

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos

Juliana Mattos Bohrer Santos

**OCORRÊNCIA DE SILOXANOS NO BIOGÁS DE REATORES UASB E
AVALIAÇÃO DE PROCEDIMENTOS E PARÂMETROS DE AMOSTRAGEM**

Belo Horizonte
2023

Juliana Mattos Bohrer Santos

**OCORRÊNCIA DE SILOXANOS NO BIOGÁS DE REATORES UASB E
AVALIAÇÃO DE PROCEDIMENTOS E PARÂMETROS DE AMOSTRAGEM**

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos.

Área de concentração: Saneamento

Linha de pesquisa: Tratamento de águas residuárias

Orientador: Carlos Augusto de Lemos Chernicharo

Coorientador: Thiago de Alencar Neves

Belo Horizonte
2023

S237o

Santos, Juliana Mattos Bohrer.

Ocorrência de siloxanos no biogás de reatores UASB e avaliação de procedimentos e parâmetros de amostragem [recurso eletrônico] / Juliana Mattos Bohrer Santos. – 2023.

1 recurso online (164 f. : il., color.) : pdf.

Orientador: Carlos Augusto de Lemos Chernicharo.

Coorientador: Thiago de Alencar Neves.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia.

Apêndices: f. 161-164.

Bibliografia: f. 152-160.

Exigências do sistema: Adobe Acrobat Reader.

1. Engenharia sanitária - Teses. 2. Saneamento - Teses. 3. Biogás - Teses. 4. Reatores - Teses. 5. Esgoto - Tratamento - Teses. 6. Reator UASB - Teses. 7. Silica - Teses. 8. Energia - Teses. I. Chernicharo, Carlos Augusto de Lemos. II. Neves, Thiago de Alencar. III. Universidade Federal de Minas Gerais. Escola de Engenharia. IV. Título.

CDU: 628(043)



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
[ESCOLA DE ENGENHARIA]
COLEGIADO DO CURSO DE GRADUAÇÃO / PÓS-GRADUAÇÃO EM [SANEAMENTO, MEIO AMBIENTE E RECURSOS
HÍDRICOS]

FOLHA DE APROVAÇÃO

**"OCORRÊNCIA DE SILOXANOS NO BIOGÁS DE REATORES UASB E AVALIAÇÃO DE PROCEDIMENTOS E
PARÂMETROS DE AMOSTRAGEM "**

JULIANA MATTOS BOHRER SANTOS

Tese defendida e aprovada pela banca examinadora constituída pelos Senhores:

Prof. Carlos Augusto de Lemos Chernicharo

Prof. Thiago de Alencar Neves

Prof. Cláudio Leite de Souza

Prof. Emanuel Manfred Freire Brandt

Prof. Gustavo Rafael Collere Possetti

Prof. Sergio Francisco de Aquino

Aprovada pelo Colegiado do PG SMARH

Versão Final aprovada por

Profa. Priscilla Macedo Moura

Prof. Carlos Augusto de Lemos Chernicharo

Coordenadora

Orientador

Belo Horizonte, 26 de abril de 2023.



Documento assinado eletronicamente por **Emanuel Manfred Freire Brandt, Usuário Externo**, em 04/05/2023, às 10:33, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Sérgio Francisco de Aquino, Usuário Externo**, em 04/05/2023, às 12:16, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Carlos Augusto de Lemos Chernicharo, Professor do Magistério Superior**, em 05/05/2023, às 11:24, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Claudio Leite de Souza, Membro de comissão**, em 05/05/2023, às 16:12, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Thiago de Alencar Neves, Professor do Magistério Superior**, em 08/05/2023, às 09:33, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Gustavo Rafael Collere Possetti, Usuário Externo**, em 09/05/2023, às 19:23, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Priscilla Macedo Moura, Coordenador(a) de curso de pós-graduação**, em 11/12/2023, às 14:00, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://sei.ufmg.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **2273850** e o código CRC **C6DC2B74**.

Ao meu marido Alex, minha mãe, irmão e avós maternos.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente gostaria de agradecer ao Professor Carlos Augusto de Lemos Chernicharo, pela orientação durante o desenvolvimento desta pesquisa e pelas oportunidades de aprendizado, crescimento pessoal e desenvolvimento profissional. Gostaria de expressar minha imensa admiração e gratidão.

Ao Professor Thiago de Alencar Neves, pela coorientação deste trabalho e pela paciência e dedicação durante toda a pesquisa. Seu auxílio foi muito importante para o desenvolvimento deste estudo.

À aluna de iniciação científica, Luiza Fernandes, e aos pesquisadores Daniel Aparecido, Viviane Ramírez e Tiago Borges pelo apoio durante a pesquisa, sempre contribuindo de forma significativa para o desenvolvimento da mesma. Sem vocês o caminho teria sido muito mais longo e árduo.

Aos professores, Cláudio Souza, Emanuel Brandt, Gustavo Possetti e Sérgio Aquino, pela disponibilidade, leitura, e por ajudarem a melhorar este documento.

À Universidade de Cranfield, na pessoa da professora Ana Soares, pelas oportunidades e pela parceria. Ao Gabriel Tadeu pela imprescindível ajuda no desenvolvimento e confecção da adaptação utilizada no sistema de amostragem desenvolvido durante a pesquisa.

Ao meu marido, Alex, pelo amor, companheirismo, apoio, compreensão e paciência (muita) durante o período em que este trabalho se tornou prioridade. À minha mãe, Sandra, modelo de força e dedicação, por acreditar e incentivar os meus sonhos e sempre apoiar minhas escolhas. Ao meu irmão, por me presentear todos os dias com o amor mais puro e sincero, sempre me lembrando que a felicidade está nas coisas mais simples. Ao meu avô materno (*in memoriam*), que foi minha inspiração para nunca parar de estudar, sempre admirei sua inteligência e paixão pelos livros. Agradeço também por ter sido, por muitas vezes, minha referência paterna. À minha vizinha materna, por todo carinho, cuidado e ensinamentos. À toda minha família, por me estimular a sempre seguir em frente.

Aos amigos, Brenda Piteira, Bruna Coelho, Camila Trein, Déborah Melo, Eliakim Sassim, Eleonora, Erick Centeno, Fernanda Deister, Gabriela Coelho, Iacy Castro, Lucas Machado, Marcus Vinícius, Marise Daniele, Matheus Ferreira, Paula Rafaela, Tiago Borges, Viviana Ramírez, pelos ensinamentos, confiança, apoio nos momentos mais importantes, caronas e essenciais sessões de terapia.

A todos os professores e técnicos do Programa de Pós-graduação em Saneamento Meio Ambiente e Recursos Hídricos (PPG SMARH) por todo ensinamento transmitido. À Suze, pelo eficiente e essencial trabalho administrativo. Ao Programa de Pós-Graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos, pela oportunidade.

Aos funcionários do Departamento de Serviços Gerais da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), Edmilson, Giovani e Walney por todo apoio e suporte na resolução dos problemas que surgiram durante o período da pesquisa.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – CAPES, pela concessão da minha bolsa de doutorado. Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq, à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais – FAPEMIG, e ao Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia em Estações Sustentáveis de Tratamento de Esgoto – INCT ETEs Sustentáveis, pelo apoio financeiro ao projeto de pesquisa.

Ao governo britânico e às instituições partes do consórcio de implementação do Programa de Energia para o Brasil (*Brazil Energy Programme - 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. À empresa Alvim Análises, na pessoa do Gilberto Alvim, pelas importantes trocas de experiências na amostragem de siloxanos com *impingers* durante o projeto BEP e pela parceria mantida.

Agradeço a todos que, de alguma forma, participaram e contribuíram para a realização deste trabalho.

RESUMO

O biogás gerado em Estações de Tratamento de Esgoto (ETEs) contém, entre outros componentes, siloxanos, compostos presentes em diversos produtos, tais como cosméticos e itens de higiene pessoal. Durante a combustão do biogás, os siloxanos se transformam em dióxidos de silício, que causam a abrasão das peças móveis do sistema de geração de energia. Logo, o aproveitamento energético do biogás está condicionado ao atendimento dos limites de siloxanos exigidos pelos fabricantes dos equipamentos de conversão de energia e/ou pela resolução da Agência Nacional do Petróleo nº 685/2017. Contudo, a remoção de siloxanos do biogás é uma exigência recente no Brasil, sendo escassos os estudos que tenham avaliado sua concentração no biogás gerado em ETEs, principalmente em reatores UASB. Paralelamente, a aplicação da metodologia de amostragem com *impingers* (lavadores de gás), ainda não está completamente consolidada em termos de robustez analítica no Brasil. Portanto, a presente pesquisa teve como objetivo verificar a ocorrência de oito siloxanos cíclicos e lineares no biogás de reatores UASB e avaliar procedimentos e parâmetros de amostragem utilizando *impingers*. Para isso, foi realizado o monitoramento da concentração de siloxanos no biogás de reator UASB, avaliando a variação da concentração desses compostos ao longo do dia e entre os dias da semana e o efeito do local de amostragem (em reservatório ou na linha de gás) sobre a representatividade da amostra em termos da concentração média diária de siloxanos. Adicionalmente, foi desenvolvida e avaliada instrumentação analítica para amostragem por partição em solvente utilizando frascos do tipo *crimp*. Finalmente, foi testada a amostragem com *impingers* utilizando três solventes (metanol, acetona e acetonitrila), buscando aumentar a recuperação dos compostos nas matrizes gasosas. Os resultados indicaram que, em termos de composição qualitativa de siloxanos, o biogás de reatores UASB e de digestores de lodo são semelhantes, apresentando como siloxanos mais abundantes o D5, seguido pelo D4. Porém, em termos quantitativos, a mediana da concentração de siloxanos totais no biogás do reator UASB foi mais de 2,5 vezes menor que as medianas encontradas na literatura internacional para digestores de lodo. Foi verificada diferença significativa para os resultados das amostras de biogás coletadas em diferentes períodos do dia, enquanto que os resultados das amostras coletadas durante os finais de semana e dias úteis não foram diferentes em termos de concentração média de siloxanos. A representatividade da amostra, em termos da concentração média diária dos siloxanos, não foi afetada pelo ponto de amostragem quando consideradas as condições experimentais utilizadas neste estudo. A amostragem de siloxanos diretamente nos frascos tipo *crimp* apresentou desempenho igual ou superior ao da amostragem com *impingers*, possibilitando assim o aumento da segurança, simplicidade e economia do procedimento. Adicionalmente, foi observado que a acetonitrila pode ser uma alternativa para amostragem de siloxanos, uma vez que apresentou de moderada a alta absorção dos siloxanos em relação ao metanol e baixa volatilidade em relação à acetona. Os resultados obtidos contribuem para o adequado monitoramento da concentração de siloxanos no biogás e biometano, que é essencial para garantir o seu aproveitamento energético com segurança.

Palavras-chave: reator UASB; biogás; recuperação energética; siloxanos; *impinger*.

ABSTRACT

The biogas generated in Sewage Treatment Plants (STPs) contains, among other components, siloxanes, compounds present in various products, such as cosmetics and personal hygiene items. During the combustion of biogas, siloxanes are transformed into silicon dioxides, which cause abrasion of the moving parts of the power generation system. In this sense, the energy use of biogas depends on meeting the siloxane limits required by manufacturers of energy conversion equipment and/or by the Brazilian Oil Agency Resolution n^o. 685/2017. However, the removal of siloxanes from biogas is a recent requirement in Brazil, and there are very few studies that have evaluated its concentration in biogas generated in STPs, mainly in UASB reactors. At the same time, the application of the sampling methodology with impingers (gas bubblers), is not yet fully consolidated in terms of analytical robustness in Brazil. Therefore, the present research aimed to verify the occurrence of eight cyclic and linear siloxanes in biogas from UASB reactors and evaluate procedures and sampling parameters using impingers. For this, the concentration of siloxanes in the biogas from the UASB reactor was monitored, evaluating the variation in the concentration of these compounds throughout the day and between days of the week and the effect of the sampling point (in a reservoir or in the gas line) on the representativeness of the sample in terms of the average daily concentration of siloxanes. Additionally, analytical instrumentation for solvent partition sampling using crimp-type flasks was developed and evaluated. Finally, sampling with impingers using three solvents (methanol, acetone and acetonitrile) was tested, seeking to increase the recovery of the compounds in the gaseous matrices. The results indicated that, in terms of qualitative composition of siloxane, the biogas from UASB reactors and from sludge digesters are similar, with D5 being the most abundant siloxane, followed by D4. However, in quantitative terms, the median concentration of total siloxanes in the biogas from the UASB reactor was more than 2.5 times lower than the medians found in the international literature for sludge digesters. A significant difference was verified for the results of the biogas samples collected at different times of the day, while the results of the samples collected during weekends and weekdays were not different in terms of average concentration of siloxanes. The representativeness of the sample, in terms of the average daily concentration of siloxanes, was not affected by the sampling point when considering the experimental conditions used in this study. Sampling siloxanes directly in the crimp-type flasks presented a performance equal to or superior to that of sampling with impingers, thus allowing the increase of safety, simplicity and economy of the procedure. Additionally, it was verified that acetonitrile can be an alternative for sampling siloxanes, since it presented moderate to high absorption of siloxanes in relation to methanol and low volatility in relation to acetone. The results obtained contribute to the adequate monitoring of the concentration of siloxanes in biogas and biomethane, which is essential to guarantee their safe energy use.

Keywords: UASB reactor; biogas; energy recovery; siloxanes; impinger.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Principais rotas de destino dos siloxanos no meio ambiente.....	28
Figura 2 - Rotas de remoção dos siloxanos do esgoto em ETEs.....	38
Figura 3 - Concentração de siloxanos no afluente (a) e efluente (b) de ETEs.....	38
Figura 4 - Concentração e composição percentual* de siloxanos no lodo de ETEs.....	46
Figura 5 - Concentração e composição percentual* de siloxanos no biogás de digestores de lodo de ETEs.....	50
Figura 6 - Deposição de SiO ₂ na cabeça do cilindro de motor a gás causada pela oxidação de siloxanos, após mais de 3500 h de operação.....	57
Figura 7 - Principais metodologias de amostragem de siloxanos presentes no biogás: (a) sacos de amostragem; (b) <i>canister</i> ; (c) tubos de adsorção; (d) <i>impingers</i>	59
Figura 8 - Fluxograma metodológico.....	93
Figura 9 - Aparato de amostragem de biogás com <i>impingers</i> : (i) um reservatório pulmão; (ii) serpentina de cobre; (iii) frasco divisor de fluxo; (iv) frasco extravasor; (v) termômetro digital; (vi) conjunto de quatro <i>impingers</i> ; (vii) banho de gelo e (viii) bomba de amostragem.....	95
Figura 10 - Esquema da configuração do aparato experimental de campo.....	99
Figura 11 – Aparato de amostragem de biogás com <i>impingers</i> : (i) bomba peristáltica; (ii) serpentina de cobre; (iii) frasco divisor de fluxo; (iv) frasco extravasor; (v) termômetro digital; (vi) conjunto de quatro <i>impingers</i> ; (vii) banho de gelo e (viii) bomba de amostragem.....	100
Figura 12 - Desenho esquemático para identificação dos frascos dos ensaios de partição dos siloxanos da fase líquida (solvente) para a fase gasosa em laboratório.....	104
Figura 13 - Desenho esquemático da montagem experimental do teste de estanqueidade do aparato de amostragem de siloxanos em frascos tipo <i>crimp</i> , com imagem do suporte confeccionado em impressora 3D.....	106
Figura 14 - Desenho esquemático do aparato experimental para amostragem de siloxanos com diferentes solventes: (i) bomba peristáltica; (ii) serpentina de cobre; (iii) erlenmeyer acoplado a um manifold contendo uma entrada e quatro saídas; (iv) frasco divisor de fluxo com termômetro digital e frasco extravasor; conjunto de <i>impingers</i> em banho de gelo e bomba de amostragem utilizando (v) metanol, (vi) acetona e (vii) acetonitrila como solvente.....	109

Figura 15 - Cromatograma de mistura padrão de siloxanos com concentração de 1,5 $\mu\text{g.mL}^{-1}$	112
Figura 16 – Composição percentual de siloxanos no biogás do reator UASB (a) e concentração de siloxanos no biogás do reator UASB (b,c), digestor de lodo (c) e aterro sanitário (c).	115
Figura 17 - Resultados de produção de biogás no reator UASB: a) variações no período de 15 dias não consecutivos; b) variações ao longo de 24 horas	118
Figura 18 – Porcentagem da produção de biogás diária (a), concentração de siloxanos (b) e carga de siloxanos (c) do biogás do reator UASB para os diferentes períodos do dia monitorados.....	119
Figura 19 - Concentração de CH_4 , CO_2 , H_2S e N_2 no biogás do reator UASB nos períodos da manhã e da tarde.	120
Figura 20 - Concentração dos siloxanos D4 (a) e D5 (b) no biogás do reator UASB em dias úteis e finais de semana	121
Figura 21 - Concentração de siloxanos totais no biogás do reator UASB em dias úteis e finais de semana	122
Figura 22 - Produção e composição do biogás do reator UASB para dias úteis e finais de semana ao longo do período de monitoramento	122
Figura 23 - Concentração de siloxanos em amostras de biogás do reator UASB coletadas na linha e no reservatório (a) e concentração de siloxanos em amostras coletadas no reservatório nos períodos da manhã e da tarde (b).	123
Figura 24 - Concentração de CH_4 em amostras de biogás do reator UASB coletadas na linha e no reservatório (a) e concentração de CH_4 em amostras coletadas no reservatório nos períodos da manhã e da tarde (b).	124
Figura 25 - Volume acumulado médio de biogás durante o período de monitoramento.	125
Figura 26 - Cromatograma de mistura padrão de siloxanos com concentração de 10 $\mu\text{g.mL}^{-1}$	126
Figura 27 - Cromatogramas de análise de L2 obtidos utilizando metanol e acetona como solvente	128
Figura 28 – Destaque para os tubos de entrada e saída de gás e encaixe esmerilhado do <i>impinger</i> (a); local de inserção das agulhas (b); suporte para agulhas do sistema de amostragem de siloxanos em matriz gasosa utilizando frascos tipo <i>crimp</i> (c) ...	133

Figura 29 - Resultados da recuperação analítica dos oito siloxanos analisados nos testes realizados em laboratório utilizando solução padrão de siloxanos em <i>impingers</i> e frascos tipo <i>crimp</i>	133
Figura 30 - Concentração de siloxanos em amostras de biogás real coletadas em metanol utilizando <i>impingers</i> e frascos tipo <i>crimp</i>	134
Figura 31 - Resultados da recuperação analítica dos oito siloxanos analisados nos testes realizados em laboratório utilizando solução padrão de siloxanos	137
Figura 32 - Resultados da recuperação analítica dos surrogates (L2D e D4D) nos testes realizados em laboratório utilizando solução padrão de siloxanos	137
Figura 33 - Resultados da recuperação analítica dos siloxanos para cada solvente e concentração de siloxanos analisados	138
Figura 34 - Resultados da recuperação analítica dos siloxanos para cada solvente e concentração de siloxanos analisados	139
Figura 35 - Concentração de siloxanos em amostras de biogás de reator UASB coletadas em metanol, acetona e acetonitrila (N = 4)	140
Figura 36 - Resultados da recuperação analítica dos surrogates (L2D e D4D) nos testes realizados com biogás real	141
Figura 37: Cromatogramas de amostras branco em metanol, acetona e acetonitrila para análises realizadas no GC-MS	144
Figura 38: Cromatogramas do siloxano D3 em padrões preparados em metanol (a), acetona (b) e acetonitrila (c) para análises realizadas no GC-MS	146

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Classificação dos principais metilsiloxanos voláteis encontrados em estações de tratamento de esgoto sanitário.....	31
Tabela 2 – Propriedades físico-químicas dos metilsiloxanos voláteis, comumente encontrados no biogás.....	35
Tabela 3 – Concentração de siloxanos no esgoto.....	43
Tabela 4 – Concentração de siloxanos no lodo de esgoto.....	48
Tabela 5 – Concentração de siloxanos no biogás de digestores de lodo em ETEs..	53
Tabela 6 – Composição volumétrica típica do biogás.....	55
Tabela 7 – Compostos cujos teores devem ser reduzidos no biogás.....	56
Tabela 8 – Requisitos de qualidade do biogás quanto a concentração de siloxanos, conforme o uso pretendido e a tecnologia utilizada.....	58
Tabela 9 – Principais métodos de amostragem de siloxanos em biogás.....	62
Tabela 10 – Parâmetros da amostragem com tubos adsorventes.....	64
Tabela 11 – Parâmetros da amostragem com <i>impingers</i>	65
Tabela 12 – Principais características das metodologias existentes para amostragem de siloxanos em matriz gasosa.....	73
Tabela 13 – Principais vantagens e desvantagens das metodologias mais utilizadas para a amostragem de siloxanos em biogás.....	77
Tabela 14 – Estudos comparativos dos principais métodos de amostragem de amostras gasosas para análise de siloxanos.....	78
Tabela 15 – Estudos de caracterização e monitoramento da concentração de siloxanos em ETE.....	82
Tabela 16 – Principais características do reator UASB utilizado na pesquisa.....	94
Tabela 17 – Condições analíticas do método cromatográfico em GC-MS.....	97
Tabela 18 – Especificações dos frascos utilizados para coleta, transporte e armazenamento de amostras gasosas em solvente.....	101
Tabela 19 – Condições dos testes de estabilidade de mistura padrão de siloxanos em frascos de vidro do tipo <i>crimp</i>	102
Tabela 20 – Condições analíticas do método cromatográfico em GC-FID.....	103
Tabela 21 – Estatística descritiva dos parâmetros DQO, SST e TDH do reator UASB durante o período de monitoramento.....	110

Tabela 22 – Estatística descritiva dos parâmetros CH ₄ , CO ₂ , H ₂ S e N ₂ monitorados em amostras de biogás do reator UASB durante o período de monitoramento	111
Tabela 23 – Parâmetros de validação do método analítico: seletividade (TR), linearidade (R ²) e sensibilidade (LD e LQ) obtidos para os oito siloxanos analisados por GC-MS	112
Tabela 24 – Precisão para injeções intra- e inter-dia, recuperação analítica e exatidão – GC-MS	113
Tabela 25 – Parâmetros de validação do método analítico: seletividade (TR), linearidade (R ²) e sensibilidade (LD e LQ) obtidos para os oito siloxanos analisados por GC-FID.....	126
Tabela 26 – Precisão para injeções intra- e inter-dia, recuperação analítica e exatidão – GC-FID.....	127
Tabela 27 – Medianas de concentrações de siloxanos obtidas para o teste de estabilidade durante condições prováveis de transporte e resultado do teste estatístico aplicado.....	129
Tabela 28 – Medianas de concentrações de siloxanos obtidas para o teste de estabilidade durante condições prováveis de armazenamento e resultado do teste estatístico aplicado.....	131
Tabela 29 – Medianas de concentrações de siloxanos obtidas para o teste de estabilidade de septo íntegro e perfurado e resultados dos testes estatísticos aplicados.....	131
Tabela 30 – Resumo de resultados obtidos ao comparar frascos tipo crimp e tipo rosca	132
Tabela 31 – Resultados da recuperação analítica dos surrogates (L2D e D4D) nos testes realizados em laboratório utilizando solução padrão de siloxanos em <i>impingers</i> e frascos tipo <i>crimp</i>	134
Tabela 32 – Recuperação analítica dos <i>surrogates</i> para amostras coletadas com <i>impingers</i> e frascos tipo <i>crimp</i>	135
Tabela 33 – Resultados da recuperação do volume de solvente após a amostragem em <i>impingers</i> contendo acetona, metanol e acetonitrila	142
Tabela 34 – Ponto de ebulição e pressão de vapor dos solventes utilizados na amostragem de siloxanos com <i>impingers</i>	142

Tabela 35 – Seletividade (TR), linearidade (R^2), sensibilidade (LD e LQ), acurácia, precisão e a reprodutibilidade do método de análise de siloxanos em GC-MS para metanol, acetona e acetonitrila.....	147
Tabela 36 – Resultados dos testes estatísticos para comparação da concentração dos componentes do biogás entre os períodos do dia (manhã e tarde) para amostras coletadas na linha de gás.....	165
Tabela 37 – Resultados dos testes estatísticos para comparação da concentração dos componentes do biogás entre os dias da semana para amostras coletadas na linha de gás	165
Tabela 38 – Resultados dos testes estatísticos para comparação da concentração dos componentes do biogás entre os pontos de amostragem (linha e reservatório de gás)	166
Tabela 39 – Resultados dos testes estatísticos para comparação da concentração dos componentes do biogás entre os períodos do dia (manhã e tarde) para amostras coletadas no reservatório de gás	166
Tabela 40 – Resultados dos testes estatísticos para comparação da recuperação analítica dos siloxanos para os testes realizados em laboratório: diferentes solventes	167
Tabela 41 – Resultados dos testes estatísticos para comparação da recuperação analítica dos siloxanos para os testes realizados em laboratório: soluções padrão com diferentes concentrações para cada solvente	167
Tabela 42 – Resultados dos testes estatísticos para comparação da recuperação analítica dos siloxanos para os testes realizados em laboratório: solução padrão em diferentes solventes	168
Tabela 43 – Resultados dos testes estatísticos para comparação da concentração dos siloxanos em amostras de biogás coletadas em diferentes solventes	168

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas
- ANP - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
- CePTS - Centro de Pesquisa e Treinamento em Saneamento
- CH₄ - Metano
- CHP - Cogeração de eletricidade e calor em sistemas combinados (Combined Heat and Power)
- CO₂ - Dióxido de carbono
- CV - Coeficiente de variação
- DPR - Desvio padrão relativo
- DQO - Demanda Química de Óxigênio
- ETE - Estação de Tratamento de Esgoto
- GC-FID - Cromatógrafo Gasoso acoplado ao Detector de Ionização por Chamas (Gas Chromatography - Flame Ionization Detector)
- GC-MS - Cromatografia Gasosa acoplada à Espectrometria de Massas (Gas Chromatography-Mass Spectrometry)
- H₂ - Hidrogênio
- H₂S - Sulfeto de hidrogênio
- LD - Limite de detecção
- LQ - Limite de quantificação
- m³ - Metro cúbico
- mg - Miligrama
- min - Minuto
- N₂ - Nitrogênio
- NBR - Norma Brasileira
- NH₃ - Amônia
- PCI - Poder Calorífico Inferior
- Si - Silício

SST - Sólidos em Suspensão Totais

TDH - Tempo de detenção hidráulico

TR - Tempo de retenção

UASB – *Upflow Anaerobic Sludge Blanket*

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	21
2	REVISÃO DA LITERATURA	25
2.1	Siloxanos: origem e características.....	25
2.1.1	Principais fontes de siloxanos e rotas de destino no meio ambiente.....	25
2.1.2	Principais características dos siloxanos para sua mobilidade nos compartimentos ambientais	29
2.2	Ocorrência de siloxanos nas fases líquida, sólida e gasosa em estações de tratamento de esgoto	36
2.2.1	Fase líquida: esgoto sanitário.....	38
2.2.2	Fase sólida: lodo	46
2.2.3	Fase gasosa: biogás	50
2.3	Problemática da presença de siloxanos no biogás de estações de tratamento de esgoto	55
2.3.1	Origem e características do biogás	55
2.3.2	Efeitos da presença de siloxanos no biogás e requisitos de qualidade ...	56
2.4	Problemática da quantificação de siloxanos: amostragem e análise	59
2.4.1	Principais metodologias de amostragem de siloxanos no biogás	59
2.4.2	Análise comparativa das principais metodologias de amostragem de siloxanos presentes no biogás	62
2.4.3	Principais métodos de análise de siloxanos	80
2.5	Avaliação geral do estado da arte.....	89
3	PREMISSAS, HIPÓTESES E OBJETIVOS	91
3.1	Premissas e Hipóteses	91
3.2	Objetivo geral.....	92
3.3	Objetivos específicos	92
4	MATERIAL E MÉTODOS.....	93
4.1	Atividades laboratoriais e etapas experimentais	93
4.2	Reagentes e compostos alvo.....	93
4.3	Ocorrência de siloxanos em biogás de reator UASB (objetivo específico 1) 94	
4.3.1	Aparato experimental	94
4.3.2	Procedimento de amostragem de siloxanos no biogás	95
4.3.3	Métodos de análise de siloxanos.....	97
4.3.4	Cálculo da concentração de siloxanos	98
4.4	Efeito da variação diária e entre os dias da semana da concentração de siloxanos no biogás de um reator UASB sobre a representatividade da amostra em termos da concentração média diária de siloxanos (objetivo específico 2)	98

4.5	Avaliação do efeito do local de amostragem sobre a representatividade da amostra de biogás em termos da concentração média de siloxanos (objetivo específico 3)	99
4.6	Instrumentação para amostragem de siloxanos em fase gasosa (objetivo específico 4)	101
4.6.1	Avaliação do desempenho dos frascos de amostragem para armazenamento de amostras de siloxanos em solvente.....	101
4.6.2	Avaliação do desempenho do frasco tipo <i>crimp</i> para amostragem de siloxanos em matriz gasosa	103
4.7	Ensaio de partição de siloxanos em solvente (objetivo específico 5).....	107
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	110
5.1	Ocorrência de siloxanos em biogás de reator UASB (objetivo específico 1)	110
5.1.1	Condições operacionais do reator UASB	110
5.1.2	Validação parcial do método de análise de siloxanos em GC-MS	112
5.1.3	Caracterização do biogás gerado em reatores UASB quanto a concentração de siloxanos.....	114
5.2	Efeito da variação diária e entre os dias da semana da concentração de siloxanos no biogás de um reator UASB sobre a representatividade da amostra em termos da concentração média de siloxanos (objetivo específico 2).....	117
5.3	Avaliação do efeito do local de amostragem sobre a representatividade da amostra de biogás em termos da concentração média de siloxanos (objetivo específico 3)	123
5.4	Instrumentação para amostragem de siloxanos em fase gasosa (objetivo específico 4)	126
5.4.1	Validação parcial do método de análise de siloxanos em GC-FID.....	126
5.4.2	Resposta cromatográfica obtida com o uso do metanol e da acetona em GC-FID	127
5.4.3	Avaliação do desempenho dos frascos de amostragem para armazenamento de amostras de siloxanos em solvente.....	129
5.4.4	Avaliação do desempenho do frasco tipo <i>crimp</i> para amostragem de siloxanos em matriz gasosa	132
5.5	Ensaio de partição de siloxanos nos solventes metanol, acetona e acetonitrila (objetivo específico 5).....	136
5.5.1	Recuperação analítica dos siloxanos em metanol, acetona e acetonitrila	136
5.5.2	Resposta obtida nos cromatogramas para cada solvente utilizado.....	143
6	CONCLUSÕES	148
7	RECOMENDAÇÕES.....	154
	REFERÊNCIAS.....	156

1 INTRODUÇÃO

Os siloxanos são compostos orgânicos voláteis (COVs) que possuem estrutura química com ligações alternadas entre átomos de silício e oxigênio (Si-O-Si) e radicais metila (-CH₃) ligados a cada átomo de silício, também conhecidos como metil-siloxanos voláteis (*volatile methyl siloxanes* – VMS) (BLETSOU *et al.*, 2013). Esses compostos podem ser divididos em dois grupos em função da sua estrutura molecular: siloxanos lineares e cíclicos, sendo representados pelos termos Lx e Dx, respectivamente. A letra “x” indica a quantidade de átomos de silício na estrutura molecular. Por serem compostos inertes e apresentarem baixa tensão superficial, alta estabilidade térmica, elevada hidrofobicidade e compressibilidade, os siloxanos têm sido amplamente utilizados em diversas aplicações industriais e domésticas, tais como cosméticos e produtos de higiene pessoal (BLETSOU *et al.*, 2013; DE ARESPACOCCHAGA *et al.*, 2015; HORII; KANNAN, 2008).

Dada a grande variedade de produtos que contém siloxanos, a emissão e dispersão desses compostos no ambiente podem ocorrer através de diversas rotas de descarte/disposição de resíduos. A parcela dos siloxanos transferida para o esgoto sanitário tem origem nos produtos de enxague (ex.: shampoos) (BROOKE *et al.*, 2009; GOUIN *et al.*, 2013; VAN EGMOND *et al.*, 2013). Sabendo que o Brasil é o quarto maior mercado consumidor global de produtos de higiene pessoal, perfumaria e cosméticos (ABIHPEC, 2021), estudos sobre a ocorrência e comportamento dos siloxanos em estações de tratamento de esgotos (ETEs) devem ser incentivados.

Ao longo do processo de tratamento do esgoto sanitário, a degradação biológica não exerce papel relevante na remoção dos siloxanos, logo, devido à afinidade desses compostos à fase orgânica em suspensão e à sua volatilidade, são, em sua maioria, transferidos às fases sólida (lodo) e gasosa (atmosfera) nas ETEs aeróbias, por exemplo (DE ARESPACOCCHAGA *et al.*, 2015). Parte da fração retida na fase sólida é, posteriormente, volatilizada e integrada ao biogás produzido nos digestores anaeróbios de lodo (DE ARESPACOCCHAGA *et al.*, 2015). Adicionalmente, os siloxanos podem ainda ser transferidos diretamente ao biogás, quando o esgoto é submetido ao tratamento anaeróbio, por exemplo (ELLER, 2013).

Durante a combustão do biogás, os siloxanos se transformam em dióxidos de silício (SiO_2), composto com morfologia e tamanho de partícula similares a areia (ex.: silicatos e quartzo microcristalino), que causa graves danos ao sistema de geração de energia a partir do biogás e biometano (DE ARESPOCHAGA *et al.*, 2015). Nesse sentido, o monitoramento e controle das concentrações de siloxanos são necessários tanto para atender aos requisitos de aproveitamento energético do biogás gerado em ETEs e aterros sanitários, quanto para a sua purificação e comercialização como biometano (BRASIL, 2017). Adicionalmente, as nanopartículas de sílica, são consideradas cancerígenas, mutagênicas, asmogênicas ou tóxicas para o sistema reprodutivo e, quando não são retidas na câmara de combustão, podem contribuir para a poluição atmosférica (TANSEL; SURITA, 2014).

A remoção de siloxanos do biogás é uma exigência relativamente nova e os estudos científicos desenvolvidos no Brasil que tenham avaliado a concentração de siloxanos no biogás de ETEs são escassos. Ademais, a maioria dos estudos encontrados na literatura reportam resultados de caracterização de biogás gerado em digestores de lodo, sendo poucos os trabalhos sobre a ocorrência e quantificação de siloxanos em biogás de reatores anaeróbios tratando esgoto sanitário (ELLER, 2013). Isso porque, nos países onde a recuperação de energia a partir do biogás é bastante comum (ex.: Alemanha, Inglaterra, Itália e Estados Unidos) o biogás de ETEs é proveniente, principalmente, dos digestores de lodo, já que as condições climáticas menos favoráveis encontradas nesses países dificultam o tratamento anaeróbio do esgoto sanitário.

Considerando que os atuais índices de tratamento de esgoto sanitário no Brasil indicam a predominância de ETEs que utilizam a tecnologia anaeróbia, especialmente dos reatores UASB (*Upflow Anaerobic Sludge Blanket*) (ANA, 2020), o estudo da ocorrência dos siloxanos no biogás gerado nesses reatores é relevante. Dessa forma, será possível entender se a presença de siloxanos no esgoto sanitário representa uma limitação ao aproveitamento energético do biogás gerado em reatores UASB.

Em vista da baixa biodegradabilidade e solubilidade dos siloxanos em água, além da alta afinidade desses compostos ao material particulado, eles são transferidos preferencialmente da fase líquida (esgoto) para a fase sólida (lodo) (DE ARESPOCHAGA *et al.*, 2015). Por isso, espera-se que o biogás gerado em

reatores UASB apresente concentrações menores de siloxanos, quando comparados aos digestores de lodo, já que são usualmente operados a temperaturas mais baixas que os digestores de lodo, além de apresentarem menor concentração média de sólidos. Todavia, existe uma carência de estudos de caracterização do biogás de reatores UASB para a identificação e quantificação de siloxanos (ELLER, 2013).

A caracterização do biogás de reatores UASB deve considerar um planejamento da amostragem para garantir a coleta de amostras representativas, já que mesmo para amostras compostas a variabilidade da concentração de siloxanos ainda pode ser uma limitação. Isso porque as concentrações de siloxanos no esgoto bruto variam com a flutuação da vazão de esgoto ao longo do dia (WANG *et al.*, 2015), o que pode gerar picos de concentração de siloxanos no biogás de reatores UASB, por exemplo, que podem interferir na representatividade amostral.

Outro aspecto que pode ser decisivo para a obtenção de amostras representativas de biogás para determinação de siloxanos é o local de amostragem, se for realizada em reservatório de gás (matriz gasosa equalizada) ou na linha de gás (matriz gasosa potencialmente não equalizada). Considerando a carência de informação sobre esse tema, e sabendo que a obtenção de amostras representativas é fundamental para a tomada de decisão quanto ao nível de eficiência requerido para o aproveitamento energético do biogás e para a operação adequada dos sistemas de tratamento, estudos que considerem esses aspectos da amostragem são de extrema importância.

No que tange à identificação e quantificação dos siloxanos em matrizes gasosas, uma das metodologias mais utilizada é a amostragem com frascos lavadores de gás (*impingers*) e quantificação por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (*gas chromatography – mass spectrometry*, GC-MS), normatizada no Brasil pela NBR 16 560 (2017). Contudo, sua aplicação ainda não está completamente consolidada em termos de robustez analítica no Brasil. Por esse motivo, novos estudos são necessários para avaliar as etapas analíticas envolvendo a amostragem, preparo e acondicionamento de frascos e amostras, transporte e métodos analíticos. O avanço de estudos dessa natureza poderá contribuir no sentido de prover dados para a consolidação da norma NBR 16 560 e permitir o monitoramento dos siloxanos com maior precisão.

Paralelamente, ainda existe a demanda por pesquisas que busquem minimizar as desvantagens da metodologia de amostragem com *impingers*, tais como: longa duração da amostragem (entre 4 h e 6 h); complexidade do procedimento de coleta; riscos da manipulação de solventes orgânicos (ex.: metanol); e, seletividade e capacidade do solvente em absorver os siloxanos. Nesse contexto, o desenvolvimento de instrumentação analítica para amostragem mais robusta, segura e menos complexa, além da avaliação dos efeitos da polaridade e afinidade química de solventes por moléculas de siloxanos pode ser uma importante linha de pesquisa para o desenvolvimento de testes mais rápidos e sensíveis (PIECHOTA, 2021).

Portanto, o presente trabalho buscou trazer avanços que contribuam para: (i) reduzir a carência de informações sobre a ocorrência e quantificação de siloxanos em biogás de reatores UASB; (ii) entender os efeitos das variações da concentração de siloxanos no biogás sobre a representatividade das amostras em termos de concentração média; e (iii) aprimorar o desempenho e a aplicabilidade da metodologia de amostragem de biogás em solvente.

O desenvolvimento de estudos nessa temática pode estimular o incremento da produção de energia renovável e, conseqüentemente, contribuir para aumentar a sustentabilidade nos processos de tratamento de esgoto. Isso porque o adequado monitoramento e controle de siloxanos no biogás evita medições subestimadas que podem levar ao aumento dos custos operacionais e/ou à operação inadequada do processo de tratamento do biogás. Adicionalmente, estudos dessa natureza contribuem para a criação e a revisão dos marcos normativos no Brasil que estabeleçam procedimentos de coleta e análise de siloxanos, assim como valores de referência para a concentração desses compostos no biogás.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Siloxanos: origem e características

2.1.1 Principais fontes de siloxanos e rotas de destino no meio ambiente

Os organosiloxanos (ou metil siloxanos voláteis da sigla em inglês *volatile methyl siloxanes* - VMS) representam uma das classes mais importantes de materiais de organosilício e possuem uma estrutura com ligações alternadas de átomos de silício e oxigênio (Si-O-Si) e radicais metila ligados a cada átomo de silício (BLETSOU *et al.*, 2013). Esses polímeros são produzidos artificialmente, visto que a ligação entre um átomo de silício e um grupo metil ou qualquer outro grupo orgânico não é encontrada na natureza (DE ARESPOCHAGA *et al.*, 2015). Os VMS são divididos em dois grupos em função da sua estrutura molecular: lineares e cíclicos, sendo representados pelos termos Lx e Dx, respectivamente. A letra “x” indica a quantidade de átomos de silício na estrutura molecular.

Por serem compostos inertes e apresentarem baixa tensão superficial; resistência à oxidação e a altas temperaturas; elevada hidrofobicidade e compressibilidade, os siloxanos têm sido amplamente utilizados em diversas aplicações industriais e domésticas, tais como produtos eletrônicos, móveis, produtos para uso em saúde, utensílios de cozinha, agentes antiespumantes, produtos automotivos, selantes, cosméticos (ex.: cremes para pele, maquiagem, e protetores solar) e produtos de higiene pessoal (ex.: xampus, condicionadores e desodorantes) (BLETSOU *et al.*, 2013; DE ARESPOCHAGA *et al.*, 2015; HORII; KANNAN, 2008).

Alguns estudos determinaram as concentrações de siloxanos em diferentes produtos de higiene pessoal, cosméticos e produtos domésticos e industriais (HORII; KANNAN, 2008; LU *et al.*, 2011; TRAN *et al.*, 2019a). Em revisão da literatura sobre a concentração de siloxanos em produtos de consumo, Tran *et al.* (2019) verificaram que a grande maioria dos trabalhos avaliou a concentração de siloxanos em produtos de cuidado pessoal (higiene pessoal e cosméticos), sendo escassos as pesquisas que tenham avaliado outras categorias de produtos.

Baixas concentrações de siloxanos ((0,005 a 22,2) $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, para 15 siloxanos) foram encontradas em produtos domésticos como chupetas, brinquedos e

utensílios de cozinha. Por outro lado, em produtos industriais e aditivos da China, como removedor de manchas, agentes amaciantes de tecidos, lubrificantes para máquinas e tintas para automóveis, foram encontradas elevadas concentrações (até (8280 e 72 700) $\mu\text{g.g}^{-1}$ para siloxanos cíclicos totais (D4-D6) e siloxanos lineares totais (L5-L16), respectivamente) (TRAN *et al.*, 2019a). Apesar dos siloxanos serem utilizados em outros produtos como tapetes, têxteis, roupas, eletrônicos e móveis, suas concentrações nestes itens ainda não foram quantificadas (LUCATTINI *et al.*, 2018).

No que se refere aos produtos de higiene pessoal e cosméticos, Tran *et al.* (2019) verificaram que as concentrações e padrões de siloxanos variaram entre os tipos de produtos, marcas, origens e idade dos usuários (menores frequências e concentrações em produtos para bebês). De forma geral, os produtos de países da América do Norte e da Europa possuem concentrações mais altas de siloxanos do que os de países asiáticos como China e Vietnã (TRAN *et al.*, 2019a). Ademais, a composição dos produtos de consumo dos Estados Unidos e do Japão eram predominantemente de compostos cíclicos, enquanto que os da China continham principalmente compostos lineares (HORII; KANNAN, 2008; LU *et al.*, 2011; TRAN *et al.*, 2019a).

Quanto a distribuição de siloxanos cíclicos e lineares nos produtos de cuidado pessoal, Tran *et al.* (2019) verificaram que as maiores concentrações de siloxanos cíclicos foram determinadas em produtos para a pele, como antitranspirantes, bases líquidas e protetores solares (máximo de 68 600 $\mu\text{g.g}^{-1}$ para o D5 em amostra de antitranspirante adquirida no Canadá). Produtos para o cabelo, como sprays, géis, mousses, condicionadores e shampoos, também foram caracterizados por grande incidência de siloxanos cíclicos (até 102 000 $\mu\text{g.g}^{-1}$ para o D5 em amostra de spray de cabelo adquirida na Holanda), enquanto que produtos como sabonetes, espumas de barbear, géis de barbear e cremes dentais apresentaram menores concentrações ((0,09 a 67,3) $\mu\text{g.g}^{-1}$). O D5 foi o siloxano cíclico mais abundante em quase todos os produtos de cuidado pessoal examinados (TRAN *et al.*, 2019a).

Por outro lado, os siloxanos lineares foram mais encontrados em produtos como loções para a pele, sabonetes corporais, sabonetes e produtos de maquiagem da China (até 52 600 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ em amostra de maquiagem) (LU *et al.*, 2011). Entre os siloxanos lineares, os compostos com maior peso molecular (L9 a L12) foram predominantes em muitos produtos de cuidado pessoal, com exceção de algumas amostras de sabonete, que continham maiores proporções de L4 a L8 (TRAN *et al.*, 2019a).

Nesse contexto, o aumento da produção de siloxanos e uso generalizado em diversos produtos de consumo diários, assim como o crescimento da consciência dos riscos ambientais e de exposição humana a esses compostos, tem aumentado o interesse nas análises de siloxanos em amostras biológicas e ambientais (MOJSIEWICZ-PIEŃKOWSKA; KRENCZKOWSKA, 2018).

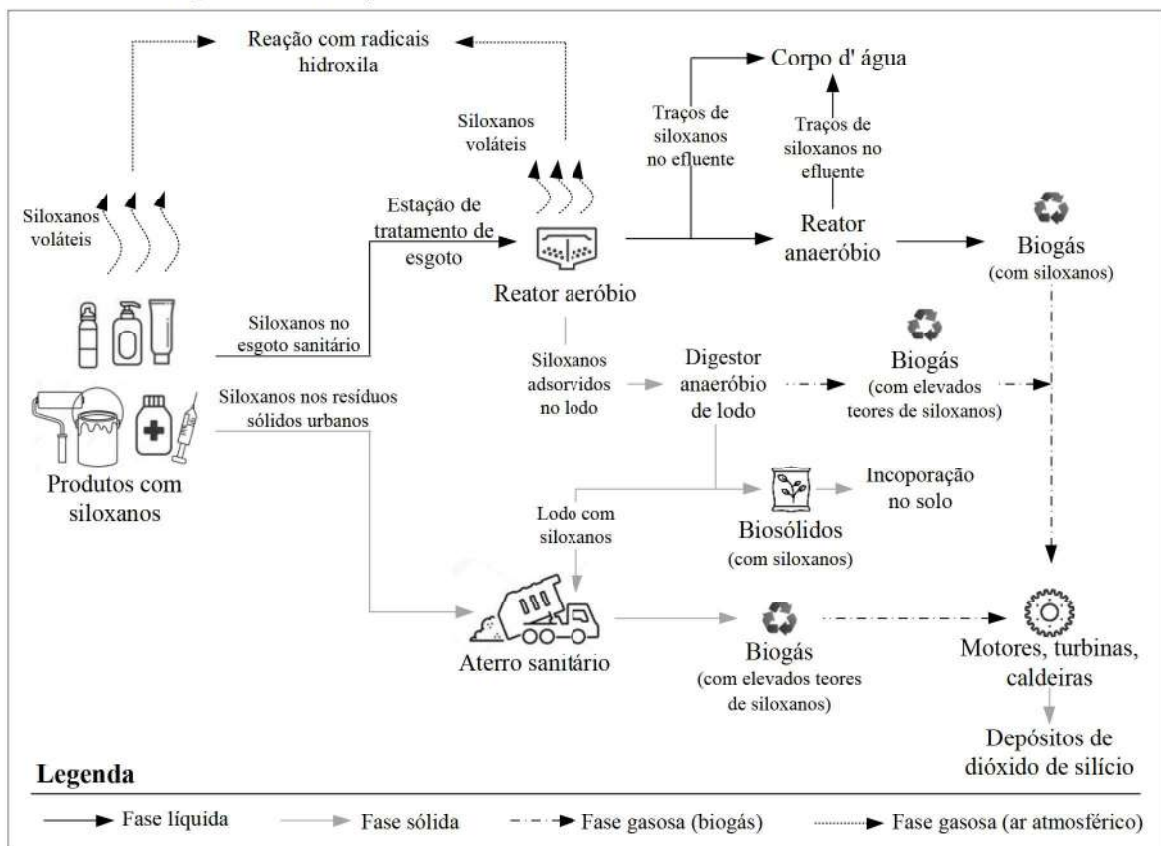
Dada a grande variedade de produtos que contém siloxanos, a liberação e dispersão desses compostos no ambiente podem ocorrer através de diversas rotas de descarte de resíduos. A grande maioria dos siloxanos é volatilizada para a atmosfera através de produtos de cuidados pessoais aplicados na pele do tipo *leave-on* (ex.: cremes para pele e antitranspirantes) (BROOKE *et al.*, 2009; KIERKEGAARD; MCLACHLAN, 2013), ficando sujeitos ao transporte atmosférico de longo alcance ou serem efetivamente removidos da atmosfera predominantemente por meio da reação com radicais hidroxila (DE ARESPACOHAGA *et al.*, 2015; HOMEM; RATOLA, 2020; MCLACHLAN *et al.*, 2010; MOJSIEWICZ-PIEŃKOWSKA; KRENCZKOWSKA, 2018).

Alternativamente, a parcela perdida para o esgoto sanitário ocorre a partir de produtos de enxague (ex.: shampoos) (BROOKE *et al.*, 2009; GOUIN *et al.*, 2013; VAN EGMOND *et al.*, 2013). Chegando às ETEs, os siloxanos podem ser volatilizados para a atmosfera, adsorvidos no lodo, volatilizados e incorporados ao biogás ou lançados nos cursos d'água. A partir do lodo, os siloxanos podem ser incinerados, dispostos no solo ou descartados em aterros sanitários (LASSEN *et al.*, 2005).

Adicionalmente, a maioria dos siloxanos usados em produtos industriais e domésticos (como elastômeros e resinas) são destruídos no processo de incineração de resíduos hospitalares ou dispostos em aterros sanitários (BROOKE *et al.*, 2009; DE ARESPACOHAGA *et al.*, 2015; LASSEN *et al.*, 2005), podendo ser incorporados ao

solo aterrado, volatilizados para a atmosfera ou incorporados ao biogás. Os siloxanos são quase 100 % mineralizados pela incineração, nesse sentido, a liberação desses compostos para a atmosfera a partir de unidades de incineração são consideradas insignificantes (LASSEN *et al.*, 2005). Ressalta-se, ainda, que o descarte irregular de resíduos pode fazer com que o transporte de siloxanos para os diferentes compartimentos ambientais seja ainda mais diversificado. A **Figura 1** mostra as principais rotas de destino dos siloxanos no meio ambiente.

Figura 1 - Principais rotas de destino dos siloxanos no meio ambiente.



Fonte: Adaptado de BEP (2022)

Considerando que as principais fontes de siloxanos para as ETEs são os produtos de enxague, principalmente os de cuidado pessoal (cosméticos e higiene pessoal), pode-se inferir que além dos fatores discutidos anteriormente (composição, tipos, marcas, origens etc.), o consumo desses produtos pela população também exercerá um papel chave para a introdução de siloxanos no meio ambiente por essa rota de destino.

O Brasil é o quarto maior mercado consumidor global de higiene pessoal, perfumaria e cosméticos, representando 4,3 % do mercado e aproximadamente US\$ 22,9 bilhões em vendas ao consumidor no ano de 2021. A primeira, segunda e terceira posição

são ocupadas pelos EUA (19,4 % com US\$ 102,6 bilhões); China (16,7 % com US\$ 88,2 bilhões) e Japão (6,2 % com US\$ 32 bilhões). De 2019 para 2021, o Brasil manteve a segunda colocação em consumo de desodorantes, perfumes e produtos masculinos e a terceira em produtos infantis e proteção solar. Cuidados com o cabelo se manteve na quarta colocação, produtos para banho e higiene oral caíram da quarta para a quinta colocação, maquiagens da quinta para a sétima, e produtos depilatórios da sexta para a décima posição. Em produtos para pele o Brasil continua como oitavo maior mercado consumidor do mundo (ABIHPEC, 2023). Em 2018, o Brasil representava 48,6 % do mercado consumidos da América Latina, seguido pelo México (15,8 % de representatividade), Argentina (6,9 %), Colômbia (5,6 %) e Chile (5,6 %). No contexto do mercado global a América Latina representava 12,7 % do consumo de produtos de higiene pessoal, perfumaria e cosméticos (ABIHPEC, 2019).

Nesse contexto, ressalta-se a grande importância dos estudos sobre a ocorrência e o comportamento dos siloxanos em ETEs brasileiras. A contribuição de pesquisas nesse tema está relacionada não apenas ao conhecimento das cargas lançadas no meio ambiente e estimativas de riscos ambientais, mas também para guiar o monitoramento e controle de siloxanos no biogás (principal objetivo deste estudo), visto que a presença desses compostos limita seu aproveitamento energético (vide item 2.3.2).

2.1.2 Principais características dos siloxanos para sua mobilidade nos compartimentos ambientais

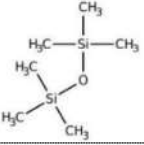
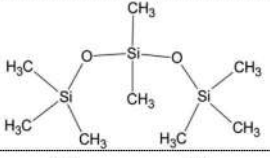
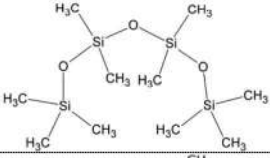
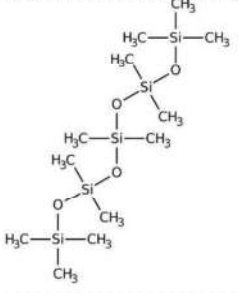
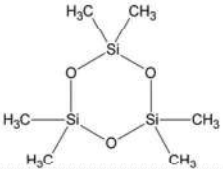
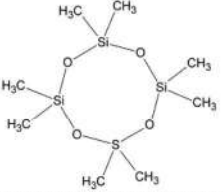
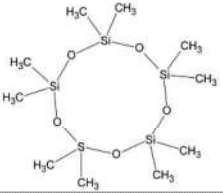
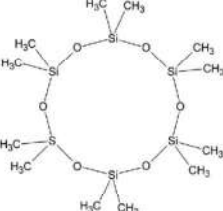
Apesar dos materiais de organosilício serem usualmente classificados em duas categorias, organosilanos e organosiloxanos ("silicones"), essas classes não são específicas o suficiente para representar todas as estruturas de materiais disponíveis comercialmente para aplicações industriais e domésticas. Dessa forma, as seguintes nomenclaturas devem ser consideradas: organosilanos; organosiloxanos; dimetilsiloxanos poliméricos (comumente conhecidos como polidimetilsiloxanos ou PDMS); dimetilsiloxanos poliméricos modificados (polidimetilsiloxanos modificados); resinas de organosiloxano (silicone) e elastômeros de organosiloxano (silicone) (ALLEN; KOCHS; CHANDRA, 1997).

Dentre essas classes, as mais importantes são organosiloxanos e dimetilsiloxanos poliméricos (polidimetilsiloxanos, PDMS) (BLETSOU *et al.*, 2013). Os organosiloxanos são alquilsiloxanos oligoméricos em configurações cíclicas ou lineares, sendo que os mais importantes são os metilsiloxanos, também conhecidos como "metilsiloxanos voláteis" (VMS) (ALLEN; KOCHS; CHANDRA, 1997).

Os metilsiloxanos são compostos orgânicos voláteis formados por moléculas poliméricas de organosilício, que consistem em uma estrutura com ligações alternadas de átomos de silício e oxigênio (Si-O-Si) e radicais metila ligados a cada átomo de silício (BLETSOU *et al.*, 2013). Os metilsiloxanos são representados pelos termos L_x e D_x em função da sua estrutura molecular: lineares e cíclicos, respectivamente. A letra "x" indica a quantidade de átomos de silício na estrutura molecular. Na **Tabela 1** são mostradas as nomenclaturas dos principais metilsiloxanos, comumente encontrados em estações de tratamento de esgoto sanitário, assim como suas estruturas e fórmulas moleculares.

Para melhor entendimento dos principais destinos dos siloxanos e dos processos de dispersão e transporte nos compartimentos ambientais (água, solo, atmosfera e biota), o conhecimento de suas propriedades físico-químicas se torna indispensável. A mobilidade dos siloxanos nos compartimentos ambientais pode ser atribuída a algumas propriedades físico-químicas, como a solubilidade em água, pressão de vapor, a constante de *Henry* (K_h), o coeficiente de partição octanol/água (K_{ow}) e o coeficiente de partição solo/água referente ao carbono orgânico (K_{oc}). Essas propriedades podem ser utilizadas para estimar a ocorrência e tendência dos siloxanos serem transportados em diferentes interfaces e matrizes ambientais. Nesse sentido, alguns conceitos básicos e importantes são sumarizados a seguir (ATSDR, 2005; EARL *et al.*, 2003; NATIONAL RESEARCH COUNCIL, 2014):

Tabela 1 – Classificação dos principais metilsiloxanos voláteis encontrados em estações de tratamento de esgoto sanitário

Nomenclatura	Sigla	Fórmula molecular	Estrutura molecular
Hexametildisiloxano	L2	$C_6Si_2H_{18}O$	
Octametiltrisiloxano	L3	$C_8Si_3H_{24}O_2$	
Decametiltetrasiloxano	L4	$C_{10}Si_4H_{30}O_3$	
Dodecametilpentasiloxano	L5	$C_{12}H_{36}Si_5O_4$	
Hexametilciclotrisiloxano	D3	$C_6Si_3H_{18}O_3$	
Octametilciclotetrasiloxano	D4	$C_8Si_4H_{24}O_4$	
Decametilciclopentasiloxano	D5	$C_{10}Si_5H_{30}O_5$	
Dodecametilciclohexasiloxano	D6	$C_{12}Si_6H_{36}O_6$	

- **Solubilidade em água:** se refere à quantidade máxima que uma substância se dissolve em um determinado volume de água pura a uma dada temperatura. A

solubilidade indica a capacidade de um contaminante de se mover com a água (advecção, lixiviação), por exemplo, e pode ser influenciada pelas condições ambientais, como temperatura e pH, o que, por sua vez, também afeta a volatilização do contaminante da água. A solubilidade pode ainda ser afetada pela presença de outros compostos presentes na água que modificam a força iônica do meio e, dessa forma, a partição dos contaminantes nas interfaces com a fase líquida.

- **Pressão de vapor:** é a pressão exercida por um vapor ou gás em equilíbrio termodinâmico com seu líquido ou sólido de origem. É uma medida da tendência de compostos atingirem a evaporação a uma dada temperatura de referência. Geralmente, quanto maior a pressão de vapor, maior é a velocidade com que ocorre a volatilização do composto.
- **Constante de Henry (K_H):** é a medida da tendência de um composto químico em sua forma gasosa, estar solubilizado em água, a uma dada pressão e temperatura. A constante de *Henry* estabelece que a quantidade dissolvida de um gás em um líquido é proporcional a pressão parcial desse gás acima do líquido para um sistema em equilíbrio termodinâmico. A constante de *Henry* é usualmente utilizada para entender a partição de compostos entre a água e o ar ou vice versa. Processos de volatilização de contaminantes nas interfaces das águas subterrâneas, dos poros do solo, de superfícies úmidas do solo e da superfície da água para o ar, podem ser avaliados usando como ferramenta a constante de *Henry*. A Lei de *Henry* pode ser expressa matematicamente pelas equações $C_{\text{equil}} = H^{\text{CP}} \times p_{\text{gás}}$ e $p_{\text{gás}} = H^{\text{PC}} \times C_{\text{equil}}$, nas quais C_{equil} é a concentração do gás dissolvido no líquido (mg.L^{-1} ou mol.m^{-3}); $p_{\text{gás}}$ é a pressão parcial do gás acima do líquido em condição de equilíbrio (atm); H^{CP} é a constante de solubilidade da Lei de *Henry* para um gás em uma dada temperatura ($\text{mg.L}^{-1}.\text{atm}^{-1}$); e H^{PC} é a constante de volatilidade da Lei de *Henry* para um gás em uma dada temperatura ($\text{atm.m}^3.\text{mol}^{-1}$) (SANDER, 2015). Uma constante de volatilidade de *Henry* elevada corresponde a uma tendência maior de um composto estar na fase gasosa.
- **Coefficiente de partição ao carbono orgânico (K_{oc}):** descreve a afinidade que um composto químico tem ao carbono orgânico, ou seja, a tendência de os compostos

serem retidos no solo e sedimentos (considerando o teor de carbono orgânico presente no meio). Este coeficiente é frequentemente referido como coeficiente de retenção normalizado ao carbono orgânico e é calculado a partir do valor do coeficiente de partição da fase líquida para a sólida (K_d) e do percentual de carbono orgânico da matéria orgânica. Valores de K_{oc} elevados podem indicar que os compostos se ligam fortemente à matéria orgânica do solo, não estando amplamente disponíveis para mover-se para outras matrizes.

- **Coeficiente de partição octanol/água (K_{ow}):** indica a tendência de um composto químico estar mais solúvel na fase orgânica ou na fase aquosa, avaliado por sua partição em cada uma das fases, representando como esse composto químico é distribuído em equilíbrio entre o octanol e a água. Compostos com valores de K_{ow} mais altos têm maior probabilidade de bioacumulação.
- **Fator de bioconcentração (FBC):** é uma medida da extensão da partição química em equilíbrio entre um meio biológico, como peixe ou tecido vegetal, e um meio externo, como água. Substâncias com um FBC > 2000 são consideradas bioacumulativas, enquanto que substâncias com valores de FBC > 5000 são consideradas muito bioacumulativas (ECHA, 2017).

No que tange à dispersão dos siloxanos nos compartimentos ambientais, espera-se que a tendência à partição para fase gasosa seja acentuada, dado os valores da constante de volatilidade da Lei de *Henry* ((0,6 a 115,5) atm.m³.mol⁻¹) (**Tabela 2**). Em termos comparativos, os valores da constante de volatilidade do metano (CH₄), do sulfeto de hidrogênio (H₂S) e dos COVs benzeno e tolueno são (0,7; 0,01; 0,01 e 0,01) atm.m³.mol⁻¹, respectivamente (SANDER, 2015). No entanto, esse processo pode ser atenuado pela sorção a sólidos em suspensão e sedimentos na coluna d'água, indicada pelos valores de K_{oc} estimados (393,3 a 1 174 000) (**Tabela 2**).

Se liberados no solo, espera-se que os siloxanos apresentem significativa afinidade ao meio, dado aos relativamente altos valores de K_{oc} (com exceção do L2 que deve apresentar ligeira mobilidade se comparado aos outros siloxanos). A partição dos siloxanos para fase gasosa a partir de superfícies úmidas do solo deve ser relevante

(principalmente para o L5 e L4) dado aos valores das constantes da Lei de *Henry* estimadas, assim como a partir de superfícies de solo seco, considerando sua pressão de vapor ((0,02 a 42,1) mmHg) (**Tabela 2**).

Ainda considerando os valores de pressão de vapor, se liberados em sua forma pura na atmosfera espera-se que se mantenham apenas como vapor. Os metil siloxanos voláteis não absorvem radiação com comprimento de onda > 190 nm e, portanto, não se espera que sejam suscetíveis à fotólise direta pela radiação solar (HOMEM; RATOLA, 2020). Em fase de vapor, os siloxanos D4, D5 e D6 serão predominantemente degradados na atmosfera pela reação com radicais hidroxila produzidos fotoquimicamente, a meia-vida dessa reação no ar é estimada entre 9 e 10 dias (DE ARESPACOHAGA *et al.*, 2015; PUBCHEM DATABASE, 2021).

De modo geral, os siloxanos são bastante resistentes à biodegradação, nesse sentido, não se espera que esta seja uma rota importante de destino ambiental (PUBCHEM DATABASE, 2021). Adicionalmente, valores do fator de bioconcentração (FBC) maiores que 2000, estimados a partir do log Kow e método de regressão matemática, sugerem um potencial para bioacumulação dos siloxanos D6, D5, L4 e L5 em organismos aquáticos (**Tabela 2**) (ECHA, 2017).

Tabela 2 – Propriedades físico-químicas dos metilsiloxanos voláteis, comumente encontrados no biogás

Nome	Sigla	Fórmula molecular	Massa molar (g.mol ⁻¹)	Pressão de vapor (mmHg) 25°C	Ponto de ebulição (°C)	log K _{ow}	H _{pc} (atm.m ³ .mol ⁻¹) 25 °C	K _{oc} (1)(a)	K _{oc} (b) 25°C	Solubilidade em água (mg.L ⁻¹) 25°C	BCF ⁽²⁾
Hexametildisiloxano	L2	C ₆ Si ₂ H ₁₈ O	162,38	42,1 ^(b)	101	4,2 ^(a) ; 5,2 ^(b)	2,9 ^(a) ; 4,79 ^(b)	393,3	5623	2,88 ^(a) ; 0,93 ^(b)	342
Octametiltrisiloxano	L3	C ₈ Si ₃ H ₂₄ O ₂	236,53	3,34 ^(b)	153	4,8 ^(a) ; 6,6 ^(b)	7,27 ^(a) ; 20,0 ^(b)	3179	23 442	0,149 ^(a) ; 0,034 ^(b)	990,8
Decametiltetrasiloxano	L4	C ₁₀ Si ₄ H ₃₀ O ₃	310,68	0,375 ^(b)	194	5,4 ^(a) ; 8,2 ^(b)	28,39 ^(a) ; 110,0 ^(b)	25 700	63 096	0,007 ^(b)	2871
Dodecаметилпентасилоксано	L5	C ₁₂ H ₃₆ Si ₅ O ₄	384,84	0,102 ^(b)	232	6,0 ^(a) ; 9,6 ^(b)	115,5 ^(a) ; 270,0 ^(b)	207 800	346 737	0,0003 ^(b)	8318
Hexametilciclotrisiloxano	D3	C ₆ Si ₃ H ₁₈ O ₃	222,46	3,53 ^(a) ; 8,7 ^(b)	134	4,5 ^(a) ; 5,6 ^(b)	0,613 ^(a) ; 1,5 ^(b)	2221	3 548	0,00156 ^(b)	548,8
Octametilciclotetrasiloxano	D4	C ₈ Si ₄ H ₂₄ O ₄	296,62	1,05 ^(b)	176	5,1 ^(a) ; 6,7 ^(b)	8,41 ^(a) ; 11,94 ^(b)	17 960	14 791	0,056 ^(a)	1687
Decametilciclopentasiloxano	D5	C ₁₀ Si ₅ H ₃₀ O ₅	370,77	0,2 ^(b)	210	5,2 ^(a) ; 8,0 ^(b)	2,289 ^(a) ; 33,10 ^(b)	145 200	39 811	0,046 ^(a) ; 0,017 ^(b)	2014
Dodecаметилциклоhexasiloxano	D6	C ₁₂ Si ₆ H ₃₆ O ₆	444,92	0,0225 ^(b)	245	6,3 ^(a) ; 9,1 ^(b)	4,151 ^(a) ; 48,80 ^(b)	1 174 000	120 226	0,005 ^(b)	14 890

(1) Calculado a partir do modelo PCKOCWIN v1.66 da EPI Suite v3.20; (2) BCF: fator de bioconcentração, calculado a partir do log K_{ow} e método de regressão pelo modelo BCFWIN v2.17 da EPI Suite.

Fonte: (a) CHEMSPIDER DATABASE (2021); (b) HOMEM; RATOLA (2020)

Ao se comparar os siloxanos entre si, pode-se verificar que a solubilidade em água e a pressão de vapor tendem a diminuir com o aumento do comprimento da cadeia de siloxanos (BLETSOU *et al.*, 2013). Dessa forma, L2, L3, D3 e D4 apresentam maior pressão de vapor e solubilidade em comparação ao L4, L5, D5 e D6. Portanto, considerando os valores de K_{oc} , K_{ow} , constante de volatilidade da Lei de *Henry* e solubilidade em água, os siloxanos de moléculas menores tendem a volatilizar com maior facilidade quando em contato com o solo e com menor facilidade quando em contato com a água pura. Os valores de K_{oc} e K_{ow} estão diretamente relacionados à massa molecular dos siloxanos, ou seja, os siloxanos com maiores tamanhos moleculares (D6, L5, D5, L4) tendem a ficar retidos no solo e sedimentos ou permanecerem solúveis na fase orgânica.

No entanto, a atuação de diversos fatores tais como: condições ambientais, ambiente químico, quantidade de matéria orgânica, temperatura, lixiviação, polimerização dos siloxanos, dentre outros, dificultam a previsão do comportamento desses compostos no meio com base apenas na avaliação de suas propriedades físico-químicas.

Dada a vida relativamente longa dos siloxanos no meio ambiente (por serem geralmente resistentes a biodegradação), a preocupação sobre os riscos ambientais e de saúde é cada vez mais frequente (DE ARESPACOHAGA *et al.*, 2015). Embora nenhum efeito tóxico agudo dos siloxanos em humanos seja conhecido, alguns estudos em animais chamaram a atenção para efeitos adversos no fígado, rim e pulmão, além de efeitos carcinogênicos potenciais e fertilidade prejudicada (LASSEN *et al.*, 2005; MOJSIEWICZ-PIEŃKOWSKA; KRENCZKOWSKA, 2018).

É importante ressaltar que as avaliações de risco ambiental e à saúde tem, em sua maioria, avaliado apenas os siloxanos L2, D4, D5 e D6. Portanto, as conclusões e comparações da toxicidade dos siloxanos é limitada (DE ARESPACOHAGA *et al.*, 2015). No entanto, a Agência Europeia de Substâncias Químicas (*European Chemicals Agency* – ECHA) classifica o D4, D5 e D6 como persistentes, bioacumuláveis e tóxicos, além de indicar potencial prejuízo da fertilidade para o D4. Os siloxanos lineares (L2-L5) ainda estão sob avaliação para classificação como persistentes, bioacumuláveis e tóxicos e o D3 é classificado apenas como sólido inflamável (ECHA, 2021).

Adicionalmente, em 2018 o D4 e o D5 foram adicionados ao Anexo XVII do Regulamento (CE) nº 1907/2006 do Parlamento Europeu e do Conselho relativo ao Registro, Avaliação, Autorização e Restrição de Produtos Químicos (REACH). Conseqüentemente, as concentrações de D4 e D5 em cosméticos de enxague comercializados na Europa devem ser inferiores a 0,1 % em peso de qualquer das substâncias, desde 31 de janeiro de 2020 (PARLAMENTO EUROPEU, 2021).

2.2 Ocorrência de siloxanos nas fases líquida, sólida e gasosa em estações de tratamento de esgoto

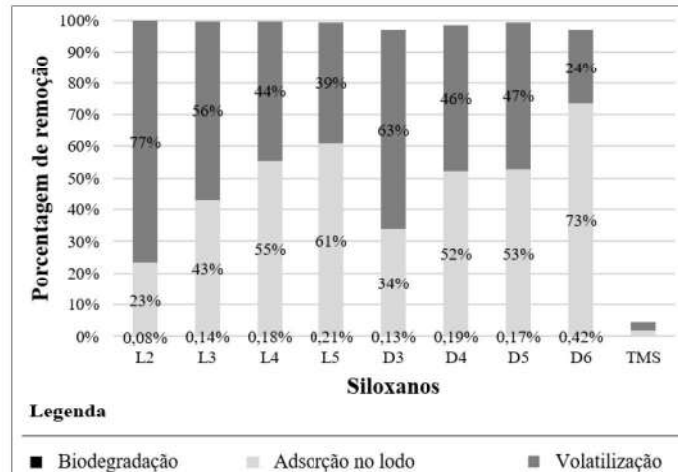
Os primeiros estudos que avaliaram o destino dos siloxanos em ETEs são datados da década de 1990 (HYDROQUAL, 1993 *apud* MUELLER; DI TORO; MAIELLO, 1995). Nesse sentido, as pesquisas relacionadas à presença e partição de siloxanos em ETEs ainda são escassos (CAPELA *et al.*, 2017), sendo a previsão do comportamento desses compostos em ETEs baseada, principalmente, em modelos desenvolvidos a partir de suas propriedades físico-químicas (MUELLER; DI TORO; MAIELLO, 1995; VAN EGMOND *et al.*, 2013; WANG *et al.*, 2015).

Considerando a combinação de alta hidrofobicidade e volatilidade dos siloxanos e as taxas de hidrólise relativamente lentas, ao serem introduzidos em ETEs, os mecanismos de adsorção/sorção e partição para fase gasosa dos siloxanos desempenharão papéis significativos e concorrentes na sua remoção durante o tratamento do esgoto, atingindo eficiências geralmente superiores a 90 % (CHEMSPIDER DATABASE, 2021; DE ARESPOCHAGA *et al.*, 2015; VAN EGMOND *et al.*, 2013; WANG *et al.*, 2015). A **Figura 2** mostra um gráfico elaborado a partir de informações sobre remoção de siloxanos em ETEs disponíveis na base de dados *Chemspider* (CHEMSPIDER DATABASE, 2021). Observa-se que existe uma tendência de aumentar a fração adsorvida no lodo e reduzir a volatilidade do siloxano com o aumento da cadeia principal do composto (**Figura 2**).

A biodegradação deve desempenhar um papel insignificante na remoção de siloxanos, pois além de serem considerados pouco biodegradáveis, a baixa solubilidade desses compostos e as taxas de hidrólise relativamente lentas podem limitar sua disponibilização (DE ARESPOCHAGA *et al.*, 2015). Ademais, em vista da alta afinidade dos siloxanos à matéria orgânica dissolvida e particulada (elevado

K_{ow} e K_{oc}), esses compostos são preferencialmente transferidos da fase líquida (esgoto) para a fase sólida (lodo), sendo posteriormente volatilizados e incorporados ao biogás nos digestores anaeróbios (DE ARESPOCHAGA *et al.*, 2015).

Figura 2 - Rotas de remoção dos siloxanos do esgoto em ETEs

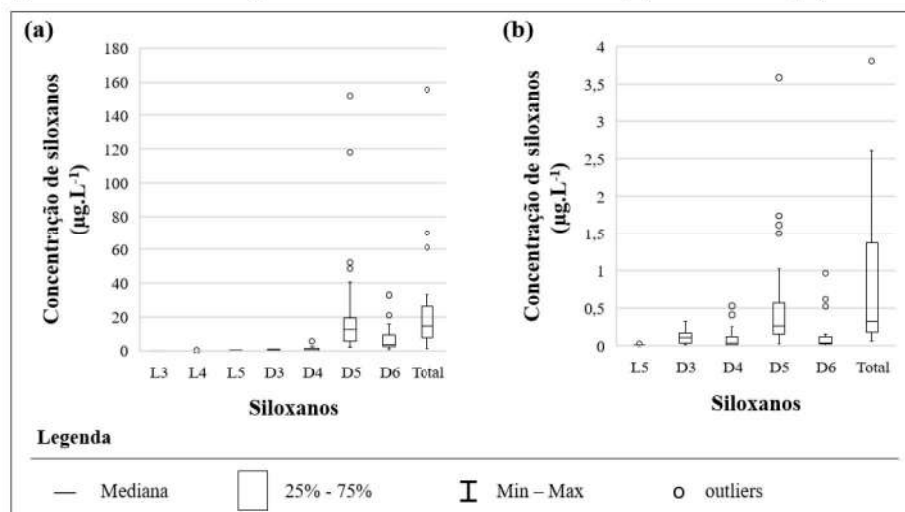


Fonte: CHEMSPIDER DATABASE (2021)

2.2.1 Fase líquida: esgoto sanitário

De forma geral, os siloxanos cíclicos (principalmente o D5) são os mais encontrados no afluente e efluente de ETEs (Figura 3). Isso pode ser explicado pelo fato dos siloxanos cíclicos serem predominantes em produtos de higiene pessoal, considerados as principais fontes desses compostos para as ETEs (vide item 2.1).

Figura 3 - Concentração de siloxanos no afluente (a) e efluente (b) de ETEs



* Nem todos os estudos avaliaram os mesmos siloxanos, como pode ser observado na Tabela 3. Número de dados: esquerda (L3 = 8; L4 = 16; L5 = 31; D3 = 7; D4 = 57; D5 = 63 e D6 = 35; Total = 33); direita (L5 = 11; D3 = 24; D4 = 53; D5 = 65; D6 = 26; Total = 33).

Fonte: (BLETSOU *et al.*, 2013; SANCHÍS *et al.*, 2013; VAN EGMOND *et al.*, 2013; WANG *et al.*, 2013a, 2015; XU; SHI; CAI, 2013)

As concentrações totais de siloxanos afluentes às ETEs avaliadas em diferentes estudos apresentaram grandes variações, sendo observados valores entre 1,5 e 155,6 $\mu\text{g.L}^{-1}$ (**Figura 3**). A grande maioria dos estudos não fornece informações sobre as origens do esgoto afluente às ETEs. Alguns apenas indicam a predominância da contribuição de esgotos sanitários. Dessa forma, é difícil avaliar e comparar a influência da origem dos esgotos nos níveis de siloxanos encontrados nas amostras coletadas em diferentes localidades.

A contribuição de determinados despejos industriais pode aumentar sobremaneira as cargas de siloxanos afluentes à ETE, já que as maiores concentrações encontradas nos estudos analisados (D5: $(135 \pm 17) \mu\text{g.L}^{-1}$) (**Figura 3**) foram observadas em ETE que recebia contribuição de 20 % de efluente industrial, incluindo uma fábrica de cosméticos e produtos de higiene pessoal (WANG *et al.*, 2013a).

As concentrações de siloxanos afluentes à ETE variam com a flutuação da vazão de esgoto bruto, indicando uma possível relação com o consumo de cosméticos e produtos de higiene pessoal pela população contribuinte (WANG *et al.*, 2015). Wang *et al.* (2015) avaliaram o destino de três siloxanos cíclicos (D4, D5 e D6) em uma ETE por lodos ativados convencional localizada no Canadá. Os autores verificaram que as concentrações de siloxanos afluentes à ETE variaram com as vazões de esgoto bruto ao longo do dia, $(0,166 \text{ a } 1,13) \mu\text{g.L}^{-1}$, $(3,47 \text{ a } 19,3) \mu\text{g.L}^{-1}$, e $(0,446 \text{ a } 3,87) \mu\text{g.L}^{-1}$ para D4, D5 e D6, respectivamente.

As amostras de esgoto afluente e efluente à ETE foram coletadas de forma a representar quatro períodos do dia: madrugada (baixas vazões), manhã (altas vazões), tarde (baixas vazões) e noite (altas vazões). As concentrações obtidas nas amostras coletadas nos períodos com maiores vazões (manhã - 10h e noite - 22h) contribuíram quase igualmente em aproximadamente 40 % da massa de siloxanos diária total, com D5 representando a maior parte desta carga diária (WANG *et al.*, 2015).

Adicionalmente, a partir de modelo de estação de tratamento baseado em fugacidade de Mackay (STP-EX), os autores verificaram que à medida que a vazão afluente aumenta, a distribuição de massa dos siloxanos no efluente e no lodo aumenta e a volatilização diminui proporcionalmente. Isso ocorre devido à redução do tempo de

detenção hidráulica no tanque de aeração, provocada pelo aumento da vazão afluyente (WANG *et al.*, 2015). A variação da concentração de siloxanos no esgoto bruto ao longo do dia, também foi verificada por Van Egmond *et al.* (2013), que indicaram a provável relação com o uso de produtos de higiene pessoal.

No que se refere à variação diária da concentração de siloxanos em esgoto sanitário, apesar de não terem encontrado um padrão bem definido, Bletsou *et al.* (2013) observaram concentrações de D5, D6 e L8 – L10 duas vezes maiores durante os finais de semana em comparação aos dias de semana. As concentrações de D3, D4, L6 e L7 atingiram o pico na sexta-feira, e apresentaram pouca variação durante os dias da semana. Por outro lado, as concentrações de L11 – L14 foram maiores no final de semana, alcançando pico na segunda-feira. Nesse sentido, os autores indicaram que as variações diárias nas concentrações de siloxano em esgoto sanitário podem refletir as atividades dos indivíduos durante a semana.

Tendo em vista que a produção de biogás e a concentração de CH₄ dependem criticamente das variações na vazão e da concentração do esgoto bruto durante o dia (POSSETTI *et al.*, 2013), a flutuação da carga de siloxanos afluyente à ETE pode influenciar a concentração desses compostos no biogás produzido a partir do tratamento anaeróbio do esgoto (Ex.: reator UASB). No entanto, não foram encontrados estudos que tenham avaliado o efeito das variações horárias de vazão afluyente e/ou das flutuações diárias das concentrações de siloxanos sobre a concentração de desses compostos no biogás de reatores UASB, ou ainda que tenham buscado entender a partição química de siloxanos para a fase sólida e gasosa dentro do reator.

No que se refere à remoção de siloxanos em ETEs, Wang *et al.* (2013) monitoraram as concentrações de D4, D5 e D6 em onze ETEs no Canadá com diferentes tipologias de tratamento (uma com tratamento primário quimicamente assistido, três com tratamento primário seguido de lodos ativados convencional e as demais com tratamento primário seguido de lagoa) e verificaram eficiências superiores a 92 %, independentemente da configuração avaliada (**Tabela 3**).

A ETE com tratamento primário quimicamente assistido apresentou menor eficiência de remoção (92 %) se comparada às ETEs biológicas (98 % a 100 %), possivelmente

devido ao menor tempo de detenção hidráulica e ausência de aeração, proporcionando menos oportunidades de adsorção ou mecanismos de remoção por volatilização (WANG *et al.*, 2013a).

No entanto, a partir de experimento de biodegradação *in vitro*, Xu, Shi e Cai (2013) observaram que além da adsorção e volatilização os siloxanos D4 e D5 são eliminados via degradação, sendo a hidrólise catalisada por enzimas de origem microbiana uma das principais vias de degradação em sistemas anaeróbicos. O D4 e D5 sofreram degradação de 9,1 % a 32,7 % após 10 h, e de 44,4 % a 62,8 % após 60 h. Ademais, o estudo permitiu concluir que o D3 e D6 são eliminados principalmente por volatilização e adsorção, respectivamente, visto que as porcentagens de remoção por degradação foram baixas após 10 h (0,5 % a 1,8 %) e 60 h (3,0 % a 18,1 %). Como o estudo foi realizado para avaliar a remoção de siloxanos do esgoto, os autores concluíram que o D3 e D6 dificilmente seriam removidos por degradação devido aos curtos tempos de detenção hidráulica dos tanques anaeróbios (1,5 h a 2,5 h). No entanto, visto que os siloxanos são compostos de características hidrofóbicas e tem tendência de se associar ao lodo, o tempo de retenção celular (idade do lodo) deveria ter sido considerado.

A maior tendência de remoção do D6 por adsorção pode ser relacionada às suas propriedades físico-químicas, uma vez que os valores do log do coeficiente de partição ao carbono orgânico (K_{oc}) (3,3; 4,2; 5,2 e 6,1 para D3, D4, D5 e D6, respectivamente) indicam maior a tendência dos compostos serem retidos lodo (considerando seu teor de carbono orgânico) com o aumento do tamanho molecular dos siloxanos ($D3 < D4 < D5 < D6$) (WANG *et al.*, 2015).

Bletsou *et al.* (2013) estudaram a ocorrência e o destino de 5 siloxanos cíclicos (D3 a D7) e 12 lineares (L3 a L14) em águas residuais brutas e tratadas, assim como no lodo de uma ETE na Grécia. A concentração total média de siloxanos no afluente foi de $20,3 \mu\text{g.L}^{-1}$, sendo 75 % desse valor representado por siloxanos lineares. Por outro lado, os siloxanos cíclicos foram predominantes no efluente, representando 59 % do total ($3,58 \mu\text{g.L}^{-1}$). Dos 17 siloxanos analisados, apenas o L3 não foi detectado nas amostras afluentes. Os siloxanos encontrados em maiores concentrações no afluente foram L11 (24 % do conteúdo total de siloxanos), L10 (16 %) e D5 (13 %), enquanto

que no efluente o D5 foi o siloxano predominante (50 % do total de siloxanos). Ressalta-se que não foram apresentadas e discutidas as possíveis razões para a predominância de siloxanos lineares no afluente à ETE, ademais, o balanço de massa não foi fechado.

Foi verificado pelos autores que os siloxanos cíclicos constituem preferencialmente a fração dissolvida da matéria orgânica, enquanto os lineares tendem a se acumular na fase particulada (BLETSOU et al., 2013; XU; SHI; CAI, 2013). Isso pode explicar a grande capacidade de migração dos siloxanos cíclicos entre as unidades de tratamento e sua predominância no efluente final (XU; SHI; CAI, 2013).

Van Egmond *et al.* (2013) analisaram a distribuição de siloxanos cíclicos (D4, D5 e D6) em amostras de esgoto tratado fortificadas e observaram baixa recuperação analítica (27 %) para o D6 na fração total dissolvida, enquanto para o D4 e D5 a recuperação foi de 96 % e 73 %, respectivamente. Apesar de não ter sido realizada a correlação do conteúdo de siloxanos cíclicos livremente dissolvido com a concentração de matéria orgânica dissolvida e particulada devido à falha do instrumento, a eficiência de remoção de matéria orgânica apresentou grande influência na eficiência de remoção de siloxanos.

Tabela 3 – Concentração de siloxanos no esgoto.

Localização	Tipo de tratamento	Solixanos (ug/L)								Total	Amostra	Eficiência de remoção	Referência
		D3	L3	D4	L4	D5	L5	D6	D6				
Estados Unidos	-	N.A. ⁽¹⁾	N.A.	4,95	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.E. ⁽²⁾	Afluente	94,6 %	Mueller, Di Toro e Maiello (1995)
		N.A.	N.A.	0,22	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.E.	Efluente		
Beijing, China	A2/O convencional e reverso	0,48	<LD ⁽³⁾	2,89	0,07	3,29	N.A.	2,2	8,93	Afluente	-		
		0,59	ND	2,42	ND	3,04	N.A.	2,56	8,61	Afluente			
		0,07	ND	0,45	ND	0,62	N.A.	0,52	1,66	Efluente	83 %	Xu, Shi e Cai (2013)	
		ND	ND	0,25	ND	0,5	N.A.	0,62	1,37	Efluente			
		0,09	ND	0,55	ND	0,78	N.A.	0,96	2,38	Efluente	72 %		
		0,12	ND	0,53	ND	1	N.A.	0,96	2,61	Efluente			
Atenas, Grécia	Tratamento biológico com remoção de nitrogênio e fósforo	0,159	<LD	0,149	0,084	2,6	0,029	1,83	4,85	Afluente	56 %	Bletsou <i>et al.</i> (2013)	
		0,152	<LD	0,129	0,037	1,79	0,008	0,026	2,14	Efluente			
Ontario e Quebec, Canadá	Lodos ativado convencionais	N.A.	N.A.	0,768	-	25,2	N.A.	6,02	32	Afluente	100 %		
		N.A.	N.A.	0,020	-	0,062	N.A.	<0,022	0,08	Efluente			
	N.A.	N.A.	6,69	-	9,63	N.A.	16,9	33,2	Afluente	100 %			
	N.A.	N.A.	0,022	-	0,095	N.A.	<0,022	0,12	Efluente				
	N.A.	N.A.	1,27	-	41,9	N.A.	26,9	70,1	Afluente	100 %			
	N.A.	N.A.	0,044	-	<0,027	N.A.	<0,022	0,04	Efluente				
	N.A.	N.A.	0,282	-	7,75	N.A.	3,51	11,5	Afluente	99 %			
	N.A.	N.A.	<0,009	-	0,074	N.A.	<0,022	0,07	Efluente				
	N.A.	N.A.	0,732	-	51,0	N.A.	9,16	60,9	Afluente	100 %	Wang <i>et al.</i> (2013)		
	N.A.	N.A.	<0,009	-	<0,027	N.A.	<0,022	0	Efluente				
	N.A.	N.A.	1,04	-	18,6	N.A.	3,81	23,5	Afluente	98 %			
	N.A.	N.A.	0,016	-	0,337	N.A.	0,076	0,43	Efluente				
	N.A.	N.A.	0,547	-	21,5	N.A.	3,25	25,3	Afluente	98 %			
	N.A.	N.A.	0,022	-	0,388	N.A.	0,073	0,48	Efluente				
Lagoa	Lagoa	N.A.	N.A.	5,86	-	135	N.A.	14,7	156	Afluente	99 %		
		N.A.	N.A.	0,031	-	1,56	N.A.	0,033	1,62	Efluente			
Primário quimicamente assistido	Lagoa	N.A.	N.A.	1,92	-	17,8	N.A.	1,53	21,3	Afluente	93 %		
		N.A.	N.A.	0,045	N.A.	1,31	N.A.	0,093	1,45	Efluente			
Lagoa	Lagoa	N.A.	N.A.	0,844	N.A.	20,4	N.A.	5,89	27,1	Afluente	100 %		
		N.A.	N.A.	0,844	N.A.	20,4	N.A.	5,89	27,1	Afluente			

Localização	Tipo de tratamento	Solixanos (ug/L)										Total	Amostra	Eficiência de remoção	Referência						
		D3	L3	D4	L4	D5	L5	D6	D5	D6	D6										
Lagoa	Lagoa	N.A.	N.A.	0,023	N.A.	0,054	N.A.	0,052	0,13	Efluente											
		N.A.	N.A.	0,730	N.A.	17,3	N.A.	10,1	28,1	Afluente							99 %				
		N.A.	N.A.	<0,009	N.A.	0,253	N.A.	0,034	0,29	Efluente											
			<LQ ⁽³⁾	<LD	0,351	0,0107	24,484	0,381	N.A.	25,2	Afluente						95 %				
			0,157	<LD	0,125	<LQ	1,020	0,00361	N.A.	1,31	Efluente										
			<LQ	<LD	0,0374	<LD	13,077	0,283	N.A.	13,4	Afluente							99 %			
			0,0183	<LQ	<LQ	<LQ	0,161	<LQ	0,18	Efluente											
			<LQ	0,0035	0,289	0,0145	13,716	0,475	N.A.	14,5	Afluente							90 %			
		Treatamento biológico com remoção de nitrogênio e fósforo	0,322	<LD	0,476	<LQ	0,684	0,00690	N.A.	1,49	Efluente										
			0,724	<LQ	0,426	<LD	8,918	0,309	N.A.	10,4	Afluente								99 %		
			<LQ	<LD	0,0196	<LD	0,134	<LQ	0,15	Efluente											
			<LQ	<LQ	0,169	<LQ	5,048	0,162	N.A.	5,38	Afluente								29 %		
			0,134	<LD	0,0842	<LD	3,587	<LQ	3,81	Efluente											
			<LQ	<LQ	0,149	<LQ	3,22	0,0544	N.A.	3,42	Afluente								97 %		
			0,0452	<LQ	0,0182	<LQ	0,0421	<LQ	0,11	Efluente											
	Treatamento biológico com remoção de fósforo	0,0379	<LD	1,041	0,0075	1,96	0,109	N.A.	3,16	Afluente								94 %			
		<LQ	<LD	<LD	<LQ	0,202	<LQ	N.A.	0,2	Efluente								Sanchis et al. (2013)			
Catalunha, Espanha	Treatamento biológico com remoção de nitrogênio	<LQ	<LD	0,21	<LD	8,914	0,172	N.A.	9,3	Afluente											
		0,0494	<LD	0,0791	<LD	0,507	0,0111	N.A.	0,65	Efluente											
		ND	<LD	<LQ	<LD	5,296	1,307	N.A.	6,6	Afluente									85 %		
			0,171	<LD	0,125	<LD	0,684	0,0288	N.A.	1,01	Efluente										
			<LQ	0,0046	0,32	<LD	12,379	0,504	N.A.	13,2	Afluente										
			0,0214	<LD	0,0175	<LQ	0,451	0,00231	N.A.	0,49	Efluente									96 %	
			<LQ	0,004	1,089	0,0145	<LD	0,348	N.A.	1,46	Afluente									78 %	
			0,047	<LD	0,0662	<LQ	0,211	<LQ	0,32	Efluente											
		Treatamento biológico	ND	0,006	0,539	0,0127	14,601	0,538	N.A.	15,7	Afluente									98 %	
			<LQ	ND	<LQ	<LQ	0,294	<LQ	0,29	Efluente											
			<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	3,368	0,134	N.A.	3,5	Afluente										91 %
			<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,299	<LQ	0,3	Efluente											
			<LQ	<LD	0,0206	0,0091	3,594	0,147	N.A.	3,77	Afluente										85 %
			0,172	<LD	0,159	<LQ	0,251	<LD	N.A.	0,58	Efluente										
			N.A.	N.A.	<0,2	N.A.	10,8	N.A.	4,52	15,32	Afluente										98 %
	ETE com <15% de efluentes industriais	N.A.	N.A.	0,011	N.A.	0,264	N.A.	0,042	0,317	Efluente											
		N.A.	N.A.	<0,2	N.A.	9,26	N.A.	3,08	12,34	Afluente											98 %
		N.A.	N.A.	0,013	N.A.	0,201	N.A.	0,038	0,252	Efluente											

Wellingborough,
Reino Unido

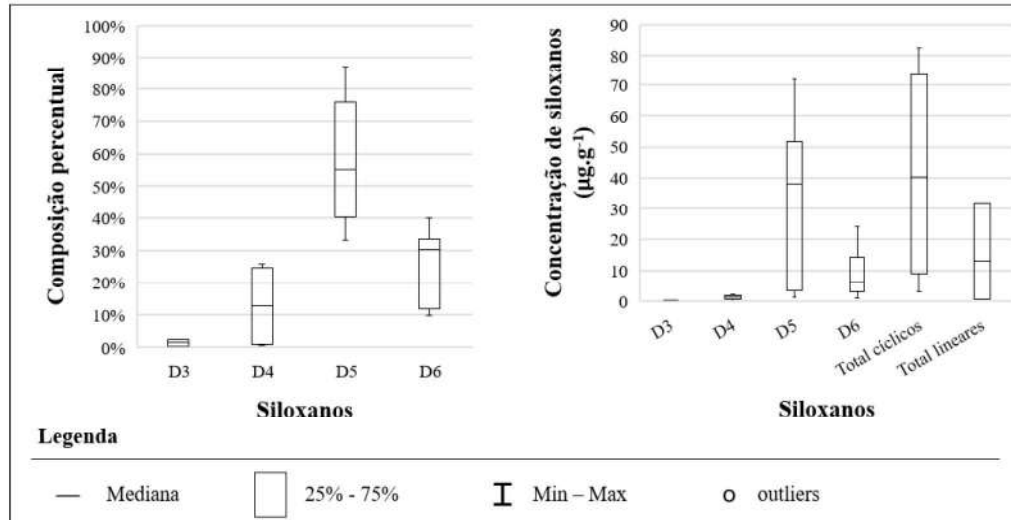
Localização	Tipo de tratamento	Solixanos (ug/L)										Amostra	Eficiência de remoção	Referência
		D3	L3	D4	L4	D5	L5	D6	Total					
		N.A.	N.A.	<0,200	N.A.	18,3	N.A.	8,97	27,3	Afluentes	98 %			
		N.A.	N.A.	<0,01	N.A.	0,326	N.A.	0,094	0,46	Efluentes				
		N.A.	N.A.	0,697	N.A.	14,1	N.A.	2,06	16,9	Afluentes	98 %			
Ontario,	Lodos ativados	N.A.	N.A.	0,026	N.A.	0,242	N.A.	0,012	0,28	Efluentes		Wang et al.		
Canadá	convencional	N.A.	N.A.	1,13	N.A.	17,2	N.A.	1,73	20,1	Afluentes	99 %	(2015)		
		N.A.	N.A.	<0,009	N.A.	0,222	N.A.	0,015	0,24	Efluentes				

(1)N.A.: não analisado; (2)N.E.: não especificado; (3)LD: limite de detecção; (4)LQ: limite de quantificação.

2.2.2 Fase sólida: lodo

Assim como nas amostras de esgoto, de forma geral, os siloxanos cíclicos são os mais encontrados no lodo, principalmente o D5 (em média 60 % \pm 20 %) (**Figura 4**).

Figura 4 - Concentração e composição percentual* de siloxanos no lodo de ETEs



* Nem todos os estudos avaliaram os mesmos siloxanos, como pode ser observado na **Tabela 4**. Número de dados: esquerda: D3 = 6; D4 = 8; D5 = 10 e D6 = 10; direita: D3 = 6; D4 = 10; D5 = 13; D6 = 13; Total cíclicos = 14 e Total lineares = 3).

Fonte: (BLETSOU *et al.*, 2013; LEE *et al.*, 2014; LIU *et al.*, 2014; VAN EGMOND *et al.*, 2013; WANG *et al.*, 2015; XU; SHI; CAI, 2013)

As concentrações de siloxanos tendem a ser maiores no lodo secundário se comparado ao lodo primário (BLETSOU *et al.*, 2013; WANG *et al.*, 2015). Wang *et al.* (2015) verificaram concentrações cerca de 1,4 vezes maiores no lodo secundário ((1,69; 67,8 e 8,38) $\mu\text{g.g}^{-1}$ para D4, D5 e D6, respectivamente) do que no lodo primário ((1,36; 42,1 e 6,08) $\mu\text{g.g}^{-1}$ para D4, D5 e D6, respectivamente) em estação com sistema de tratamento de esgoto por lodos ativados convencional.

Os resultados encontrados nesse estudo indicaram que o coeficiente de partição dos siloxanos da fase líquida para a sólida (K_d) foi maior no tanque de aeração e decantador secundário ($10^{3,6}$ a $10^{5,8}$) que no decantador primário ($10^{3,3}$ a $10^{3,5}$). Segundo os autores, essa diferença está relacionada à maior habilidade de adsorção do lodo secundário em comparação ao lodo primário, devido a ocorrência de mais interações de microrganismos (interação hidrofóbica principal) na sorção de siloxanos. Bletsou *et al.* (2013) também observaram menores valores de K_d do lodo primário (D4 – D6: $10^{3,1}$ a $10^{3,6}$; D3, D7, L5 – L10: $10^{1,8}$ a $10^{5,9}$) que aqueles do lodo secundário (D4 – D6: $10^{3,4}$ a $10^{4,4}$; D3, D7, L5 – L8: $10^{2,1}$ a $10^{6,1}$).

No entanto, considerando a massa total de siloxanos no afluente, o percentual de perda de massa desses compostos a partir do lodo primário e secundário é praticamente o mesmo. Isso porque a alta taxa de remoção de SST (0,6) e baixas concentrações no lodo primário foi aproximadamente igual à baixa taxa de remoção de SST (0,4) e altas concentrações no lodo secundário (WANG *et al.*, 2015).

Wang *et al.* (2015) verificaram que remoção de D4 esteve relacionada à remoção de sólidos em suspensão totais (SST) no decantador primário, sendo quase todo o D4 residual removido por aeração. No caso do D5 e D6, por apresentarem maiores coeficientes de partição carbono orgânico-água ($\log K_{oc} > 5$), tiveram sua concentração no efluente influenciada pela concentração de SST. Nesse sentido, os autores concluíram que o lançamento de D5 e D6 nos corpos d'água pode ser minimizado através do aumento da eficiência de remoção de SST.

Assim como no esgoto, os principais siloxanos analisados em amostras de lodo são os siloxanos cíclicos, principalmente o D4, D5 e D6 (**Tabela 4**). Os siloxanos lineares, com maiores massas moleculares ($>L4$) foram muito pouco avaliados (CAPELA *et al.*, 2017). Em estudo que analisou siloxanos cíclicos (D3 a D7) e lineares (L3 a L14), foi observada concentração média de $75 \mu\text{g.g}^{-1}$ no lodo, sendo D5 (20 %) e L10 (15 %) os siloxanos predominantes. Ademais, os siloxanos lineares mostraram maiores valores de K_d do que os compostos cíclicos (BLETSOU *et al.*, 2013).

É importante ressaltar que pesquisas que tenham estudado sistematicamente o destino dos siloxanos e sua remoção das linhas de lodo (adensamento, estabilização, desidratação, destinação final – incineração, disposição no solo ou aterro sanitário) são escassos (DE ARESPACOCCHAGA *et al.*, 2015).

Tabela 4 – Concentração de siloxanos no lodo de esgoto

Localização	Tipo de tratamento	Siloxanos ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)										Total	Amostra	Referência
		L2	D3	L3	D4	L4	D5	L5	D6					
Beijing, China	A2/O tradicional ⁽⁴⁾ A2/O reverso ⁽⁵⁾	N.A. ⁽¹⁾	0,13	N.D. ⁽²⁾	2,2	N.D.	2,9	N.A.	3,5	8,73			Lodo do decantador secundário	Xu, Shi e Cai (2013)
		N.A.	0,13	N.D.	2,3	N.D.	3,7	N.A.	2,8	8,93				
		N.A.	0,07	N.D.	0,7	N.D.	1,3	N.A.	0,91	2,98				
		N.A.	0,075	N.D.	0,68	N.D.	1,2	N.A.	1,0	2,95				
Atenas, Grécia	Decantação primária seguida de lodos ativados com remoção biológica de nitrogênio e fósforo e decantação secundária.	N.A.	0,009	0,22	0,11	0,056	15,1	0,22	5,03	20,74		Lodo de esgoto desidratado	Bletsou et al. (2013)	
Wellingborough, Reino Unido	Lodos ativados convencional (ETE com <15 % de efluentes industriais)	N.A.	N.A.	N.A.	<10	N.A.	46,8 ± 8,4	N.A.	20 ± 0,7	66,8		Lodo do decantador primário	Van Edmond et al. (2013)	
		N.A.	N.A.	N.A.	<10	N.A.	48,4	N.A.	24,2	72,6				
Coreia	Lodo de 16 estações de tratamento de esgoto sanitário	N.E. ⁽³⁾	0,25	N.E.	0,34	N.E.	26,4	N.E.	6,53	66,10		-	Lee et al. (2014)	
China	Lodo de 9 estações de tratamento de esgoto sanitário	A concentração total no lodo atingiu até 36 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ (média: 1,98) para siloxanos cíclicos (frequência de detecção: 93 % -95 % para D4 - D6), e até 13 (média: 0,937) para siloxanos lineares (L3-L16)											Lodo recém-digerido foram coletadas no processo de desidratação	Liu et al. (2014)
Ontario, Canadá	Lodos ativados convencional	N.A.	N.A.	N.A.	1,29 ± 0,14	N.A.	40,5 ± 2,5	N.A.	5,91 ± 0,41	47,7		Lodo do decantador primário	Wang et al. (2015)	
		N.A.	N.A.	N.A.	1,77 ± 0,02	N.A.	70,9 ± 1,0	N.A.	8,81 ± 0,90	81,48		Lodo do decantador secundário		

⁽¹⁾N.A.: não analisado; ⁽²⁾N.D.: não detectado; ⁽³⁾N.E.: Não especificado; ⁽⁴⁾ processo phoredox de 3 estágios para remoção de nutrientes: anaeróbio; anóxico e aeróbio; ⁽⁵⁾ processo reverso phoredox de 3 estágios para remoção de nutrientes: anóxico; anaeróbio e aeróbio.

No entanto, considerando os maiores tempos de retenção de sólidos nos digestores de lodo (18 a 25 dias), pode ser que a degradação desempenhe um papel mais relevante. Destaca-se que além do tempo de retenção de sólidos, outros parâmetros devem ser considerados, como a temperatura, que mostrou ter grande influência sobre a volatilização dos siloxanos dentro do digestor (DE ARESPACOHAGA *et al.*, 2015; DEWIL *et al.*, 2007; DEWIL; APPELS; BAEYENS, 2006; RAICH-MONTIU *et al.*, 2014).

Durante a digestão anaeróbia do lodo, espera-se que a maioria dos siloxanos seja transferida para a fase gasosa devido à degradação da matéria orgânica e ao aumento da temperatura (35 °C para digestão mesofílica e 60 °C para termofílica) (DE ARESPACOHAGA *et al.*, 2015; DEWIL *et al.*, 2007). Raich-Montiu *et al.* (2014) compararam cinco digestores de lodo com temperatura de operação variando de 36 a 55 °C e verificaram que a concentração de D5 no biogás aumentou com o aumento da temperatura de digestão, enquanto não foi observado efeito sobre a concentração de D4. No entanto, a natureza e o pré-tratamento do lodo afluente ao digestor pareceram afetar a concentração de D4. Os autores indicaram que mais estudos são necessários para explicar esse comportamento e verificar a influência de outros fatores na concentração de siloxanos no biogás gerado a partir da digestão anaeróbia do lodo, como: o tempo de detenção hidráulica; mistura do lodo no digestor; propriedades do lodo; e presença de efluentes industriais.

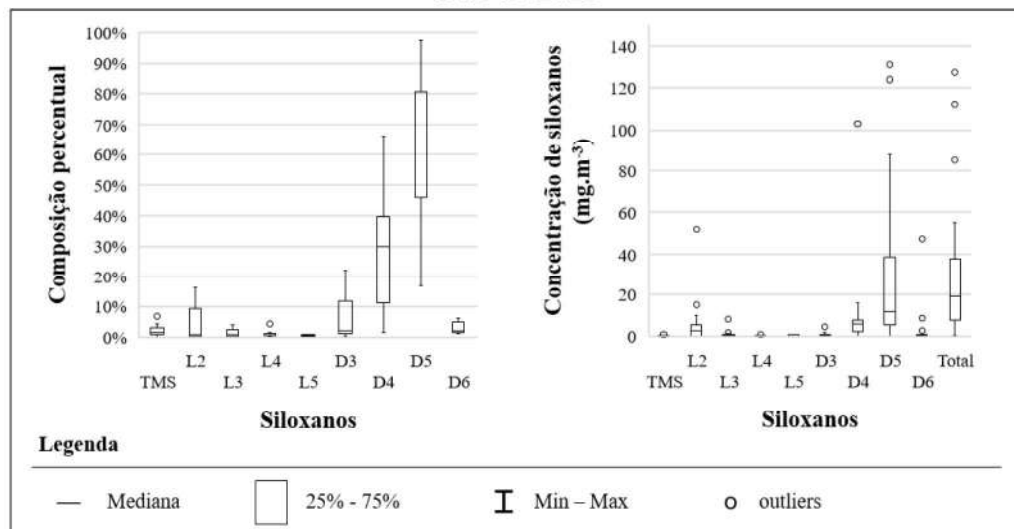
Ressalta-se que a manutenção da temperatura no interior do digestor próxima de 35 °C é fundamental para o seu adequado desempenho operacional, especialmente em regiões de clima frio, onde a temperatura do lodo bruto pode atingir valores inferiores a 15 °C (ANDREOLI; VON SPERLING; FERNANDES, 2014).

Comparativamente aos digestores de lodo, o biogás de reatores UASB deve apresentar concentrações mais baixas de siloxanos, já que são usualmente operados a menores temperaturas que os digestores de lodo, além de apresentarem menor concentração média de sólidos. Todavia, mais estudos de caracterização do biogás de reatores UASB para a presença de siloxanos devem ser realizados.

2.2.3 Fase gasosa: biogás

Os principais siloxanos presentes no biogás de digestores de lodo, são: D4 e D5, representando juntos mais de 90 % do total (cerca de 30 % e 65 %, respectivamente) (**Figura 5**). As concentrações de D5 encontradas na literatura apresentaram grande variação, com média de cerca de $(50 \pm 116) \text{ mg.m}^{-3}$ ($(461 \pm 1070) \text{ ppb}$ na CNTP) e mediana de 12 mg.m^{-3} (111 ppb na CNTP). Já para o D4 os valores foram de aproximadamente $(8 \pm 17) \text{ mg.m}^{-3}$ ($(74 \pm 157) \text{ ppb}$ na CNTP) e 6 mg.m^{-3} (55 ppb na CNTP), respectivamente. As concentrações totais de siloxanos no biogás proveniente de digestores de lodo podem atingir valores superiores a 350 mg.m^{-3} (3229 ppb na CNTP) (em biogás de digestor tratando lodo de esgoto sanitário e resíduo industrial) (**Tabela 5**), excedendo sobremaneira o limite de tolerância da maioria dos sistemas de conversão de energia, vide item 2.3.2.

Figura 5 - Concentração e composição percentual* de siloxanos no biogás de digestores de lodo de ETEs



*Nem todos os estudos avaliaram os mesmos siloxanos, como pode ser observado na **Tabela 5**. Nem todos os artigos apresentaram os resultados da concentração na CNTP.

Número de dados: esquerda (TMS = 12; L2 = 19; L3 = 22; L4 = 13; L5 = 3; D3 = 25; D4 = 37; D5 = 37 e D6 = 15); direita (TMS = 12; L2 = 15; L3 = 19; L4 = 12; L5 = 3; D3 = 23; D4 = 36; D5 = 34; D6 = 14; Total = 37).

Fonte: Arnold; Kajolinna (2010); Bak *et al.* (2019); Ghidotti; Fabbri; Torri (2019); Hepburn *et al.* (2015); Mariné *et al.* (2012); Matsui; Imamura (2010); Oshita *et al.* (2010); Piechota; Buczkowski (2014); Piechota; Igliński; Buczkowski (2013); Raich-Montiu *et al.* (2014); Rasi; Lehtinen; Rintala (2010); Schweigkofler; Niessner (1999, 2001); Tansel; Surita (2014, 2016)

Como discutido nos itens anteriores, os picos na concentração de siloxanos podem estar relacionados à contribuição de efluentes industriais. Compostos à base de silicone são utilizados em várias indústrias (por exemplo, processamento de alimentos

e indústrias de papel, torres de resfriamento, operações de limpeza industrial, lavadoras de peças) para eliminação rápida de espuma devido ao uso de detergentes, surfactantes e materiais orgânicos na água (O'LENICK, 1999). O descarte desses resíduos para os sistemas de coleta de esgoto pode contribuir para o aumento das cargas de siloxanos que chegam às ETEs (TANSEL; SURITA, 2014).

Adicionalmente, compostos à base de silício são, eventualmente, adicionados como agentes antiespumantes em algumas instalações das ETEs, por exemplo, para o controle de espuma em tanques de aeração e digestores, assim como para o controle de espuma (DE ARESPACOCCHAGA *et al.*, 2015; TANSEL; SURITA, 2014). Além das variações de concentração decorrentes da natureza e composição dos produtos descartados a ausência de padronização dos métodos de amostragem e análise do biogás também contribuem para o aumento da variação dos resultados encontrados (vide item 2.4).

A maioria dos estudos encontrados na literatura reportam resultados de caracterização de biogás gerado em digestores de lodo (**Tabela 5**), sendo raros os trabalhos sobre a ocorrência e quantificação de siloxanos em biogás de reatores anaeróbios tratando esgoto sanitário (ELLER, 2013). Isso porque, nos países onde a recuperação de energia a partir do biogás é bastante comum (ex.: Alemanha, Inglaterra, Itália e Estados Unidos) o biogás de ETEs é proveniente, principalmente, dos digestores de lodo, já que as condições climáticas menos favoráveis encontradas nesses países dificultam o tratamento anaeróbio do esgoto sanitário.

Apesar da ampla aceitação e disseminação das tecnologias anaeróbias para o tratamento de esgoto sanitário no Brasil, notadamente dos reatores UASB, a remoção de siloxanos do biogás é uma exigência relativamente nova e poucos estudos foram realizados neste campo até o momento no Brasil. Embora sejam escassos os trabalhos desenvolvidos no país que tenham avaliado a concentração de siloxanos no biogás e biometano, existem dados iniciais de monitoramento desse parâmetro em uma ETE (digestor de lodo) e em dois aterros sanitários brasileiros.

Esse monitoramento foi realizado em projeto de pesquisa e desenvolvimento (P&D) realizado pela Companhia de Gás de São Paulo (Comgás) e pela Agência Nacional do Petróleo (ANP), desenvolvido para estabelecimento das metodologias de

amostragem e análise de siloxanos e para auxiliar o desenvolvimento das normas vigentes.

Durante o projeto foram analisadas 15 amostras de biogás de digestor de lodo em uma ETE e 28 amostras de biogás e 7 de biometano em dois aterros sanitários brasileiros, respectivamente. As concentrações totais de siloxanos no biogás da ETE ($27,6 \text{ mg.m}^{-3}$) foram em média 73 % superiores às encontradas no biogás dos aterros sanitários ((6,1 e 8,8) mg.m^{-3}) (MARTINEZ *et al.*, 2015). Os siloxanos mais encontrados nas amostras de biogás da ETE foram D4 (9 %) e D5 (88 %), estando de acordo com os resultados reportados na literatura (**Figura 5**). Contudo, mais estudos devem ser realizados para permitir uma caracterização mais consolidada dessa matriz gasosa no Brasil.

Tabela 5 – Concentração de siloxanos no biogás de digestores de lodo em ETEs

Localização	Concentração (mg.m ⁻³)										Referências
	L2	D3	L3	D4	L4	D5	L5	D6	Total		
Munique, Alemanha	0,05	0,14 a 0,17	0,03	6,4 a 6,98	0,13 a 0,15	8,96 a 9,65	N.A.	<LQ ⁽²⁾	15,8 a 17,2	Schweigkofler; Niessner (1999)	
	0,01	0,18 a 0,2	0,02	2,87 a 3,02	0,02	2,75 a 2,81	N.A.	<LD	5,9 a 6,2		
	<0,05 a 0,08	0,24 a 0,42	N.A.	6,3 a 8,2	N.A.	9,4 a 15,5	N.A.	N.A.	16,02 a 24,2	Schweigkofler; Niessner (2001)	
	<0,05	0,32 a 0,35	N.A.	7,5 a 7,7	N.A.	11,3 a 12	N.A.	N.A.	19,1 a 20,1		
Finlândia	<0,01	<0,01	0,11 ± 0,01	2,5 ± 0,2	<0,01	13,1 ± 1,2	<0,01	0,4 ± 0,1	16,1	Arnold; Kajolinna (2010)	
	0	0	0,03	1,21	1,29	27,05	N.A.	N.A.	29,6		
	<LD	1,6 ± 0,09	<LD	0,5 ± 0,06	<LD	5,3 ± 0,08	N.A.	0,1 ± 0,06	7,5		
	0,001 a 0,008	<0,04	<0,2	0,03 a 0,87	<0,04	0,1 a 1,27	N.A.	N.A.	0,13 a 2,22	Rasi; Lehtinen; Rintala (2010)	
Japão	<0,6	0,66 ± 0,12	<0,6	6,1 ± 2,4	<0,6	25,5 ± 11,4	n.a.	<0,6	32,2 ± 13,2	Oshita <i>et al.</i> (2010)	
	N.A.	N.A.	N.A.	3	N.A.	15	N.A.	N.A.	18	Matsui e Imamura (2010)	
Espanha	N.A.	<LQ	N.A.	3,25	N.A.	4,84	N.A.	N.A.	8,09	Mariné <i>et al.</i> (2012)	
	3,4 ± 0,07	<LD	<LD	8,1 ± 0,09	0,7 ± 0,07	340,7 ± 0,09	N.A.	8,7 ± 0,09	361,7		
Alemanha e Polónia	<LD	2,8 ± 0,09	<LD	0,9 ± 0,07	<LD	11,9 ± 0,09	N.A.	0,2 ± 0,06	15,8	Piechoia; Igliński; Buczkowski, (2013)	
	<LD	0,1 ± 0,06	<LD	1 ± 0,06	<LD	48,4 ± 0,09	N.A.	2,5 ± 0,07	51,9		
	<0,01	0,05 ± 0,01	0,05 ± 0,02	6,8 ± 0,2	0,08 ± 0,01	12,9 ± 1,1	0,04 ± 0,02	0,5 ± 0,1	20,4		
	<0,01	0,2 ± 0,03	0,07 ± 0,02	10,1 ± 0,5	<0,01	43,8 ± 0,6	<0,01	N.E ⁽⁴⁾	55,1	Raich-Montiu <i>et al.</i> (2014)	
Espanha, França e Inglaterra	<0,01	0,18 ± 0,03	0,08 ± 0,02	1,5 ± 0,1	<0,01	12,5 ± 0,7	<0,01	N.E	14,3		
	<0,01	0,12 ± 0,02	0,28 ± 0,03	1,9 ± 0,1	0,31 ± 0,02	124 ± 4,2	0,8 ± 0,1	N.E	127,4		
Estados Unidos	<LD	0,29 ± 0,18	0,26 ± 0,06	4,15 ± 1,20	<LD	1,8	<LD	0,09 ± 0,01	6,73 ± 1,53	Tansel e Surita (2014)	
	3,9	5,1 ± 0,1	0,5 ± 0,1	7,4 ± 0,1	0,2 ± 0,1	6,9 ± 0,1	N.A.	0,5 ± 0,0	24,5	Piechoia e Buczkowski (2014)	
Polónia	3,1 ± 0,3	4,6	0,3 ± 0,2	6,6 ± 0,2	0,2 ± 0,1	6,6	N.A.	0,3 ± 0,1	21,7		

Localização	Concentração (mg.m ⁻³)										Referências
	L2	D3	L3	D4	L4	D5	L5	D6	Total		
N.E	5,3 a 15,2	<1	1 a 1,5	10,7 a 16	<1	68,2 a 131	N.A.	N.A.	N.A.	85,2 a 163,7	Hepburn <i>et al.</i> (2015)
Estados Unidos	0,02 ± 0,02	0,203	0,111	2,725	N.A.	0,724	N.A.	0,253	4,032	Tansel e Surita (2016)	
Régio da Emilia, Itália	<0,011 (LD)	<0,026 (LQ)	<0,023 (LQ)	0,23 ± 0,024	0,01 ± 0,00015	2,82 ± 0,083	0,025 ± 0,00065	N.A.	3,11 ± 0,089	Ghidotti; Fabbri; Torri (2019)	
Coréia do Sul	52	<LD	8,2	103,1	<LD	602,1	<LD	47,4	812,8	Bak <i>et al.</i> (2019)	
Brasil	<0,01	<0,01	0,02	2,55	0,02	24,17	0,02	0,84	27,62	Martinez <i>et al.</i> (2015)	

(¹)LD: limite de detecção; (²)LQ: limite de quantificação; (³)N.A.: não analisado; (⁴)N.E: não especificado.

2.3 Problemática da presença de siloxanos no biogás de ETEs

2.3.1 Origem e características do biogás

O biogás é gerado a partir da degradação anaeróbia da matéria orgânica, envolvendo processos metabólicos complexos que ocorrem em etapas sequenciais e dependem da atividade de, no mínimo, três grupos fisiológicos de microrganismos: (i) bactérias fermentativas (ou acidogênicas); (ii) bactérias sintróficas (ou acetogênicas); e (iii) microrganismos metanogênicos (CHERNICHARO, 2007).

A composição do biogás varia de acordo com a concentração e características da matéria orgânica a ser degradada, com o pH, a alcalinidade, a temperatura e a presença de ânions, como o sulfato e o nitrato no interior do digestor (NOYOLA *et al.*, 2006). Na **Tabela 6** são apresentados os constituintes, geralmente, encontrados no biogás gerado a partir do tratamento anaeróbio de esgoto e da digestão anaeróbia do lodo gerado em ETEs.

Tabela 6 – Composição volumétrica típica do biogás

Componente	Trat. de esgoto sanitário ⁽¹⁾	Digestor de lodo ⁽³⁾
CH ₄	60 % a 85 %	60 % a 70 %
CO ₂	5 % a 15 %	20 % a 40 %
N ₂	2 % a 25 %	<2 %
H ₂ S	1000 ppm a 5000 ppm	500 ppm a 1500 ppm
O ₂	0 % a 2 %	0 % a 1 %
H ₂	0 % a 3 %	0 % a 1,5 %
NH ₃	-	<0,05 %
Siloxanos	-	< 40 mg.Nm ⁻³
Umidade relativa	90 % a 100 %	90 % a 100 %
VOCs (BETX) ⁽⁴⁾	-	(3,2 a 9,4) mg.Nm ⁻³

Fonte: ⁽¹⁾Noyola; Capdeville; Roques (1988); ⁽¹⁾⁽³⁾PROBIOGÁS (2017b); ⁽²⁾Terraza; Willumsen (2009); ⁽²⁾Deublein; Steinhauser (2011); ⁽²⁾Arnold; Kajolinn (2010); ⁽²⁾⁽³⁾Bragança *et al.* (2020); ⁽⁴⁾BETX: benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno

O biogás é composto majoritariamente por CH₄ (**Tabela 6**) produto da respiração anaeróbia de arqueias metanogênicas durante o processo de mineralização da matéria orgânica. Devido ao elevado teor de CH₄ presente no biogás, fator que define seu poder calorífico, sua recuperação e aproveitamento energético são consideravelmente vantajosos.

No entanto, o CH₄ é considerado um dos GEE mais relevantes, possuindo um potencial estimado de aquecimento global 28 vezes maior quando comparado ao CO₂ em um horizonte de 100 anos (IPCC, 2014). Conseqüentemente, a recuperação

energética e a destruição do CH₄ presente no biogás têm sido estimuladas, não somente como uma medida econômica, mas como elemento para a redução das emissões de GEE.

A presença de componentes traços indesejáveis (ex.: H₂S, halogenados, amônia - NH₃ e siloxanos) pode impossibilitar o aproveitamento energético do biogás de forma direta, implicando na necessidade de uma etapa prévia de beneficiamento, a depender do uso pretendido (PROBIOGÁS, 2017).

Nesse contexto, a viabilidade do uso energético do biogás gerado em sistemas anaeróbios depende diretamente da eficiência de seu tratamento, de forma a reduzir e/ou eliminar compostos indesejáveis de acordo com a utilização pretendida e da tecnologia requerida. Na **Tabela 7** são apresentados os compostos cujos teores no biogás devem ser reduzidos, assim como seus efeitos adversos.

Tabela 7 – Compostos cujos teores devem ser reduzidos no biogás

Componentes	Efeitos
CO ₂	<ul style="list-style-type: none"> • Reduz o poder calorífico do biogás; • Causa corrosão (baixas concentrações de ácido carbônico) se o gás estiver úmido; • Danifica células de combustível alcalinas.
N ₂	<ul style="list-style-type: none"> • Reduz o poder calorífico do biogás. • Possível emissão de NO_x após queima em motores à combustão.
H ₂ S	<ul style="list-style-type: none"> • Efeito corrosivo em equipamentos e tubulações; • Emissão de SO₂ após queimado; emissão de H₂S com combustão incompleta; • Deterioração de catalisadores.
NH ₃	<ul style="list-style-type: none"> • Emissão de NO_x após queimado; danifica as células de combustível;
Siloxanos	<ul style="list-style-type: none"> • Tem efeito abrasivo e danifica os motores.
Vapor d'água	<ul style="list-style-type: none"> • Causa corrosão de equipamentos e tubulações quando associado a outros compostos, como o H₂S e CO₂.
VOCs	<ul style="list-style-type: none"> • Emissão de poluentes atmosféricos após queima em motores a combustão, produzindo hidrocarbonetos que possuem influência na qualidade do ar troposférico • Emissão de compostos tóxicos e carcinogênicos

Fonte: Deublein; Steinhäuser (2011)

2.3.2 Efeitos da presença de siloxanos no biogás e requisitos de qualidade

A recuperação energética do biogás é um mercado em crescimento e as tecnologias de conversão existentes exigem diferentes qualidades e características do biogás. Nesse sentido, a viabilidade do uso energético do biogás gerado em sistemas anaeróbios depende diretamente da eficiência de processos de condicionamento e tratamento desse gás, de forma a reduzir e/ou eliminar compostos indesejáveis de acordo com a utilização desejada e tecnologia requerida.

O dióxido de silício, formado pela oxidação dos siloxanos durante a combustão do biogás e do biometano, se deposita sobre peças dos equipamentos utilizados durante o processo de aproveitamento energético do biogás, como queimadores, turbinas, motores, células de combustível e catalisadores (**Figura 6**) (ELWELL *et al.*, 2018), resultando em menores tempos de vida das máquinas, manutenções mais frequentes e, conseqüentemente, maiores custos operacionais. Para o motor, por exemplo, essa camada de cobertura pode fazer com que o custo de manutenção aumente entre 5 e 10 vezes e os intervalos de manutenção sejam encurtados de 40 000 h para 20 000 h (RUILING; SHIKUN; ZIFU, 2017).

Figura 6 - Deposição de SiO_2 na cabeça do cilindro de motor a gás causada pela oxidação de siloxanos, após mais de 3500 h de operação



Fonte: Urban; Lohmann; Gómez (2009)

Portanto, as concentrações de siloxanos no biogás devem ser reduzidas afim de evitar danos aos equipamentos do sistema de aproveitamento energético e o conseqüente aumento dos custos de manutenção e redução da eficiência operacional. Nesse contexto, muitos fabricantes estabeleceram limites máximos aceitáveis para siloxanos, de forma a preservar a vida útil dos equipamentos. Na **Tabela 8** são mostrados os requisitos de qualidade do biogás no que tange à concentração de siloxanos, conforme o uso pretendido e a tecnologia utilizada.

Tabela 8 – Requisitos de qualidade do biogás quanto a concentração de siloxanos, conforme o uso pretendido e a tecnologia utilizada

	Fabricante	Conc. máx. permitida	Referência
Motor de combustão interna	Jenbacher	10 mg.m ⁻³	De Arespacochaga <i>et al.</i> (2015); Wheless e Pierce (2004)
	Deutz	5 mg.m ⁻³	
	Caterpillar	28 mg.m ⁻³	
	Waukesha	0,26 µg.BTU ⁻¹ (6 mg.m ⁻³ para biogás com PCI ⁽²⁾ de 674 BTU.ft ⁻³)	INNIO Waukesha Gas Engines (2014)
	N.E. ⁽¹⁾	(< 5 a 10) mg.m ⁻³	DWA-M 361 (2011)
	N.E.	9,4 mg.m ⁻³	EIWell <i>et al.</i> (2018)
Microturbinas	Capstone	5 ppbv ⁽³⁾ 0,46 mg.m ⁻³ ; 0,03 mg.m ⁻³	Capstone Turbine Corporation (2014); De Arespacochaga <i>et al.</i> (2015)
	Ingersoll-Rand	0,06 mg.m ⁻³	Wheless; Pierce (2004)
	N.E.	5 ppbv ⁽³⁾ 0,46 mg.m ⁻³ ; (< 5 a 10) mg.m ⁻³	DWA-M 361 (2011)
Turbinas	Solar	0,1 mg.m ⁻³	Wheless; Pierce (2004)
	N.E.	(< 5 a 10) mg.m ⁻³	DWA-M 361 (2011)
Célula combustível	Ácido fosfórico	(0,05 a 0,1) mg.m ⁻³	De Arespacochaga <i>et al.</i> (2015)
	N.E.	1,2 ppmv ⁽³⁾ 109 mg.m ⁻³)	DWA-M 361 (2011)
	N.E.	0,094 mg.m ⁻³	El Well <i>et al.</i> (2018)

⁽¹⁾N.E: não especificado; ⁽²⁾ Poder Calorífico Inferior. ⁽³⁾ Fator de conversão: 1 mg.m⁻³ (1 atm e 0 °C) = 0,01 ppm.

No que se refere aos limites para a concentração de siloxanos no biometano como requisito para sua injeção na rede de gás natural, os valores variam em cada país. No Brasil, a resolução ANP 685/2017 estabelece um teor de máximo de 0,3 mgSi.m⁻³ (0,8 mg.m⁻³ – 1 atm e 0°C), o mesmo permitido pela norma europeia 16723-1/2016 (BRASIL, 2017; EN 16723:2016).

Tendo em vista as elevadas concentrações de siloxanos encontradas no biogás de digestores de lodo (média de 60 mg.m⁻³) (**Figura 5**), um pré-tratamento é normalmente necessário, a fim de atender os limites estabelecidos pelos fabricantes de equipamentos utilizados no aproveitamento energético do biogás e das normas que regulamentam o controle de qualidade do biometano (**Tabela 8**).

As principais tecnologias utilizadas para remoção dos siloxanos do biogás são adsorção, absorção e condensação criogênica, das quais a adsorção em carvão ativado é a mais empregada. Outras tecnologias, como remoção biológica, processos

catalíticos, membranas, entre outras, estão em desenvolvimento (RUILING; SHIKUN; ZIFU, 2017).

2.4 Problemática da quantificação de siloxanos: amostragem e análise

2.4.1 Principais metodologias de amostragem de siloxanos no biogás

A amostragem de siloxanos em matriz gasosa é um dos aspectos críticos na sua quantificação, não existindo um consenso sobre o método de amostragem mais efetivo. Existem várias abordagens analíticas para a amostragem de siloxanos em biogás, sendo as principais: i) sacos de amostragem; ii) *canisters* (recipientes de metal); iii) adsorção em fase sólida através de tubos adsorventes; e iv) absorção em fase líquida a partir de lavadores de gás (*impingers*) (**Figura 7**) (ARRHENIUS; FISCHER; BÜKER, 2019).

Figura 7 - Principais metodologias de amostragem de siloxanos presentes no biogás: (a) sacos de amostragem; (b) *canister*; (c) tubos de adsorção; (d) *impingers*



Fonte: EICHLER et al. (2018a)

As metodologias de amostragem de siloxanos em fase gasosa podem ser divididas em duas categorias: diretas e indiretas (ARRHENIUS; FISCHER; BÜKER, 2019; KASZUBSKA; WZOREK, 2018; PIECHOTA, 2021). As metodologias de amostragem direta têm a característica de serem mais rápidas e simples, além de permitirem 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 são exemplos de metodologias de amostragem direta.

Dentre 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 através da passagem do fluxo de gás por um meio líquido ou sólido, respectivamente (NARROS *et al.*, 2009). Como uma das vantagens, tem-se a possibilidade de concentração das amostras.

No Brasil, apenas as metodologias de amostragem de siloxanos com *impingers* e tubos de adsorção são normatizadas. As duas normas foram criadas pelo Comitê Brasileiro de Gases Combustíveis (ABNT/CB-009) e homologadas pela Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT): NBR 16 560/2017 “Determinação de siloxanos por cromatografia em fase gasosa e amostragem com *impingers*” e NBR 16 561/2017 “Determinação de siloxanos por cromatografia em fase gasosa e amostragem com tubo de dessorção térmica”.

2.4.1.1 Sacos de amostragem

Existe uma variedade de sacos de amostragem de gás, fabricados a partir de diferentes materiais, tais como fluoreto de polivinila (PVF, marca comercial: Tedlar®); tereftalato de polietileno (PET, marca comercial: Nalophan®); politetrafluoroetileno (PTFE, marca comercial: Teflon®); poliéster de alumínio (PEA, marcas comerciais: Tecobag®, Plastigas®); polietilenotereftalato-nylon-alumínio (PET-NY-AL); e difluoreto de polivinilideno (PVDF) (ARRHENIUS et al., 2017; BRAGANÇA et al., 2020; MARINÉ et al., 2012). Ademais, os sacos de amostragem são comercializados em vários tamanhos (menos de 1 a 2000 L - (CEL SCIENTIFIC CORPORATION, 2021)) e equipados com uma válvula que também pode ser fabricada a partir de diferentes materiais (ex.: polipropileno, aço inoxidável) (AJHAR et al., 2010). Os Tedlar® bags tem sido os sacos de amostragem mais utilizados para coleta de amostras de biogás, visto que o PVF é um material resistente, durável e considerado quimicamente inerte para grande quantidade de compostos (EUROFINS, 2014).

2.4.1.2 Canisters

O *canister* é um recipiente de metal, projetado para a coleta de um volume determinado de gás, variando de menos de 1 a 6 L (EUROFINS, 2014; SAEED; KAO; GRAENING, 2002). São comumente fabricados em alumínio ou aço inoxidável, e revestimento interno geralmente à base de sílica. O método de amostragem com *canister* é pouco utilizado para a coleta de siloxanos devido a possibilidade de contaminação da amostra pelo revestimento à base de sílica. *Canisters* revestidos de óxido de níquel-cromo (como SUMMA®) seriam mais recomendados (BRAGANÇA et al., 2020).

2.4.1.3 Tubos de adsorção

A amostragem por adsorção consiste na utilização de tubos com um material adsorvente, que apresente características favoráveis à adsorção dos siloxanos. Neste método, os compostos são adsorvidos ao material adsorvente e, posteriormente, são extraídos por dessorção térmica ou por solventes para posterior análise. Os tubos adsorventes são normalmente fabricados em vidro ou aço inoxidável (ARRHENIUS *et al.*, 2017). Dentre os materiais adsorventes comumente utilizados pode-se mencionar o carvão ativado, polímeros (*Tenax*, *ORBO*) e membranas de troca iônica e à base de carbono. Os tubos adsorventes mais utilizados são os tubos de *Tenax*, uma resina de polímero que tem demonstrado melhores propriedades do que os tubos de adsorção de carvão ativado (BRAGANÇA *et al.*, 2020). No Brasil, a norma NBR 16 561 estabelece os tubos de adsorção com *Tenax* como método para amostragem de siloxanos presentes em biogás e biometano (ABNT, 2017a). Os tubos adsorventes à base de carvão ativado também são amplamente utilizados, sendo importante ressaltar que as características dos tipo de carvão ativado podem influenciar a afinidade dos diferentes siloxanos, variando os resultados (KIM *et al.*, 2013; TANSEL; SURITA, 2014).

2.4.1.4 Impingers

Os *impingers* são recipientes específicos para a coleta de gases, a amostragem é realizada mediante uma série de frascos (de dois a quatro) preenchidos com um solvente (ex.: metanol, hexano, diesel, acetona). Para a absorção de siloxanos, os solventes mais utilizados são o metanol e a acetona (BRAGANÇA *et al.*, 2020). A amostra coletada é transferida para frascos de vidro que são posteriormente lacrados e mantidos sob refrigeração até a realização da análise. No Brasil, a norma NBR 16 560 (ABNT, 2017b) estabelece os *impingers* com metanol como método para amostragem de siloxanos presentes em biogás e biometano.

Na **Tabela 9** é mostrado um resumo dos principais métodos de amostragem de siloxanos em biogás.

Tabela 9 – Principais métodos de amostragem de siloxanos em biogás

Métodos diretos	Descrição	Material
Saco de amostragem	Coleta de amostra de gás em sacos de amostragem	Tedlar bags Plastigas Nalophan
<i>Canister</i>	Coleta de amostra de gás em recipiente de metal	Alumínio Aço inoxidável
Métodos indiretos	Descrição	Material
Tubo de adsorção	Coleta de amostra de siloxanos em material adsorvente	Carvão ativado Polímero (Tenax, ORBO) Membranas de troca iônica (XAD), À base de carbono (ANASORB, coco)
<i>Impinger</i>	Coleta de amostra de siloxanos em solvente e posterior armazenamento em frasco de vidro	Metanol Hexano Diesel Acetona

Fonte: (ARRHENIUS *et al.*, 2017; HAYES; GRAENING, 2003; KASZUBSKA; WZOREK, 2018; PIECHOTA, 2021)

2.4.2 Análise comparativa das principais metodologias de amostragem de siloxanos presentes no biogás

Dada a ampla gama de pontos de ebulição, polaridades, solubilidades em água e reatividades, não existe um método igualmente efetivo para amostragem de siloxanos em matriz gasosa. Consequentemente, existe uma alta variabilidade nos resultados analíticos reportados na literatura, já que as concentrações de siloxanos dependem fortemente do procedimento de amostragem utilizado (ARRHENIUS *et al.*, 2017; ARRHENIUS; BROWN; VAN DER VEEN, 2015; EICHLER *et al.*, 2018a; PIECHOTA, 2021). Cada metodologia de amostragem apresenta vantagens e desvantagens, principalmente em relação à: (i) simplicidade do procedimento de coleta; (ii) representatividade da amostra; (iii) recuperação analítica de siloxanos; e (iv) 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 (HAYES; GRAENING, 2003).

2.4.2.1 Simplicidade do procedimento de coleta

Os sacos de amostragem têm sido amplamente utilizados e pesquisados, sendo considerado como um método de coleta rápido, econômico e de simples aplicação, não sendo necessário treinamento para realização da amostragem. Ademais, requer

pouco ou nenhum equipamento de amostragem adicional, não sendo necessário controlar a vazão de gás (AJHAR *et al.*, 2010). A utilização de uma bomba de amostragem é exigida apenas caso a linha de gás não esteja pressurizada. Ressalta-se que os custos de aquisição desse produto podem variar em cada país, de modo que a viabilidade econômica deve ser verificada em cada caso.

Assim como para os sacos de amostragem, a coleta com *canister* é simples e rápida, exigindo apenas alguns segundos e não sendo necessário controlar a vazão de gás, motivo pelo qual não requer o uso de bombas de amostragem (ARRHENIUS *et al.*, 2017; HAYES; GRAENING, 2003; SAEED; KAO; GRAENING, 2002). O aparato de amostragem geralmente necessário para a coleta é composto por: (i) um *canister*, previamente preparado, sob vácuo; (ii) uma válvula; (iii) um medidor de pressão; e (iv) um filtro, para evitar o entupimento da válvula do *canister* ou a entrada de partículas no interior do recipiente de coleta (EUROFINS, 2014).

No caso da utilização de tubos de adsorção, é necessário o controle do fluxo de gás e da duração da coleta, o que aumenta o número de equipamentos adicionais empregados e a complexidade da amostragem. O controle do fluxo de gás e do tempo da amostragem permite conhecer o volume total de gás amostrado e impedir que a quantidade de amostra exceda a capacidade do adsorvente (HAYES; GRAENING, 2003). É necessário que o fluxo de gás permaneça estável durante todo o tempo de amostragem, de forma a garantir o cálculo preciso do volume amostrado (ARRHENIUS; BROWN; VAN DER VEEN, 2015).

Para a realização da amostragem a NBR 16 561 recomenda a utilização de: (i) uma válvula redutora de pressão acoplada à linha do gás; (ii) uma válvula de bloqueio de gás tipo esfera; (iii) uma válvula tipo agulha, (iv) um reservatório pulmão; (v) tubos de adsorção; e (vi) uma bomba de amostragem calibrada para a vazão desejada (ABNT, 2017a). Na **Tabela 10** são apresentados os parâmetros considerados para amostragem com tubos adsorventes.

Tabela 10 – Parâmetros da amostragem com tubos adsorventes

Fluxo de gás	Volume total de amostra	Tempo de amostragem	Nº de unidades/ adsorvente	Referência
1000 mL.min ⁻¹	10 L	10 min	2 / Carvão ativado	(RAICH-MONTIU et al., 2014)
200 mL.min ⁻¹	6 a 12 L	30 a 60 min	4 / Carvão ativado	(TANSEL; SURITA, 2016)
20 a 70 mL.min ⁻¹	1 a 4L	30 a 60 min	2 / Tenax TA®	(ABNT, 2017a)
20 mL.min ⁻¹	20 mL	1 min	1 / Tenax TA®	(EICHLER et al., 2018a)
50 mL. min ⁻¹	100 mL	2 min	1 / Tenax TA®	(ARRHENIUS; FISCHER; BÜKER, 2019)
100 a 250 mL.min ⁻¹	6 L	10 a 25 min	2 / Carvão ativado	(PIECHOTA, 2021)

Além do controle do fluxo de gás e da duração da coleta, o método de amostragem por *impinger* requer o emprego de banho de gelo durante o procedimento de campo para evitar a volatilização do solvente, aumentando a complexidade da amostragem (HAYES; GRAENING, 2003). Ademais, a manipulação da amostra em campo (transferência da amostra dos *impingers* para os frascos de coleta) pode ser considerada uma etapa delicada e perigosa, dada à necessidade da utilização de equipamento de proteção individual (EPI) devido à toxicidade por ingestão do solvente, inalação ou contato com a pele, além da possibilidade de perdas do analito (GHIDOTTI; FABBRI; TORRI, 2019; MERCK, 2019).

Para amostragem de gás com *impingers* vazões de 100 a 1000 mL.min⁻¹ são adequadas desde que não resultem em significativa perda de solvente. O volume de amostra que passa pelos *impingers* e a quantidade de solvente utilizada determinam a concentração final. (ARRHENIUS; BROWN; VAN DER VEEN, 2015; SAEED; KAO; GRAENING, 2002). A possibilidade de concentração da amostra permite que os limites de detecção e quantificação (LD e LQ) dos métodos analíticos possam ser menores daqueles obtidos nas metodologias diretas. No entanto, a otimização do fluxo de gás é importante para que se evite exceder os limites de absorção do solvente e provocar sua saturação (HAYES; GRAENING, 2003). Na **Tabela 11** são apresentados os parâmetros considerados para amostragem com *impingers*.

Tabela 11 – Parâmetros da amostragem com *impingers*

Fluxo de gás	Volume total de amostra ⁽¹⁾	Nº de unidades/volume de solvente	Tempo de amostragem	Solvente	Referência
100 mL.min ⁻¹	20 L	2 / 6mL	200 minutos	Metanol	HAYES; GRAENING, 2003
112 mL.min ⁻¹	20 L	2 / 6mL	180 minutos	Metanol	SAEED; KAO; GRAENING, 2002
150 mL.min ⁻¹	18 L	3 / 6mL	120 minutos	Metanol	KIM <i>et al.</i> , 2013
400 mL.min ⁻¹	10 L	4 / 25 a 30 mL	25 min	Acetona, metanol e hexano	(PIECHOTA; BUCZKOWSKI, 2014)
1 000 mL.min ⁻¹	10 L	2 / 20 mL	10 min	Hexano	(RAICH-MONTIU <i>et al.</i> , 2014)
100 a 120 mL.min ⁻¹	14 a 43 L	3 / 20 mL	3 a 6 horas	Metanol	NBR 16 560 ABNT (2017b)
640 mL.min ⁻¹	1,92; 3,2 e 5,12 L	1 / não especificado ⁽²⁾	3, 5 e 8 min	Metanol	(EICHLER <i>et al.</i> , 2018a)
500 mL.min ⁻¹	20 L	2 / 38 e 13 mL	40 min	Acetona, metanol e d-decano	(PIECHOTA, 2021)

⁽¹⁾ volume de gás que foi amostrado por partição em solvente. ⁽²⁾ *impinger* com 25 cm³.

Para a realização da amostragem a norma NBR 16 560 (ABNT, 2017b) recomenda a utilização de: (i) uma válvula redutora de pressão acoplada à linha do gás; (ii) uma válvula de bloqueio de gás tipo esfera; (iii) uma válvula tipo agulha que permita uma faixa de vazão de 0 a 1 L.min⁻¹; (iv) um reservatório pulmão; (v) quatro *impingers* do tipo bola com ponta porosa e volume de 30 mL, dos quais os três primeiros devem conter 20 mL de metanol cada (60 mL no total) e o último deve estar vazio; (vi) banho de gelo, e (vii) uma bomba de amostragem calibrada para a vazão desejada.

Em relação à configuração da aparelhagem, na literatura é reportado que um rotâmetro pode ser necessário para ajustar e medir o fluxo que passa através do aparato, quando a bomba de amostragem não estiver adequadamente calibrada (HAYES; GRAENING, 2003; SAEED; KAO; GRAENING, 2002). O uso do rotâmetro auxiliará na inspeção visual do fluxo de gás que passa pelos *impingers* durante o tempo de amostragem.

2.4.2.2 Representatividade da amostra

A representatividade das amostras coletadas com saco de amostragem e *canisters* depende das condições durante a amostragem. Os recipientes de coleta podem ser enchidos 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 dependerá, portanto, da ocorrência ou não de flutuações da concentração de siloxanos na linha de gás (ARRHENIUS *et al.*, 2017; HAYES; GRAENING, 2003).

Nesse contexto, quando a mistura gasosa não está equalizada, a amostragem por métodos diretos é menos representativa em comparação aos métodos indiretos, em que é possível a coleta de amostra composta. Porém, a depender do tipo de saco de amostragem utilizado, existe a possibilidade de coletar uma amostra composta quando a amostragem é realizada durante 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 coletada (ARRHENIUS; BROWN; VAN DER VEEN, 2015; EUROFINS, 2014).

No entanto, os sacos de amostragem e *canisters* coletam um volume pré-determinado de gás, a depender do tamanho do recipiente, geralmente até 10 e 6L, respectivamente. No caso da amostragem com *impingers* e tubos de adsorção o volume amostrado depende da vazão de gás, tempo de amostragem e volume de solvente ou adsorvente utilizado, permitindo a concentração de maiores volumes de amostra (**Tabela 10** e **Tabela 11**). Dessa forma, a representatividade das metodologias de amostragem direta pode ser insuficiente quando comparada a da amostragem indireta, devido ao fato de não permitirem a concentração da amostra (AJHAR *et al.*, 2010; DE ARESPACOCCHAGA *et al.*, 2015; SAEED; KAO; GRAENING, 2002).

Um aspecto que pode ser decisivo para a obtenção de amostras representativas de biogás para determinação de siloxanos é o local de amostragem da amostra, se realizada em reservatório de gás (matriz gasosa equalizada) ou na linha de gás (matriz gasosa potencialmente não equalizada). Nos casos em que a amostragem é realizada em reservatórios de gás, os métodos de amostragem diretos se destacam por permitirem a obtenção de uma amostra representativa em um 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 realizam aproveitamento de biogás possuem reservatório de gás, possibilitando que a amostragem seja realizada no reservatório. Porém, na grande maioria de unidades de geração o aproveitamento do biogás não é realizado, razão pela qual, normalmente, não existe reservatório de gás. Nesses casos, a amostragem deve ser realizada na linha de biogás.

Raich-Montiu *et al.* (2014) compararam diferentes técnicas de amostragem de biogás produzido em digestor de lodo (tubos de adsorção, *impingers* e *Tedlar bag*) utilizando duas configurações diferentes: amostragem direta da fonte de biogás ou a partir de um *Tedlar bag* de 200 L cheio com biogás e homogeneizado. Nenhuma diferença significativa foi encontrada entre as duas configurações de amostragem. No entanto, não foram fornecidas informações sobre a vazão e tempo de enchimento do *Tedlar bag* de 200 L, assim como não foi considerada a flutuação da concentração de siloxanos ao longo do dia no planejamento da amostragem.

O planejamento da amostragem é essencial para garantir a coleta de amostras representativas a partir da linha de gás, já que mesmo que os métodos indiretos permitam a coleta de uma amostra composta, as flutuações da concentração de siloxanos na linha de gás ainda pode ser uma limitação. Isso porque as concentrações de siloxanos no esgoto bruto variam com flutuação da vazão de esgoto ao longo do dia (WANG *et al.*, 2015), o que pode gerar picos de concentração de siloxanos no biogás de reatores UASB, por exemplo, que podem interferir na representatividade da amostra se não forem considerados no plano de amostragem.

O mesmo pode ocorrer para a amostragem de biogás de digestores de lodo, já que apesar das variações da vazão de esgoto afluyente apresentarem pouca influência nas concentrações de siloxanos no lodo primário e secundário (WANG *et al.*, 2015), a alimentação de lodo bruto no digestor é intermitente e a produção de biogás no interior do digestor depende dos intervalos de alimentação de lodo (ANDREOLI; VON SPERLING; FERNANDES, 2014). Em digestores alimentados em intervalos regulares ao longo do dia, a produção máxima de biogás ocorre normalmente 2 horas após cada alimentação (ANDREOLI; VON SPERLING; FERNANDES, 2014). Nenhum estudo encontrado avaliou a variação da concentração de siloxanos no biogás em

decorrência da flutuação da vazão de esgoto bruto afluente à ETE e/ou da frequência de alimentação de lodo bruto no digestor de lodo.

2.4.2.3 Recuperação analítica de siloxanos

A coleta de amostras gasosas com sacos de amostragem apresenta várias fontes de perdas, associadas principalmente a permeação através das paredes dos sacos, vazamentos através das válvulas e efeitos de adsorção na superfície interna do saco, considerada a maior limitação do método (ARRHENIUS; BROWN; VAN DER VEEN, 2015; EICHLER *et al.*, 2018a). Os efeitos de adsorção dos siloxanos no material parecem ser mais pronunciados 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 *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 mostraram sinais 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 a partir da extração por solvente do D5 sorvido nas superfícies internas de sacos de amostragem vazios equipados com válvula de polipropileno, verificou-se que aproximadamente 9 % do D5 amostrado permaneceu retido nas paredes internas dos sacos e em média 16 % foi perdido (EICHLER *et al.*, 2018a).

Quanto a preservação da amostra, a perda de D5 em sacos de amostragem parece ocorrer com uma maior intensidade durante o período inicial de armazenamento (primeiras 24 horas), mesmo considerando diferentes condições de preservação. Dessa forma, o aprimoramento das taxas de recuperação parecem ser improváveis através da manipulação das condições de armazenamento (EICHLER *et*

al., 2018a). Arnold e Kajolinna (2010) também reportaram baixa recuperação do D5 (65 %) no primeiro dia de armazenamento, enquanto que o composto D4 apresentou estabilidade até o 22º dia (recuperação de 96,5 % da concentração de D4) (ARNOLD; KAJOLINNA, 2010). Para o caso do L2 e L3 foram reportadas recuperações entre 90 e 100 % mesmo após 7 dias de armazenamento (ARRHENIUS *et al.*, 2017).

Baixa recuperação analítica do siloxano D5 e um 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 (SAEED; KAO; GRAENING, 2002; SCHWEIGKOFER; NIESSNER, 1999). 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 % a 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 o L2, L3 e D3 em amostras de biogás coletadas em *canister* após 7 dias de armazenamento em temperatura ambiente (SAEED; KAO; GRAENING, 2002).

O grau de estabilidade dos siloxanos coletados no *canister* está relacionado à 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, tal 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 redução da pressão de vapor (ARRHENIUS; BROWN; VAN DER VEEN, 2015; EICHLER *et al.*, 2018a).

A amostragem com tubos adsorventes, de forma geral, oferece resultados confiáveis, com recuperação analítica entre 70 % e 120 % (EICHLER *et al.*, 2018a; KIM *et al.*, 2013; 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).

Kim *et al.* (2013) avaliaram a recuperação analítica do siloxano D4 em amostra de gás sintético coletada a partir de tubos de adsorção preenchidos com carvão da casca de coco, carvão ativado e sílica gel. A recuperação analítica para diferentes concentrações de D4 variaram entre 70 % e 95 %, 70 % e 86 %, e 55 % e 85 %, respectivamente (KIM *et al.*, 2013). Quando uma amostra de biogás real é considerada, as características competitivas de sorção dos diferentes 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 de biogás pode melhorar a precisão do método (TANSEL; SURITA, 2016).

Tansel e Surita (2016) verificaram que a afinidade dos siloxanos pelo carvão ativado diminuiu com o aumento do peso molecular, dessa forma, mesmo com 4 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 o D5, 109 % ± 11 % (EICHLER *et al.*, 2018a). No que se refere à estabilidade das amostras de biogás coletadas com tubos adsorventes, Surita e Tansel (2014) reportaram a possibilidade de armazenamento a uma temperatura de 4 °C por até 14 dias.

Assim como a amostragem com tubos adsorventes, geralmente a amostragem com *impingers* oferece resultados confiáveis, com recuperação analítica entre 90 % e 110 % (EICHLER *et al.*, 2018a; KIM *et al.*, 2013; PIECHOTA; BUCZKOWSKI, 2014; SAEED; KAO; GRAENING, 2002). Estudo realizado por Saeed; Kao; 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).

Eichler *et al.* (2018) compararam o desempenho dos procedimentos de amostragem com *impingers*, tubos de adsorção, Tedlar[®] bags e canisters e verificaram que a amostragem por *impingers* e tubos de adsorção apresentaram as melhores taxas de recuperação analítica para o D5, 104 % ± 7 % e 109 % ± 11 %, respectivamente. Ao usar Tedlar[®] bags, as taxas de recuperação para o D5 foram sensivelmente menores,

em média $75 \% \pm 5 \%$. No caso da amostragem com *canister*, $95 \% \pm 4 \%$ da quantidade de D5 introduzida no recipiente foi recuperada.

Ressalta-se que esta taxa de recuperação só foi alcançada após 60 min de fluxo constante do gás padrão através do canister. Durante este período, o D5 foi constantemente adsorvido na superfície interna do canister até que o equilíbrio fosse alcançado. Após 15 minutos da introdução do D5, a taxa de recuperação do D5 foi de 74 %. Portanto, o aço inoxidável não deve ser utilizado para armazenamento ou amostragem de siloxanos (EICHLER *et al.*, 2018a), conforme também verificado por Ajhar *et al.* (2010).

2.4.2.4 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 (EICHLER *et al.*, 2018a; EUROFINS, 2014; PIECHOTA, 2021).

Para a amostragem com *canisters*, o recipiente deve ser preparado aplicando um vácuo de aproximadamente 760 mmHg (EUROFINS, 2014). A limpeza dos *canisters* pode ser realizada usando uma combinação de diluição, calor e alto vácuo (EICHLER *et al.*, 2018a; EUROFINS, 2014). O preparo da amostra também é complexo devido ao fato do *canister* precisar ser pressurizado antes da realização da análise (SAEED; KAO; GRAENING, 2002). O preparo da curva de calibração também pode ser complicado e lento, devido à necessidade de uma etapa de agitação seguida por um intervalo para a vaporização do padrão. Ademais, os siloxanos com altos 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 antes da análise (EICHLER *et al.*, 2018a; PIECHOTA, 2021). Por outro lado, os tubos de adsorção devem ser condicionados, antes da amostragem, por pelo menos 2 horas (30 minutos para tubos adquiridos pré-

condicionados) a 350 °C e sob um fluxo de pelo menos 50 mL.min⁻¹ de gás hélio ultra-puro (ARRHENIUS; BROWN; VAN DER VEEN, 2015; EICHLER *et al.*, 2018a; EPA, 1999; NARROS *et al.*, 2009). Ademais, há a necessidade de uma etapa de dessorção da amostra por extração com solvente (ex.: metanol, acetona) ou dessorção térmica antes da análise (KIM *et al.*, 2013; NARROS *et al.*, 2009; PIECHOTA, 2021; TANSEL; SURITA, 2016). Na **Tabela 12** é apresentado um resumo das principais características dos métodos de amostragem de biogás discutidas nos itens anteriores.

Tabela 12 – Principais características das metodologias existentes para amostragem de siloxanos em matriz gasosa

	Metodologia de amostragem			
	Saco de amostragem	Canister	Tubos de adsorção	Impinger
<u>Procedimento de amostragem</u>				
Duração	Rápida ⁽¹⁾ (< 5 min)	Rápida ⁽¹⁾ (< 5 min)	Lenta (pode durar mais de 1 hora)	Lenta (pode durar mais de 3 horas)
Fluxo de gás de amostragem	Não controlado	Não controlado	(10 a 200) mL.min ⁻¹	100 mL.min ⁻¹
Equipamentos adicionais	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
<u>Caraterísticas da amostra coletada</u>				
Tipo de amostra⁽⁴⁾	Amostra instantânea	Amostra instantânea	Amostra composta ⁽⁵⁾	Amostra composta ⁽⁵⁾
Representatividade da amostra⁽⁴⁾	A representatividade é pobre se o sistema tem flutuações	A representatividade é pobre se o sistema tem flutuações	Aceitável	Aceitável
Recuperação de siloxanos (%)	L2, L3, D3 (90 % a 103 %)	L2, L3, D3 (70 % a 130 %)	L2-L4; D4-D6 (70 % a 120 %)	L2-L3; D4-D6 (90 % a 110 %)
Recuperação D4/D5	Ruim	Ruim	Boa	Ótima
Limite de quantificação	de 0,04 a 0,11 mg.m ⁻³	-	0,04 a 0,08 mg.m ⁻³	0,04 a 0,06 mg.m ⁻³
<u>Preservação e preparo da amostra coletada</u>				
Preservação da amostra máxima	A depender do composto ⁽⁶⁾	A temperatura ambiente por 7 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

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

Fonte: AJHAR *et al.*, 2010; ARNOLD; KAJOLINNA, 2010; ARRHENIUS *et al.*, 2017; ARRHENIUS; BROWN; VAN DER VEEN, 2015; BRAGANÇA *et al.*, 2020; EICHLER *et al.*, 2018a; EPA, 1999; EUROFINS, 2014; KIM *et al.*, 2013; PIECHOTA, 2021; SAEED; KAO; GRAENING, 2002; SURITA; TANSEL, 2014; SANTOS *et al.*, 2022.

2.4.2.5 Análise crítica das vantagens e desvantagens de cada método de amostragem

Embora a consolidação de um método padrão para amostragem de siloxanos seja importante, ainda não se tem um consenso sobre o método mais efetivo (ARRHENIUS; BROWN; VAN DER VEEN, 2015; EICHLER *et al.*, 2018a; PIECHOTA, 2021). De forma geral, nenhum material pode atender os requisitos de amostragem conjunta de compostos com diferentes pontos de ebulição, polaridades, solubilidades em água e reatividades (ARRHENIUS; BROWN; VAN DER VEEN, 2015). Por isso, apesar dos 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 levar em consideração o contexto local da coleta de amostras e a viabilidade técnica e econômica.

Considerando que os siloxanos D4 e D5 representam mais de 90 % do total de siloxanos frequentemente encontrados no biogás gerado em ETEs (**Figura 5**), a limitação 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 produzido em ETEs (BRAGANÇA *et al.*, 2020; EICHLER *et al.*, 2018a).

Adicionalmente, devido ao 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 daqueles obtidos nas metodologias indiretas (AJHAR *et al.*, 2010; DE ARESPACOCCHAGA *et al.*, 2015; SAEED; KAO; GRAENING, 2002). 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 valores de LD e 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 $0 \text{ }^\circ\text{C}$) = 0,01 ppm = $0,37 \text{ mgSi.m}^{-3}$) (BRASIL, 2017; DE ARESPOCHAGA *et al.*, 2015; WHELESS; PIERCE, 2004)

Dessa forma, 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 destes compostos com maior segurança. Isso porque evita-se resultados subestimados de concentração de siloxanos, que podem levar ao aumento dos custos operacionais, danos aos equipamentos e operação inadequada do processo de tratamento do biogás.

Nesse contexto, alguns estudos têm sido realizados no sentido de aumentar a aplicabilidade dos métodos de amostragem diretos, tendo em vista as vantagens inerentes à simplicidade e agilidade do procedimento de coleta com *canisters* e, principalmente, com sacos de amostragem. As principais estratégias utilizadas foram: (i) aquecimento dos sacos de amostragem antes da análise (AJHAR *et al.*, 2010); (ii) extração dos siloxanos das paredes dos recipientes com solvente após a amostragem (EICHLER *et al.*, 2018a); (iii) análise da concentração de siloxanos nos sacos de amostragem utilizando a técnica de microextração em fase sólida (SPME) (GHIDOTTI; FABBRI; TORRI, 2019); (iv) variação das condições de armazenamento (EICHLER *et al.*, 2018a).

Outro aspecto que favorece a aplicação das metodologias de amostragem indiretas é a regulamentação da amostragem com *impingers* e tubos de adsorção pelas normas NBR 16 560 e NBR 16 561 no Brasil. No que tange à representatividade da amostra, teoricamente, as metodologias de amostragem que permitem a obtenção de amostras compostas (*impingers* e tubos de adsorção) são consideradas mais representativas. No entanto, o ponto de amostragem (linha de gás ou reservatório) e o conhecimento da variação da concentração de siloxanos no biogás ao longo do dia, devem ser considerados para elaboração de um plano de amostragem representativo. Considerando a carência de informação sobre esse tema, e sabendo 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.

Comparando a utilização de tubos de adsorção e *impingers*, pode-se afirmar que o procedimento de amostragem de gás com *impingers* apresenta algumas desvantagens, que são relacionadas principalmente à: (i) necessidade de utilização de banho de gelo para evitar a volatilização do solvente; (ii) maior duração da amostragem; e (iii) necessidade de manipulação da amostra em campo (transferência da amostra dos *impingers* para os frascos de coleta) (GHIDOTTI; FABBRI; TORRI, 2019; KIM *et al.*, 2013) (**Tabela 12**). No entanto, a necessidade de condicionamento dos tubos de adsorção antes da amostragem e da dessorção da amostra por extração por solvente ou dessorção térmica antes da análise, tem feito com que esse método seja considerado pouco prático para o monitoramento da concentração de siloxanos no biogás gerado em ETEs (EICHLER *et al.*, 2018a).

A **Tabela 13** apresenta um resumo das principais vantagens e desvantagens de cada uma das quatro metodologias mais utilizadas para amostragem de siloxanos em biogás.

A **Tabela 14** apresenta os principais estudos que compararam as técnicas de amostragem de siloxanos em matriz gasosa.

Tabela 13 – Principais vantagens e desvantagens das metodologias mais utilizadas para a amostragem de siloxanos em biogás

Metodologia	Vantagens	Desvantagens
Saco de amostragem	<ul style="list-style-type: none"> • Simplicidade do procedimento de amostragem; • Curta duração da amostragem; • Não requer preparo da amostra antes da análise e/ou do recipiente antes da amostragem. 	<ul style="list-style-type: none"> • Curto tempo de preservação da amostra; • Inadequada recuperação analítica do D4 e D5; • Impossibilidade de concentração da amostra; • Baixa representatividade da amostra se o sistema tem flutuações.
Canister	<ul style="list-style-type: none"> • Simplicidade do procedimento de amostragem; • Curta duração da amostragem. 	<ul style="list-style-type: none"> • Curto tempo de preservação da amostra; • Inadequada recuperação analítica do D4 e D5; • Impossibilidade de concentração da amostra; • Pouca representatividade da amostra se o sistema tem flutuações; • Requer o preparo da amostra antes da análise e/ou do recipiente antes da amostragem.
Tubo de adsorção	<ul style="list-style-type: none"> • Elevada representatividade da amostra; • Boa recuperação analítica de D4 e D5; • Longo tempo de preservação da amostra; • Possibilidade de concentração da amostra. 	<ul style="list-style-type: none"> • Complexidade do procedimento de amostragem; • Longa duração da amostragem; • Requer o preparo da amostra antes da análise e/ou do recipiente antes da amostragem; • Adsorção competitiva dos siloxanos com outras impurezas presentes no biogás; • Possibilidade de dessorção incompleta dos siloxanos adsorvidos; • Possibilidade de saturação do adsorvente.
Impinger	<ul style="list-style-type: none"> • Elevada representatividade da amostra; • Ótima recuperação analítica de D4 e D5; • Não requer preparo da amostra antes da análise; • Longo tempo de preservação da amostra; • Possibilidade de concentração da amostra. 	<ul style="list-style-type: none"> • Elevada complexidade do procedimento de amostragem; • Longa duração da amostragem; • Absorção competitiva dos siloxanos com outras impurezas presentes no biogás; • Possibilidade de saturação do solvente.

Fonte: (AJHAR et al., 2010; ARNOLD; KAJOLINNA, 2010; ARRHENIUS et al., 2017; ARRHENIUS; BROWN; VAN DER VEEN, 2015; BRAGANÇA et al., 2020; EICHLER et al., 2018a; EPA, 1999; EUROFINS, 2014; KIM et al., 2013; PIECHOTA, 2021; SAEED; KAO; GRAENING, 2002; SURITA; TANSEL, 2014).

Tabela 14 – Estudos comparativos dos principais métodos de amostragem de amostras gasosas para análise de siloxanos

Métodos de amostragem	Matriz (siloxanos)	Comentários	Referências
<i>Impingers</i> (metanol), tubos de adsorção (<i>Tenax e Carbosieve III</i>) e <i>Tedlar bags</i>	Biogás de aterro (L2, L3, D3, D4, D5, TMS)	Menores concentrações dos siloxanos D4 e D5 quando utilizado tubos de adsorção e principalmente o <i>Tedlar bag</i> . Maiores concentrações de L2 e D3 foram obtidas utilizando tubos de adsorção. TMS não foi encontrado quando <i>impinger</i> com metanol foi utilizado.	Narros <i>et al.</i> (2009)
Tubo de adsorção (carvão ativado, coco e gel de sílica) e <i>impingers</i> (metanol)	Biogás de aterro (L2, L3, L4, L5, D3, D4, D5) e Gás sintético (D4)	Maiores concentrações de siloxanos totais obtidas com <i>impingers</i> . Tubos de adsorção com carvão ativado à base de casca de coco apresentaram concentrações mais próximas às obtidas com <i>impingers</i> . Recuperação analítica do D4 no gás sintético foi de 70 % a 95 % para tubos de adsorção e de 90 % a 105 % para <i>impingers</i> .	Kim <i>et al.</i> (2013)
<i>Impingers</i> (metanol, hexano, acetona)	Biogás de digestor de lodo (L2, L3, L4, D3, D4, D5, D6)	Melhor eficiência de absorção dos siloxanos foi obtida quando a acetona foi usada no primeiro <i>impinger</i> . Todos os siloxanos foram detectados ao usar acetona primeiro. L4 não foi detectado ao usar metanol primeiro. L3, L4 e D6 não foram detectados ao usar n-hexano primeiro.	Piechota; Buczkowski (2014)
Tubos de adsorção (<i>Tenax</i>), <i>impingers</i> (metanol), <i>canister SUMMA</i> e <i>Tedlar bags</i>	Gás sintético (D5)	Os métodos de coleta com <i>impinger</i> e tubos de adsorção apresentaram melhor recuperação de D5, 104 % ± 7 % e 109 % ± 11 %, respectivamente. A adsorção nas superfícies dos recipientes e perdas por vazamentos em <i>Tedlar bags</i> e <i>canister</i> foram as principais limitações encontradas.	Eichler <i>et al.</i> (2018a)
<i>Tedlar bags</i> e tubo de adsorção (carvão ativado - ORBO32)	Gás sintético e Biogás de resíduos de poda e de digestor de lodo; Biometano (L2, L3, L4, L5, D3, D4, D5)	A combinação da amostragem com <i>Tedlar bags</i> e microextração em fase sólida (SPME) possibilitou a obtenção de maiores concentrações de siloxanos que quando o tubo de adsorção foi utilizado. Foram observados maiores desvios padrão para o tudo de adsorção (>20 %) que para <i>Tedlar SPME</i> (<10 %).	Ghidotti; Fabbri; Torri (2019)
<i>Tedlar bags</i> , tubo de adsorção (carvão da casca de coco – ORBO32) e <i>impingers</i> (n-hexano)	Biogás de digestor de lodo (TMS, L2, L3, L4, L5, D3, D4, D5 e D6)	Os tubos de adsorção tiveram um desempenho melhor do que os <i>Tedlar bags</i> e os <i>impingers</i> com hexano, principalmente para quantificar baixas concentrações. <i>Tedlar bags</i> apresentaram os maiores desvios padrão.	Raich-Montiu <i>et al.</i> (2014)

2.4.2.6 Perspectivas dos avanços relacionados à amostragem de biogás com *impingers*

Os siloxanos presentes no biogás são particionados e dissolvidos no solvente. O grau de dissolução é função da vazão de gás, concentração de siloxanos na mistura gasosa, volume, tipo do solvente e do difusor utilizados (PIECHOTA, 2021;

PIECHOTA; BUCZKOWSKI, 2014). Esses fatores influenciam na recuperação analítica e conseqüentemente no processo de amostragem dos siloxanos em diferentes matrizes gasosas.

Quanto ao tipo de solvente, apesar do metanol ser o mais utilizado, estudos indicam que maiores eficiências de absorção e recuperações analíticas são obtidas usando a acetona como solvente em comparação ao metanol, hexano e decano, sendo observadas diferenças significativas nas concentrações de siloxanos nas amostras dependendo do solvente aplicado (PIECHOTA, 2021; PIECHOTA; BUCZKOWSKI, 2014).

O metanol é um solvente prótico, ou seja, realiza ligação de hidrogênio como doador de prótons, enquanto a acetona é um solvente aprótico, já que não possui grupos doadores de prótons e não realiza ligação de hidrogênio (REICHARDT; WELTON, 2011). Dessa forma, a interação das moléculas de siloxanos com cada solvente apresenta mecanismos diferente. No caso do metanol, a interação se dá por ligação de hidrogênio, onde o metanol realiza ligação de hidrogênio com alguns sítios aceptores nos siloxanos. Já para a acetona, a interação ocorre por dipolo-dipolo e dipolo induzido.

Como as ligações de hidrogênio são mais fortes do que as interações hidrofóbicas (e.g., dispersão de London e Wan der Waals- dipolo-diplo), era de se esperar que um solvente prótico (MeOH) apresentasse maior afinidade pelos siloxanos, por apresentarem sítios aceptores de ligação de hidrogênio. No entanto, a geometria molecular, o ângulo entre as ligações químicas das moléculas e o número de sítios aceptores de ligação de hidrogênio de cada siloxano, são alguns dos fatores que podem interferir na interação desses compostos com cada solvente. Efeitos de polarizabilidade podem explicar a solubilidade nos dois solventes, além de propriedades físico-químicas como tensão superficial, momento de dipolo e ambiente químico. Adicionalmente, a escolha do solvente deve considerar outras características como preço, ponto de ebulição, inflamabilidade, densidade, toxicidade e o impacto ambiental.

Assim como a acetona, a acetonitrila é um solvente aprótico, e, por apresentar maior polaridade (REICHARDT; WELTON, 2011) pode proporcionar resultados

promissores. Porém, apenas dados físico-químicos não são suficientes para definir o melhor solvente, sendo necessária a realização de estudos de partição química dos siloxanos em acetonitrila.

A utilização de solventes que apresentam maior afinidade pelos siloxanos pode contribuir para reduzir a duração da amostragem com *impingers*, visto que permite a aplicação de maiores vazões de gás. Nesse contexto, a polaridade e afinidade do solvente pelas moléculas de siloxano tem sido apontadas como fatores cruciais para o desenvolvimento de testes mais rápidos e sensíveis (PIECHOTA, 2021).

2.4.3 Principais métodos de análise de siloxanos

A escolha dos métodos e dos equipamentos a serem utilizados na análise de siloxanos é um fator determinante para a obtenção de condições analíticas adequadas para quantificação. A cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (GC-MS) é a técnica analítica mais utilizada para a análise de siloxanos em amostras líquidas, sólidas e gasosas (BRAGANÇA *et al.*, 2020; DE ARESPOCHAGA *et al.*, 2015; EICHLER *et al.*, 2018b). Esse método tendo sido aplicado em estudos com biogás de aterro sanitário (KASZUBSKA; WZOREK, 2018); biogás de digestores de lodo (RAICH-MONTIU *et al.*, 2014); biogás de biodigestores tratando esgoto sanitário (ARRHENIUS; FISCHER; BÜKER, 2019) e resíduos orgânicos (GHIDOTTI; FABBRI; TORRI, 2019); amostras de lodo de sistema de tratamento de esgoto (LEE *et al.*, 2014); e amostras de esgoto bruto e tratado (SANCHÍS *et al.*, 2013).

Embora utilizada com menor frequência, a cromatografia gasosa acoplada ao detector de ionização por chama (flame ionization detector – FID) também pode ser uma alternativa empregada com sucesso dependendo dos requisitos de detecção de siloxanos (BRAGANÇA *et al.*, 2020; MATSUI; IMAMURA, 2010; PIECHOTA; BUCZKOWSKI, 2014). Outros detectores, como o detector por emissão atômica (*atomic emission detector* – AED), também foram utilizados para essa aplicação (SCHWEIGKOFER; NIESSNER, 1999) (**Tabela 15**).

A função da cromatografia gasosa em todas as configurações é a separação dos componentes voláteis da matriz analisada, possibilitando a quantificação de cada componente de interesse no detector (HAYES; GRAENING, 2003). Nessa técnica a

amostra é inserida no injetor do equipamento e transportada por um gás inerte (gás de arraste) através de uma coluna de separação até o detector. Geralmente o hélio ou o nitrogênio são utilizados para o transporte da amostra pela coluna. A separação ocorre devido às diferenças no modo de partição dos componentes presentes na amostra entre a fase móvel (gás de arraste) e a fase estacionária (coluna cromatográfica). Após a eluição da coluna, os compostos separados passam por um detector que gera um sinal correspondente à concentração do composto (RAHMAN *et al.*, 2015).

As colunas cromatográficas podem ser divididas em dois tipos: capilares e empacotadas. As colunas empacotadas são geralmente fabricadas em aço inoxidável com diâmetro externo de 0,64 cm ou 0,32 cm e comprimentos de 0,61 cm a 3,05 m. O material de empacotamento é impregnado de 5 % a 20 % com a fase estacionária líquida e deve ter uma grande área de superfície ((0,5 a 5) m².g⁻¹), além de ser quimicamente inerte, ter baixa capacidade de sorção para os analitos mais comumente encontrados e possuir boa resistência mecânica a fim de evitar danos ao revestimento causados pelo transporte e manuseio (RAHMAN *et al.*, 2015).

Tabela 15 – Estudos de caracterização e monitoramento da concentração de siloxanos em ETE

Matriz	Siloxanos avaliados	Localização (nº de ETEs monitoradas)	Método de amostragem ou Método de extração	Instrumentação analítica	Coluna cromatográfica	Limites de detecção e quantificação	Referência
	L2, L3, L4, L5, D3, D4, D5	Alemanha (2)	Canister (Tekmar)	GC-MS/AED	Rtx-1 (di: 0,32 mm; c: 60 m (MS), 47 m (AED); ef: 1,5 µm)	-	Schweigkofler; Niessner (1999)
	L2, L3, L4, L5, D3, D4, D5, TMS	Finlândia (4)	Saco de amostragem (Nalophan NA)	GC-MS	HP-5 (di: 0,25 mm; c: 30 m; ef: 1 µm)	-	Rasi; Lehtinen; Rintala (2010)
	L2, L3, L4, D3, D4 e D5, TMS	Finlândia (2)	Online e Tedlar bag	GC-PID	Supelcowax 10™	1 mg.m ⁻³	Arnold; Kajolinna (2010)
	L2, L3, L4, D3, D4, D5, D6	Japão	Impinger (n-hexano)	GC-MS	HP-5 (di: 0,25 mm; c: 60 m; ef: 0,25 µm)	-	Oshita et al. (2010)
	D4 e D5	Japão	Impinger (n-hexano)	GC-FID	Coluna capilar 5CB	-	Matsui e Imamura (2010)
	D3, D4, D5	Espanha (1)	Tedlar bag	TD-GC-MS, GC-MS	ZB-5 (di: 0,32 mm; c: 60 m; ef: 1,0 µm)	LD: 0,6 mg.m ⁻³ e LQ: 1 mg.m ⁻³	Mariné et al. (2012)
Biogás de digestor de lodo	L2, L3, L4, L5, D3, D4, D5, D6, TMS	Espanha, França e Inglaterra (5)	Tubo de adsorção (ORBO 32-carvão ativado), impingers (n-hexano) e Tedlar bag	GC-MS	DB-624 (di: 0,25 mm; c: 30 m; ef: 1,4 µm)	LQ: 0,01 a 0,2 mg.m ⁻³	Raich-Monlu et al. (2014)
	TMS, L2, L3, L4, L5, D3, D4, D5 e D6	Estados Unidos (1)	Tubo de adsorção	GC-MS	-	-	Tansel e Surita (2014)
	L2, L3, L4, D3, D4, D5 e D6	Poiônia (1)	Impingers (acetona, metanol e hexano)	GC-MS	Cabrox (di: 0,25 mm; c: 30 m; ef: 0,25 µm) Carbowax-BP11 (di: 0,25 mm; c: 30 m; ef: 0,25 µm)	LD: 0,1 a 0,18 mg.m ⁻³ LQ: 0,2 a 0,28 mg.m ⁻³	Piechota e Buczkowski (2014)
	L2, L3, L4, D3, D4 e D5	Reino Unido (1)	Tedlar bag seguido por tubo de adsorção (Tenax)	GC-MS	-	LQ: 1 mg.m ⁻³	Hepburn et al. (2015)
	D5		Online	GC-FTIR		LD: 7 mg.m ⁻³	
	TMS, L2, L3, D3, D4, D5 e D6	Estados Unidos (1)	Tubo de adsorção (carvão ativado)	GC-MS	-	LD: 0,073 a 0,49 mg.m ⁻³	Tansel e Surita (2016)

Matriz	Siloxanos avaliados	Localização (n° de ETES monitoradas)	Método de amostragem ou Método de extração	Instrumentação analítica	Coluna cromatográfica	Limites de detecção e quantificação	Referência
	L2, L3, L4, L5, D3, D4, D5	Itália (1)	<i>Tedlar bag</i> + SPME	GC-MS	HP-5 (di: 0,25 mm; c: 30 m; ef: 0,25 µm)	LD (mg m ⁻³) L2: 0.0036; D3: 0.0084; L3: 0.0075; D4: 0.0091; L4: 0.0031; D5: 0.015; L5: 0.0050 LQ (mg m ⁻³) L2: 0.011; D3: 0.026; L3: 0.023; D4: 0.028; L4: 0.0095; D5: 0.047; L5: 0.015	Ghidotti; Fabbri; Torri (2019)
	L2, L3, L4, L5, D3, D4, D5 e D6	Coreia do Sul (1)	<i>Impingers</i> (metanol)	GC-MS	-	-	Bak et al. (2019)
	L3, L4, D3, D4, D5 e D6	China (1)	HS-SPME ⁽¹⁾	GC-MS	HP-5 (di: 0,25 mm; c: 30 m; ef: 0,25 µm)	LQ: 6 ng.L ⁻¹	Xu, Shi e Cai (2013)
	L3 a L14, D3, D4, D5, D6 e D7	Grécia (1)	Extração líquido/líquido (hexano)	GC-MS	HP-5 (di: 0,25 mm; c: 30 m; ef: 0,25 µm)	LQ: 0.00011 a 0.040 µg L ⁻¹	Bletsou et al. (2013)
	D4, D5 e D6	Canadá (11)	Extração por solvente (pentano) assistida por membrana	GC-MS	HP-5 (di: 0,25 mm; c: 30 m; ef: 0,25 µm)	LQ: D4=0,031; D5=0,090; D6=0,073µg.L ⁻¹	Wang et al. (2013)
Esgoto						D3: (LD) 7,4±2,0 (LQ) 15±4,1 ng.L ⁻¹ ; D4: (LD) 13±4,8 (LQ) 26±11 ng.L ⁻¹ ; D5: (LD) 3,2±0,38 (LQ) 6,3±0,8 ng.L ⁻¹ ; L3: (LD) 0,4±0,1 (LQ) 1,2±0,2 ng.L ⁻¹ ; L4: (LD) 0,4±0,1 (LQ) 1,4±0,4 ng.L ⁻¹ ; L5: (LD) 0,1±0,02 (LQ) 0,5±0,1 ng.L ⁻¹	Sanchis et al. (2013)
	D4, D5 e D6	Reino Unido (1)	Headspace dos frascos de análise	HS-GC/MS	DB-Wax (di: 0,25 mm; c: 30 m; ef: 0,5 µm)	LQ: 0,2 µg.L ⁻¹ (D4, D5 e D6)	Van Egmond et al. (2013)

Matriz	Siloxanos avaliados	Localização (nº de ETES monitoradas)	Método de amostragem ou Método de extração	Instrumentação analítica	Coluna cromatográfica	Limites de detecção e quantificação	Referência
	D4, D5 e D6	Canadá (1)	Extração por solvente (pentano) assistida por membrana	GC-MS	HP-5 (di: 0,25 mm; c: 30 m; ef: 0,25 µm)	LD: D4, D5 e D6 = 0,005; 0,002; e 0,006 µg.L ⁻¹	Wang <i>et al.</i> (2015)
	D4 e D5	Bélgica (1)	Extração por solvente (hexano) assistida por vórtice e centrífuga	GC-FID	-	-	Dewil <i>et al.</i> (2007)
	L3, L4, D3, D4, D5 e D6	China (1)	HS-SPME ⁽¹⁾ assistida por ultrassom e centrífuga	GC-MS	HP-5 (di: 0,25 mm; c: 30 m; ef: 0,25 µm)	LQ: 3 ng.g ⁻¹	Xu, Shi e Cai (2013)
	L3 a L14, D3, D4, D5, D6 e D7	Grécia (1)	Extração líquido/líquido (hexano)	GC-MS	HP-5 (di: 0,25 mm; c: 30 m; ef: 0,25 µm)	LQ: 0,0060 a 9,9 ng.g ⁻¹	Bletsou <i>et al.</i> (2013)
	D4, D5 e D6	Reino Unido (1)	Extração acelerada por solvente (acetato de etila) assistida por centrífuga	HS-GC/MS	DB-Wax (di: 0,25 mm; c: 30 m; ef: 0,5 µm)	-	Van Egmond <i>et al.</i> (2013)
Lodo							
	L3 a L17 e D3 a D7	Coreia (16)	Extração por solvente (hexano) assistida por shaker e centrífuga	GC-MS	HP-5 (di: 0,25 mm; c: 30 m; ef: 0,25 µm)	0,03 a 23,0 ng.g ⁻¹ (cíclicos); 0,03 a 36,2 ng.g ⁻¹ (lineares)	Lee <i>et al.</i> (2014)
	L3 a L16, D4, D5 e D6	China (9)	Extração por solvente (acetato de etila/hexano) assistida por ultrassom e centrífuga	GC-MS	HP-5 (di: 0,25 mm; c: 30 m; ef: 0,25 µm)	LQ: 0,5 e 1,7 ng.g ⁻¹	Liu <i>et al.</i> (2014)
	D4, D5 e D6	Canadá (1)	Extração por solvente (acetoneitrila e hexano) assistida por shaker e centrífuga	GC-MS	HP-5 (di: 0,25 mm; c: 30 m; ef: 0,25 µm)	LD: 49; 23 e 2 ng.g ⁻¹	Wang <i>et al.</i> (2015)

AED: detector por emissão atômica; FID: detector por ionização de chama; FTIR: espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier; GC: cromatografia gasosa; ICP: plasma acoplado indutivamente; MS: espectrometria de massas; PID: detector por fotoionização; TD: dessorção térmica; TMS: trimetilsilano; di: diâmetro interno; c: comprimento; ef: espessura do filme. ⁽¹⁾ Fator de conversão: 1 ppm = 91 mg.m⁻³ (1atm e 0°C). N.E.: não especificado.

Nas colunas capilares uma fina película de fase estacionária líquida reveste a parede interna, portanto, não são preenchidas com material de empacotamento. Esse tipo de coluna cromatográfica apresenta espessura do filme geralmente entre 0,1 a 5,0 μm , diâmetro interno de 0,1 a 0,53 mm e comprimentos de 30 ou 60 m (HÜBSCHMANN, 2009). Adicionalmente, permite uma separação mais rápida e eficiente que as colunas empacotadas, por isso têm sido mais utilizadas na grande maioria das aplicações (RAHMAN *et al.*, 2015).

Para a análise de siloxanos, tem prevalecido a utilização de colunas cromatográficas capilares (**Tabela 15**). Raich-Montiu *et al.* (2014) avaliaram a utilização de cinco diferentes fases estacionárias para separação de oito siloxanos e do TMS: uma coluna capilar apolar (HP-5), três colunas capilares com polaridades intermediárias (TRB-G43; DB-1701 e DB-624) e uma coluna capilar altamente polar (Supelcowax-10).

A coluna capilar DB-624 apresentou melhor desempenho de separação de oito siloxanos e do TMS em um menor tempo (14 min). O TMS não foi retido na coluna não-polar HP-5MS e eluiu imediatamente antes do solvente (n-hexano) devido à sua alta volatilidade (RAICH-MONTIU *et al.*, 2014). A coluna SUPELCOWAX 10 não permitiu uma quantificação precisa do L2, visto que esse composto eluiu na cauda do solvente e as demais fases estacionárias testadas (TRB-G43 e DB-1701) resultaram em um tempo de análise muito longo (> 30 min) (RAICH-MONTIU *et al.*, 2014).

Em relação à escolha do detector mais adequado para análise de siloxanos por cromatografia gasosa, os principais fatores a serem considerados são: seletividade, disponibilidade, custo final da análise, sensibilidade e limites de detecção e quantificação (HAYES; GRAENING, 2003).

Dentre os dois detectores mais utilizados (MS e FID), o FID é o menos seletivo, pois detecta, de forma indiscriminada, todos os compostos que contém carbono em sua composição. Seu princípio de ação é a ionização do composto em uma chama de hidrogênio/ar, produzindo uma quantidade de íons mensuráveis proporcional ao número de átomos de carbono presentes no composto (HAYES; GRAENING, 2003; HÜBSCHMANN, 2009).

Por outro lado, a detecção por espectrometria de massas possibilita a determinação dos diferentes siloxanos presentes na matriz. Isso porque a fragmentação do composto analisado pela ionização por impacto de elétrons, resulta em íons característicos, os quais podem ser identificados a partir da comparação de suas razões massa/carga (m/z) a um padrão ou, ainda, a uma biblioteca específica (HAYES; GRAENING, 2003; HÜBSCHMANN, 2009).

Portanto, para o monitoramento de siloxanos específicos ou para o estudo da composição dos siloxanos de fonte pouco conhecida, a utilização do GC-MS é a metodologia mais recomendada. Adicionalmente é a instrumentação analítica normatizada no Brasil para análise de siloxanos em biogás e biometano (NBR 16 560 e 16 561) (ABNT, 2017b, 2017a).

No que se refere à disponibilidade, por ser um detector com menor custo de aquisição (em média 10x mais barato), o FID pode estar mais facilmente disponível em laboratórios ambientais. Em relação ao custo da análise, o FID é normalmente uma opção analítica de menor custo em relação ao MS, visto que apresenta maiores vantagens quando considerada a sofisticação da instrumentação, o nível de especialização necessário para operação/manutenção e o tempo de análise e processamento dos dados (HAYES; GRAENING, 2003).

Em termos de sensibilidade, para o FID, este parâmetro está relacionado à eficiência de combustão do composto orgânico, que depende da estrutura química e característica de ligação do próprio composto (FOPPIANO *et al.*, 2019). Enquanto que a sensibilidade em espectrometria de massa é definida como a razão entre a mudança da corrente iônica e a mudança da amostra na fonte (HOFFMANN; STROOBANT, 2007), estando relacionada à eficiência da ionização do composto alvo, à transmissão através do analisador e ao tempo de permanência dos íons (HÜBSCHMANN, 2009).

A sensibilidade é um parâmetro importante pois procedimentos de análise sensíveis exibirão uma grande mudança no sinal medido com uma pequena variação na concentração da substância analisada (HÜBSCHMANN, 2009). Portanto, equipamentos com maior sensibilidade possibilitarão a análise de menores concentrações de siloxanos, uma vez que permitirão a obtenção de menores limites

de detecção, que é a menor concentração de amostra que produz um sinal que pode ser distinguido do ruído de fundo (HOFFMANN; STROOBANT, 2007).

O MS permite a obtenção de menores limites de quantificação (LQ) e detecção (LD) instrumental se comparado ao FID, possibilitando a análise de concentrações mais baixas de siloxanos (PIECHOTA; BUCZKOWSKI, 2014). No entanto, dada a capacidade de concentração da amostra pelos métodos de amostragem por *impingers* e tubos de adsorção, as condições analíticas podem ser otimizadas para tentar reduzir os limites de detecção e quantificação do método de análise com o FID (HAYES; GRAENING, 2003).

Piechota e Buczkowski (2014) verificaram concentrações semelhantes de siloxanos totais em biogás a partir da amostragem com *impingers* e análise com GC-FID e GC-MS (entre 19,6 e 21,7 mg.m⁻³ no GC-FID e entre 22,2 e 24,5 mg.m⁻³ no GC-MS). Apesar de ambos os métodos de análise terem permitido a obtenção de baixos valores de LQ e LD, os limites obtidos para o GC-FID foram maiores que para o GC-MS: LQ - 0,10 a 0,14 µg.g⁻¹ e 0,04 a 0,06 µg.g⁻¹, respectivamente (ou 0,2 a 0,28 mg.m⁻³ e 0,08 a 0,12 mg.m⁻³ para 20g de solvente e 10 L de biogás amostrado); LD - 0,05 a 0,09 µg.g⁻¹ e 0,01 a 0,03 µg.g⁻¹, respectivamente (ou 0,1 a 0,18 mg.m⁻³ e 0,02 a 0,06 mg.m⁻³ para 20g de solvente e 10 L de biogás amostrado).

Maiores limites de detecção foram obtidos por Clark, Zytner e MCBean (2012) ao monitorar concentração de siloxanos em biogás de aterro sanitário com tubos de adsorção seguido de análise em GC-FID, 0,5 e 0,9 mg.m⁻³ para D5 e D4, respectivamente. Os limites de detecção e quantificação são fatores importantes na escolha da instrumentação analítica a ser aplicada, pois podem restringir, principalmente, a verificação da adequação do biogás ao uso desejado, assim como ao atendimento a legislação de biometano e eventuais limites ambientais.

No caso do uso do biogás para fins de aproveitamento energético, os limites máximos de siloxanos permitidos pelos fabricantes de motores variam entre (5 e 28) mg.m⁻³ (**Tabela 8**). Nesse caso, a utilização de GC-FID pode ser viável, condicionada a sobreposições analíticas de outros compostos presentes no biogás. Por outro lado, a sensibilidade da análise e os LD/LQ podem não ser suficientes para permitir a quantificação de concentrações muito baixas de siloxanos, como as necessárias para

geração de energia em microturbinas e para produção de biometano, (0,06 e 0,8) mg.m⁻³, respectivamente (**Tabela 8**).

Devido à necessidade de determinar o desempenho dos sistemas de tratamento de biogás para o mercado de energia com maior frequência (DE ARESPACCOCHAGA *et al.*, 2015; HEPBURN *et al.*, 2015) e à verificação de flutuações de concentração de siloxanos no biogás ao longo do tempo (ARNOLD; KAJOLINNA, 2010; OSHITA *et al.*, 2010) métodos de análise *in situ* tem sido recentemente desenvolvidos, permitindo a quantificação dos siloxanos diretamente na rede de biogás/biometano.

Para o monitoramento *in situ* da concentração de siloxanos no biogás, a literatura reporta a aplicação de cromatógrafo portátil com detector por fotoionização (PID) (ARNOLD; KAJOLINNA, 2010) e a espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) (HEPBURN *et al.*, 2015; OSHITA *et al.*, 2010). Uma variação da FTIR reportada em alguns estudos e aplicada nas mesmas condições é a espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier com reflectância difusa (DRIFTS) (TRAN *et al.*, 2018; TRAN *et al.*, 2019a; TRAN *et al.*, 2019b).

Dentre as principais vantagens da quantificação dos siloxanos diretamente na rede de biogás/biometano está a ausência da etapa de amostragem. A exclusão da etapa prévia (amostragem, acondicionamento e preparo de amostra laboratorial) contribui para o aumento da simplicidade e exatidão da determinação dos siloxanos (ARNOLD; KAJOLINNA, 2010; SCHWEIGKOFER; NIESSNER, 1999). Adicionalmente, a possibilidade de obter simultaneamente informações sobre os principais componentes do biogás (CH₄ e CO₂) e siloxanos, bem como os outros componentes traço é outra vantagem relevante dos métodos online (ARNOLD; KAJOLINNA, 2010).

Por outro lado, a sensibilidade dos equipamentos é limitada, dificultando a quantificação de concentrações muito baixas de siloxanos. Hepburn *et al.* (2015) utilizaram a espectroscopia FTIR para o monitoramento da concentração de siloxanos em biogás visando o controle de um sistema de filtração por carvão ativado em escala real. Os autores verificaram interferência positiva de outros compostos orgânicos voláteis para as medidas realizadas na saída do filtro. O limite de detecção (LD) encontrado foi de 7 mg.m⁻³, inferior aos limites de siloxanos estabelecidos por

fabricantes de motores (HEPBURN *et al.*, 2015), mas superior aos limites exigidos pela legislação brasileira que regulamenta o uso do biometano para injeção em redes de gás natural e/ou uso veicular e pelos fabricantes de microturbinas (**Tabela 8**).

Outras experiências relacionadas a limites insuficientes de detecção dos métodos de análise *in situ* de siloxanos em biogás foram observadas. No caso do equipamento atmosFIR (Protea Ltd), comercializado para o monitoramento do biogás *in situ*, os limites inferiores de detecção verificados para siloxanos (L2, L3, L4, L5, D3, D4, D5 e D6) situam-se entre (0,0029 e 0,029) ppm ((0,1 e 1) mgSi.m⁻³ ou (0,26 e 2,65) mg.m⁻³ - CNTP), sendo de 0,69 ppm para TMS (trimetilsilanol) (PROTEA, 2021). Limites de detecção maiores (7 mg.m⁻³) foram reportados para o espectrômetro FTIR Antaris IGS, Thermo Fisher Scientific (HEPBURN *et al.*, 2015b). Para a metodologia de monitoramento *in situ* da concentração de siloxanos no biogás a partir de GC-PID, foi encontrado um limite de detecção de 0,01 ppm (0,9 mg.m⁻³ - CNTP) (ARNOLD; KAJOLINNA, 2010).

Nesse contexto, o método de cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas será adotada na presente pesquisa devido principalmente: (i) às menores sensibilidades e maiores limites de detecção e quantificação do método de análise de siloxanos por GC-FID e dos métodos de análise *in situ* de siloxanos em matriz gasosa; (ii) dificuldade de acesso aos instrumentos de análise *in situ* de siloxanos em matriz gasosa; (iii) ao fato do GC-MS ser o método mais aplicado para análise de siloxanos em matriz gasosa, líquida e sólida; e (iii) à intenção de contribuir com a padronização dos procedimentos de amostragem e análise já preconizado pela legislação nacional.

2.5 Avaliação geral do estado da arte

Os estudos que avaliaram o destino dos siloxanos em ETEs são recentes, sendo os primeiros datados da década de 1990 (DE ARESPOCHAGA *et al.*, 2015). Portanto, as pesquisas relacionadas à presença e partição de siloxanos nas fases líquida, sólida e gasosa em ETEs ainda são escassas. Ademais, os estudos avaliaram, principalmente as concentrações de siloxanos no biogás de digestores de lodo e em afluente, efluente e lodo de estações de tratamento aeróbio de esgoto (**Tabela 4 e Tabela 3**), não tendo sido encontrado nenhum trabalho que tenha analisado a ocorrência, prevalência e/ou particionamento desses compostos nas fases líquida,

sólida e gasosa de reatores UASB. Nesse sentido, como a tecnologia anaeróbia, notadamente os reatores UASB, é a tipologia de tratamento de esgoto sanitário mais utilizada no Brasil (ANA, 2020), as pesquisas nesse campo são de extrema relevância para buscar compreender o comportamento dos siloxanos em reatores UASB e os impactos da presença desses compostos no biogás. Adicionalmente, esforços ainda são necessários para tornar as metodologias de amostragem de siloxanos em matriz gasosa mais robustas e simples, visto que ainda não existe um consenso na literatura sobre a melhor metodologia a ser aplicada.

Outras lacunas de conhecimento identificadas a partir da revisão da literatura dizem respeito a: (i) padronização da metodologia de análise *off-line*; (ii) desenvolvimento de equipamentos de monitoramento *in situ*; (iii) melhor compreensão da partição química dos siloxanos nos processos de tratamento de esgoto para permitir uma operação que consiga evitar problemas relacionados aos siloxanos; (iv) desenvolvimento de tecnologias mais seletivas de remoção de siloxanos do biogás para reduzir os custos operacionais; (v) melhor compreensão dos efeitos prejudiciais aos equipamentos de recuperação de energia para basear a determinação dos limites máximos permitidos para concentração de siloxanos; (vi) melhor compreensão do destino ambiental e distribuição de siloxanos para o ambiente aquático, assim como dos efeitos desses compostos no meio ambiente; (vii) melhor compreensão dos prejuízos à saúde dos seres humanos devido ao uso de siloxanos em cosméticos e medicamentos dérmicos (DE ARESPACCHAGA *et al.*, 2015; MOJSIEWICZ-PIENKOWSKA; KRENCZKOWSKA, 2018; WANG *et al.*, 2013b).

As premissas que nortearam o desenvolvimento da presente pesquisa, assim como as hipóteses e objetivos estabelecidos são apresentados no capítulo a seguir.

3 PREMISSAS, HIPÓTESES E OBJETIVOS

3.1 Premissas e Hipóteses

Premissa	Hipótese	Objetivo específico
A maioria dos estudos encontrados na literatura reporta resultados de caracterização de biogás gerado em digestores de lodo (RAICH-MONTIU <i>et al.</i> , 2014; TANSEL; SURITA, 2014; MARTINEZ <i>et al.</i> , 2015), sendo raros os trabalhos sobre a ocorrência e quantificação de siloxanos em biogás de reatores UASB (ELLER, 2013). Em vista da baixa biodegradabilidade e solubilidade dos siloxanos em água, além da alta afinidade desses compostos ao material particulado, eles são transferidos preferencialmente da fase líquida (esgoto) para a fase sólida (lodo) (DE ARESPOCHAGA <i>et al.</i> , 2015). Por isso, espera-se que comparativamente aos digestores de lodo, o biogás de reatores UASB apresente concentrações mais baixas de siloxanos, já que são usualmente operados a temperaturas mais baixas que os digestores de lodo, além de apresentarem menores concentração média de sólidos.	A concentração de siloxanos no biogás de reatores UASB é baixa quando comparada à de digestores de lodo, reduzindo as exigências do tratamento para utilização nos sistemas de conversão de energia.	(1)
As concentrações de siloxanos nos esgotos afluentes às ETEs variam com a flutuação da vazão de esgoto bruto, indicando uma relação com o consumo de cosméticos e produtos de higiene pessoal pela população contribuinte (WANG <i>et al.</i> , 2015; VAN EGMOND <i>et al.</i> , 2013). Adicionalmente, estudos indicam diferenças relevantes entre as concentrações encontradas no esgoto nos finais de semana se comparadas a de dias de semana (BLETSOU <i>et al.</i> , 2013). Tendo em vista que a produção de biogás e a concentração de CH ₄ dependem das variações na vazão e da concentração do esgoto bruto durante o dia (POSSETTI <i>et al.</i> , 2013), a flutuação da carga de siloxanos afluente à ETE pode influenciar a concentração desses compostos no biogás de reatores UASB.	Existe variação da concentração de siloxanos no biogás de reatores UASB ao longo do dia e dos dias da semana.	(2)
As discussões sobre a representatividade da amostra de gás se baseiam, principalmente, na duração do tempo de amostragem, dada as flutuações da concentração de siloxanos na linha de gás (HAYES; GRAENING, 2003). Nesse sentido, os métodos com maior duração de amostragem (> 30 min), como <i>impinger</i> e tubo de adsorção, geralmente propiciam a obtenção de amostras mais representativas que os de curta duração (< 5 min), como saco de amostragem e canister (HAYES; GRAENING, 2003). As pesquisas que consideram os efeitos inerentes ao ponto de amostragem na representatividade da amostra são escassas. A produção de biogás em reatores UASB apresenta comportamento variável em função do tempo, periódico em função dos máximos de vazão de gás e não-estacionário, sendo influenciado por eventos de chuva e pelas características físicas e químicas do esgoto sanitário afluente (POSSETTI, 2013).	A amostragem do biogás no reservatório resulta em amostras mais representativas da concentração média diária de siloxanos em comparação a amostragem na linha de gás.	(3)
Dada a grande variabilidade das propriedades físico-químicas dos diferentes tipos de siloxanos, não existe método igualmente efetivo para amostragem desses compostos em matriz gasosa (Arrhenius, Brown e Veen, 2015; Arrhenius <i>et al.</i> , 2017). Dentre os estudos que avaliaram as quatro principais metodologias de amostragem de siloxanos em fase gasosa, as amostragens com <i>impingers</i> e tubos de adsorção têm sido consideradas as mais adequadas (EICHLER <i>et al.</i> , 2018a; PIECHOTA, 2021). No entanto, a necessidade de condicionamento dos tubos de adsorção antes da amostragem e da dessorção da amostra por extração por solvente ou dessorção térmica antes da análise, faz com que esse método seja considerado pouco prático para o monitoramento de siloxanos no biogás gerado em ETEs (EICHLER <i>et al.</i> , 2018a). As principais desvantagens do método de amostragem com <i>impingers</i> estão relacionadas à elevada complexidade da instrumentação de coleta e duração do procedimento	É possível reduzir os riscos e a complexidade do procedimento de amostragem de biogás com a utilização de <i>impingers</i> a partir do desenvolvimento de uma instrumentação que permita a realização da amostragem	(4)

de amostragem (EICHLER <i>et al.</i> , 2018a; KIM <i>et al.</i> , 2013; SAEED; KAO; GRAENING, 2002). A manipulação da amostra em campo (transferência dos <i>impingers</i> para o frasco de coleta) pode ser considerada uma etapa delicada e perigosa do procedimento de amostragem com <i>impingers</i> , dada à necessidade da utilização de EPI devido à toxicidade por exposição ao solvente MERCK, 2019).	diretamente nos frascos de coleta.	
Apesar do metanol ser o solvente mais utilizado para amostragem de siloxanos com <i>impingers</i> , estudos indicam maiores eficiências de absorção em acetona (PIECHOTA, 2021; PIECHOTA; BUCZKOWSKI, 2014). O metanol é um solvente prótico (realiza ligação de hidrogênio), enquanto a acetona é um solvente aprótico (não realiza ligação de hidrogênio) (REICHARDT; WELTON, 2011). Como as ligações de hidrogênio são mais fortes do que as interações hidrofóbicas (dipolo-diplo), é de se esperar que um solvente prótico (MeOH) apresente maior afinidade pelos siloxanos. No entanto, a geometria molecular, o ângulo entre as ligações químicas das moléculas e o número de sítios aceptores de ligação de hidrogênio de cada siloxano, são alguns dos fatores que podem interferir na interação desses compostos com cada solvente. Assim como a acetona, a acetonitrila é um solvente aprótico, e, por ser menos volátil (REICHARDT; WELTON, 2011) pode proporcionar menores perdas do solvente por volatilização em campo. Porém, apenas as características físico-químicas não são suficientes para definir o melhor solvente. O estudo da afinidade do solvente pelas moléculas de siloxano é uma rota promissora de desenvolvimento de testes mais rápidos e sensíveis (PIECHOTA, 2021).	A acetonitrila, assim como a acetona, é mais eficiente que o metanol na absorção e solubilização dos siloxanos.	(5)

3.2 Objetivo geral

Verificar a ocorrência de oito siloxanos cíclicos e lineares no biogás de reatores UASB tratando esgoto sanitário e avaliar procedimentos e parâmetros de amostragem desses compostos em solvente.

3.3 Objetivos específicos

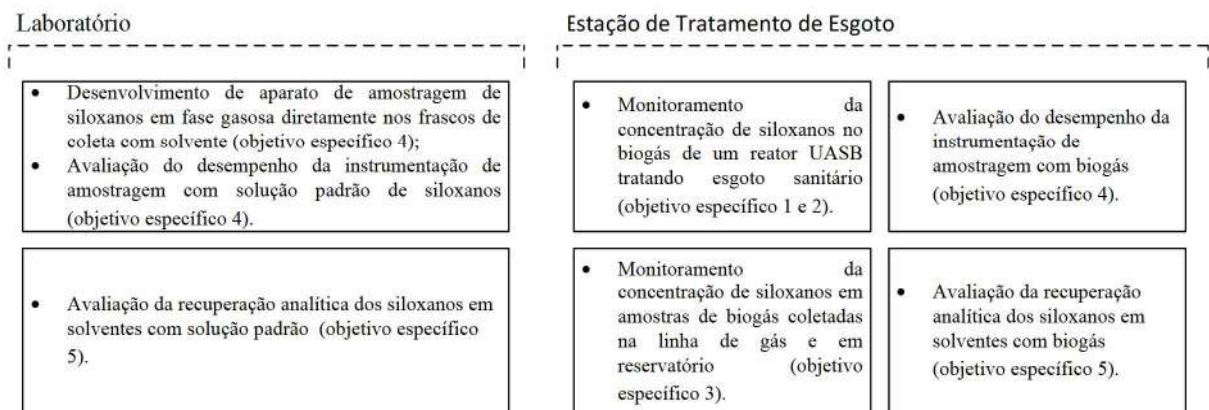
1. Caracterizar o biogás de reator UASB tratando esgoto sanitário quanto a ocorrência e a concentração dos siloxanos L2, L3, L4, L5, D3, D4, D5 e D6;
2. Verificar a influência do horário da amostragem e do dia da semana sobre a concentração de siloxanos no biogás do reator UASB tratando esgoto sanitário;
3. Analisar o efeito do local de amostragem (em linha ou em reservatório) sobre a representatividade da amostra de biogás em termos da concentração média de siloxanos;
4. Avaliar a estabilidade de soluções padrão de siloxanos armazenadas em frascos tipo *crimp* e desenvolver instrumentação analítica para sua amostragem por partição em solvente diretamente nestes frascos;
5. Avaliar a influência do uso de acetona, acetonitrila e metanol em soluções de siloxanos sobre a dissolução e recuperação analítica desses compostos em ensaios de amostragem por *impingers*.

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Atividades laboratoriais e etapas experimentais

Para atendimento aos objetivos estabelecidos, foram desenvolvidas atividades em laboratório e junto ao Centro de Pesquisa e Treinamento em Saneamento (CePTS UFMG/COPASA), conforme resumido na **Figura 8** e detalhadas nos itens subsequentes.

Figura 8 - Fluxograma metodológico



Fonte: Autoria própria (2022)

4.2 Reagentes e compostos alvo

Os padrões analíticos de siloxanos utilizados nesta pesquisa foram adquiridos com pureza mínima de 95 % (Sigma Aldrich, Brasil): *Hexamethylcyclotrisiloxane* – D3 (98 %), *Octamethylcyclotetrasiloxane* – D4 (98 %), *Decamethylcyclopentasiloxane* – D5 (97 %), *Dodecamethylcyclohexasiloxane* – D6 (95 %), *Hexamethyldisiloxane* – L2 (98 %), *Octamethyltrisiloxane* – L3 (98 %), *Decamethyltetrasiloxane* – L4 (97 %) e *Dodecamethylpentasiloxane* – L5 (97 %).

Uma mistura padrão de referência certificada em acetona dos oito siloxanos analisados com concentração de 10 µg.mL⁻¹ foi adquirida para validação do método cromatográfico (NEOCHEMA GmbH, Alemanha). Adicionalmente foram adquiridos dois tipos de padrão interno: o *tetrakis(-trimetilsiloxi)silano* (M4Q) (Sigma Aldrich, Brasil) e os siloxanos L2 e D4 deuterados (*Hexamethyl-d18-disiloxane* – L2D (≥98 %) (CDNIsoptopes, Canadá); *Octamethylcyclotetrasiloxane-d24* – D4D (≥ 98 %)) (TRC, Canadá). Os solventes utilizados no preparo das misturas padrão e nos


procedimentos de amostragem dos siloxanos foram adquiridos com pureza $\geq 99,9\%$ (grau HPLC/GC): metanol; acetona; e acetonitrila (Sigma Aldrich, Brasil).

4.3 Ocorrência de siloxanos em biogás de reator UASB (objetivo específico 1)

4.3.1 Aparato experimental

Essa etapa da pesquisa foi realizada em um reator UASB em escala demonstração instalado no CePTS, localizado na ETE da bacia do ribeirão Arrudas, em Belo Horizonte. O CePTS é fruto de uma parceria UFMG/COPASA e abriga diversas unidades de pesquisa que recebem parte do esgoto sanitário gerado na região metropolitana de Belo Horizonte, após passar pela etapa de tratamento preliminar da ETE Arrudas. As principais características do reator UASB são apresentadas na **Tabela 16**.

Tabela 16 – Principais características do reator UASB utilizado na pesquisa

Características	Descrição	Reator UASB
Per capita de esgoto (L.hab ⁻¹ .d ⁻¹)	125	
Equivalente populacional (hab)	320	
Diâmetro interno (m)	2	
Altura útil (m)	4,5	
Volume (m ³)	14,2	
TDH médio (h)	7,7	
Vazão média (m ³ .d ⁻¹)	44	
Material	ferrocimento	
Escala	demonstração	

Fonte: DESA ([s.d.]).

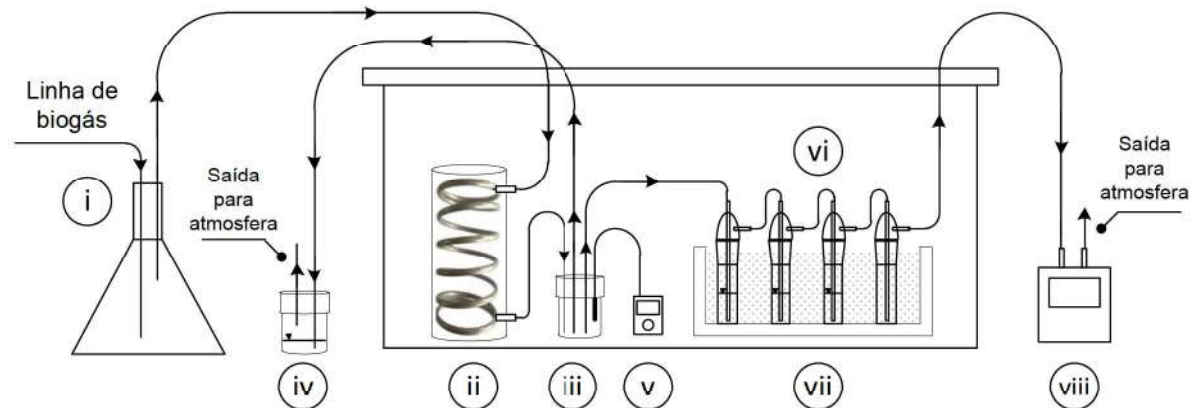
A eficiência de tratamento do reator UASB foi monitorada por meio dos parâmetros: Sólidos Suspensos Totais (SST), Demanda Química de Oxigênio (DQO) e vazão de biogás. Adicionalmente, o monitoramento da composição do biogás (CH₄, CO₂, O₂, N₂ e H₂S) foi realizado para avaliação da estabilidade operacional do reator. Para as análises físico-químicas, foram utilizados protocolos padrão (APHA, 2017) e para análise da composição e vazão do biogás, foram utilizados analisadores de gás portáteis (LANDTEC GEM5000 – faixas de concentração: CH₄ = 0 % a 100 %; CO₂ = 0 % a 100 %; H₂S = (0 a 5000) ppm; Odalog® – faixa de concentração: H₂S = (1 a 2000) ppm) e medidor de vazão de gás da marca Ritter, tipo TG 3 (faixa de vazão: (6 a 360) L.h⁻¹). Os dados de vazão foram coletados em tempo real utilizando uma câmera fotográfica (GoPro Hero3) com aquisição em intervalos de 30 minutos. A concentração de siloxanos nas amostras de biogás coletadas e analisadas de acordo

com as metodologias descritas nos **itens 4.3.2 e 4.3.3**, foi calculada a partir da Equação (1) apresentada no **item 4.3.4**. O período total de monitoramento foi de cinco meses, com manutenção de uma frequência média de amostragem de uma vez por semana. Destaca-se que sempre que possível os resultados foram reportados considerando a média \pm desvio padrão (medida do grau de dispersão dos valores em relação ao valor médio).

4.3.2 Procedimento de amostragem de siloxanos no biogás

Para a amostragem de siloxanos no biogás foi utilizado um método adaptado da NBR 16 560 (ABNT, 2017a). O sistema de amostragem era composto por: (i) um reservatório pulmão com volume de 1 L; (ii) serpentina de cobre com 7 metros de comprimento imersa em bloco de gelo moldado em tubulação de PVC, que possibilitou a manutenção de uma temperatura média do gás de $(8,3 \pm 1,8) ^\circ\text{C}$; (iii) frasco divisor de fluxo; (iv) frasco extravasor; (v) termômetro digital; (vi) conjunto de quatro *impingers* com ponta porosa e volume de 30 mL; (vii) banho de gelo, e (viii) bomba de amostragem de gás de alta precisão (SKC, modelo Pocket pump Touch – 20 a $500 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ e Gilian, GilAir® Plus – 1 a $5100 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$) (**Figura 9**).

Figura 9 - Aparato de amostragem de biogás com *impingers*: (i) um reservatório pulmão; (ii) serpentina de cobre; (iii) frasco divisor de fluxo; (iv) frasco extravasor; (v) termômetro digital; (vi) conjunto de quatro *impingers*; (vii) banho de gelo e (viii) bomba de amostragem



Fonte: Autoria própria (2022)

Os três primeiros *impingers* foram preenchidos com 20 mL de metanol grau HPLC/GC e o último permaneceu vazio para evitar a sucção de solvente pela bomba de amostragem. A vazão utilizada foi de $100 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, tendo sido verificada no início e no final de cada amostragem utilizando um bolhômetro e um cronômetro digital. Dessa

forma, o volume total de biogás amostrado foi calculado a partir da média dos resultados de vazão e do tempo de amostragem, que foi de 1 hora e 30 minutos.

Considerando que um dos desafios da amostragem por *impingers* é a garantia de uma vazão de sucção constante ao longo do tempo de amostragem, foi utilizado um totalizador de fluxo conectado à saída de uma das bombas de amostragem. Dessa forma, foi possível comparar o volume de gás calculado com o medido pelo totalizador. O totalizador de fluxo utilizado foi o medidor de gás GLP predial modelo G-0,6 da marca LAO com faixa de vazão de $0,016 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ a $1,0 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ e pressão máxima de trabalho de 50 kPa.

Todo o conjunto de *impingers* foi mantido em banho de gelo para diminuir efeitos de perda de solvente por volatilização, sendo a temperatura do gás monitorada por meio de um termômetro digital. Após o término da amostragem, o conteúdo de cada *impinger* foi transferido para frascos do tipo *crimp*, fechados com tampa de borracha e lacres de alumínio e mantidos sob refrigeração até a realização da análise por GC-MS (**vide item 4.2.3**).

Para avaliar se existe perda de siloxanos no processo de amostragem pelos *impingers* foram adicionados dois *surrogates* (siloxanos L2 e D4 em suas formas deuteradas, L2D e D4D, respectivamente) no primeiro *impinger* antes do início da amostragem a uma concentração de $1,5 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$. Uma solução contendo L2D e D4D na mesma concentração que no primeiro *impinger*, foi preparada em campo e analisada para fins de comparação com as amostras obtidas. Ademais, a estabilidade de mistura padrão de siloxanos nos frascos de coleta foi testada conforme descrito no **item 4.5.1**.

Ressalta-se que a adição de siloxanos deuterados no primeiro *impinger* avalia a perda no aparato de amostragem e auxilia a reduzir incertezas aleatórias. A validação do procedimento de amostragem em termos de recuperação analítica dos siloxanos presentes na fase gasosa após a transferência para o solvente orgânico presente no *impinger* não pôde ser realizada, visto que não foi possível obter uma mistura gasosa sintética com concentração conhecida de siloxanos em laboratório. No entanto, segundo dados da literatura, as eficiências de recuperação do método de amostragem por *impingers* varia entre 90 % e 110 % para os siloxanos L2, L3, D4, D5 e D6

(EICHLER *et al.*, 2018a; KIM *et al.*, 2013; PIECHOTA; BUCZKOWSKI, 2014; SAEED; KAO; GRAENING, 2002). Adicionalmente, o método de amostragem por *impingers* é normatizado no Brasil pela NBR 16 560 (ABNT, 2017b).

Todos os frascos do aparato experimental foram purgados por 2 minutos após cada amostragem utilizando um compressor de ar a uma vazão de 100 L.min⁻¹, para evitar a contaminação cruzada entre as amostras coletadas.

4.3.3 Métodos de análise de siloxanos

Os siloxanos de interesse foram analisados usando um GC-MS Quadrupolo (Thermo Scientific ISQ 7000). As condições analíticas do método cromatográfico são detalhadas na **Tabela 17**. Para a quantificação de siloxanos no biogás foram preparadas soluções padrão em metanol para construção de curvas de calibração analítica e desenvolvimento de método analítico adaptado da NBR 16 560 (2017). A curva analítica foi construída a partir de sete níveis de concentração da mistura de siloxanos (0,25; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5 e 3,0 µg.mL⁻¹), obtidos de uma solução estoque de 500 µg.mL⁻¹ preparada dos padrões puros de cada siloxano. Os siloxanos L2D e D4D e o composto M4Q foram adicionados em todos os pontos da curva como padrões internos ou *surrogates* na concentração de 1,5 µg.mL⁻¹, para fins de correção das variações do equipamento (padrão interno: M4Q) e verificação de perdas durante o processo de amostragem (*surrogates*: L2D e D4D).

Tabela 17 – Condições analíticas do método cromatográfico em GC-MS

Parâmetro	GC-MS Quadrupolo Thermo Scientific ISQ 7000
Coluna cromatográfica	DB-5 MS (5 % fenil, 95 % metil polissiloxano); c: 30 m; d: 0,25 mm; e: 0,25 µm (Agilent Technologies, CA, EUA).
Injetor/modo de injeção	SSL/split 1:15
Tipo de injeção	Automática
Volume de injeção	1 µL
Temperatura do injetor	250 °C
Gás de arraste	Hélio a 1,0 mL.min ⁻¹
Temperatura da coluna	40 °C por 3 min, 15°C.min ⁻¹ até 250 °C
Temperatura da linha de transferência	280 °C
Temperatura da fonte de ionização	300 °C
Energia de ionização	70 eV
Modo de aquisição	SIM
Corte do solvente	2,15 min
Tempo de análise	17 min

c: comprimento; d: diâmetro interno; e: espessura de filme.

O método de análise de siloxanos foi validado em termos de seletividade, recuperação analítica dos siloxanos, exatidão e precisão (repetibilidade inter e intra dia), descritas no protocolo do Inmetro para validação de métodos analíticos (INMETRO, 2016). A seletividade do método foi avaliada pelo tempo de retenção do pico cromatográfico (TR) e pela detecção do íon molecular do composto de interesse. A exatidão do método de análise do solvente orgânico contendo siloxanos foi avaliada pela análise da mistura padrão de referência certificada em acetona com concentração de $10 \mu\text{g.mL}^{-1}$ diluída em metanol para uma concentração de $1 \mu\text{g.mL}^{-1}$. A precisão foi determinada por meio de análises replicadas inter- e intra-dias. Uma solução padrão na concentração de $1,5 \mu\text{g.mL}^{-1}$ foi analisada três vezes ao dia durante três dias. A precisão foi avaliada como o desvio padrão relativo (%DPR). O limite de detecção instrumental (LD) foi calculado como $LD = 3,3\sigma / S$ e o limite de quantificação instrumental (LQ) como $LQ = 10\sigma / S$, em que σ é o desvio padrão da interseção y e S é a inclinação da curva de calibração.

4.3.4 Cálculo da concentração de siloxanos

O cálculo da concentração de siloxanos no biogás foi realizado utilizando a **Equação 1**.

$$\text{Concentração de siloxanos (mg.m}^3\text{)} = \frac{\sum_{i=1}^3 C_i \times V_{si}}{V_g} \quad (1)$$

Em que: C é a concentração de siloxanos no solvente em $\mu\text{g.mL}^{-1}$; V_s é o volume de solvente no *impinger* em mL e V_g é o volume total de gás amostrado em L.

4.4 Efeito da variação diária e entre os dias da semana da concentração de siloxanos no biogás de um reator UASB sobre a representatividade da amostra em termos da concentração média diária de siloxanos (objetivo específico 2)

Para análise da variação da concentração de siloxanos no biogás do reator UASB (apresentado no **item 4.3.1**) ao longo do dia, foram realizadas amostragens diretamente na linha de biogás para os períodos da manhã (n = 10) e da tarde (n = 13) em dias distintos. A variação entre os dias da semana foi verificada com a realização de amostragem nos finais de semana (n = 4) e nos dias úteis (n = 9). A coleta, análise em GC-MS e cálculo da concentração de siloxanos nas amostras gasosas foram

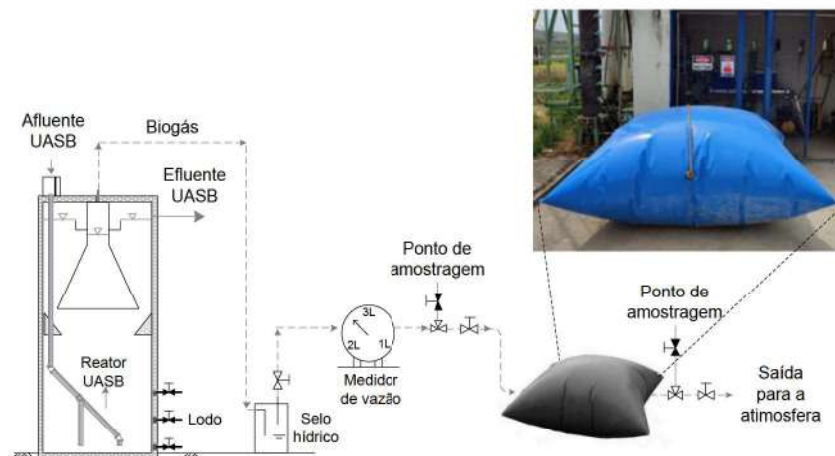
realizados de acordo com as metodologias descritas nos **itens 4.3.2, 4.3.3 e 4.3.4**. O monitoramento da vazão e da composição do biogás foi realizado de acordo com a metodologia apresentada no **item 4.3.1**. Para a comparação dos resultados foi aplicado o teste estatístico U de *Mann-Whitney* ou o teste estatístico T-Student, ambos a um nível de significância de 95 % ($\alpha = 0,05$). A escolha entre o teste paramétrico e o não paramétrico foi feita após verificar o resultado do teste de normalidade de Shapiro Wilk. Essa análise foi feita utilizando o *software* Origin® 2019.

4.5 Avaliação do efeito do local de amostragem sobre a representatividade da amostra de biogás em termos da concentração média de siloxanos (objetivo específico 3)

A representatividade dos resultados das concentrações de siloxanos em amostras de biogás do reator UASB, foi avaliada considerando a concentração média obtida durante o período de monitoramento desta pesquisa (5 meses).

Para avaliar a representatividade da amostra de biogás para fins de análise de siloxanos em função do ponto de amostragem, foi realizado o monitoramento da concentração de siloxanos em amostras coletadas em paralelo na linha de gás e no reservatório de biogás do reator UASB (**Figura 10**). O reservatório de biogás, confeccionado em lona de PVC com 0,6 mm de espessura, dimensões de 2,3 m x 2,5 m e capacidade de 2 m³, é mostrado na **Figura 10**.

Figura 10 - Esquema da configuração do aparato experimental de campo



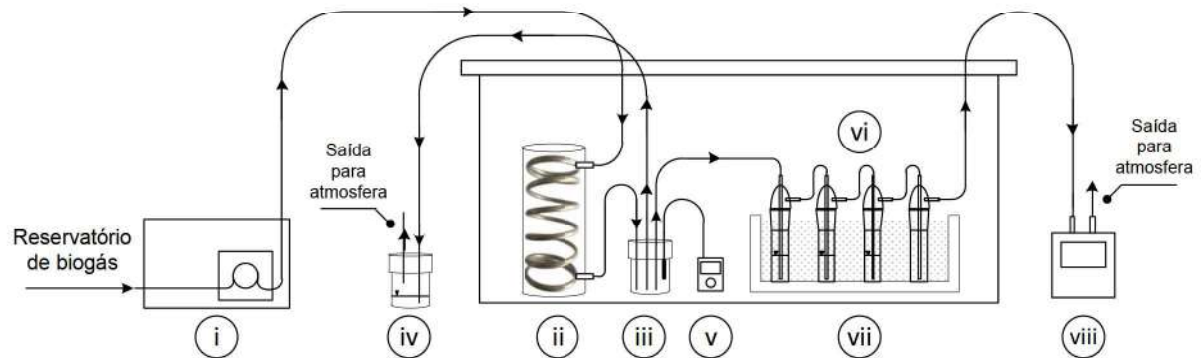
Fonte: Autoria própria (2022)

As amostragens nos dois pontos supra mencionados ($n = 22$, 11 para cada ponto) foram realizadas nos períodos da manhã ($n = 4$) e da tarde ($n = 7$) (em dias distintos),

considerando que a produção de biogás varia ao longo do dia (POSSETTI *et al.*, 2013). A comparação dos resultados obtidos possibilita a verificação da variação da concentração de siloxanos nas amostras obtidas a partir dos dois pontos de amostragem e, conseqüentemente, sua representatividade diária em termos de concentração média de siloxanos. No caso do sistema de amostragem, as únicas diferenças entre os aparatos utilizados na linha e no reservatório foram: necessidade de utilização de uma bomba peristáltica para bombear o biogás do reservatório para o sistema de amostragem e a eliminação do reservatório pulmão de 1 L (**Figura 11**). O sistema de resfriamento em serpentina possibilitou a manutenção de uma temperatura média do gás de $(8,1 \pm 2,3) ^\circ\text{C}$.

A coleta, a análise em GC-MS e o cálculo da concentração de siloxanos nas amostras gasosas foram realizados de acordo com as metodologias descritas nos **itens 4.3.2, 4.3.3 e 4.3.4**. Para a comparação dos resultados foi aplicado o teste estatístico U de *Mann-Whitney* ou o teste estatístico T-Student, ambos a um nível de significância de 95 % ($\alpha = 0,05$). A escolha entre o teste paramétrico e o não paramétrico foi feita após verificar o resultado do teste de normalidade de Shapiro Wilk. Essa análise foi realizada utilizando o *software* Origin[®] 2019.

Figura 11 – Aparato de amostragem de biogás com impingers: (i) bomba peristáltica; (ii) serpentina de cobre; (iii) frasco divisor de fluxo; (iv) frasco extravasor; (v) termômetro digital; (vi) conjunto de quatro impingers; (vii) banho de gelo e (viii) bomba de amostragem



Fonte: Autoria própria (2022)

4.6 Instrumentação para amostragem de siloxanos em fase gasosa (objetivo específico 4)

4.6.1 Avaliação do desempenho dos frascos de amostragem para armazenamento de amostras de siloxanos em solvente

Considerando que todas as amostras e soluções padrão de siloxanos foram armazenados em frascos tipo *crimp* (**Tabela 18**), foram realizados ensaios que permitiram avaliar a estabilidade das amostras sob diferentes condições de armazenamento. Para tanto, frascos lacrados contendo solução padrão de todos os siloxanos analisados (L2-L5; D4-D6) com concentração de $10 \mu\text{g.mL}^{-1}$ em acetona, foram preparados em duplicata e analisados em GC-FID (Shimadzu, Japão), conforme condições apresentadas na **Tabela 19**. Os intervalos de tempo considerados para a análise das amostras foram baseados no tempo de preparo, envio e entrega das amostras pelos Correios no Brasil, de forma a simular a situação de transporte de amostra real para o laboratório de análise. O tempo máximo de armazenamento da amostra antes de serem descartadas (30 dias) foi estipulado considerando o caso da necessidade de repetir a análise.

A acetona foi escolhida como solvente, pois para o metanol foram observados problemas para a separação do siloxano L2 (composto mais próximo do solvente) por não ser possível realizar o corte do solvente no GC-FID. Além disso, o formato dos picos de saída dos siloxanos apresentou tendência a formar uma cauda, dificultando a determinação da área do pico. O GC-FID foi utilizado nessa etapa da pesquisa por ser o único equipamento disponível no momento dessa fase do trabalho.

Tabela 18 – Especificações dos frascos utilizados para coleta, transporte e armazenamento de amostras gasosas em solvente

Características	Descrição	Ilustração
Material	vidro borossilicato	
Tipo de fechamento	<i>crimp</i>	
Diâmetro do bocal	20 mm	
Altura	68 mm	
Diâmetro do corpo	29,5 mm	
Capacidade	30 mL	
Tampa	borracha	
Vedação	lacre de alumínio	

Tabela 19 – Condições dos testes de estabilidade de mistura padrão de siloxanos em frascos de vidro do tipo *crimp*.

Objetivo	Condições de preservação	Número do frasco	Condição do frasco	Dia de análise após o preparo
1	Congelador (-6 °C)	1 e 2	Septo íntegro (Controle)	0
		3 e 4	Septo íntegro	7
		5 e 6	Septo perfurado 15 vezes	7
		7 e 8	Septo íntegro	15
		9 e 10	Septo perfurado 15 vezes	15
		11 e 12	Septo íntegro	30
		13 e 14	Septo perfurado 15 vezes	30
2	Caixa de papelão, 17°C a 26°C	1 e 2	Septo íntegro (Controle)	0
		17 e 18	Septo íntegro	3
		19 e 20	Septo íntegro	7
	Isopor com gelo*, 5°C a 10°C	1 e 2	Septo íntegro (Controle)	0
		21 e 22	Septo íntegro	3
		23 e 24	Septo íntegro	7
3	Congelador (-6°C)	1 e 2	Septo íntegro (Controle)	0
		3 e 4	Septo íntegro	7
		25 e 26	Septo íntegro	10
		7 e 8	Septo íntegro	15
		27 e 28	Septo íntegro	20
		11 e 12	Septo íntegro	30

*o gelo era substituído a cada 6 horas.

Para a análise de siloxanos utilizando GC-FID foram preparadas soluções padrão em acetona para construção de curvas de calibração analítica e desenvolvimento de método analítico adaptado da norma NBR 16 560 (2017). A curva foi construída a partir de seis pontos de concentração da mistura de siloxanos (0,5; 1; 5; 10; 15; e 20 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$) obtidos por uma série de diluições de uma solução estoque de 500 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ preparada a partir dos padrões puros de cada siloxano. O método foi validado considerando as mesmas figuras de mérito mencionadas no desenvolvido em GC-MS (**vide item 4.3.3**), utilizando soluções padrão na concentração de 10 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$, sem a adição de padrão interno. As condições analíticas do método cromatográfico em GC-FID são detalhadas na **Tabela 20**.

Por se tratar de armazenamento usando septo de borracha, foi realizada a comparação entre soluções padrão de siloxanos em frascos com septos íntegros e perfurados. A quantidade de perfurações no septo foi estabelecida considerando o uso do padrão por pelo menos três vezes com 5 repetições por análise, totalizando 15

perfurações. Adicionalmente, para avaliar a possível contaminação por siloxanos contidos no septo de borracha natural, testes de contato foram realizados. O tempo de contato estudado levou em consideração o tempo estimado entre a amostragem, o transporte e a análise das amostras em laboratório (20 dias).

Tabela 20 – Condições analíticas do método cromatográfico em GC-FID

Parâmetro	GC-FID Shimadzu
Coluna cromatográfica	DB-5 MS (5 % fenil, 95 % metil polissiloxano); c: 30 m; d: 0,25 mm; e: 0,25 μ m (Agilent Technologies, CA, EUA).
Injetor/modo de injeção	SSL/split 1:10
Tipo de injeção	Manual
Volume de injeção	1 μ L
Temperatura do injetor	280 °C
Gás de arraste	Hélio a 1,0 mL.min ⁻¹
Gás auxiliar (<i>Makeup</i>)	Nitrogênio 1,6 mL.min ⁻¹
Temperatura da coluna	35 °C por 3 min, 15°C.min ⁻¹ até 230 °C por 10 min
Temperatura do detector	260 °C
Tempo de análise	16 min

c: comprimento; d: diâmetro interno; e: espessura de filme.

Por fim, para comparar o desempenho dos frascos utilizados na presente pesquisa com a dos estabelecidos na NBR 16 560 (2017) (frasco de vidro com batoque e tampa de rosca em polietileno), os testes de estabilidade para condições de transporte (0, 1 e 3 dias) e armazenamos (0, 7 e 15 dias) também foram realizados.

A comparação estatística dos resultados foi realizada pela aplicação do teste estatístico *Kruskall Wallis* ou da aplicação do teste estatístico U de *Mann-Whitney*, a depender do número de amostras a ser comparado. Ambos os testes estatísticos consideraram um nível de significância de 95 % ($\alpha = 0,05$). A escolha de testes não paramétricos foi baseada no resultado do teste de normalidade de *Shapiro Wilk* que verificou que as amostras não seguiam uma distribuição normal. Toda análise estatística foi feita utilizando o *software* Statistica® 10.0.

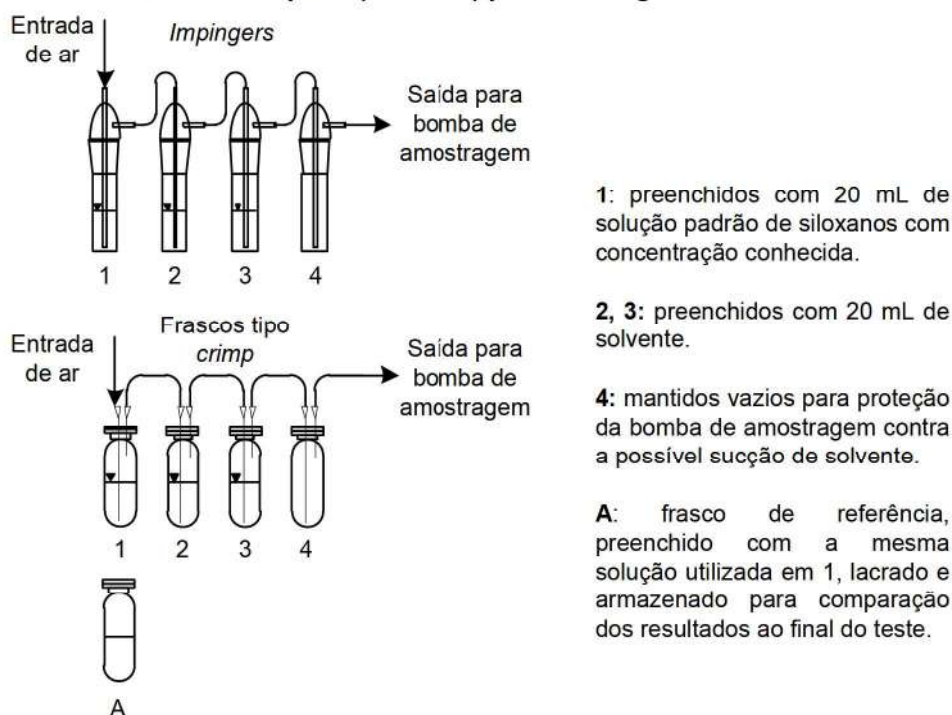
4.6.2 Avaliação do desempenho do frasco tipo *crimp* para amostragem de siloxanos

O método de amostragem proposto foi avaliado em termos de recuperação analítica dos siloxanos presentes em uma solução padrão, assim como na quantificação de amostras reais de biogás com adição de *surrogate* (vide item 4.3.2).

Para realização dos ensaios de partição dos siloxanos da fase líquida (solvente) para a fase gasosa em laboratório, 20 mL da solução padrão de siloxanos em metanol com

concentração de $1,5 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ foi preparada para cada teste no primeiro *impinger* e frasco tipo *crimp* e repetida em um segundo frasco tipo *crimp* que não pertencia ao conjunto do sistema de amostragem (**Figura 12**). Posteriormente, foi simulada a amostragem de biogás por aproximadamente 1 hora e 30 minutos a uma vazão de $100 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ de ar atmosférico após passar por sistema de resfriamento em serpentina, que possibilitou a manutenção de uma temperatura média do ar de $13,8 \text{ }^\circ\text{C} \pm 1,7 \text{ }^\circ\text{C}$ (NBR 16 560). A amostragem foi realizada em paralelo para o conjunto e *impingers* e de frascos.

Figura 12 - Desenho esquemático para identificação dos frascos dos ensaios de partição dos siloxanos da fase líquida (solvente) para a fase gasosa em laboratório



Ao final do teste, as recuperações analíticas de cada siloxano nas soluções do primeiro *impinger* (1) e do primeiro frasco (1) foram analisadas utilizando como referência a solução preparada no início do teste em frasco separado (A), que foi imediatamente lacrado para evitar perdas de siloxanos (**Figura 12**). Essa etapa teve por finalidade comparar a resistência à fugacidade de moléculas de siloxanos que já estavam solvatadas e mantidas no solvente em decorrência de ligações de hidrogênio, apesar do fluxo constante de ar borbulhando na solução através de diferentes tipos de difusores (agulhas - frascos e pedra porosa - *impingers*).

O aparato de amostragem proposto nesta pesquisa foi concebido seguindo o mesmo princípio da coleta por lavadores de gás convencionais, em que o gás é borbulhado no solvente de forma a promover a transferência dos siloxanos da fase gasosa para a fase do solvente. No entanto, considerou-se a amostragem do biogás diretamente nos frascos de vidro utilizados para armazenamento da amostra (**Tabela 18**).

O borbulhamento do gás no solvente foi alcançado através de duas agulhas introduzidas pela tampa de borracha dos frascos lacrados, a primeira com a ponta submersa no líquido e a segunda em contato apenas com o *headspace* do frasco (**O preparo** dos frascos antes da amostragem foi realizado em laboratório e consistiu na medida da massa dos frascos com solvente, tampa e lacre. Ao término da amostragem os frascos foram novamente pesados em balança eletrônica (modelo AUW220D, SHIMADZU) para medida do volume final da amostra e realização do cálculo da concentração de siloxanos (**item 4.2.4**). Para variações no volume que estiveram aquém da capacidade da balança o uso de *surrogate* auxiliou na verificação das perdas de siloxanos no sistema.

Figura 13). As agulhas foram conectadas nas extremidades de mangueiras de PTFE e conexões de engate rápido que por sua vez foram ligadas aos demais componentes do aparato de amostragem. A superação da tensão superficial do líquido promovida pelas microbolhas (geradas pela passagem do gás através da agulha submersa no solvente), foi responsável por promover a transferência de fases. Isso porque quanto menor o diâmetro, maior a tendência dessas bolhas se quebrarem e serem introduzidas no meio, fazendo com que a superfície e o tempo de contato dos compostos presentes na bolha aumentem.

Adicionalmente, o nível do líquido no aparato influencia três fatores principais: o tempo de residência no sistema, que em função da vazão pode permitir maior ou menor contato com o líquido; a hidrostática, que pode de certa forma se nivelar com a do frasco vizinho; e o formato do frasco, que cria condições de dispersão de bolhas no meio. Dessa forma, apesar dos *impingers* possuírem maior altura da coluna de solvente, utilizam pedras porosas, cujo diâmetro das bolhas produzidas tende a ser maior e menos constante quando comparado ao das bolhas geradas pelas agulhas.

Dessa forma, o efeito da altura da coluna do solvente pode ser minimizado no caso da amostragem diretamente nos frascos.

Para fixar as agulhas na posição adequada foi confeccionado um suporte com filamento à base de acrilonitrila butadieno estireno (do inglês Acrylonitrile Butadiene Styrene – ABS) em impressora 3D (**O preparo** dos frascos antes da amostragem foi realizado em laboratório e consistiu na medida da massa dos frascos com solvente, tampa e lacre. Ao término da amostragem os frascos foram novamente pesados em balança eletrônica (modelo AUW220D, SHIMADZU) para medida do volume final da amostra e realização do cálculo da concentração de siloxanos (**item 4.2.4**). Para variações no volume que estiveram aquém da capacidade da balança o uso de *surrogate* auxiliou na verificação das perdas de siloxanos no sistema.

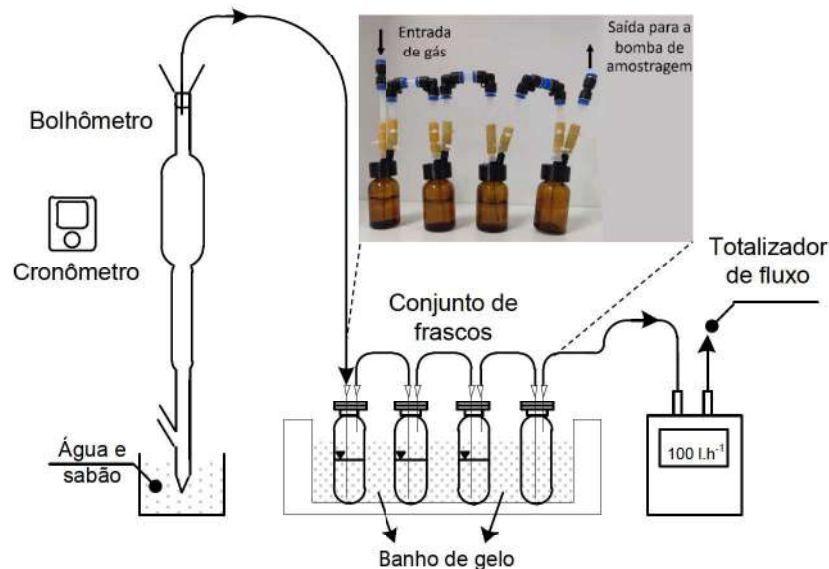
Figura 13). As conexões do sistema de amostragem foram testadas quanto a vazamentos em todas as coletas, por meio da medição da vazão na entrada do primeiro frasco utilizando um bolhômetro e um cronômetro digital. Dessa forma, era possível verificar se a vazão de gás que era succionada na entrada do sistema era a mesma indicada na bomba de amostragem calibrada e medida no totalizador de fluxo, garantindo que não existiam vazamento entre as conexões do conjunto de frascos. (**O preparo** dos frascos antes da amostragem foi realizado em laboratório e consistiu na medida da massa dos frascos com solvente, tampa e lacre. Ao término da amostragem os frascos foram novamente pesados em balança eletrônica (modelo AUW220D, SHIMADZU) para medida do volume final da amostra e realização do cálculo da concentração de siloxanos (**item 4.2.4**). Para variações no volume que estiveram aquém da capacidade da balança o uso de *surrogate* auxiliou na verificação das perdas de siloxanos no sistema.

Figura 13). Esse mesmo procedimento era utilizado para verificação de vazamentos no conjunto de amostragem com *impingers* em todas as coletas.

O preparo dos frascos antes da amostragem foi realizado em laboratório e consistiu na medida da massa dos frascos com solvente, tampa e lacre. Ao término da amostragem os frascos foram novamente pesados em balança eletrônica (modelo AUW220D, SHIMADZU) para medida do volume final da amostra e realização do

cálculo da concentração de siloxanos (item 4.2.4). Para variações no volume que estiveram aquém da capacidade da balança o uso de *surrogate* auxiliou na verificação das perdas de siloxanos no sistema.

Figura 13 - Desenho esquemático da montagem experimental do teste de estanqueidade do aparato de amostragem de siloxanos em frascos tipo *crimp*, com imagem do suporte confeccionado em impressora 3D



Fonte: Autoria própria (2023)

4.7 Ensaios de partição de siloxanos em solvente (objetivo específico 5)

Para realização dos ensaios de partição dos siloxanos da fase líquida (solvente) para a fase gasosa em laboratório, 20 mL de soluções padrão de siloxanos em acetona, metanol e acetonitrila foram preparadas no primeiro *impinger* de cada conjunto de amostragem e em frasco tipo *crimp* (utilizado como referência) para cada teste. Posteriormente, foi simulada a amostragem utilizando ar atmosférico e dois conjuntos de *impingers* (um com metanol como solvente e outro com acetona ou acetonitrila) de acordo com o procedimento descrito no item anterior (item 4.6.2). Essa etapa teve por finalidade comparar a resistência à fugacidade de moléculas de siloxanos que já estavam solvatadas e mantidas nos diferentes solventes em decorrência de ligações de hidrogênio ou interações dipolo-dipolo, apesar do fluxo constante de ar borbulhando na solução.

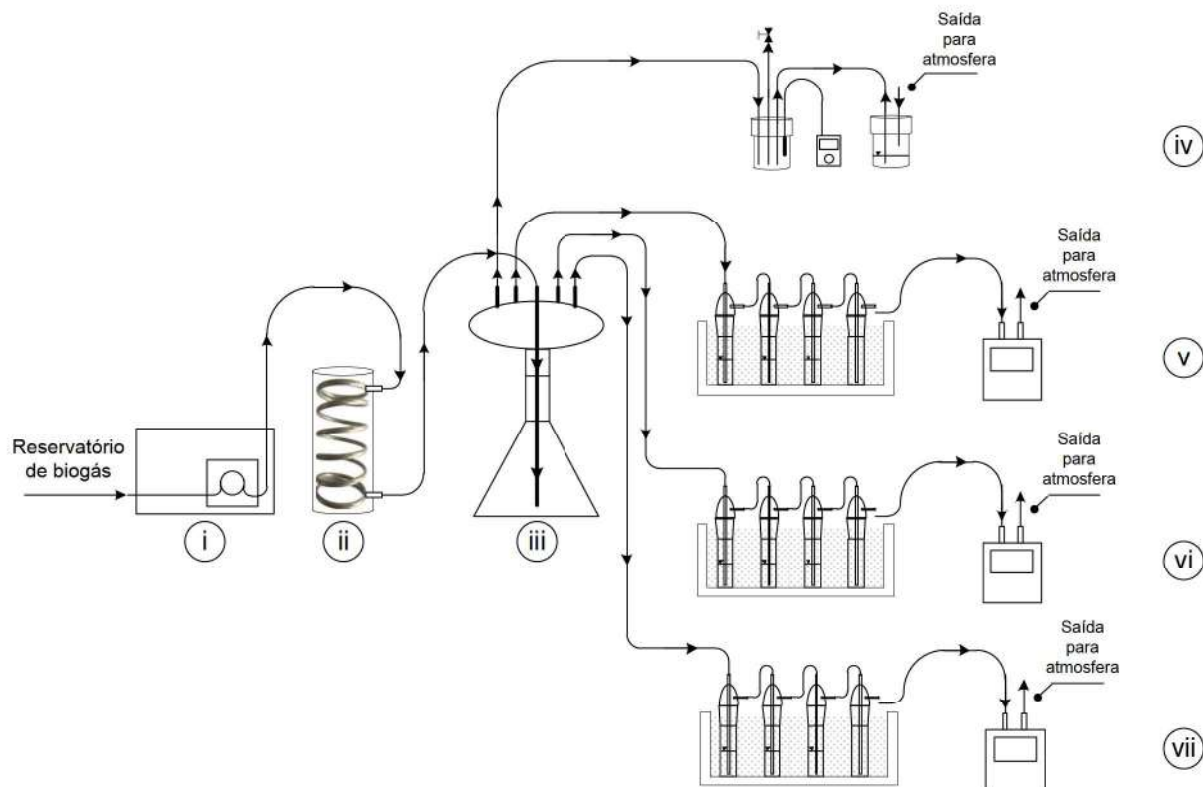
Portanto, foi elaborada uma matriz de planejamento fatorial dos experimentos. A matriz foi construída considerando dois fatores (tipo de solvente e concentração de

siloxanos), três e dois níveis (tipo de solvente: metanol, acetona e acetonitrila; concentração de siloxanos: 0,5 e 1,5 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$), respectivamente. Os testes foram repetidos duas vezes, totalizando 12 testes. Para a repetição de cada teste foram usados dois conjuntos de impingers em paralelo contendo o mesmo solvente. A recuperação analítica da partição dos siloxanos na fase líquida foi a variável resposta dos ensaios. A matriz do planejamento fatorial, análise de resultados e elaboração de modelos de resposta foram realizadas pelo *software* Minitab® 18. Ressalta-se que os valores de outros parâmetros que podem influenciar na variável resposta, tais como volume de solvente e vazão de amostragem, foram selecionados com base na NBR 16 560 (2017).

Para a comparação dos resultados foi aplicado o teste estatístico U de Mann-Whitney ou o teste estatístico T-Student, ambos a um nível de significância de 95 % ($\alpha = 0,05$). A escolha entre o teste paramétrico e o não paramétrico foi baseada no resultado do teste de normalidade de Shapiro Wilk. Essa análise foi realizada utilizando o *software* Origin® 2019.

Para as amostragens de biogás foram utilizados três conjuntos de *impingers* ligados em paralelo, ou seja, submetidos a condições operacionais semelhantes de temperatura e pressão de biogás, assim como tempo e vazão, e, conseqüentemente, volume amostrado. O biogás foi coletado do reservatório utilizando bomba peristáltica, sendo direcionado ao sistema de resfriamento em serpentina, que possibilitou a manutenção de uma temperatura média do gás de $(6,3 \pm 1,3) \text{ }^\circ\text{C}$, e posteriormente a um reservatório pulmão (*erlenmeyer* com volume de 1L) acoplado a um *manifold* com uma entrada e quatro saídas. Três saídas foram conectadas aos três conjuntos de *impingers* e uma ao frasco com termômetro para medição da temperatura do biogás e em seguida ao extravasor com selo hídrico que evitava a entrada de ar e permitia verificar a saída do excesso de biogás (**Figura 14**).

Figura 14 - Desenho esquemático do aparato experimental para amostragem de siloxanos com diferentes solventes: (i) bomba peristáltica; (ii) serpentina de cobre; (iii) erlenmeyer acoplado a um manifold contendo uma entrada e quatro saídas; (iv) frasco divisor de fluxo com termômetro digital e frasco extravasor; conjunto de *impingers* em banho de gelo e bomba de amostragem utilizando (v) metanol, (vi) acetona e (vii) acetonitrila como solvente



Fonte: Autoria própria (2023)

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Ocorrência de siloxanos em biogás de reator UASB (objetivo específico 1)

5.1.1 Condições operacionais do reator UASB

Na **Tabela 21** são mostrados os resultados dos parâmetros DQO e SST para as amostras de esgoto afluente e efluente do reator UASB, assim como do tempo de detenção hidráulico (TDH) durante o período de monitoramento.

Tabela 21 – Estatística descritiva dos parâmetros DQO, SST e TDH do reator UASB durante o período de monitoramento

Estatística descritiva	DQO (mg.L ⁻¹)			SST (mg.L ⁻¹)			TDH (h)
	Afluente	Efluente	Eficiência	Afluente	Efluente	Eficiência	
Média	488	179	63 %	262	33	85 %	7,7
Mediana	420	125	63 %	266	31	87 %	7,5
Desvio padrão	302	172	15 %	95	15	10 %	0,6
Máximo	1312	789	83 %	358	57	97 %	9,5
Mínimo	149	50	40 %	36	9	59 %	6,8
Nº de dados	16	16	16	11	11	11	21

A média da concentração de DQO esteve de acordo com as faixas típicas reportadas na literatura tanto no afluente (esgoto bruto) ((450 a 800) mg.L⁻¹) quanto no efluente ((180 a 270) mg.L⁻¹) de reatores UASB, resultando em uma eficiência de remoção média dentro da faixa de valores comumente encontrados para essa tecnologia de tratamento de esgoto (55 % a 70 %) (**Tabela 21**) (VON SPERLING, 2015). De forma análoga, a média da concentração de SST também esteve em conformidade com os valores típicos encontrados na literatura para o afluente (esgoto bruto) ((200 a 400) mg.L⁻¹), estando abaixo do valor mínimo da faixa típica reportada na literatura para o efluente de reatores UASB ((60 a 100) mg.L⁻¹) (**Tabela 21**). Isso resultou em uma eficiência média de remoção de SST ligeiramente acima da faixa de valores comumente encontrados para esse tipo de tratamento de esgoto (65 % a 80 %) (VON SPERLING, 2015). Ressalta-se que como a vazão de alimentação de esgoto bruto foi controlada por meio de um conjunto motobomba, o TDH não apresentou grandes variações durante o período de monitoramento (**Tabela 21**).

Na **Tabela 22** são mostrados os resultados dos parâmetros CH₄, CO₂, H₂S e N₂ para as amostras de biogás do reator UASB, assim como dos valores de produção de biogás durante o período de monitoramento. As concentrações de todos os

componentes do biogás monitorados permaneceram de acordo com as faixas típicas reportadas na literatura para biogás de reatores UASB (**Tabela 6**).

Tabela 22 – Estatística descritiva dos parâmetros CH₄, CO₂, H₂S e N₂ monitorados em amostras de biogás do reator UASB durante o período de monitoramento

Estatística descritiva	CH ₄ (%)	CO ₂ (%)	H ₂ S (ppm)	N ₂ (%)	Produção de biogás (L.d ⁻¹)	Produção unitária de biogás (L.m ⁻³ _{esgoto})
Média	70,8	7,7	1367	21,4	2290	52,1
Mediana	71,2	7,7	1414	20,7	2256	51,3
Desvio padrão	2,9	0,6	224	3,4	850	19,3
Máximo	76,0	8,7	1647	30,3	5136	116,7
Mínimo	63,0	6,4	846	15,1	120	2,7
Nº de dados	37	37	33	37	1596	1596

No que se refere à produção de biogás, a vazão média ((2290 ± 850) L.d⁻¹) foi cerca de 22 % inferior à estimada pelo *software* ProBio 2.0 para um cenário típico de produção volumétrica de biogás (2921 L.d⁻¹), utilizando um volume unitário de biogás produzido igual a 66,8 NL.m⁻³_{esgoto} (POSSETTI *et al.*, 2021). Essa diferença aumenta para 46 % quando considerado o melhor cenário de produção volumétrica de biogás (4277 L.d⁻¹ – volume unitário de biogás produzido considerado: 97,8 NL.m⁻³_{esgoto}) (POSSETTI *et al.*, 2021). Para o pior cenário de produção volumétrica de biogás (volume unitário de biogás produzido: 42,5 NL.m⁻³_{esgoto}) o resultado estimado pelo programa (1858 L.d⁻¹) foi 23 % menor que o medido (POSSETTI *et al.*, 2021). Nesse caso, pode-se constatar que o resultado mensurado em campo ficou entre o cenário típico e o pior cenário de estimativa. Isso pode estar relacionado com a existência de pontos de perdas de biogás devido à presença de fissuras no defletor de gás do reator UASB, sendo visualmente identificado por meio da inspeção da superfície do decantador.

Por fim, pode-se considerar que em termos de eficiência de tratamento e estabilidade operacional, o reator UASB apresentou desempenho típico em relação aquele que é reportado na literatura e, portanto, os resultados obtidos na determinação da concentração de siloxanos presentes nas amostras de biogás podem ser considerados representativos de um reator UASB sob condições normais de operação.

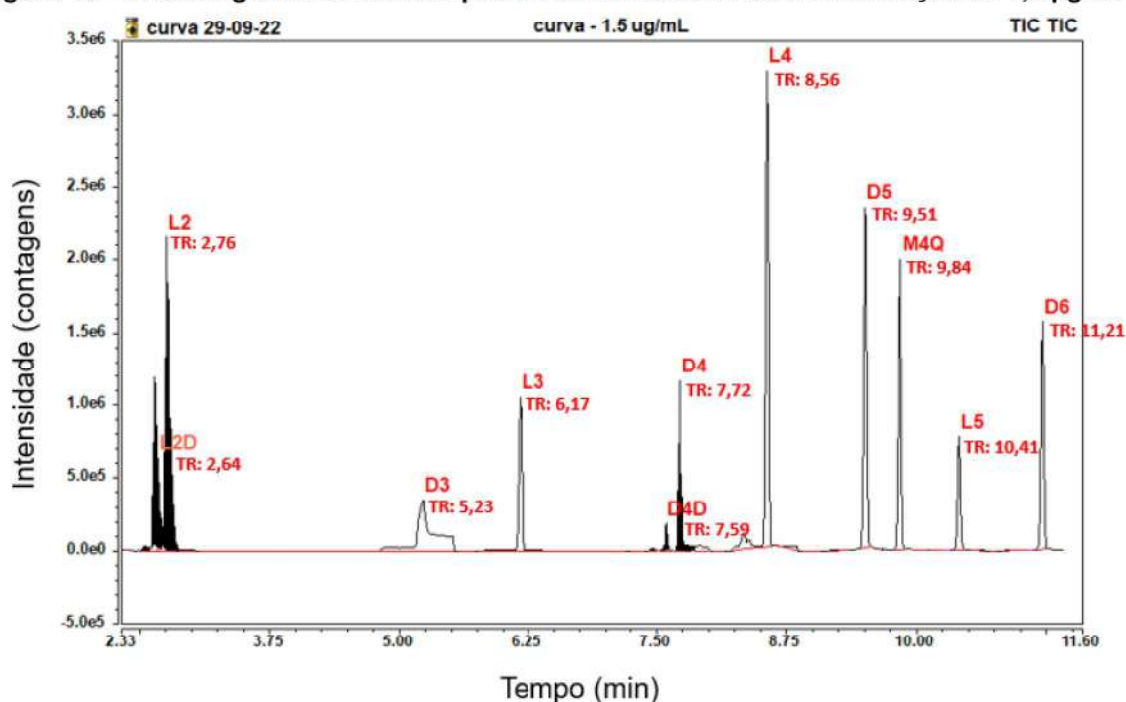
5.1.2 Validação do método de análise de siloxanos em GC-MS

Com o objetivo de validar o método analítico de siloxanos por GC-MS, foi preparada uma curva analítica de calibração utilizando o modelo de regressão linear (**Tabela 23**). A seletividade do método foi avaliada pelo tempo de retenção de cada siloxano selecionado (**Tabela 23** e **Figura 15**). A resposta cromatográfica do siloxano D3 foi afetada pela interação do metanol com a coluna DB5-MS, que prejudicou sobremaneira a resolução do pico desse composto (vide item 5.5.2). Os valores de LD e LQ obtidos variaram de (0,03 a 0,15) $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ e (0,10 a 0,45) $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$, respectivamente (a exceção do D3 – LD: 0,37 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ e LQ: 1,11 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$) (**Tabela 23**).

Tabela 23 – Parâmetros de validação do método analítico: seletividade (TR), linearidade (R^2) e sensibilidade (LD e LQ) obtidos para os oito siloxanos analisados por GC-MS

Siloxanos	Íon de quantificação (m/z)	TR (min)	Curva analítica ($y = bx + a$)		R^2	LD ⁽²⁾ ($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)	LQ ⁽³⁾ ($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)
			a	b			
L2	147	2,76 \pm 0,004	0,21	3,56	0,998	0,03	0,10
L3	221	6,17 \pm 0,004	0,0003	0,42	0,998	0,04	0,13
L4	207	8,56 \pm 0,004	-0,11	1,65	0,997	0,08	0,25
L5	281	10,4 \pm 0,002	-0,03	0,36	0,995	0,15	0,45
D3	207	5,23 \pm 0,008	0,03	0,45	0,969	0,37	1,11
D4	281	7,72 \pm 0,005	-0,14	0,99	0,996	0,05	0,16
D5	355	9,51 \pm 0,004	-0,03	0,24	0,993	0,09	0,28
D6	73	11,2 \pm 0,003	-0,02	0,23	0,987	0,08	0,24

Figura 15 - Cromatograma de mistura padrão de siloxanos com concentração de 1,5 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$.



A precisão (verificada pelo desvio padrão relativo - %DPR) dos resultados variou de 0,4 % a 3,2 % para repetições realizadas intra-dia (**Tabela 24**). Para as repetições realizadas em dias diferentes (inter-dia), a precisão para os siloxanos L2 e D3 foram prejudicadas (**Tabela 24**), possivelmente devido a perdas durante o tempo de armazenamento (siloxanos mais voláteis) e problemas de resolução do pico (no caso do D3). Para os demais siloxanos, os valores variaram de 1,5 % a 5,1 % (**Tabela 24**). Valores de %DPR abaixo de 7,3 % são recomendados pelo INMETRO em termos de repetibilidade (INMETRO, 2016). A recuperação analítica do método de análise da mistura padrão de referência certificada variou entre 80 % e 110 % para os siloxanos L2, L4, L5, D4, D5 e D6 (**Tabela 24**). Esses valores estão de acordo com o intervalo de referência para recuperação analítica reportado na literatura (80 % a 120 %) (BRITO *et al.*, 2002; BRITO *et al.*, 2003) e também apresenta variação (-20 % a 10 %) inferior à faixa de aceitação para recuperação analítica de padrão de verificação estabelecido na NBR 16 560 (2017), ± 30 % (70 % a 130 %). No caso do D3 e do L3, os resultados não foram satisfatórios, provavelmente devido aos problemas já mencionados para o D3. Já para o L3, o motivo ainda está sendo investigado. Portanto, considerando as figuras de mérito analisadas, não foi possível validar o método em GC-MS para os siloxanos L2, D3 e L3 utilizando o solvente metanol. No entanto, esses siloxanos não foram quantificados nas amostras de biogás analisadas no presente estudo, e, portanto, isso não traz prejuízos para a análise dos resultados da tese.

Tabela 24 – Precisão para injeções intra- e inter-dia, recuperação analítica e exatidão – GC-MS

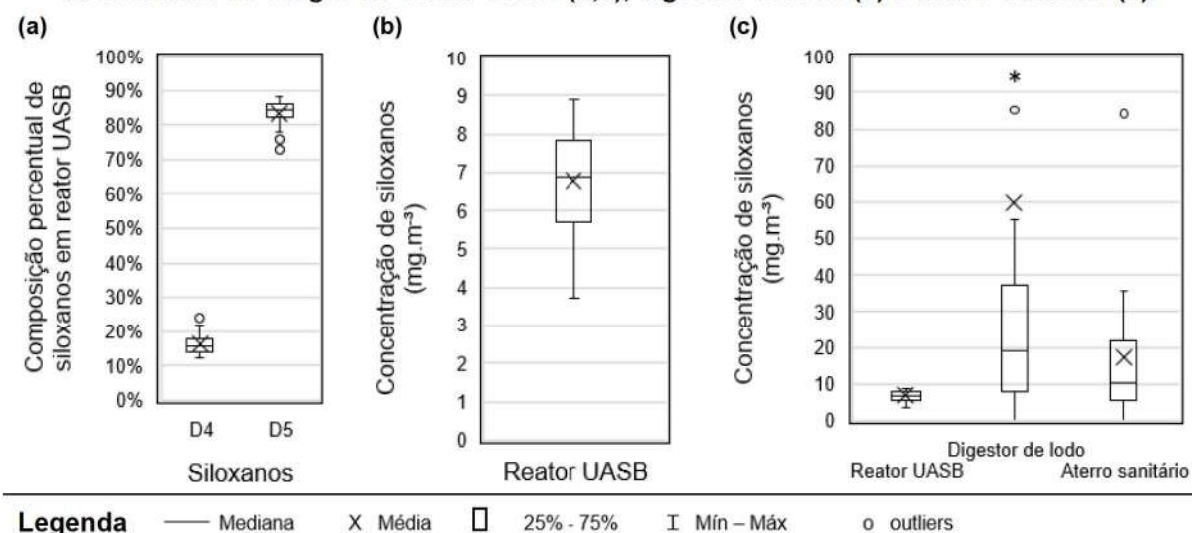
Siloxano	Injeções realizadas em três dias diferentes (n=9)	Injeções realizadas no mesmo dia (n=5)	Injeções de mistura padrão de referência certificada, na concentração de 1,0 $\mu\text{g.mL}^{-1}$ (n = 5)	
	Precisão (%DPR)		Recuperação (%)	Exatidão (%DPR)
L2	11,8	3,2	80	-20
L3	5,1	1,9	279	179
L4	3,2	1,5	90	-10
L5	1,5	1,3	99	-1
D3	71,5	0,4	139	39
D4	5,1	1,1	110	10
D5	5,0	1,5	95	-5
D6	4,1	1,1	101	1

5.1.3 Caracterização do biogás gerado em reatores UASB quanto a concentração de siloxanos

Os principais siloxanos presentes no biogás gerado em reatores UASB foram D4 e D5, representando em média $16 \% \pm 3 \%$ e $83 \% \pm 13 \%$ do total, respectivamente (**Figura 16a**). Os siloxanos L2, L3, L5 e D6 foram identificados, respectivamente, em 5, 12, 3 e 3 das 23 amostras de biogás coletadas. No entanto, as concentrações estavam abaixo do limite de quantificação do método analítico, com exceção do D6 que foi quantificado em 1 das 3 amostras em que estava presente. Já o siloxano L4 não foi encontrado em nenhuma das amostras. O siloxano D3 não pôde ser quantificado de forma precisa devido a problemas de sangramento da coluna cromatográfica. Dessa forma, não é possível afirmar se sua concentração no biogás do reator UASB é relevante, já que além de problemas relacionados à resolução dos picos cromatográficos, a eficiência de absorção desse siloxano no solvente poderia interferir nos resultados. No entanto, segundo dados da literatura, a concentração desse siloxano em biogás de ETEs não é expressiva (**Figuras 3, 4 e 5**).

Segundo a literatura, os principais siloxanos presentes no biogás de digestores de lodo são D4 e D5, representando juntos mais de 90 % do total (cerca de 30 % e 65 %, respectivamente) (BAK *et al.*, 2019; GHIDOTTI; FABBRI; TORRI, 2019; PIECHOTA; BUCZKOWSKI, 2014; RAICH-MONTIU *et al.*, 2014; SURITA, 2014, 2016). Dessa forma, em termos da composição qualitativa de siloxanos, o biogás de reatores UASB e de digestores de lodo são semelhantes. Isso pode ser explicado pelo fato dos siloxanos cíclicos serem predominantes em produtos de higiene pessoal, considerados as principais fontes desses compostos para as ETEs (HORII; KANNAN, 2008; LU *et al.*, 2011; TRAN *et al.*, 2019; BROOKE *et al.*, 2009; GOUIN *et al.*, 2013; VAN EGMOND *et al.*, 2013).

Figura 16 – Composição percentual de siloxanos no biogás do reator UASB (a) e concentração de siloxanos no biogás do reator UASB (b,c), digestor de lodo (c) e aterro sanitário (c).



Número de dados: (a) D4 = 23; D5 = 23; (b) reator UASB = 23; (c) reator UASB = 23; digestor de lodo = 37; aterro sanitário = 18. * outliers com valores acima de 100 mg.m^{-3} : 112,4; 127,4; 163,7; 361,7 e 812,8.

Fonte: Arnold; Kajolinna (2010); Bak *et al.* (2019); Ghidotti; Fabbri; Torri (2019); Hepburn *et al.* (2015); Mariné *et al.* (2012); Matsui; Imamura (2010); Oshita *et al.* (2010); Piechota; Buczkowski (2014); Piechota; Igliński; Buczkowski (2013); Raich-Montiu *et al.* (2014); Rasi; Lehtinen; Rintala (2010); Schweigkofler; Niessner (1999, 2001); Tansel; Surita (2014, 2016)

A concentração média de siloxanos totais no biogás do reator UASB foi de $(6,8 \pm 1,4) \text{ mg.m}^{-3}$, com mediana de $6,9 \text{ mg.m}^{-3}$ (**Figura 16b**), mais de 2,5 e 1,4 vezes menor que as medianas encontradas na literatura internacional para digestores de lodo ($19,0 \text{ mg.m}^{-3}$) e aterros sanitários ($10,1 \text{ mg.m}^{-3}$), respectivamente (**Figura 16c**). No entanto, as concentrações de siloxanos totais encontradas na literatura apresentam grande variação, verificada pelo elevado desvio padrão do conjunto de dados (digestores de lodo: $(59,7 \pm 143,1) \text{ mg.m}^{-3}$; aterro sanitário: $(17,1 \pm 19,6) \text{ mg.m}^{-3}$). Além das diferenças decorrentes da natureza e composição dos produtos descartados, a ausência de padronização dos métodos de amostragem e análise do biogás também podem contribuir para explicar os elevados desvios padrão dos resultados. Dessa forma, para melhorar a confiabilidade da comparação entre a concentração de siloxanos no biogás proveniente de digestores de lodo e de reatores UASB, é recomendada a análise de amostras de biogás coletadas com a mesma metodologia de amostragem e em locais em que as características do esgoto tratado sejam semelhantes.

No que se refere a resultados obtidos no Brasil, estudos preliminares do projeto de pesquisa e desenvolvimento da Companhia de Gás de São Paulo e Agência Nacional

do Petróleo (ANP), que analisaram 15 amostras de biogás em uma ETE (digestor de lodo) e 28 amostras de biogás em dois aterros sanitários brasileiros, indicam que as concentrações totais de siloxanos no biogás da ETE ($27,6 \text{ mg.m}^{-3}$) foram, em média, 73 % superiores às encontradas no biogás dos aterros sanitários ($6,1$ e $8,8 \text{ mg.m}^{-3}$) (MARTINEZ *et al.*, 2015) e 75 % maiores às encontradas no biogás do reator UASB monitorado neste estudo. Os siloxanos mais encontrados nas amostras de biogás da ETE também foram D4 (9 %) e D5 (88 %), estando de acordo com os resultados reportados na literatura e obtidos no presente estudo para biogás de reatores UASB (Figura 16a).

Ressalta-se que análises mais recentes realizadas pelo laboratório de cromatografia gasosa do DESA-UFMG, apresentaram valores de 3,1 a 4,4 vezes maiores da concentração média de siloxanos totais ($27,1 \pm 14,0 \text{ mg.m}^{-3}$ - 14 amostras) no biogás de aterros sanitários brasileiros (BEP, 2022). Como já mencionado, existem vários fatores que podem contribuir para explicar essa diferença, tais como: método de amostragem do biogás; características dos produtos descartados; hábitos da população; porte do empreendimento; etc. Nesse caso específico, pode-se destacar a ausência de padronização dos métodos de amostragem do biogás, visto que, Martinez *et al.* utilizaram *canisters* de aço inox para realizar a coleta das amostras, enquanto que as amostras analisadas no laboratório da UFMG foram coletadas utilizando *impingers*.

Conforme já discutido no item 2, o método de amostragem por *canisters* apresenta uma série de limitações que provoca a perda de siloxanos. Isso pode indicar, que os resultados de concentrações de siloxanos obtidos pelos autores para digestores de lodo, também podem estar subestimados. Nesse sentido, a diferença da concentração de siloxanos em biogás de reatores UASB e digestores de lodo pode ser ainda maior. Por isso, reforça-se a importância da padronização e da escolha adequada do método de amostragem do biogás para garantir a obtenção de resultados representativos da concentração real de siloxanos nessa matriz gasosa, e permitir a comparação dos resultados com maior confiabilidade.

As concentrações totais de siloxanos no biogás proveniente de digestores de lodo podem atingir valores superiores a 350 mg.m^{-3} (PIECHOTA; IGLIŃSKI;

BUCZKOWSKI, 2013), excedendo sobremaneira o limite de tolerância de todos os sistemas de recuperação energética (**Tabela 8**). No caso do biogás do reator UASB monitorado na presente pesquisa, as concentrações de siloxanos encontradas durante o período de monitoramento (concentração média: $(6,8 \pm 1,4) \text{ mg.m}^{-3}$) não representam uma limitação para seu uso em motores, por exemplo, visto que permaneceram abaixo do limite máximo permitido pelos fabricantes (10 mg.m^{-3} - **Tabela 8**). No entanto, ainda necessita de uma etapa de tratamento no caso do uso em turbinas, microturbinas e células combustíveis. Ainda assim, esse resultado indica que o uso do biogás de reatores UASB para geração de energia térmica e elétrica pode ser mais vantajoso que o de digestores de lodo quando considerado o seu tratamento para remoção de siloxanos a partir da comparação com dados da literatura acadêmica.

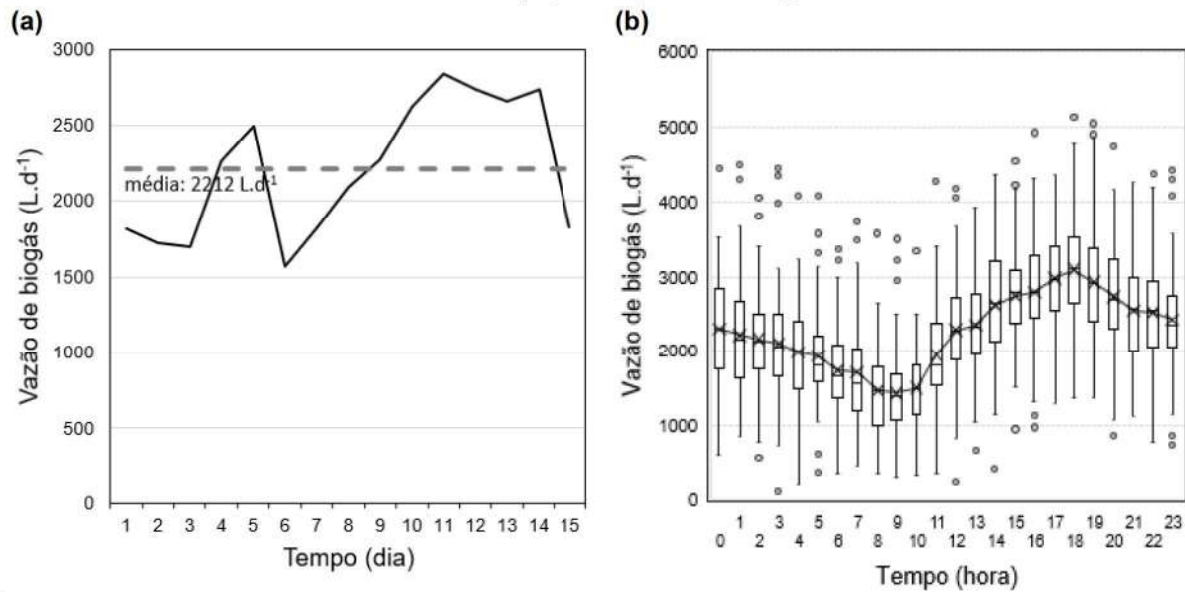
5.2 Efeito da variação diária e entre os dias da semana da concentração de siloxanos no biogás de um reator UASB sobre a representatividade da amostra em termos da concentração média de siloxanos (objetivo específico 2)

Na **Figura 17a** são mostrados os resultados de vazão de biogás para um intervalo de tempo de 15 dias. De modo geral, a vazão de biogás seguiu comportamento periódico, apresentando padrão diário de produção com vazões mínimas entorno das 9 horas e vazões máximas próximo das 18 horas (**Figura 17b**). Esse comportamento também foi observado em outros reatores UASB tratando esgoto sanitário no Brasil (POSSETTI *et al.*, 2013; CABRAL *et al.*, 2017). A vazão média de biogás gerado pelo reator UASB analisado nesse estudo ao longo de aproximadamente 6 meses de monitoramento foi de $(2290 \pm 850) \text{ L.d}^{-1}$ (82 dias de monitoramento entre agosto/2022 e janeiro/2023; $n = 1596$).

De acordo com a literatura, as concentrações de siloxanos afluentes à ETE variam com a flutuação da vazão de esgoto bruto ao longo do dia e entre os dias úteis e finais de semana, indicando provável relação com o uso de produtos de higiene pessoal (WANG *et al.*, 2015; VAN EGMOND *et al.*, 2013; BLETSOU *et al.*, 2013). Como a variação da produção de biogás também é influenciada pelas variações na vazão e na concentração do esgoto bruto durante o dia (POSSETTI *et al.*, 2013; CABRAL *et al.*, 2017), esses resultados podem dar subsídio para verificar se existe variação

significativa, ao longo do dia e da semana, nas concentrações de siloxanos no biogás produzido em reatores UASB tratando esgoto sanitário. Essa informação é importante, pois pode auxiliar a tomada de decisão sobre o horário do dia (ou dia da semana) mais propício (representativo) para se realizar a amostragem de biogás para fins de análises de siloxanos.

Figura 17 - Resultados de produção de biogás no reator UASB: a) variações no período de 15 dias não consecutivos; b) variações ao longo de 24 horas

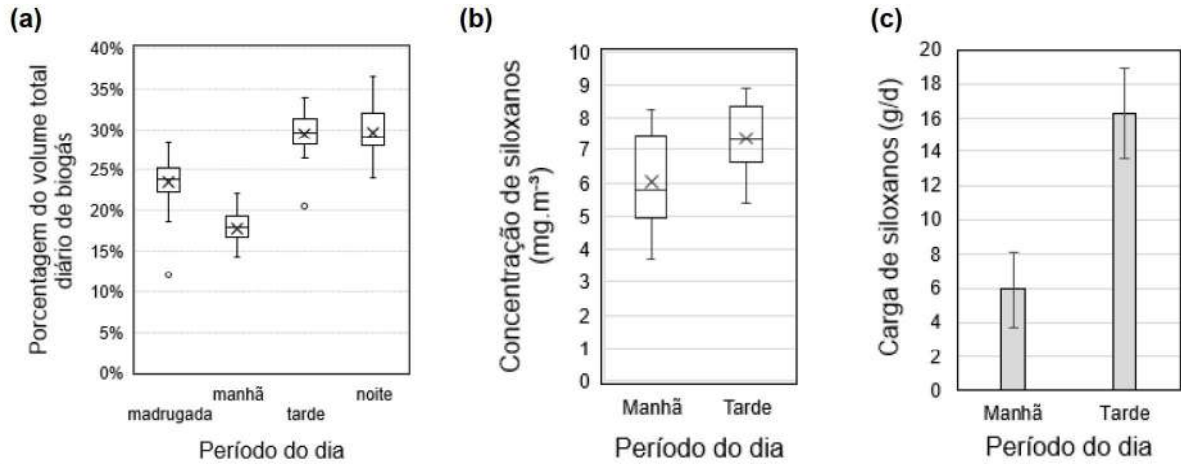


Legenda — Mediana X Média □ 25% - 75% I Min - Máx o outliers

A produção de biogás durante o período da tarde representou $29\% \pm 2\%$ do volume total de biogás produzido em um dia, cerca de 12% a mais que o período da manhã ($18\% \pm 2\%$) (**Figura 18a**). Da mesma forma, os resultados obtidos para as concentrações de siloxanos foram, em média, 18% maiores no período da tarde, diferindo significativamente dos encontrados para o período da manhã (**Figura 18b; Tabela 36 - Anexo**). Esse resultado indica que a amostragem realizada na linha de biogás gerado em reatores UASB pode não ser representativa da concentração média diária de siloxanos, se realizada em único turno. Considerando as variações de concentração de siloxanos e vazão de biogás, verifica-se que a carga de siloxanos direcionada ao sistema de tratamento também varia ao longo do dia, sendo, em média, 2,7 vezes maior no período da tarde (**Figura 18c**). Considerando que os siloxanos não são formados no interior do reator UASB e que podem se acumular no interior do reator devido a sua maior afinidade pela fase sólida (lodo), o aumento da produção de biogás no período da tarde pode promover uma maior mistura e agitação das fases

líquida (esgoto) e sólida (lodo), facilitando o seu desprendimento para a fase gasosa (biogás).

Figura 18 – Porcentagem da produção de biogás diária (a), concentração de siloxanos (b) e carga de siloxanos (c) do biogás do reator UASB para os diferentes períodos do dia monitorados



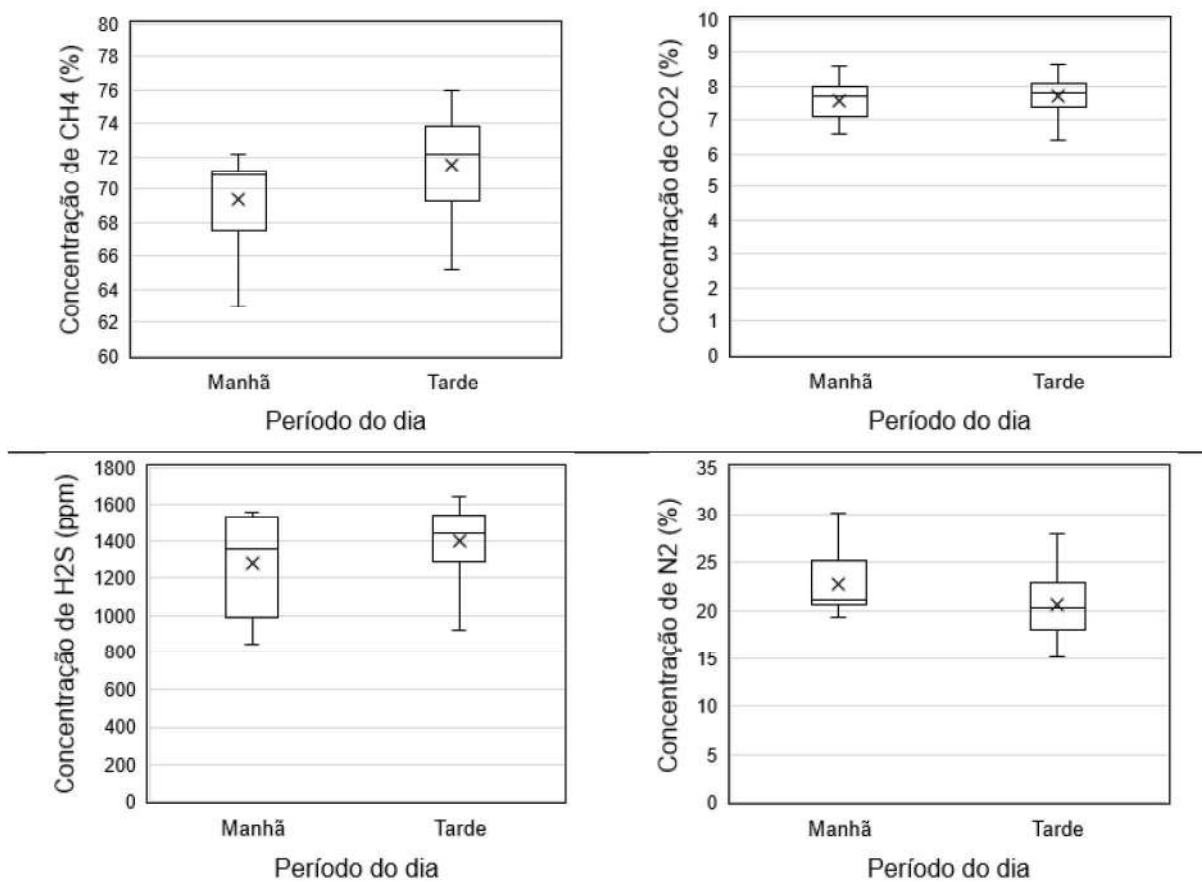
Legenda — Mediana X Média □ 25% - 75% I Mín - Máx o outliers

(a) n = 44; madrugada: 0 às 5 hrs; manhã: 6 às 11 hrs; tarde: 12 às 17 hrs; noite: 18 às 23 hrs. (b) n: manhã = 10; tarde = 13. (c) manhã = 3; tarde = 7.

Analisando o comportamento da concentração dos demais componentes do biogás monitorados neste estudo (CH₄, CO₂, H₂S e N₂) para os períodos da manhã e da tarde, verificou-se que a variação na concentração de CH₄ seguiu a mesma tendência observada para a concentração de siloxanos, com valores mais elevados no período da tarde e diferença significativa confirmada através de teste estatístico (**Figura 19; Tabela 36 - Anexo**). No entanto, o aumento da concentração de CH₄ nas amostras coletadas na linha de biogás no período da tarde em relação ao da manhã, foi bem menos expressivo (3 %) quando comparado ao da concentração de siloxanos (18 %). Nesse sentido, para esse parâmetro, o período do dia em que a amostragem é realizada na linha de biogás não é muito relevante quando se quer obter uma amostra representativa da concentração média diária quando consideradas as condições operacionais do presente estudo (**Tabela 21**). No caso do H₂S, CO₂ e N₂, não foi observada diferença entre as concentrações obtidas nos dois períodos do dia analisados (**Tabela 36 – Anexo**). Ressalta-se que para reatores UASB que operam sob regime de variação real da vazão afluente de esgoto bruto, a concentração dos componentes do biogás ao longo do dia pode seguir tendências diferentes às

encontradas no presente estudo, visto que além da influência da carga orgânica, o reator estaria sujeito à influência de variações da carga hidráulica.

Figura 19 - Concentração de CH₄, CO₂, H₂S e N₂ no biogás do reator UASB nos períodos da manhã e da tarde.



Legenda — Mediana X Média □ 25% - 75% I Min - Max o outliers

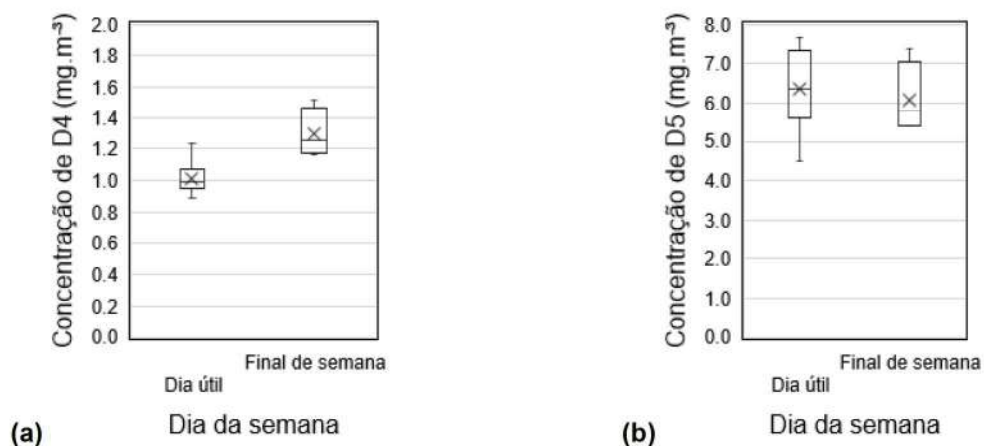
n CH₄, CO₂ e N₂: manhã = 13; tarde = 24; n H₂S: manhã = 9; tarde = 24

No que se refere às variações das concentrações de siloxanos no esgoto afluente à ETE entre os dias da semana, Bletsou *et al.* (2013) observaram concentrações de D5 e D6 duas vezes maiores durante os finais de semana em comparação aos dias de semana. As concentrações de D3 e D4 atingiram o pico na sexta-feira, e apresentaram pouca variação durante os dias da semana. Nesse sentido, os autores indicaram que as variações nas concentrações de siloxanos em esgoto sanitário podem refletir as atividades dos indivíduos durante a semana. Para as ETEs que recebem efluentes industriais, a contribuição de despejos de atividades que fazem uso de produtos que contém siloxanos também precisam ser consideradas.

No presente estudo, as concentrações de D4 no biogás também apresentaram pouca variação durante os dias úteis, sendo em média 22 % maiores durante o final de semana, já as concentrações de D5 não apresentaram diferenças significativas entre os dois períodos considerados (**Figura 20; Tabela 37 - Anexo**). Como a concentração de D5 representa em média mais de 80 % da concentração total de siloxanos no biogás do reator UASB, também não foram verificadas diferenças significativas entre os dias úteis e os finais de semana para as concentrações de siloxanos totais (todas as comparações foram baseadas nas coletas realizadas no período da tarde) (**Figura 21; Tabela 37 - Anexo**). No entanto, recomenda-se realizar a análise da concentração de siloxanos no esgoto afluente e efluente ao reator, assim como no lodo, para entender melhor o comportamento desses compostos nos reatores UASB e no biogás gerado.

De forma análoga ao comportamento observado para a concentração de siloxanos totais, não foram observadas diferenças significativas para os resultados de composição do biogás entre os dias úteis e finais de semana ao longo do período de monitoramento (**Figura 22; Tabela 37 - Anexo**).

Figura 20 - Concentração dos siloxanos D4 (a) e D5 (b) no biogás do reator UASB em dias úteis e finais de semana

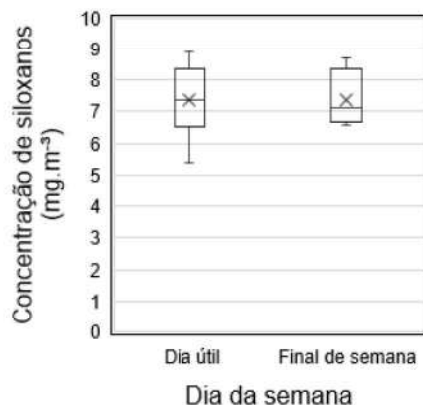


Legenda

— Mediana X Média □ 25% - 75% I Mín - Máx o outliers

(a) e (b) n: dia útil = 9; final de semana = 4.

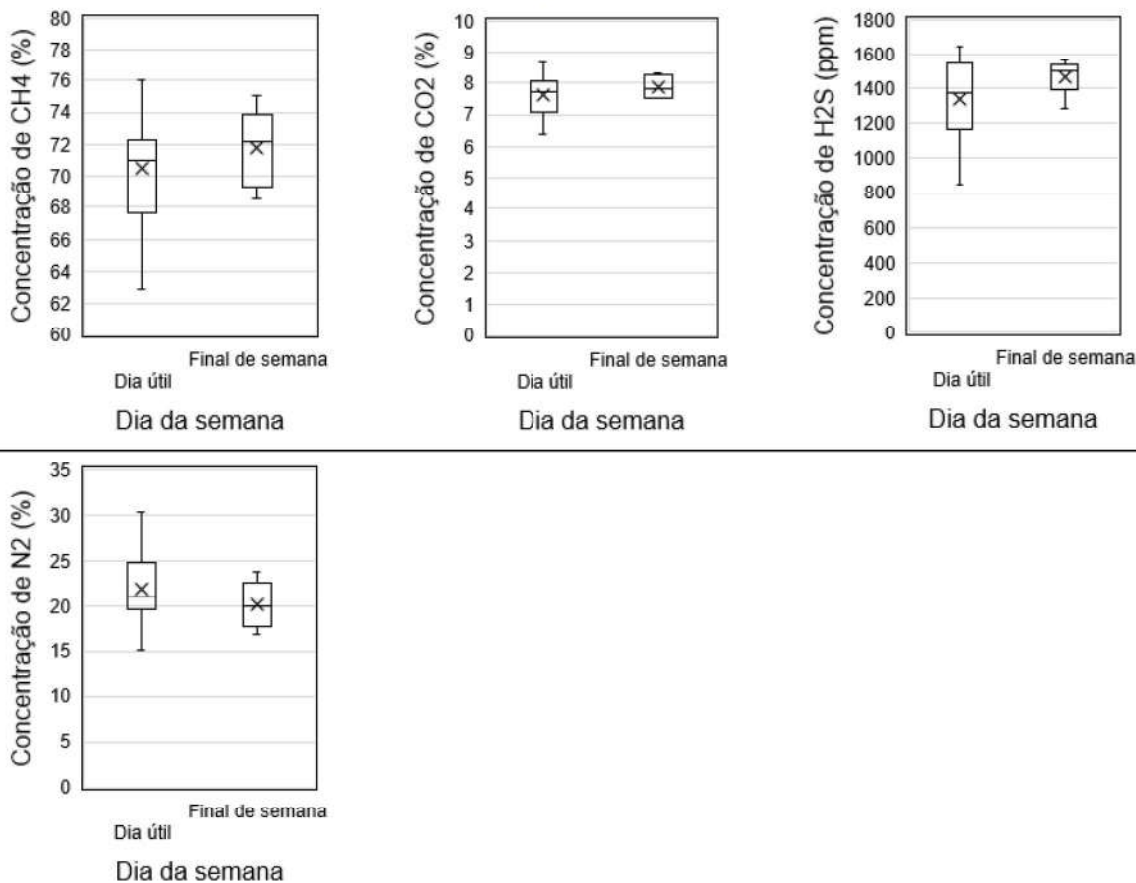
Figura 21 - Concentração de siloxanos totais no biogás do reator UASB em dias úteis e finais de semana



Legenda — Mediana X Média □ 25% - 75% I Min - Máx o outliers

n: dia útil = 9; final de semana = 4.

Figura 22 - Produção e composição do biogás do reator UASB para dias úteis e finais de semana ao longo do período de monitoramento



Legenda — Mediana X Média □ 25% - 75% I Min - Máx o outliers

n CH₄, CO₂ e N₂: dia útil = 29; final de semana = 8; n H₂S: dia útil = 25; final de semana = 8

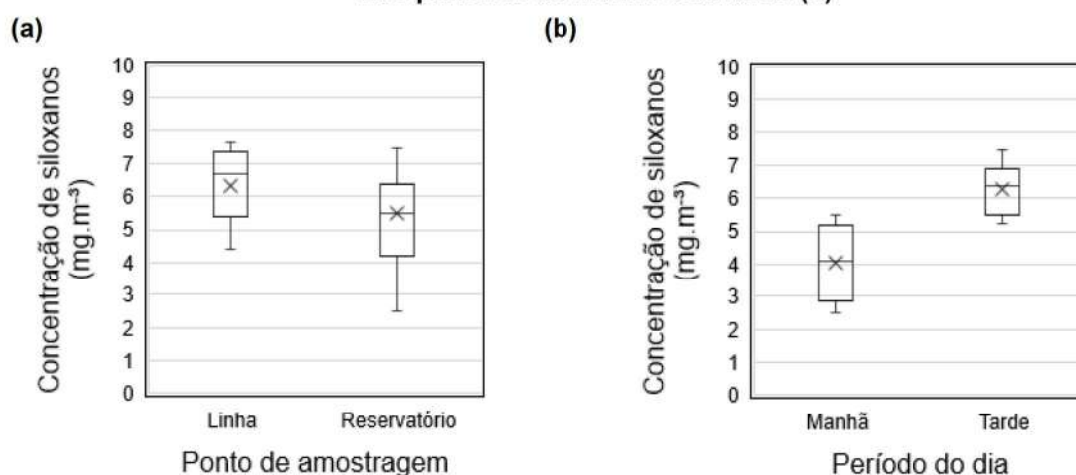
Em termos práticos, os resultados obtidos trazem as primeiras indicações de que a concentração de siloxanos no biogás de reatores UASB sofre variações ao longo do

dia, sendo, portanto, importante ter cautela no planejamento das campanhas de amostragem. Isso deve ser considerado tanto no sentido do monitoramento da eficiência do tratamento do biogás quanto para subsidiar o dimensionamento dos sistemas de remoção de siloxanos.

5.3 Avaliação do efeito do local de amostragem sobre a representatividade da amostra de biogás em termos da concentração média de siloxanos (objetivo específico 3)

Apesar da concentração média de siloxanos no biogás amostrado no reservatório ter sido 15 % menor que a encontrada nas amostras coletadas diretamente na linha de gás ($(5,5 \pm 1,4) \text{ mg.m}^{-3}$ e $(6,3 \pm 1,1) \text{ mg.m}^{-3}$, respectivamente) (**Figura 23a**), os resultados obtidos comparando esses pontos de amostragem não foram significativamente diferentes (**Tabela 38 – Anexo**). Logo, pode-se afirmar que a representatividade da amostra, em termos da concentração média de siloxanos, não foi afetada pelo ponto de amostragem para as condições testadas no presente estudo. Assim como para a amostragem na linha, a amostragem no reservatório apresentou diferenças entre as concentrações de siloxanos em amostras coletadas nos períodos da manhã e da tarde (**Tabela 39 – Anexo**). A concentração média de siloxanos totais no biogás amostrado durante a tarde ($(6,3 \pm 0,7) \text{ mg.m}^{-3}$) foi 35 % maior que a obtida durante o período da manhã ($(4,1 \pm 1,1) \text{ mg.m}^{-3}$) (**Figura 23b; Tabela 39 – Anexo**).

Figura 23 - Concentração de siloxanos em amostras de biogás do reator UASB coletadas na linha e no reservatório (a) e concentração de siloxanos em amostras coletadas no reservatório nos períodos da manhã e da tarde (b).

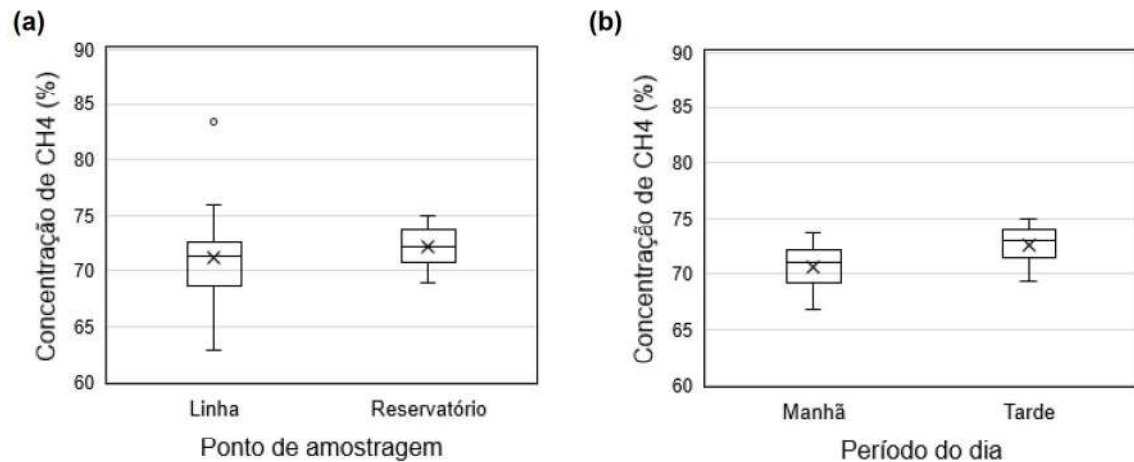


Legenda — Mediana X Média □ 25% - 75% I Mín - Máx o outliers

(a) número de dados para cada ponto de amostragem = 11; (b) n: manhã = 4; tarde = 7.

No que se refere às concentrações de CH₄, também não foi observada diferença significativa entre os resultados das amostras coletadas na linha de biogás (média: 71,2 % ± 3,6 %) e no reservatório (média: 72,1 % ± 1,8 %) (**Figura 24a; Tabela 38 – Anexo**). Quando considerado os resultados obtidos para amostras coletadas nos períodos da manhã (média: 70,5 % ± 1,9 %) e da tarde (média: 72,5 % ± 1,8 %) (**Figura 24b**), foi verificado que as diferenças eram estatisticamente significativas (**Tabela 39 – Anexo**), apresentando comportamento análogo ao observado para a amostragem na linha de biogás. No entanto, o aumento da concentração de CH₄ no reservatório no período da tarde em relação ao da manhã, foi bem menos relevante (3 %) quando comparado ao da concentração de siloxanos (35 %). Nesse sentido, repete-se o mesmo raciocínio utilizado para análise dos resultados da amostragem na linha de biogás: para o CH₄, o período do dia em que a amostragem é realizada no reservatório não é muito relevante quando se quer obter uma amostra representativa da concentração média diária.

Figura 24 - Concentração de CH₄ em amostras de biogás do reator UASB coletadas na linha e no reservatório (a) e concentração de CH₄ em amostras coletadas no reservatório nos períodos da manhã e da tarde (b).



Legenda — Mediana X Média □ 25% - 75% I Mín - Máx o outliers

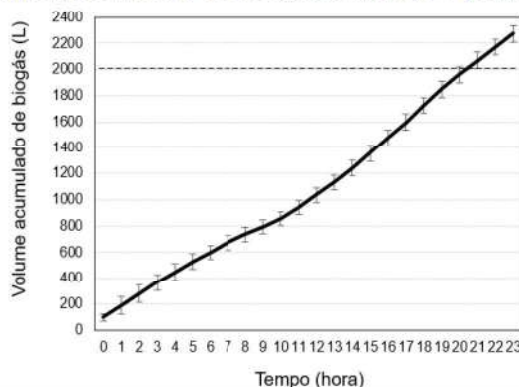
(a) número de dados para cada ponto de amostragem = 36; (b) n: manhã = 14; tarde = 25

Para os demais componentes do biogás (CO₂, N₂ e H₂S), quando comparadas as amostras coletadas na linha de biogás e no reservatório, as concentrações só foram diferentes para o H₂S, sendo 15 % maiores no segundo ponto de amostragem ((1605 ± 107) ppm) em relação ao primeiro ((1367 ± 224) ppm) (**Tabela 38 – Anexo**). Quando o período do dia foi considerado, foram observadas diferenças nas

concentrações de H_2S e N_2 , sendo 10 % maiores e 11 % menores no período da tarde em relação ao da manhã, respectivamente (**Tabela 39 – Anexo**).

Considerando que nas plantas em escala real o reservatório de biogás para reatores UASB usualmente tem volume da ordem de 30 % da produção média diária (FNR, 2010; CABRAL, 2016), o reservatório utilizado no presente estudo possuía um grande volume de armazenamento (2000 L), já que este representava cerca de 87 % da produção média diária de biogás ($(2290 \pm 850) L.d^{-1}$) (**Figura 25**). Ainda assim, o reservatório não foi capaz de amortecer as variações de concentração de siloxanos ao longo do dia, uma vez que foram encontradas diferenças significativas entre os períodos monitorados (manhã e tarde). Destaca-se que para reservatórios menores, essas diferenças podem ser ainda maiores.

Figura 25 - Volume acumulado médio de biogás durante o período de monitoramento.



Legenda - - - - - Volume útil do reservatório ——— Volume acumulado de biogás

Esse resultado sugere que os períodos do dia em que a concentração de siloxanos não foram monitoradas (noite e madrugada) podem contribuir para a existência dessa variabilidade, já que se espera que a amostra no reservatório seja uma composição do volume produzido nos diferentes períodos do dia. Nesse sentido, recomenda-se que sejam realizados estudos para o monitoramento da concentração desses compostos em todos os períodos do dia para buscar entender melhor a variação dos resultados observada.

5.4 Instrumentação para amostragem de siloxanos em fase gasosa (objetivo específico 4)

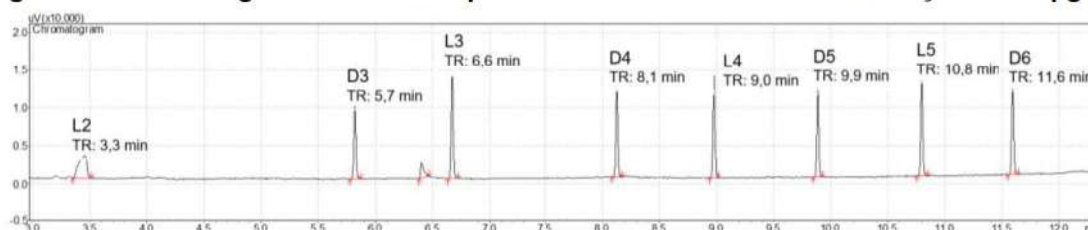
5.4.1 Validação do método de análise de siloxanos em GC-FID

Com o objetivo de validar o método analítico de siloxanos por GC-FID, foi preparada uma curva analítica de calibração utilizando o modelo de regressão linear (**Tabela 25**). A seletividade do método foi avaliada pelo TR de cada siloxano selecionado (**Tabela 25 e Figura 26**). Os valores de LD e LQ instrumentais obtidos variaram de 0,07 a 0,13 $\mu\text{g.mL}^{-1}$ e 0,22 a 0,40 $\mu\text{g.mL}^{-1}$, respectivamente (**Tabela 25**). Ressalta-se que devido ao fato de ter sido utilizada a acetona como solvente para construção da curva no GC-FID, os valores de LQ instrumentais nesse equipamento foram menores que aqueles obtidos no GC-MS para alguns siloxanos. Sendo o D3 o composto mais afetado devido aos problemas na resolução do pico pela interação do metanol com a coluna cromatográfica no GC-MS, como já discutido no item 5.1.2.

Tabela 25 – Parâmetros de validação do método analítico: seletividade (TR), linearidade (R^2) e sensibilidade (LD e LQ) obtidos para os oito siloxanos analisados por GC-FID

Siloxanos	TR (min)	Curva analítica ($y = bx + a$)		R^2	LD ⁽²⁾ ($\mu\text{g.mL}^{-1}$)	LQ ⁽³⁾ ($\mu\text{g.mL}^{-1}$)
		b	a			
L2	3,3	1197,4	-80,6	0,999	0,10	0,29
L3	6,6	1435,7	-167,4	0,996	0,11	0,33
L4	9,0	1392,0	-172,2	0,996	0,13	0,39
L5	10,8	1320,1	-165,9	0,996	0,12	0,37
D3	5,7	1051,5	-94,7	0,998	0,10	0,31
D4	8,1	1183,3	-111,3	0,998	0,07	0,22
D5	9,9	1155,4	-57,9	0,996	0,13	0,40
D6	11,6	1165,1	64,1	0,997	0,11	0,32

Figura 26 - Cromatograma de mistura padrão de siloxanos com concentração de 10 $\mu\text{g.mL}^{-1}$



O valor médio de precisão calculado para a solução padrão variou entre 7 % e 12 %, e entre 7 % e 10 %, para repetições realizadas intra- e inter-dia, respectivamente (**Tabela 26**). Como as injeções foram realizadas manualmente (sem o auxílio de máquina), os valores obtidos são considerados aceitáveis. A recuperação analítica do método de análise da mistura padrão de referência certificada variou entre 93 % e

110 % (**Tabela 26**). Esses valores estão de acordo com o intervalo de referência para recuperação analítica reportado na literatura (80 % a 120 %) (BRITO *et al.*, 2002; BRITO *et al.*, 2003) e também apresenta variação (-7 % a 10 %) inferior à faixa de aceitação para recuperação analítica de padrão de verificação estabelecido na NBR 16 560 (2017), ± 30 % (70 % a 130 %).

Tabela 26 – Precisão para injeções intra- e inter-dia, recuperação analítica e exatidão – GC-FID

Siloxano	Injeções realizadas em três dias diferentes (n=15)	Injeções realizadas no mesmo dia (n=5)	Injeções de mistura padrão de referência certificada, na concentração de 10 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ (n = 5)	
	Precisão (%DPR)		Recuperação (%)	Exatidão (%DPR)
L2	10	7	93	-7
L3	10	12	108	8
L4	9	12	109	9
L5	9	8	110	10
D3	8	8	99	-1
D4	8	10	106	6
D5	9	11	107	7
D6	7	8	109	9

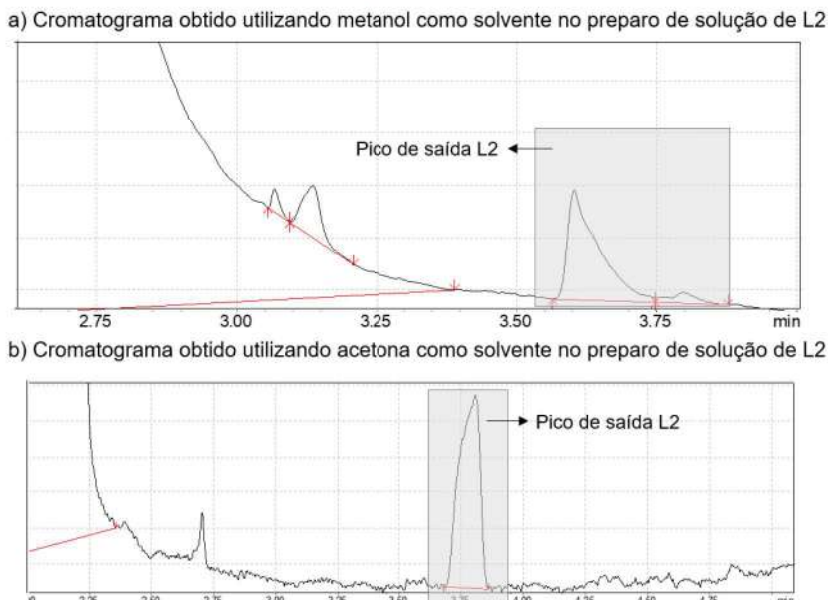
5.4.2 Resposta cromatográfica obtida com o uso do metanol e da acetona em GC-FID

Quanto à resposta obtida nos cromatogramas, no GC-FID foram realizadas análises de padrões de siloxanos preparados com acetona e com metanol como solvente. No caso dos padrões preparados em metanol, foram observados problemas para a separação do composto L2 (composto mais próximo do solvente), principalmente para concentrações baixas de L2 (menores a 1 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$). Além disso, o formato dos picos de saída dos siloxanos apresentou tendência a formar uma cauda, dificultando a determinação da área do pico de saída do composto (**Figura 27**). Isso ocorre devido ao efeito solvente do metanol com a coluna DB-5, causando alargamento do pico do solvente e efeito de banda na linha de base cromatográfica. O molhamento da coluna pelo metanol não foi eficiente para uma coluna DB-5, muito provavelmente em função das diferenças de polaridade.

Uma forma de evitar esse problema é aumentar a temperatura inicial da coluna acima da temperatura de ebulição do metanol, no entanto, essa alternativa não se mostrou eficiente para concentrações que perfazem os níveis iniciais da curva analítica de calibração. Esse efeito é evitado no GC-MS em função da possibilidade de efetuar um

corde do solvente da análise no sistema de detecção, situação que não é possível no sistema FID. Ademais, a literatura especializada reporta a utilização de colunas polares como, DB-FFAP e DB-Wax, baseadas em polietilenoglicol, por exemplo.

Figura 27 - Cromatogramas de análise de L2 obtidos utilizando metanol e acetona como solvente



Fonte: Autoria Própria (2021)

As análises de soluções padrão de siloxanos, realizadas em acetona como solvente, foram mais eficientes em termos cromatográficos em relação à resolução dos picos obtidos nos cromatogramas. No caso do GC-FID utilizando uma coluna DB-5, a resposta obtida nos cromatogramas foi fundamental para a escolha de acetona como solvente.

Ainda com relação ao tipo do solvente utilizado, pode-se citar as diferenças na volatilização do volume de amostra no injetor dada a expansão de cada solvente. Considerando a temperatura e pressão no injetor de 250 °C e 7,6 psi, para um volume de injeção de 1 μL , o volume de expansão do metanol (699 μL) é cerca de 80 % superior ao volume de vapor da acetona (382 μL). Dessa forma, o volume útil do *liner* utilizado deve ser considerado na seleção do solvente, e na determinação do volume de injeção e da temperatura do injetor. Adicionalmente, assim como reportado na literatura (HOMEM e RATOLA, 2020), verificou-se que a utilização de *liner* com lã de vidro desativada tende a melhorar a volatilização da amostra e evitar que materiais não voláteis entrem na coluna. Essas considerações auxiliam a reduzir incertezas.

5.4.3 Avaliação do desempenho dos frascos de amostragem para armazenamento de amostras de siloxanos em solvente

Os resultados obtidos com o frasco tipo *crimp*, quando utilizado para preservar os padrões de siloxanos em condições prováveis de transporte, apresentaram diferenças significativas (5 % de significância) na concentração de apenas um siloxano (L5), após sete dias de armazenamento em isopor sem gelo (17 e 26 °C) (**Tabela 27**). No caso de transporte em isopor com gelo, não foram identificadas diferenças significativas na concentração de nenhum siloxano após um prazo de sete dias (**Tabela 27**).

Tabela 27 – Medianas de concentrações de siloxanos obtidas para o teste de estabilidade durante condições prováveis de transporte e resultado do teste estatístico aplicado.

Tipo de transporte	Tempo (dias)	Medianas de concentração de siloxano ($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)							
		L2	L3	L4	L5	D3	D4	D5	D6
Frasco tipo crimp									
Recipiente de isopor sem gelo (temperatura ambiente) ⁽¹⁾	0	10,55	9,08	8,97	8,74	8,37	8,84	8,76	8,44
	3	9,50	8,80	8,43	8,27	7,93	8,24	8,26	8,14
	7	10,64	9,33	9,21	9,27	8,50	9,14	9,04	8,80
	Resultado ⁽³⁾	N.D. ⁽⁴⁾	N.D.	N.D.	D0 \neq D7 ⁽⁵⁾ p:0,028	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Recipiente de isopor com gelo ⁽²⁾	0	10,55	9,08	8,97	8,74	8,37	8,84	8,76	8,44
	3	9,93	8,55	8,36	8,04	7,81	8,25	8,07	7,91
	7	9,37	7,67	7,57	7,22	7,11	7,34	7,31	7,04
	Resultado	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Frasco tipo rosca									
Recipiente de isopor sem gelo (temperatura ambiente) ⁽¹⁾	0	10,90	8,27	7,77	7,66	8,21	7,92	7,82	7,67
	1	9,89	8,30	7,53	7,18	7,74	7,43	7,38	7,53
	3	9,83	7,77	7,34	6,99	7,47	7,41	7,21	7,11
	7	9,25	7,27	7,47	7,04	6,99	7,00	6,98	6,87
Resultado	D0 \neq D3 p:0,043	D0 \neq D7 p:0,021	N.D.	D0 \neq D3 p:0,009	D0 \neq D3 p:0,008	D0 \neq D3 p:0,007	N.D.	D0 \neq D3 p:0,011	
Recipiente de isopor com gelo ⁽²⁾	0	9,84	8,45	8,24	7,97	8,26	8,17	8,41	8,13
	1	9,85	8,57	8,32	8,08	8,35	8,19	8,43	8,14
	3	8,67	7,53	7,50	7,36	7,28	7,32	7,37	7,40
	7	8,42	7,35	7,28	7,19	7,27	7,26	7,36	7,17
Resultado	D0 \neq D7 p:0,029	N.D.	N.D.	D0 \neq D7 p:0,044	D0 \neq D7 p:0,032	D0 \neq D7 p:0,025	N.D.	D0 \neq D7 p:0,017	

⁽¹⁾ Temperatura entre 17 °C e 26 °C; ⁽²⁾ Temperatura entre 5 °C e 10 °C; ⁽³⁾ Resultado do teste estatístico *Kruskall Wallis* significativo 5 %, é indicado o menor tempo (em dias) no que houve diferença significativa; ⁽⁴⁾ N.D não há diferenças significativas para o teste estatístico *Kruskall Wallis* significativo a 5 %; ⁽⁵⁾ D: Dia

Na avaliação do frasco tipo rosca, em condições de transporte em recipiente de isopor sem gelo, foram identificadas diferenças significativas em cinco siloxanos (L2, L5, D3

D4 e D6) após três dias de transporte. Quanto ao transporte em recipiente de isopor com gelo, cinco dos oito siloxanos apresentaram diferenças significativas após sete dias (L2, L5, D3 D4 e D6) (**Tabela 27**). Dessa forma, o tempo máximo recomendado de transporte de padrões e amostras de siloxanos em recipiente de isopor com gelo e sem gelo, 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 em congelador (-6 °C), ao avaliar-se o frasco tipo *crimp*, observou-se que não houve diferença significativa nas concentrações de siloxanos em um período de trinta dias, mesmo com o septo perfurado (**Tabela 28** e **Tabela 29**). 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 para as concentrações de seis siloxanos (L4, L5, D3, D4, D5 e D6) (**Tabela 28**). Dessa forma, o tempo recomendado para o armazenamento de padrões e amostras de siloxanos em frasco tipo *crimp* é de trinta dias em congelador e no caso dos frascos tipo rosca, de sete dias.

Portanto, verifica-se que em todos os casos, o frasco tipo *crimp* possibilitou maiores tempos de transporte e de armazenamento sob as condições de preservação testadas (**Tabela 30**). Nesse contexto, pode-se afirmar que o frasco tipo *crimp* se mostrou adequado para ser usado como parte da proposta de instrumentação analítica para amostragem de siloxanos em fase gasosa e também em substituição ao frasco tipo rosca para o armazenamento de amostras coletadas com impingers. Ressalta-se que os resultados dos testes de contato de solvente com o septo de borracha não indicaram concentração detectável de nenhum siloxano no solvente após 30 dias de contato.

Tabela 28 – Medianas de concentrações de siloxanos obtidas para o teste de estabilidade durante condições prováveis de armazenamento e resultado do teste estatístico aplicado.

Tempo (dias)	Medianas de concentração de siloxano ($\mu\text{g.mL}^{-1}$)							
	L2	L3	L4	L5	D3	D4	D5	D6
Frasco tipo crimp								
0	10,55	9,08	8,97	8,74	8,37	8,84	8,76	8,44
7	10,70	8,53	8,37	8,07	8,02	8,15	8,11	7,85
10	10,04	8,73	8,31	8,05	8,42	8,36	8,22	7,95
15	10,21	8,54	8,41	8,05	7,98	8,35	8,17	8,03
20	9,39	8,40	8,07	7,84	7,77	7,96	8,02	7,71
30	10,56	8,60	8,08	7,92	7,98	7,94	8,68	8,00
Resultado ⁽¹⁾	N.D. ⁽²⁾	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Frasco tipo rosca								
0	10,90	8,27	7,77	7,66	7,82	7,92	7,82	7,67
7	9,15	7,79	7,28	7,12	7,59	7,39	7,59	7,26
15	8,82	7,14	6,86	6,67	6,63	6,74	6,63	6,76
Resultado	D 0 \neq D 7 ⁽³⁾ p: 0,001	N.D.	D 0 \neq D 15 p: 0,015	D 0 \neq D 15 p: 0,006	D 0 \neq D 15 p: 0,020	D 0 \neq D 15 p: 0,009	D 0 \neq D 15 p: 0,020	D 0 \neq D 15 p: 0,004

(1) Resultado do teste estatístico *Kruskall Wallis* significativo 5 %, é indicado o menor tempo (em dias), para os testes que apresentaram diferença significativa; (2) N.D não há diferenças significativas para o teste estatístico *Kruskall Wallis* significativo a 5 %; (3)D: Dia

Tabela 29 – Medianas de concentrações de siloxanos obtidas para o teste de estabilidade de septo íntegro e perfurado e resultados dos testes estatísticos aplicados.

Tempo (dias)	Medianas de concentração de siloxano ($\mu\text{g.mL}^{-1}$)							
	L2	L3	L4	L5	D3	D4	D5	D6
Septo íntegro								
0	10,55	9,08	8,97	8,74	8,37	8,84	8,76	8,44
7	10,40	8,47	8,30	8,09	8,10	8,18	8,02	7,91
15	10,21	8,54	8,41	8,05	7,98	8,35	8,17	8,03
30	10,56	8,60	8,08	7,92	7,98	7,94	8,68	8,00
Resultado ⁽¹⁾	N.D. ⁽²⁾	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Septo perfurado								
0	10,55	9,08	8,97	8,74	8,37	8,84	8,76	8,44
7	9,89	8,30	8,10	7,85	7,64	7,96	7,94	7,69
15	9,97	8,30	7,99	7,70	7,70	7,97	7,87	7,38
30	9,96	8,54	8,16	7,92	7,90	8,05	8,09	7,74
Resultado	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.

(1) Resultado do teste estatístico *Kruskall Wallis* significativo 5 %, é indicado o menor tempo (em dias) no que houve diferença significativa; (2) N.D não há diferenças significativas para o teste estatístico *Kruskall Wallis* significativo a 5 %

Tabela 30 – Resumo de resultados obtidos ao comparar frascos tipo crimp e tipo rosca

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

5.4.4 Avaliação do desempenho do frasco tipo *crimp* para amostragem de siloxanos em matriz gasosa

A amostragem de siloxanos em fase gasosa diretamente nos frascos de coleta com solvente tem como objetivo aumentar a segurança e a simplicidade do procedimento de amostragem do biogás, visto que elimina as etapas do método com lavadores de gás convencionais (*impingers*) que exige a manipulação de solvente em campo. De forma geral, essas etapas incluíram: (i) adição do solvente aos *impingers* utilizando pipeta volumétrica; (ii) aferição do volume final de amostra em cada *impinger* após o término da coleta com proveta; e (iii) transferência para frascos de vidro com batoque e tampa de rosca em polietileno (ABNT, 2017b). Ressalta-se que o preparo dos *impingers* em laboratório não é viável devido a perda de solvente durante o transporte, já que os tubos de entrada e saída de gás não são vedados (**Figura 28a**). Por outro lado, os frascos tipo *crimp* são fechados e lacrados, sendo as agulhas inseridas através da tampa de borracha apenas no momento da amostragem em campo (**Figura 28b**). Dessa forma, o frasco permanece vedado durante todo o processo, que envolve a adição do solvente no laboratório, transporte até o local da coleta, amostragem, e retorno ao laboratório para análise. Isso porque a tampa de borracha mantém a vedação após a retirada das agulhas ao final da amostragem.

Como parte do desenvolvimento da instrumentação analítica para amostragem de siloxanos em matriz gasosa diretamente nos frascos tipo *crimp*, foi necessário confeccionar, em impressora 3D, um suporte para ser acoplado à tampa do frasco de forma que impedisse que as agulhas se movessem durante a montagem e utilização do sistema (**Figura 28c**).

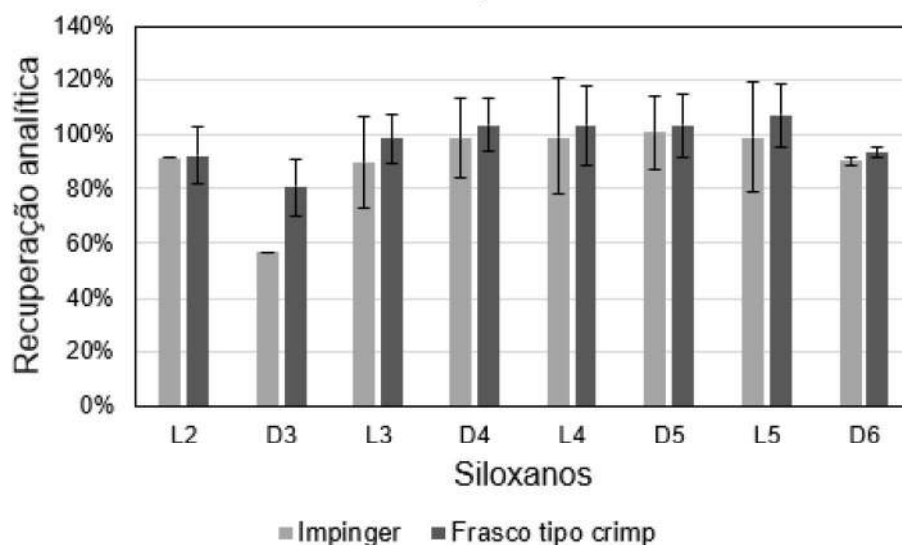
Figura 28 – Destaque para os tubos de entrada e saída de gás e encaixe esmerilhado do *impinger* (a); local de inserção das agulhas (b); suporte para agulhas do sistema de amostragem de siloxanos em matriz gasosa utilizando frascos tipo *crimp* (c)



Fonte: Autoria própria (2023)

Para os testes realizados em laboratório, utilizando solução padrão de siloxanos com concentração de $1,5 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$, foi verificado que, de forma geral, a recuperação analítica dos siloxanos nos frascos foi ligeiramente maior que nos *impingers*. Esse resultado sugere que a amostragem diretamente nos frascos pode resultar em menor perda de siloxanos se comparada a amostragem utilizando *impingers* (Figura 29).

Figura 29 - Resultados da recuperação analítica dos oito siloxanos analisados nos testes realizados em laboratório utilizando solução padrão de siloxanos em *impingers* e frascos tipo *crimp*



Destaca-se que a perda de siloxanos se refere ao transporte desses compostos do primeiro frasco lavador para o segundo, terceiro ou eventualmente para a atmosfera de tal forma que não possam ser quantificados. Isso porque, considerando que a porcentagem de siloxanos que é transportada entre os frascos lavadores de gás (*impingers* e frascos tipo *crimp*) é pequena (elevados valores de recuperação analítica para o primeiro frasco), a sua diluição no volume de solvente contidos na sequência de frascos inviabiliza a sua quantificação. Destaca-se que o único siloxano

quantificado no segundo frasco lavador foi o L2 (40 % \pm 3 % da concentração total), isso pode ser explicado pela sua maior volatilidade, já que este é o siloxano mais volátil dentre os monitorados neste estudo.

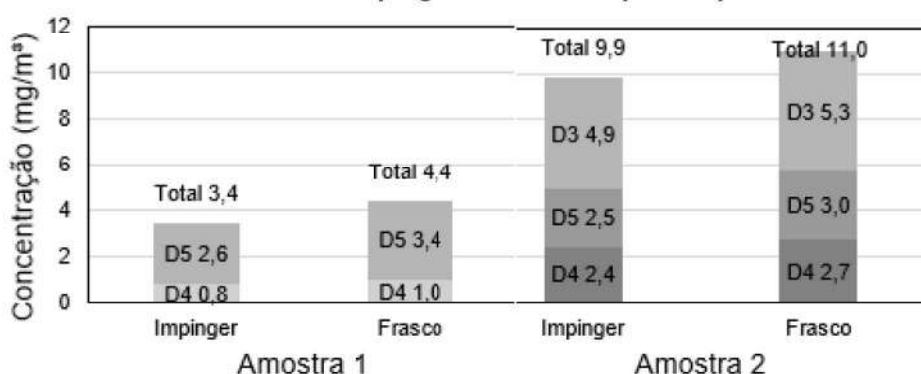
No que se refere a recuperação analítica dos *surrogates* nos testes de laboratório (com adição do padrão deuterado no primeiro frasco lavador de cada conjunto de amostragem), foi observado que o sistema de amostragem com frascos tipo *crimp* também apresentou melhor desempenho. No caso do L2D, a recuperação analítica foi em média de 64 % \pm 5 % para os *impingers* e de 74 % \pm 4 % para os frascos. Já no caso do D4D, a recuperação foi de 85 % \pm 6 % e 87 % \pm 15 %, respectivamente (Tabela 31).

Tabela 31 – Resultados da recuperação analítica dos surrogates (L2D e D4D) nos testes realizados em laboratório utilizando solução padrão de siloxanos em *impingers* e frascos tipo *crimp*

	L2D		D4D	
	<i>Impinger</i>	Frasco tipo <i>crimp</i>	<i>Impinger</i>	Frasco tipo <i>crimp</i>
Teste 1	60 %	77 %	89 %	97 %
Teste 2	68 %	72 %	81 %	76 %

Para as amostras de biogás de reator UASB coletadas em paralelo utilizando um sistema de *impingers* e um de frascos tipo *crimp* com metanol, foram observadas maiores concentrações de siloxanos para as amostras coletadas nos frascos (Figura 30). Para a primeira amostra os resultados foram, em média, 21 % \pm 3 % maiores nos frascos que nos *impingers*. Já na segunda amostra essa diferença foi de 11 % \pm 5 %.

Figura 30 - Concentração de siloxanos em amostras de biogás real coletadas em metanol utilizando *impingers* e frascos tipo *crimp*



Esse comportamento vai ao encontro do observado em laboratório, já que a recuperação analítica dos siloxanos também foi superior para os testes realizados

com os frascos. No entanto, como a diferença foi maior para os testes realizados em campo, sugere-se que a transferência de massa dos siloxanos da fase líquida para a gasosa seja menor que a da fase gasosa para a líquida. Isso pode indicar que a perda de siloxanos em amostras reais se dá pela baixa absorção dos siloxanos pelo solvente e não pela perda por volatilização após a absorção.

Adicionalmente, importam também os aspectos termodinâmicos, uma vez que o gás precisa romper a barreira de tensão superficial do líquido, e as características de constante dielétrica. Dessa forma, o tamanho, a velocidade de sua formação e a quebra dessas bolhas são objetos de estudo. A dissolução é um efeito cinético e a solubilidade, por sua vez, é um efeito termodinâmico. Por fim, o ambiente químico pode favorecer ou não a solubilidade dos compostos (HOMEM e RATOLA, 2020).

Como o solvente utilizado em ambos os sistemas de amostragem foi o mesmo (metanol), a maior absorção dos siloxanos quando a amostragem foi realizada diretamente nos frascos pode estar relacionada com a maior pressão interna dos frascos devido ao menor diâmetro das agulhas quando comparado com as conexões de vidro dos *impingers*.

Ao analisar a recuperação analítica dos *surrogates* nos testes de campo, foi observado que ambos os sistemas de amostragem apresentaram desempenho semelhante. No caso do L2D, a recuperação analítica foi, em média, de 68 % \pm 2 %, para os *impingers* e de 63 % \pm 0,3 %, para os frascos. Já no caso do D4D, a recuperação foi maior, de 104 % \pm 6 % e 106 % \pm 4 %, respectivamente (**Tabela 32**).

Tabela 32 – Recuperação analítica dos *surrogates* para amostras coletadas com *impingers* e frascos tipo *crimp*

	L2D		D4D	
	<i>Impinger</i>	Frasco tipo <i>crimp</i>	<i>Impinger</i>	Frasco tipo <i>crimp</i>
Amostra 1	70 %	63 %	100 %	109 %
Amostra 2	66 %	63 %	108 %	104 %

Comparando com os resultados obtidos em laboratório, a amostragem com os frascos tipos *crimp* apresentou desempenho igual ou superior ao da amostragem com *impingers*. Portanto, o sistema desenvolvido no presente estudo, para amostragem de siloxanos em matriz gasosa com solvente, apresenta grande potencial para ser

utilizado em substituição aos *impingers*, tornando o processo de amostragem mais simples, seguro e econômico.

Isso porque, como já discutido, a amostragem com frascos tipo *crimp* elimina algumas etapas de preparo em campo que envolve a manipulação de solvente, tornando o processo mais simples e seguro para o profissional que desempenharia essa função. Adicionalmente, o fato de não ser necessário a aquisição de *impingers*, permitindo a amostragem diretamente nos frascos que já seriam utilizados para armazenamento e transporte das amostras até o laboratório, faz com que o sistema desenvolvido no presente estudo tenha um menor custo.

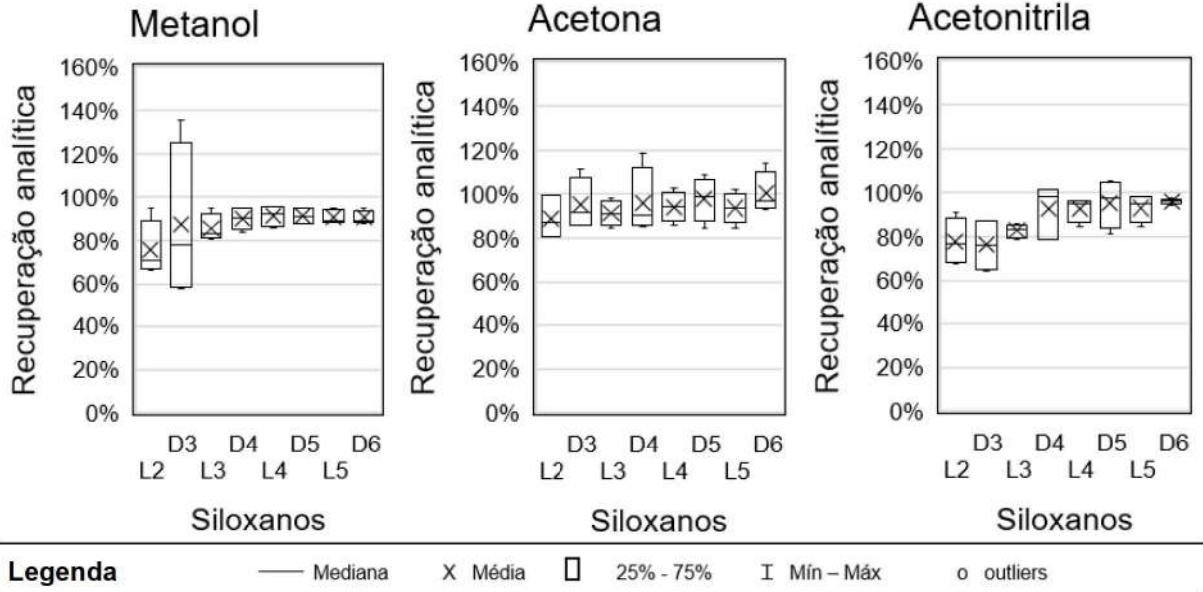
5.5 Ensaios de partição de siloxanos nos solventes metanol, acetona e acetonitrila (objetivo específico 5)

5.5.1 Recuperação analítica dos siloxanos em metanol, acetona e acetonitrila

Para os testes realizados em laboratório, utilizando solução padrão de siloxanos nas concentrações de $1,5 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$ e $0,5 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$, foi verificado que as menores médias e medianas de recuperação analítica foram obtidas para os siloxanos mais voláteis (L2 e D3). Devido à melhor resolução cromatográfica obtida para o D3 com a utilização da acetona e da acetonitrila, a recuperação analítica desse siloxano teve menor variação para esses solventes se comparada com a obtida quando o metanol foi utilizado (**Figura 31**).

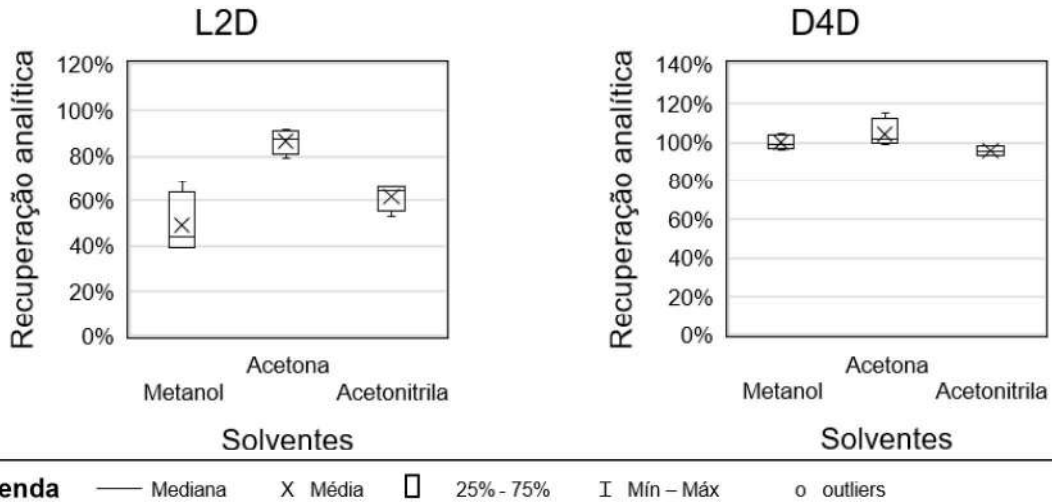
De maneira geral, a recuperação analítica dos siloxanos foi maior para a acetona (mais próxima de 100 %), já que os resultados variaram entre 80 % e 119 % enquanto que para a acetonitrila e o metanol essa variação foi de 65 % a 105 % e 58 % a 135 %, respectivamente. Porém, foram verificadas diferenças significativas entre as médias das recuperações analíticas dos siloxanos apenas entre a acetona e o metanol (**Tabela 40 – Anexo**). Quando a recuperação analítica dos *surrogates* L2D e D4D foi avaliada, a acetona também obteve maior recuperação analítica (L2D: $87 \% \pm 6 \%$; D4D: $105 \% \pm 7 \%$), seguida pela acetonitrila (L2D: $62 \% \pm 6 \%$; D4D: $96 \% \pm 3 \%$) e pelo metanol (L2D: $49 \% \pm 14 \%$; D4D: $100 \% \pm 4 \%$) (**Figura 32**).

Figura 31 - Resultados da recuperação analítica dos oito siloxanos analisados nos testes realizados em laboratório utilizando solução padrão de siloxanos



número de dados =4.

Figura 32 - Resultados da recuperação analítica dos surrogates (L2D e D4D) nos testes realizados em laboratório utilizando solução padrão de siloxanos



número de dados =4.

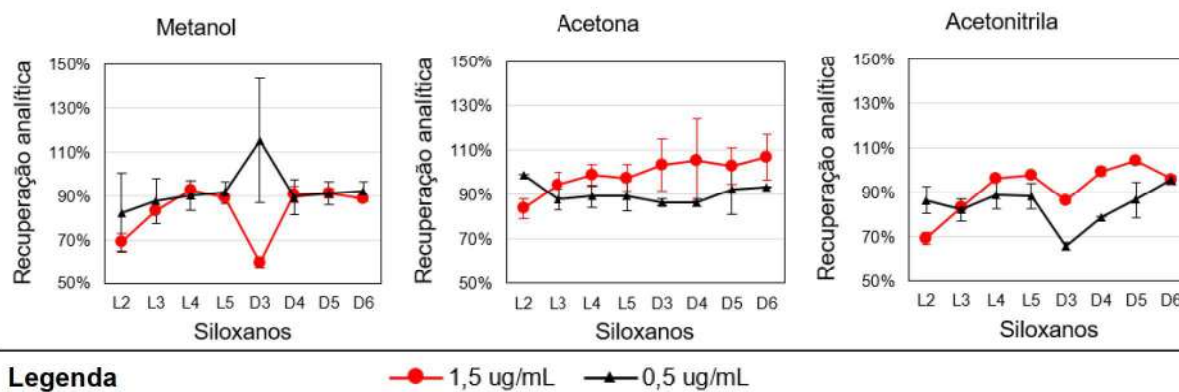
Ressalta-se que mesmo para o L2D, composto mais volátil, a acetona conseguiu recuperar mais de 85 % da massa adicionada ao primeiro *impinger* no início do teste (comparação realizada com solução padrão preparada em frasco tipo *crimp* com a adição da mesma quantidade utilizada no primeiro *impinger* do sistema de amostragem com *impingers*).

O resultado da análise do planejamento fatorial indicou efeito significativo sobre a recuperação analítica apenas do fator “concentração de siloxanos” para o L2 e D4

(análise do gráfico de pareto dos efeitos padronizados). Para o D3 houve efeito padronizado significativo da combinação dos fatores “tipo de solvente” e “concentração de siloxanos” sobre a variável resposta. No caso dos demais siloxanos, nenhum dos fatores analisados tiveram efeito significativo sobre o resultado de recuperação analítica para um nível de confiança de 95 %. Porém, os gráficos dos efeitos principais mostraram que a recuperação analítica foi maior para a acetona em todos os siloxanos. Já a acetonitrila, apresentou maiores resultados de recuperação analítica que o metanol para L2, L4, D5, L5 e D6.

Quando considerada a média das repetições para cada concentração analisada, verificou-se que as recuperações analíticas para a concentração de $1,5 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ foram maiores que as obtidas para a concentração de $0,5 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ no caso da acetona e da acetonitrila (**Figura 33**). No entanto, apenas para a acetona, foi verificada diferença estatisticamente significativa entre os resultados obtidos para cada uma das concentrações (**Tabela 41 - Anexo**). No caso do metanol, as recuperações foram maiores para a menor concentração dos siloxanos mais voláteis (L2 e D3); no entanto, a variação dos resultados foi maior que aquela inerente à concentração de $1,5 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$, como verificado pelas barras de erro no gráfico da **Figura 33**.

Figura 33 - Resultados da recuperação analítica dos siloxanos para cada solvente e concentração de siloxanos analisados

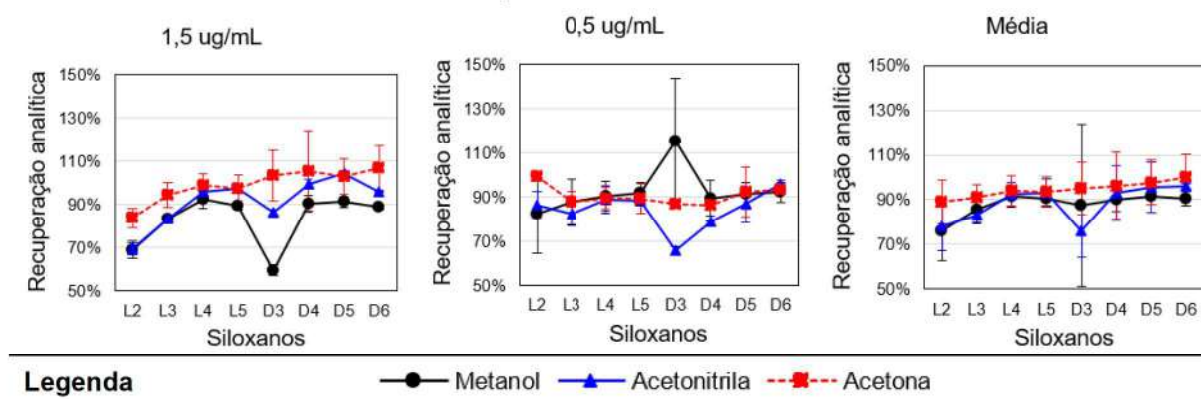


número de dados = 2 para cada concentração de cada solvente.

Comparando os resultados de recuperação analítica dos siloxanos para cada solvente nas concentrações analisadas, foi verificado que a acetona e a acetonitrila tiveram comportamentos semelhantes (**Figura 34**). Para os siloxanos mais voláteis a acetona teve melhor desempenho para ambas as concentrações quando comparada aos demais solventes. Não foram verificadas diferenças significativas entre os resultados

de recuperação analítica obtidos para os três solventes na concentração de $0,5 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ (**Tabela 42 - Anexo**). Já para a concentração de $1,5 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ houve diferença significativa apenas entre o metanol e a acetona (**Tabela 42 - Anexo**). Nesse sentido, os resultados indicam que a acetona pode apresentar maior eficiência de solubilização dos siloxanos.

Figura 34 - Resultados da recuperação analítica dos siloxanos para cada solvente e concentração de siloxanos analisados



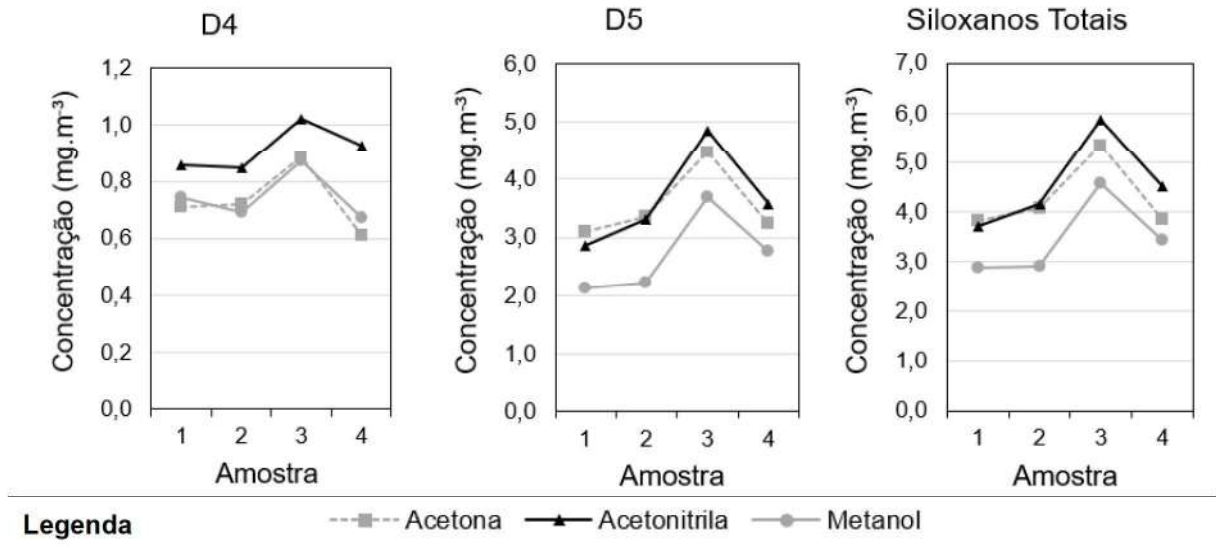
Mesmo quando considerado o caso da transferência dos siloxanos da fase gasosa para a fase líquida, o melhor desempenho da acetona em relação ao metanol também foi verificado por Piechota e Buczkowski (2014) e Piechota (2021). Os estudos realizados pelos autores indicaram que maiores eficiências de absorção e valores de recuperação analítica são obtidas usando a acetona como solvente, em comparação ao metanol, hexano e decano, tendo sido observadas diferenças significativas nas concentrações de siloxanos nas amostras dependendo do solvente aplicado (PIECHOTA, 2021; PIECHOTA; BUCZKOWSKI, 2014).

Estudo realizado no Brasil, que avaliou a concentração de siloxanos em amostras de biogás gerado em aterro sanitário, também observou maiores concentrações de siloxanos quando a amostra foi coletada em acetona ($24,2 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ e $22,6 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$) em relação ao metanol ($17,0 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ e $16,0 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$) (BEP, 2022).

No presente estudo, para as amostras de biogás de reator UASB coletadas em metanol, acetona e acetonitrila, foram observadas maiores concentrações de siloxanos quando os dois últimos solventes foram utilizados (**Figura 35**). Esses resultados estão de acordo com a literatura e podem indicar que a acetonitrila, assim

como a acetona, apresenta maior eficiência de absorção de siloxanos quando comparada ao metanol.

Figura 35 - Concentração de siloxanos em amostras de biogás de reator UASB coletadas em metanol, acetona e acetonitrila (N = 4)



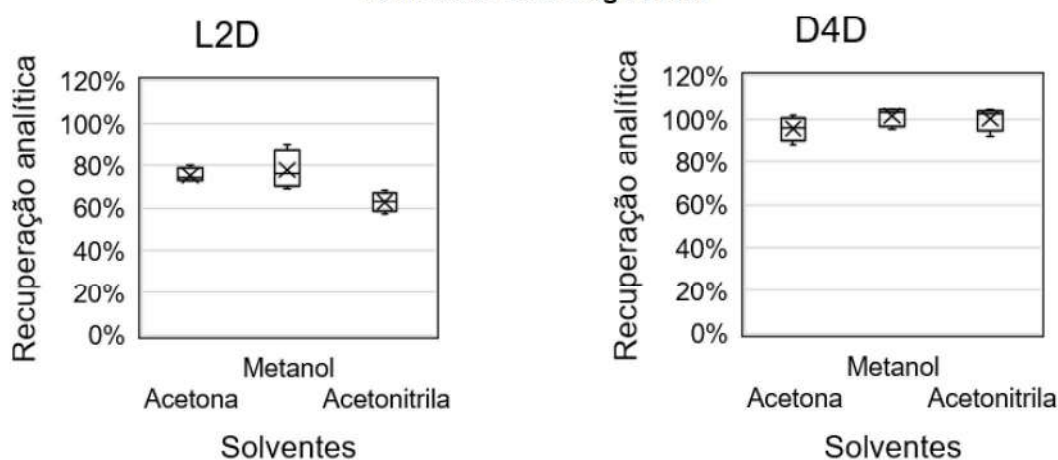
Ao avaliar separadamente os siloxanos quantificados nas amostras, parece haver uma diferença maior na transferência de massa do D4 da fase gasosa para a fase líquida no caso dos solventes acetona e acetonitrila, quando comparado ao D5 (**Figura 35**), o que pode estar relacionado às características de cada siloxano. O fato do solvente acetonitrila aparentemente ter apresentado uma maior tendência de absorção dos siloxanos monitorados (D4 e D5) pode ser atribuído ao efeito solvente aprótico que é reforçado pela menor interação que a acetonitrila tem com a coluna DB5-MS quando comparada ao metanol, principalmente na geração de artefatos como o D3. Considerando que o D5 é o siloxano mais comum no biogás gerado em ETEs, os solventes que apresentarem melhor absorção desse composto podem ser considerados os mais indicados. Isso porque reduz o risco da obtenção de um resultado subestimado.

As concentrações de siloxanos totais nas amostras coletadas em acetona e acetonitrila foram em média 20 % e 25 % maiores que as obtidas para as amostras coletadas em metanol. Para o D5 essa diferença foi de 24 % e 26 %, respectivamente. No caso do D4, a média das concentrações foi 2 % menor para a acetona e 19 % maior para a acetonitrila. No entanto, não foram verificadas diferenças

estatisticamente significativas entre os resultados obtidos para os três solventes analisados (**Tabela 43 – Anexo**).

No que se refere à recuperação dos *surrogates* nos testes de campo, foi observado que para o L2D a acetona ($75 \% \pm 3 \%$), e o metanol ($78 \% \pm 9 \%$) obtiveram maior recuperação analítica quando comparados à acetonitrila ($63 \% \pm 5 \%$) (**Figura 36**). No caso do D4D, os três solventes apresentaram desempenho semelhante (acetona $96 \% \pm 6 \%$; metanol $102 \% \pm 4 \%$; acetonitrila $101 \% \pm 6 \%$), assim como nos testes realizados em laboratório.

Figura 36 - Resultados da recuperação analítica dos surrogates (L2D e D4D) nos testes realizados com biogás real



Legenda

— Mediana X Média □ 25% - 75% I Mín - Máx o outliers

número de dados =4.

É importante ressaltar que, além de considerar a recuperação analítica dos analitos de interesse, outras características devem ser avaliadas para a escolha do solvente, tais como preço, ponto de ebulição, volatilidade, inflamabilidade, densidade, toxicidade, impacto ambiental e a resposta obtida nos cromatogramas das análises por cromatografia gasosa.

A volatilidade do solvente é uma variável importante para avaliar sua aplicabilidade. Isso porque solventes muito voláteis podem ser facilmente perdidos durante a amostragem a depender, por exemplo, da duração da coleta e da temperatura tanto do gás quanto do banho de gelo em que o conjunto de *impingers* é mantido. Nesse sentido, avaliando a recuperação do solvente ao final dos testes, observou-se que foi possível recuperar volumes em média 15 % maiores para o metanol e a acetonitrila

quando comparados à acetona. Ressalta-se que o tempo de amostragem utilizado foi relativamente curto (1,5 horas) se comparado ao sugerido pela NBR 16 560 (3 a 6 horas). Dessa forma, a perda de solvente poderia ser ainda maior para amostragens mais longas, como no caso da coleta de amostra de biometano, visto que é necessário um volume maior de gás para que a concentração no primeiro *impinger* possa ser quantificada. Os resultados dos volumes recuperados em cada conjunto de *impingers* é apresentado na **Tabela 33**.

Esse distinto comportamento está relacionado às características físico-químicas dos solventes, como a interação das forças intramoleculares e polaridade, além dos pontos de ebulição e pressão de vapor, parâmetros que possibilitam a visualização mais direta das diferenças obtidas nas condições experimentais utilizadas (**Tabela 34**).

Tabela 33 – Resultados da recuperação do volume de solvente após a amostragem em *impingers* contendo acetona, metanol e acetonitrila

Solvente	<i>Impinger</i>	Volume final de solvente (mL)	Recuperação do solvente (%)
Acetona	A	15,80 ± 1,13	79
	B	19,00 ± 0,37	95
	C	19,33 ± 0,40	97
Metanol	A	18,50 ± 0,39	93
	B	19,53 ± 0,35	98
	C	19,47 ± 0,27	97
Acetonitrila	A	18,47 ± 0,53	92
	B	19,59 ± 0,27	98
	C	19,47 ± 0,35	97

número de dados = 8.

Tabela 34 – Ponto de ebulição e pressão de vapor dos solventes utilizados na amostragem de siloxanos com *impingers*

Solvente	Ponto de ebulição (°C) ^(a)	Pressão de vapor (kPa) ^(b)
Acetona	56,1	25
Metanol	64,6	13
Acetonitrila	81,6	10

^(a) para 1 atm; ^(b) para 20 °C.

Fonte: <https://webbook.nist.gov/>

Como a pressão de vapor está relacionada ao equilíbrio entre as fases gasosa e líquida, quanto maior a pressão de vapor, maior a volatilidade do solvente pela necessidade de se obter uma maior pressão parcial de sua fase vapor na fase gasosa para se atingir esse equilíbrio. Por outro lado, o fato do conjunto de *impingers* tratar-se de um sistema com renovação constante da fase gasosa, o equilíbrio entre essas

fases pode não ser estabelecido, influenciando na maior tendência de volatilização do solvente com menor ponto de ebulição (acetona) (**Tabela 34**).

Apesar da acetona ter apresentado excelente solubilização e absorção dos siloxanos, a redução do volume final recuperado (média de 21 %), possivelmente por volatilização, pode dificultar a sua aplicação na rotina dos profissionais que realizam amostragem de biogás com *impingers* para análise de siloxanos. Dessa forma, a acetonitrila pode ser uma alternativa, uma vez que apresentou de moderada a alta solubilização e absorção dos siloxanos e baixa volatilidade em relação à acetona, apresentando semelhante recuperação do volume final de solvente quando comparada ao metanol (solvente de referência indicado na NBR 16 560 (2017)).

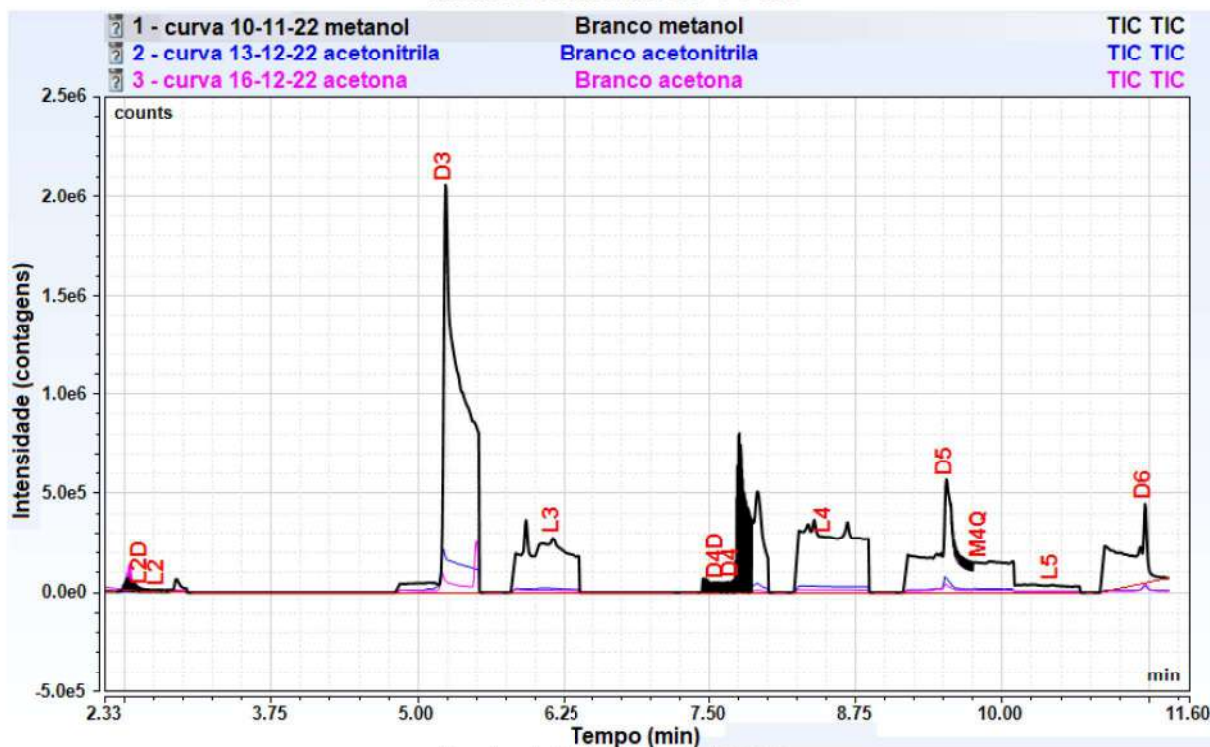
No entanto, testes de transferência de massa da fase gasosa para a fase solvente com concentrações conhecidas de siloxanos se fazem necessários para confirmar os resultados encontrados para os demais siloxanos de interesse. Ademais, um maior número de ensaios deve ser realizado para permitir a validação do método de amostragem com diferentes solventes, uma vez que o número de dados obtidos no presente estudo foi pensado para possibilitar a comparação entre os solventes em termos de eficiência de solubilização e absorção de siloxanos e indicar seu uso potencial.

Adicionalmente, a realização de ensaios que possibilitem a avaliação independente de cada um dos parâmetros potencialmente condicionadores da perda de solvente e/ou siloxanos (temperatura, pressão, vazão, volume de solvente, entre outros), seria importante para melhorar o domínio da metodologia por *impingers* com acetona, metanol e acetonitrila na amostragem de siloxanos em biogás e biometano.

5.5.2 Resposta obtida nos cromatogramas para cada solvente utilizado

A utilização de diferentes solventes resultou em respostas cromatográficas distintas para as análises realizadas em GC-MS. O uso do metanol provocou um maior sangramento da coluna DB-5 (que possui siloxanos em sua composição), em comparação à acetona e acetonitrila. Isso resultou na contaminação da linha de base em amostras branco para os siloxanos cíclicos (D3, D4, D5 e D6), como pode ser observado na **Figura 37**.

Figura 37: Cromatogramas de amostras branco em metanol, acetona e acetonitrila para análises realizadas no GC-MS



Fonte: Autoria Própria (2023)

Na literatura, o sangramento das colunas capilares é reportado como um importante problema para a análise de siloxanos, já que a maioria das colunas possui fases estacionárias de dimetilpolisiloxano (PDMS), que podem resultar na liberação de siloxanos durante a análise cromatográfica. Esse efeito de sangramento pode ser intensificado quando a vida útil da coluna está próxima do fim.

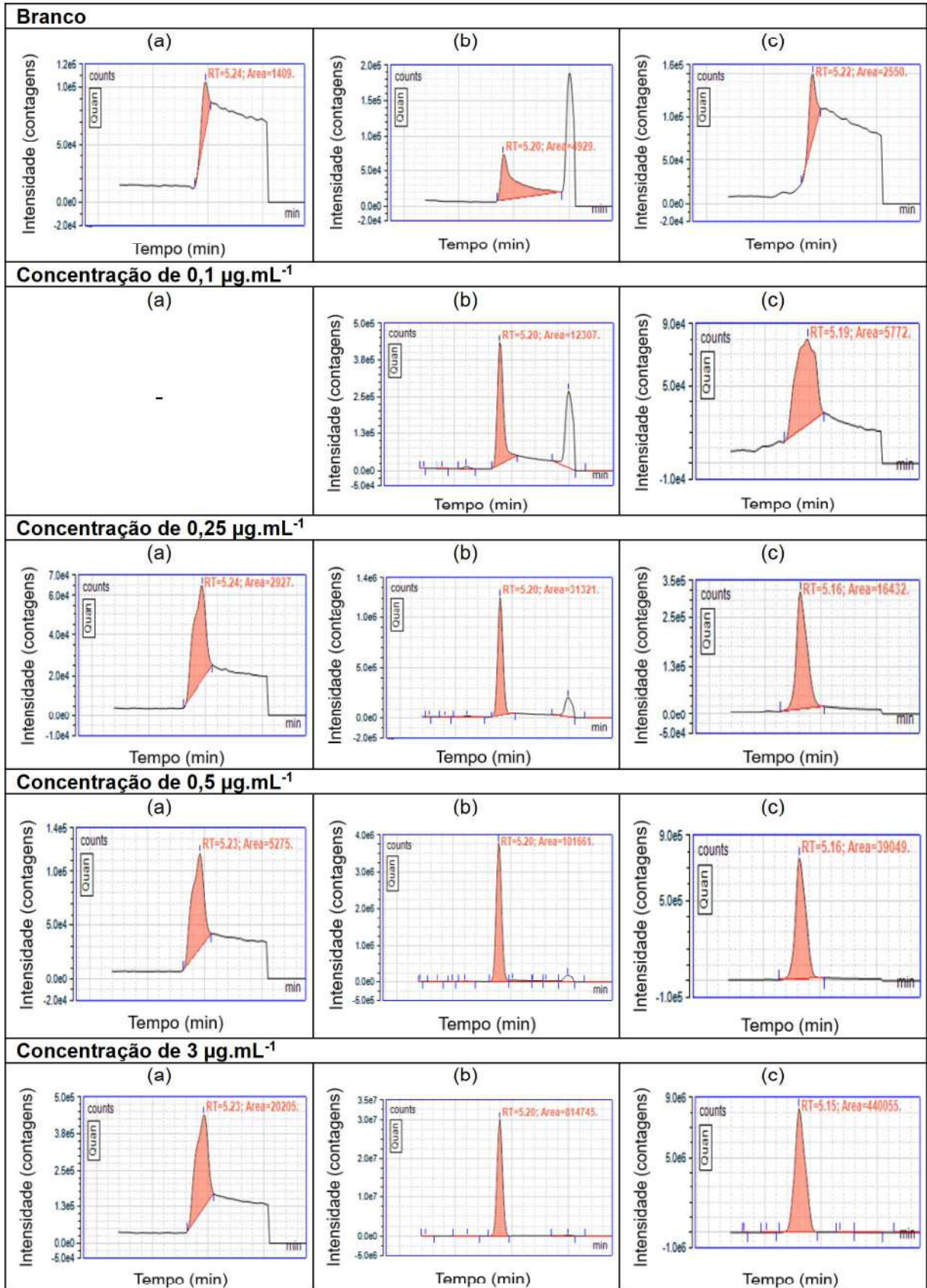
A escolha pela utilização da coluna DB-5 MS no presente estudo foi baseada na norma NBR 16 560 (2017). No entanto, verificou-se que o molhamento da coluna pelo metanol não foi eficiente para uma coluna DB-5, muito provavelmente em função das diferenças de polaridade. A literatura especializada reporta a utilização de colunas de baixo sangramento, ultra-inertes e/ou com fases estacionárias polares como, DB-FFAP e DB-Wax, baseadas em polietilenoglicol, por exemplo (HOMEM e RATOLA, 2020).

Considerando que o solvente indicado na NBR 16 560 (2017) como padrão para amostragem de siloxanos é o metanol, recomenda-se que a utilização da coluna DB-5 seja revista. Isso porque, como mencionado, o sangramento da coluna DB-5 provocou problemas de quantificação dos siloxanos, principalmente do D3, já que o formato do

pico de saída desse composto apresentou tendência a formar uma cauda, dificultando a determinação da área do pico (**Figura 38**). Outro motivo do D3 ter sido mais afetado está relacionado com o fato de seus íons de quantificação e confirmação serem comuns para compostos resultantes de impurezas do sistema, como resíduos de septo, por exemplo. Esses problemas afetaram sobremaneira o R^2 da curva de calibração, a sensibilidade e a precisão do método analítico para esse composto (**Tabela 35**).

Nesse contexto, as análises de soluções padrão de siloxanos realizadas em acetona e acetonitrila como solvente foram mais eficientes em relação à resolução dos picos dos siloxanos obtidos nos cromatogramas, possibilitando a obtenção de curvas de calibração mais lineares e com maior faixa analítica, além de menores limites de detecção e quantificação (**Tabela 35**). Portanto, no caso do GC-MS utilizando uma coluna DB-5, a resposta obtida nos cromatogramas é importante para a escolha do solvente.

Figura 38: Cromatogramas do siloxano D3 em padrões preparados em metanol (a), acetona (b) e acetonitrila (c) para análises realizadas no GC-MS



Fonte: Autoria Própria (2023)

Tabela 35 – Seletividade (TR), linearidade (R²), sensibilidade (LD e LQ), acurácia, precisão e a reprodutibilidade do método de análise de siloxanos em GC-MS para metanol, acetona e acetonitrila

	L2	L3	L4	L5	D3	D4	D5	D6
TR								
Acetona	2,82 ± 0,002	6,16 ± 0,000	8,56 ± 0,002	10,4 ± 0,000	5,20 ± 0,004	7,73 ± 0,005	9,51 ± 0,004	11,2 ± 0,002
Acetonitrila	2,75 ± 0,006	6,14 ± 0,003	8,56 ± 0,000	10,4 ± 0,000	5,16 ± 0,009	7,72 ± 0,002	9,51 ± 0,004	11,2 ± 0,000
Metanol	2,76 ± 0,004	6,17 ± 0,004	8,56 ± 0,004	10,4 ± 0,002	5,23 ± 0,008	7,72 ± 0,005	9,51 ± 0,004	11,2 ± 0,003
R²								
Acetona	0,997	0,996	0,995	0,998	0,998	0,996	0,993	0,988
Acetonitrila	0,995	0,983	0,991	0,997	0,995	0,999	0,983	0,983
Metanol	0,998	0,998	0,997	0,995	0,969	0,996	0,993	0,987
LD (µg.mL⁻¹)								
Acetona	0,0360	0,0363	0,0449	0,0350	0,0431	0,0660	0,0893	0,0834
Acetonitrila	0,0220	0,104	0,0893	0,0477	0,0537	0,0324	0,0900	0,0694
Metanol	0,0333	0,0432	0,0819	0,148	0,368	0,0519	0,0932	0,0803
LQ (µg.mL⁻¹)								
Acetona	0,108	0,109	0,135	0,105	0,130	0,198	0,268	0,251
Acetonitrila	0,0661	0,314	0,268	0,143	0,161	0,0972	0,270	0,208
Metanol	0,100	0,130	0,246	0,446	1,11	0,156	0,280	0,241
Precisão (%DPR) (repetições intra-dia)								
Acetona	4,39	1,19	0,44	0,63	1,49	1,38	0,77	1,05
Acetonitrila	5,23	3,90	0,577	0,564	4,07	2,76	1,23	0,983
Metanol	3,18	1,94	1,49	1,32	0,356	1,06	1,51	1,10
Precisão (%DPR) (repetições inter-dia)								
Acetona	10,4	4,44	2,46	6,33	7,33	1,05	2,99	7,97
Acetonitrila	14,2	6,96	1,68	4,63	7,89	6,85	2,92	7,51
Metanol	11,8	5,12	3,22	1,53	71,5	5,08	4,96	4,07

Metanol: injeções realizadas em três dias diferentes (n=9); injeções realizadas no mesmo dia (n=5);

Acetonitrila: injeções realizadas em três dias diferentes (n=6); injeções realizadas no mesmo dia (n=5);

Acetona: injeções realizadas em três dias diferentes (n=6); injeções realizadas no mesmo dia (n=5).

6 CONCLUSÕES

À luz dos resultados obtidos ao longo deste estudo, este capítulo delinea as principais conclusões que contribuem para o entendimento da ocorrência de siloxanos no biogás de reatores UASB e dos procedimentos e parâmetros de amostragem desses compostos em solvente.

Com relação ao **objetivo específico 1**, verificou-se que em termos da composição qualitativa de siloxanos, o biogás de reatores UASB e de digestores de lodo são semelhantes, apresentando como siloxanos mais abundantes o D5, seguido pelo D4. Isso pode ser explicado pelo fato dos siloxanos cíclicos serem predominantes em produtos de higiene pessoal, considerados as principais fontes desses compostos para as ETEs (HORII; KANNAN, 2008; LU *et al.*, 2011; TRAN *et al.*, 2019; BROOKE *et al.*, 2009; GOUIN *et al.*, 2013; VAN EGMOND *et al.*, 2013).

Já em termos de composição quantitativa, a mediana da concentração de siloxanos totais no biogás do reator UASB foi de 6,9 mg.m⁻³, mais de 2,5 e 1,4 vezes inferior às medianas reportadas na literatura internacional para digestores de lodo (19,0 mg.m⁻³) e aterros sanitários (10,1 mg.m⁻³), respectivamente. Alguns motivos podem ajudar a justificar esse comportamento, tais como, diferenças decorrentes da natureza e composição dos produtos descartados em cada sistema monitorado, características físico-químicas dos siloxanos, e a ausência de padronização dos métodos de amostragem e análise do biogás. No entanto, devido aos grandes desvios padrão dos resultados reportados na literatura, é importante que esta comparação seja realizada em amostras de biogás coletadas com a mesma metodologia de amostragem e em locais em que as características do esgoto tratado e dos resíduos sejam semelhantes.

No que tange à utilização do biogás para geração de energia elétrica, térmica e mecânica, a concentração média de siloxanos totais ((6,8 ± 1,4) mg.m⁻³) no biogás do reator UASB monitorado na presente pesquisa não representa uma limitação para seu uso em motores, por exemplo, visto que está abaixo do limite máximo recomendado pelos fabricantes (10 mg.m⁻³). No entanto, ainda necessita de uma etapa de tratamento no caso do uso em turbinas, microturbinas, células combustíveis e para injeção na rede de gás natural como biometano.

*Os resultados encontrados confirmam a **hipótese 1** da tese, de que a concentração de siloxanos no biogás de reatores UASB é baixa quando comparada à de digestores de lodo, reduzindo as exigências do tratamento para utilização nos sistemas de conversão de energia.*

Com relação às variações das concentrações de siloxanos no biogás ao longo do dia e entre os dias da semana (**objetivo específico 2**), foi observado que houve diferença significativa para os resultados das amostras coletadas em diferentes períodos do dia (manhã e tarde), enquanto as concentrações das amostras coletadas durante os finais de semana e dias úteis não foram estatisticamente diferentes. Esses resultados indicam que a amostragem realizada na linha de biogás gerado em reatores UASB pode não ser representativa da concentração média diária de siloxanos.

De modo geral, a vazão de biogás seguiu um comportamento periódico, apresentando um padrão diário de produção, com vazões mínimas em torno das 9 horas e vazões máximas próximo das 18 horas. A produção de biogás durante o período da tarde (12 às 17 horas) representou $29 \% \pm 2 \%$ do volume total de biogás produzido em um dia, cerca de 12 % a mais que o período da manhã (6 às 11 horas) ($18 \% \pm 2 \%$). Da mesma forma, os resultados obtidos para as concentrações de siloxanos foram, em média, 18 % mais elevadas no período da tarde, diferindo significativamente dos encontrados para o período da manhã.

Analisando o comportamento da concentração do CH_4 para os períodos da manhã e da tarde, verificou-se que esta seguiu a mesma tendência observada para a concentração de siloxanos, com resultados mais elevados no período da tarde e diferença significativa confirmada por meio de teste estatístico. No entanto, o aumento da concentração de CH_4 nas amostras coletadas na linha de biogás no período da tarde, em relação ao da manhã, foi bem menos expressivo (3 %) quando comparado ao da concentração de siloxanos (18 %). Para os demais constituintes do biogás, não foram observadas diferenças significativas entre os dias úteis e finais de semana ao longo do período de monitoramento.

Assim, os resultados encontrados confirmam parcialmente a hipótese 2, de que existe variação da concentração de siloxanos no biogás de reatores UASB ao longo do dia e dos dias da semana.

Com relação à representatividade (em termos de concentração de siloxanos) da amostra coletada em diferentes pontos de amostragem (**objetivo específico 3**), verificou-se que os resultados das concentrações de siloxanos no reservatório ($(5,5 \pm 1,4) \text{ mg.m}^{-3}$) e na linha ($(6,3 \pm 1,1) \text{ mg.m}^{-3}$) não foram significativamente diferentes. Logo, pode-se afirmar que a representatividade da amostra, em termos da concentração média de siloxanos, não foi afetada pelo ponto de amostragem para as condições testadas no presente estudo. Assim como para os resultados obtidos a partir da amostragem na linha de gás, também os resultados das amostras tomadas a partir do reservatório apresentaram diferenças entre as concentrações de siloxanos em amostras coletadas no período da manhã e no período da tarde. A concentração média de siloxanos totais nas amostras de biogás coletadas durante a tarde ($(6,3 \pm 0,7) \text{ mg.m}^{-3}$) foi cerca de 35 % mais elevada que aquela obtida para as amostras coletadas durante o período da manhã ($(4,1 \pm 1,1) \text{ mg.m}^{-3}$). Esse resultado indica que o reservatório não foi capaz de amortecer as variações de concentração ao longo do dia.

Dessa forma, os resultados encontrados negam a hipótese 3, de que a amostragem de biogás no reservatório resulta em amostras mais representativas da concentração média diária de siloxanos em comparação a amostragem na linha de gás.

Com relação ao **objetivo específico 4**, quando comparado o desempenho dos frascos tipo *crimp* e *rosca* em termos de perda de siloxanos, foi observado que em todos os casos, o frasco tipo *crimp* possibilitou maiores tempos de transporte e de armazenamento sob as condições de preservação testadas. Nesse contexto, pode-se afirmar que o frasco tipo *crimp* se mostrou adequado para ser usado como parte da proposta de instrumentação analítica para amostragem de siloxanos em fase gasosa e também em substituição ao frasco tipo *rosca* para o armazenamento de amostras coletadas com *impingers*.

Para os testes realizados em laboratório, utilizando solução padrão de siloxanos com concentração de $1,5 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$, foi verificado que, de forma geral, a recuperação analítica dos siloxanos e surrogates (L2D e D4D) nos frascos foi ligeiramente maior que nos *impingers*. Esse resultado sugere que a amostragem diretamente nos frascos pode resultar em menor perda de siloxanos se comparada a amostragem utilizando *impingers*, já que parece ter maior capacidade de reter os siloxanos dissolvidos no solvente.

Para as amostras de biogás de reator UASB coletadas em paralelo utilizando um sistema de *impingers* e um de frascos tipo *crimp* com metanol, foram observadas maiores concentrações de siloxanos para as amostras coletadas nos frascos ($21 \% \pm 3 \%$ para a primeira amostra, e $11 \% \pm 5 \%$, para a segunda amostra). Esse comportamento sugere que o sistema de amostragem com frascos tipo *crimp* apresenta melhor eficiência de absorção dos siloxanos da fase gasosa (biogás) para a fase líquida (solvente). No entanto, como a diferença foi maior para os testes realizados em campo do que para os testes realizados em laboratório, infere-se que a transferência de massa dos siloxanos da fase líquida para a gasosa pode ser menor que aquela da fase gasosa para a líquida.

Ademais, apesar dos *impingers* possuírem maior altura da coluna de solvente (fator importante para o tempo de contato), utilizam pedras porosas, cujo diâmetro das bolhas produzidas tende a ser maior e menos constante quando comparado ao das bolhas geradas pelas agulhas. Dessa forma, o efeito da altura da coluna do solvente pode ser minimizado no caso da amostragem diretamente nos frascos.

Em síntese, a amostragem com os frascos tipo *crimp* apresentou desempenho igual ou superior ao da amostragem com *impingers*, sendo possível afirmar que o sistema desenvolvido no presente estudo apresenta grande potencial para ser utilizado em substituição aos *impingers*.

Portanto, os resultados obtidos confirmam a hipótese 4, de que seria possível reduzir os riscos decorrentes da exposição do amostrador ao solvente e a complexidade do procedimento de amostragem de biogás com a utilização de impingers a partir do

desenvolvimento de uma instrumentação que permitisse a realização da amostragem diretamente nos frascos de coleta.

No caso dos testes para análise da solubilização dos siloxanos em diferentes solventes (**objetivo específico 5**), verificou-se que, de maneira geral, a recuperação analítica de solução padrão de siloxanos para os ensaios realizados em laboratório foi melhor para a acetona. Já que os resultados variaram entre 80 % e 119 %, enquanto para a acetonitrila e o metanol essa variação foi de 65 % a 105 % e 58 % a 135 %, respectivamente. Porém, foram verificadas diferenças significativas entre as médias das recuperações analíticas dos siloxanos apenas entre a acetona e o metanol.

Para as amostras de biogás de reator UASB coletadas em metanol, acetona e acetonitrila, foram observadas maiores concentrações de siloxanos quando os dois últimos solventes foram utilizados. Esses resultados estão de acordo com a literatura e podem indicar que a acetonitrila, assim como a acetona, apresenta maior eficiência de absorção de siloxanos quando comparada ao metanol. As concentrações de siloxanos totais nas amostras coletadas em acetona e acetonitrila foram em média 20 % e 25 % maiores que aquelas obtidas para as amostras coletadas em metanol. Para o D5 essa diferença foi de 25 % e 26 %, respectivamente. No caso do D4, a média das concentrações foi 2 % menor para a acetona e 19 % maior para a acetonitrila.

Adicionalmente, as análises de soluções padrão de siloxanos, utilizando uma coluna cromatográfica DB-5 em GC-MS, realizadas em acetona e acetonitrila como solvente, foram mais eficientes em relação à resolução dos picos dos siloxanos obtidos nos cromatogramas, possibilitando a obtenção de maiores valores para os coeficientes de determinação, além de menores limites de detecção e quantificação. Isso porque o uso do metanol provocou um maior sangramento da coluna DB-5 (que possui siloxanos em sua composição), em comparação à acetona e acetonitrila, o que resultou na contaminação da linha de base em amostras branco para os siloxanos cíclicos (D3, D4, D5 e D6).

No entanto, apesar da acetona ter apresentado excelente absorção dos siloxanos, a redução do volume final recuperado (média de 19 %), possivelmente por volatilização,

pode dificultar a sua aplicação na rotina dos profissionais que realizam amostragem de biogás com *impingers* para análise de siloxanos. Dessa forma, a acetonitrila pode ser uma alternativa, uma vez que apresentou de moderada a alta solubilização e absorção dos siloxanos em relação ao metanol e baixa volatilidade em relação à acetona, apresentando semelhante recuperação do volume final de solvente quando comparada ao metanol (solvente de referência indicado na NBR 16 560).

Portanto, os resultados obtidos confirmam a hipótese 5, de que a acetonitrila, assim como a acetona, é mais eficiente que o metanol na absorção e solubilização dos siloxanos.

Considerações finais

Diante do exposto, pode-se afirmar que este trabalho trouxe os primeiros resultados sobre a ocorrência de siloxanos e comportamento da concentração desses compostos no biogás gerado em reatores UASB tratando esgoto sanitário. Foi um dos primeiros estudos nessa temática no Brasil e no mundo, sendo, portanto, uma importante referência para o avanço da compreensão da viabilidade do biogás gerado a partir da digestão anaeróbia de esgoto como fonte energética.

Adicionalmente, contribuiu para a revisão da NBR 16 560, marco normativo brasileiro que estabelece os procedimentos de amostragem de siloxanos em amostras de biogás e biometano com *impingers*. Dessa forma, trouxe maior segurança e eficiência aos processos de amostragem desses compostos.

7 RECOMENDAÇÕES

Em trabalhos futuros, recomenda-se a comparação da concentração de siloxanos no biogás de digestores de lodo e de reatores UASB a partir de resultados obtidos pela utilização da mesma metodologia de amostragem, preparo de amostra e análise dos siloxanos, além de considerar amostras de biogás coletadas em locais em que as características do esgoto tratado sejam semelhantes.

Para possibilitar o entendimento do comportamento dos siloxanos nas fases líquida, sólida e gasosa de um reator UASB, recomenda-se realizar a análise da concentração de siloxanos no esgoto afluente e efluente do reator, assim como no lodo e no biogás, de forma a obter um balanço de massa dos siloxanos no reator. A avaliação da partição química dos siloxanos nas fases líquida, sólida e gasosa do reator UASB pode contribuir para o entendimento das possíveis rotas de destino desses compostos nesta unidade de tratamento. A proporção de siloxanos representada em cada fase analisada indicará a tendência de partição desses compostos, que poderá ser correlacionada com a concentração afluente ao sistema. Dessa forma, será possível entender se a presença de siloxanos no esgoto sanitário representa algum impeditivo para o aproveitamento energético do biogás gerado em reatores UASB.

No que tange à representatividade da amostra em relação à concentração média de siloxanos, recomenda-se que mais estudos sejam realizados para que possibilite um melhor entendimento sobre a importância da utilização de um reservatório para obter amostras de biogás representativas. Considerando que foram verificadas diferenças entre as concentrações de siloxanos ao longo do dia, e sabendo 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, estudos que considerem esses aspectos da amostragem, priorizando a obtenção de série temporal, são de extrema importância.

Adicionalmente, verificou-se a necessidade da realização de ensaios que possibilitem a avaliação independente de cada um dos parâmetros potencialmente condicionadores da perda de solvente e/ou siloxanos (temperatura, pressão, vazão, volume de solvente, entre outros), para melhorar o domínio da metodologia por *impingers* com acetona, metanol e acetonitrila na amostragem de siloxanos em biogás

e biometano. Sabendo que a matriz gasosa monitorada era composta apenas pelos siloxanos D4 e D5, testes de transferência de massa da fase gasosa para a fase solvente com concentrações conhecidas de siloxanos (mistura gasosa sintética) se fazem necessários para confirmar os resultados encontrados neste estudo para os demais siloxanos de interesse.

Por fim, sugere-se a realização de estudo metrológico mais aprofundado, observando os critérios reportados no Guia de Expressão de Incertezas e Vocabulário Internacional de Metrologia, destacando o cálculo das incertezas.

REFERÊNCIAS

- ABATZOGLU, N.; BOIVIN, S. A review of biogas purification processes. **Biofuels, Bioproducts and Biorefining**, v. 3, p. 42–71, 2009.
- ABIHPEC. Panorama do Setor de Higiene Pessoal, Perfumaria e Cosméticos - 2019. [s.l.: s.n.]. Disponível em: < <https://abihpec.org.br/institucional/comunicacao-e-marketing-2/publicacoes/>>.
- ABIHPEC. Panorama do Setor de Higiene Pessoal, Perfumaria e Cosméticos - 2023. [s.l.: s.n.]. Disponível em: < <https://abihpec.org.br/institucional/comunicacao-e-marketing-2/publicacoes/>>.
- ABNT. **NBR 16 560: Biogás e biometano - Determinação de siloxanos por cromatografia em fase gasosa e amostragem com *impingers***. Rio de Janeiro ABNT, 2017b.
- ABNT. **NBR 16 561: Biometano - Determinação de siloxanos por cromatografia em fase gasosa e amostragem com tubo de dessorção térmica**. Rio de Janeiro ABNT, 2017a.
- AJHAR, M.; WENSB, B.; STOLLENWERKA, K. H.; SPALDINGA, G.; YÜCEA, S.; MELINA, T. Suitability of Tedlar® gas sampling bags for siloxane quantification in landfill gas. **Talanta**, v. 82, n. 1, p. 92–98, 2010.
- ALLEN, R. B.; KOCHS, P.; CHANDRA, G. Industrial Organosilicon Materials, Their Environmental Entry and Predicted Fate. *In*: CHANDRA, G. Organosilicon Materials: The Handbook of Environmental Chemistry/Anthropogenic Compounds. Berlin, v. 3, [s.n.], p. 1 – 26, 1997.
- American Public Health Association – APHA. Standard methods for the examination of water and wastewater. 23 ed. Washington: LMC, 1504 p., 2017.
- ANA. Atlas esgotos: atualização da base de dados de estações de tratamento de esgotos no Brasil. Brasília: [s.n.], 44 p., 2020.
- ANDREOLI, C. V.; VON SPERLING, M.; FERNANDES, F. Lodo de esgotos: tratamento e disposição final. 2ª edição ed. Belo Horizonte: UFMG, 2014.
- 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.
- ARRHENIUS, K.; YAGHOoby, 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 e Siloxanes , sulfur compounds , halogenated hydrocarbons , BTEX. **Biomass and Bioenergy**, v. 105, p. 127–135, 2017.
- 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. 1–11, 2015.
- 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. 1171, p. 1–10, 2019.

ATSDR. Public Health Assessment Guidance Manual. Public Health Service Agency for Toxic Substances and Disease Registry Atlanta, Georgia, n. January, p. 1–357, 2005.

BAK, C.; LIMA, C.; LEEB, J.; KIMC, Y.; KIMC, W. Removal of sulfur compounds and siloxanes by physical and chemical sorption. **Separation and Purification Technology**, v. 209, n. March 2018, p. 542–549, 2019.

BEP - Programa de Energia para o Brasil. Avanços em métodos de amostragem e análise de siloxanos em biogás e biometano. Relatório técnico 04-2022. São Paulo/SP: Instituto 17, 43 p., 2022.

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.

BRAGANÇA, I.; SÁNCHEZ-SOBERÓN, F.; PANTUZZA, G. F.; ALVES, A.; RATOLA, N. Impurities in biogas: Analytical strategies, occurrence, effects and removal technologies. **Biomass and Bioenergy**, v. 143, p. 1 – 27, 2020.

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, 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.

BROOKE, D. N.; CROOKES, M. J.; GRAY, D.; ROBERTSON, S. Environmental Risk Assessment Report: Octamethylcyclotetrasiloxane. Environment Agency. Reino Unido, [s.n.], 187 p., 2009.

CABRAL, C. B. G. *Avaliação da produção de biogás para fins energéticos em reatores anaeróbios tratando esgoto sanitário*. 2016. 139f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Escola de Engenharia, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2016.

CABRAL, C. B. G.; POSSETTI, G. R. C.; PLATZER, C. J.; CHERNICHARO, C. A. L.; BARJENBRUCH, M. Avaliação da produção de biogás em reatores uasb em escala plena tratando esgoto doméstico: correlações a partir de medições em tempo real. In: 29º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 28º Encontro Técnico AESabesp e 28ª Feira Nacional de Saneamento e Meio Ambiente – FENASAN, 2017, São Paulo - SP.

CAPELA, D.; RATOLA, N.; ALVES, A.; HOMEM, V. Volatile methylsiloxanes through wastewater treatment plants – A review of levels and implications. **Environment International**, v. 102, p. 9–29, 2017.

CAPSTONE TURBINE CORPORATION. Capstone MicroTurbine Fuel Requirements Technical

Reference.

CCE. Guia Técnico de Biogás. Centro para conservação de energia. Lisboa: Amadora, 2000.

CEL SCIENTIFIC CORPORATION. Tedlar® Bags. Disponível em: <<http://www.celscientific.com/TedlarBag.html>>. Acesso em: 18 jun. 2021.

CHEMSPIDER DATABASE. Chemspider search and share chemistry.

CHERNICHARO, C. A. DE L. Reatores anaeróbios. 2ª edição ed. Belo Horizonte: UFMG, 2007.

CLARK, C.; ZYTNER, R. G.; MCBEAN, E. Analyzing volatile organic siloxanes in landfill biogas. **Canadian Journal of Civil Engineering**, v. 39, n. 6, p. 667–673, 2012.

COPASA. ETE Sustentável. Disponível em: <<https://www.copasa.com.br/wps/portal/internet/esgotamento-sanitario/valorizacao-do-esgoto/conteudos/ete-sustentavel>>. Acesso em: 16 jun. 2021.

DE ARESPACOCCHAGA, 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.

DESA. Centro de Pesquisa e Treinamento em Saneamento UFMG/COPASABelo HorizonteDepartamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, , [s.d.].

DEUBLEIN, D.; STEINHAUSER, A. Biogas from Waste and Renewable Resources: An introduction. 2nd. ed. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH, Co KGaA, 2011.

DEWIL, R.; APPELSB, L.; BAEYENS, J.; BUCZYNSKAD, A.; VAECK, L. V. The analysis of volatile siloxanes in waste activated sludge. **Talanta**, v. 74, n. 1, p. 14–19, 2007.

DEWIL, R.; APPELS, L.; BAEYENS, J. Energy use of biogas hampered by the presence of siloxanes. **Energy Conversion and Management**, v. 47, n. 13–14, p. 1711–1722, 2006.

EARL, N.; CARTWRIGHT, C. D.; HORROCKS, S. J.; WORBOYS, M.; SWIFT, S.; KIRTON, J. A.; ASKAN, A. U.; KELLEHER, H.; NANCARROW, D. J. Review of the Fate and Transport of Selected Contaminants in the Soil Environment. Draft R&D Technical Report P5-079/TR1, p. 190, 2003.

ECHA. Chapter R.11: PBT/vPvB assessment. [s.l: s.n.]. Substance Infocard. Disponível em: <<https://echa.europa.eu/substance-information/-/substanceinfo/100.008.307>>. Acesso em: 12 maio. 2021.

EICHLER, C. M. A.; WU, Y.; COX, S. S.; KLAUS, S.; BOARDMAN, G. D. Biomass and Bioenergy Evaluation of sampling techniques for gas-phase siloxanes in biogas. **Biomass and Bioenergy**, v. 108, n. February 2017, p. 1–6, 2018b.

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, n. February 2017, p. 1–6, 2018a.

ELLER, C. M. Caracterização dos compostos traços influentes no aproveitamento energético do biogás gerado em reator uasb no tratamento de esgoto doméstico. [s.l.] Universidade Federal do Espírito Santo, 2013.

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.

EPA. Compendium Method TO-17: Determination of Volatile Organic Compounds in Ambient Air Using Active Sampling Onto Sorbent Tubes. [s.l.: s.n.].

EUROFINS. Guide to Whole Air Sampling – Canisters and Bags. 23 p., 2014.

EUROPEAN COMMISSION. EN 16723-1. Natural gas and biomethane for use in transport and biomethane for injection in the natural gas network. Part 1: Specifications for biomethane for injection in the natural gas network. BrusselsBSI, CEN-CENELEC, 2016.

FNR, F. N. R. Guia Prático do Biogás: Geração e Utilização. 5° ed. Gülzow: Ministério da Nutrição Agricultura e Defesa do Consumidor da Alemanha, 2010.

FOPPIANO, D. TARIK, M.; SCHNEEBELI, J.; CALBRY-MUZYKA, A.; BIOLLAZ, S.; LUDWIG, C. Siloxane compounds in biogas from manure and mixed organic waste: Method development and speciation analysis with GC-ICP-MS. **Talanta**, n. September, p. 120398, 2019.

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, n. November 2018, p. 258–264, 2019.

GOUIN, T.; VAN EGMOND, R.; SPARHAM, C.; HASTIE, C.; CHOWDHURY, N. Simulated use and wash-off release of decamethylcyclopentasiloxane used in anti-perspirants. **Chemosphere**, v. 93, n. 5, p. 726–734, 2013.

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

HEPBURN, C. A.; MARTIN, B. D.; SIMMS, N.; MCADAM, E. J. Development of on-line FTIR spectroscopy for siloxane detection in biogas to enhance carbon contactor management. **Talanta**, v. 141, p. 128–136, 2015.

HOFFMANN, E.; STROOBANT, V. Mass spectrometry: Principals and Application. Third Edit ed. England: John Wiley & Sons, Ltd, 2007.

HOMEM, V.; RATOLA, N. Volatile Methylsiloxanes in the Environment. Switzerland: Springer Nature Switzerland AG, 2020.

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.

HÜBSCHMANN, H. Handbook of GC/MS: Fundamentals and Applications. Second Edi ed. Weinheim, Germany: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2009.

INMETRO. Orientação sobre validação de métodos analíticos - DOQ-CGCRE-008. Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia, p. 31, 2016.

INNIO WAUKESHA GAS ENGINES. Gaseous Fuel Specification for Waukesha Engines.

KASZUBSKA, M.; WZOREK, M. Development of Measurement Techniques for Siloxanes in Landfill Gas. **International Journal of Thermal and Environmental Engineering**, v. 16, n. 2, p. 91–96, 2018.

KIERKEGAARD, A.; MCLACHLAN, M. S. Determination of linear and cyclic volatile methylsiloxanes in air at a regional background site in Sweden. **Atmospheric Environment**, v. 80, p. 322–329, 2013.

KIM, N.; CHUN, S.; CHA, D. K.; KIM, C. Determination of Siloxanes in Biogas by Solid-phase Adsorption on Activated Carbon. **Bull Korean Chem**, v. 34, n. 8, p. 2353–2357, 2013.

LASSEN, C.; HANSEN, C. L.; MIKKELSEN, S. H.; MAAG, J. Siloxanes - Consumption , Toxicity and Alternatives. DANISH MINISTRY OF THE ENVIRONMENT. p. 1-111, 2005.

LEE, S. MOON, H. B.; SONG, G. J.; RA, K.; LEE, W. C.; KANNAN, K. A nationwide survey and emission estimates of cyclic and linear siloxanes through sludge from wastewater treatment plants in Korea. **Science of the Total Environment**, v. 497–498, p. 106–112, 2014.

LIU, N.; SHI, Y.; LI, W.; XU, L.; CAI, Y. Concentrations and distribution of synthetic musks and siloxanes in sewage sludge of wastewater treatment plants in china. **Science of the Total Environment**, v. 476–477, p. 65–72, 2014.

LU, Y.; YUAN, T.; WANG, W.; KANNAN, K. Concentrations and assessment of exposure to siloxanes and synthetic musks in personal care products from China. **Environmental Pollution**, v. 159, n. 12, p. 3522–3528, 2011.

LUCATTINI, L.; POMA, G.; COVACI, A.; DE BOER, J.; LAMOREE, M. H.; LEONARDS, P. E.G. A review of semi-volatile organic compounds (SVOCs) in the indoor environment: occurrence in consumer products, indoor air and dust. **Chemosphere**, v. 201, p. 466–482, 2018.

MARINÉ, S.; PEDROUZO, M.; MARIA MARCÉ, R.; FONSECA, I.; BORRULL, F. Comparison between sampling and analytical methods in characterization of pollutants in biogas. **Talanta**, v. 100, p. 145–152, 2012.

MARTINEZ, S. J.; MICHEL, R.; UMEMURA, O. S.; ROSSETI, A. C.; PANADÉS, P. H.; ALVIM, G. L.; FERREIRA, A. A.; CASTILHO, D. C.; OLIVEIRA, B. A. P.; COUTINHO, M. A. F. P194 – Amostragem e Análise de Biogás e Biometano em Aterros Sanitários e ETEs – Ciclo 2014/2015. 2015.

MATSUI, T.; IMAMURA, S. Removal of siloxane from digestion gas of sewage sludge. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 1 SUPPL., p. S29–S32, 2010.

MCLACHLAN, M. S.; KIERKEGAARD, A.; HANSEN, K. M.; VAN EGMOND, R.; CHRISTENSEN, J. H.; SKJØTH, C. A. Concentrations and fate of decamethylcyclopentasiloxane (D5) in the atmosphere. **Environmental Science and Technology**, v. 44, n. 14, p. 5365–5370, 2010.

MERCK. Ficha de Informações de Segurança de Produtos Químicos - FISPQ. [s.l.: s.n.].

MOJSIEWICZ-PIEŃKOWSKA, K.; KRENCZKOWSKA, D. Evolution of consciousness of exposure to siloxanes—review of publications. **Chemosphere**, v. 191, p. 204–217, 2018.

MUELLER, J. A.; DI TORO, D. M.; MAIELLO, J. A. Fate of octamethylcyclotetrasiloxane (OMCTS) in the atmosphere and in sewage treatment plants as an estimation of aquatic exposure. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 14, n. 10, p. 1657–1666, 1995.

NARROS, A.; PESO, M. I DEL.; MELE, G.; VINOT, M.; FERNÁNDEZ, E.; RODRÍGUEZ, M. E. Determination of siloxanes in landfill gas by adsorption on tenax tubes and TD-GC-MS. Twelfth International Waste Management and Landfill Symposium. Anais...2009.

NATIONAL RESEARCH COUNCIL. A Framework to Guide Selection of Chemical Alternatives. Washington, DC National Academies Press., , 2014.

NOYOLA, A.; CAPDEVILLE, B.; ROQUES, H. Anaerobic treatment of domestic sewage with a rotating-stationary fixed film reactor. **Water Research**, n. 12, p. 1585–1592, 1988.

O'LENICK, A. J. Basic Silicone Chemistry – A Review. **Journal of surfactants and detergents**, v. 3, n. 3, p. 387–393, 1999.

OSHITA, K.; ISHIHARA, Y.; TAKAOKA, M.; TAKEDA, N.; MATSUMOTO, T.; MORISAWA, S.; KITAYAMA, A. Behaviour and adsorptive removal of siloxanes in sewage sludge biogas. **Water Science and Technology**, v. 61, n. 8, p. 2003–2012, 2010.

PARLAMENTO EUROPEU. Regulamento da Comissão Europeia 2018/35: que altera o Anexo XVII do Regulamento (CE) n.º 1907/2006 do Parlamento Europeu e do Conselho relativo ao registo, avaliação, autorização e restrição de produtos químicos (REACH) no que diz respeito ao octametilci. Disponível em: <<https://eur-lex.europa.eu/eli/reg/2018/35/oj>>. Acesso em: 12 maio. 2021.

PIECHOTA, G. Siloxanes in Biogas: Approaches of Sampling Procedure and. **Molecules**, v. 26, p. 1–20, 2021.

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. 37–41, 2014.

PIECHOTA, G.; IGLIŃSKI, B.; BUCZKOWSKI, R. Development of measurement techniques for determination main and hazardous components in biogas utilised for energy purposes. **Energy Conversion and Management**, v. 68, p. 219–226, 2013.

POSSETTI, G. R. C.; RIETOW, J. C.; COSTA, F. J. O. G.; WAGNER, L. G.; LOBATO, L. C. S.; RIBEIRO, T. B.; MELO, D. F. REIS, J. A.; CHERNICHARO, C. A. L. Contribuição para o aprimoramento de projeto,

construção e operação de reatores UASB aplicados ao tratamento de esgoto sanitário - Parte 5: Biogás e emissões fugitivas de metano. **Revista DAE**, v. 66, n. 214, p. 73–89, 2018.

POSSETTI, G. R. C.; JASINSKI, V. P.; MESQUITA, N. C.; KRIGUEL, K.; CARNEIRO, C.. Medições em tempo real do biogás produzido em reatores UASB alimentados com esgoto doméstico. In: 27º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 2013, Goiânia - GO. Anais Eletrônicos do 27º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental. Rio de Janeiro - RJ: Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental, 2013. v. II. p. 1-6.

POSSETTI, G. R. C.; RIETOW, J. C.; LOBATO L. C. S.; AISSE, M. M.; CHERNICHARO, C. A. L. Valoração e gerenciamento de subprodutos gasosos do tratamento do esgoto. Parte A: Avanços nas ferramentas e técnicas para estimativa de produção e tratamento de biogás em ETEs com reatores anaeróbios – Nota Técnica 2 - Programa computacional de estimativa de produção de biogás em reatores UASB – ProBio 2.0. **Cadernos Técnicos Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 1, n.1, p 21-34, 2021.

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

PROTEA, L. AtmosFIR. Disponível em: <https://www.protea.ltd.uk/atmosfir>; Acesso em: 12 maio. 2021.

PUBCHEM DATABASE. National Library of Medicine: National Center for Biotechnology Information.

RAHMAN, M. M.; ABD EL-ATY, A.M.; CHOI, J.; SHIN, H.; SHIN, S. C.; SHIM, J. Basic Overview on Gas Chromatography Columns. In: **Analytical Separation Science**. p. 823–834, 2015.

RAICH-MONTIU, J.; RIBAS-FONT, C.; DE ARESPOCHAGA, 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.

RASI, S.; LEHTINEN, J.; RINTALA, J. Determination of organic silicon compounds in biogas from wastewater treatments plants, landfills, and co-digestion plants. **Renewable Energy**, v. 35, n. 12, p. 2666–2673, 2010.

REICHARDT, C.; WELTON, T. Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry. 4th editio ed. Weinheim, Germany: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2011.

RUILING, G.; SHIKUN, C.; ZIFU, L. Research progress of siloxane removal from biogas. **International Journal of Agricultural and Biological Engineering**, v. 10, n. 1, p. 30–39, 2017.

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

SAEED, S.; KAO, S. F.; GRAENING, G. J. Comparison of Impinger and Canister Methods for the Determination of Siloxanes in Air. AWMA Symposium on Air Quality Measurement Methods and Technology. Anais...California: 2002

SANCHÍS, J.; SANCHÍS, J.; MARTÍNEZ, E.; GINEBRED, A.; FARRÉ, M.; BARCELÓ, D. Occurrence of linear and cyclic volatile methylsiloxanes in wastewater, surface water and sediments from Catalonia. **Science of the Total Environment**, v. 443, p. 530–538, 2013.

SANDER, R. Compilation of Henry's law constants (version 4.0) for water as solvent. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 15, p. 4399–4981, 2015.

SANTOS, J. M. B.; FERREIRA, T. B.; RAMÍREZ, V. S.; NEVES, T. A.; CHERNICHARO, C. A. L. Metodologias de amostragem de siloxanos em biogás e biometano: análise crítica e aplicabilidade no cenário brasileiro. *Engenharia Sanitária e Ambiental*, v. 27, n. 6, p. 1059–1065, 2022. <https://doi.org/10.1590/S1413-415220210174>.

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.

SCHWEIGKOFER, M.; NIESSNER, R. Removal of siloxanes in biogases. **Journal of Hazardous Materials**, v. 83, n. 3, p. 183–196, 2001.

SURITA, S. C.; TANSEL, B. A multiphase analysis of partitioning and hazard index characteristics of siloxanes in biosolids. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 102, n. 1, p. 79–83, 2014.

TANSEL, B.; SURITA, S. C. Differences in volatile methyl siloxane (VMS) profiles in biogas from landfills and anaerobic digesters and energetics of VMS transformations. **Waste Management**, v. 34, n. 11, p. 2271–2277, 2014.

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.

TERRAZA, H.; WILLUMSEN, H. Guidance note on landfill gas capture and utilization. Technical notes nº 108. [s.l.: s.n.].

TRAN, T. M. et al. A review of contamination status, emission sources, and human exposure to volatile methyl siloxanes (VMSs) in indoor environments. **Science of the Total Environment**, v. 691, p. 584–594, 2019a.

TRAN, V. T. L.; GÉLIN, P.; FERRONATO, C.; CHOVELON, J. M.; FINE, L.; POSTOLE, G. Adsorption of linear and cyclic siloxanes on activated carbons for biogas purification: Sorbents regenerability. **Chemical Engineering Journal**, v. 378, n. May, p. 122152, 2019b.

TRAN, V. T. L.; GÉLIN, P.; FERRONATO, C.; FINE, L.; CHOVELON, J. M.; POSTOLE, G. Exploring the potential of infrared spectroscopy on the study of the adsorption/desorption of siloxanes for biogas purification. **Catalysis Today**, v. 306, n. 2016, p. 191–198, 2018.

TRAN, V. T. L.; TRAN, V. T. L.; GÉLIN, P.; FERRONATO, C.; MASCUNAN, P.; RAC, V.; CHOVELON, J. M.; POSTOLE, G. Siloxane adsorption on activated carbons: Role of the surface chemistry on sorption properties in humid atmosphere and regenerability issues. **Chemical Engineering Journal**, v. 371, n. January, p. 821–832, 2019c.

URBAN, W.; LOHMANN, H.; GÓMEZ, J. I. S. Catalytically upgraded landfill gas as a cost-effective alternative for fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 193, n. 1, p. 359–366, 2009.

VAN EGMOND, R.; SPARHAM, C.; HASTIE, C.; GORE, D.; CHOWDHURY, N. Monitoring and modelling of siloxanes in a sewage treatment plant in the UK. **Chemosphere**, v. 93, n. 5, p. 757–765, 2013.

VON SPERLING, M. Princípios do Tratamento Biológico de Águas Residuárias – Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos, v.01. Minas Gerais: ABES, 2015.

WANG, D. G.; STEER, H.; TAIT, T.; WILLIAMS, Z.; PACEPAVICIUS, G.; YOUNG, T.; NG, T.; SMYTH, S. A.; KINSMAN, L.; ALAEE, M. Concentrations of cyclic volatile methylsiloxanes in biosolid amended soil, influent, effluent, receiving water, and sediment of wastewater treatment plants in Canada. **Chemosphere**, v. 93, n. 5, p. 766–773, 2013a.

WANG, D. G.; AGGARWAL, M.; TAIT, T.; BRIMBLE, S.; PACEPAVICIUS, G.; KINSMAN, L.; THEOCHARIDES, M.; SMYTH, S. A.; ALAEE, M. Fate of anthropogenic cyclic volatile methylsiloxanes in a wastewater treatment plant. **Water Research**, v. 72, p. 209–217, 2015.

WANG, D. G.; NORWOOD, W.; ALAEE, M.; BYER, J. D.; BRIMBLE, S. Review of recent advances in research on the toxicity, detection, occurrence and fate of cyclic volatile methyl siloxanes in the environment. **Chemosphere**, v. 93, n. 5, p. 711–725, 2013b.

WELLINGER, A.; LINDBERG, A. BIOGAS UPGRADING AND UTILISATION. [s.l: s.n.].

WHELESS, E.; PIERCE, J. Siloxanes in Landfill and Digester Gas Update 27 th Annual SWANA LFG Symposium. March, 2004.

XU, L.; SHI, Y.; CAI, Y. Occurrence and fate of volatile siloxanes in a municipal Wastewater Treatment Plant of Beijing, China. **Water Research**, v. 47, n. 2, p. 715–724, 2013.

APÊNDICE – RESULTADOS ESTATÍSTICOS

Tabela 36 – Resultados dos testes estatísticos para comparação da concentração dos componentes do biogás entre os períodos do dia (manhã e tarde) para amostras coletadas na linha de gás

Parâmetro	Período do dia	Média	Mediana	Desvio padrão	CV (%)	N ^(a)	p-valor	Resultado ^(b)
Siloxanos total ($\mu\text{g.mL}^{-3}$)	manhã	6,012	5,790	1,464	25,28	10	0,03498	SD
	tarde	7,374	7,332	1,030	14,05	13		
CH ₄ (%)	manhã	69,36	70,85	2,716	3,833	13	0,0143	SD
	tarde	71,51	72,18	2,787	3,861	24		
CO ₂ (%)	manhã	7,585	7,700	0,5924	7,694	13	0,5028	NSD
	tarde	7,688	7,800	0,6044	7,748	24		
H ₂ S (ppm)	manhã	1278	1354	273,9	20,24	9	0,2577	NSD
	tarde	1400	1442	199,1	13,81	24		
N ₂ (%)	manhã	22,78	21,05	3,209	15,25	13	0,0627	NSD
	tarde	20,69	20,33	3,359	16,53	24		

(a) N = número de dados; (b) Resultado do teste estatístico Kruskal Wallis significativo 5%, onde SD = as populações são significativamente diferentes e NSD = as populações **não** são significativamente diferentes.

Tabela 37 – Resultados dos testes estatísticos para comparação da concentração dos componentes do biogás entre os dias da semana para amostras coletadas na linha de gás

Parâmetro	Dia da semana	Média	Mediana	Desvio padrão	CV (%)	N ^(a)	p-valor	Resultado ^(b)
D4 ($\mu\text{g.mL}^{-3}$)	dia útil	1,015	0,9865	0,1041	10,56	9	0,0136	SD
	final de semana	1,298	1,255	0,1604	12,78	4		
D5 ($\mu\text{g.mL}^{-3}$)	dia útil	6,357	6,361	1,049	16,50	9	0,3545	NSD
	final de semana	6,079	5,775	0,9367	16,22	4		
Siloxanos total ($\mu\text{g.mL}^{-3}$)	dia útil	7,372	7,363	1,125	15,29	9	0,8773	NSD
	final de semana	7,376	7,116	0,9322	13,10	4		
CH ₄ (%)	dia útil	70,47	71,00	3,036	4,276	29	0,2305	NSD
	final de semana	71,78	72,18	2,312	3,204	8		
CO ₂ (%)	dia útil	7,5966	7,7000	0,6375	8,279	29	0,2916	NSD
	final de semana	7,8500	7,8000	0,3625	4,648	8		
H ₂ S (ppm)	dia útil	1336	1373	245,5	17,88	25	0,3134	NSD
	final de semana	1464	1501	95,30	6,348	8		
N ₂ (%)	dia útil	21,79	21,00	3,574	17,02	29	0,1841	NSD
	final de semana	20,07	19,93	2,497	12,53	8		

(a) N = número de dados; (b) Resultado do teste estatístico Kruskal Wallis significativo 5%, onde SD = as populações são significativamente diferentes e NSD = as populações **não** são significativamente diferentes.

Tabela 38 – Resultados dos testes estatísticos para comparação da concentração dos componentes do biogás entre os pontos de amostragem (linha e reservatório de gás)

Parâmetro	Ponto de amostragem	Média	Mediana	Desvio padrão	CV (%)	N ^(a)	p-valor	Resultado ^(b)
Siloxanos total ($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-3}$)	linha	6,320	6,684	1,062	15,89	11	0,1783	NSD
	reservatório	5,456	5,509	1,433	26,01	11		
CH ₄ (%)	linha	71,16	71,33	3,598	5,044	36	0,1312	NSD
	reservatório	72,09	72,10	1,805	2,503	36		
CO ₂ (%)	linha	7,639	7,700	0,5975	7,760	36	0,7426	NSD
	reservatório	7,736	7,700	0,4501	5,845	35		
H ₂ S (ppm)	linha	1367	1414	224,3	15,86	33	3,785 $\times 10^{-7}$	SD
	reservatório	1605	1630	107,4	6,585	34		
N ₂ (%)	linha	21,44	20,75	3,462	16,68	36	0,06572	NSD
	reservatório	19,96	19,85	2,152	10,84	35		

(a) N = número de dados; (b) Resultado do teste estatístico Kruskal Wallis significativo 5%, onde SD = as populações são significativamente diferentes e NSD = as populações **não** são significativamente diferentes.

Tabela 39 – Resultados dos testes estatísticos para comparação da concentração dos componentes do biogás entre os períodos do dia (manhã e tarde) para amostras coletadas no reservatório de gás

Parâmetro	Período do dia	Média	Mediana	Desvio padrão	CV (%)	N ^(a)	p-valor	Resultado ^(b)
Siloxanos total ($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-3}$)	manhã	4,058	4,117	1,218	29,57%	4	0,01402	SD
	tarde	6,275	6,358	0,7570	11,91%	7		
CH ₄ (%)	manhã	70,54	71,00	1,867	2,630%	14	0,00341	SD
	tarde	72,53	73,00	1,775	2,431%	25		
CO ₂ (%)	manhã	7,454	7,400	0,4759	6,431%	13	0,08394	NSD
	tarde	7,774	7,800	0,4954	6,352%	25		
H ₂ S (ppm)	manhã	1454	1481	250,7	16,93%	13	0,01714	SD
	tarde	1618	1633	98,66	6,044%	26		
N ₂ (%)	manhã	21,67	21,50	2,280	10,61%	13	0,02015	SD
	tarde	19,58	19,55	2,221	11,36%	25		

(a) N = número de dados; (b) Resultado do teste estatístico Kruskal Wallis significativo 5%, onde SD = as populações são significativamente diferentes e NSD = as populações **não** são significativamente diferentes.

Tabela 40 – Resultados dos testes estatísticos para comparação da recuperação analítica dos siloxanos para os testes realizados em laboratório: diferentes solventes

Parâmetro	Solvente	Média	Mediana	Desvio padrão	CV (%)	N ^(b)	p-valor	Resultado ^(c)
Recuperação analítica ^(a)	metanol	0,8778	0,9019	0,05264	5,837	8	0,01142	SD
	acetonitrila	0,8781	0,9081	0,07861	8,656	8		
	acetona	0,9489	0,9453	0,03082	3,260	8		
	metanol	0,8778	0,9019	0,05264	5,837	8	0,00276	SD
	acetona	0,9489	0,9453	0,03082	3,260	8		
	metanol	0,8778	0,9019	0,05264	5,837	8	0,5635	NSD
	acetonitrila	0,8781	0,9081	0,07861	8,656	8		
	acetonitrila	0,8781	0,9081	0,07861	8,656	8	0,06608	NSD
acetona	0,9489	0,9453	0,03082	3,260	8			

(a) considerou-se a recuperação analítica média de cada siloxano obtida para os quatro testes realizados com soluções padrão ((0,5 e 1,5) $\mu\text{g.mL}^{-1}$); (b) N = número de dados (8 siloxanos); (c) Resultado do teste estatístico Kruskal Wallis significativo 5%, onde SD = as populações são significativamente diferentes e NSD = as populações **não** são significativamente diferentes.

Tabela 41 – Resultados dos testes estatísticos para comparação da recuperação analítica dos siloxanos para os testes realizados em laboratório: soluções padrão com diferentes concentrações para cada solvente

Parâmetro	Concentração de siloxanos totais ($\mu\text{g.mL}^{-1}$)		Média	Mediana	Desvio padrão	CV (%)	N ^(b)	p-valor	Resultado ^(c)
	0,5	1,5							
Recuperação analítica ^(a) - acetona	0,5	0,9063	0,8944	0,04270	4,774	8	0,03132	SD	
	1,5	0,9916	1,009	0,07579	7,513	8			
Recuperação analítica - acetonitrila	0,5	0,8407	0,8650	0,08891	10,28	8	0,1036	NSD	
	1,5	0,9156	0,9605	0,1125	11,71	8			
Recuperação analítica - metanol	0,5	0,9252	0,9081	0,09691	10,67	8	0,2272	NSD	
	1,5	0,8304	0,8897	0,1215	13,65	8			

(a) considerou-se a recuperação analítica média de cada siloxano obtida para os dois testes realizados para cada concentração de solução padrão em cada solvente; (b) N = número de dados (8 siloxanos); (c) Resultado do teste estatístico Kruskal Wallis significativo 5%, onde SD = as populações são significativamente diferentes e NSD = as populações **não** são significativamente diferentes.

Tabela 42 – Resultados dos testes estatísticos para comparação da recuperação analítica dos siloxanos para os testes realizados em laboratório: solução padrão em diferentes solventes

Parâmetro	Solvente	Média	Mediana	Desvio padrão	CV (%)	N ^(b)	p-valor	Resultado ^(c)
Recuperação analítica ^(a) (solução padrão de 1,5 µg.mL ⁻¹)	metanol	0,8304	0,8897	0,12149	13,65	8	0,02505	SD
	acetonitrila	0,9156	0,9605	0,11250	11,71	8		
	acetona	0,9916	1,0088	0,07579	7,513	8		
	metanol	0,8304	0,8897	0,12149	13,65	8	0,00538	SD
	acetona	0,9916	1,0088	0,07579	7,513	8		
	metanol	0,8304	0,8897	0,12149	13,65	8		
acetonitrila	0,9156	0,9605	0,11250	11,71	8	0,12781	NSD	
acetona	0,9916	1,0088	0,07579	7,513	8			
acetona	0,9916	1,0088	0,07579	7,513	8			
Recuperação analítica (solução padrão de 0,5 µg.mL ⁻¹)	metanol	0,9252	0,9081	0,09691	10,67	8	0,08608	NSD
	acetonitrila	0,8407	0,8650	0,08891	10,28	8		
	acetona	0,9063	0,8944	0,04270	4,774	8		

(a) considerou-se a recuperação analítica média de cada siloxano obtida para os dois testes realizados para cada concentração de solução padrão em cada solvente; (b) N = número de dados (8 siloxanos); (c) Resultado do teste estatístico Kruskal Wallis significativo 5%, onde SD = as populações são significativamente diferentes e NSD = as populações **não** são significativamente diferentes.

Tabela 43 – Resultados dos testes estatísticos para comparação da concentração dos siloxanos em amostras de biogás coletadas em diferentes solventes

Parâmetro	Solvente	Média	Mediana	Desvio padrão	CV (%)	N ^(a)	p-valor	Resultado ^(b)
D4 (µg.mL ⁻¹)	metanol	0,7455	0,7178	0,08965	12,49	4	0,1253	ND
	acetonitrila	0,9152	0,8941	0,08137	9,100	4		
	acetona	0,7324	0,7163	0,1150	16,05	4		
D5 (µg.mL ⁻¹)	metanol	2,703	2,493	0,7156	28,71	4	0,2319	ND
	acetonitrila	3,653	3,446	0,8600	24,96	4		
	acetona	3,542	3,301	0,6237	18,90	4		
Siloxanos totais (µg.mL ⁻¹)	metanol	3,449	3,176	0,7865	24,77	4	0,2189	ND
	acetonitrila	4,569	4,334	0,9377	21,63	4		
	acetona	4,274	3,966	0,7274	18,34	4		

(a) N = número de dados; (b) Resultado do teste estatístico Kruskal Wallis significativo 5%, onde SD = as populações são significativamente diferentes e NSD = as populações **não** são significativamente diferentes.