**Tabela 3**). No entanto, vale destacar que a escolha do solvente utilizado deve considerar outras características, como preço, características físico-químicas, toxicidade e impacto ambiental, além da sua adequação às condições de análise.

**Tabela 3**  
**Resumo das concentrações médias de siloxanos obtidas ao analisar as amostras coletadas em biogás e biometano, com acetona e metanol como solventes, por cromatografia gasosa em GC-MS e GC-FID**

| Gás                          | Solvente                     | Impingers                    | L2          | L3          | L4          | D3          | D4                | D5          | D6          | Total (mg.m <sup>-3</sup> ) | Total (mgSi.m <sup>-3</sup> ) |
|------------------------------|------------------------------|------------------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------------|-------------|-------------|-----------------------------|-------------------------------|
| Biogás                       | Acetona                      | GC-MS (mg.m <sup>-3</sup> )  |             |             |             |             |                   |             |             |                             |                               |
|                              |                              | A                            | 0,44 a 0,56 | 0,05 a 0,17 | 0,11 a 0,12 | <LD a 0,32  | 4,57 a 9,24       | 9,90 a 17,4 | 0,28 a 0,70 | 20,9 a 23,6                 | 7,69 a 8,91                   |
|                              |                              | B                            | 0,28 a 1,29 | <LD a 0,34  | <LD a 0,12  | <LD a 0,78  | <LD a 10,12       | 0,07 a 4,91 | <LD a 0,10  | 0,37 a 17,7                 | 0,13 a 6,50                   |
|                              |                              | C                            | 0,07 a 1,70 | <LD         | <LD         | <LD         | <LD               | <LD         | <LD         | 0,07 a 1,70                 | 0,02 a 0,63                   |
|                              |                              | Total                        |             |             |             |             |                   |             |             | 21,4 a 24,2                 | 8,05 a 9,14                   |
|                              |                              | GC-FID (mg.m <sup>-3</sup> ) |             |             |             |             |                   |             |             |                             |                               |
|                              | A                            | <LD                          | 0,11 a 0,13 | <LD a 0,21  | 0,17 a 0,32 | 5,16 a 7,42 | 7,83 a 16,3       | <LD a 0,23  | 16,0 a 21,9 | 5,9 a 8,3                   |                               |
|                              | B                            | <LD a 2,85                   | <LD         | <LD         | <LD a 0,42  | <LD a 13,14 | <LD a 3,69        | <LD         | 0,6 a 20,1  | 0,22                        |                               |
|                              | C                            | <LD                          | <LD         | <LD a 0,30  | <LD a 0,27  | <LD a 0,43  | <LD a 0,26        | <LD a 0,32  | <LD a 1,26  | 0,46                        |                               |
|                              | Total                        |                              |             |             |             |             |                   |             | 16,6 a 21,9 | 6,09 a 8,28                 |                               |
|                              | Metanol                      | GC-MS (mg.m <sup>-3</sup> )  |             |             |             |             |                   |             |             |                             |                               |
|                              |                              | A                            | 0,15 a 0,29 | 0,1 a 0,18  | <LD a 0,18  | -           | 3,4 a 8,73        | 7,58 a 12,7 | 0,21 a 0,32 | 14,3 a 16,7                 | 5,26 a 6,33                   |
| B                            |                              | 0,18 a 0,51                  | <LD a 0,12  | <LD         | -           | <LD a 2,11  | <LD a 0,67        | <LD         | 0,18 a 1,33 | 0,06 a 0,50                 |                               |
| C                            |                              | 0,1 a 0,49                   | <LD         | <LD         | -           | <LD a 0,07  | <LD               | <LD         | 0,1 a 0,42  | 0,04 a 0,15                 |                               |
| Total                        |                              |                              |             |             |             |             |                   |             | 16 a 17     | 5,90 a 6,43                 |                               |
| GC-FID (mg.m <sup>-3</sup> ) |                              |                              |             |             |             |             |                   |             |             |                             |                               |
| Biometano                    | Acetona                      | GC-MS (mg.m <sup>-3</sup> )  |             |             |             |             |                   |             |             |                             |                               |
|                              |                              | A                            | -           | -           | -           | -           | <LQ               | 0,03 a 0,07 | <LQ a 0,04  | 0,05 a 0,1                  | 0,02 a 0,04                   |
|                              |                              | D                            | -           | -           | -           | -           | <LQ               | 0,01        | <LD         | 0,01                        | 0                             |
|                              | Total                        |                              |             |             |             |             |                   |             | 0,05 a 0,1  | 0,02 a 0,04                 |                               |
|                              | GC-FID (mg.m <sup>-3</sup> ) |                              |             |             |             |             |                   |             |             |                             |                               |
|                              | A                            | -                            | -           | -           | -           | <LD         | <LQ (0,03 a 0,11) | <LQ (0,01)  | 0,05 a 0,1  | 0,02 a 0,04                 |                               |
| B                            | -                            | -                            | -           | -           | <LQ         | 0,01        | <LD               | 0,01        | 0           |                             |                               |
| Total                        |                              |                              |             |             |             |             |                   | 0,05 a 0,1  | 0,02 a 0,04 |                             |                               |

Nota: LD: limite de detecção; LQ: limite de quantificação. Fator de conversão: 1 mg.m<sup>-3</sup> = 0,368 mgSi.m<sup>-3</sup>

### 5.3 Equipamento utilizado: GC-MS e GC-FID

Em relação às concentrações de siloxanos obtidas nos dois equipamentos, foram verificados valores inferiores no GC-FID, quando comparados aos do GC-MS (16,6 a 21,9 mg.m<sup>-3</sup> e 21,4 a 24,2 mg.m<sup>-3</sup>, respectivamente). Resultado explicado pela menor sensibilidade do GC-FID.

No entanto, mesmo com essa característica, os resultados indicam que o uso do GC-FID, para análise de siloxanos em amostra de biogás, pode ser uma alternativa adequada, condicionada à sensibilidade requerida. Sua utilização pode ser interessante para monitoramentos preventivos e/ou com menor rigor de precisão nos resultados.

Vale destacar que o GC-FID é um equipamento mais robusto, com menor custo e que apresenta maior facilidade de operação e manutenção, quando comparado ao GC-MS. Consequentemente, isso contribui para a redução dos custos com manutenção dos sistemas de beneficiamento do biogás, visto que torna a análise mais acessível aos produtores de biometano, permitindo uma verificação mais frequente das eficiências do tratamento.

Em relação às amostras de biometano, o GC-FID não foi capaz de quantificar os siloxanos, diferentemente do GC-MS, apesar de ter sido capaz de detectar o D5 (**Tabela 3**). Esse resultado pode ser considerado um indicativo de que o GC-FID apresenta potencial de utilização para análise de siloxanos em amostras de biometano. Todavia, outros estudos são necessários para a confirmação da possibilidade de uso desse equipamento em análises de rotina, pois as amostras analisadas apresentaram concentrações de siloxanos muito baixas, resultando, inclusive, em valores próximos do limite de quantificação do GC-MS, equipamento de referência.

### 5.4. Recuperação de siloxanos em amostras de biometano

No que tange ao volume de amostra ao final da amostragem, observou-se que, assim como na concentração final de siloxanos, há diferenças entre os solventes utilizados, tendo sido possível recuperar 94,2% no ensaio com metanol e 79,2%, com a acetona. Esse distinto comportamento é condicionado pelas características físico-químicas dos solventes, relacionados, principalmente, à sua estrutura química e composição.

Com o objetivo de avaliar condições de amostragem mais favoráveis para a acetona, visando a aumentar o volume de amostra, além de buscar entender melhor o comportamento dos siloxanos no sistema de amostragem, na segunda campanha foram introduzidas algumas condições experimentais adicionais, como o aumento da eficiência do sistema de resfriamento e uso do padrão de comparação estável.

O padrão utilizado foi o siloxano D4 em sua forma deuterada (Octamethylcyclotetrasiloxane-d24 – D4 ≥ 98%), adicionado no início do procedimento de amostragem de siloxanos em biometano. A forma deuterada do siloxano é a sua constituição mais estável, preparada em laboratório e utilizada, geralmente, como padrão de comparação. Esse teste permitiu avaliar a existência de perdas, não só do solvente, como também de siloxanos, após o processo de amostragem ou, ainda, na transferência da solução final para o frasco de amostragem.

Em relação ao sistema de resfriamento, foi introduzida uma serpentina imersa em banho de gelo, antes do sistema de amostragem, e foi realizada redução da temperatura do sistema por crioscopia, utilizando-se etanol (70%) e cloreto de sódio (sal de cozinha) nos banhos de gelo. Essas modificações proporcionaram a amostragem do biometano com temperaturas próximas de 19°C, cerca de 8°C inferior à amostragem anterior (27°C).

Especificamente em relação a essa segunda campanha, foi possível verificar o transporte de parte do siloxano deuterado ao longo do sistema, o que permite a inferência de que pode haver fluxo de siloxanos de forma geral, e não somente de solvente.

Adicionalmente, observou-se que o segundo teste resultou em valores de massa de siloxanos e volume de amostras mais adequados. Foi verificada a recuperação de 97% do siloxano D4 deuterado e 80% do volume de acetona, superiores aos 74,7% e 70% encontrados no teste anterior, respectivamente.

A principal condição de amostragem que pode ter contribuído para essa melhoria é a temperatura, pois houve a sua redução em 8°C. No entanto, outras variáveis também foram diferentes, como o volume de gás e o tempo de amostragem, o que impossibilita a atribuição dessa melhor condição à temperatura. Testes adicionais, sob condições controladas, devem ser realizados para permitir melhor conclusão a respeito da amostragem, possibilitando um maior domínio da metodologia por *impingers* com acetona, assim como, para metanol, na amostragem de siloxanos em biogás e biometano.



# 6

## CONSIDERAÇÕES FINAIS

O tema siloxanos é recente no Brasil, dessa forma, existe carência de informações sobre as técnicas de amostragem e análise de siloxanos referentes às peculiaridades nacionais. Ao se considerar os danos que podem ser causados pela presença desse composto nos sistemas de geração de energia a partir do biogás e biometano, infere-se que o monitoramento e o controle do parâmetro siloxanos são extremamente importantes. Nos itens a seguir, são apresentadas as principais considerações elaboradas a partir dos resultados obtidos no âmbito deste estudo.

### 6.1 Cenário brasileiro em relação à oferta de laboratórios

- Os laboratórios que, atualmente, prestam serviços de análise de siloxanos, no Brasil, são três: SGS do Brasil, NUTEC e LACAUT, localizados em São Paulo, Ceará e Paraná, respectivamente.
- O baixo número de laboratórios pode estar relacionado ao elevado custo do equipamento necessário para análises de siloxanos em biometano, assim como, à baixa demanda, relacionada ao atual número de apenas nove unidades produtoras de biometano no Brasil.

## 6.2 Método analítico baseado em cromatografia gasosa

- As metodologias de análise foram baseadas na norma NBR 16.560, tendo sido necessário o seu aprimoramento para o GC-MS e transferência para o GC-FID.
- O método de análise de siloxanos em GC-MS apresentou duas vantagens em relação ao uso do GC-FID: (i) quantificação de concentrações menores; e (ii) identificação pelas razões massa/carga, o que permite a escolha dos compostos que serão identificados. Por outro lado, a análise no GC-MS apresenta desvantagens, como: (i) complexidade e elevados custos de operação e manutenção do equipamento; (ii) equipamento não disponível em todas as regiões brasileiras.
- Em relação ao método de análise de siloxanos em GC-FID, as principais vantagens em comparação ao GC-MS são a robustez do equipamento e a simplicidade de uso e manutenção. No entanto, a sua maior desvantagem é a baixa exatidão da identificação dos siloxanos, devido ao fato de ser baseada no tempo de análise de cada composto.
- Nos estudos realizados no âmbito deste projeto, foi possível concluir que a aplicação do GC-FID é viável para o monitoramento preventivo da concentração de siloxanos em sistemas de tratamento de biogás e beneficiamento a biometano. A utilização do GC-FID pode contribuir para a redução dos custos com a manutenção desses sistemas, visto que torna a análise mais acessível aos produtores de biometano, permitindo uma verificação mais frequente das eficiências do tratamento.
- Adicionalmente, o GC-FID poderia ser aplicado de forma intercalada ao GC-MS para realização de análise semanal, quando o valor da última determinação estiver entre 75% e 100% do valor limite estabelecido pela RANP 685/2017 (resolução que regulamenta a comercialização do biometano oriundo de ETEs e aterros sanitários). O monitoramento semanal, nessa situação, é uma exigência da resolução, o que torna os fatores custo da análise e distância dos laboratórios grandes limitações para produtores de biometano, podendo, em alguns casos, inviabilizar a comercialização desse produto. A aplicação do GC-FID, nesse caso, contribuiria para a redução do custo da análise e a ampliação do número de laboratórios com capacidade de analisar siloxanos. É provável que a continuidade do atual estudo poderia ampliar a aplicabilidade do GC-FID no sentido de torná-lo mais competitivo em relação ao GC-MS, podendo vir a ser uma alternativa a esse equipamento para embasar a certificação e a comercialização do biogás e do biometano.

### 6.3 Metodologia para preservação de amostras de siloxanos

- Verificou-se, em todos os testes, que o frasco tipo *crimp* tem melhor desempenho em relação à estabilidade das concentrações de siloxanos nas soluções-padrão. Por esse motivo, recomenda-se o uso de frasco tipo *crimp* para armazenamento e transporte das amostras de siloxanos coletadas com *impingers*.
- O tempo de transporte máximo recomendado para as amostras de siloxanos, independente do uso ou não de isopor com gelo, para os frascos tipo *crimp* e rosca, é de três e um dia, respectivamente.
- Quanto ao armazenamento de amostras de siloxanos em congelador ( $-6^{\circ}\text{C}$ ), o tempo máximo recomendado, para frascos tipo *crimp* e rosca, é de trinta e sete dias, respectivamente.

### 6.4 Metodologia de amostragem de biogás e biometano

- Para a amostragem de siloxanos pela metodologia de *impingers*, o controle da temperatura e da pressão do gás, assim como, a adequada quantificação do volume amostrado são fatores essenciais. Dependendo da temperatura da linha de gás, pode haver a necessidade de introdução do reservatório pulmão em banho de gelo.
- Em relação à pressão, a válvula controladora de pressão prescrita na NBR 16.560 visa a garantir que esse parâmetro se mantenha em níveis adequados.
- Adicionalmente, a quantidade de gás bombeada, por intervalo de tempo (vazão) da bomba de amostragem, poderá ser afetada pelo sistema de amostragem, principalmente os *impingers*, além disso, pode haver alteração das características físico-químicas do solvente ao longo do procedimento. Portanto, vale destacar a necessidade de se calibrar a bomba com todo o sistema conectado, além de se conferir a vazão ao longo da amostragem, ajustando, assim, o volume de gás amostrado.

# 7

## RECOMENDAÇÕES PARA PRÓXIMOS PASSOS

Com base nos resultados verificados neste estudo, pode-se listar importantes tópicos a serem avaliados em investigações posteriores, a saber:

- Avaliar o efeito do intervalo de tempo e as condições de transporte e armazenamento de amostras em soluções com concentrações de siloxanos próximas ao limite de detecção do equipamento de análise.
- Avaliar diferentes aplicações de colunas cromatográficas para o desenvolvimento de métodos analíticos para a quantificação de siloxanos
- Avaliar estratégias adicionais para a metodologia desenvolvida para o GC-FID, como o uso de compostos de referência, o uso de padrão interno e/ou *surrogates* e técnicas de fortificação de matriz analítica.
- Avaliar estratégias para a concentração dos conteúdos de siloxanos nas amostras, como o aumento do tempo de amostragem ou a redução do volume de solvente utilizado na amostragem por *impingers*.
- Avaliar, em laboratório, o efeito de algumas condições de amostragem nas quantidades de solvente e siloxanos na amostra final. Essas condições são: (i) temperatura do gás; (ii) diferença de temperatura entre o gás e o solvente; (iii) vazão da bomba de amostragem de gás.

8

# REFERÊNCIAS

ABNT. **NBR 16560: Biogás e biometano - Determinação de siloxanos por cromatografia em fase gasosa e amostragem com *impingers*.** Rio de Janeiro ABNT, 2017b.

ABNT. **NBR 16561: Biometano - Determinação de siloxanos por cromatografia em fase gasosa e amostragem com tubo de dessorção térmica.** Rio de Janeiro ABNT, 2017a.

BLETSON, A. A. et al. Mass loading and fate of linear and cyclic siloxanes in a wastewater treatment plant in Greece. *Environmental Science and Technology*, v. 47, n. 4, p. 1824–1832, 2013.

BRASIL. Ministério de Minas e Energia. **Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, Resolução n° 685, de 29 de junho de 2017.** Estabelece as regras para aprovação do controle da qualidade e a especificação do biometano oriundo de aterros sanitários Brasília, DF, 2017.

BRITO, N. M., JUNIOR, O. P. D. A., Polese, L., & Ribeiro, M. L. Validação de métodos analíticos: estratégia e discussão. Pesticidas: **Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente**, 13. 2003.

BRITO, N. M.; AMARANTE JUNIOR, O. P. de; POLESE, L.; SANTOS, T. C. R. dos; RIBEIRO, M. L. Avaliação da exatidão e da precisão de métodos de análise de resíduos de pesticidas mediante ensaios de recuperação. *Pesticidas: R. Ecotoxicol. Meio Ambiente*, v. 12, p. 155-168, 2002.

DE ARESPOCHAGA, N. et al. *Understanding the effects of the origin, occurrence, monitoring, control, fate and removal of siloxanes on the energetic valorization of sewage biogas-A review. Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 52, p. 366–381, 2015.

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

NOYOLA, A.; MORGAN-SAGASTUME, J. M.; LOPEZ-HERNANDEZ, J. E. *Treatment of biogas produced in anaerobic reactors for domestic wastewater: odor control and energy/resource recovery. Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, v. 5, n. 1, p. 93–114, 2006.

PROBIOGÁS. **Guia técnico de aproveitamento energético de biogás em estações de tratamento de esgoto**. 2a ed. Brasília, DF: Ministério das Cidades, 2017.

RAHMAN, M. M. et al. *Basic Overview on Gas Chromatography Columns. In: Analytical Separation Science*. p. 823–834. 2015.

# GLOSSÁRIO

## ACREDITAÇÃO

Processo pelo qual uma instituição ou órgão competente atesta a competência técnica de uma empresa para prestar determinado serviço ou fornecer determinado produto.

## CRIOSCOPIA

Estudo da redução da temperatura de congelamento de um solvente pela adição de um soluto não volátil, como o sal de cozinha. Possibilita a redução da temperatura de um banho de gelo.

## DIFERENÇA SIGNIFICATIVA

Diferença entre valores verificada por meio de teste estatístico. Testes estatísticos com 5% de significância indicam um risco de 5% de se concluir que existe uma diferença quando não há diferença real.

## ESPECTRO DE MASSA

Representação gráfica da abundância dos íons característicos de determinado composto e suas razões massa/carga.

## ESTRUTURA MOLECULAR

Arranjo tridimensional dos átomos constituintes de uma molécula.

## GC-FID

Cromatógrafo gasoso acoplado ao detector de ionização de chamas (do inglês *gas chromatography-flame ionization detector*).

## GC-MS

Cromatógrafo gasoso acoplado à espectrometria de massas (do inglês *gas chromatography-mass spectrometry*).

## IMPINGER

Frasco lavador de gás. Possibilita a passagem do gás através de uma solução líquida.

## INJEÇÃO AUTOMÁTICA

Utiliza um acessório do cromatógrafo gasoso para realizar, automaticamente, as injeções no equipamento.

|                         |  |
|-------------------------|--|
| LIMITE DE DETECÇÃO      | Menor concentração do composto analisado, que produz um sinal que pode ser distinguido estatisticamente do ruído do equipamento.   |
| LIMITE DE QUANTIFICAÇÃO | Concentração do composto analisado, que produz um sinal suficientemente maior que o sinal do branco e que pode ser quantificado com base em critérios de aceitação pré-definidos.                              |
| RESERVATÓRIO PULMÃO     | Frasco vazio utilizado para armazenar temporariamente um determinado volume de gás.  |
| SILOXANO DEUTERADO      | Siloxano preparado em laboratório para que tenha características estáveis e possa ser utilizado como padrão de referência.   |
| SILOXANO                | Compostos de silício provenientes de silicones utilizados em produtos de cuidados pessoais, limpeza, tintas, entre outros.   |
| SILOXANOS CÍCLICOS      | Siloxanos que apresentam estrutura molecular cíclica. Representados pela letra D acrescida do número de átomos de silício: D3, D4, D5, D6 etc.   |
| SILOXANOS LINEARES      | Siloxanos que apresentam estrutura molecular linear. Representados pela letra L acrescida do número de átomos de silício: L2, L3, L4 etc.  |
| SOLUÇÃO-PADRÃO          | Solução que possui concentração conhecida de uma determinada substância ou compostos.  |
| SOLUTO                  | Substância que se encontra dissolvida no solvente.   |
| SOLVENTE                | Substância com capacidade de solubilizar outras substâncias, no caso, o soluto, e formar soluções homogêneas. Substância utilizada nos <i>impingers</i> para absorver os siloxanos presentes no gás amostrado. |
| VAZÃO                   | Volume de gás amostrado por intervalo de tempo.  |
| VOLATILIZAÇÃO           | Conversão de uma substância que esteja em estado líquido ou sólido para o estado gasoso, em uma dada temperatura. Perda para a atmosfera.  |



# PERGUNTAS E RESPOSTAS

## I. Temática geral em relação aos siloxanos em biogás e biometano

### 1. O que são siloxanos?

Siloxanos são compostos voláteis que possuem silício em sua composição. Esses compostos são amplamente utilizados como matéria-prima de produtos de limpeza, higiene pessoal, lubrificantes, tintas e materiais médicos.

### 2. Os siloxanos são encontrados no biogás gerado a partir de todos os tipos de matéria orgânica?

Devido ao fato de os siloxanos serem utilizados como matéria-prima de diversos produtos usados no dia a dia da população, a preocupação com a presença desses compostos no biogás deve ser maior em estações de tratamento de esgoto e em aterros sanitários.

### 3. Os níveis de concentração de siloxanos no biogás gerado em aterros sanitários e estações de tratamento de esgoto são equivalentes?

De acordo com estudos científicos encontrados durante a revisão da literatura sobre o tema, as concentrações totais de siloxanos no biogás proveniente de digestores de lodo são, em média, 35% maiores do que as encontradas no biogás de aterros sanitários. Além disso, o perfil de concentração e a presença dos diferentes siloxanos no biogás, de aterros sanitários e digestores de lodo, são bastante variáveis. De maneira geral, essa diferença é decorrente do tipo de matéria-prima a ser degradada, da fonte de silício dos resíduos descartados e das diferentes condições anaeróbias presentes em digestores de lodo e aterros de resíduos sólidos urbanos.

### 4. Quais são os problemas de se utilizar um biogás ou biometano com elevada concentração de siloxanos?

Quando esses compostos são oxidados, ou seja, quando entram em combustão no interior de um motogerador, por exemplo, são formados óxidos de silício, partículas inertes de pequena dimensão, semelhantes à areia. Essas partículas provocam a abrasão dos componentes do sistema, necessitando manutenções mais frequentes e, conseqüentemente, maiores custos operacionais.

### 5. Todos os usos do biogás e biometano possuem restrições similares em relação aos siloxanos?

Não. Alguns usos possuem restrições menos permissíveis, como é o caso de sistemas de aproveitamento energético por microturbinas, assim como a injeção na rede de gás natural, especificamente para o biometano.

### 6. Para a injeção de biometano na rede de gás natural ou, ainda, para a comercialização em outras modalidades, qual o valor limite da concentração de siloxanos?

O biometano proveniente da purificação de biogás gerado em aterro sanitário e em estações de tratamento de esgoto deve atender à Resolução n° 685/2017, da ANP (Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis), na qual está previsto o limite máximo de 0,3 mgSi/m<sup>3</sup>.

## II. Amostragem dos siloxanos

### 7. Atualmente, quais as metodologias reconhecidas e recomendadas, legalmente, para a coleta e a análise do siloxanos no Brasil?

Há duas Normas Técnicas Brasileiras (NBRs), publicadas pela Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), a respeito do tema. Elas tratam da análise em cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (GC-MS, sigla do termo em inglês), sendo uma delas com amostragem em *impingers* (NBR 16560), e a segunda, com amostragem em tubos de dessorção térmica (NBR 16562).

### 8. Quais os aspectos mais importantes no momento da amostragem do siloxanos com *impingers*?

Para responder a essa pergunta, pode-se dividir a amostragem em seu processo estrutural, que engloba o aparato de coleta e o operacional, relacionado com o procedimento de coleta. Na parte estrutural, deve-se atentar ao atendimento de todos os equipamentos prescritos na NBR 16560, sendo de fundamental importância a presença da válvula controladora de pressão, assim como, dos sistemas de resfriamento do gás antes de este ser direcionado aos *impingers*, como é o caso da serpentina e dos reservatórios pulmão imersos em banho de gelo, como descrito neste documento. Por outro lado, em relação à questão operacional, pode-se destacar a calibragem e a conferência frequente da bomba de precisão. Os intervalos de vazão e de tempo de amostragem estão prescritos na NBR 16560, e o volume final contabilizado é de extrema importância para a determinação da concentração de siloxanos no gás amostrado. A manutenção da quantidade de gelo adequada, no sistema, também é importante, pois pode influenciar a temperatura do gás no momento da passagem nos *impingers*, o que pode resultar em perdas de solvente e de siloxanos.

### 9. Qual é o tipo de frasco mais adequado para a preservação de uma amostra de siloxanos em biogás e biometano, dentre os analisados neste estudo?

O tipo de frasco mais adequado para a preservação, ou seja, para o transporte e armazenamento de uma amostra de siloxanos, em biogás ou biometano, é o frasco tipo *crimp*. Esse tipo de frasco apresenta uma melhor vedação, o que reduz o risco de vazamentos; além disso, foi verificado que, nesse tipo de frasco, é possível um maior tempo de transporte e armazenamento, sem que ocorram alterações estatisticamente significativas nas concentrações de siloxanos das amostras coletadas, em comparação com o frasco de rosca e batoque. Vale ressaltar que o custo unitário do frasco tipo *crimp* é similar ao do custo do frasco de rosca e batoque.

### 10. Pode ocorrer contaminação do solvente utilizado para a amostragem de siloxanos em biogás e biometano, devido ao contato do solvente com a borracha do septo do frasco tipo *crimp*?

Durante o teste realizado, não foi observada contaminação do solvente devido ao contato com a borracha do septo do frasco tipo *crimp*, após 30 dias de contato.

### 11. Em um frasco tipo *crimp*, depois de perfurada a borracha do septo, pode ocorrer alteração da concentração de siloxanos em uma amostra de biogás e biometano?

Conforme observado durante o teste realizado, não houve diferença nas concentrações de siloxanos em uma amostra de biogás preservada em um frasco com septo íntegro e outra amostra preservada em um frasco com septo perfurado, após 30 dias de preservação.

### 12. Qual é o tempo máximo de transporte de uma amostra de siloxanos em biogás e biometano, após sua coleta?

Em frasco tipo *crimp*, o tempo máximo de transporte é de 3 dias, quando transportado em temperatura ambiente (17 °C a 26 °C), e de 7 dias, quando transportado em isopor com gelo (5 °C a 10 °C). Os tempos máximos de transporte para o frasco de rosca e batoque, sob as mesmas condições, são de 1 e 3 dias, respectivamente.

### 13. Qual é o tempo máximo de armazenamento de uma amostra de siloxanos em biogás e biometano, após seu transporte?

Em frasco tipo *crimp*, o tempo máximo de armazenamento é de 30 dias, quando armazenado em congelador (-6 °C). O tempo máximo de armazenamento para o frasco de rosca e batoque, também em congelador, é de apenas 7 dias.

### 14. Por que é importante que a empresa tenha um controle de qualidade da amostragem?

A amostragem é um dos pontos críticos do monitoramento da concentração de siloxanos em biogás e biometano, pois existem diversas variáveis que dificultam a obtenção de uma amostra representativa, além de existirem vários desafios para a garantia de sua preservação até o momento da análise pelo laboratório. Dessa forma, o controle da qualidade da amostragem é de extrema importância para permitir que se alcance resultados confiáveis que possam embasar as tomadas de decisão.

### III. Análise dos siloxanos

#### 15. Quais são os laboratórios que realizam análise de siloxanos atualmente no Brasil? E qual(quais) dele(s) é(são) acreditado(s) para tal?

São três laboratórios: a SGS do Brasil, localizada na capital paulista, a NUTEC, em Caucaia, região metropolitana de Fortaleza – CE, e, por último o LACAUT/UFPR, localizado em Curitiba – PR. Atualmente, o único laboratório acreditado para análise de siloxanos, no país, é a SGS do Brasil.

#### 16. O que é acreditação e por que é importante obter resultados de um laboratório acreditado para a realização da análise de interesse?

A acreditação é o processo pelo qual uma instituição ou órgão competente atesta a competência técnica de uma empresa para prestar determinado serviço ou fornecer determinado produto. Portanto, os resultados gerados por um laboratório acreditado são reconhecidos oficialmente e poderão ser apresentados aos órgãos competentes para atestar a qualidade do biometano a ser comercializado, por exemplo.

#### 17. Em se tratando de valores gerais, qual a diferença de valores aproximados entre um equipamento de cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (GC-MS) e um de cromatografia gasosa com detector por ionização de chamas (GC-FID)?

Esses valores estão condicionados à configuração dos equipamentos, mas, de forma geral, essa diferença é da ordem de até 3 vezes maior no caso do GC-MS, se comparado ao GC-FID, quando comparadas as configurações de entrada dessas máquinas na maioria das empresas de instrumentação analítica.

#### 18. Quais as vantagens da utilização do GC-FID em comparação ao GC-MS?

O GC-FID é o detector analítico com menor custo e complexidade do equipamento, além de exigir um menor grau de especialização para operação/manutenção. É um equipamento mais robusto e disponível nos laboratórios em geral. Dessa forma, o uso do GC-FID para análise de siloxanos pode contribuir para: a redução dos custos, a ampliação da rede de laboratórios capacitados e a viabilização da realização da análise de siloxanos de forma mais ampla no Brasil.

#### 19. Quais as desvantagens da utilização do GC-FID em comparação ao GC-MS?

O GC-FID é menos sensível do que o GC-MS, apresentando limite de detecção/quantificação (LD/LQ) mais elevado. No presente estudo, os LDs e LQs foram, em média, 4,5 vezes maiores para o GC-FID, em comparação ao GC-MS. Adicionalmente, o GC-FID é menos seletivo, sendo necessária a implementação de técnicas para a confirmação da detecção do analito (Ex.: adição padrão).

#### 20. Em quais situações a aplicação do GC-FID é recomendada para análise de siloxanos em biogás e biometano?

Nos estudos realizados no âmbito deste projeto, foi possível concluir que a aplicação do GC-FID é viável para o monitoramento preventivo da concentração de siloxanos em sistemas de tratamento de biogás e beneficiamento de biometano. A utilização do GC-FID pode contribuir para a redução dos custos com a manutenção desses sistemas, visto que torna a análise mais acessível aos produtores de biometano, por permitir uma verificação mais frequente das eficiências do tratamento.

Adicionalmente, o GC-FID poderia ser aplicado de forma intercalada ao GC-MS para a realização de análise semanal, quando o valor da última determinação estiver entre 75% e 100% do valor limite estabelecido pela RANP 685/2017 (resolução que regulamenta a comercialização do biometano oriundo de ETEs e aterros sanitários). O monitoramento semanal, nessa situação, é uma exigência da resolução, o que torna o custo da análise e a distância dos laboratórios fatores limitantes para os produtores de biometano, pois podem, em alguns casos, inviabilizar a comercialização desse produto. A aplicação do GC-FID, nesse caso, contribuiria para reduzir o custo da análise e ampliar o número de laboratórios com capacidade de analisar siloxanos. É provável que continuidade do atual estudo poderia ampliar a aplicabilidade do GC-FID no sentido de torná-lo mais competitivo em relação ao GC-MS, podendo o mesmo vir a ser uma alternativa a esse equipamento, para embasar a certificação e comercialização do biogás e biometano.



ISBN: 978-65-997883-0-7

**CBL**



9 786599 788307