

Metodologias de amostragem de siloxanos em biogás e biometano: análise crítica e aplicabilidade no cenário brasileiro

Methodologies for sampling siloxanes in biogas and biomethane: critical analysis and applicability in the Brazilian scenario

Juliana Mattos Bohrer Santos^{1*} , Tiago Borges Ferreira¹ , Viviana Solano Ramírez¹ ,
Thiago de Alencar Neves¹ , Carlos Augusto de Lemos Chernicharo¹ 

RESUMO

ABSTRACT

O biogás gerado em estações de tratamento de esgoto e aterros sanitários contém, entre outros componentes, siloxanos, compostos orgânicos que impõem limitações ao uso do biogás e do biometano, em decorrência da sua transformação em dióxidos de silício no processo de combustão. Portanto, o aproveitamento energético desses biocombustíveis está condicionado ao atendimento dos limites de siloxanos existentes para cada aplicação. Por isso, o adequado monitoramento da concentração de siloxanos é essencial para garantir o aproveitamento energético do biogás e do biometano com segurança. Nesse sentido, foi realizada uma revisão da literatura com o objetivo de avaliar as principais metodologias de amostragem de siloxanos em matriz gasosa, levantando as principais dificuldades inerentes à sua aplicação no contexto brasileiro. Verificou-se que, apesar de todas as metodologias estudadas apresentarem limitações específicas, as que utilizam *impingers* e tubos de adsorção se mostram mais robustas, além de serem regulamentadas por normas brasileiras. No entanto, por a temática ser relativamente recente no Brasil, ainda existem muitos questionamentos técnicos e desafios relativos à aplicação das metodologias de amostragem de siloxanos em nível nacional. Dessa forma, o investimento na consolidação de metodologias para controle de qualidade do biogás e biometano deve ser estimulado para incentivar a produção e o uso desses biocombustíveis como energia renovável no Brasil.

Palavras-chave: *impinger*; tubo de adsorção; biogás; saco de amostragem; *canister*.

The biogas generated in sewage treatment plants and landfills contains, among other components, siloxanes, organic compounds that limit the use of biogas and biomethane, as a result of their transformation into silicon dioxide during the combustion process. For that reason, the energy use of these biofuels is subject to compliance with the existing siloxanes limits for each application. Thus, adequate monitoring of the concentration of siloxanes is essential to ensure the safe energy use of biogas and biomethane. In this sense, a literature review was carried out with the objective of analyzing the main sampling methodologies of siloxanes in gaseous matrix, raising the main difficulties inherent to its application in the Brazilian context. It was found that although all the methodologies studied have specific limitations, those that use *impingers* and adsorption tubes are more robust, in addition to being regulated by Brazilian standards. However, as it is a relatively recent issue in Brazil, there are still many technical questions and challenges related to the application of siloxane sampling methodologies at the national level. Therefore, investment in the consolidation of methodologies for quality control of biogas and biomethane should be promoted to encourage the production and use of these biofuels as renewable energy in Brazil.

Keywords: *impinger*; adsorption tube; biogas; sampling bags; *canister*.

¹Universidade Federal de Minas Gerais - Belo Horizonte (MG), Brasil.

*Autora correspondente: ju.bohrer@hotmail.com

Conflitos de interesse: os autores declaram não haver conflitos de interesse.

Financiamento: Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG) e Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia em Estações Sustentáveis de Tratamento de Esgoto (INCT ETEs Sustentáveis).

Recebido: 28/06/2021 - **Aceito:** 16/06/2022 - **Reg. ABES:** 20210174

INTRODUÇÃO

O uso do biogás como alternativa energética renovável é largamente disseminado em nível mundial, porém seu aproveitamento requer, de forma geral, uma etapa prévia de tratamento, a depender da composição química regulamentada e/ou da sensibilidade dos equipamentos de conversão de energia às impurezas (DE ARESPOCHAGA *et al.*, 2015; BRASIL, 2017; PROBIOGÁS, 2017; ELWELL *et al.*, 2018). Entre os componentes indesejáveis presentes no biogás, tem-se os metilsiloxanos voláteis (MSV), compostos orgânicos voláteis com ligações alternadas de átomos de silício e oxigênio e radicais metila ligados aos átomos de silício (BLETSOU *et al.*, 2013).

Os MSV são divididos em dois grupos, lineares e cíclicos, sendo representados pelos termos Lx e Dx, respectivamente, em que a letra x indica a quantidade de átomos de silício na estrutura molecular. Os MSV comumente encontrados no biogás são L2-L5, D3-D6 e o trimetilsilanol (DE ARESPOCHAGA *et al.*, 2015). Em função das suas características físico-químicas, os siloxanos têm sido amplamente utilizados em diversas aplicações industriais e domésticas, tais como produtos de saúde e de higiene pessoal (HORII; KANNAN, 2008; BLETSOU *et al.*, 2013; DE ARESPOCHAGA *et al.*, 2015).

Dada a grande variedade de produtos que contêm siloxanos, uma parcela desses compostos é integrada às águas residuárias. Por estes serem em geral resistentes à degradação biológica e, por causa da sua alta volatilidade e afinidade à fase orgânica em suspensão, são, em sua maioria, transferidos à fase sólida nas estações de tratamento de esgoto e, posteriormente, integrados ao biogás produzido nos digestores anaeróbios de lodo (DE ARESPOCHAGA *et al.*, 2015). Ademais, os siloxanos podem ainda ser transferidos diretamente ao biogás durante o tratamento anaeróbio de esgoto ou a aterros sanitários. Na combustão do biogás, os siloxanos transformam-se em dióxido de silício (SiO₂), composto abrasivo que causa graves danos ao sistema de geração de energia (DE ARESPOCHAGA *et al.*, 2015).

O tema siloxanos é recente no Brasil. Por isso, ainda existem questionamentos quanto à ocorrência e representatividade das amostras em função da matriz e dos processos de amostragem, especialmente quando consideradas características nacionais que dificultam a aplicação de metodologias padronizadas em âmbito internacional. Dessa forma, a compreensão das principais metodologias de amostragem de siloxanos em matriz gasosa é relevante para identificar as limitações da sua aplicação no país e guiar as ações e pesquisas no sentido de superar essas dificuldades, além de contribuir para nortear a tomada de decisão quanto à escolha da metodologia a ser utilizada.

Nesse sentido, o presente estudo teve como objetivo avaliar as principais metodologias de amostragem de siloxanos reportadas na literatura, levantando as principais dificuldades inerentes à sua aplicação no contexto brasileiro.

METODOLOGIA

A revisão da literatura foi realizada em artigos científicos publicados entre os anos de 2000 e junho de 2021 disponíveis no Portal de Periódicos da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (Capes) com acesso pela Comunidade Acadêmica Federada por meio da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG). A pesquisa bibliográfica deu-se mediante buscas booleanas utilizando-se as seguintes palavras-chave: *siloxanes* E *sampling*; *siloxanes* E *biogas*; *sampling* E *biogas*. Referências relevantes encontradas nos artigos selecionados também foram adicionadas. Desconsideraram-se publicações que não

abordavam o tema de amostragem de siloxanos em matriz gasosa usando uma das quatro principais metodologias abordadas na literatura e avaliadas no presente artigo: sacos de amostragem, *canisters*, tubos adsorventes e *impingers*.

PRINCIPAIS METODOLOGIAS DE AMOSTRAGEM DE SILOXANOS NO BIOGÁS E NO BIOMETANO

A amostragem de siloxanos em matriz gasosa é um dos aspectos críticos na sua quantificação, não existindo consenso sobre a técnica de amostragem mais efetiva. Há várias abordagens analíticas para a amostragem de siloxanos em biogás, sendo as principais:

- sacos de amostragem;
- *canisters* (recipientes de metal);
- adsorção em fase sólida por tubos adsorventes;
- absorção em fase líquida por meio de lavadores de gás (*impingers*) (ARRHENIUS; FISCHER; BÜKER, 2019).

As metodologias de amostragem de siloxanos em fase gasosa podem ser divididas em duas categorias: diretas e indiretas (ARRHENIUS; FISCHER; BÜKER, 2019; PIECHOTA, 2021). As metodologias de amostragem direta não exigem a extração nem/ou o preparo da amostra antes da análise, reduzindo o número de etapas e, conseqüentemente, a propagação de erros analíticos. Ademais, esse tipo de amostragem é mais rápido e simples, além de permitir a coleta de uma amostra global de gás, incluindo não apenas os compostos de interesse (siloxanos), mas todos os demais componentes do biogás. A coleta de amostras gasosas com *canisters* e sacos de amostragem é um exemplo de metodologia de amostragem direta. Entre as metodologias indiretas, podem ser mencionadas as que utilizam *impingers* e tubos de adsorção para coleta das amostras. Nesse caso, a amostra de siloxanos é extraída e coletada pela passagem do fluxo de gás por meio líquido ou sólido. No Brasil, apenas as metodologias de amostragem de siloxanos com *impingers* e tubos de adsorção são normatizadas, conforme as Normas Brasileiras (NBR) 16560/2017 e 16561/2017 (ambas sob revisão).

Dada a ampla gama de pontos de ebulição, polaridades, solubilidades em água e reatividades dos siloxanos, não existe um método igualmente efetivo para amostragem desses compostos em matriz gasosa. Por conseqüente, há alta variabilidade nos resultados analíticos reportados por trabalhos que compararam mais de um método de amostragem (ARRHENIUS; BROWN; VAN DER VEEN, 2016; ARRHENIUS *et al.*, 2017; EICHLER *et al.*, 2018; PIECHOTA, 2021). Cada metodologia de amostragem apresenta vantagens e desvantagens, principalmente em relação a:

- complexidade do procedimento de coleta;
- representatividade da amostra;
- recuperação analítica de siloxanos;
- preparo da amostra antes da análise.

Dessa forma, o plano de amostragem deve considerar as limitações de cada metodologia, assim como as normas pertinentes, a fim de selecionar a técnica mais adequada para os objetivos de cada aplicação.

COMPLEXIDADE DO PROCEDIMENTO DE COLETA

Os sacos de amostragem têm sido amplamente utilizados e pesquisados. Esse é um método considerado de coleta rápida, econômico e de simples aplicação,

não sendo necessário treinamento complexo para a realização da amostragem. Ademais, requer pouco ou nenhum equipamento adicional de amostragem e não demanda ter controle preciso da vazão de gás (AJHAR *et al.*, 2010).

Assim como ocorre com os sacos de amostragem, a coleta com *canister* é simples e rápida, exigindo apenas alguns segundos, além de não se requisitar o controle preciso da vazão de gás (ARRHENIUS *et al.*, 2017). O aparato de amostragem geralmente necessário para a coleta é composto de:

- *canister*, previamente preparado, sob vácuo;
- válvula;
- medidor de pressão;
- filtro, para evitar o entupimento da válvula do *canister* ou a entrada de partículas no recipiente de coleta (EUROFINS, 2014).

No caso da utilização de tubos de adsorção e *impingers*, é necessário o controle da vazão de gás e da duração da coleta, o que aumenta a complexidade da amostragem e o número de equipamentos adicionais empregados. O controle de fluxo e do tempo da amostragem permite conhecer o volume total de gás amostrado e impede que a quantidade de amostra exceda a capacidade do adsorvente ou do solvente. Vazões entre 20 e 1.000 mL.min⁻¹ e tempos de coleta entre 1 e 60 min foram reportados para amostragem com tubos de adsorção. Já para a amostragem com *impingers*, foram observados valores de 100 a 1.000 mL.min⁻¹ e de 3 a 200 min (SAEED; KAO; GRAENING, 2002; RAICH-MONTIU *et al.*, 2014; TANSEL; SURITA, 2016; ABNT, 2017a; 2017b; EICHLER *et al.*, 2018; PIECHOTA, 2021).

Adicionalmente, o método de amostragem por *impinger* requer a manipulação da amostra em campo e o emprego de banho de gelo durante o procedimento de campo, para minimizar a volatilização do solvente empregado. A transferência da amostra dos *impingers* para os frascos de coleta demanda a utilização de equipamento de proteção individual por causa da toxicidade do solvente (GHIDOTTI; FABBRI; TORRI, 2019; MERCK, 2019).

Representatividade da amostra

A representatividade das amostras coletadas com saco de amostragem e *canisters* é altamente dependente das condições e da dinâmica do universo amostral. Os recipientes de coleta podem ser preenchidos com o gás em poucos segundos ou minutos, constituindo, nesse caso, uma amostra instantânea e que representa as condições do momento no qual a amostra foi coletada. A representatividade dessa amostragem depende, portanto, da ocorrência ou não de flutuações da concentração de siloxanos na linha de gás (ARRHENIUS *et al.*, 2017).

Nesse contexto, quando a mistura gasosa é susceptível a gradientes de concentração, a amostragem por métodos diretos é menos representativa em comparação aos métodos indiretos. Porém, a depender do tipo do saco de amostragem, existe a possibilidade de obter-se uma amostra composta quando a coleta é realizada por várias horas. Adicionalmente, o *canister* pode ser acoplado a um regulador que possibilita variar o fluxo de gás de amostragem, de modo que o tempo de coleta pode ser maior e, com isso, melhorar a representatividade da amostra (EUROFINS, 2014; ARRHENIUS; BROWN; VAN DER VEEN, 2016).

Todavia, o volume coletado por sacos de amostragem e *canisters* é limitado pelo tamanho do recipiente, em geral até 10 e 6 L, respectivamente. No caso da amostragem com *impingers* e tubos de adsorção, o volume amostrado depende de medidas precisas da vazão de gás, tempo de amostragem e volume de solvente ou adsorvente utilizado, permitindo a concentração de grandes volumes

de amostra. Dessa forma, a representatividade das metodologias de amostragem direta pode ser insuficiente quando comparada às das metodologias da amostragem indireta, pelo fato de não permitirem a concentração da amostra (SAEED; KAO; GRAENING, 2002; AJHAR *et al.*, 2010; DE ARESPACOCCHAGA *et al.*, 2015).

Um aspecto que pode ser decisivo para a obtenção de amostras representativas de biogás para determinação de siloxanos é o local de amostragem: se realizada em reservatório de gás (matriz gasosa homogênea), se na linha de gás (matriz gasosa potencialmente não homogênea, susceptível a gradientes de concentração). Nos casos em que a amostragem é realizada em reservatórios, os métodos de amostragem diretos destacam-se por permitirem a obtenção de amostra representativa em curto espaço de tempo. Já para a amostragem em linha de gás, os métodos indiretos podem ser mais adequados. No Brasil, as unidades de geração que já fazem aproveitamento de biogás possuem reservatório de gás, possibilitando que a amostragem ocorra no reservatório. Porém, na grande maioria de unidades de geração, o aproveitamento do biogás não é feito, razão pela qual normalmente não existe reservatório de gás. Nesses casos, a amostragem deve ser realizada na linha de biogás.

Os trabalhos que avaliaram a representatividade da amostra em função do ponto de amostragem são escassos. Raich-Montiu *et al.* (2014) compararam diferentes metodologias de amostragem de biogás produzido em digestor de lodo (tubos de adsorção, *impingers* e sacos de amostragem) utilizando duas configurações diferentes: amostragem direta na linha de biogás ou em um saco de amostragem (Tedlar® *bag*) de 200 L preenchido com biogás e homogeneizado. Apesar de nenhuma diferença significativa ter sido verificada entre as duas configurações de amostragem, os autores não reportaram a vazão nem o tempo de enchimento do saco de amostragem, assim como não foi considerada a flutuação da concentração de siloxanos ao longo do dia.

Considerando a carência de informação sobre esse tema e que a obtenção de amostras representativas é crucial para guiar a tomada de decisão quanto ao nível de eficiência requerido e à operação adequada dos sistemas de tratamento do biogás, é de extrema importância que essa lacuna de conhecimento seja preenchida, reforçando a importância de mais estudos, especialmente no Brasil.

Recuperação analítica de siloxanos

A coleta de amostras gasosas com sacos de amostragem apresenta várias fontes de perda, associadas principalmente à permeação através de suas paredes, vazamentos nas válvulas e adsorção em sua superfície interna, considerada a maior limitação do método (ARRHENIUS; BROWN; VAN DER VEEN, 2016; EICHLER *et al.*, 2018). A adsorção dos siloxanos no material parece ser mais pronunciada para os siloxanos com maiores pontos de ebulição, como o D4 e o D5 (ARRHENIUS *et al.*, 2017).

No entanto, ao comparar a utilização de sacos de amostragem (Tedlar® *bags*) equipados com válvulas de polipropileno e aço inoxidável, Ajhar *et al.* (2010) verificaram que as perdas de siloxanos durante o armazenamento são resultado da adsorção nas conexões de aço inoxidável, sendo secundária a adsorção no próprio material Tedlar®. Ambos os tipos de sacos de amostragem proporcionaram sinais de siloxano L2 e D3 estáveis, com ligeira redução para o L3. Para o saco equipado com válvula de aço inoxidável, foram observadas perdas de 50, 40 e 25% para o D5, L4 e D4, respectivamente, após 26 horas de armazenamento. Já para o saco equipado com válvula de polipropileno, a recuperação analítica dos siloxanos ficou acima de 85% mesmo ao final do período de experimento (193 h) (AJHAR *et al.*, 2010). Por outro lado, em estudo realizado com

base na extração por solvente do D5 sorvido nas superfícies internas de sacos de amostragem vazios equipados com válvula de polipropileno, verificou-se que 9% do D5 amostrado permaneceu retido nas paredes internas dos sacos e, em média, 16% foi perdido (EICHLER *et al.*, 2018).

Quanto à preservação da amostra, a perda de D5 em sacos de amostragem parece ocorrer com maior intensidade no período inicial de armazenamento (primeiras 24 horas), mesmo considerando diferentes condições de preservação (EICHLER *et al.*, 2018). Arnold e Kajolinna (2010) também reportaram baixa recuperação do D5 (65%) no primeiro dia de armazenamento, enquanto o composto D4 apresentou estabilidade até o 22º dia (recuperação de 96,5%). Para o caso do L2 e do L3, foram reportadas recuperações entre 90 e 100% mesmo após sete dias de armazenamento (ARRHENIUS *et al.*, 2017).

Baixa recuperação analítica do siloxano D5 e comportamento aleatório dos siloxanos D4, D5 e D6 também foram observados para amostragem com *canisters*, como consequência da adsorção desses compostos na superfície do recipiente (SCHWEIGKOFER; NIESSNER, 1999; SAEED; KAO; GRAENING, 2002). Schweigkofler e Niessner (1999) reportaram taxas de recuperação acima de 90% para todos os siloxanos (L2, L3, L4, D3, D4, D6) em gás sintético, exceto para D5 (85–90%) e L5 (35%) após um tempo de equilíbrio de apenas 2 h. Tempos de armazenamento mais longos reduziram as taxas médias de recuperação para 85%. Taxas de recuperação entre 70 e 130% foram observadas para L2, L3 e D3 em amostras de biogás coletadas em *canister* após sete dias de armazenamento em temperatura ambiente (SAEED; KAO; GRAENING, 2002).

O grau de estabilidade dos siloxanos coletados no *canister* está relacionado a pressão de vapor, polaridade, ponto de ebulição, solubilidade em água e reatividade em meio aquoso do composto. As condições e a duração do armazenamento também podem influenciar o grau de estabilidade dos siloxanos, tais como a temperatura no momento da coleta e a temperatura de preservação da amostra. A sorção dos siloxanos na superfície interna dos *canisters* tende a aumentar com o aumento do ponto de ebulição e a redução da pressão de vapor (ARRHENIUS; BROWN; VAN DER VEEN, 2016; EICHLER *et al.*, 2018).

A amostragem com tubos adsorventes, de forma geral, oferece resultados confiáveis, com recuperação analítica entre 70 e 120% (KIM *et al.*, 2013; EICHLER *et al.*, 2018; PIECHOTA, 2021), no entanto as características do tipo de adsorvente utilizado podem influenciar a afinidade dos diferentes siloxanos, variando sobremaneira a recuperação analítica dos compostos-alvo (KIM *et al.*, 2013; TANSEL; SURITA, 2016). Quando uma amostra de biogás real é considerada, as características competitivas de sorção dos siloxanos e demais impurezas presentes no biogás podem impedir a determinação precisa de siloxanos com tubos adsorventes preenchidos com carvão ativado, no entanto o uso de vários tubos em série durante a amostragem pode melhorar a confiabilidade da amostra (TANSEL; SURITA, 2016).

Tansel e Surita (2016) verificaram que a afinidade dos siloxanos pelo carvão ativado diminui com o aumento do peso molecular. Dessa forma, mesmo com quatro tubos de adsorção, ocorreram perdas dos siloxanos D5 e D6. Por outro lado, a utilização de apenas um tubo de adsorção preenchido com Tenax® TA apresentou ótima recuperação analítica para D5, $109\% \pm 11\%$ (EICHLER *et al.*, 2018). No que se refere à estabilidade das amostras de biogás coletadas com tubos adsorventes, Surita e Tansel (2014) reportaram a possibilidade de armazenamento à temperatura de 4°C por até 14 dias.

Assim como ocorre com a amostragem com tubos adsorventes, geralmente a amostragem com *impingers* oferece resultados confiáveis, com recuperação

analítica entre 90 e 110% (SAEED; KAO; GRAENING, 2002; KIM *et al.*, 2013; PIECHOTA; BUCZKOWSKI, 2014; EICHLER *et al.*, 2018). Estudo realizado por Saeed, Kao e Graening (2002) indica que a recuperação dos compostos L2, L3, D4, D5 e D6 foi aceitável (recuperação de 80 a 110%) mesmo após 21 dias de armazenamento (temperatura de $4 \pm 2^\circ\text{C}$) (SAEED; KAO; GRAENING, 2002).

Preparo da amostra antes da análise

Geralmente os sacos de amostragem são utilizados sem nenhum tipo de preparo, e as amostras são analisadas de forma direta, sem a necessidade de tratamento ou procedimento laboratorial antes da análise (EUROFINS, 2014; EICHLER *et al.*, 2018; PIECHOTA, 2021).

Para a amostragem com *canisters*, o recipiente deve ser preparado com vácuo de aproximadamente 760 mmHg (EUROFINS, 2014). A limpeza dos *canisters* pode ser feita usando-se uma combinação de diluição, calor e alto vácuo (EUROFINS, 2014; EICHLER *et al.*, 2018). O preparo da amostra também é complexo, por demandar a pressurização do *canister* antes da análise (SAEED; KAO; GRAENING, 2002). O preparo da curva de calibração pode ser lento, pela necessidade de uma etapa de agitação seguida de um intervalo para a vaporização do padrão. Ademais, os siloxanos com elevados pontos de ebulição podem não vaporizar completamente, levando a uma recuperação analítica inadequada (SAEED; KAO; GRAENING, 2002).

A amostragem com *impingers* exige a limpeza dos recipientes e frascos de coleta antes da amostragem com banho em extran neutro, água destilada e solvente. A análise é realizada de forma direta, sem a necessidade de tratamento ou procedimento laboratorial prévio (EICHLER *et al.*, 2018; PIECHOTA, 2021). Por outro lado, os tubos de adsorção devem ser condicionados antes da amostragem por pelo menos 2 horas (30 min para tubos adquiridos pré-condicionados) a 350°C e sob fluxo de pelo menos 50 mL.min⁻¹ de gás hélio ultrapuro (EPA, 1999; ARRHENIUS; BROWN; VAN DER VEEN, 2016; EICHLER *et al.*, 2018). Ademais, há a necessidade de uma etapa de dessorção da amostra por extração com solvente ou dessorção térmica antes da análise (KIM *et al.*, 2013; TANSEL; SURITA, 2016; PIECHOTA, 2021). No Quadro 1 é apresentado um resumo das principais características dos métodos de amostragem de biogás discutidas nos itens anteriores.

ANÁLISE CRÍTICA DAS VANTAGENS E DAS DESVANTAGENS DE CADA MÉTODO DE AMOSTRAGEM

Embora a consolidação de um método padrão para amostragem de siloxanos seja importante, ainda não existe consenso sobre o método mais efetivo (ARRHENIUS; BROWN; VAN DER VEEN, 2016; EICHLER *et al.*, 2018; PIECHOTA, 2021). De forma geral, nenhum material pode atender aos requisitos de amostragem conjunta de compostos com diferentes pontos de ebulição, polaridades, solubilidades em água e reatividades (ARRHENIUS; BROWN; VAN DER VEEN, 2016). Por isso, apesar de os quatro métodos de amostragem analisados serem aplicáveis para amostragem de siloxanos em matriz gasosa, todos estão sujeitos a limitações, que podem ser acentuadas de acordo com os objetivos e as condições de amostragem, sendo necessário considerar o contexto local da coleta de amostras e a viabilidade técnica e econômica.

Levando-se em conta que os siloxanos D4 e D5 representam mais de 90% do total de siloxanos frequentemente encontrados no biogás gerado em estações de tratamento de esgoto (GHIDOTTI; FABBRI; TORRI, 2019), a limitação

Quadro 1 - Principais características das metodologias existentes para amostragem de siloxanos em matriz gasosa.

	Sacos de amostragem	Canister	Tubos de adsorção	Impinger
Procedimento de amostragem				
Duração	Rápida ¹ (< 5 min)	Rápida ¹ (< 5 min)	Lenta (pode durar mais de 1 hora)	Lenta (pode durar mais de 3 horas)
Vazão de gás	Não controlada	Não controlada	20 a 1.000 mL.min ⁻¹	100 a 1.000 mL.min ⁻¹
Equipamentos	Bomba de amostragem ²	Válvula, medidor de pressão, filtro de partículas	Medidor de fluxo, bomba de amostragem	Medidor de fluxo ³ , banho de gelo, frascos, bomba de amostragem
Características da amostra coletada				
Tipo de amostra ⁴	Amostra instantânea	Amostra instantânea	Amostra composta ⁵	Amostra composta ⁵
Representatividade da amostra ⁴	Pobre se o sistema tem flutuações	Pobre se o sistema tem flutuações	Aceitável	Aceitável
Recuperação de siloxanos (%)	L2, L3, D3 (90-103%)	L2, L3, D3 (70-130%)	L2-L4; D4-D6 (70-120%)	L2-L3; D4-D6 (90-110%)
Preservação e preparo da amostra coletada				
Tempo de preservação da amostra	A depender do composto ⁶	Temperatura ambiente por sete dias	Em refrigeração por até 14 dias	Em refrigeração por até 21 dias
Preparo do recipiente antes da amostragem	Não requerido	Complicado e lento (limpeza e aplicação de vácuo)	Complicado e lento (condicionamento por até 2 horas a altas temperaturas)	Simple e rápido (lavagem da vidraria)
Preparo da amostra antes da análise	Não requerido	Complicado e lento (pressurização)	Complicado e lento (dessorção térmica ou extração por solvente)	Não requerido

¹Existe a possibilidade de realização da amostragem por maiores períodos de tempo; ²necessária se a linha não estiver pressurizada; ³se a bomba de amostragem não estiver calibrada para a vazão desejada; ⁴o tipo de amostra e a representatividade são dependentes das condições durante a amostragem (vazão de gás e tempo de amostragem); ⁵amostragem com maior abrangência temporal e espacial; ⁶existem relatos de um até 22 dias.

Fonte: adaptado de Environmental Protection Agency (EPA, 1999), Saeed, Kao e Graening (2002), Ajhar *et al.* (2010), Arnold e Kajolinna (2010), Kim *et al.* (2013), Eurofins (2014), Surita e Tansel (2014), Arrhenius, Brown e Van der Veen (2016), Arrhenius *et al.* (2017), Eichler *et al.* (2018), Bragança *et al.* (2020) e Piechota (2021).

da quantificação desses compostos torna os métodos de amostragem com *canisters* e sacos de amostragem pouco adequados para o monitoramento das concentrações de siloxanos no biogás dessas unidades (EICHLER *et al.*, 2018; BRAGANÇA *et al.*, 2020).

Ademais, pelo fato de as metodologias de amostragem diretas não permitirem a concentração da amostra, os limites de detecção e quantificação (LD e LQ) dos métodos analíticos podem ser maiores do que aqueles obtidos nas metodologias indiretas (AJHAR *et al.*, 2010; DE ARESPOCHAGA *et al.*, 2015). Saeed, Kao e Graening (2002) verificaram que o limite de quantificação do método (GC-MS) para amostras coletadas com *canisters* foi 10 vezes maior que com *impingers*, 0,5 e 0,05 ppmv, respectivamente.

Tendo em vista a necessidade de remoção dos siloxanos presentes no biogás, baixos LD/LQ são essenciais para permitir a verificação da eficiência dos sistemas de tratamento do biogás, a fim de garantir o atendimento aos limites máximos aceitáveis estabelecidos pelos fabricantes dos equipamentos de geração de energia (0,0003 a 0,26 ppm) e para o controle de qualidade do biometano (0,007 ppm) (fator de conversão: 1 mg.m⁻³ (1 atm e 0 °C) = 0,01 ppm = 0,37 mgSi.m⁻³) (BRASIL, 2017; DE ARESPOCHAGA *et al.*, 2015).

A possibilidade da obtenção de uma amostra mais representativa, tanto quando a amostragem é realizada em reservatório como quando na linha de gás, é outra vantagem das metodologias de amostragem indiretas. A aplicação de metodologias que possibilitam obter maior representatividade e recuperação analítica para quantificação de siloxanos é um aspecto de essencial relevância para permitir o monitoramento desses compostos com maior segurança. Isso

porque se evitam resultados subestimados de concentração de siloxanos, que podem levar a aumento dos custos operacionais, danos aos equipamentos e operação inadequada do processo de tratamento do biogás.

Outro aspecto que favorece a aplicação das metodologias de amostragem indiretas é a regulamentação da amostragem com *impingers* e tubos de adsorção pelas NBR 16560 e NBR 16561 no Brasil, respectivamente (ambas sob revisão) (ABNT, 2017a; 2017b), no entanto a padronização das medidas necessárias para o armazenamento e transporte das amostras coletadas, sobretudo com *impingers*, ainda não está completamente consolidada. A garantia de estabilidade das amostras durante o transporte é de extrema relevância para a logística de amostragem, dadas as grandes distâncias entre o único laboratório nacional acreditado para análise de siloxanos e as unidades de produção de biogás e biometano. Adicionalmente, as elevadas temperaturas características do clima tropical em geral dificultam a manutenção das amostras sob refrigeração durante o transporte por longas distâncias.

Considerando que a Resolução da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) n° 685/2017, que regulamenta a comercialização do biometano oriundo de estações de tratamento de esgoto e aterros sanitários, exige frequência de análise semanal quando o valor da última determinação estiver entre 75 e 100% do valor limite, o fator distância ganha ainda maior relevância na avaliação dos custos da realização da amostragem de siloxanos e do tempo de preservação da amostra. Por o Brasil ser um país com dimensões continentais, essa limitação pode inviabilizar o monitoramento da concentração de siloxanos e, conseqüentemente, a comercialização do biometano no Brasil.

Nesse sentido, formas de incentivo poderiam ser apresentadas para aumentar em número e melhorar a localização estratégica (regionalizada) dos laboratórios para apoio aos atuais e futuros produtores de biometano.

Além das limitações relacionadas às distâncias de transporte (disponibilidade de laboratórios acreditados) e ao tempo de preservação e estabilidade da amostra, a aplicação das metodologias de amostragem de siloxanos no Brasil deve considerar os custos de materiais e equipamentos, porque a dependência atual da importação, somada a uma variação cambial desfavorável, eleva os custos de aquisição dos insumos necessários à aplicação das metodologias de amostragem, tais como:

- sacos de coleta (Tedlar® bags);
- solventes (pureza > 99,9%);
- tubos de adsorção (Tenax);
- instrumentação analítica específica para realizar a dessorção térmica da amostra coletada com tubos de adsorção;
- bombas de amostragem com altíssima precisão para controle da vazão de gás amostrado.

A carência de profissionais qualificados para realização da amostragem de siloxanos no Brasil é outro aspecto que deve ser ponderado para a seleção da metodologia a ser utilizada. A simplicidade e a rapidez dos procedimentos de amostragem diretos são fatores-chave para viabilizar sua aplicação no contexto nacional. Dessa forma, estudos que busquem aumentar a aplicabilidade dessas metodologias em termos de recuperação analítica e representatividade devem ser estimulados, uma vez que os seguintes fatores contribuem para que os métodos de amostragem indiretos sejam considerados pouco práticos para o monitoramento da concentração de siloxanos no biogás gerado em estações de tratamento de esgoto e aterros sanitários (EICHLER *et al.*, 2018; GHIDOTTI; FABBRI; TORRI, 2019):

- necessidade de utilização de banho de gelo para evitar a volatilização do solvente;
- maior duração da amostragem;
- necessidade de manipulação da amostra em campo (transferência da amostra dos *impingers* para os frascos de coleta);
- necessidade de condicionamento dos tubos de adsorção antes da amostragem;
- obrigatoriedade da realização da dessorção da amostra por extração com solvente ou dessorção térmica antes da análise;
- exigência do controle da vazão de gás por bomba de altíssima precisão.

CONCLUSÃO

Considerando todas as características identificadas para cada metodologia de amostragem, verificou-se que, apesar de as metodologias de amostragem indiretas (*impingers* e tubos de adsorção) apresentarem vantagens, a exemplo da regulamentação nacional e de melhores representatividade e recuperação analítica, as desvantagens, referentes aos elevados custos dos equipamentos utilizados e à complexidade dos procedimentos de amostragem, armazenamento, transporte e preparo da amostra, são grandes barreiras para sua aplicação no Brasil. Ademais, a padronização das condições de armazenamento e transporte das amostras coletadas por essas metodologias em um país tropical e de dimensões continentais ainda não foi completamente consolidada. Nesse contexto, avaliar medidas para garantir a estabilidade dessas amostras durante essas etapas sob condições típicas encontradas no país é de grande importância.

Por outro lado, a simplicidade e a rapidez dos procedimentos de amostragem diretos (sacos de amostragem e *canisters*) são fatores-chave para que essas metodologias sejam mais facilmente inseridas no contexto nacional. Dessa forma, o aumento de sua aplicabilidade em termos de recuperação analítica e representatividade deve ser estimulado.

Portanto, verifica-se que, por se tratar de uma temática relativamente recente no Brasil, ainda existem muitos questionamentos técnicos e desafios relativos à aplicação das metodologias de amostragem de siloxanos em nível nacional. Nesse sentido, o investimento na consolidação de métodos de controle de qualidade do biogás e do biometano é de extrema relevância para garantir a qualidade necessária ao uso desses biocombustíveis como energia renovável no Brasil.

CONTRIBUIÇÕES DOS AUTORES

Santos, J.M.B.: Conceituação, Curadoria de dados, Investigação, Metodologia, Validação, Escrita — primeira redação. Ramírez, V.S.: Curadoria de dados, Metodologia, Investigação, Escrita — revisão e edição. Ferreira, T.B.: Curadoria de dados, Metodologia, Investigação, Escrita — revisão e edição. Neves, T.A.: Conceituação, Análise formal, Obtenção de financiamento, Administração do projeto, Supervisão, Escrita — revisão e edição. Chernicharo, C.A.L.: Conceituação, Análise formal, Obtenção de financiamento, Administração do projeto, Supervisão, Escrita — revisão e edição.

REFERÊNCIAS

AJHAR, M.; WENS, B.; STOLLENWERK, K.H.; SPALDING, G.; YÜCE, S.; MELIN, T. Suitability of Tedlar® gas sampling bags for siloxane quantification in landfill gas. *Talanta*, v. 82, n. 1, p. 92-98, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2010.04.001>

ARNOLD, M.; KAJOLINNA, T. Development of on-line measurement techniques for siloxanes and other trace compounds in biogas. *Waste Management*, v. 30, n. 6, p. 1011-1017, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2009.11.030>

ARRHENIUS, K.; BROWN, A.S.; VAN DER VEEN, A.M.H. Suitability of different containers for the sampling and storage of biogas and biomethane for the determination of the trace-level impurities. *Analytica Chimica Acta*, p. 22-32, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2015.10.039>

ARRHENIUS, K.; FISCHER, A.; BÜKER, O. Methods for sampling biogas and biomethane on adsorbent tubes after collection in gas bags. *Applied Sciences*, v. 9, n. 6, 1171, 2019. <https://doi.org/10.3390/app9061171>

- ARRHENIUS, K.; YAGHOUBY, H.; ROSELL, L.; BÜKER, O.; CULLETON, L.; BARTLETT, S.; MURUGAN, A.; BREWER, P.; LI, J.; VAN DER VEEN, A.M.H.; KROM, I.; LESTREMAU, F.; BERANEK, J. Suitability of vessels and adsorbents for the short-term storage of biogas/biomethane for the determination of impurities - siloxanes, sulfur compounds, halogenated hydrocarbons, BTEX. *Biomass and Bioenergy*, v. 105, p. 127-135, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2017.06.025>
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). *NBR 16560*: Biogás e biometano - Determinação de siloxanos por cromatografia em fase gasosa e amostragem com impingers. Rio de Janeiro: ABNT, 2017a.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). *NBR 16561*: Biometano - Determinação de siloxanos por cromatografia em fase gasosa e amostragem com tubo de dessorção térmica. Rio de Janeiro: ABNT, 2017b.
- BLETSSOU, A.A.; ASIMAKOPOULOS, A.G.; STASINAKIS, A.S.; THOMAIDIS, N.S.; KANNAN, K. 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. <https://doi.org/10.1021/es304369b>
- BRAGANÇA, I.; SOBERÓN, F.S.; PANTUZZA, G.; ALVES, A.; RATOLA, N. Impurities in biogas: Analytical strategies, occurrence, effects and removal technologies. *Biomass and Bioenergy*, v. 143, 105878, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2020.105878>
- BRASIL. Ministério de Minas e Energia. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Resolução nº 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, 2017.
- DE ARESACOCHAGA, N.; VALDERRAMA, C.; RAICH-MONTIU, J.; CREST, M.; MEHTA, S.; CORTINA, J.L. 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. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.07.106>
- EICHLER, C.M.A.; WU, Y.; COX, S.S.; KLAUS, S.; BOARDMAN, G.D. Evaluation of sampling techniques for gas-phase siloxanes in biogas. *Biomass and Bioenergy*, v. 108, p. 1-6, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2017.10.049>
- ELWELL, A.C.; ELSAYED, N.H.; KUHN, J.N.; JOSEPH, B. Design and analysis of siloxanes removal by adsorption from landfill gas for waste-to-energy processes. *Waste Management*, v. 73, p. 189-196, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2017.12.021>
- ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (EPA). *Compendium Method TO-17*: determination of volatile organic compounds in ambient air using active sampling onto sorbent tubes. Estados Unidos: EPA, 1999.
- EUROFINS. *Guide to whole air sampling*: canisters and bags. Eurofins, 2014.
- GHIDOTTI, M.; FABBRI, D.; TORRI, C. Determination of linear and cyclic volatile methyl siloxanes in biogas and biomethane by solid-phase microextraction and gas chromatography-mass spectrometry. *Talanta*, v. 195, p. 258-264, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2018.11.032>
- HORII, Y.; KANNAN, K. Survey of organosilicone compounds, including cyclic and linear siloxanes, in personal-care and household products. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, v. 55, n. 4, p. 701-710, 2008. <https://doi.org/10.1007/s00244-008-9172-z>
- KIM, N.; CHUN, S.; CHA, D.; KIM, C. Determination of Siloxanes in Biogas by Solid-phase Adsorption on Activated Carbon. *Bulletin of the Korean Chemical Society*, v. 34, n. 8, p. 2353-2357, 2013. <https://doi.org/10.5012/bkcs.2013.34.8.2353>
- MERCK. *Ficha de Informações de Segurança de Produtos Químicos*: FISPQ Merck, 2019.
- PIECHOTA, G. Siloxanes in biogas: approaches of sampling procedure and GC-MS method determination. *Molecules*, v. 26, n. 7, 1953, 2021. <https://doi.org/10.3390/molecules26071953>
- PIECHOTA, G.; BUCZKOWSKI, R. Development of chromatographic methods by using direct-sampling procedure for the quantification of cyclic and linear volatile methylsiloxanes in biogas as perspective for application in online. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, v. 94, n. 8, p. 837-851, 2014. <https://doi.org/10.1080/03067319.2013.879296>
- PROBIOGÁS. *Guia técnico de aproveitamento energético de biogás em estações de tratamento de esgoto*. 2ª ed. Brasília: Ministério das Cidades, 2017.
- RAICH-MONTIU, J.; RIBAS-FONT, C.; DE ARESACOCHAGA, N.; ROIG-TORRES, E.; BROTO-PUIG, F.; CREST, M.; BOUCHY, L.; CORTINA, J.L. Analytical methodology for sampling and analysing eight siloxanes and trimethylsilanol in biogas from different wastewater treatment plants in europe. *Analytica Chimica Acta*, v. 812, p. 83-91, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2013.12.027>
- SAEED, S.; KAO, S.F.; GRAENING, G.J. Comparison of impinger and canister methods for the determination of siloxanes in air. In: AWMA SYMPOSIUM ON AIR QUALITY MEASUREMENT METHODS AND TECHNOLOGY. *Anais...* Califórnia, 2002.
- SCHWEIGKOFER, M.; NIESSNER, R. Determination of siloxanes and VOC in landfill gas and sewage gas by canister sampling and GC-MS/AES analysis. *Environmental Science and Technology*, v. 33, n. 20, p. 3680-3685, 1999. <https://doi.org/10.1021/es9902569>
- SURITA, S.C.; TANSEL, B. A multiphase analysis of partitioning and hazard index characteristics of siloxanes in biosolids. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, v. 102, p. 79-83, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2014.01.012>
- TANSEL, B.; SURITA, S.C. Selectivity and limitations of carbon sorption tubes for capturing siloxanes in biogas during field sampling. *Waste Management*, v. 52, p. 122-129, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2016.03.057>