

TECNOLOGIAS UTILIZADAS PARA REMOÇÃO DE SILOXANOS PRESENTES EM BIOGÁS GERADO EM ATERROS SANITÁRIOS

PIERRE LUZ DE SOUZA¹; NICOLE FERNANDES DA SILVA²; GUILHERME PEREIRA SCHOELER³; RUBIA FLORES ROMANI⁴.

Universidade Federal de Pelotas – pierresouzals@gmail.com¹; nicolefernandes1995@gmail.com²; gschoeler@gmail.com³; fgrubia@yahoo.com.br⁴.

1. INTRODUÇÃO

A composição dos resíduos sólidos urbanos (RSU) dispostos em aterros é extremamente variada, formada por diversos tipos de materiais inorgânicos, inertes, orgânicos biodegradáveis e recalcitrantes (SILVESTRE, 2015). Os processos de degradação biológica destes resíduos em aterros sanitários resultam na geração de lixiviado e biogás. Da constituição do biogás gerado, cerca de 50 a 70% é metano (CH_4) e 10 a 30% é dióxido de carbono (CO_2) (AMINI et al., 2012). O biogás apresenta, também, em menores quantidades a presença de oxigênio e nitrogênio (SCHWEIGKOFLER e NIESSNER, 2001).

Devido à elevada presença de CH_4 , que é apontado como um dos principais atores do efeito estufa antropogênico, o biogás é uma vantajosa opção de aproveitamento energético (AMINI et al., 2012). Porém, a sua utilização para a geração de energia elétrica encontra obstáculos quanto à presença de substâncias contaminantes, oriundas da composição dos resíduos, entre elas os ácidos corrosivos, gás sulfídrico, compostos halogenados e os siloxanos (WILLIS et al., 2007). A presença desses contaminantes origina problemas técnicos, os quais dificultam o processo de purificação do biogás e acarretam elevados custos de manutenção e de operação (BRANCO, 2010).

A origem dos siloxanos no biogás pode ser entendida pelas diferentes utilizações e aplicações, no cotidiano e na indústria, dos compostos de silício, como por exemplo: os óleos básicos utilizados para produtos cosméticos (maquiagem, shampoos, cremes, desodorantes, etc.), os inibidores de espuma em detergentes e produtos de limpeza, dentre outros (GARCIA et al., 2015). Os siloxanos são um grupo de compostos poliméricos sintéticos de ligações Si-O com cadeias orgânicas (acetato de metilo, ou outros grupos funcionais) ligadas aos átomos de silício. A maioria dos compostos orgânicos de silício comumente encontrados no biogás são: trimetilsilanol (TMS), hexametildisiloxano (L2), octametiltrisiloxano (L3), decametiltetrasiloxano (L4), dodecametilpentasiloxano (L5), hexametilciclotrisiloxano (D3), octametilciclotetrasiloxano (D4), decametilciclopentasiloxano (D5), dodecametilciclohexasiloxano (D6) (CODONY, 2016).

Durante a combustão do biogás, os siloxanos são convertidos em sílica microcristalina, que tem propriedades químicas e físicas semelhantes às do vidro, levando à abrasão das peças do motor ou à acumulação, camadas de sílica que inibem a condução de calor ou a lubrificação das peças. (CODONY, 2016). Por esta razão, a detecção e eliminação destes compostos químicos são uma prioridade na gestão de instalações de recuperação de energia a partir do biogás (GARCIA et al, 2015).

Diante destes desafios, este trabalho tem como objetivo revisar e discutir as diferentes tecnologias empregadas para a remoção dos siloxanos presentes no biogás de aterros sanitários, a fim de fornecer um panorama geral dos métodos mais utilizados.

2. METODOLOGIA

Esta pesquisa é de natureza qualitativa, de cunho exploratório, e é assim considerada por ter como finalidade a elaboração de uma visão geral acerca de um fato. Segundo Gil (1994) este tipo de pesquisa é realizado especialmente quando o tema escolhido é pouco explorado e torna-se difícil sobre ele formular hipóteses precisas e operacionalizáveis. Desta forma, elaborou-se uma revisão sobre as principais técnicas utilizadas na remoção dos siloxanos presentes no biogás de aterros sanitários, analisando e discutindo os diferentes métodos.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Diversas tecnologias vêm sendo empregadas para reduzir siloxanos no biogás, como tecnologias de absorção, que consistem em sistemas de lavagem com soluções ácidas concentradas que promovem a clivagem da ligação Si-O. Estas técnicas atingem eficiência moderada de remoção dos siloxanos, tendo que ser combinadas com métodos de pré-tratamento (DE ARESPACOCHAGA et al., 2015). Um exemplo é a refrigeração do biogás, que visa o condensamento da água e outros compostos voláteis, chegando a uma porcentagem de remoção de siloxanos de até 18% (SCHWEIGKOFLER e NIESSNER, 2001).

Dentre as tecnologias comerciais existentes, a mais utilizada é a de adsorção, um processo que, além de possuir baixo custo e consumo de energia, é eficiente a baixas pressões e a baixas concentrações de siloxanos (CODONY, 2016). A adsorção é um fenômeno físico-químico onde o componente em uma fase líquida ou gasosa é transferido para a superfície de uma fase sólida. Nesta tecnologia, os adsorventes mais utilizados são o carvão ativado, zeólitos e o gel de sílica.

Outra tecnologia empregada é a de hidrólise química, fenômeno em que uma ou mais substâncias são processadas, acarretando na transformação destas em uma ou mais substâncias diferentes das primeiras. A elevada estabilidade das ligações Si-O requer valores baixos de pH e/ou elevada temperatura (DEWIL et al., 2006). Como há a presença significativa de CO₂ no biogás, a aplicação de absorventes básicos na remoção de siloxanos não é aconselhável, pois poderá ocorrer a formação e a consequente precipitação de carbonatos na unidade de absorção básica. Assim, apenas a solução de absorventes ácidos é praticável, dada a eficiência obtida na remoção de siloxanos, sendo utilizadas principalmente soluções de ácido sulfúrico, ácido nítrico e ácido fosfórico (SCHWEIGKOFLER E NIESSER, 2001).

De acordo com Branco (2010), outra técnica utilizada para a remoção de siloxanos é a condensação do biogás utilizando nitrogênio líquido, processo em que se expõe o biogás a baixas temperaturas a fim de condensar parte dos siloxanos presentes. Porém, esta técnica somente apresenta bons resultados quando o biogás é exposto a temperaturas extremamente baixas (~ -30°C), processo este que é custoso e pode causar problemas com congelamento (APPELS et al., 2008).

A biofiltração é uma técnica utilizada na fase de pré-tratamento do biogás para remoção do gás sulfídrico e de odores, podendo ser aplicado para promover a biodegradação dos siloxanos. É uma técnica promissora, devido ao baixo custo associado e aos baixos níveis de emissões, porém ainda carecem de estudos que permitam sua aplicação em escala comercial (ACCETTOLA et al., 2008).

Nos últimos anos, outra técnica que vem despertando interesse na comunidade acadêmica é a peroxidação. Este método, baseia-se no emprego de

agentes peroxidantes, que realizam a quebra das ligações de siloxanos de elevado peso molecular, dando origem a compostos de peso molecular inferiores que são oxidados (APPELS et al., 2008).

Na tabela 1 podem ser observados os principais resultados encontrados na literatura para os diferentes métodos citados neste trabalho.

Tabela 1. Comparativo dos diferentes métodos encontrados na literatura para remoção de siloxanos presentes no biogás (Adaptado de BRANCO, 2010).

Referência	Método	Resultados reportados
Vagenknechtová et al. (2017)	Adsorção com 12 tipos de materiais carbonáceos disponíveis no mercado.	Solcarb C3 provou ser o melhor material de adsorção para retenção de siloxanos (D4 e D5).
Gong et al. (2015)	Modificaram a estrutura química do carvão antracito ativado e compararam sua eficiência com um não modificado.	Os resultados mostraram que a estrutura modificada teve maior capacidade de adsorção do D4 do que a original.
Schweigkofler e Niessner (2001)	Adsorção com gel de sílica.	Adsorção de mais de 100mg/g.
	Hidrólise química com ácido sulfúrico, nítrico e fosfórico para a absorção de D5 e L2.	Eliminação do D5 e L2 com eficiência de 95% com ácido sulfúrico (com concentrações de 97% e 48%) e ácido nítrico (65%) a uma temperatura de 60 °C. Eliminação, a 20°C, do L2 com 60% de eficiência e do D5 com 48% de eficiência utilizando Ácido Fosfórico.
	Processo de condensação usando nitrogênio líquido, esfriando o biogás até 5°C com umidade de 38% a 20°C.	Comprovaram redução de D5 entre 12 – 18% relativos à sua concentração inicial.
Huppmann et al. (1996)	Absorção com tretadecano.	Eliminação de 97% para o siloxano D4.
Stoddart et al. (1999)	Absorção com óleo hidrocarboneto.	Remoção de 60% dos siloxanos.
Accettola et al. (2008)	Biodegradação dos Siloxanos.	Demonstraram que o D4 pode ser biodegradado pelos microrganismos presentes em lodos ativados; Remoção de 10 – 20% para D3.
Appels et al. (2008)	Peroxidação utilizando H ₂ O ₂ (peróxido de hidrogénio), POMS (peroximonosulfato) e DMDO (dimetildioxirano).	Remoção de cerca de 50% para H ₂ O ₂ e POMS e, de 85% para o D4 quando empregado DMDO.

4. CONCLUSÕES

Existem inúmeras tecnologias sendo empregadas e estudas na remoção de siloxanos em biogás de aterros sanitários, algumas em escala comercial e outras ainda em desenvolvimento. A mais utilizada é a adsorção, sendo que o uso do carvão ativado vem ganhando espaço dentro dessa tecnologia, porém com emprego limitado a baixas concentrações de siloxanos. Como observado, apesar

dos estudos reportados, ainda é necessário o aperfeiçoamento destas técnicas para atingir uma melhor eficiência no reaproveitamento energético do biogás.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ACCETTOLA, F., GUEBITZ, G. M., SHOEFTNER, R. Siloxane removal from biogas by biofiltration: biodegradation studies. **Clean Technology Environment Policy**, Springer, 2008.
- AMINI, H.R.; REINHART, D.R.; MACKIE, K.R. Determination of first-order landfill gas modeling parameters and uncertainties. **Waste Management**, v.32, p. 305-316, 2012.
- APPELS, L., BAEYES, J., DEWIL, R. Siloxane removal from biosolids by peroxidation. **Energy Conversion and Management**, v.49, p.2859 – 2864, 2008.
- BRANCO, M.S.R.C. **Avaliação do Impacto da Presença de Siloxanos em Sistemas de Aproveitamento de Biogás**. 2010. Dissertação (Mestrado em Engenharia do Ambiente), Universidade Nova de Lisboa.
- CODONY, A.C. **Siloxane Removal in the Energy Recovery of Biogas: Sequential adsorption/oxidation processes**. 2016. Tese (Doutorado em Ciências Ambientais) - Experimental Sciences and Sustainability Doctoral Programme, Universitat de Girona, Espanha.
- DE ARESPACOCHAGA, N., VALDERRAMA, C., RAICH-MONTIU, J., CREST, M., MEHTA, S. AND 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.
- DEWIL, R., APPELS, L., BAEYENS, J. Energy use of biogas hampered by presence of siloxanes. **Energy Conversion & Management**, v.47, p.1711 – 1722, 2006,
- GARCIA, M.; PRATS, D.; TRAPOTE, A. Presence of Siloxanes in the Biogas of a Wastewater Treatment Plant Separation in Condensates and Influence of the Dose of Iron Chloride on its Elimination. **International Journal of Waste Resources**, v.6, n.1,6p., 2015.
- GIL, A. C. **Métodos e técnicas de Pesquisa Social**. 4. ed. São Paulo: Atlas, 1994.
- GONG, H.; CHEN, Z.; FAN, Y.; ZHANG, M. WU, W. Surface modification of activated carbon for siloxane adsorption. **Renewable Energy**, v.83, p.144-150, 2015.
- HUPPMANN, R., LOHOFF, H. W., SCHRÖDER, H. F. Cyclic siloxanes in the biological wastewater treatment process. **Fresenius Journal Analytical Chemistry**, v.354, p.66 – 71, 1996.
- SCHWEIGKOFLER, M., NIESSNER, R. Removal of siloxanes in biogases. **Journal Hazardous Materials**, v. 83, p.183 – 196, 2001.
- SILVESTRE, V.V. **Levantamento do potencial de geração de biogás de aterro sanitário para aproveitamento sob a forma de energia elétrica**. 2015. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental), UFSC.
- STODDART, J., ZHU, M., STAINES, J., ROTHERY, E., LEWICKI, R. Experience with halogenated hydrocarbons removal from landfill gas. **Proceedings Sardinia**, v.2, p.489 – 498, 1999.
- VAGENKNECHTOVÁ, A., CIAHOTNÝ, K., VRBOVÁ, V. Siloxanes removal from biogas using activated carbon. **Acta Polytechnica**, p. 131–138, 2017.
- WILLIS, J., ARNETT, C., DAVIS, S., SCHETTLER, J., SHAH, A., SHAW, R. Maximizing methane. **Water Environment Federation**, p. 77 – 81, 2007.