

AVALIAÇÃO DO IMPACTE DA PRESENÇA DE SILOXANOS EM SISTEMAS DE APROVEITAMENTO DE BIOGÁS

MARTA SOFIA RODRIGUES CABIRTA BRANCO

Dissertação apresentada na Faculdade de Ciências e Tecnologia da
Universidade Nova de Lisboa para obtenção do grau de Mestre em Engenharia
do Ambiente, Perfil Engenharia Sanitária

Orientador da Dissertação de Mestrado
Professora Doutora Leonor Miranda Monteiro do Amaral

Lisboa
2010

“Dedico este trabalho à memória dos meus pais...”

Agradecimentos

À Professora Doutora Leonor Amaral, pela orientação e ensinamentos ao longo da dissertação, assim como incentivo, amizade e palavras de apoio importantes em momentos cruciais do percurso.

A todas as entidades de gestão de AS e ETAR que gentilmente participaram no estudo, abdicando do seu tempo para responder ao questionário enviado.

À Ana, pelo apoio, companheirismo, compreensão e ajuda durante a partilha das longas horas de realização da tese, assim como pela amizade demonstrada ao longo de todos os anos de convivência.

Ao João e ao Renato, por todas as gargalhadas, amizade e apoio sempre presente.

Aos meus colegas da FCT, pela partilha de vários momentos de alegria, diversão, desilusão, tristeza, ajuda e estudo durante a vida académica.

Aos meus irmãos, por todo o carinho, amor, apoio e suporte de todas as horas, todo o percurso teria sido indiscutivelmente muito mais complicado e deserto sem a sua presença e ajuda!

Aos meus sobrinhos que sempre constituíram uma fonte de força e alegria.

Aos meus tios e avó por acreditarem em mim e estarem sempre presentes com palavras de apoio e incentivo.

Aos meus pais...

Resumo

As alterações climáticas, as preocupações com a poluição atmosférica e com o ambiente em geral, estão na ordem do dia, e reflectem-se na necessidade da aplicação de novas políticas na área da energia. Por estas razões, a aposta em fontes renováveis de energia é, cada vez mais, uma prioridade, que contudo deverá ser correctamente equacionada para não levar ao desperdício de grandes investimentos.

Neste âmbito, o presente trabalho aborda a questão dos problemas associados à presença de siloxanos em sistemas de aproveitamento de energia, a partir do biogás, gerado tanto em aterro sanitário com em digestores anaeróbios instalados em ETAR. Esta dissertação tem como principal objectivo realizar uma caracterização a nível nacional dos impactes sentidos pela presença dos siloxanos nos sistemas de valorização energética.

Na procura de informação relativa à situação nacional, do ponto de vista metodológico e, por forma a responder ao objectivo proposto, optou-se por elaborar dois questionários com especificidades diferentes, consoante eram dirigidos às entidades gestoras de aterro sanitário ou de ETAR.

As principais conclusões deste estudo são que o aproveitamento energético a partir do biogás em Portugal ainda não tem muita expressão e portanto os problemas associados à presença de compostos, como os siloxanos, ainda não são evidentes a nível nacional. No entanto são consideradas algumas recomendações nesta área, tendo em conta exemplos internacionais, de forma a salvaguardar os futuros investimentos nesta área.

Palavras-chave: siloxanos, biogás, valorização energética, digestão anaeróbia, aterro sanitário.

Abstract

Climate change, the concerns with air pollution and the environment are in general on the agenda, which reflect the need to implement new policies in the area of energy. For these reasons the improvement on renewable energy sources is progressively more a priority, but must be properly measured in order to not jeopardize large investments. In this context this work develops-on the issue of the problems associated with the presence of siloxanes in renewable energy systems, from the biogas generated both in landfill and anaerobic digester, in wastewater treatment plants. This dissertation has as main objective perform a characterization at national level of impacts senses by the presence of the siloxanes in systems of energy recovery.

On the research of information about the national situation, from the methodological perspective, and in order to respond to the objective proposed, was decided to developed two questionnaires with different specificities, one for landfill and another for wastewater treatment plants.

The main conclusions of this study are that the outcome energy from the biogas in Portugal is not very developed and therefore the problems associated with the presence of compounds, such as siloxanes, at national level are not considerable. However are some recommendations that need to be followed in this area taking into account international examples, in order to safeguard the future investments.

Keywords: siloxanes, biogas, power generation, anaerobic digestion, landfill.

Simbologia e Notações

AFT Applied Filter Technology

AGERE Empresa de Aguas, Efluentes e Resíduos de Braga

Amalga Associação de Municípios Alentejanos para a Gestão do Ambiente

Ambilital Investimentos Ambientais no Alentejo

Ambisousa Empresa Intermunicipal de Gestão de Resíduos Sólidos Urbanos

Amcal Associação de Municípios do Alentejo Central

Amtres Associação de Municípios dos Conselhos de Cascais, Mafra, Oeiras e Sintra

AS Aterro Sanitário

CO₂ Dióxido de Carbono

COV Compostos orgânicos voláteis

D3 Hexametilciclotrisiloxano

D4 Octametilciclotetrasiloxano

D5 Decametilciclopentasiloxano

D6 Dodecametilciclohexasiloxano

DA Digestão Anaeróbia

D.L. Decreto-Lei

DMDO Dimetildioxirano

DMSD Dimetilsilanodiol

Ecobeirão Sociedade de Tratamento de Resíduos Sólidos Planalto – Beirão, S.A.

EMAS BEJA Empresa Municipal de Água e Saneamento de Beja

EPA Environmental Protection Agency - Agência para a Protecção do Ambiente

ETAR Estação de Tratamento de Águas Residuais

FCT Faculdade de Ciências e Tecnologia

FRE Fontes Renováveis de Energia

GC/ AED Cromatografia Gasosa seguido por Emissão Atómica

GC/FID Cromatografia Gasosa seguido por Ionização de Chama

GC/MS Cromatografia Gasosa seguido por Espectroscopia de Massa

GEE Gases com Efeito de Estufa

Gesamb Gestão Ambiental e de Resíduos

H₂O₂ Dióxido de Hidrogénio

H₂S Gás Sulfídrico

IEA Internacional Environmental Agency – Agência Internacional da Energia

L1 Tetrametilsilano

L2 Hexametiltrisiloxano

L3 Octametiltrisiloxano

L4 Decametiltetrasiloxano

L5 Dodecametilpentasiloxano

Lipor Serviço Intermunicipalizado de Gestão de Resíduos do Grande Porto

Na₂CO₃ Carbonato de Sódio

NO_x Óxidos de Azoto

PDMS Polidimetilsiloxanos

PERSU Plano Estratégico para os Resíduos Sólidos Urbanos (1997-2006)

PERSU II Plano Estratégico para os Resíduos Sólidos Urbanos (2006-1016)

Planalto-Beirão Associação de Municípios da Região do Planalto Beirão

PNAC Programa Nacional para as Alterações Climáticas

PNALE Plano Nacional para as Atribuições das Licenças de Emissão

POMS Peroximonosulfato

PQ Protocolo de Quioto

Raia-Pinhal Associação de Municípios de Raia-Pinhal

RECICLAMAS Multigestao Ambiental, S.A.

Resialentejo Tratamento e Valorização de Resíduos

Resíduos do Nordeste Tratamento de Resíduos Sólidos Urbanos da Região do Nordeste

Resitejo Associação de Gestão de Tratamento dos Lixos do Médio Tejo

R.C.M. Resolução do Conselho de Ministros

RSU Resíduos Sólidos Urbanos

RUB Resíduos Urbanos Biodegradáveis

SANEST Saneamento da Costa do Estoril, S.A.

SiF₄ Fluoreto de Sílica

SIMARSUL Sistema Multimunicipal de Saneamento de Águas Residuais da Península de Setúbal, S.A.

SIMRIA Saneamento Integrado dos Municípios da Ria, S.A.

SIMTEJO Sistema Multimunicipal do Saneamento do Tejo e Trancão, S.A.

SiO₂ Dióxido de Sílica

SiO₃ Silicato

SMAS Almada Serviços Municipalizados de Água e Saneamento de Almada

SMAS Anadia Serviços Municipalizados de Água e Saneamento de Anadia

SMAS Caldas da Rainha Serviços Municipalizados de Água e Saneamento de Caldas da Rainha

SMILIS Saneamento Integrado dos Municípios do Lis, S.A.

TRATAVE Tratamento de Águas Residuais do Ave, S.A.

Tratolixo Tratamento de Resíduos Sólidos Urbanos, S. A.

UE União Europeia

VMS Metilsiloxanos Voláteis

Índice Geral

1. INTRODUÇÃO	1
1.1. ÂMBITO E OBJECTIVOS.....	4
1.2. METODOLOGIA GERAL	5
1.3. ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO.....	6
2.1. ENQUADRAMENTO HISTÓRICO E LEGAL.....	9
2.2. VALORIZAÇÃO ENERGÉTICA DO BIOGÁS	13
2.3.1. CONTAMINANTES DO BIOGÁS.....	16
3. CARACTERIZAÇÃO DOS SILOXANOS	19
3.1. FONTE DE SILOXANOS.....	19
3.1.2. ESTRUTURA E PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DOS SILOXANOS	21
3.1.2.1. MECANISMO DE OXIDAÇÃO DOS SILOXANOS NA ATMOSFERA.....	26
3.1.2.2. DESTINO DOS SILOXANOS DURANTE O PROCESSO DE TRATAMENTO DE AR.....	30
3.1.2.3. BIODEGRADAÇÃO DOS SILOXANOS NO SOLO.....	32
3.2. AMOSTRAGEM – DETERMINAÇÃO DOS SILOXANOS.....	34
3.2.1. CARACTERIZAÇÃO DOS MÉTODOS DE AMOSTRAGEM.....	35
3.2.1.1. RECIPIENTES DE RECOLHA	35
3.2.1.2. ADSORÇÃO LÍQUIDA	36
3.2.1.3. ADSORÇÃO SÓLIDA	37
3.2.2. CARACTERIZAÇÃO DOS MÉTODOS DE ANÁLISE – DETERMINAÇÃO ANALÍTICA	40
3.3. DIFERENÇAS DE CONCENTRAÇÕES DE SILOXANOS EM BIOGÁS DE AS E DA ..	44
3.4. DEPOSIÇÃO DE DIÓXIDO DE SÍLICA.....	47
3.4.1. QUANTIFICAÇÃO DA DEPOSIÇÃO.....	48
4. IMPACTE DOS SILOXANOS NOS EQUIPAMENTOS DE APROVEITAMENTO ENERGÉTICO	51
4.1. CARACTERIZAÇÃO DOS SISTEMAS DE APROVEITAMENTO DE ENERGIA.....	51
4.1.1. MICROTURBINAS E TURBINAS DE GÁS.....	51

4.1.2. MOTORES DE CICLO OTTO.....	53
4.1.3. CÉLULAS DE COMBUSTÍVEL	54
4.2. IMPACTES PROVOCADOS PELA PRESENÇA DE SILOXANOS NOS MOTORES	58
4.2.1. LIMITES DE SILOXANOS IMPOSTOS PELOS FABRICANTES DE MOTORES ...	63
4.3. IMPACTE PROVOCADO PELA PRESENÇA DOS SILOXANOS NAS CALDEIRAS	66
4.4. IMPACTE NOS EQUIPAMENTOS DE CONTROLO DE EMISSÕES ATMOSFÉRICAS.	67
4.5. TÉCNICAS DE REMOÇÃO DE SILOXANOS – PRÉ TRATAMENTO DO BIOGÁS	68
4.5.1. ADSORÇÃO.....	68
4.5.2. ABSORÇÃO	70
4.5.3. HIDRÓLISE QUÍMICA	70
4.5.4. PROCESSO DE CONDENSAÇÃO USANDO AZOTO LÍQUIDO.....	72
4.5.5. BIOFILTRAÇÃO	73
4.5.6. PEROXIDAÇÃO	74
5. METODOLOGIA E PLANEAMENTO DO TRABALHO DE INVESTIGAÇÃO	77
5.1. ASPECTOS GERAIS	77
5.2. ENTIDADES CONTACTADAS.....	79
5.2.1. ATERRO SANITÁRIO.....	79
5.2.2. ESTAÇÕES DE TRATAMENTO DE ÁGUAS RESIDUAIS	80
6. APRESENTAÇÃO DE RESULTADOS	81
6.1. TAXA DE RESPOSTA.....	81
6.2. RESULTADOS REFERENTES A ATERRO SANITÁRIO	81
6.3. RESULTADOS REFERENTES A ETAR	87
7. DISCUSSÃO E CONCLUSÕES	97
8. RECOMENDAÇÕES.....	105
9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	107
10. ANEXOS	117

Índice de Quadros

Quadro 1 – Uso de Siloxanos e Silicones.....	20
Quadro 2 – Caracterização dos siloxanos	24
Quadro 3 – Taxas de reacção a 25°C.....	27
Quadro 4 – Materiais usados nas diferentes técnicas de análise	35
Quadro 5 – Diferenças de concentrações em termos de siloxanos totais	45
Quadro 6 – Simulação da deposição de dióxido de sílica	49
Quadro 7 – Características dos diferentes equipamentos	56
Quadro 8 – Limites de concentração de siloxanos impostos pelos fabricantes ..	65
Quadro 9 – Destino do Biogás gerado em Aterro Sanitário	83
Quadro 10 – Caracterização das células seladas e em exploração de cada AS ..	84
Quadro 11 – Caracterização da composição e frequência de amostragem do biogás por AS	86
Quadro 12 – Caracterização do tipo de tratamento e temperatura de operação do DA.....	87
Quadro 13 – Caracterização dos motores aplicados na valorização energética ..	91
Quadro 14 – Contaminantes removidos no pré tratamento realizado por ETAR ..	92
Quadro 15 – Caracterização da composição e frequência de amostragem do biogás por ETAR.....	93
Quadro 16 – Potência instalada por aterro sanitário.....	101
Quadro 17 – Potência instalada por ETAR.....	102

Índice de Figuras

Figura 1 – Sistemas de produção de biogás e soluções de aproveitamento	2
Figura 2 – Evolução do consumo de energia primária em Portugal	9
Figura 3 - Evolução nacional da produção de energia a partir de FRE	10
Figura 4 – Representação das soluções de aproveitamento de biogás	14
Figura 5 – Balanço entre a Co-geração e o aproveitamento térmico e eléctrico separadamente	14
Figura 6 – Representação de PDMS.....	21
Figura 7 – Representação química de siloxanos.....	22
Figura 8 – Mecanismo de oxidação de siloxanos na atmosfera	28
Figura 9 – Mecanismo de biodegradação dos siloxanos no solo	32
Figura 10 – Representação de Canister.....	35
Figura 11 – Representação dos sacos de recolha	36
Figura 12 – Representação da amostragem por adsorção com metanol.....	37
Figura 13 – Métodos aplicados na determinação analítica de siloxanos.....	40
Figura 14 – Diagrama do mecanismo de funcionamento de uma microturbina	51
Figura 15 – Esquema de uma microturbina.....	52
Figura 16 – Representação de cilindro de um motor de ciclo Otto	54
Figura 17 – Representação do funcionamento de uma célula de combustível	56
Figura 18 – Deposição de dióxido de sílica nos pistões de um motor de ciclo Otto	60
Figura 19 – Deposição de dióxido no cilindro	60
Figura 20 – Deposição de dióxido de sílica nas velas de ignição.....	60
Figura 21 – Deposição de dióxido de sílica no cilindro de um motor de ciclo Otto	61
Figura 22 – Deposição de dióxido de sílica nas válvulas de selagem	61
Figura 23 – Deposição de dióxido de sílica em turbinas	62
Figura 24 – Deposição de dióxido de sílica numa turbina	63
Figura 25 – Caldeiras danificadas pela deposição de dióxido de sílica.....	66
Figura 26 – Depósito de dióxido de sílica nas tubagens de uma caldeira.....	67
Figura 27 – Sistemas de gestão de resíduos (APA, 2009).....	79
Figura 28 - Sistemas de saneamento de águas residuais.....	80

Figura 29 - Resumo das respostas obtidas em AS com incidência para as que realizavam valorização energética	82
Figura 30 – Utilizações do biogás de Aterro Sanitário.....	82
Figura 31 - Composição do Biogás expresso em CH ₄ , e CO ₂ , por aterro sanitário.....	85
Figura 32 – Análise das unidades com digestão anaeróbia de lamas.....	88
Figura 33 – Utilizações do Biogás de ETAR.....	90
Figura 34 - Composição do Biogás expresso em CH ₄ e CO ₂ por ETAR	93
Figura 35 - Comparação das percentagens CH ₄ e CO ₂ entre biogás de AS e ETAR.....	94
Figura 36 - Comparação dos valores de produção anual de biogás entre sistemas	95

1. INTRODUÇÃO

Actualmente as preocupações com o ambiente estão muito presentes, com principal enfoque em problemas como a degradação da qualidade do ar e as alterações climáticas e as consequências associadas à emissão de gases com efeito de estufa (GEE).

De acordo com o relatório World Energy Outlook 2006 da Agência Internacional da Energia (IEA) a produção de electricidade é responsável por cerca de 40% das emissões globais de dióxido de carbono e o sector da energia é aquele que se espera que cresça mais rapidamente; sendo que o sector do aquecimento constitui uma outra fonte responsável pela poluição atmosférica (WADE, 2009). A emissão destes gases é gerada praticamente na sua totalidade pelo sector da energia, por esta razão é imperativa a acção neste sector de forma a provocar uma alteração profunda no mesmo, apostando mais nas fontes renováveis de energia (FRE) assim como na eficiência energética. Além do problema já referido relativamente às preocupações ambientais, existem ainda os problemas económicos associados à forte dependência dos combustíveis fósseis. No ano de 2008 o barril de petróleo atingiu o valor mais elevado de sempre, fazendo com que a factura de energia seguisse obrigatoriamente esta tendência. Apesar de actualmente o mundo se encontrar numa grave crise económica e dos preços do combustível terem descido é importante que a aposta nas FRE não recue, uma vez que os combustíveis fósseis constituem um recurso finito e com pesadas consequências em termos ambientais. É de extrema importância que as políticas energéticas evoluam com vista a um desenvolvimento sustentável, de forma a aproveitar os recursos existentes, quer seja energia hídrica, eólica, biogás, biomassa, solar/fotovoltaica, diminuindo as importações de energia, das quais Portugal é tão dependente, tal como será analisado no próximo capítulo.

Para além dos factores anteriormente referidos há dois factores suplementares que ditam a importância do aproveitamento do biogás, sendo estes a redução da energia consumida no tratamento dos resíduos e, além disso, a captação do biogás para aproveitamento energético ou queima, evitando a sua libertação para a atmosfera onde é fortemente nocivo em termos de efeito de estufa.

Do ponto de vista ambiental sabe-se que cada tonelada de metano lançada na atmosfera tem um impacte, no aquecimento global do planeta, equivalente a 21 toneladas de dióxido de carbono e, por um período de cem anos. A agravar o problema, sabe-se ainda que o metano circula na atmosfera vinte vezes mais rápido que o dióxido de carbono, o que significa que é urgente reduzir a sua emissão para a atmosfera (EPA, 2006, Duerr *et al.*, 2007).

O aproveitamento energético do biogás produzido tanto em aterro sanitário (AS) como em digester anaeróbio (DA), constitui então uma fonte de energia verde, integrada nas políticas de aplicação das energias renováveis, que é passível de ser utilizada com bons resultados. Na figura seguinte encontram-se ilustradas as possíveis utilizações.

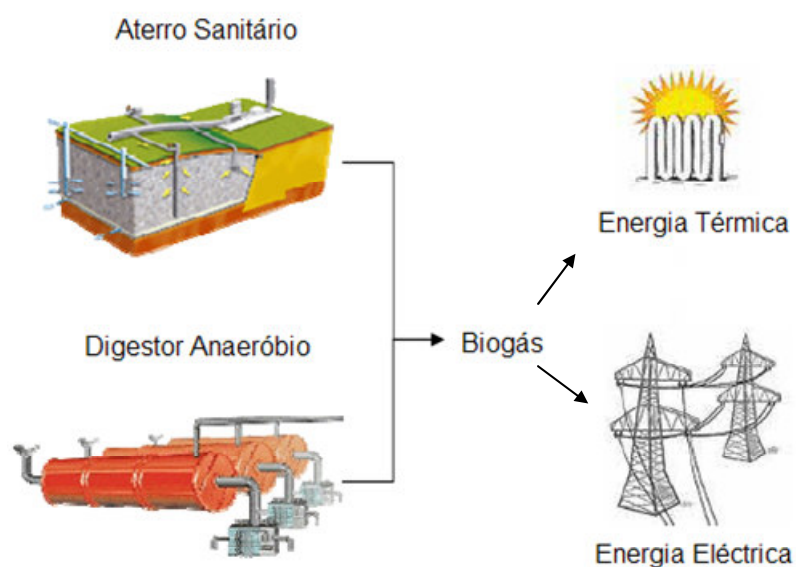


Figura 1 – Sistemas de produção de biogás e soluções de aproveitamento (adaptado de Ferreira, 2004)

A digestão anaeróbia permite, com sucesso, o tratamento da fracção orgânica dos resíduos, que aliada à prevenção em termos de poluição permite também

uma recuperação de energia e de nutrientes, transformando o problema de deposição de resíduos num “centro de recuperação de matérias”.

À medida que a tecnologia evolui, este processo transforma-se num método chave para a redução de resíduos e recuperação de combustível, assim como de outros co-produtos valiosos.

Os resíduos que podem sofrer tratamento por digestão anaeróbia são diversos, tendo em conta um largo espectro de tecnologias disponíveis.

A utilização mais ampla desta tecnologia é relativa às lamas em excesso do tratamento de águas residuais e de resíduos agrícolas, ainda que, hoje em dia seja também já bastante utilizada para o tratamento de resíduos sólidos urbanos, resíduos sólidos industriais e tratamento de águas residuais industriais.

A Directiva Aterro (1999/31/CE), introduziu metas, para 2006, 2009 e 2016, com vista à redução da quantidade total de resíduos urbanos biodegradáveis (RUB) depositados em aterro em 1995, ano de referência, para 75%, 50% e 35%, respectivamente.

A digestão anaeróbia pode ser associada a benefícios ambientais, económicos, energéticos e para o tratamento de resíduos, (Lusk *et al.*, 2001), constituindo igualmente uma solução viável no tratamento dos resíduos urbanos biodegradáveis (RUB).

Benefícios no Tratamento de Resíduos

- Processo natural de tratamento de resíduos;
- Requer menos área de terreno do que a deposição em aterro;
- Diminui o volume de resíduos a serem eliminados;
- Redução do teor em patogénicos nos resíduos.

Benefícios Energéticos

- Existe produção de energia no processo;

- Constitui uma fonte renovável de combustível, de boa qualidade;
- Boa relação entre a quantidade de energia consumida e produzida.

Benefícios Ambientais

- Redução significativa das emissões de dióxido de carbono e metano;
- Eliminação de odores;
- Produz um composto estabilizado e um fertilizante líquido rico em nutrientes, o que permite uma redução da necessidade de fertilizantes sintéticos;
- Maximiza os benefícios da reciclagem e reaproveitamento da matéria orgânica.

Benefícios Económicos

- É um processo com uma melhor relação custo/benefício do que qualquer outra opção de tratamento na perspectiva do ciclo de vida;
- No entanto apresenta, como qualquer energia renovável, um custo inicial significativo;
- Recurso renovável que substitui os combustíveis fósseis.
- Redução das necessidades de aquisição de energia da instalação.

1.1. ÂMBITO E OBJECTIVOS

A presente dissertação desenvolve-se no âmbito da valorização energética do biogás e dos problemas associados à mesma, provocados pela presença de contaminantes na matriz gasosa que afectam a eficiência do processo e consequentemente a viabilidade económica do mesmo.

Dos contaminantes presentes, os mais difíceis de remover são os siloxanos. Estes compostos põem em causa o processo uma vez que provocam a deterioração prematura dos motores, diminuem a eficiência dos mesmos e afectam os mecanismos de controlo de poluição atmosférica instalados.

No seguimento desta problemática a presente dissertação procura responder aos seguintes objectivos:

- Identificação das fontes de siloxanos;
- Caracterização físico-química dos siloxanos;
- Caracterização e avaliação dos processos de amostragem disponíveis para a identificação destes compostos;
- Avaliação do impacte causado pelos siloxanos;
- Identificação dos mecanismos de tratamento do biogás, com vista a eliminação/neutralização dos siloxanos;
- Determinação dos sistemas que realizam valorização energética de biogás em Portugal;
- Caracterização da situação nacional relativamente ao impacte de siloxanos no aproveitamento energético do biogás.

1.2. METODOLOGIA GERAL

De forma responder aos objectivos propostos, o primeiro passo consistiu na realização da revisão bibliográfica sobre esta temática, que se baseou em diversos artigos publicados em revistas científicas, procurando dar maior ênfase a artigos mais recentes.

Para a caracterização da situação nacional, utilizou-se como instrumento de análise, um questionário que procurasse traduzir os impactes provocados pela presença dos siloxanos.

Os questionários diferiam no caso de se tratar de aproveitamento energético a partir de biogás de aterro sanitário ou digestor anaeróbio de estações de tratamento de águas residuais.

Cada um dos questionários estava adaptado à respectiva realidade, de forma a posteriormente se conseguir relacionar por exemplo o tipo de tratamento ou tipo de resíduos, consoante o caso, à presença de siloxanos.

Os dados recolhidos a partir do preenchimento do questionário pelos diversos sistemas de gestão, foram posteriormente tratados e analisados com vista à avaliação da situação nacional, sendo posteriormente realizada uma crítica à mesma assim como recomendações a ter em conta em instalações futuras.

1.3. ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO

A presente dissertação é composta por oito capítulos distintos. No presente capítulo é feita uma introdução à temática abordada, com apresentação do âmbito, objectivos do estudo e metodologia seguida.

No segundo capítulo são focadas as fontes de energia renováveis, tendo em atenção as metas legalmente impostas nesta área, assim como as medidas e políticas a aplicar tanto a nível nacional como internacional. Com especial atenção para as metas a nível de produção de energia a partir do biogás gerado em AS e DA.

Neste seguimento, são analisados os constituintes do biogás, as suas possíveis utilizações e contaminantes presentes que poderão por em causa o processo de valorização energética.

No terceiro capítulo, realiza-se uma caracterização dos siloxanos, com especial atenção para o seu destino nos diversos compartimentos ambientais. Neste capítulo é também abordada a problemática da amostragem destes compostos, são descritos os diversos métodos e técnicas de análise. Por fim, são focadas as diferenças entre biogás de DA e AS, em termos de concentrações de siloxanos e é quantificada a deposição destes compostos aquando da sua presença nos equipamentos de combustão.

No quarto capítulo é feita uma caracterização dos diversos equipamentos de aproveitamento energético, com vista a identificar os impactes provocados nos mesmos pela presença de siloxanos no biogás. Neste capítulo são também focados os métodos de pré tratamento do biogás com vista à remoção/neutralização dos siloxanos.

No quinto capítulo é descrito o trabalho de investigação, enquanto que no sexto são apresentados os resultados obtidos, relativamente aos questionários enviados com vista a avaliar o impacto dos siloxanos nos sistemas de aproveitamento energético a nível nacional.

Por fim no sétimo capítulo é apresentada a discussão e conclusões do trabalho, e no oitavo as recomendações a ter em conta aquando da instalação destes sistemas que implicam investimentos tão elevados.

2. FONTES RENOVÁVEIS DE ENERGIA

2.1. ENQUADRAMENTO HISTÓRICO E LEGAL

As preocupações com a energia são crescentes em todo o mundo e Portugal não é excepção. O mundo encontra-se extremamente dependente dos combustíveis fósseis e o cenário nacional não é diferente. Portugal importa cerca de 85% da sua energia primária com base em fontes não renováveis de energia (59% petróleo, 14% gás natural e 12% carvão), este valor é claramente superior à média da UE.

Na figura seguinte encontra-se ilustrada a evolução do consumo de energia primária em Portugal, tendo por base a sua proveniência.

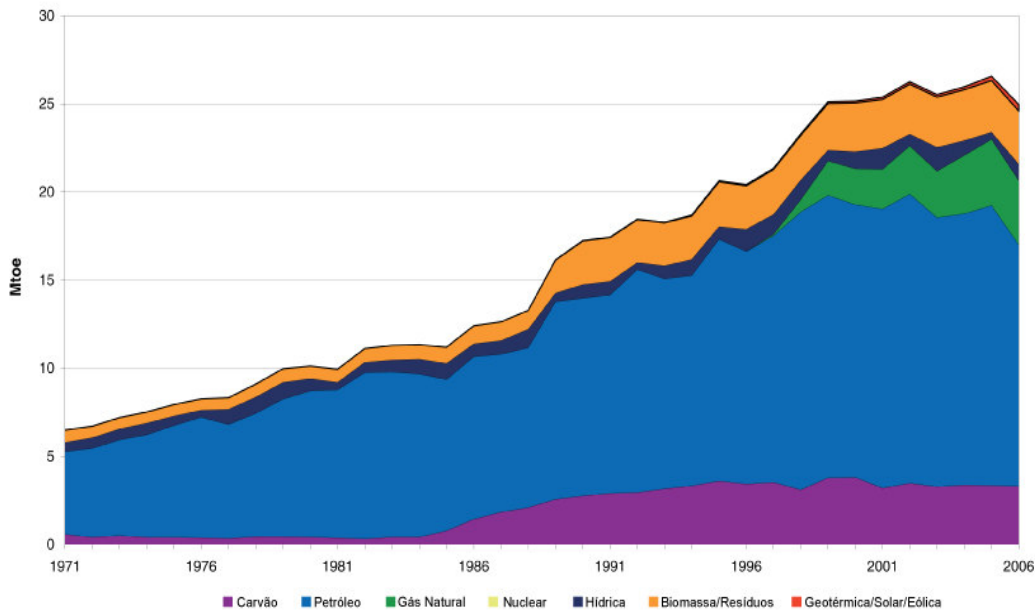


Figura 2 – Evolução do consumo de energia primária em Portugal (IEA, 2008)

Através da Figura 2, é possível verificar o aumento do consumo de energia ao longo dos anos, o qual se encontra fortemente associado ao crescimento económico do país. Uma medida importante na redução do consumo de energia, e consequente emissão de poluentes é, além do investimento em FRE, conseguir dissociar o crescimento económico do consumo de energia.

Ainda com base na Figura 2, é possível comprovar que a energia primária em Portugal tem por base os combustíveis fósseis, tal como já referido. Sendo que as energias renováveis ainda têm uma expressão bastante diminuta no panorama energético nacional.

Nos últimos 10 anos, Portugal assistiu ao lançamento do gás natural como novo vector energético, facto que se verifica para o ano de 2007 na Figura 3. Porém, tendo o gás natural também de origem fóssil, o ajustamento ambiental de produção e consumo de energia terá de passar pelo recurso a outro tipo de fontes de energia, nomeadamente as energias renováveis.

Na Figura 3, é possível ter percepção da evolução do consumo de energia dos diferentes sectores, assim como de qual a fonte de energia utilizada, sendo igualmente possível verificar que a aposta nas FRE não é muito expressiva, mas apresenta um aumento.

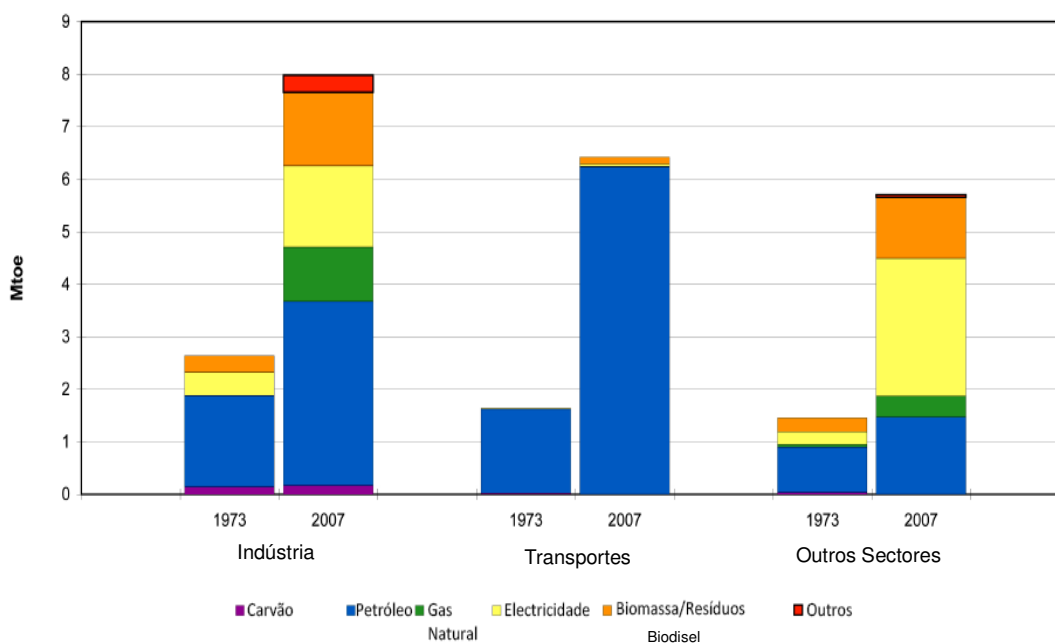


Figura 3 - Evolução nacional da produção de energia a partir de FRE (IEA, 2008)

Com base no cenário internacional e nacional, a utilização de combustíveis fósseis é uma das principais causas de emissões de dióxido de carbono (CO_2) para a atmosfera, como é possível ver através da Figura 3 o sector dos transportes é o maior responsável pelas emissões de GEE, em termos nacionais.

Com a adesão ao Protocolo de Quioto (PQ), Portugal assumiu, no contexto da co-responsabilidade no seio da UE, uma contenção no crescimento das suas emissões para o período de 2008-2012 de um máximo de mais 27% relativamente a 1990. O acréscimo dessas emissões, à data actual, ultrapassa significativamente este limiar, o que implica um esforço acrescido na redução das mesmas na economia portuguesa.

Os instrumentos de planeamento em vigor, designadamente o Plano Nacional para as Alterações Climáticas 2006 (PNAC 2006), aprovado pela Resolução do Conselho de Ministros (R.C.M.) n.º104/2006, de 23 de Agosto, contempla um conjunto de medidas e políticas nos diversos sectores da economia portuguesa que conduzirá, no período de 2008-2012, a um controlo das emissões com GEE, e o Plano Nacional para a Atribuição de Licenças de Emissão (PNALE II), medidas e instrumentos de mercado aplicáveis aos processos energéticos.

O PNAC 2006, ao prever um défice remanescente em relação às metas nacionais de emissões de GEE, coloca a necessidade de o colmatar através de novas políticas e medidas, que vão para além do comércio de licenças de emissão.

O Despacho conjunto n.º 51/2004 veio dar seguimento à Directiva n.º 2001/77/CE, do Parlamento Europeu e do Conselho, de 27 de Setembro, relativa à promoção da electricidade produzida a partir de fontes renováveis de energia (FRE), eólica; hídrica; biomassa; biogás; ondas, e fotovoltaica, no mercado interno da electricidade.

O aumento de utilização das FRE constitui um relevante contributo não só para a segurança de abastecimento como também para fazer face às alterações climáticas, através da redução das emissões de gases com efeito de estufa, constituindo um elemento importante das medidas necessárias ao cumprimento do PQ e consequentemente do PNAC.

Por outro lado, também é bastante importante em termos económicos, isto porque permite a diminuição da energia importada, criando investimento no próprio país e novos postos de trabalho.

Dada a situação, o Governo traçou as grandes linhas estratégicas para o sector da energia, estabelecendo a Estratégia Nacional para a Energia, aprovada pela R.C.M. n.º 169/2005, de 24 de Outubro, a qual veio substituir a R.C.M. n.º 63/2003, de 13 de Março.

De acordo com a Estratégia Nacional para a Energia, Portugal assumiu o compromisso de produzir em 2010, 39% da sua electricidade final com origem em fontes renováveis de energia. Tendo tal valor sido já atingido pontualmente no passado, em anos húmidos, alcançá-lo no futuro tem-se revelado poder ser problemático, dado que a taxa de crescimento anual dos consumos de electricidade (5% a 6%, por ano, em média) tem superado a capacidade de incremento da produção baseada em fontes renováveis de energia.

Todas estas medidas se enquadram na política europeia para uma nova revolução industrial com base numa economia de elevada eficiência energética e de baixa taxa de emissão de CO₂.

A Comissão Europeia estabeleceu uma nova concepção de energia, “Uma Política Energética para a Europa”, que assenta nos seguintes pressupostos:

- A criação de um mercado de energia funcional;
- A passagem a uma economia de baixo carbono;
- O aumento da eficiência energética;
- Nova abordagem na relação com países terceiros.

Este plano pretende igualmente cumprir o objectivo de reduzir a emissão de GEE em 30% no quadro de um acordo global, até 2020, tendo como referência o ano de 1990, procurando limitar-se o aumento da temperatura da Terra a 2°C. As medidas a nível Europeu consistem no seguinte:

A redução de GEE em 20% até 2020, em relação ao ano de 1990.

Um roteiro para as energias renováveis que fixa o objectivo vinculativo de 20% do consumo de energia proveniente de fontes de energia renovável até 2020, sendo que nessa data 10% dos combustíveis utilizados na União Europeia (UE) deverão provir de biocombustíveis (SCADPLUS, 2008).

Na sequência das medidas tomadas a nível Europeu, Portugal reviu a Estratégia Nacional para a Energia em 2008, estabelecendo novas metas, aprovadas pela R.C.M. n.º1/2008, de 4 Janeiro de 2008.

Portugal elevou a meta da produção de electricidade com base em energias renováveis de 39% para 45%, em 2010. Estabeleceu igualmente uma nova meta para os biocombustíveis utilizados nos transportes, subindo o valor de 5,75 para 10% em 2010.

A potência instalada em unidades de tratamento anaeróbio de resíduos, foi igualmente revista, estabeleceu-se nos 100MW, em oposição aos 50 MW previstos na R.C.M. n.º63/2003, de 13 de Março.

No ano de 2008 a potência instalada era apenas de 20 MW, correspondente a 15 unidades instaladas, ainda bastante aquém da meta fixada. (R.C.M. n.º1/2008)

Ao nível dos critérios de remuneração de electricidade, as centrais de biogás encontram-se entre as tecnologias renováveis às quais foi atribuído um coeficiente Z, o que permitiu remunerar diferenciadamente a sua produção de energia eléctrica. No D.L. n.º 33-A/2005 e Portaria n.º 60/2002, só foi considerada a vertente de gás de aterro, ficaram de fora outras tecnologias baseadas na produção de energia eléctrica a partir do biogás, contemplando aproveitamentos mais nobres e interessantes deste gás, em particular: a produção de biogás proveniente do tratamento biológico de efluentes, agro-pecuários ou agro-industriais; a produção de biogás proveniente do tratamento biológico da fracção orgânica dos resíduos sólidos urbanos (RSU), obtida por recolha selectiva ou proveniente da recolha indiferenciada sujeita a tratamento mecânico e biológico; a produção de biogás proveniente do tratamento biológico das lamas das estações de tratamento das águas residuais (ETAR). (D.L. n.º 225/2007)

Devido a esta situação, os critérios de remuneração ao nível do biogás e valorização energética de resíduos sólidos urbanos foram revistos, tendo em consideração a componente renovável efectiva em cada tecnologia e dando prioridade àquelas tecnologias que contribuem para a implementação de uma estratégia nacional de redução de resíduos urbanos biodegradáveis destinados a aterros, dando claro apoio ao esforço de redução do depósito de matéria orgânica nesses locais, cujas metas e calendarização constam do D.L. n.º 152/2002, de 23 de Maio, que transpõe a Directiva n.º 1999/31/CE (Directiva Aterros), de 26 de Abril, relativa à deposição de RUB em aterros.

2.2. VALORIZAÇÃO ENERGÉTICA DO BIOGÁS

Na Figura 4 encontra-se um esquema das possíveis utilizações do biogás, tendo como pressuposto inicial para qualquer um dos casos a captação do

biogás, não se considerando a libertação para a atmosfera, onde teria uma acção prejudicial.

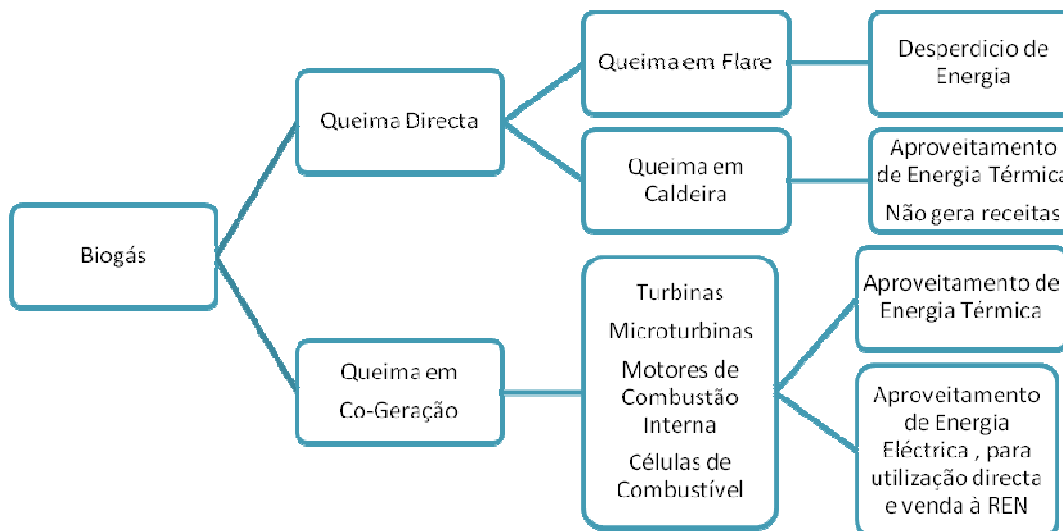


Figura 4 – Representação das soluções de aproveitamento de biogás

Da análise do esquema é possível verificar que a opção mais vantajosa será a queima em co-geração com aproveitamento da energia eléctrica e térmica, esta é a opção que gera maiores receitas, tal como se pode verificar na figura seguinte.

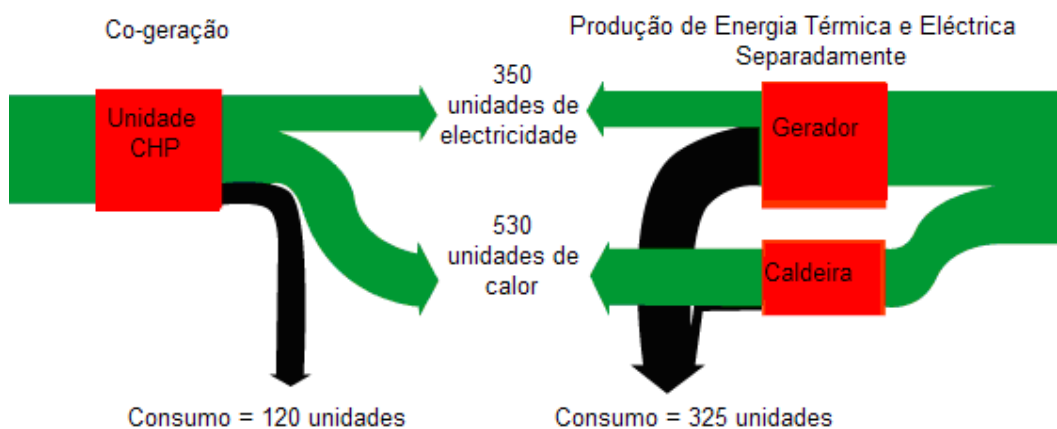


Figura 5 – Balanço entre a Co-geração e o aproveitamento térmico e eléctrico separadamente (WADE, 2008)

Analisando as vantagens da co-geração em oposição à recuperação feita separadamente verifica-se que a co-geração representa sempre uma opção

mais vantajosa do que realizar a valorização eléctrica ou térmica separadamente, isto porque para produzir quantidades iguais em termos de energia eléctrica e térmica são necessários menos recursos no primeiro caso. No caso da co-geração o calor libertado da combustão é recuperado para utilização de energia térmica, ao invés de queimar mais combustível em caldeira, evitando o desperdício de um recurso passível de ser utilizado.

A Figura 5 ilustra a diferença entre os dois conceitos, e como se pode observar no caso da co-geração são usadas 120 unidades de combustível, em oposição às 325 unidades no caso de se realizar a produção separadamente, obtendo valores iguais em termos de produção.

A co-geração apresenta um rendimento global bastante superior ao que se obtém realizando a valorização separadamente, para além de que as emissões atmosféricas também são inferiores.

As instalações de co-geração, ao produzirem simultaneamente calor e electricidade, permitem maiores níveis de eficiência na utilização da energia primária, reduzindo as emissões nacionais e as importações do exterior. A sua localização, junto aos pólos de consumo industrial, permite ainda reduzir as perdas nas redes eléctricas, maximizando também, por esta via, a eficiência da utilização de energia primária. O Governo Português, consciente destas vantagens, criou mecanismos de incentivo ao desenvolvimento da co-geração através de uma tarifa de venda de electricidade à rede que internaliza estes benefícios. O PNAC 2006 vem reforçar esta política, constituindo o aumento da co-geração uma das políticas nele previstas.

2.3. COMPOSIÇÃO DO BIOGÁS

O biogás é constituído em cerca de 50 a 70% por metano, daí o seu elevado valor energético, sendo o dióxido de carbono, o segundo principal constituinte, estando presente numa percentagem de cerca de 10 a 30%. O biogás de aterro apresenta igualmente a presença de oxigénio e azoto (Schweigkofler e Niessner, 2001).

Para além dos constituintes principais, já mencionados, existem mais de 140 substâncias vestigiais, que poderão atingir os 2000 mg/m³ (Schweigkofler e Niessner, 2001, Allen *et al*, 1997).

A utilização do biogás para a produção de energia eléctrica encontra-se condicionada pela presença destes contaminantes que dificultam o processo e que acarretam dispendiosos custos de manutenção e interrupções na operação.

2.3.1. CONTAMINANTES DO BIOGÁS

Os diversos problemas técnicos encontrados aquando do uso de biogás como energia alternativa requerem consideração em relação a diversos aspectos, tais como a composição química do biogás e dos respectivos processos termodinâmicos envolvidos.

Muitos dos problemas técnicos são melhor compreendidos quando se analisa em pormenor as diferentes substâncias contaminantes presentes. Dependendo do tipo de biogás, estão presentes compostos vestigiais, mais ou menos problemáticos e/ou agressivos. Numa análise generalista podem agrupar-se os contaminantes, nos seguintes grupos (Willis *et al.*, 2007):

- Ácidos corrosivos;
- Gás Sulfídrico;
- Compostos Halogenados;
- Siloxanos.

Os problemas que estes compostos provocam, são muito diversos e podem danificar seriamente o equipamento de produção de energia (motores, caldeiras), o que conseqüentemente diminui os benefícios associados ao uso de biogás.

Durante o processo de combustão o gás sulfídrico e os compostos halogenados formam ácidos corrosivos, como ácido sulfúrico, ácido clorídrico e ácido fluorídrico (Schweigkofler e Niessner, 2001).

Estes compostos causam problemas de corrosão, os quais podem ser resolvidos com recurso a materiais de construção mais resistentes, ou com pré tratamento para remover/neutralizar estes compostos, como é o caso da limalha de ferro para remoção de H₂S.

Os siloxanos por outro lado, originam uma camada de micro cristais de sílica que se deposita no equipamento e leva à falha dos motores.

A combustão de gases que contenham sílica leva a produção de micro cristais de sílica, que são bastante abrasivos para o equipamento, estes compostos que se formam apresentam propriedades similares às do vidro comum.

A dureza apresentada por este material conduz a abrasão dos componentes dos motores (Dewil *et al*, 2006).

A resposta do mercado à presença de contaminantes presentes no biogás, resultou no desenvolvimento de motores que permitissem a combustão destes compostos indesejados, eliminando a sua acção. No entanto, estamos agora perante outros compostos, os siloxanos, que põe em causa a rentabilidade do processo.

O mercado tem diferentes abordagens à presença de contaminantes presentes no biogás, ou genericamente relativamente à presença de substâncias vestigiais em qualquer combustível (Devine, 2006).

A primeira abordagem consiste em desenvolver técnicas de pré tratamento do biogás, que sejam eficientes na purificação do biogás, eliminando as substâncias indesejáveis e cumprindo os limites de operação dos equipamentos.

Numa segunda abordagem o caminho a seguir consiste em desenvolver equipamentos capazes de suportar a presença dos contaminantes, ou seja, são desenvolvidos motores capazes de queimar biogás com um grau de pureza inferior, sem afectação dos seus intervalos de manutenção e tempo de vida do equipamento.

Na perspectiva de avaliação de qual a melhor técnica, ou a mais vantajosa, não existem verdades absolutas, a resposta depende de diversos factores tais como composição do biogás, limite de emissões impostas, expectativas de performance e confiança no sistema e ainda nos limites de investimento económico. Sendo que o último é de extrema importância, dado que no fim o factor mais importante é referente ao custo por kWh que determinada solução gera.

3. CARACTERIZAÇÃO DOS SILOXANOS

O termo siloxanos refere-se a um subgrupo de compostos de sílica que contém ligações sílica – oxigénio com radicais orgânicos ligados a molécula de sílica incluído grupos metilo e etilo, entre outros (podem conter igualmente compostos halogenados e azoto). Os siloxanos são bastante utilizados devido às suas propriedades, das quais se destacam a sua elevada compressibilidade, serem pouco inflamáveis, baixa tensão de superfície, propriedades hidrofóbicas, estabilidade térmica elevada e efeito limitado da temperatura (Dewil *et al*, 2006).

Não existe nenhum processo biológico conhecido que estabeleça a ligação entre o átomo de sílica e um grupo metilo (CH₃), ou qualquer outro grupo orgânico e portanto estes compostos são sintetizados pelo Homem (Dewil *et al*, 2006).

No entanto, apresentam uma baixa toxicidade e um índice de alergias bastante baixo, são biodegradáveis na atmosfera, não são ambientalmente persistentes, o que significa que existem processos biológicos que quebram estas ligações e separam os grupos orgânicos do átomo de sílica (Dewil *et al*, 2006). Este fenómeno acontece quando estes compostos são emitidos para a atmosfera, uma vez que após diversas reacções acabam por ser destruídos por completo.

3.1. FONTE DE SILOXANOS

Os siloxanos são usados em vários processos industriais e são frequentemente adicionados a produtos de consumo, são também libertados como um resíduo da produção de silicone.

A produção anual de siloxanos está estimada em mais de um milhão de toneladas. O uso de siloxanos e silicones está cada vez mais vulgarizado, sendo usados nos mais diversos produtos, no Quadro 1 encontram-se alguns produtos aos quais são adicionados estes compostos.

Quadro 1 – Uso de Siloxanos e Silicones (adaptado de Dewil *et al.*, 2006; Varaprath *et al.*, 2006)

Aplicação	Produtos
Medicinal	Implantes usados na cirurgia cosmética, tubos Revestimento das agulhas hipodérmicas Revestimento dos Pacemakers
Elastómero	Componente de silicone e em tubagens
Gel de Sílica	Cremses Guardanapos
Aditivo	Produtos à prova de água Champôs, Amaciadores, Laca, Creme de Barbear Tintas e Óleos Produtos de papel Anti-espumante Produtos de cosmética Desodorizantes Antitranspirantes Alimentar (desempenham funções de anti-espumante, anti-aglutinante e emulsionante) Produtos farmacêuticos
	Retardante de combustão

As fontes de siloxanos tanto em águas residuais como em aterros sanitários (AS), têm origem no uso dos produtos enunciados no quadro anterior, e ainda nos resíduos, águas residuais rejeitadas na manufactura destes produtos por parte das indústrias.

No caso de AS, os siloxanos presentes têm ainda origem em resíduos depositados que possam conter ainda siloxanos ou silicones, mas também podem provir de lamas de ETAR que são depositadas em AS e contêm siloxanos (Deed *et al.*, 2002).

Estes produtos são ainda usados em produtos de uso comercial, como no caso de limpeza a seco (Dewil *et al.*, 2006).

A sua origem nas águas residuais resulta também da degradação após longa exposição quando usados para impermeabilização, por exemplo nos telhados dos edifícios ou em ferramentas.

Apesar de a maior parte dos siloxanos serem muito voláteis e dispersarem para a atmosfera, alguns siloxanos têm como destino as águas residuais ou os aterros sanitários.

O total de deposição de siloxanos nas águas residuais nos Estados Unidos da América está estimado em 17 000 ton/ano, sendo que as perspectivas são de um crescimento de 5% a 8% ao ano, quanto à produção/uso destes compostos (Dewil *et al.*, 2006; Tower e Wetzal, 2006a).

3.1.2. ESTRUTURA E PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DOS SILOXANOS

Existem centenas talvez mesmo milhares de siloxanos diferentes, afirmação apoiada pelo facto de os poldimetilsiloxanos (PDMS) serem polímeros constituídos por unidades de sílica e oxigénio (siloxano) que se repetem n vezes, com dois grupos metilo ligados ao átomo de sílica, em que as terminações são compostas por trimetilsilano, representados na figura 6:

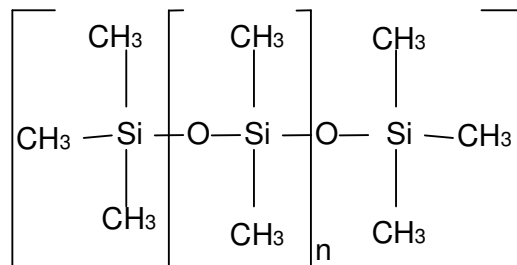


Figura 6 – Representação de PDMS (Acettola *et al.*, 2008)

O valor de n pode variar entre 3 e mais que 10.000. Em termos comerciais, os PDMS mais importantes no sector da indústria e consumo são os que apresentam uma viscosidade de 100sCt e que apresentam um peso molecular correspondente de vários milhares, como tal caracterizam-se por serem insolúveis na água, assim como os de baixo peso molecular como o caso de D4, por exemplo (Stevens, 1998).

Os PMDS transformam-se, por hidrólise, em compostos de cadeia mais pequena, designados por volátil metilo siloxanos (VMS), como é o caso de D4 e D5.

A estrutura destes siloxanos de menor peso molecular, pode ser linear ou cíclica e encontra-se representada na Figura 7. Na extremidade de cada ligação existe um grupo CH_3 , que não se encontra representado.

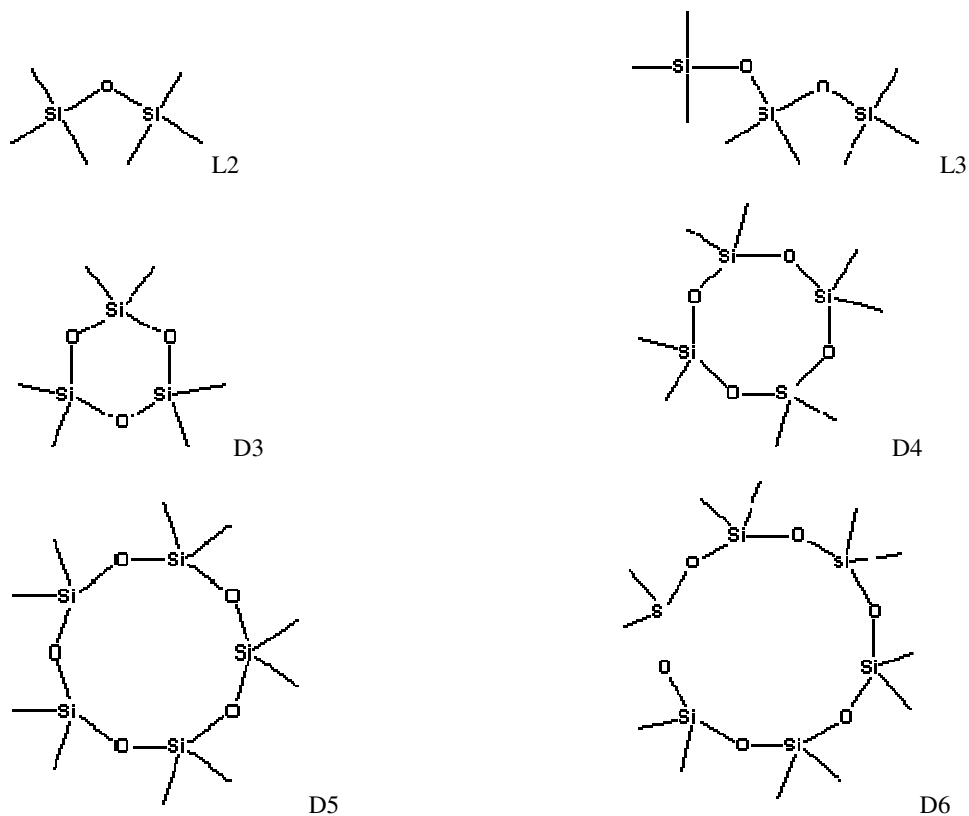


Figura 7 – Representação química de siloxanos (AFT, 2008)

Devido à complexidade da designação dos siloxanos, estes são normalmente designados por abreviaturas. Os siloxanos que apresentam uma estrutura cíclica possuem a designação comum, de D, enquanto que os siloxanos lineares são designados quer pela abreviatura L ou M (Wheless e Pierce, 2004). O número representado após a letra que define se são cíclicos ou lineares, tem como função fornecer a informação relativamente ao número de átomos de sílica presentes. Por exemplo o composto L4, é um siloxano linear com quatro átomos de sílica.

No quadro seguinte encontra-se a caracterização físico-química para os compostos de sílica. Nesta caracterização foram considerados os valores de peso molecular, ponto de ebulição, solubilidade na água a 25°C, densidade, coeficiente de partição octanol – água (Kow) e constante de Henry (Hc). Foi com base nestes parâmetros que foi possível realizar uma caracterização dos diferentes compostos, avaliando a sua mobilidade nos diferentes compartimentos, tendo em linha de conta a sua volatilização, assim como a sua propensão à bioacumulação.

Todos estes parâmetros são essenciais à caracterização exacta do comportamento dos compostos, no que diz respeito à sua biodegração, hidrólise ou oxidação atmosférica.

Quadro 2 – Caracterização dos siloxanos (adaptado de Dewil e tal, 2006; Graiver et al, 2003; Schweigkofler e Niessner, 2001; I. A., 2008; Fendiger et al, 1997)

Designação	Abreviatura	Peso Molecular (g/mol)	Ponto de ebulição (°C)	Pressão de Vapor 25°C (mm Hg)	Solubilidade na Água 25°C (mg/l)	Densidade (g/ml)	Log K _{ow} (-)	Constante de Henry (-)
Tetrametilsilano	L1, M	88,22	26,6	-	-	0,640	-	-
Trimetilsilanol	Silanol; TMS	90,20	69,5	16,00	35000	0,810	1,14	-
Tetrametildisiloxano	TMDS, TMDSO	134,30	71,0			0,76		
Pentametildisiloxano	-	148,40	86,0	-	-	-	-	-
Hexametildisiloxano	L2; MM; HDMS	162,38	106,9	42,20	0,93	0,764	4,2	397
Hexametiltrisiloxano	-	208,50	128,0			0,822		
Octametiltrisiloxano	L3; MDM	236,54	101,0	-	0,035	0,820	-	-
Decametiltetrasiloxano	L4; MD ₂ M	310,69	194,0	-	-	0,854	-	-
Dodecametilpentasiloxano	L5; MD ₃ M	384,84	230,0	-	-	-	-	-
Hexametilciclotrisiloxano	D3	222,47	135,2	8,60	1,56	-	3,85	-
Octametilciclotetrasiloxano	D4	296,62	175,7	0,99	0,056	0,956	4,45	259
Decametilciclopentasiloxano	D5	370,78	211,2	0,17	0,017	0,958	5,2	185
Dodecametilciclohexasiloxano	D6	444,90	245,1	0,03	0,005	-	5,86	105
Polidimetilsiloxanos	PDMS	> 606,00	-	<1,0	-	-	<10	-

Nota: Para o peso molecular de PDMS considerou-se um valor de n igual a 6, sendo que o n pode variar até aos 10.000

Em traços gerais através da análise do Quadro 2 é possível concluir que tanto nos compostos cíclicos como nos lineares, a pressão de vapor e a solubilidade decresce com o aumento do peso molecular.

Realizando uma análise diferencial no que concerne a siloxanos lineares e cíclicos, numa primeira análise da tabela pode concluir-se que os estudos têm tido uma incidência muito superior sobre os compostos cíclicos, dado que são estes que apresentam uma caracterização mais detalhada em termos bibliográficos. Esta situação pode explicar-se pelo facto de os compostos que se encontram em maiores concentrações no biogás serem alvo de uma maior caracterização investigação, sendo estes preferencialmente L2, D4 e D5.

Apenas os siloxanos voláteis, VMS, são detectados no biogás produzido durante a digestão de lamas, enquanto que os restantes (PDMS), de peso molecular mais elevado, ficam adsorvidos nas lamas (Dewil *et al.*, 2006; Liang *et al.*, 2002; Griessbach e Lehmann, 1999; Kochetkov *et al.*, 2001).

Os compostos mais comuns presentes no biogás são o D4 e D5, apesar de se sentirem em concentrações diferentes, questão desenvolvida mais à frente.

Relativamente ao K_{OW} este representa o balanço entre as propriedades hidrofílicas e lipofílicas do composto e influencia o transporte de um composto orgânico no ambiente, sendo que através do seu valor é possível determinar se um composto é susceptível de bioacumulação. Genericamente compostos com valores de K_{OW} acima de 10.000 são bioacumuláveis. Tendo em conta estes dados e analisando o Quadro 2 é possível concluir que nenhum dos compostos analisados é susceptível de bioacumulação, isto porque os valores para este parâmetro são bastante baixos.

Numa análise genérica pode referir-se que a distribuição destes compostos nos diferentes compartimentos é determinada pela solubilidade, densidade e pressão de vapor. A solubilidade é tanto menor quanto maior for o peso molecular do composto, assim pode-se concluir que os PDMS são sem dúvida os compostos mais insolúveis, no entanto, tendo em conta todos os parâmetros todos os compostos apresentados no Quadro 2 são insolúveis.

Os valores da pressão de vapor traduzem a volatilidade de cada substância, quanto maior for o seu valor mais volátil é a substância em questão, portanto em análise ao quadro anterior podemos ver que L2 é o siloxano mais volátil dos lineares, enquanto que D3 é o mais volátil dos cíclicos. Por exemplo, o siloxano

D6 é um composto que apresenta uma maior propensão a ficar retido na fase sólida, isto porque apresenta um peso molecular superior e uma pressão de vapor mais baixa assim como um valor inferior para a constante de Henry. Dado que este último parâmetro permite ter uma percepção da taxa de volatilização, quanto maior for o seu valor maior a taxa de volatilização do composto.

Relativamente ao trimetilsilanol, este foi encontrado inicialmente em aterro sanitário, como resultado da degradação de dimetilsiloxanos, porém não é classificado como siloxano, é um composto muito volátil e também bastante solúvel na água, como se pode concluir através do valor de solubilidade a 25°C exibido no Quadro 2 em oposição aos siloxanos que apresentam valores muito menores em termos de solubilidade e portanto não é expectável que se acumulem na água (Schweigkofler e Niesser, 2001).

Contudo, o trimetilsilanol não é alvo de grandes estudos isto porque este composto não se encontra comercialmente disponível e portanto não se espera que ocorra contaminação em qualquer dos sistemas.

De seguida é realizada uma análise mais detalhada das diferentes espécies quando a sua acumulação nos diferentes compartimentos, tendo por base as suas características físico-químicas, com foco ainda nos mecanismos de degradação tanto na atmosfera como no solo.

3.1.2.1. MECANISMO DE OXIDAÇÃO DOS SILOXANOS NA ATMOSFERA

A taxa de degradação dos siloxanos depende da percentagem de água, condições de pH, temperatura, taxa de absorção/ desabsorção, disponibilidade de oxigénio e nutrientes.

Os compostos D4, D5 e D6 tem baixo peso molecular, é evidente que estes compostos têm uma solubilidade muito limitada na água, a sua densidade é menor que 1,0; e a partição óleo água ($\log K_{ow}$) é relativamente elevada. São, por isso, claramente compostos orgânicos voláteis, tal como outros compostos orgânicos de igual peso molecular, devido às suas ligações intermoleculares bastante fracas entre as cadeias de siloxanos e de outros compostos inertes.

Tendo em conta estes factos, os organosilicones não se acumulam na água. Quando estes compostos são transportados para a água rapidamente se

separam para o filme oleoso, que se forma à superfície da fase aquosa, acabando por transitar para a atmosfera, facto apoiado pelos valores elevados da constante de Henry.

Concluindo, a fase aquática é meramente transitória para estes compostos, o que faz com que estes constituam um pequeno risco para este ecossistema.

Como esperado, os siloxanos de baixo peso molecular, ou seja, VMS acabam por migrar para a atmosfera, as suas taxas de reacção com diferentes oxidantes apresentam-se no Quadro 3, sendo possível verificar que apenas as reacções com os radicais hidroxilo (*OH) são significativas, dado que os valores para o ozono (O₃) e ião nitrato (*NO₃) são bastante mais baixos, traduzindo numa taxa de reacção praticamente insignificante.

O tempo de vida dos siloxanos na atmosfera a avaliar pelas taxas de reacção com os radicais hidroxilo é bastante baixo, o que faz prever que estes compostos serão completamente removidos da atmosfera em 10 a 30 dias (Graiver *et al.*, 2003).

Quadro 3 – Taxas de reacção a 25°C (Dewil *et al.*, 2006)

	O ₃	*NO ₃	*OH
L2	<7x10 ⁻²¹	<8x10 ⁻¹⁷	<1,4x10 ⁻¹²
D3	<3x10 ⁻²⁰	<2x10 ⁻¹⁶	<5,2x10 ⁻¹¹
D4	<3x10 ⁻²⁰	<2x10 ⁻¹⁶	<1,0x10 ⁻¹²
D5	<3x10 ⁻²⁰	<3x10 ⁻¹⁶	<1,5x10 ⁻¹²

Taxas de reacção expressas em cm³ mol⁻¹ s⁻¹

No esquema seguinte, encontra-se ilustrado um mecanismo proposto de decomposição de siloxanos na atmosfera, referido anteriormente (Dewil *et al.*, 2006; Graiver *et al.* 2003).

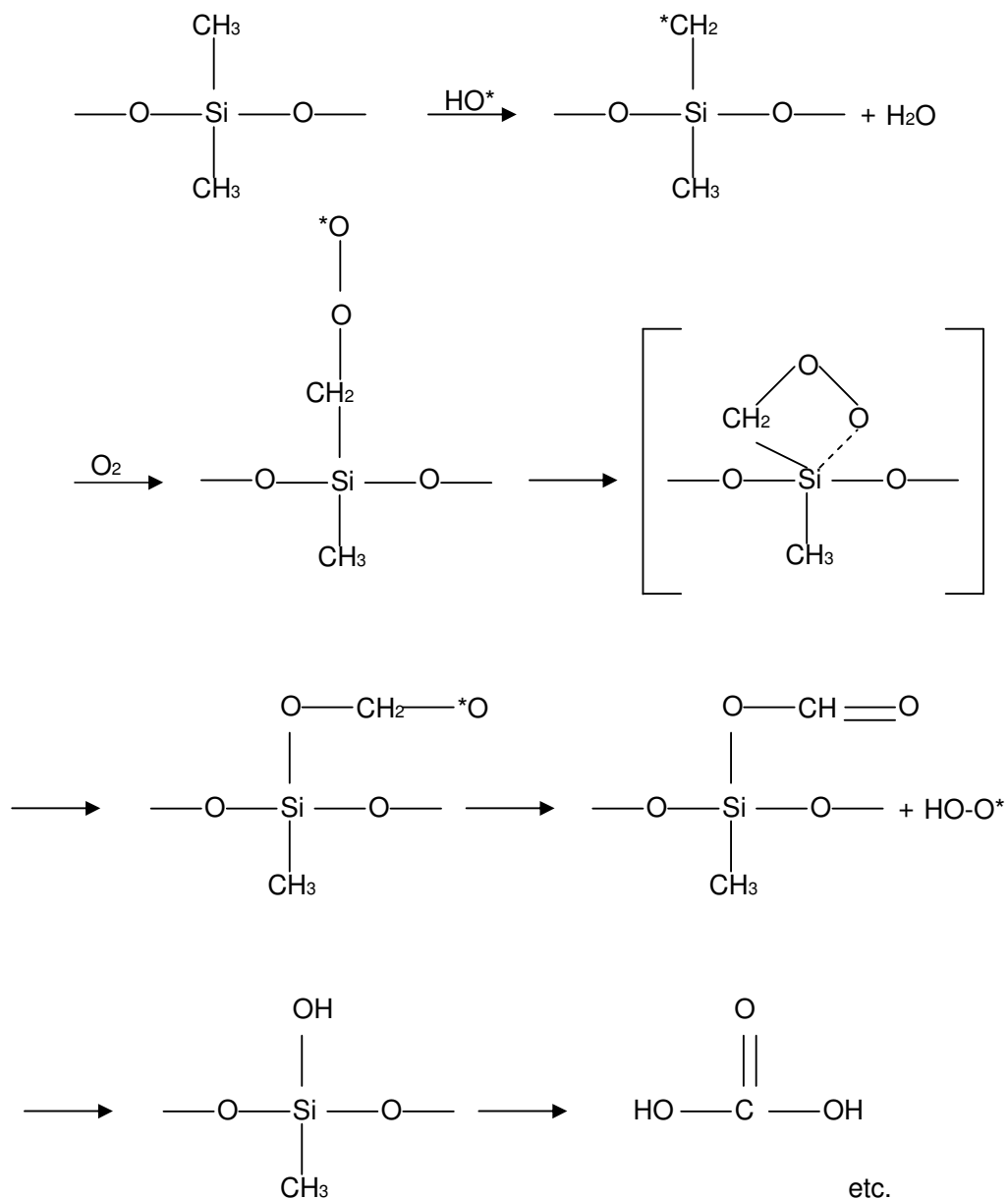


Figura 8 – Mecanismo de oxidação de siloxanos na atmosfera (adaptado de Dewil *et al.*, 2006)

As reacções de oxidação seguem um caminho complexo, inicialmente ocorre a reacção entre o grupo hidroxilo e o grupo metilo, formando-se um radical metil-silica (Si-CH₂^{*}) e água. Este radical reage de seguida com oxigénio, formando um radical peróxido (Si-O-CH₂OO^{*}). Devido à elevada afinidade do átomo de sílica com o oxigénio, o peróxido sofre um rearranjo, transformando-se num composto intermediário (Si-O-CH₂-O^{*}), que na presença de oxigénio forma um

instável carboxisilano ($\text{Si-O-CH}_2=\text{O}$). Esta estrutura é facilmente hidrolisada em silanol (Si-OH) e em vários compostos carbonilos, que posteriormente são oxidados em CO_2 . Este processo é repetido até ao ponto em que todos os grupos metilo sejam removidos do átomo de sílica, a condensação dos grupos silanol resulta por último em sílica e água (Graiver *et al*, 2003; Dewil *et al.*, 2006).

Apesar de o mecanismo na realidade poder ser diferente do esquema representado, o conceito chave a reter é que as ligações sílica carbono são quebradas por radicais hidroxilo na atmosfera, resultando como produtos finais sílica, água e CO_2 (Graiver *et al*, 2003).

O impacto dos organosilicones de baixo peso molecular na qualidade do ar, primeiramente em zonas urbanas, também foi alvo de estudos. Em particular, era importante determinar se estes compostos quando presentes na atmosfera contribuíam para a formação de ozono troposférico, smog, nevoeiro, assim como se a sua presença provocaria efeitos negativos na qualidade do ar. Contudo as reacções na atmosfera envolvendo compostos orgânicos, são reacções bastante complexas, sendo que a maior parte delas envolve a formação de intermediários que reagem com NO para formar NO_2 e radicais orgânicos. Uma baixa concentração de NO em oposição a uma elevada concentração de NO_2 contribui para uma elevada concentração de ozono.

Contudo, porque os organosilicones voláteis na presença de NO_x tendem a deixar radicais livres, foi possível concluir que mesmo na presença de outros compostos orgânicos, estes compostos apresentam um efeito negativo na formação de ozono troposférico. Foram ainda realizados diversos estudos relativamente à simulação do smog na presença de organosilicones e de outros compostos que são efectivamente precursores deste problema de forma a criar uma atmosfera semelhante à sentida em ambientes urbanos. Os resultados destes estudos comprovaram claramente que estes compostos não contribuem para a formação de ozono troposférico, smog ou formação de aerossóis (Graiver *et al*, 2003).

Tendo como base os factos que os metilsiloxanos são degradados eficientemente pelas reacções que decorrem na atmosfera fotoquímica, mas não contribuem significativamente para a formação de ozono troposférico, a Agência de Protecção do Ambiente dos EUA (EPA), classificou vários

metilsiloxanos voláteis como compostos orgânicos voláteis (COV's) não reactivos e isentaram-nos de controlo e regulação. (Graiver *et al*, 2003)

3.1.2.2. DESTINO DOS SILOXANOS DURANTE O PROCESSO DE TRATAMENTO DE AR

Organosilicones de elevado peso molecular, PDMS, não são voláteis e portanto não é expectável que transitem para o compartimento atmosférico degradando-se como os de baixo peso molecular, mais voláteis. Estes siloxanos com elevado peso molecular, ou seja, constituídos por vários grupos orgânicos, caracterizam-se por um baixo ponto de condensação, bastante longe da temperatura ambiente. É expectável que estes compostos apresentem uma elevada mobilidade nos compartimentos terrestre e aquático.

Estes polímeros são ainda menos solúveis que os organosilicones de baixo peso molecular, e como a sua densidade é menor que $1,0 \text{ g/cm}^3$ é de esperar que mesmo quando estes compostos entram na fase aquosa, transitem rapidamente ou para o filme sobre a água ou para os particulados suspensos na água. É de referir que devido ao elevado peso molecular destes compostos, estes não se difundem para o interior das células e portanto não é expectável que sejam bioacumuláveis, factos apoiados pelos valores de Log Kow.

De acordo com Mueller *et al.* (1995), os compostos D4 e D5 usados em bens de consumo, são maioritariamente emitidos para a atmosfera, e apenas 3,3% de D4 atingem as ETAR. Estudos desenvolvidos por Parker *et al.* (1999) demonstraram o comportamento de vários compostos voláteis durante o processo de tratamento de águas residuais.

Em geral, um químico que entra na estação de tratamento pode ser removido através dos seguintes processos:

- (i) por adsorção para os sólidos suspensos e conseqüentemente removidos como parte das lamas, seja no decantador primário e secundário;
- (ii) por emissão para a atmosfera, tanto no tratamento primário como secundário, através de volatilização superficial, ou por efeito do arejamento forçado;
- (iii) por biodegradação no tanque de arejamento, e em menor expressão nos decantadores primário e secundário.

Os três processos ocorrem competitivamente, porém o destino final de qualquer químico que atinge uma estação de tratamento depende também das suas propriedades físicas e químicas, assim como das condições de operação da estação de tratamento em causa.

Ambos os compostos D4 e D5, são não biodegradáveis durante o processo de tratamento, mas apresentam uma solubilidade na água inferior e são menos adsorventes, que a maioria dos compostos orgânicos.

Parker *et al.* (1999), desenvolveu estudos que levaram a conclusão que a eficiência de remoção numa estação de tratamento de águas residuais, numa escala piloto, é de 86,4% para D4 e 95,8 para D5.

De acordo com os resultados obtidos, as percentagens efectivas que permanecem nas lamas são de 9,1% para D4 e 8,2% para D5, porém estas percentagens não são 100% fiáveis, esta afirmação apoia-se no facto de o balanço de massas realizado não ser o mais adequado, baseando-se em taxas de recuperação bastante baixas no que diz respeito às análises químicas.

O destino final de D4 no sistema de tratamento de águas residuais, foi igualmente alvo de estudo por Mueller *et al.* (1995). As suas experiências demonstraram que cerca de 95% de D4 presente na água residual é removido através dos processos de tratamento.

Com base nos modelos utilizados para simular o tratamento de efluentes em estações de tratamento de águas residuais e cálculos à escala laboratorial estima-se que aproximadamente 97% de PMDS acaba eventualmente nas lamas resultantes do tratamento das águas residuais. Esta teoria é suportada por dados de monitorização do efluente tratado de diversas estações de tratamento. (Graiver *et al.*, 2003; Fendiger *et al.*, 1997)

Os PDMS não revelaram quaisquer efeitos nos parâmetros do processo de tratamento de águas residuais (como pH, índice de volume de lamas, sólidos suspensos) ou nos parâmetros de operação da digestão de lamas (Watts *et al.*, 1995; Graiver *et al.*, 2003).

Um dos efeitos relacionados com a presença destes compostos, é a redução de espumas/escumas durante a operação, porém este facto não constitui surpresa dado que os siloxanos são usados em produtos anti-espuma.

A grande conclusão deste estudo é que os PDMS, não se degradam ou decompõem no processo de tratamento de águas residuais, nem afectam o processo, acabando significativamente nas lamas resultantes do tratamento (Graiver *et al.*, 2003).

Resumidamente dada a baixa solubilidade na água e elevado coeficiente de adsorção, é expectável que os PDMS afluentes às ETAR, durante o processo de tratamento se adsorvam à matéria particulada e conseqüentemente sejam parte integrante das lamas. O destino das lamas constitui o destino final igualmente dos PDMS, que ou acabaram no solo ou então chegaram aos AS (Griessbach e Lenhmann, 1999).

3.1.2.3. BIODEGRADAÇÃO DOS SILOXANOS NO SOLO

Em traços gerais, pode dizer-se resumidamente que os dimetilsiloxanos de baixo peso molecular são bastante voláteis, evaporando para a atmosfera acabando por ser degradados por reacções de oxidação. Por outro lado, os PDMS, são compostos de elevado peso molecular, que apresentam uma volatilidade bastante baixa, razão pela qual ficam retidos no solo (Graiver *et al.*, 2003; Griessbach e Lenhmann, 1999, Buch *et al.*, 1979).

Quanto ao destino dos siloxanos quando estes se encontram no solo, vários estudos já realizados apoiam a pressuposto que os PDMS sofrem uma despolimerização por hidrólise no solo, que resulta na quebra de ligações dos siloxanos dando origem a compostos de peso molecular mais baixo, PDMS oligoméricos (Lehmann *et al.*, 1994, 1995).

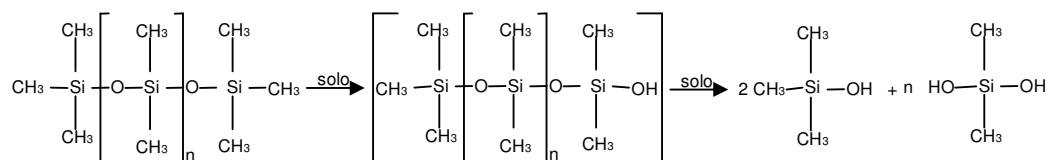


Figura 9 – Mecanismo de biodegradação dos siloxanos no solo (Griessabach e Lenhmann, 1999)

Os siloxanos de baixo peso molecular que resultam desta degradação, são compostos bastante voláteis e que dispersam para a atmosfera sofrendo

degradação por oxidação com radicais hidroxilo, como anteriormente referido figura 9 (da decomposição dos siloxanos na atmosfera). Segundo Griessbach e Lenhmann (1999), a eliminação de dimetilsilanodiol (DMSD) pode ocorrer de duas formas, por volatilização como anteriormente referido, ou por biodegradação de DMSD no solo.

Dentro deste âmbito foram realizados diversos estudos relativamente aos factores e parâmetros mais importantes que afectam o processo. Assim, identificaram-se como factores predominantes o tipo de solo, percentagens de areia, argila e lodo, e ainda o nível de humidade do solo. Sendo que o mais importante dos parâmetros referidos é a percentagem de humidade (Griessbach e Lenhmann, 1999).

Estudos realizados por Lehmann *et al.* (1998), apoiam igualmente estes resultados, afirmando que o factor predominante da afectação das taxas de hidrólise é a humidade e posteriormente o tipo de solo. Acrescenta ainda que é expectável que a hidrólise ocorra mais rapidamente à superfície, dado que está esta mais sujeita à exposição solar e portanto seca mais rápido, criando condições óptimas à hidrólise dos PDMS.

Em estudos realizados por Griessbach e Lenhmann, (1999), a degradação em solos com uma percentagem de humidade elevada é de 3% por semestre, enquanto que em solos com percentagens de humidade baixas corresponde a uma taxa de degradação de 50% em apenas alguns dias.

Lehmann *et al.* (1998) refere que em solos com uma humidade relativa elevada a taxa de degradação dos PDMS é de 6% ao ano, enquanto que em solos secos a degradação completa em DMSD ocorre em 1 a 2 semanas.

Resumidamente a degradação ocorre quando estão reunidos um conjunto de parâmetros favoráveis, inicialmente a hidrólise de PDMS é catalisada pela presença de minerais de argila, o principal constituinte do solo. O primeiro produto desta hidrólise, DMSD, pode ter dois fins distintos ou se volatiliza para a atmosfera e segue a decomposição já demonstrada, ou sofre biodegradação no solo. Sendo que no fim os produtos gerados destas reacções em ambos os casos são CO₂, dióxido de sílica (SiO₂) e água (H₂O) (Griessbach e Lenhmann, 1999).

3.2. AMOSTRAGEM – DETERMINAÇÃO DOS SILOXANOS

A amostragem dos siloxanos constitui um grande obstáculo em todo o processo de tratamento e avaliação dos sistemas contaminados por estes compostos.

A determinação exacta é de extrema importância, porque dela depende a correcta implementação de um sistema de pré tratamento do biogás, com vista à eliminação/neutralização destes compostos. Apenas com uma amostragem viável e credível é possível determinar a eficiência do sistema, assim como avaliar a sua operação e cumprimento dos limites impostos pelos fabricantes de motores relativamente a estes compostos.

Actualmente não existe nenhum método standard de determinação destes compostos presentes na matriz gasosa, sendo que todos os seguintes autores já estudaram este assunto e propuseram métodos de análise, Aramata e Saitoh, 1997; Grumping *et al.*, 1998; Huppman *et al.*, 1996; Kala *et al.*, 1997; Schweigkofler and Niessner, 1999; Stoddart *et al.*, 1999; Varaprath and Lehmann, 1997; Wachholz *et al.*, 1995, sem no entanto ter sido alcançado consenso, que desse origem a um método que seja passível de aplicar universalmente com bons resultados.

Em virtude desta situação, as técnicas de recolha de biogás à disposição são diversas, porém podem tipificar-se em três grandes grupos: a adsorção sólida, a adsorção líquida e ainda a recolha com recurso a diferentes materiais. As técnicas usadas, e os materiais associados ao uso de cada uma delas encontram-se esquematizados no Quadro 4.

Quadro 4 – Materiais usados nas diferentes técnicas de análise (adaptado de Dewil *et al.*, 2006)

Técnica de Recolha da Amostra	Materiais Usados na Amostragem
Adsorção Sólida	Carvão activado, solventes usados na extracção CS ₂ , álcool benzénico, CH ₂ Cl ₂
	Resinas Iónicas – XAD 2, XAD 4, solvente usado na extracção Hexano
Adsorção Líquida	Metanol, Hexano e Diesel
Recolha em Recipientes	Saco (por exemplo Tedlar Bags)
	Frascos de vidro
	Recipientes de Aço (como o Canister)

3.2.1. CARACTERIZAÇÃO DOS MÉTODOS DE AMOSTRAGEM

3.2.1.1. RECIPIENTES DE RECOLHA

A recolha de biogás pode ser feita em canisters (recipientes de aço, Figura 10), sacos (como Tedlar Bags, Figura 11) ou frascos de vidro.

Na figura seguinte encontra-se a representação de um canister, estes são mantidos em vácuo para que o biogás seja recolhido, recolha passiva. Os volumes de amostragem variam entre 1L e 6L, permite detecções na ordem dos ppb (v) (Air Toxics, 2008; Schweigkofler e Niesser, 1999).



Figura 10 – Representação de Canister (Air Toxics, 2008)

Na Figura 10 encontra-se uma representação do sistema de recolha por tedlar bags. A amostra é recolhida em saco, com recurso a uma bomba. O volume recolhido pode variar entre 1L, 3L e os 5L, permite detecções na ordem dos ppm (v) (Air Toxics, 2008).

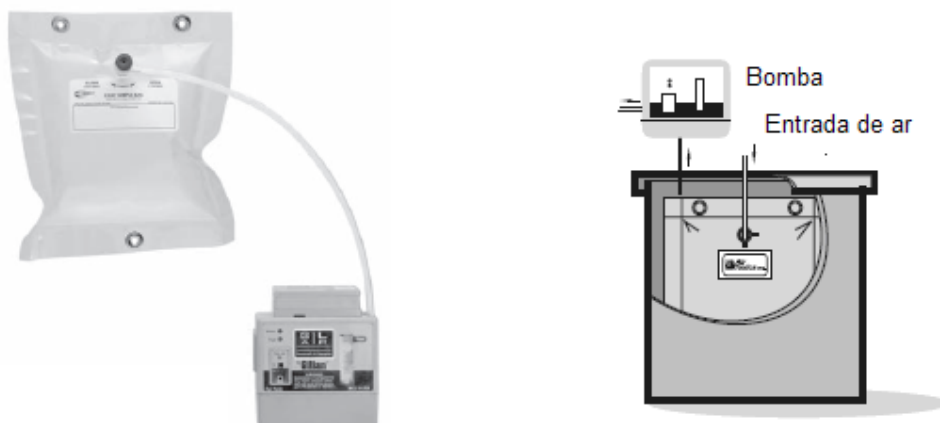


Figura 11 – Representação dos sacos de recolha (tedlar bag) (Air Toxics, 2008)

Dos três métodos anteriormente referidos o canister é o mais fiável, sendo que tanto os sacos como os recipientes de vidro apresentam demasiadas fontes de contaminação para que possam ser considerados fiáveis. No primeiro caso, ao realizarem-se testes com brancos demonstrou-se a contaminação com silicone, devido a existência destes compostos na composição dos sacos assim como nos adesivos presentes nos sacos (Wheless e Pierce, 2004, Dewil *et al.*, 2001, Hayes *et al.*, 2003).

Os frascos de vidro demonstram uma elevada adsorção de siloxanos às paredes do recipiente, facto que resulta numa subestimação das concentrações presentes (Hayes *et al.*, 2003).

3.2.1.2. ADSORÇÃO LÍQUIDA

A amostragem de biogás por adsorção líquida com metanol, ou qualquer outro adsorvente, implica a passagem do biogás por dois ou mais vasos preenchidos com metanol (solvente), isso é conseguido com recurso a uma bomba. Os siloxanos presentes no biogás dissolvem-se neste solvente arrefecido. No

início do sistema existe uma válvula de agulha que permite o ajuste do fluxo de biogás de acordo com o registado no medidor do fluxo volumétrico de gás, tal como representado na Figura 12. Após o tempo decorrido para a duração de amostragem pretendida o sistema é selado e analisado.

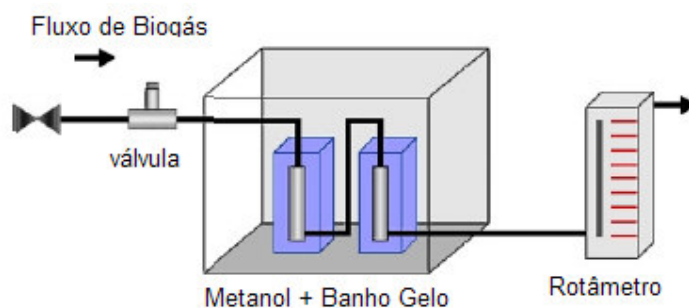


Figura 12 – Representação da amostragem por adsorção com metanol (Tower, 2003a)

A utilização deste método exige uma optimização do fluxo de entrada de biogás assim como da duração do ensaio. O limite de detecção dos siloxanos é função do volume de biogás que entra no sistema e do volume de solvente presente.

Na aplicação desta técnica ter atenção para que o volume de amostra não exceda a capacidade do solvente (Hayes *et al.*, 2003).

A amostragem de grandes volumes de biogás para detecção de limites mínimos, pode resultar numa saturação de siloxanos no primeiro vaso de metanol e conseqüentemente uma ruptura no segundo. A utilização de um volume mais reduzido de solvente irá diminuir os limites de detecção, assim como a capacidade de dissolução inicial.

Os parâmetros de amostragem sugeridos são fluxo de biogás de $112\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$ por uma duração de 180 minutos resultando numa amostragem total de biogás de 20l (Wheless e Pierce, 2004).

3.2.1.3. ADSORÇÃO SÓLIDA

A amostragem também pode ser realizada com recurso a um adsorvente sólido, este método é em termos de montagem e funcionamento semelhante ao anterior, sendo que os vasos preenchidos por metanol são substituídos por um

tubo preenchido com o adsorvente sólido, carvão activado ou resinas iónicas. É igualmente necessário criar uma pressão negativa para o biogás atravessar o tubo, através da aplicação de uma bomba (Hayes *et al.*, 2003).

Tal como no caso anteriormente descrito é necessário monitorizar o fluxo de biogás que entra no sistema assim como a duração do ensaio, de forma a determinar o volume de biogás analisado.

Após o ensaio concluído o adsorvente é enviado para o laboratório para a extracção dos compostos adsorvidos e análise dos mesmos.

Nesta análise é necessário ter sempre em conta a capacidade máxima do adsorvente de forma a não a exceder, caso contrário os resultados não poderão ser conclusivos.

Nesta análise importa estabelecer parâmetros bem definidos de avaliação/caracterização de forma a poder estabelecer um quadro de comparação, assim os diferentes métodos serão analisados tendo em conta:

- Facilidade do processo de amostragem;
- Colheita de uma amostra significativa;
- Taxa de Recuperação de siloxanos;
- Disponibilidade e selectividade do detector;
- Limites detectáveis;
- Técnicas de Calibração.

Facilidade do Processo de Amostragem

Dos métodos de amostragem considerados a recolha em canister é a que tem a amostragem mais simples de montar e executar, sendo que o tempo de amostragem é bastante reduzido, apenas alguns segundos.

Não é necessária a determinação/monitorização e optimização de fluxos volumétricos de biogás, também não são necessários equipamentos extra tal como bombas de pressurização ou medidores de fluxo, a juntar a estes factos está o tempo de amostragem muito reduzido. Em oposição, tanto na adsorção líquida como sólida o tempo de amostragem varia entre os 30 minutos e as 3 horas (Niemann, 1997; Saeed *et al.*, 2002)

No caso da adsorção com metanol ainda é necessário um banho de gelo, para arrefecer o solvente, o que conseqüentemente exige uma entrega célere da amostra no laboratório.

Colheita de uma amostra significativa

Tendo em conta este parâmetro de análise a adsorção seja líquida ou sólida é muito mais consistente, isto porque recolhe um volume de amostra bastante superior e representativo, em oposição à recolha em canister.

No canister, o volume de amostra no máximo 6L além de que representa apenas o local onde foi recolhida (representa um ponto no tempo), a amostra não é homogénea representando um problema de amostragem (Hayes *et al.*, 2003, Saeed *et al.*, 2002).

Como o canister fica preenchido em apenas alguns segundos, este método fornece pouca informação, dando apenas uma pequena ideia da concentração de siloxanos naquele momento naquele local. Dependendo das flutuações das concentrações, a amostra retirada pode ou não ser representativa das concentrações de siloxanos realmente presentes no biogás analisado, sendo que o grau de incerteza é bastante elevado (Wheless e Pierce, 2004, Hayes *et al.*, 2003).

Em oposição a esta técnica a adsorção constitui um método bastante mais fiável, dado que o tempo de amostragem é bastante superior permitindo abranger as possíveis flutuações de concentração de siloxanos; sendo o volume analisado muito superior.

Taxa de Recuperação de Siloxanos

Numa primeira análise é necessário considerar quais as espécies de siloxanos que são mais importantes, ou seja aquelas que deverão apresentar uma taxa de recuperação superior. Isto porque é certo que a taxa de recuperação não será idêntica para todas as espécies e portanto importa que esta seja mais elevada principalmente para as espécies predominantes.

Apesar das diferenças entre biogás de aterro sanitário e de digestor anaeróbio e das possíveis flutuações que poderão existir, as espécies predominantes são D4 e D5. Conseqüentemente na análise do método mais eficaz de recuperação de siloxanos, assim como do solvente a escolher, é importante que este seja

primeiramente eficaz com D4 e D5, porém não ignorando as restantes espécies (Hayes *et al.*, 2003).

Dados relativos à taxa de recuperação indicam que a adsorção com metanol apresentam uma performance melhor que os canisters para siloxanos cíclicos tais como D4, D5 e D6. Por outro lado os canisters demonstraram melhor taxa de recuperação para o pentametildisiloxano e D3 (Hayes *et al.*, 2003; Saeed *et al.*, 2002).

Quanto as taxas de recuperação utilizando canisters os dados disponíveis indicam que estas são baixas (Schweigkofler e Niesser, 1999).

3.2.2. CARACTERIZAÇÃO DOS MÉTODOS DE ANÁLISE – DETERMINAÇÃO ANALÍTICA

As técnicas analíticas aplicadas à determinação de siloxanos são numerosas e apresentam dados com níveis de especificidade e exactidão variáveis.

A maior parte dos métodos analíticos utilizados na análise de siloxanos recorrem à cromatografia gasosa (GC) de forma a separar a amostra nos seus componentes, sendo posteriormente realizada a detecção dos mesmos com recurso a métodos diferentes de detecção. Procede-se em seguida a uma breve descrição destes detectores, com foco nas suas vantagens e/ou limitações.

Os detectores usualmente utilizados, posteriormente à GC, encontram-se representados na Figura 13.

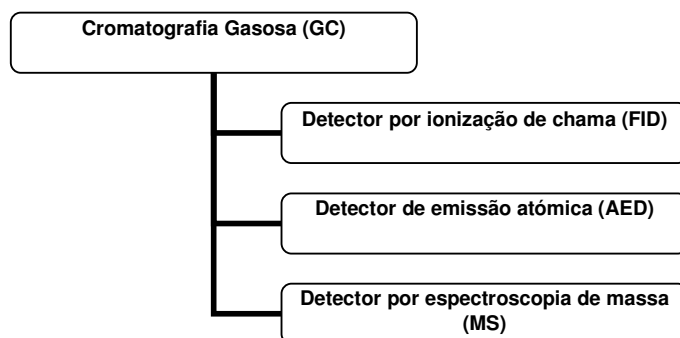


Figura 13 – Métodos aplicados na determinação analítica de siloxanos

Existem diversos factores a considerar na escolha de um método analítico para determinação dos siloxanos presentes na amostra, desde a selectividade do detector, disponibilidade do mesmo, custos associados à determinação e sensibilidade para os compostos a analisar.

Há ainda a considerar as diversas técnicas de calibração que podem ser aplicadas de forma a obter diferentes níveis de detalhe e precisão dos resultados.

Selectividade do detector

Dos detectores apresentados o FID é o menos selectivo em relação aos siloxanos, isto porque este método apresenta um pico no cromatograma para qualquer composto que possua ligações carbono – hidrogénio, impossibilitando uma determinação exacta e precisa relativamente a um único composto, ainda para mais no caso de uma análise feita com base numa matriz gasosa tão complexa como o biogás, a qual apresenta inúmeros contaminantes com este tipo de ligação. Considera-se portanto que a detecção de siloxanos através deste método não é muito viável (Hayes *et al.*, 2003).

O detector de emissão atómica (AED) é mais preciso, isto porque, é possível quantificar compostos que contenham apenas um elemento, neste caso a sílica. Esta capacidade minimiza a interferência de outros compostos orgânicos presentes no biogás e conduz a uma determinação e quantificação mais precisa (Hayes *et al.*, 2003).

O detector de espectrometria de massa (MS) conduz esta selectividade a um outro nível, uma vez que permite o conhecimento da informação estrutural dos compostos com base nos picos de fragmentação padrão e massa dos iões. A massa dos iões específica obtida permite a quantificação de um composto específico mesmo na presença dos compostos co-eluídos (Hayes *et al.*, 2003).

Dos três detectores apresentados, o FID e o MS são os mais utilizados em laboratórios ambientais.

A análise de custos prende-se com o grau de sofisticação da instrumentação, o nível de exactidão e o tempo necessário para a determinação. Assim, o FID é tipicamente o método mais económico em oposição ao AED e MS, dos dois últimos o que apresenta custos mais baixos é o MS.

Limite de Detecção

O limite mínimo de detecção é função da sensibilidade do equipamento utilizado e do volume da amostra. No caso de adsorção líquida ou sólida o limite de detecção é ainda função do volume de metanol ou de carvão (adsorbentes típicos). Tendo em conta todos estes factores, qualquer técnica analítica pode ser otimizada para atingir valores de detecção tipicamente menores que 0,5 ppm (Hayes *et al.*, 2003; Schweigkofler e Niesser, 1999).

Calibração

Diferentes técnicas de calibração estão disponíveis para cada detector, e cada uma delas permite a obtenção de diferentes níveis de quantificação e informação relativamente a um composto.

Um dos métodos consiste em calibrar directamente o detector, este consiste numa análise directa das espécies de siloxanos pretendida e fazer variar as suas concentrações. A partir desta informação é construída a curva de calibração para cada composto, e com base nesta curva é possível calcular a concentração de siloxanos presente na amostra (Hayes *et al.*, 2003; Saeed *et al.*, 2002).

A calibração directa permite ao utilizador obter informação relativamente à amostra, mais exacta e detalhada das diferentes espécies de siloxanos.

A calibração directa não é comumente utilizada para determinação de siloxanos quando a recolha é feita em canister.

Em oposição, existe a calibração indirecta para determinação de siloxanos. Neste caso, um componente standard é utilizado para realizar a calibração do detector para todos os siloxanos. Esta técnica de calibração apresenta bons resultados para o AED, uma vez que gera uma resposta em termos de equivalente molar. O que significa que um átomo de sílica tem aproximadamente a mesma resposta que qualquer estrutura molecular que contenha este composto (Hayes *et al.*, 2003; Saeed *et al.*, 2002).

3.2.3. ANÁLISE COMPARATIVA DOS DIFERENTES MÉTODOS DE DETERMINAÇÃO

De acordo com Hayes *et al.* (2003) o método que se revela mais eficiente na análise de siloxanos no biogás é a adsorção com metanol seguida por análise

de GC/MS. Isto porque este apresenta uma boa taxa de recuperação de D4 e D5. A análise por GC/MS resulta numa quantificação directa das espécies presentes, com recurso a calibração directa.

A recolha de biogás com recurso ao canister permite uma amostragem rápida e de execução bastante simples, no entanto, os valores obtidos não são muito fiáveis. No âmbito dos estudos realizados por Hayes *et al.* (2003), verificou-se para um mesmo local que as concentrações medidas através deste método eram bastante inferiores as medidas por adsorção com metanol.

Segundo Tower e Wetzel (2004a) o teste mais fiável e mais usado para a amostragem de siloxanos é igualmente a adsorção com metanol.

Wheless e Pierce, (2007), referem também este método como o mais usado comercialmente para análise dos siloxanos, seguido por GC/MS, a qual permite não só determinar a massa total de siloxanos presente, mas também a identificação de cada espécie e a sua massa individualmente.

O limite de detecção para MM foi de 45 ppb (v), enquanto que o superior foi de 16 ppbv para D6 (Tower e Wetzel, 2004a).

A empresa Air Toxics recomenda o uso da técnica de adsorção com metanol, com um volume de solvente de 6 ml. Com um fluxo de biogás de 112 ml/min num período de 3 horas, o que equivale a uma amostra de 20l, analisado posteriormente por GC/MS (Air Toxics, 2008).

De acordo com este laboratório os limites de detecção em teoria variam de 16 a 19 ppb (v) para cada siloxano individualmente, mas na prática Wheless e Pierce (2004) referem que oscilam entre 19 ppb (v) e 189 ppb (v).

No entanto o laboratório ESS, utiliza igualmente o método de adsorção com metanol, mas em que cada vaso contém 20 ml de metanol, com um fluxo de biogás de 1 l/min por um período de 20 minutos, atingindo igualmente 20 l de volume de análise. A análise é posteriormente feita por GC/MS. Através deste procedimento os limites de detecção variam entre os 500 e 1.000 ppb (v).

Numa análise realizada para obter a determinação da sílica total, entre o laboratório ESS e o Districts, os resultados obtidos pelo primeiro laboratório eram superiores aos obtidos pelo segundo entre 2 a 5 vezes. Esta verificação apoia o facto de as medições não serem efectivamente fiáveis e de variarem de laboratório para laboratório.

A acrescentar a este problema de fiabilidade e limites de detecção, a amostragem com metanol é bastante trabalhosa, são precisas três horas para obter um resultado, sendo que são necessárias sempre amostras em duplicado para no mínimo duas localizações, podendo ser cinco (Wheless e Pierce, 2004).

De acordo com o laboratório AtmAA a recolha realizada em sacos para posterior análise por GC/MS, não é um método fiável e os seus resultados são duvidosos (Wheless e Pierce, 2004).

A adsorção com metanol apresenta valores bastante superiores de siloxanos detectados, em comparação ao canister. Isto pode dever-se ao tempo de amostragem que é bastante diferente, no canister apenas alguns segundos enquanto que a adsorção com metanol é de aproximadamente 3 horas, o que consequentemente resulta em volumes de amostragem bastante diferentes.

A identificação individual dos siloxanos está normalmente acima ou abaixo dos limites de detecção. Os siloxanos presentes no digestor são predominantemente D4 e D5, e representam cerca de 90% do total. As concentrações de siloxanos são geralmente superiores em DA do que em AS, por este facto a análise e quantificação dos siloxanos é mais simples e fiável em biogás de digestores (Wheless e Pierce, 2004).

O biogás de aterro pode conter quantidades significativas de outros siloxanos tais como D3, D6 e L2 através de L5. Por vezes, D4 e D5 podem representar a maioria de siloxanos presentes, porém esse é o caso menos frequente, sendo que o primeiro regista-se em 90% dos casos (Wheless e Pierce, 2004).

Em suma, diferentes laboratórios, diferentes investigadores, usam diferentes técnicas de análise, os limites de detecção variam entre laboratórios e no mesmo laboratório ao longo do tempo. Os limites de detecção em laboratórios comerciais podem ser tão baixos como 20 ppb (v), como em outros casos dez vezes esse valor para um simples polímero.

3.3. DIFERENÇAS DE CONCENTRAÇÕES DE SILOXANOS EM BIOGÁS DE AS E DA

É notória a diferença que existe de concentração de siloxanos no biogás de diferentes fontes. Wheless e Gary (2002) analisaram a concentração de siloxanos em 15 digestores anaeróbios diferentes, obtendo uma média de

concentrações de 27,7 mg/m³, sendo que os valores variaram entre os 3,8 mg/m³ até aos 122 mg/m³, para D4 e D5.

Em estudos realizados por Wheless e Pierce (2004) em dois aterros diferentes utilizando como método de amostragem canister com análise por GC/MS/AED, identificaram-se sete espécies diferentes no biogás de aterro, foram estas o trimetilsilanol, L2, D3, D4, D5, L3 e L4. Sendo que quatro delas, trimetilsilanol, L2, D4 e D5, estavam presentes em concentrações de mg/m³.

Em análises realizadas em digestores anaeróbios, no âmbito do mesmo estudo, foram encontradas oito espécies presentes, sendo estas o trimetilsilanol, L2, L3, L4, D3, D4, D5 e D6. Em oposição ao verificado no biogás de aterro, os compostos mais voláteis L2 e trimetilsilanol, apresentavam concentrações muito baixas, enquanto que as espécies cíclicas D4 e D5, apresentavam concentrações na ordem dos mg/m³, estes resultados sugerem que as origens destes compostos diferem de aterro para digestor anaeróbio (Wheless e Pierce, 2004).

Contudo numa análise realizada por Mc Bean (2008) a 4 aterros sanitários, a concentração média registada foi de 4,1 mg/m³, tendo os valores variado entre os 1,60 e 6,23 mg/m³, análise realizada igualmente para D4 e D5.

Segundo análises realizadas por Schweigkofler e Niesser (2001), em biogás de aterro, foram determinadas concentrações superiores a 50 mg/m³, para trimetilsilanol, L2, L3, L4, D3, D4, D5 e D6.

No Quadro 5 encontram-se esquematizadas as concentrações em termos de siloxanos totais presentes em sistemas diferentes, assim como em regiões diferentes.

Quadro 5 –Concentrações de siloxanos totais de acordo com a origem (Dewil *et al.*, 2006)

Sistema	Local	Siloxanos Totais (mg/m ³)
ETAR	Suíça	25,1
ETAR	Alemanha	59,8
ETAR	Bélgica	20,0
ETAR	Reino Unido	Superior a 400
ETAR	Reino Unido	Superior a 16
ETAR	Alemanha	36,3
AS	Alemanha	4,8
AS	Austria	9,3

Através da análise destes dados é possível concluir que a concentração de siloxanos verificada em biogás de digestor anaeróbio é claramente superior à registada em aterro sanitário.

Uma explicação para a diferença de concentrações registadas prende-se com a diferença de temperaturas entre os dois sistemas, e em como esta afecta a pressão de vapor e conseqüentemente a volatilização dos siloxanos.

Tipicamente as temperaturas são superiores em DA, sendo por esta razão a concentração de siloxanos superiores neste sistema.

De forma a estimar o potencial impacto da temperatura na pressão de vapor Mc Bean (2008) utilizou a pressão de vapor de D4 para derivar a seguinte equação que traduz a pressão de vapor em função da temperatura (McBean, 2008)

$$VP = 0,2223 e^{0,0623 T} \quad \text{Equação 1}$$

Onde VP é a pressão de vapor em mmHg (1 mmHg = 133 Pa) e T é a temperatura em °C.

Recorrendo à equação verifica-se um acréscimo de volatilização de 2,11 ao aumentar a temperatura de 25°C para 37°C.

Mc Bean (2008) demonstra então que apenas pelo acréscimo da temperatura se chega à diferença de valores de concentração de aterro para o digestor.

Segundo Wheless e Pierce (2004), D3, D4, D5, L2 e L3 são geralmente os únicos siloxanos com concentrações acima dos limites de detecção em aterros sanitários. Em média, D4 é o que mais contribui para a percentagem total de siloxanos, representado cerca de 60% do total, seguindo por L2, D5 e L3.

Em geral, no biogás de aterro encontra-se presente L2 e L3 enquanto que em biogás proveniente de digestor isso não acontece. Uma explicação possível para este facto prende-se com a diferença de solubilidade dos compostos. L2 é mais solúvel em água que o D4 ou D5; L3 é mais solúvel em água que D5 e comparável a D4.

3.4. DEPOSIÇÃO DE DIÓXIDO DE SÍLICA

Durante a combustão do biogás na presença de siloxanos, a sílica é libertada e combina-se com o oxigénio livre presente ou com outros elementos presentes na combustão do gás.

Os depósitos formados contêm principalmente sílica e silicatos, tais como SiO_2 ou SiO_3 , porém podem igualmente conter outros compostos como cálcio, cobre, sódio, enxofre e zinco (Tower, 2003a, 2003b).

A grande parte dos depósitos causados pela combustão dos siloxanos apresentam uma tonalidade esbranquiçada que também poderá ser acastanhada, dependente da combinação de compostos presentes, com uma textura que pode variar, alguns poderão ser bastante regulares, enquanto que outros se poderão assemelhar a areia. Estes depósitos podem cobrir toda a superfície, atingido espessuras de vários milímetros, o que dificulta a sua remoção, seja mecânica ou química (Tower, 2003a, 2003b, Dewil *et al.*, 2006, Tower e Wetzel, 2006a, Accettola *et al.*, 2007, McBean, 2008).

A propensão para a deposição destes compostos está dependente da frente da chama, área de superfície aquecida, velocidade de rotação, equipamento de pós combustão, recuperação de calor e catálise.

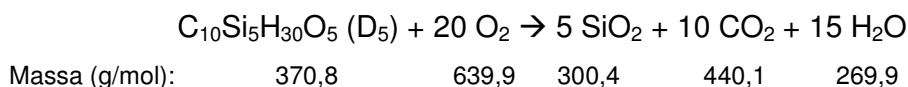
Durante o processo de digestão anaeróbia, a maior parte dos siloxanos são libertados dos flocos das lamas, devido à quebra de ligações da matéria orgânica, consequência do aumento da temperatura. Estes compostos acabam no biogás, especialmente os cíclicos, como D4 e D5, os quais são detectados em quantidades significativas no biogás durante a digestão das lamas (Dewil *et al.*, 2006, Tower e Wetzel, 2006a, Accettola *et al.*, 2007, McBean, 2008).

As moléculas mais pequenas tal como D3, volatilizam rapidamente, além de que também se apresentam em menores quantidades. No caso de moléculas maiores, tal como D6 não volatilizam durante a digestão de lamas devido a sua baixa pressão de vapor, razão pela qual permanecem retidos na fase sólida. Este pressuposto também se verifica para os polidimetilciclosiloxanos (PDMS) não voláteis (Dewil *et al.*, 2007).

3.4.1. QUANTIFICAÇÃO DA DEPOSIÇÃO

Apesar de não existir nenhuma forma exacta de quantificar os subprodutos da combustão dos siloxanos que se depositam nos equipamentos, estima-se que pelo menos 0,1% a 0,5% não são expelidos com os gases de escape. Assumindo esta premissa, podem realizar-se determinações tendo por base a massa de depósito que resta (Tower, 2003a, 2003b).

Num motor que queima 238 Nm³/h de biogás, que contém 1 ppm v/v (15,37 mg/m³) de siloxanos tal como D₅, entra no motor 87,8 g/dia de D₅. Assumindo uma combustão completa, as 87,8 g/dia de D₅ serão convertidas em 71,1 g/dia em dióxido de sílica, de acordo com a seguinte reacção:



Equação 2 – Formação de dióxido de sílica (Tower, 2003b)

De acordo com o exposto, após um ano de operação contínua, a quantidade de siloxanos que entra nos motores é 32,0 kg. Assumindo que toda a quantidade que entra no sistema é convertida em dióxido de sílica, ao fim de um ano formam-se durante a combustão de biogás, 25,9 kg de SiO₂. Assumindo que destes apenas 0,1 a 0,5% não são expelidos para a atmosfera, obtêm-se entre 2,6 g a 12,9 g por ano ficam depositadas no interior dos motores. (Tower, 2003a, 2003b).

No Quadro 6 encontram-se os dados obtidos pela empresa AFT, em termos dos silicatos produzidos considerando uma taxa de fluxo de biogás igualmente de 238 Nm³h⁻¹ for a para um motor com potência de 1 MW. Esta simulação de dados pretende traduzir o que ocorre e resumidamente dar uma percepção exacta em termos numéricos da deposição, que resulta em problemas graves para os equipamentos.

Quadro 6 – Simulação da deposição de dióxido de sílica (adaptado de AFT, 2008)

Espécies	Peso Molecular	% Sílica	Concentração Gás		Silicatos Produzidos (na forma de SiO ₂)	
			ppm (v)	mg/m ³	kg/h	kg/ano
Tetrametilsilano	88,2	31,84	1,0	3,66	0,0006	5,2
Trimetilsilanol	90,2	31,14	1,0	3,74	0,0006	5,2
Tetrametildisiloxano	134,3	41,82	1,0	5,57	0,0012	10,4
Pentametildisiloxano	148,4	37,87	1,0	6,15	0,0012	10,4
L2 (MM)	162,4	34,60	1,0	6,73	0,0012	10,4
Hexametiltrisiloxano	208,5	40,42	1,0	8,64	0,0018	15,6
L3 (MDM)	236,5	35,63	1,0	9,80	0,0018	15,6
L4 (MD2M)	310,7	36,17	1,0	12,88	0,0024	20,7
L5 (MD3M)	384,9	36,50	1,0	15,95	0,0030	25,9
D3	222,5	37,88	1,0	9,22	0,0018	15,6
D4	296,6	37,88	1,0	12,29	0,0024	20,7
D5	370,8	37,88	1,0	15,37	0,0030	25,9
D6	444,9	37,88	1,0	18,44	0,0036	31,1

4. IMPACTE DOS SILOXANOS NOS EQUIPAMENTOS DE APROVEITAMENTO ENERGÉTICO

4.1. CARACTERIZAÇÃO DOS SISTEMAS DE APROVEITAMENTO DE ENERGIA

De forma a proporcionar uma melhor compreensão dos danos causados nos motores de aproveitamento de energia, assim como uma melhor identificação e percepção das zonas onde ocorre a deposição de siloxanos. Este subcapítulo é dedicado a uma breve caracterização dos motores usados no processo de valorização energética. Na área das energias renováveis, os equipamentos usados na geração de energia são:

- Microturbinas
- Turbinas de gás
- Motores de Ciclo Otto
- Células de Combustível

4.1.1. MICROTURBINAS E TURBINAS DE GÁS

As microturbinas são turbinas de gás mais pequenas, que queimam biogás misturado com ar comprimido. Os gases quentes pressurizados que resultam da combustão são forçados a sair da câmara de combustão para as pás da turbina, causando a sua rotação e accionando o gerador, o diagrama de fluxo deste mecanismo encontra-se ilustrado na Figura 14.

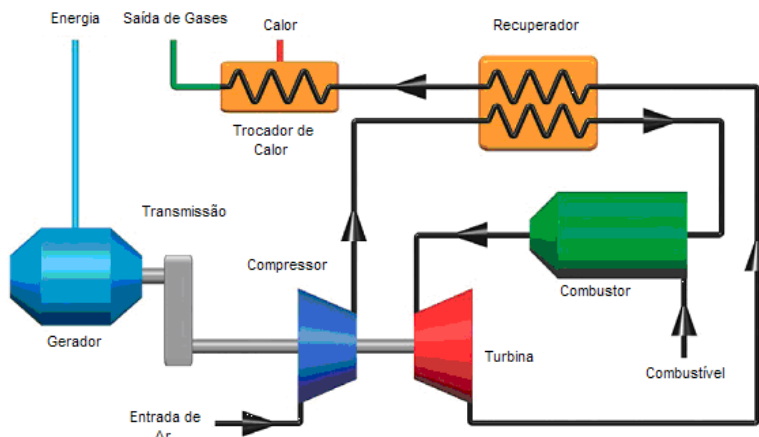


Figura 14 – Diagrama do mecanismo de funcionamento de uma microturbina (adaptado de Ingersoll Rand, 2008)

A maior parte das microturbinas incluem um compressor, recuperador e vários aparelhos de controlo da combustão, assim como de conversão de electricidade.

No diagrama anterior encontram-se igualmente representados os mecanismos de aproveitamento de energia térmica, centrados no recuperador de calor libertado pelos gases que provém da combustão.

Estes motores são conhecidos pela sua combustão relativamente limpa, baixa emissão de poluentes, particularmente de NO_x (Wang *et al.*, 2003).

A figura seguinte ilustra os constituintes da microturbina, de uma forma detalhada, dando assim uma noção dos locais exactos que serão mais a frente abordados quanto à deposição de siloxanos.

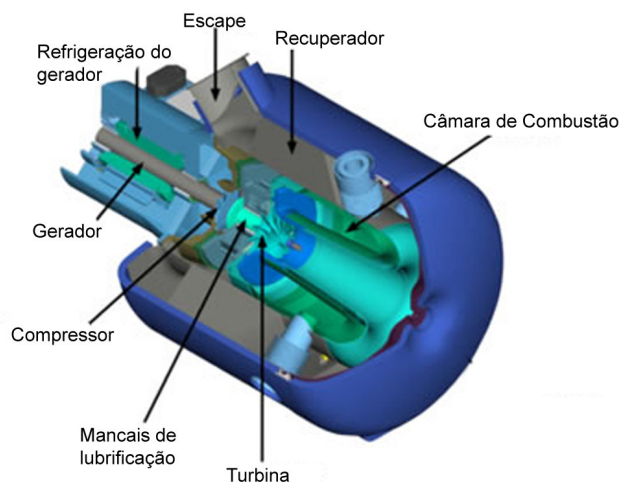


Figura 15 – Esquema de uma microturbina (adaptado de EPA, 2002)

As turbinas de gás convencionais apresentam uma constituição em tudo semelhante à das microturbinas. Apresentam maiores dimensões, assim como maiores potências de funcionamento, tendo aplicação em instalações de maiores dimensões.

No entanto, em termos de funcionamento e principais constituintes são muito semelhantes, pelo que para este estudo e dado que o objectivo principal deste capítulo é a percepção dos principais elementos constituintes de forma a

identificar os locais de deposição do siloxanos, será considerada apenas esta caracterização.

4.1.2. MOTORES DE CICLO OTTO

Genericamente, o motor de ciclo Otto converte energia química em energia mecânica pela combustão útil de combustível. A energia química é libertada quando ocorre a ignição, provocada pela vela de ignição, da mistura combustível – ar na câmara de combustão (cilindro). O gás produzido nesta reacção rápida expande obrigando ao movimento do êmbolo (pistão), no interior do cilindro. Os componentes básicos de um motor a quatro tempos são a câmara de combustão (cilindro), êmbolo (pistão), válvulas de entrada e saída de ar (válvulas de selagem). Durante os vários estágios do ciclo de combustão o êmbolo apresenta movimentos lineares verticais repetitivos no interior do cilindro, com conseqüente abertura e fecho das válvulas de entrada de ar e saída de gases da combustão (OEL, 2001).

O movimento linear do pistão é posteriormente convertido num movimento de rotação do eixo. O eixo é desenhado para promover o equilíbrio entre os cilindros, que sofrem ignição separadamente (num motor a quatro tempos o funcionamento típico é 1-2-4-3 ou 1-3-4-2) (OEL, 2001).

Na Figura 16 encontra-se a representação um cilindro constituinte de um motor de ciclo Otto, neste estão presentes os seus constituintes principais, focados anteriormente.

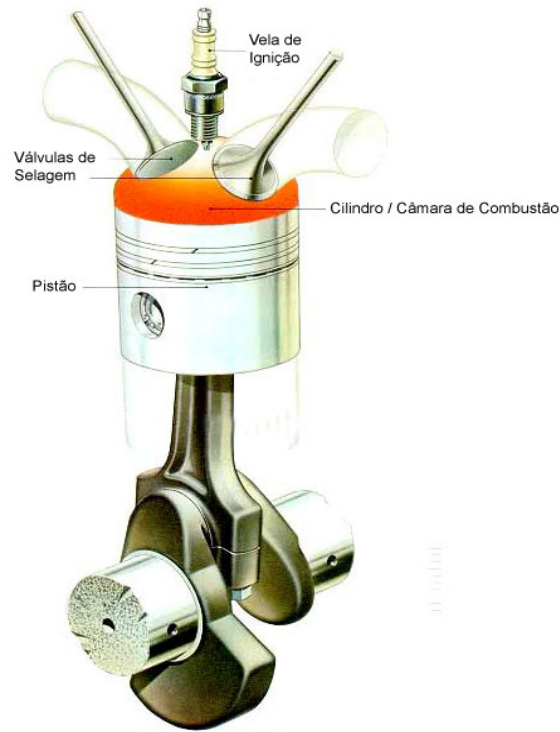
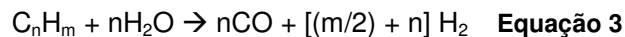


Figura 16 – Representação de cilindro de um motor de ciclo Otto (OEL, 2001)

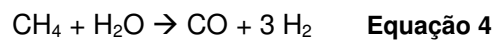
Os motores de ciclo Otto funcionavam essencialmente com gás natural e foram modificados para se adaptarem as especificidades do biogás. Por isso, funcionam com maiores volumes de combustível, dada a percentagem de CO₂ no biogás, e são mais resistentes, aceitando elevadas concentrações de contaminantes (Goldstein, 2006; Goldstein e Spencer, 2007).

4.1.3. CÉLULAS DE COMBUSTÍVEL

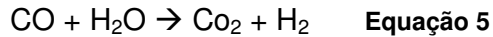
Nas células de combustível o combustível é transformado em hidrogénio, num processo designado por reformação, genericamente a transformação é traduzida pela seguinte equação:



No caso específico do metano:



Este processo ocorre a temperaturas elevadas 700 – 1100 °C, na presença de uma base metálica catalítica (por exemplo níquel), o vapor de água reage com o metano para formar monóxido de carbono e hidrogénio (Equação 4), adicionalmente o hidrogénio pode ser recuperado a baixas temperaturas com a produção de CO₂, equação seguinte.



A célula de combustível combina oxigénio, da atmosfera circundante, e hidrogénio para gerar electricidade e água. O hidrogénio é alimentado no lado de ânodo da célula onde encontra um catalisador. O catalisador tira os electrões negativamente carregados do hidrogénio, que são depois conduzidos para fora da célula por um circuito externo. Os iões de hidrogénio (H⁺) viajam pelo electrólito contido na célula de combustível até que eles alcançam o cátodo. Uma vez no cátodo, o ião de hidrogénio (H⁺), o electrão que viajou pelo circuito externo e a molécula de oxigénio unem-se. Os subprodutos da reacção electroquímica que acontece em uma célula de combustível são electricidade, vapor de água e calor. Teoricamente, o vapor de água pode ser reciclado para produzir hidrogénio adicional. O calor desperdiçado pode ser utilizado por aquecer água, aquecimento espacial e arrefecimento. A conversão directa de combustível em electricidade permite a célula de combustível alcançar eficiências substancialmente mais altas que a combustão que está limitada pela Lei das Termodinâmicas de Carnot. As células de combustível alcançam eficiências de 35% a 90% que dependem do facto de se realizar co – geração (Nextenergy, 2009).

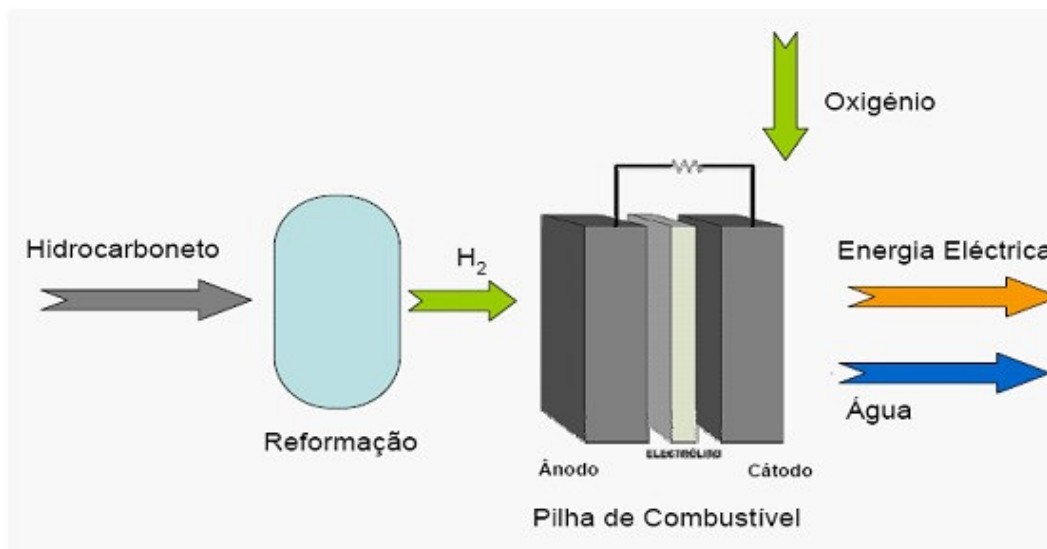


Figura 17 – Representação do funcionamento de uma célula de combustível (Algar, 2009)

4.1.4. ANÁLISE DOS DIFERENTES EQUIPAMENTOS

De forma a comparar os diferentes equipamentos usados no aproveitamento energético do biogás, no Quadro 7 encontra-se a caracterização das eficiências e emissões tendo em conta a potência dos equipamentos.

Quadro 7 – Características dos diferentes equipamentos (adaptado de Spiegel e Preston, 2000; WADE, 2008)

Equipamento	Intervalo de Potência (MW)	Eficiência Eléctrica	Eficiência em Co-geração	Emissões NO _x (ppm)
Turbinas	0,5 – 150	28 – 42%	75 – 90%	35 – 50
Microturbinas	0,025 – 0,5	24 – 30%	70 – 90%	< 4 – 9
Motor de ciclo Otto	0,8 – 20	30 – 45%	50 – 80%	27
Células de Combustível	0,01 - 10	35 – 45%	90%	≈ 0,44

A eficiência eléctrica para turbinas de gás mais recentes, varia entre os 28 a 42%, para ciclo simples, no entanto as eficiências típicas são de 32%. Para sistemas de potência superior a 3 MW, a emissão de gases é feita a uma temperatura de aproximadamente 540°C, esta pode ser aproveitada para

aquecimento da caldeira e produção de energia térmica. Estes sistemas de ciclo combinado produzem eficiências globais para 75 a 90%, diminui a percentagem de energia eléctrica aproveitada, no entanto a eficiência global é muito mais vantajosa, o que em termos gerais justifica (WADE, 2008).

As microturbinas representam como vantagem o facto de serem unidades modulares, permitindo a qualquer momento o aumento de capacidade da instalação, constituem uma opção viável para AS mais pequenos e antigos em que a qualidade e quantidade do biogás não suporte as soluções tradicionais de aproveitamento de energia. Isto porque, são capazes de operar com combustíveis de baixo poder calorífico, biogás com níveis de metano de 35% ou mesmo mais baixo que 30% (EPA, 2002).

No entanto, apresentam uma eficiência mais baixa que os motores de ciclo Otto e de outros tipos de turbinas, e consomem cerca de mais 35% de combustível por kWh produzido (EPA, 2002).

Esta baixa eficiência aumenta os custos do sistema quando se usa combustíveis mais caros, como gás natural ou gasóleo, porém este facto é menos relevante com combustíveis de baixo custo, como é o caso do biogás (Wheless e Pierce, 2004).

São sensíveis à contaminação por siloxanos, sendo que é expectável que no caso de se utilizar micro turbinas o pré-tratamento do biogás seja mais exigente do que no caso de motores de ciclo Otto ou outras turbinas.

A queima realizada por microturbinas é ambientalmente mais limpa do que a de motores de ciclo Otto. Tipicamente os níveis de emissão de NO_x são cerca de um décimo das verificadas em motores de ciclo Otto a funcionar em condições óptimas o mesmo é válido para a queima em flare, Quadro 7.

Contudo, no caso das células de combustível, como a conversão de combustível em energia ocorre por via electroquímica, o processo é praticamente isento de emissões, silencioso e altamente eficiente.

Para instalações mais pequenas a opção mais inteligente será as microturbinas, tal como já referido, uma vez que requerem menos espaço, são desenhadas para produzir entre 25 a 500 kW cada; e nos casos em que se pretendam menores emissões também se justifica a sua escolha (Goldstein e Spencer, 2007).

No entanto para instalações de maiores dimensões usualmente são usados motores de combustão interna (ciclo Otto), isto porque são mais resistentes aos diferentes contaminantes e queimam maiores volumes de gás.

4.2. IMPACTES PROVOCADOS PELA PRESENÇA DE SILOXANOS NOS MOTORES

O impacte provocado pelos produtos da combustão dos siloxanos pode ser profundo, dado que afectam o funcionamento dos equipamentos, aumentando a sua periodicidade de manutenção e consequentemente os custos associados ao seu uso. Em linhas gerais provoca os seguintes impactes (McBean, 2008; Devine, 2006; Tower, 2003a, 2003b; Ajhar e Melin, 2006; Deed *et al.*, 2002; Wheless e Pierce, 2006):

- Provocam a erosão de alguns componentes dos motores, conduzindo à falha prematura dos mesmos;
- Redução de cerca de 50% a 75% da vida dos motores;
- Diminuição de eficiência dos motores ao longo da exploração;
- Aumento da frequência de manutenções;
- Aumento da periodicidade de mudança de óleo dos motores;
- Aumento de emissões atmosféricas;
- Aumento dos custos de operação/ manutenção.

A deposição em forma de dióxido de sílica acarreta graves danos nos motores, devido à abrasão da superfície dos motores, assim como ao sobreaquecimento dos mesmos devido ao isolamento térmico que provoca, afectando o funcionamento das velas de ignição. Além dos problemas relacionados com o funcionamento directo dos motores, ainda há a afectação dos sistemas de tratamento dos gases da combustão (Appels *et al.*, 2008a).

Segundo Appels *et al.* (2008a) o sistema a funcionar em Trecatti, no Reino Unido, registou uma concentração de siloxanos de 400 mg/m³, que resultou numa falha dos motores em apenas 200h de operação.

Para a remoção de siloxanos, no sistema anteriormente descrito é necessária uma substituição semanal do carvão activado, sendo que os custos de

substituição para este material neste caso alcançam praticamente os 2.000€ (Appels *et al.*, 2008a).

Um motor de ciclo Otto que opere com biogás sem pré tratamento sofre uma redução do seu tempo de vida de 50 a 75 %. O tempo de vida do óleo do motor sofre igualmente uma redução devido a presença de siloxanos. A periodicidade da mudança de óleo é ditada pela presença de siloxanos, uma concentração de 100 a 120 ppm é considerada por alguns fabricantes como condição limite para a mudança de óleo (Devine, 2006).

Tower e Wetzel (2006a) referem que um motor de ciclo Otto que queime 200 Nm³/h de biogás contendo apenas 1 ppm de siloxanos, D5 neste caso, irá gerar 5kg por ano, quando operado continuamente, porém nem todo o SiO₂ fica retido no motor.

Segundo Tower (2003b), o que fica retido é mais que suficiente para causar estragos e exigir manutenção ao fim de 500 horas, ou menos de operação.

Refere ainda que a manutenção completa de um motor com potência a 1 MW de forma a fazer face aos problemas provocados pela presença de siloxanos terá um custo associado de 60 mil dólares americanos, ou mais.

Os motores de ciclo Otto apresentam deposição na câmara de combustão, nas velas de ignição, válvulas de selagem, coroa do pistão e paredes do cilindro. O que se traduz na redução da compressão e eficiência dos motores, ao longo do tempo de operação (Devine, 2006; Mc Bean, 2008, Appels *et al.*, 2008; Tower, 2003a, 2003b, Tower e Wetzel, 2006a).

Nas Figuras 18 e 19 são visíveis os efeitos de deposição de SiO₂ num motor de ciclo Otto.



Figura 18 – Deposição de dióxido de sílica nos pistões de um motor de ciclo Otto (Appels *et al.*, 2008a)



Figura 19 – Deposição de dióxido no cilindro (Tower e Wetzler, 2006a)

O nível de siloxanos presentes é directamente proporcional ao aumento de manutenção e substituição de equipamento, o tempo de vida das velas de ignição pode ser reduzido em cerca de 90%, devido à deposição de SiO₂ (Devine, 2006).

Na figura seguinte, vê-se imagens de várias velas de ignição nas quais são visíveis a deposição de dióxido de sílica.



Figura 20 – Deposição de dióxido de sílica nas velas de ignição (Griffin, 2000)

Na Figura 21 encontra-se os efeitos da deposição de SiO₂ num cilindro de um motor de ciclo Otto, e na Figura 22 é possível identificar os depósitos de SiO₂ nas válvulas de selagem, os quais afectam o seu funcionamento impedindo a sua selagem (McBean, 2008).



Figura 21 – Deposição de dióxido de sílica no cilindro de um motor de ciclo Otto(SILOXA, 2009)



Figura 22 – Deposição de dióxido de sílica nas válvulas de selagem (SILOXA, 2009)

No caso de turbinas, a deposição de siloxanos resultantes da combustão, ocorre em zonas mais quentes, principalmente nas primeiras linhas das pás das turbinas e bocal (entrada da turbina). A deposição também acontece nos óleos lubrificantes das turbinas, tal como no caso anterior (Appels *et al.*, 2008a).

A contínua operação das turbinas de gás em que o biogás que apresente siloxanos, levará a uma elevada erosão das pás da turbina e uma diminuição significativa de eficiência de operação (AFT, 2008, Wheless e Pierce, 2004).

Num teste piloto de uma unidade de microturbinas de 30 kW a decorrer em um aterro sanitário da Califórnia, comprovou-se que com um funcionamento de mais de 2.000 horas já se verificava um desgaste e abrasão significativos, devido a substâncias abrasivas tais como siloxanos, presentes no biogás.

Estudos desenvolvidos pela empresa Capstone comprovaram a degradação provocada pelos siloxanos em diversos locais, apostando na remoção destes compostos (Wang *et al.*, 2003).

Segundo McBean (2008) uma instalação na Florida com três motores Waukesha 720 kW, demonstrou deterioração do equipamento, que exigia manutenção com intervalos de três dias.

A acção dos siloxanos era igualmente patente no óleo de lubrificação dos motores, facto que exigia a sua mudança a cada 500 horas de operação, o que representa um elevado custo de exploração.

McBean (2008) refere ainda que um aproveitamento de biogás de 30.000 a 40.000 m³, se traduz em centenas de gramas de siloxanos que se convertem em dióxido de sílica todos os dias.

Nas figuras seguintes são evidentes os danos causados pela presença de siloxanos no biogás, tanto nas pás da turbina como no bocal.



Figura 23 – Deposição de dióxido de sílica em turbinas (AFT, 2008)

No entanto, a exposição prolongada a biogás sem qualquer pré tratamento resulta numa progressiva perda de performance devido à deposição de sílica que ocorre na câmara de combustão e recuperador de calor. Por fim, os depósitos de sílica, ao aumentarem a sua espessura provocam a empenamento da turbina devido a partes de dióxido de sílica que se libertam e depositam (Wheless e Pierce, 2004; Appels *et al.*, 2008).



Figura 24 – Deposição de dióxido de sílica numa turbina (SILOXA, 2009)

Em ambos os casos, a periodicidade de mudança de óleo dos motores sofre um aumento significativo, aumentando os custos com a manutenção.

As células de combustível usam o sistema de oxidação para converter o metano em hidrogénio, tal como no sistema de controlo de emissões, portanto este sistema requer elevada qualidade e pureza do biogás, caso contrário o sistema entra em ruptura (Wheless e Pierce, 2004).

Recorreu-se a exemplos internacionais de forma a que aprendendo com o que já realizado internacionalmente e com as dificuldades já sentidas em diversas instalações se tenha consciência da importância da amostragem destes compostos assim como da sua remoção, isto porque mesmo não sendo a curto prazo, a longo acabarão sempre por implicar custos.

4.2.1. LIMITES DE SILOXANOS IMPOSTOS PELOS FABRICANTES DE MOTORES

A presença de siloxanos no biogás afecta a operação dos motores usados no aproveitamento energético, dado que encurta os intervalos de manutenção do equipamento, diminui a sua vida útil, assim como a sua eficiência térmica e eléctrica. Factos que levaram as empresas construtoras de motores a impor limites de concentração para os siloxanos presentes no biogás. No entanto, esta verificação de limites ainda é algo complicada, uma vez que ainda não se alcançou um método fiável de análise, mas mesmo assim com os que se dispõem já é possível realizar uma análise próxima da realidade, podendo

sempre utilizar um factor de correcção, tendo em conta o que se pense ser mais adequado.

Tendo em conta os impactes provocados pelos siloxanos nos diferentes equipamentos de aproveitamento de energia, os fabricantes impuseram limites de concentração de siloxanos no biogás, de forma a assegurarem o correcto funcionamento dos equipamentos. Assim o biogás terá de ser sujeito a pré tratamento de forma a não ultrapassar os limites e permitir uma correcta operação dos equipamentos.

No que diz respeito as microturbinas, a Capstone impôs limites de presença de siloxanos de $0,03 \text{ mg/m}^3$, isto depois de registar a falha de funcionamento das microturbinas em diversos locais (Wheless e Pierce, 2004).

No entanto, a Capstone, exige um sistema de remoção de siloxanos com uma eficiência de 100% para todas as suas aplicações, dado que acredita que é a única forma de a longo prazo não ter problemas associados à presença dos siloxanos (Wheless e Pierce, 2004).

Actualmente, as microturbinas Capstone são tolerantes a percentagens limitadas de siloxanos e operam continuamente durante alguns meses antes de ocorrer a falha dos motores (Wheless e Pierce, 2004).

No caso da Ingersoll-Rand, não existe a confirmação de qualquer problema associado aos siloxanos, no entanto estes já impuseram um limite de $0,06 \text{ mg/m}^3$ de siloxanos.

A Solar Turbines, por sua vez, encontrou já há alguns anos problemas associados à presença de siloxanos, pelo que em 2003 lançou uma circular em que anunciou tolerância zero aos siloxanos. A concentração máxima permitida por este fabricante é de 1 mg/m^3 , dado que na altura acreditavam ser a concentração mínima detectável (Wheless e Pierce, 2004).

O principal problema apontado por este fabricante é a deposição de SiO_2 na entrada da turbina.

Os fabricantes de motores de ciclo Otto aplicam igualmente restrições quanto à concentração de siloxanos presente no biogás, estas encontram-se esquematizadas no quadro seguinte, em conjunto com as limitações impostas para os outros equipamentos.

Quadro 8 – Limites de concentração de siloxanos impostos pelos fabricantes (adaptado de Wheless e Pierce, 2004; Pierce, 2005)

Tipo de Equipamento	Fabricantes	Limites Siloxanos (mg/m³)
Motores de ciclo Otto	Caterpillar	28
	Jenbacher	10
	Waukesha	25
Turbinas	Deutz	5
	Solar Turbines	0,1
Microturbinas	IR Microturbines	0,06
	Capstone Microturbines	0,03
Células de Combustível	-	0,6

No que diz respeito à presença de siloxanos segundo Wheless e Pierce (2004) o limite imposto por um dos construtores de células de combustível foi de 100 ppb(v).

A aplicação de motores de ciclo Otto no aproveitamento de biogás já é longa e até à data em poucos balanços feitos revelou-se mais vantajoso não realizar pré tratamento do biogás e suportar os custos de manutenção, no entanto os fabricantes optaram por impor os limites de siloxanos acima descritos.

Por isso, segundo Wheless e Pierce (2004), estes limites de parecem ser um tanto ao quanto arbitrários, isto porque a operação e manutenção dos motores não difere muito caso as concentrações sejam um pouco superiores ou inferiores. De facto, os motores de ciclo Otto parecem operar numa larga concentração de siloxanos, mas em geral, a manutenção tende a aumentar quando os níveis de siloxanos aumentam, o que levado ao extremo pode resultar em maiores custos de manutenção comparando ao pré tratamento.

Quanto aos limites aplicados às células de combustível, há registo de um fabricante que aplica um limite máximo de 0,6 mg/m³ (Wheless e Pierce, 2004).

4.3. IMPACTE PROVOCADO PELA PRESENÇA DOS SILOXANOS NAS CALDEIRAS

As caldeiras que queimam biogás também sofrem com a acção dos siloxanos presentes no biogás. Os depósitos de dióxido de sílica que ocorrem nos tubos reduzem a transferência de calor, o que se traduz numa perda de eficiência da caldeira.

Quando os depósitos atingem uma espessura elevada, os tubos ou são sujeitos a manutenção ou substituídos, sendo que a periodicidade desta manutenção ou mesmo substituição é directamente proporcional à concentração de siloxanos presentes no biogás. Na figura seguinte encontra-se ilustrada uma caldeira danificada pela deposição de dióxido de sílica, comprovando-se as problemas que a presença de siloxanos provocam (Tower, 2003b).

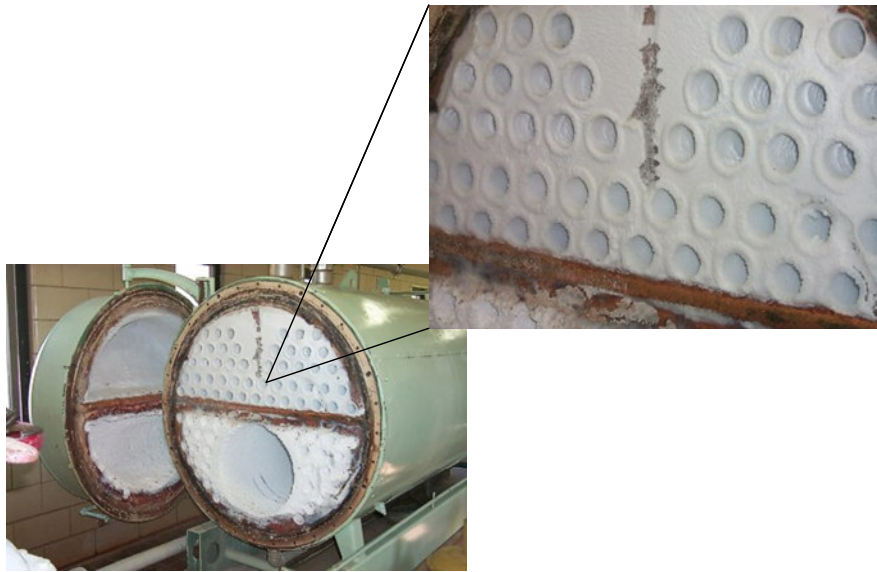


Figura 25 – Caldeiras danificadas pela deposição de dióxido de sílica (AFT, 2008)



Figura 26 – Depósito de dióxido de sílica nas tubagens de uma caldeira (Tower e Wetzel, 2006a, AFT 2008)

4.4. IMPACTE NOS EQUIPAMENTOS DE CONTROLO DE EMISSÕES ATMOSFÉRICAS

Os siloxanos constituem um problema não apenas para os motores de aproveitamento de energia, mas também para os equipamentos de controlo e mitigação de emissões atmosféricas.

Neste caso, os problemas associados poderão ser ainda mais graves. Este pressuposto é apoiado pelo facto de que quando não existe controlo de emissões apenas cerca de 0,5% dos siloxanos não são expelidos com os gases da combustão, ou seja, cerca de 95% são libertados para a atmosfera e sofrem decomposição, como já referido (Tower, 2003a, 2003b).

No caso destes compostos ficarem retidos por acção do equipamento de controlo de emissões atmosféricas, a acção dos siloxanos será muito mais destruidora. Neste caso os problemas que advêm da deposição de dióxido de sílica surgirão muito mais cedo, tanto nos motores como no equipamento de controlo de emissões (Wheless e Pierce, 2004).

De acordo com Tower a substituição de equipamento de controlo de emissões atmosféricas é de 200 mil dólares, sendo que a falha destes sistemas pode ocorrer em alguns meses, semanas, dias ou mesmo horas, dependendo da concentração de siloxanos presente.

Em alguns casos o sistema de controlo de emissões atmosféricas entrou em ruptura em menos de 100h de operação (McBean, 2008).

Como consequência da falha destes equipamentos o controlo das emissões atmosféricas fica comprometido, pelo que as emissões de NO_x e CO aumentarão.

Por estas razões nos sistemas em que se aplique controlo de emissões atmosféricas a remoção de siloxanos do biogás é extremamente necessária.

4.5. TÉCNICAS DE REMOÇÃO DE SILOXANOS – PRÉ TRATAMENTO DO BIOGÁS

A maioria das técnicas actualmente aplicadas são essencialmente curativas e tem por objectivo a remoção de siloxanos já em fim de linha.

O método comercialmente mais usado para remoção dos siloxanos, consiste na adsorção destes compostos por carvão activado. No entanto existem mais métodos em estudo e passíveis de serem utilizados para a remoção/neutralização destes compostos, que se descrevem de seguida.

4.5.1. ADSORÇÃO

Segundo Appels *et al.* (2008a), o método mais aplicado na remoção de siloxanos é a adsorção com carvão activado. No entanto, devido à elevada presença de contaminantes no biogás, com concentrações bastante diferentes, deve-se ter em linha de conta a competitividade que ocorre entre todos os compostos em relação ao meio adsorvente. Este facto constitui uma limitação da aplicação desta técnica, uma vez que a encarece, consequência da diminuição do tempo de vida do adsorvente.

É importante referir que a remoção de siloxanos deve ocorrer após a redução de humidade presente, assim como a eliminação de outros compostos tal como gás sulfídrico, desta forma privilegia-se a eficiência de remoção dos siloxanos presentes (Tower e Wetzel, 2004a).

Existem diversos tipos/classes de carvão activado no mercado, tal como o escudo de coco e grafite usado em biogás seco e comprimido no digestor anaeróbio (24,8 atm, ponto de condensação 4,4 °C).

Os resultados indicaram que o carvão activado sob estas condições poderá adsorver aproximadamente 10,00 a 15,00 mg de siloxanos por kg de carbono. A capacidade de adsorção define-se até ao ponto em que se detecte a passagem de siloxanos.

No caso do processo continuar, após a capacidade de adsorção ser excedida, os siloxanos continuarão a ser removidos, porém a quantidade de siloxanos que atravessa o carvão continuará a subir (Wheless e Pierce, 2004; Shin *et al.*, 2002).

Liang *et al.*, 2002, utilizou um meio de adsorção poroso de grafite para a remoção de siloxanos, no entanto não registou qualquer remoção dos siloxanos presentes.

Schweigkofler e Niessner (2001), realizaram testes utilizando diferentes materiais adsorventes, sendo estes Tenax TA, Crivo molecular de 13X, XAD II, Carbopack, carvão activado e gel de sílica, porém apenas os dois últimos obtiveram boas eficiências de remoção. De acordo com as eficiências obtidas o gel de sílica aparenta ser um adsorvente especialmente promissor com um elevado custo – benefício para aplicação no pré – tratamento do biogás (capacidade de adsorção de mais de 100mg/g), uma vez que pode ser usado simultaneamente na secagem do biogás, o que privilegia a remoção de siloxanos.

Um dos problemas da aplicação desta técnica está relacionado com a regeneração dos meios adsorventes, por exemplo no caso do carvão activado a sua regeneração é bastante complicada.

Segundo Schweigkofler e Niessner (2001), a regeneração térmica funciona melhor para o gel de sílica do que para o carvão activado.

Na aplicação destas técnicas deve ter-se sempre presente que o biogás se encontra saturado com vapor de água e que portanto a sua secagem é normalmente recomendada ou mesmo necessária.

Um dos métodos comumente utilizados é a refrigeração, a qual permite a condensação do vapor de água presente. De forma a obter pontos de condensação a temperaturas mais elevadas, o gás é comprimido antes de ser arrefecido.

Quando se pretendem atingir pontos de condensação mais baixos recorre-se à utilização de gel de sílica ou Al_2O_3 (Appels *et al.*, 2008a).

Schweigkofler e Niessner (2001) demonstraram que a diminuição da humidade relativa, à temperatura ambiente se traduz numa melhor eficiência de remoção com recurso ao gel de sílica.

A adsorção por carvão activado também é afectada pela percentagem de humidade relativa presente no biogás, quanto maior a humidade presente menor é a capacidade de adsorção, ou seja, mais cedo os contaminantes atravessam o meio sem ficarem retidos.

4.5.2. ABSORÇÃO

A absorção de siloxanos pode ser conseguida através da utilização de solventes orgânicos com ponto de ebulição elevado. Instalações para absorção de siloxanos incluem spray's e colunas compactas. Uma desvantagem considerável deste método de pré-tratamento consiste no facto de ser difícil obter uma eliminação completa dos elementos de silicone, uma vez que os siloxanos altamente voláteis são facilmente transferidos do solvente a elevadas taxas de fluxo de biogás (fenómeno de stripping).

Estes problemas não ocorrem quando os siloxanos são quimicamente absorvidos, ou seja, convertidos em compostos de baixa volatilidade (Appels *et al.*, 2008a).

Huppmann *et al.* (1996) usou tretadecano como absorvente e atingiu uma taxa de eliminação de 97% para D4.

Stoddart *et al.* (1999) registou um sistema de absorção usando óleo hidrocarboneto como solvente, apesar do objectivo principal consistir em remover compostos halogenados orgânicos, a remoção de siloxanos foi de 60%.

4.5.3. HIDRÓLISE QUÍMICA

A hidrólise catalítica básica ou ácida das ligações sílica – oxigénio aparentam ser bastante úteis. A elevada estabilidade destes compostos requer valores baixos de pH e/ou elevada temperatura (Dewil *et al.*, 2006).

Dimetilsiloxanos cíclicos e lineares são bastante estáveis contra a degradação química e bioquímica. Contudo, bases ou ácidos fortes conseguem quebrar a

ligação Si-O, originando polidimetilsiloxanos. Devido à percentagem significativa de CO₂ no biogás, a aplicação de absorventes básicos na remoção de siloxanos não é praticável, uma vez que ocorre a formação de carbonatos que precipitam na unidade de absorção básica.

Assim, apenas a solução de absorventes ácidos é praticável, dada a eficiência obtida na remoção de siloxanos.

Os materiais aquosos absorventes incluem soluções de ácido sulfúrico, ácido nítrico e ácido fosfórico (Schweigkofler e Niesser, 2001).

Schweigkofler e Niessner (2001) utilizaram ácido sulfúrico, nítrico e fosfórico para a absorção de D5 e L2. Obtiveram uma eliminação de siloxanos com uma eficiência de 95% com ácido sulfúrico (com concentrações de 97% e 48%) e ácido nítrico (65%) a uma temperatura de 60 °C. A uma temperatura ambiente (20°C), ou recorrendo a soluções ácidas menos concentradas, a máxima eficiência de remoção foi de 75%. A máxima eficiência de eliminação usando ácido fosfórico foi de 60% para o caso de L2 enquanto que para D5 foi de 48%. O que se revelou menos eficiente foi o ácido nítrico a 65% a 20°C, apresentando eficiências de remoção de 43% para L2 (Schweigkofler e Niesser, 2001).

Huppmann *et al.* (1996) utilizou hidróxido de sódio e ácido sulfúrico, para a remoção de siloxanos. Concluiu que o hidróxido de sódio não era eficiente na remoção de D4, dado que o dióxido de carbono presente no biogás era convertido em carbonato de sódio (Na₂CO₃) que ao precipitar colmatava a unidade de reacção, tal como comprovado por Schweigkofler e Niessner (2001), que concluíram que a hidrólise básica não era uma opção viável.

A utilização de ácido sulfúrico concentrado a uma temperatura de 60°C, a eliminação de D4 era de 99%. Uma solução de ácido diluída 50% apenas permitia uma eliminação de 26% de D4 (Schweigkofler e Niessner, 2006).

No entanto, a utilização de ácido sulfúrico para absorção líquida destes compostos, poderá conduzir a problemas uma vez que esta solução por fenómenos de stripping é transferida da coluna de absorção para os motores, provocando a corrosão dos mesmos.

Como tal a utilização de ácido nítrico será a mais indicada, uma vez que mostrou ser o segundo mais eficiente, permitindo sob determinadas condições

as mesmas eficiências de remoção do ácido sulfúrico, e não apresenta problemas de corrosão.

4.5.4. PROCESSO DE CONDENSAÇÃO USANDO AZOTO LÍQUIDO

Quando se expõe o biogás a um decréscimo de temperatura, forma-se um condensado que contém parte dos siloxanos presentes.

Schweigkofler e Neissner (2001) estudaram a eficiência de remoção de siloxanos do biogás quando este é arrefecido até aos 5°C, com uma humidade correspondente de 38% a 20°C. Comprovaram uma redução de D5 de 12 – 18% relativamente à sua concentração inicial.

O efeito na concentração do trimetilsilanol encontrado em aterro, foi de uma remoção de 27%, devido a sua solubilidade na água, este foi arrastado no condensado formado. Contudo, para as condições descritas, 88% da concentração inicial de siloxanos ainda se apresentava presente tanto em aterro como em digestor (Schweigkofler e Niesser, 2001).

Segundo o documentado por Wheless e Pierce (2004), a empresa Districts admitia uma remoção de siloxanos de 50% para digestor anaeróbio, nas condições de temperatura de 4,5 °C e uma pressão de 25 bar.

Este sistema esteve em funcionamento, demonstrando percentagens de remoção de em média 32%, sendo que a espécie para a qual se obtinha melhores resultados era a D4. Outras instalações que também aplicaram este método, obtendo percentagens de remoção entre os 19 – 49%.

No seguimento da aplicação desta técnica, foram realizados estudos com temperaturas de refrigeração mais baixas. Aplicaram-se temperaturas de -30°C obtendo uma percentagem de remoção de 95%, no entanto o recurso a temperaturas tão baixas provoca problemas relacionados com congelação, que ainda não estão de todo ultrapassados.

Em suma, os resultados só são francamente bons quando o biogás é arrefecido a temperaturas muito baixas, cerca de -30°C, esta solução é praticável, no entanto é demasiado dispendiosa, além de surgirem problemas de congelação (Appels *et al.*, 2008a; Wheless e Pierce, 2004).

Como resultado, e considerando temperaturas mais elevadas, este tratamento não é por si só capaz de remover os siloxanos presentes.

Portanto, não pode ser encarado como uma solução para a remoção dos siloxanos presentes no biogás, podendo no entanto ser utilizado como um coadjuvante no tratamento.

4.5.5. BIOFILTRAÇÃO

Accettola *et al.* (2008) com base na aplicação de métodos biológicos para o pré tratamento do biogás, para a remoção do gás sulfídrico e de odores, equacionaram a possibilidade da biodegradação dos siloxanos.

No entanto, dada a sua baixa solubilidade e elevada taxa de volatilização, os testes de biodegradação destes compostos é mais complexa.

Estudos anteriores comprovaram a sua biodegradação no solo, por um mecanismo de duas etapas. Na primeira há um rearranjo e hidrólise de PDMS com a produção de compostos com peso molecular mais baixo, como D4, D5, VMS lineares e silanol. Após a hidrólise parcial de PDMS e DMSD, a segunda etapa de degradação pode prosseguir, apresentando como produto final compostos inorgânicos solúveis na água.

Ao diminuir a percentagem de água na primeira etapa detectaram-se taxas de reacção mais elevadas, o que conduz à ideia geral que esta etapa é puramente química e catalizada por minerais de argila, enquanto que a segunda, por oposição deve ser biológica.

Rosciszweewski *et al.* (1998) comprovou que *Pseudomonas aeruginosa*, *Proteus mirabilis* e *Klebsiella pneumoniae*, degradavam siloxanos. Esta biodegradação apresentou uma maior eficiência para “polyethoxysiloxane” do que para PDMS. Os seus estudos comprovaram igualmente que a biodegradação destes compostos está relacionada com a sua estrutura e composição, sendo que os siloxanos de longa cadeia são de pior biodegradação do que os mais curtos.

Accettola *et al.* (2008) em estudos realizados sobre a biodegradação dos siloxanos demonstraram que o D4 pode ser biodegradado pelos microrganismos presentes nas lamas activadas.

O género *Pseudomonas* foi identificado como a espécie predominante na população presente, sendo que outros microrganismos também foram incluídos

tais como *Rhodanobacter*, *Zooglea*, *Mesorhizobium* e *Xanthomonadacea*. Em apoio a esta teoria está o facto de ter sido encontrado em maiores concentrações DMSD, produto de degradação de D4, nos ensaios experimentais quando em comparação ao branco utilizado.

No decorrer dos estudos realizados por Accettola *et al.* (2008) foi instalado um filtro biológico para o tratamento de biogás contaminado com siloxanos, os resultados obtidos demonstraram uma remoção de 10 – 20% para D3, no entanto o mesmo sistema em condições abióticas não demonstrou qualquer remoção, pelo que esta se deve à presença de microrganismos.

Com base nestes estudos conclui-se que esta técnica é passível de ser aplicada, constituindo uma opção de baixo custo e baixas emissões, mas que ainda carece de mais estudos que permitam a sua optimização e consequente aplicação.

4.5.6. PEROXIDAÇÃO

Todos os métodos anteriormente referidos são métodos curativos, contudo nos últimos estudos realizados existem registos de uma técnica preventiva de remoção dos siloxanos, a peroxidação. Appels *et al.* (2008b) demonstrou a aplicação da peroxidação na remoção dos siloxanos, com recurso aos seguintes agentes peroxidantes, H₂O₂ (peróxido de hidrogénio), POMS (peroximonosulfato) e DMDO (dimetildioxirano). A aplicação destes compostos é realizada antes da entrada das lamas no digestor anaeróbio.

A remoção que ocorre devido a presença destes compostos é explicada por dois mecanismos, primeiro pela quebra de ligações em siloxanos de elevado peso molecular, dando origem a compostos de peso molecular inferior que são oxidados a VMS. Segundo por destruição dos flocos (EPS) nos quais os siloxanos são adsorvidos, os quais acabam por volatilizar para a atmosfera.

Appels *et al.* (2008b) registou uma remoção de cerca de 50% para qualquer um dos agentes oxidantes, excepto no caso de DMDO em que atingiu uma remoção de 85% para D4.

Este método é inovador, dado que permite a remoção dos siloxanos antes da entrada das lamas no digestor, no entanto dadas as eficiências obtidas não é por si só suficiente para cumprir o exigido por parte dos fabricantes de

equipamentos, por esta razão deve ser visto como um método complementar ao tratamento, que possibilitará diminuir os custos com materiais adsorventes. Em conclusão, nenhum tratamento é 100% eficaz por si só, portanto só uma acção conjugada dos diversos métodos será viável na remoção destes compostos. Será sempre muito importante conseguir remover a humidade presente no biogás, de forma a não prejudicar a capacidade de adsorção, no caso de ser esta a solução a aplicar.

De seguida é apresentada uma solução disponível no mercado para a remoção destes compostos, a qual conjuga duas técnicas para a remoção.

A solução proposta pela empresa SILOXA (2007), para remoção dos siloxanos difere consoante a concentração destes compostos que esteja presente no biogás.

No caso de a concentração dos siloxanos ser inferior a 30 ppm, a solução consiste em arrefecer o biogás ao 2°C e posteriormente reaquece-lo aos 10°C. Reportam para esta técnica uma remoção de cerca de 25% dos siloxanos presentes.

No caso de a concentração de siloxanos ser superior a 200 ppm, a solução aplicada consiste em arrefecer o biogás aos -30°C, aquecendo-o posteriormente aos 10°C, o que asseguram remover cerca de 90% dos siloxanos.

O recurso ao arrefecimento permite prolongar a vida do carvão activado, pelas razões já explicadas.

5. METODOLOGIA E PLANEAMENTO DO TRABALHO DE INVESTIGAÇÃO

5.1. ASPECTOS GERAIS

Tal como referido no capítulo da introdução, a presente dissertação tem como objectivo a caracterização a nível nacional dos impactes sentidos pela presença de siloxanos nos sistemas de aproveitamento energético a partir do biogás bem como para o grau de conhecimento das pessoas responsáveis, destes compostos e dos seus efeitos nos sistemas.

No sentido de responder aos objectivos apresentados foi elaborado como instrumento de recolha de informação, um questionário, com especificidades diferentes para cada sistema, aterro sanitário e estações de tratamento de águas residuais.

Através do questionário pretendia-se numa primeira abordagem identificar e quantificar quantas unidades realizavam valorização energética, sendo que o aproveitamento energético do biogás constitui uma fonte importante de energia renovável.

Posteriormente e tendo em conta os problemas associados à presença de siloxanos no biogás, pretendeu-se avaliar o grau de informação relativamente a estes compostos, nas unidades que realmente realizavam valorização energética do biogás, na tentativa de perceber se as pessoas realmente estavam informadas sobre a existência dos mesmos e dos seus efeitos. Com vista ao combate desta possível lacuna, em anexo aos questionários foi enviada uma nota introdutória ao tema (Anexo 3), de forma a tornar o envio dos questionários não apenas numa situação de recolha de informação, mas também numa oportunidade de alerta e esclarecimento relativamente à presença destes compostos. Na nota enviada estava patente informação sobre as fontes de siloxanos, formas de identificar a sua presença nos equipamentos e os danos provocados pelos mesmos no decurso da exploração.

Os questionários enviados para os diferentes sistemas traduziam os objectivos acima referidos, aplicados à realidade de cada sistema.

No questionário enviado para AS (ANEXO 1) procurou-se determinar quais os resíduos depositados em AS, assim como quantificar as células em exploração

e as células seladas e quais os seus volumes. Na tentativa de relacionar estes dados com a presença de siloxanos.

No questionário enviado para ETAR (ANEXO 2) procurou-se estabelecer uma relação semelhante, tentando avaliar de que forma o tratamento secundário poderia afectar a presença ou não de siloxanos, espelhada nos possíveis impactes sentidos nos equipamentos, assim como a sua possível influência na produção de lamas, tanto primárias como secundárias.

Outra das questões colocadas era relativa ao tipo de digestor a operar na estação de tratamento, relativamente a sua temperatura de operação.

Os pontos acima descritos constituíam as diferenças maioritárias entre os dois questionários, sendo que em seguida os questionários eram idênticos.

Neste ponto as questões incidiam sobre qual a utilização do biogás, qual a sua produção, intervalos de monitorização dos diferentes constituintes e os seus resultados em termos de composição da matriz gasosa.

Numa segunda fase o questionário destinava-se apenas as instalações que realmente realizavam valorização energética, nesta altura questionava-se sobre o conhecimento dos siloxanos e se alguma vez já tinham identificado a sua presença nos equipamentos, por deposição de uma camada esbranquiçada.

De seguida pretendia-se uma caracterização mais detalhada dos sistemas de aproveitamento energético, com incidência nas características dos equipamentos instalados, como dados sobre a potência instalada de forma a avaliar o cumprimento da legislação em vigor, pretendia-se igualmente conhecer os dados relativamente aos custos associados à manutenção dos equipamentos.

As questões seguintes incidiam sobre o pré-tratamento do biogás, quais os métodos aplicados e quais os compostos que se pretendiam remover, assim como os custos associados a este processo, através destes dados seria possível perceber qual a solução mais vantajosa, se realizar tratamento a montante (pré-tratamento) ou a jusante (suportar os custos de manutenção/substituição de equipamentos).

Por fim, são solicitados os dados de produção de energia e qual a percentagem utilizada pelo próprio sistema, assim como se na instalação existe algum

sistema de controlo de emissões atmosféricas, dado que este tipo de equipamento agrava os problemas associados aos siloxanos.

5.2. ENTIDADES CONTACTADAS

Na prossecução dos objectivos anteriormente referidos, procedeu-se ao envio dos questionários para o máximo de entidades, de forma a realizar um levantamento correcto e representativo. De seguida encontram-se esquematizadas as entidades contactadas dentro de cada área de acção.

5.2.1. ATERRO SANITÁRIO

No âmbito da valorização energética de RSU, foram enviados questionários para as entidades representadas na figura seguinte, as quais correspondem as unidades de gestão de RSU.



Figura 27 – Sistemas de gestão de resíduos (APA, 2009)

5.2.2. ESTAÇÕES DE TRATAMENTO DE ÁGUAS RESIDUAIS

O questionário foi enviado para as entidades indicadas na figura seguinte. A Águas de Portugal presta serviço a cerca de 70% da população portuguesa, sendo a restante gerida por sistemas, em alguns casos, camarários.



Figura 28 - Sistemas de saneamento de águas residuais (adaptado IRAR, 2009)

OS questionários foram enviados quer para as entidades gestoras de ETAR quer para as gestoras de AS, contemplando um universo total de 56 entidades.

6. APRESENTAÇÃO DE RESULTADOS

6.1. TAXA DE RESPOSTA

Em termos globais, do universo de 56 entidades contactadas responderam apenas 23, o que corresponde a uma taxa de resposta de 41,1%.

A taxa de resposta obtida não é muito elevada, o que condiciona as conclusões, colocando em causa uma caracterização conclusiva quanto ao cenário nacional no que concerne aos sistemas de aproveitamento energético existentes.

Relativamente a sistemas gestores de AS, dos 31 contactados, apenas 12 responderam ao questionário enviado, neste caso a taxa de resposta é de 38,7%.

Enquanto que do universo de 25 entidades gestoras contactadas que operam estações de tratamento de águas residuais, apenas 11 responderam, o que se traduz numa taxa de resposta de 44%.

6.2. RESULTADOS REFERENTES A ATERRO SANITÁRIO

Na Figura 29 encontra-se a relação entre as entidades contactadas e as que efectivamente responderam, com atenção ainda para as que apresentavam valorização energética das respostas obtidas.

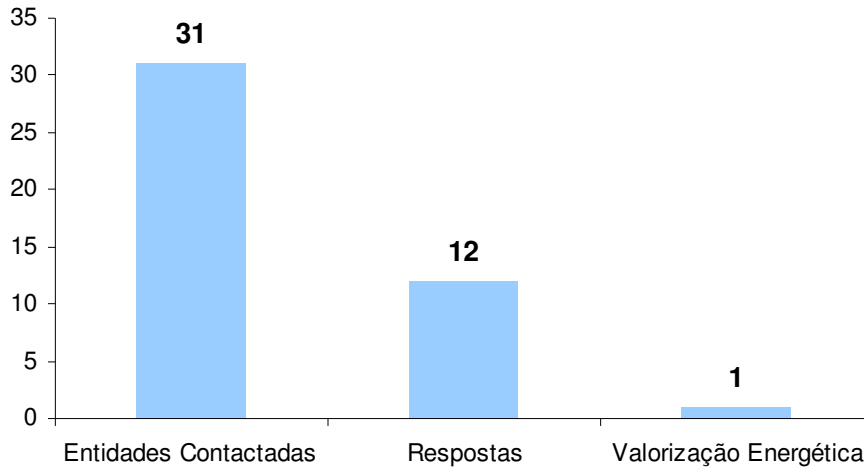


Figura 29 - Resumo das respostas obtidas em AS com incidência para as que realizavam valorização energética

Tal como é possível verificar através da análise do gráfico anterior apenas um dos sistemas que respondeu ao questionário e que realizava valorização do biogás tinha conhecimento da existência de siloxanos no biogás.

Através da figura seguinte é possível entender qual o destino do biogás gerado nos AS amostrados.

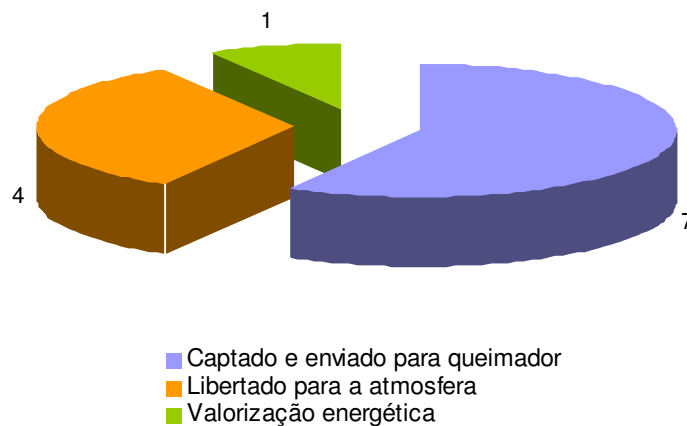


Figura 30 – Utilizações do biogás de Aterro Sanitário

Dos doze AS que responderam ao questionário enviado apenas um realiza valorização energética do biogás, sendo este o gerido pela ERSUC, enquanto sete o captam e queimam em flare e os restantes quatro o libertam para a

atmosfera. No Quadro 9, encontram-se esquematizados os dados quanto ao destino do biogás por entidade gestora, de forma a identificar os sistemas anteriormente referidos.

Os dados fornecidos pela entidade que realiza valorização energética foram muito escassos, sendo que apenas referiram que nas análises realizadas ao óleo de lubrificação do motor identificaram 60 ppm de siloxanos em 600 horas de operação. Este valor apesar de não estar no limite indicado por alguns fabricantes para a necessidade de uma mudança de óleo antecipada, de 100 a 120 ppm de siloxanos, como já referido anteriormente.

A mudança de óleo em condições normais é realizada em média após 800-900 horas de operação, considerando um crescimento directamente proporcional nessa altura a concentração de siloxanos presentes será de cerca de 90 ppm, valor já susceptível de causar estragos, os quais se acabarão por sentir a longo prazo.

Quadro 9 – Destino do Biogás gerado em Aterro Sanitário

Sistemas	Libertado para a Atmosfera	Captado e enviado para queimador	Valorização Energética
Lipor		✓	
Braval		✓	
Resíduos Nordeste	✓		
Residouro		✓	
Resioeste		✓	
Gesamb	✓		
Amcal	✓		
Valorsul		✓	
Resitejo	✓		
Ambilital	✓	✓	
Resulima		✓	
ERSUC			✓

No Quadro 10, encontram-se esquematizados os dados referentes ao número, área e volume das células em exploração e das que já se encontram seladas. A síntese destes dados é feita com vista a estabelecer uma relação entre o destino do biogás e a condição das células.

Será expectável que um AS apenas com células em exploração possa ainda não realizar a captação do biogás, numa fase inicial, enquanto que um AS já com células seladas capte obrigatoriamente o biogás, fazendo ou não valorização energética do mesmo.

Quadro 10 – Caracterização das células seladas e em exploração de cada AS

Entidades	Células Seladas			Células em exploração		
	N.º de Células	Área Total (ha)	Volume Total (m³)	N.º de Células	Área Total (ha)	Volume Total (m³)
Braval	5	7,7	933.031	1	1,5	186.606
Resíduos Nordeste	1	4,0	446.283	1	4,0	446.283
Residouro	1	1,5	250.000	1	1,5	250.000
Amcal	3	1,8	65.067	1	1,0	79.357
Valorsul	1	9	825.000	1	13,7	2.294.633
Ambilital	0	-	-	2	9,0	685.050
Resitejo	0	-	-	2	16,0	1.321.300
Resulima	0	-	-	5	10,0	1.080.434

Assim, através da análise dos quadros anteriores verifica-se que tal não é inteiramente verdade, isto porque os sistemas de Resíduos do Nordeste e Amcal possuem células seladas nas quais o biogás captado é libertado para a atmosfera. Em oposição a esta situação estão os sistemas Ambilital e Resitejo, no primeiro e tendo em conta que as duas células se encontram em exploração o biogás é captado e enviado para queimador enquanto que uma parte acaba por ser libertada para a atmosfera, no segundo caso tendo em conta que as células se encontram igualmente em exploração o biogás acaba por ser libertado para a atmosfera.

Há ainda a acrescentar que o aterro da Resitejo ainda se encontra em início de exploração, o que justifica que o biogás seja libertado para a atmosfera, sendo a concentração em metano bastante baixa como se verá mais adiante.

Os restantes sistemas captam o biogás, o qual é posteriormente enviado para o queimador, no caso da Resulima cerca de 65% do volume de encaixe do aterro sanitário encontra-se já ocupado.

Qualquer destes sistemas pode, posteriormente à selagem das células, iniciar a valorização energética do biogás gerado, exemplo disso são os resíduos do nordeste, os quais prevêem para o segundo semestre do corrente ano o arranque da valorização energética do biogás.

Relativamente ao tipo de resíduos depositados em AS, os sistemas Braval, Residouro e Resulima apresentavam deposição tanto de resíduos urbanos e equiparáveis como de industriais banais, nos restantes existe deposição apenas de resíduos urbanos e equiparáveis.

A Figura 31 refere-se à composição do biogás gerado por AS, ou seja, traduz qual a composição do biogás em termos de metano e dióxido e carbono, para os AS que colaboraram no questionário e que tinham dados disponíveis de monitorização das percentagens de gases presentes na matriz gasosa.

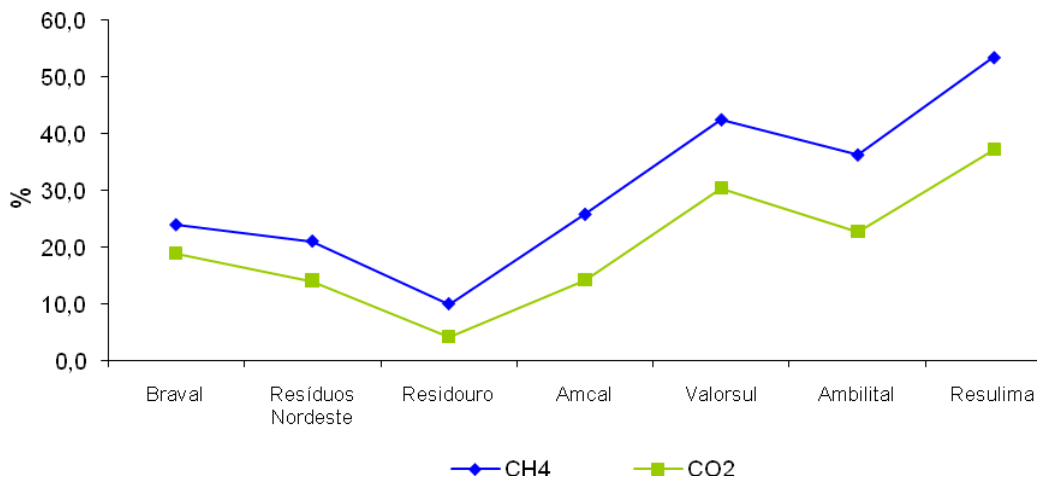


Figura 31 - Composição do Biogás expresso em CH₄, e CO₂, por aterro sanitário

Da figura anterior é possível concluir que o AS com melhor qualidade do biogás é o gerido pela Resulima, dado que apresenta a percentagem de metano mais

elevada. No entanto, neste sistema o biogás captado é queimado, não se realizando valorização do mesmo.

O biogás com pior composição corresponde ao da Residouro, dado que apresenta a menor percentagem de metano.

No Quadro 11 é possível ver em maior detalhe as percentagens presentes de cada constituinte por AS.

Quadro 11 – Caracterização da composição e frequência de amostragem do biogás por AS

Sistemas	Frequência de Amostragem	CH4 (%)	CO2 (%)	H2S (ppm)
Braval	Mensal	24,0	19,0	-
Resíduos Nordeste	Mensal	21,1	14,2	-
Residouro	Mensal	10,0	4,3	-
Amcal	Mensal	25,8	14,3	-
Valorsul	Mensal	42,5	30,5	27,0
Ambilital	Mensal	36,3	22,9	-
Resulima	Semanal	53,5	37,3	146,9
Resitejo	Mensal	1,3	1,2	6,5

Com a análise mais detalhada, espelhada no quadro anterior, é possível verificar alguns resultados importantes, por exemplo o valor de gás sulfídrico na Resulima, o qual é bastante elevado, permitindo concluir que caso este sistema equacione a instalação de um sistema de valorização o pré tratamento este contaminante deverá ser realizado.

Outro dado é o referente à frequência de amostragem, todas as entidades realizam amostragem da composição do biogás mensalmente, à exceção da Resulima que realiza análises semanalmente.

Os valores de composição do AS da Resitejo vão ao encontro do já analisado, tendo em conta que o aterro se encontra em fase de exploração com nenhuma célula selada, a deposição da matéria orgânica ainda não é considerável e a produção de metano é baixa.

6.3. RESULTADOS REFERENTES A ETAR

No Quadro 12 encontram-se esquematizados os resultados por ETAR, com DA na linha de tratamento, focam-se aspectos como o tipo de tratamento, produção de lamas e temperatura de funcionamento do DA.

Quadro 12 – Caracterização do tipo de tratamento e temperatura de operação do DA

ETAR	Habitantes	Tipo de Tratamento	Lamas primárias (m3/dia)	Lamas Secundárias (m3/dia)	Temperatura de operação do DA
Fernão Ferro	32.700	LA	289	432	Ambiente
Sesimbra	30.000	BF	84	-	Aquecido
Pinhal Novo	23.500	LA	13	30	Ambiente
Zona Industrial Autoeuropa	50.033	LA	242	-	Ambiente
Lagos	138.000	LA		7,7	Aquecido
Quinta do Lago	27.000	LA	2,57	18	Ambiente
Silves	15.300	LP	28	14	Ambiente
Urbana	45.563	LA	120	80	Aquecido
Fonte Quente	31.500	LA		30	Aquecido
Évora	59.784	LA	195	590	Aquecido
Bragança	41.955	LA	40	21,8	Aquecido
Mirandela	26.509	LA	33,4	17,1	Ambiente
Macedo de Cavaleiros	8.049	LP	10,1	4,6	Ambiente

Legenda: LA – Lamas Activadas BF – Biofiltração LP – Leito Percolador

Em qualquer sistema de aproveitamento de biogás de ETAR além dos benefícios que advém da valorização energética, tendo em conta um bom funcionamento do sistema, com poucas paragens e manutenções dentro do estabelecido, há sempre a considerar como custo associado a produção de lamas, sendo que neste caso a ETAR que apresenta uma maior produção de lamas é a de Évora.

Na perspectiva deste estudo há ainda a ter em conta que as lamas provenientes de ETAR terão provavelmente como destino final aterro, no sentido em que as lamas estarão contaminadas com siloxanos estas irão afectar a concentração destes compostos em AS, existe aqui um ciclo que sem tratamento adequado não será quebrado.

Relativamente a uma possível relação entre a produção de lamas associada e a presença ou não de siloxanos, não é possível retirar qualquer conclusão.

Neste caso, as entidades contactadas correspondem a várias unidades de tratamento, estações de tratamento de águas residuais, sendo que a análise incide detalhadamente sobre cada uma das unidades.

Inicialmente é possível verificar através da figura seguinte qual a representatividade das unidades que do universo amostrado apresentavam DA na linha de tratamento da fase sólida.

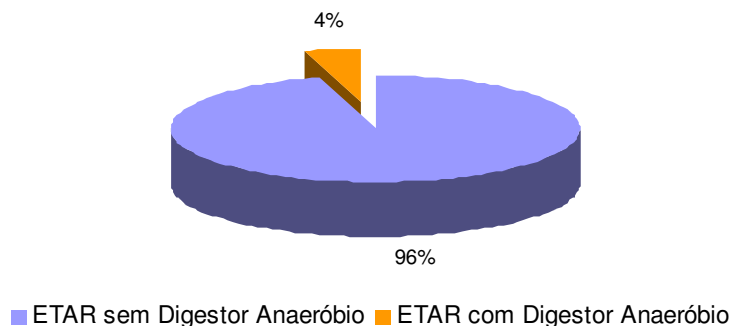


Figura 32 – Análise das unidades com digestão anaeróbia de lamas

Da análise da Figura 32 é possível verificar que 96% das ETARs amostradas, não apresentam DA na linha de tratamento da fase sólida, valor correspondente a 305 ETARs, resultante das 11 entidades que responderam ao questionário.

As unidades que apresentavam DA na linha de tratamento da fase sólida representavam apenas 4% do total, sendo apenas 13 ETARs.

Esta situação pode ser explicada pelo facto de as ETAR a nível nacional serem maioritariamente instalações de pequenas dimensões, dimensionadas para pequenas populações, em que portanto não se justificará a valorização energética. Além de que muitas das instalações funcionam em baixa carga, sendo que este sistema permite diminuir custos, e neste caso as lamas já saem estabilizadas, não sendo necessário o recurso a qualquer tipo de estabilização química ou biológica.

Aliado a estes dados, existe o facto de Portugal se encontrar numa fase de grandes investimentos na área do tratamento de águas residuais, sendo que existem várias instalações em construção, de forma a abranger todo o território nacional com tratamento de águas residuais.

Dos 4% das ETARs que apresentavam DA, correspondentes a 13, apenas 5 destas realizavam valorização energética do biogás.

Globalmente as ETARs que apresentavam valorização energética, representam apenas 1,64% do universo total de ETARs amostrado. Este valor é francamente diminuto, porém pode ser explicado por diferentes factores, alguns já anteriormente descritos, porém há ainda a considerar os elevados custos de primeiro investimento, assim como de exploração, operação e manutenção que um sistema de valorização energética implica.

Pelas razões já apresentadas, algumas das ETARs que têm DA na linha de tratamento, acabam por captar o biogás e queimá-lo em flare, ou ainda em outros casos libertam-no para a atmosfera.

Uma análise mais pormenorizada quanto à utilização do biogás pelas diferentes entidades é realizada em seguida.

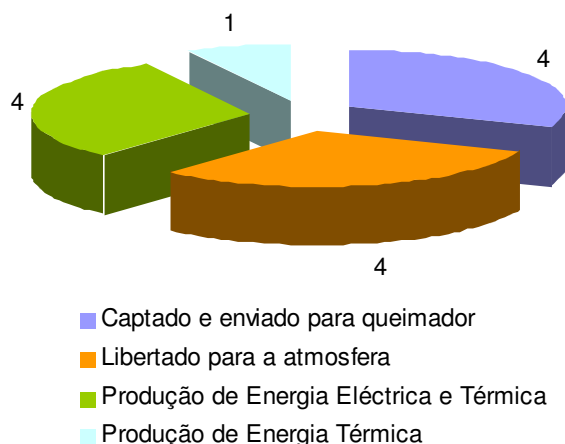


Figura 33 – Utilizações do Biogás de ETAR

Da análise da Figura 33 é possível ter percepção da utilização final do biogás, sendo que das 13 ETARs que apresentavam DA na linha de tratamento da fase sólida, apenas 5 realizavam valorização energética.

As ETARs de Pinhal Novo (SIMARSUL), Quinta do Lago (Águas do Algarve), Mirandela e Macedo de Cavaleiros (Águas de Trás-os-Montes e Alto Douro) libertam o biogás para a atmosfera, enquanto que as restantes Fernão Ferro e Zona Industrial de Palmela (SIMARSUL), Silves (Águas do Algarve) e ETAR Urbana (Águas da Figueira) captam o biogás gerado e queimam-no em flare, existindo aqui um potencial passível de ser utilizado que de momento se encontra desperdiçado.

As ETARs, que operam em co-geração, produzem energia eléctrica e térmica, são as de Sesimbra (SIMARSUL), Fonte Quente (Abrantáqua), Évora (Águas do Centro Alentejo) e ETAR de Bragança (Águas de Trás-os-Montes e Alto Douro), enquanto que a ETAR de Lagos (Águas do Algarve) apenas produz energia térmica.

Das unidades acima referidas apenas na ETAR da Fonte Quente foi detectado o desconhecimento dos siloxanos, sendo que nos restantes sistemas todos afirmaram ter conhecimento da existência destes compostos. Contudo, nenhum deles referiu alguma vez ter sentido qualquer problema devido a estes compostos, pelo que nunca detectaram a deposição destes compostos em qualquer equipamento.

De seguida é realizada a caracterização dos equipamentos de aproveitamento energético do biogás, relativamente aos motores e potência instalada. Assim como caracterização do pré-tratamento do biogás aplicado em cada sistema.

Quadro 13 – Caracterização dos motores aplicados na valorização energética

ETAR	Motor	Marca	Modelo	Potência (kW)
Sesimbra	Ciclo Otto	Valmet	634 G	120
Fonte Quente	Ciclo Otto	Valmet	HPC60V	120
Évora	Ciclo Otto	MAN	E2876 LE302	170
Bragança	Ciclo Otto	MAN	E2876 LE302	170

Através da análise do quadro anterior é possível verificar que todos os sistemas analisados apresentavam motores de ciclo Otto, no sistema de aproveitamento energético, todos a funcionar em co-geração.

Sendo estes motores os mais resistentes a contaminantes, tal como já referido anteriormente, é expectável que os impactes provocados pelos contaminantes presentes sejam de inferior magnitude.

Todas as unidades referidas, ETARs da Fonte Quente, Sesimbra, Lagos, Évora e Bragança, realizavam todas pré tratamento do biogás, com objectivo de remoção/neutralização de compostos contaminantes, sendo o comum entre todos a humidade.

Na ETAR da Fonte Quente é realizada uma lavagem, filtração e remoção da humidade presente, de forma a remover H₂S e a humidade. Na ETAR de Lagos é realizada uma filtração em cascalho que tem como função a redução do teor de humidade. Por fim, na ETAR de Évora utiliza-se um meio filtrante com função de remover H₂S assim como a percentagem de humidade. Por seu lado, no caso da ETAR de Sesimbra esta realiza pré tratamento ao biogás, removendo tanto os siloxanos como o H₂S e teor de humidade, sendo esta a única instalação que afirmou realizar remoção de siloxanos presentes na matriz gasosa.

No quadro seguinte encontra-se resumido o pré tratamento aplicado em cada ETAR, com ênfase para o contaminante removido em cada unidade.

Quadro 14 – Contaminantes removidos no pré tratamento realizado por ETAR

ETAR	Contaminantes		
	Humidade	H ₂ S	Siloxanos
Sesimbra	✓	✓	✓
Fonte Quente	✓	✓	x
Lagos	✓	x	x
Évora	✓	✓	x
Bragança	✓	✓	x

O sistema de pré tratamento do biogás instalado na ETAR de Sesimbra é comercializado pela empresa GtS Gastreatment Services, SOXSIA. Este pré tratamento conjuga a redução de humidade presente no biogás, com o recurso a um meio filtrante/adsorvente que adsorve tanto o H₂S como os siloxanos. A redução da humidade é conseguida pelo arrefecimento do biogás, o qual como já anteriormente referido, promove igualmente uma redução de uma percentagem de siloxanos que é arrastada no condensado formado.

As ETARs que apresentaram sistema de controlo de emissões foram a ETAR da Fonte Quente e a de Bragança, sendo que nenhuma das restantes possui qualquer sistema de controlo de emissões.

Quanto à composição do biogás de ETAR, a percentagem de metano varia entre os 65 e 70% tal como se pode verificar na Figura 34, sendo este valor bastante rentável em termos de valorização. Quanto às concentrações de dióxido de carbono estas rondam os 20%.

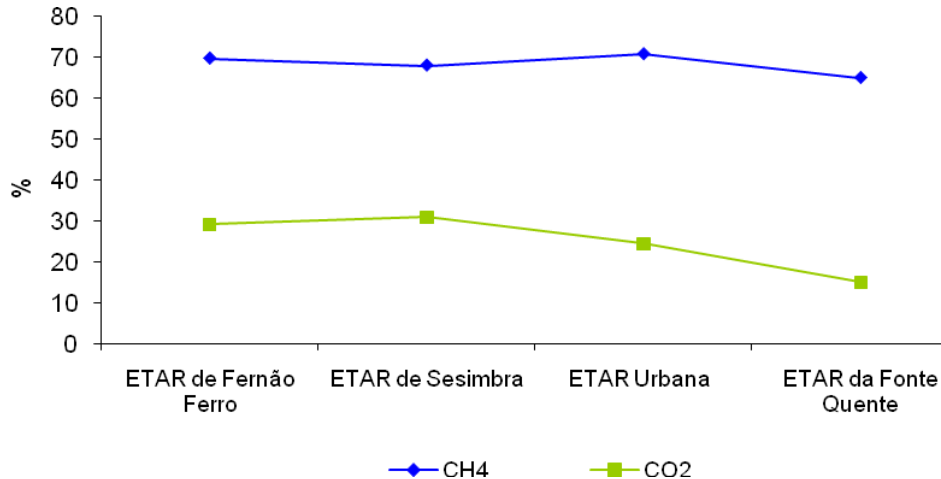


Figura 34 - Composição do Biogás expresso em CH₄ e CO₂ por ETAR

Com se verifica na figura anterior a composição de biogás é semelhante entre ETARs, sendo que a percentagem dos constituintes ronda os mesmos valores. Em comparação com os dados de AS, estes apresentam grandes disparidades entre eles, provavelmente devidas à condição de operação do AS, ou seja, a composição do biogás é afectada pelo volume de resíduos depositado assim como pelo número de células seladas, entre outros factores.

No Quadro 15 estão presentes os dados em detalhe de cada ETAR, para os parâmetros analisados em cada sistema.

Quadro 15 – Caracterização da composição e frequência de amostragem do biogás por ETAR

ETAR	Frequência de Amostragem	CH ₄ (%)	CO ₂ (%)	H ₂ S (%)
Fernão Ferro	Mensal	69,8	29,2	-
Sesimbra	Mensal	68,1	30,9	-
Urbana	Trimestral	70,9	24,4	0,11
Fonte Quente	Mensal	65,0	15,0	1 ppm
Évora	Semestral	-	-	-

No quadro anterior estão igualmente patentes as frequências de amostragem praticadas em cada uma das ETARs, assim como dos parâmetros totais analisados em cada sistema, sendo que nenhum deles contempla a análise de

siloxanos. Outros dados importantes retirados da amostragem são os valores de H_2S presentes, os quais são significativamente inferiores aos registados em AS.

ANÁLISE DA COMPOSIÇÃO DO BIOGÁS DE ETAR E AS CRUZADA COM A PRODUÇÃO DE BIOGÁS

Na figura seguinte encontram-se as médias amostradas dos valores de metano, dióxido de carbono e oxigénio para ETAR e AS.

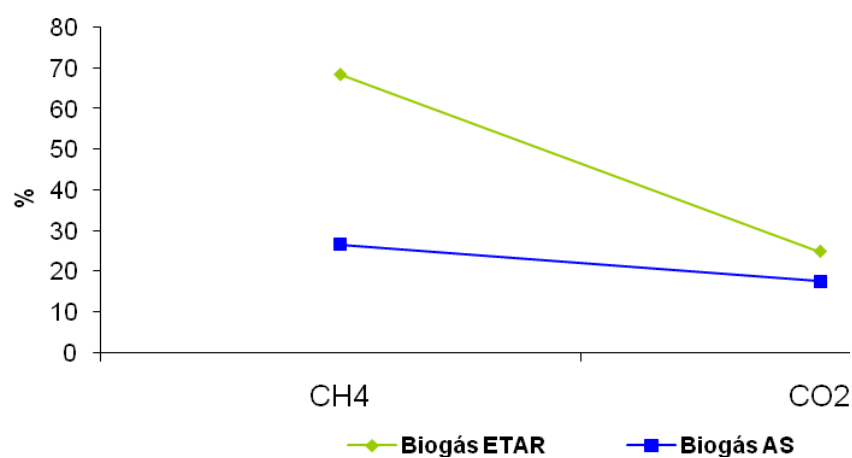


Figura 35 - Comparação das percentagens CH_4 e CO_2 entre biogás de AS e ETAR

Através da análise da composição do biogás proveniente destas duas fontes é possível verificar que o biogás de ETAR é bastante mais rico em metano do que o proveniente de AS. Sendo este o componente com maior poder calorífico e o mais importante para a valorização, é a percentagem deste que dita o quanto rentável é o biogás.

Do gráfico é possível retirar que a percentagem de metano no biogás de ETAR é da ordem dos 70% enquanto que o de AS possui menos de metade, cerca de 30%, factor que torna o biogás de ETAR muito mais rentável.

No gráfico seguinte encontram-se esquematizados os valores de produção anual de biogás, tanto para AS como para ETAR.

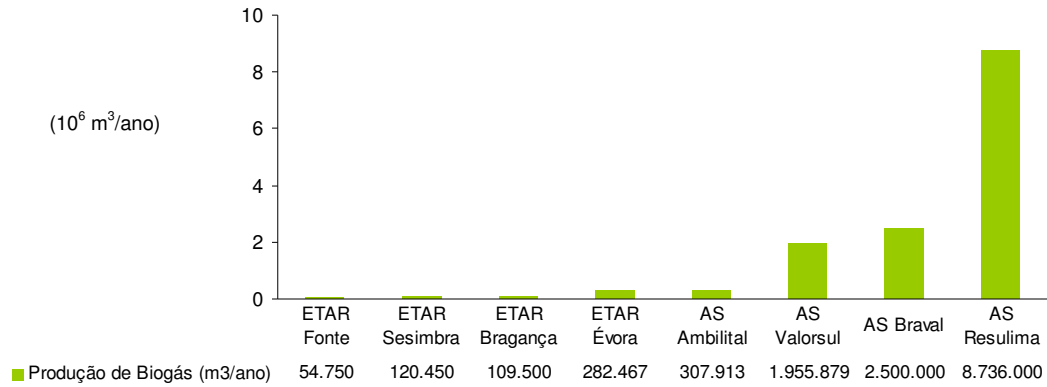


Figura 36 - Comparação dos valores de produção anual de biogás entre sistemas

Da análise do gráfico anterior é bastante claro que a produção de biogás é bastante superior em AS do que em ETAR verificando-se que apesar da produção de biogás em AS ser muito superior a qualidade do biogás gerado é bastante inferior.

7. DISCUSSÃO E CONCLUSÕES

Dada a taxa de resposta obtida, de 41,1%, as conclusões quanto a avaliação do cenário actual nacional pode não ser globalmente conclusiva.

Especificamente obteve-se uma taxa de resposta de 38,7% para AS e de 44,0% para ETAR.

Verificou-se que apenas uma entidade gestora de AS, a ERSUC, realiza valorização energética, e tem conhecimento dos siloxanos, tendo já os detectado em análises ao óleo lubrificante do motor.

Das ETARs em estudo apenas 1,64% apresentavam valorização energética, correspondentes a 5 sistemas, sendo que destes apenas a ETAR da Fonte Quente disse desconhecer a existência de siloxanos.

É possível concluir que a situação nacional actual no que se refere a problemas relacionados com a presença de siloxanos, tanto em águas residuais como em resíduos sólidos urbanos e no resultado da sua presença para os sistemas de aproveitamento de energia ainda não é muito preocupante ou muito sentida, facto apoiado em parte pela instalação de, em todos os casos analisados, existirem motores de ciclo Otto que são os mais resistentes a contaminantes presentes. No entanto, esta situação, aparentemente animadora, resulta do facto de a realidade nacional a nível de sistemas de aproveitamento de energia ainda se mostrar muito aquém tanto da situação óptima, como da expectável ao nível de metas impostas até 2010. A verdade é que o sector referente ao aproveitamento de energia resultante do biogás gerado pelos resíduos/ lamas de ETAR ainda se encontra muito subdesenvolvido.

Sendo que do universo de respostas obtidas, 23, apenas 6 sistemas realizavam aproveitamento energético do biogás, contemplando AS e ETAR.

Dos 12 AS, 4 libertavam o biogás para a atmosfera, situação preocupante, dados os problemas ambientais que se vivem actualmente relacionados com o aquecimento global do planeta e alterações climáticas, que resultam do excesso de libertação de CO₂, sendo que o metano apresenta um potencial de GEE 21 vezes o do dióxido de carbono.

Ao nível de ETAR existiam 4 sistemas que igualmente libertavam o biogás para a atmosfera.

Neste âmbito há ainda a considerar o cumprimento das metas impostas pelo governo relativamente às FRE, até 2010, de uma potência instalada de 100 MW.

Para apoiar estas medidas também são necessários incentivos, tendo em conta que todos estes equipamentos são bastante dispendiosos, não só os motores/caldeiras e sistemas de recuperação, mas também todos os equipamentos que envolvem este sistema, como equipamento de pré tratamento do biogás, e sistema de controlo de emissões. Para além destes custos, há a considerar os custos de operação e manutenção, a agravar o caso estão os impactes provocados pelos siloxanos que poderão por em causa todo o investimento,

A nível prático a análise de custos relativamente a qual a melhor solução para fazer face à presença destes compostos ficou sem expressão. Isto porque nenhum sistema atribuiu qualquer custo de manutenção extra pela presença de siloxanos. No entanto, há um resultado importante que assenta no facto de a ETAR de Sesimbra realizar pré tratamento relativamente a estes compostos, o que indicará que o tratamento é benéfico, facto que não levanta dúvidas, mas que será igualmente custo eficaz.

Das repostas obtidas conclui-se que apenas dois dos sistemas possuíam um mecanismo de controlo de emissões atmosféricas, factor preocupante tendo em conta a emissão de poluentes atmosféricos por parte destes sistemas.

Porém, se por um lado a instalação de sistemas de controlo de emissões é extremamente benéfica para a diminuição da libertação de compostos poluentes, estes sistemas potenciam as dificuldades sentidas pela presença de siloxanos, dado que a maior parte destes são expelidos com os gases da combustão, sendo que a pequena percentagem que fica retida causa os danos já referidos. Portanto, quando são instalados sistemas de controlo de emissões a concentração de siloxanos presentes irá aumentar substancialmente, o que agravará os custos de operação e manutenção. No cenário nacional em estudo apenas dois dos sistemas apresentava equipamento de controlo de emissões, este facto pode ser explicativo de no caso de existir aproveitamento energético, não se sentirem grandes dificuldades com os siloxanos.

Quanto às técnicas de pré tratamento do biogás, o espectro de oferta é alargado, até porque a procura pela técnica óptima em termos de custo/benefício continua. No entanto é consensual que a humidade relativa é um parâmetro que afecta bastante o processo, sendo que a percentagem de remoção para qualquer das técnicas é tanto maior quanto menor for a humidade relativa presente no biogás.

De todas as técnicas já referidas para a remoção/neutralização dos siloxanos no biogás, a mais usada comercialmente, pelo menos até a data, é o carvão activado, acompanhado igualmente por um controlo da humidade relativa presente.

Estes resultados também se sentem a nível nacional, dado que todos os sistemas que realizavam pré tratamento do biogás tinham em comum a remoção de humidade, aliada à remoção de H₂S à excepção da ETAR de Lagos que apenas removia a humidade, sendo a remoção de siloxanos apenas detectada em um caso, ETAR de Sesimbra.

No entanto, um método de tratamento curativo seria o ideal, isto porque as lamas seriam sujeitas à remoção de siloxanos, por via biológica por exemplo, o que conduziria à quebra do ciclo de lamas de ETAR que ao serem depositadas em AS levam à contaminação do mesmo.

Em termos de produção de biogás foi possível concluir que em termos gerais de produção anual de biogás esta é muito superior em AS, no entanto em termos de qualidade do biogás captado, expresso em percentagem de metano, este é bastante superior em biogás de ETAR.

Genericamente existem na realidade várias estações de tratamento que não registaram qualquer problema causado por estes compostos com os motores de aproveitamento de energia.

Porém, estas operam maioritariamente sem qualquer equipamento de controlo da poluição atmosférica e têm tipicamente equipamentos antigos de aproveitamento energético, na maioria dos casos motores de combustão interna (ciclo Otto), que são os mais resistentes quanto a presença destes compostos indesejáveis.

No entanto, os problemas relacionados com a presença de siloxanos, podem surgir com a substituição do antigo equipamento por um mais recente, o qual será mecanicamente menos resistente a contaminantes, assim como com a

obrigação de instalação de equipamento para o controlo de emissões atmosféricas. Como consequência as estações de tratamento serão de certo modo penalizadas por recorrerem a equipamento mais eficiente e controlo de emissões, dado que surgirão problemas associados à presença de siloxanos. Na verdade, mais que remover os siloxanos, está em causa o aumento dos custos de manutenção dos equipamentos para o aproveitamento energético de um combustível de baixo custo, ou mesmo de custo zero, em que o seu aproveitamento poderá trazer inúmeros benefícios.

Ao longo dos anos, as preocupações com a qualidade do ar cresceram significativamente e com elas surgiu a necessidade de instalar sistemas de controlo de emissões atmosféricas.

Apesar de neste momento a legislação ainda não obrigar a aplicação destes equipamentos, prevê-se que com a crescente preocupação em relação às emissões atmosféricas e seus consequentes problemas, esta restrição seja imposta a todas as instalações.

No momento que essa obrigação surgir, aumentarão os problemas de falha de equipamentos associados à deposição de dióxido de sílica.

BREVE LEVANTAMENTO DOS SISTEMAS DE VALORIZAÇÃO ENERGÉTICA DE BIOGÁS

Com base na taxa global de resposta de 41,1%, avaliar o cumprimento das metas impostas pela R.C.N n.º1/2008, torna-se bastante complicado, por esta razão recorreu-se a dados disponibilizados na internet relativamente as unidades que realizam valorização energética do biogás, de forma a ter percepção da potência actualmente instalada.

A obtenção destes dados permite concluir se Portugal se encontra próximo da meta estabelecida de 100 MW (até 2010), ou se pelo contrário ainda há um longo caminho a percorrer neste sentido.

Os dados expostos nos quadros seguintes foram obtidos na sua maioria a partir de duas empresas a trabalhar nesta área em Portugal, Envirogas S.A. e Turbomar S.A., esta informação encontra-se disponível no sítio da internet de cada uma das empresas.

Reconhecendo a importância destas empresas em Portugal e tendo em conta o número de sistemas instalados, tentou-se o contacto com as mesmas de forma a ter percepção da sua experiência com os compostos em estudo, contudo nenhuma delas se mostrou disponível para partilhar a sua experiência nesta área, assim como as possíveis medidas e soluções adoptadas para a resolução dos problemas gerados pela presença de siloxanos.

Em seguida encontram-se expostos os dados que foram possíveis recolher quanto aos sistemas instalados de aproveitamento de energia.

No Quadro 16 encontram-se os dados de potência instalada, tanto eléctrica como térmica, aos aterros sanitários que realizam aproveitamento energético.

Quadro 16 – Potência instalada por aterro sanitário

Aterro Sanitário	Potência Eléctrica (MW)	Potência Térmica (MW)	Total (MW)
Suldouro	2,11	0,62	2,73
Valorlis	0,85		0,85
Amarsul	1,71		1,71
Algar	1,29		1,29
ERSUC	2,00		2,00
Totais	7,96	0,62	8,58

Actualmente existem cinco instalações de valorização energética do biogás em Portugal com uma potência instalada total de 8,58 MW, sendo a potência eléctrica de 8 MW.

No quadro seguinte encontram-se os dados relativos à potência instalada para estações de tratamento de águas residuais.

Quadro 17 – Potência instalada por ETAR

ETAR	Potência Eléctrica (MW)	Potência Térmica (MW)	Total (MW)
São João da Talha	0,28	0,28	0,56
Beirolas	0,32	0,53	0,85
Fonte Quente	0,12	0,23	0,35
Madalena (Gaia)	0,47	0,76	1,23
Portinho da Costa (Almada)	0,32	0,53	0,85
Vila Franca de Xira	0,17	0,28	0,45
Bragança	0,17	0,26	0,43
Évora	0,17	0,26	0,43
Espinho	0,77	0,94	1,71
Norte – Leiria	1,16	1,37	2,52
Sesimbra	0,12	0,23	0,35
Suinicultura Nobre	0,03	0,06	0,08
Totais	4,09	5,73	9,81

Existem actualmente onze ETARs a funcionar com valorização energética em Portugal, todas elas em sistema de co-geração, em oposição do que acontece em AS em que apenas o Suldouro realiza co-geração.

Idealmente todas as instalações deveriam funcionar em co-geração de forma a retirar maior partido do recurso em causa, tal como já analisado anteriormente.

Em termos globais analisando a potência eléctrica instalada em Portugal em 2009, esta é de 12 MW, valor muito aquém do expectável, e ainda muito longe da meta estabelecida para o corrente ano, de 100MW (DGEG, 2009).

Numa análise global, sabe-se que Portugal se encontra numa fase de grandes investimentos na área do tratamento de águas residuais, sendo que existem várias instalações em construção, de forma a abranger todo o território nacional com tratamento de águas residuais, de forma a cumprir o estabelecido no PEAASAR II 2007-2013. O objectivo é servir 90% da população total do País com sistemas públicos de drenagem de tratamento de águas residuais urbanas, sendo que em cada sistema o nível de atendimento deve atingir pelo menos 70% da população (PEAASAR II 2007-2013).

Por exemplo, no caso da SIMARSUL, encontram-se actualmente em construção a ETAR do Barreiro e Moita, ETAR do Seixal e ETAR da Quinta do

Conde com digestão anaeróbia a quente e aproveitamento energético por cogeração. E é neste âmbito que se inserem as recomendações que se seguem no subsequente capítulo.

8. RECOMENDAÇÕES

Os siloxanos são compostos com características físico químicas muito apelativas para o seu uso nas mais diversas áreas e dado que foram classificados pela EPA como isentos de regulação e não prejudiciais à saúde humana, espera-se que a tendência seja de um aumento da produção e utilização dos mesmos.

Considerando um aumento de produção destes compostos espelhado num aumento de utilização dos mesmos, ocorrerá um aumento das concentrações que atingem tanto as águas residuais como os aterros sanitários.

Este elevado crescimento previsto constitui um problema no que diz respeito ao aproveitamento energético do biogás, por esta razão é tão importante a aplicação de um método consensual e comprovadamente eficaz de determinação destes compostos; assim como a aplicação de técnicas de pré tratamento do biogás eficazes relativamente à neutralização/remoção dos siloxanos, as quais idealmente devem apresentar uma boa relação custo/benefício.

Esta determinação será primordial para a aplicação de métodos de pré – tratamento, assim como para a avaliação do seu funcionamento, permitindo chegar a valores exactos de eficiência dos mesmos.

Tendo em conta as metas legalmente impostas a nível nacional, assim como a distância a que Portugal está das mesmas, o investimento na área de aproveitamento energético a partir do biogás está em franca expansão.

Dado que todo o sistema de valorização energética, com os mais diversos equipamentos obriga a elevados custos de primeiro investimento, assim como de manutenção, é necessário ter sempre em linha de conta a remoção de compostos contaminantes, tal como os siloxanos, os quais poderão por em causa o investimento realizado, obrigado a inúmeras paragens, o que além de gerar custos afecta as receitas provenientes da valorização energética.

Na instalação de qualquer sistema de valorização é sempre benéfico, em condições ideais, ter um correcto dimensionamento do sistema de pré tratamento, contemplando sempre a remoção de humidade que como já referido afecta bastante o funcionamento e eficiência da remoção de outros

compostos, tal como o H₂S que provoca a corrosão dos equipamentos, e os siloxanos.

Numa análise primária deverá conhecer-se a concentração de siloxanos para a partir daí poder tirar conclusões quanto ao tratamento necessário, tendo sempre em linha de conta que caso esteja instalado um sistema de controlo de emissões atmosféricas a remoção de siloxanos torna-se ainda mais necessária.

O pré – tratamento do biogás é outro ponto muito importante no qual se deverá apostar, através dos estudos realizados até à data sabe-se que é muito importante a redução da humidade relativa, assim como a neutralização de outros contaminantes como o caso do gás sulfídrico de forma a que a remoção possa atingir melhores resultados, com base nestes dados deve apostar-se numa técnica de remoção dos siloxanos que se demonstre mais custo eficaz.

Por outro lado, e tendo em conta os custos que envolvem o pré – tratamento é importante apostar mais incisivamente em técnicas de biodegradação dos siloxanos, determinando os parâmetros microbiológicos que afectam o processo, tendo em vista a sua optimização.

A nível nacional ainda há muito a fazer nesta área, o questionário realizado tinha em vista fazer uma breve caracterização da situação nacional relativamente a esta questão. No entanto deveriam ser realizadas análises ao biogás em diversos pontos de amostragem, tanto em digestores anaeróbios como em aterros sanitários, de forma a fazer uma caracterização efectiva da situação, só assim se poderá tirar conclusões quanto ao nível de contaminação.

9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Accettola, F., Guebitz, G. M., Shoefnner, R. (2008) Siloxane removal from biogas by biofiltration: biodegradation studies. *Clean Technology Environment Policy*, Springer.
- Ajhar, M., Melin, T. (2006) Siloxane removal with gas permeation membranes. *Desalination*, 200, 234 – 235.
- Allen, M. R., Braithwaite, A., Hills, C. C. (1997) Trace organic compounds in landfill gas at seven U.K. waste disposal sites. *Environment Science and Technology*, 31, 1054 – 1061.
- Appels, L., Baeyens, J., Degreève, J., Dewil (2008a) Principles and potential of the anaerobic digestion of waste activated sludge. *Progress Energy Combust Science*, 36, 755 – 781.
- Appels, L., Baeyens, J., Dewil, R. (2008b) Siloxane removal from biosolids by peroxidation. *Energy Conversion and Management*, 49, 2859 – 2864.
- Aramata, M., Saitoh, K. (1997) A new analytical method for silicone determination in the environment by pyrolysis GC/AED. *American Laboratory*, 29, 19.
- Buch, R. R., Ingebrigtsen, D. N. (1979) Rearrangement of poly(dimethylsiloxane) fluids in soil. *Environment Science and Technology*, 13, 676 – 679.
- Colonna, P., Nannan, N. R., Guardone, A. (2008) Multiparameter equations of state for siloxanes. *Fluid Phase Equilibria*, 263, 115-130.
- Deed, C., Gronow, J., Smith, R., Rosevear, A., Braithwaite, P., Stanley, P. (2002) Guidance on gas treatment technologies for landfill gas engines. *Environment Agency*.
- Devine, M. A. (2006) Dealing with the landfill fuel: Evaluating fuel treatment options. *Caterpillar*
- Dewil, R., Appels, L., Baeyens, J., Buczynska, A., Vaeck, L. V. (2007) The analysis of volatile siloxanes in waste activated sludge. *Talanta*, 74, 14 – 19.
- Dewil, R., Appels, L., Baeyens, J. (2006) Energy use of biogas hampered by presence of siloxanes. *Energy Conversion & Management*, 47, 1711 – 1722.

- Duerr, M., Gair, S., Cruden, A., McDonald, J. (2007) Hydrogen and electrical energy from organic waste treatment. *International Journal of Hydrogen Energy*, 32, 705 –709.
- Environmental Protection Agency (2002) Powering Microturbines with Landfill Gas, Landfill Methane Outreach Program.
- Feldmeier, A., Hanrott, C. Desulfurization of biogas research & Possibilities for the Greenspring. *Bioway*. Disponível em:
<http://www.feldmeier24.de/biogas.pdf>.
- Fendinger, N. J., Mcavoy, D. C., Eckhoff, W. S., Price, B. B. (1997) Environmental occurrence of polydimethylsiloxane. *Environmental Science and Technology*, 31, 1555 – 1563.
- Glus, P. H., Liang, K. Y., Li, R., Pope, R. J. (2001) Recent advances in the removal of volatile Methylsiloxanes from biogas at sewage treatment plants and landfills. Paper presented at the Annual Air and Waste Management (AWMA) 2001 Conference in Orlando, Florida
- Goldstein, N. (2006) Microturbines, gas engines link biogas the grid. *Biocycle*, September 2006, 59 - 61
- Goldstein, N., Spencer, R. (2007) Biogas power. *Biocycle*, February 2007, 33 – 35
- Graiver, D., Farminer, K. W., Narayan, R. (2003) A review of the fate and effects of silicones in the environment. *Journal of Polymers and the Environment*, II, 129 – 136.
- Griessbach, E. F. C., Lehmann, R. G. (1999) Degradation of polydimethylsiloxane fluids in the environment – A review. *Pergamon*, 38, 1461 – 1468.
- Grumping, R., Mikolajczak, D., and Hirner, A. (1998) Determination of trimethylsilanol in the environment by LT-GC/ICP-OES and GC-MS. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, 361, 133–139.
- Hagmann, M., Hesse, E., Hentschel, P., and Baurer, T. (2001) Purification of Biogas – Removal of Volatile Silicones. *Proceedings Sardinia 2001, Eighth International Waste Management and Landfill Symposium*.
- Hayes, H. C., Saeed, S., Graening, G. J., Kao, S. (2003) A summary of available analytical methods for the determination of siloxanes in biogas.

- Air Toxics, presented at SWANA 2003 disponível em URL: http://airtoxics.com/literature/papers/Siloxanes_SWANA_03.pdf
- Herle, J. V., Maréchal, F., Leuenberger, Membrez, Y., Bucheli, O., Favrat, D. (2004) Process flow model of solid oxide fuel system supplied with sewage biogas. *Journal of Power Sources*, 131, 127 – 141.
- Huppmann, R., Lohoff, H. W., Schröder, H. F. (1996) Cyclic siloxanes in the biological wastewater treatment process. *Fresenius Journal Analytical Chemistry*, 354, 66 – 71.
- Kala, S., Lykissa, E. and Lebovitz, R. (1997) Detection and characterization of poly(dimethylsiloxane)s in biological tissue by GC/AED and GC/MS. *Analytical Chemistry*, 69, 1267–1272
- Kochetkov, A., Smith, J. S., Ravikrishna, R., Valsaraj, K. T., Thibodeaux, L. J. (2001) Air-water partition constants for volatile methyl siloxanes. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 20, 2184 – 2188.
- Lehmann, R. G., Miller, J. R., Xu, S., Singh, U. B., Reece, C. F. (1998) Degradation of silicone polymer at different soil moistures. *Environmental Science and Technology*, 32, 1260 – 1264.
- Lehmann, R. G., Varaprath, S., Annelin, R. B., Arndt, J. L. (1995) Degradation of silicon polymer in a variety of soils. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 14, 1299 – 1305.
- Lehmann, R. G., Varaprath, S., Frye, C. L. (1994) Fate of silicone degradation products (silanols) in soil. *Environment Toxicology and Chemistry*, 13, 1753 – 1759.
- Liang, K. Y., Li, R., Pirnie, M., Sheehan, J. F. (2002) Removing siloxanes: solution to combustion equipment problems. *Caterpillar*.
- Lusk, P., Wheeler, P., Rivard, C. (2001) Biogas and more! Systems and markets overview of anaerobic digestion. *IEA Bioenergy*
- Mcbean, E. A. (2008) Siloxanes in biogases from landfills and wastewater digesters. *Canadian Journal of Civil Engineering*, 35, 431 – 436.
- Mueller, J. A., Toro, D. M. D., Maiello, J. A. (1995) Fate of octamethylcyclsiloxane (OMCTS) in the atmosphere in sewage treatment plants as an estimation of aquatic exposure. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 14, 1657 – 1666.

- Niemann, M. (1997) Characterization of Si Compounds in Landfill Gas. *Proceedings from the Solid Waste Association of North America's 20th Annual Landfill Gas Symposium*, 89-114
- Palczewska-Tulinska, M., Oracz, P. (2005) Selected physicochemical properties of hexamethylcyclotrisiloxane, octamethylcyclotetrasiloxane, and dcamethylcyclopentasiloxane. *Journal Chemical Engineering*, 50, 1711 – 1719.
- Parker, W. J., Shi, J., Fendinger, N. J., Monteith, H. D., Chandra, G. (1999) Pilot plant study to assess the fate of two volatile methyl siloxane compounds during municipal wastewater treatment. *Environment Toxicology and Chemistry*, 18, 172 – 181.
- Pierce, J. L. (2005) Operating a Landfill Gas to Energy Project, *Intermountain CHP Application Center Workshop*.
- Popat, S. C., Deshusses, M. A. (2008) Biological removal of siloxanes from landfill and digester gases: opportunities and challenges. *Environmental Science and Technology*, 42, 8510 – 8515.
- Richards, G. A., McMilian, M. M., Gemmen, R. S., Rogers, W. A., Cully, S. R. (2001) Issues for low – emission, fuel – flexible power systems. *Progress in Energy and Combustion Science*, 27, 141 – 169.
- Rosciszweewski, P., Lukasiak, J., Dorosz, A., Galinski, A., Szponar, M. (1998) Biodegradation of polyorganosiloxanes. *Macromolecular Symposia*, 130, 337 – 346.
- Saeed, S., Kao, S. F., Graening, G.J. (2002) Comparison of impinger and canister methods for the determination of siloxanes in air. *Presented at the AWMA Symposium on Air Quality Measurement Methods and Technology San Francisco, CA*
- Schweigkofler, M., Niessner, R. (1999) Determination of siloxanes and VOC in landfill gas and sewage gas by canister sampling and GC-MS/AES analysis. *Environmental Science & Technology*, 33, 3680 – 3685.
- Schweigkofler, M., Niessner, R. (2001) Removal of siloxanes in biogases. *Journal Hazardous Materials*, B83, 183 – 196.
- Shin, H., Park, J., Park, K., Song, H. (2002) Removal characteristics of trace compounds of landfill gas by activated carbon adsorption. *Environmental Pollution*, 119, 227 – 236.

- Spiegel, R. J., Preston, J. L. (2000) Test results for fuel cell operation on anaerobic digester gas. *Journal of Power Sources*, 86, 283–288.
- Stevens, C. (1998) Environmental degradation pathways for the breakdown of polydimethylsiloxanes. *Journal of Inorganic Biochemistry*, 69, 203 – 207.
- Stoddart, J., Zhu, M., Staines, J., Rothery, E., Lewicki, R. (1999) Experience with halogenated hydrocarbons removal from landfill gas. *Proceedings Sardinia 1999*, 2, 489 - 498.
- Tower, P. M., Wetzel, J. V. (2004a) Reducing biogas power generation costs by removal of siloxanes. *Applied Filter Technology*, Paper presented at NZWWA 46th Annual Conference, Auckland, New Zealand. Disponível em <http://www.appliedfiltertechnology.com/page4813.asp>
- Tower, P. M., Wetzel, J. V. (2006a) Making power generation make sense by removing siloxanes from digester gas. *Applied Filter Technology*, Paper presented at CWEA Conference. Disponível em: <http://www.appliedfiltertechnology.com/page4813.asp>
- Tower, P. M., Wetzel, J. V. (2006b) New landfill gas treatment technology dramatically lowers energy production costs. *Applied Filter Technology*, Paper presented at SWANA 29th Landfill Gas Symposium, Disponível em <http://www.appliedfiltertechnology.com/page4813.asp>
- Tower, P. (2003a) New technology for removal of siloxanes in digester gas results in lower maintenance costs and air quality benefits in power generation equipment. *WEFTEC 78th Annual Technical Exhibition and Conference*. Disponível em: <http://www.appliedfiltertechnology.com/page4813.asp>
- Tower, P. (2003b) Removal of siloxanes from landfill gas by SAGTM polymorphous porous graphite treatment systems. *SWANA 26th Landfill Gas*. Disponível em: <http://www.appliedfiltertechnology.com/page4813.asp>
- Tower, P. (2004b) Siloxanes and other harmful contaminants: their importance in total LFG quality management. *Applied Filter Technology*, Paper presented at SWANA 27th Landfill Gas Symposium. Disponível em <http://www.appliedfiltertechnology.com/page4813.asp>
- Varaprath, S., Lehmann, R. G. (1997) Speciation and quantification of Degradation products of silicones (silane/siloxane diols) by gas

- chromatography – mass spectrometry and stability of dimethylsilanediol. *Journal of Environmental Polymer Degradation*, 5.
- Varaprath, S., Stutts, D. H., Kozerski, G. E. (2006) A primer on the analytical aspects of silicones at trace levels – challenges and airfacts – A review. *Silicon Chemistry*, 3, 79 – 102.
- Wachholz, S., Keidel, F., Just, U., Geissler, H., Kappler, K. (1995) Analysis of a mixture of linear and cyclic siloxanes by cryo-gas chromatography – Fourier transform infrared spectroscopy and gas chromatography – mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 693, 89 – 99.
- Wang, A., Benson, B., Wheless, E. (2003) Microturbine operating experience at landfills. Paper presented in 2003 SWANA LFG Symposium, Tampa, Florida. Disponível em:
http://www.scsengineers.com/Papers/Benson_Microturbine_Operating_Experience.pdf.
- Watts, R. J., Kong, S., Haling, C. S., Gearhart, L., Frye, C. L., Vigon, B. W. (1995) Fate and effects of polydimethylsiloxanes on pilot and bench – top activated sludge reactors and anaerobic/aerobic digesters. *Water Research*, 29, 2405 – 2411.
- Wheeler, P., Jaatinen, T., Lindberg, A., Nielsen, J. B. H., Wellinger, A., Pettigrew, A., “Biogas Upgrading and Utilization”, IEA Bioenergy. Disponível em:
<http://www.ieabiogas.net/Dokumente/Biogas%20upgrading.pdf>
- Wheless, E. and Gary, D. (2002) Siloxanes in Landfill and Digester Gas. *Proceedings from the Solid Waste Association of North America's 25th Annual Landfill Gas Symposium*, 29-41.
- Wheless, E., Pierce, J. (2004) Siloxanes in landfill and digester gas update. *SWANA 27th LFG Conference*. Disponível em:
http://www.scsengineers.com/Papers/Pierce_2004Siloxanes_Update_Paper.pdf.
- Willis, J., Arnett, C., Davis, S., Schettler, J., Shah, A., Shaw, R. (2007) Maximizing methane. *Water Environment Federation*, 77 – 81.

Outras Fontes

i. Legislação Consultada

- Comissão das Comunidades Europeias, 2006, Livro Verde – Estratégia Europeia para uma Energia Sustentável, Competitiva e Segura.
- Decisão da Comissão n.º 2007/74/CE, de 21 de Dezembro de 2006, estabelece valores de referência harmonizados em matéria de eficiência para produção separada de electricidade e de calor em conformidade com a Directiva 2004/8/CE do Parlamento Europeu do Conselho.
- Decreto-lei n.º 225/2007, D.R. 1ª Série, N.º105 (31-05-2007), pp. 3630 – 2638. Concretiza um Conjunto de Medidas Ligadas às Energias Renováveis previstas para a Estratégia Nacional de Energia.
- Despacho Conjunto n.º 51/2004, D.R. 2ª Série, N.º 26 (31-01-2004), pp. 1731 – 1733. Fontes de Energia Renovável.
- Despacho Conjunto n.º 68/2005, D.R. 2ª Série N.º14 (20-01-2005), pp. 987 – 989. Relativo à Implementação de Projectos de Produção de Electricidade a partir das Fontes de Energia Renováveis.
- Directiva n.º 2001/77/CE do Parlamento Europeu e do Conselho, de 27 de Setembro, Jornal Oficial das Comunidades Europeias L 283/33 de 27-10-2001, relativa à promoção de electricidade produzida a partir de fontes renováveis de energia no mercado interno da electricidade.
- Ministério do Ambiente e Ordenamento do Território, Abril 2006, PNAC 2006 – Programa Nacional para as Alterações Climáticas 2006.
- Ministério do Ambiente, do Ordenamento do Território e do Desenvolvimento Regional, 2007, PERSU II – Plano Estratégico para os Resíduos Sólidos Urbanos 2007 – 2012.
- Ministério do Ambiente e Ordenamento do Território e do Desenvolvimento Regional, 2007, PEAASAR II – Plano Estratégico de Abastecimento de Água e de Saneamento de Águas Residuais 2007 – 2013.
- Portaria n.º 187/2007, D.R. 1ª Série N.º30 (12-02-2007), pp. 1045, Aprova o PERSU II.

Resolução do Conselho de Ministros n.º 63/2003, D.R. 1ª Série – B N.º 98 (28-04-2003), pp. 2722 – 2732. Aprova as orientações da política energética portuguesa.

Resolução do Conselho de Ministros n.º 171/2004, D.R. 1ª Série B N.º 280 (29-11-2004), pp. 6920 – 6922. Aprova o Programa de Actuação para Reduzir a dependência de Portugal face ao petróleo.

Resolução do Conselho de Ministros n.º 169/2005, D.R. 1ª Série – B N.º 204 (24-10-2005), pp. 6168 – 6176. Aprova a Estratégia Nacional para a Energia.

Resolução do Conselho de Ministros n.º 104/2006, D.R. 1ª Série N.º 162 (23-08-2006). Aprova o Programa Nacional para as Alterações Climáticas de 2006 (PNAC 2006) e revoga a Resolução de Conselho de Ministros n.º 119/2004, de 31 de Julho.

Resolução do Conselho de Ministros n.º 1/2008, D.R. 1ª Série N.º 3 (04-01-2008), pp. 106 – 141. Aprova o Plano Nacional de Atribuição de Licenças de Emissão (PNALE), relativo ao período de 2008-2012, designado por PNALE II, bem como as novas metas 2007 do Programa Nacional para as Alterações Climáticas PNAC 2006 e afecta as verbas ao Fundo Português de Carbono em 2008.

ii. Endereços Electrónicos Consultados

Valorização e Tratamento de Resíduos Sólidos, S.A., 2009, ALGAR, URL: <http://www.algar.com.pt/pt/>, consultado em Fevereiro 2009

Applied Filter Technology, 2008. URL: <http://www.appliedfiltertechnology.com>, consultado em Março 2008

Bionity.com, 2008. URL: <http://www.bionity.com/lexikon>, consultado em Março de 2008

Capstone Turbine Corporation. 2008, URL: <http://www.capstoneturbine.com/>, consultado em Novembro 2008

ChemExper Chemical 2009. URL: <http://www.chemexper.com/>, consultado em Janeiro de 2009

- CHEMIE.DE, 2008, URL: <http://www.chemie.de/lexikon/>, consultado em Março de 2008
- Direcção Geral de Energia e Geologia, 2008. *DGEG*, URL: <http://www.dgge.pt/>, consultado em Dezembro 2008
- ENVIROGAS, 2008. URL: <http://www.envirogas.pt/>, consultado em Novembro 2008
- EUR-Lex, Acesso ao direito da União Europeia, 2008. *EUR-Lex*, URL: <http://eur-lex.europa.eu/>, consultado em Novembro 2008
- EUROPA – SCADPlus, Actividades da União Europeia, Sínteses da Legislação, 2008. URL: http://europa.eu/scadplus/scad_pt.htm, consultado em Novembro 2008
- Grupo TURBOMAR 2008. URL: <http://www.turbomar.pt/>, consultado em Novembro de 2008
- Ingeniería Analítica s.l., 2008. I. A., URL: <http://www.ingenieria-analitica.com>, consultado em Março 2008
- Ingersoll Rand, 2008. URL: http://energy.ingersollrand.com/index_en.aspx, consultado em Novembro 2008
- Instituto Regulador de Águas e Resíduos 2009. *IRAR* URL: <http://www.irar.pt>, consultado em Janeiro 2009
- Nextenergy, Energias Renováveis, 2009. Nextenergy, URL: <http://www.nextenergy.pt/content/view/10/5/>, consultado em Janeiro de 2009
- OEL, Optical Engineering Laboratory, University of Warwick, 2001. OEL, URL: <http://www.eng.warwick.ac.uk/OEL/courses/engine/index.htm>, consultado em Janeiro de 2009
- SILOXA Engineering AG 2007, SILOXA, URL: <http://www.siloxa-ag.de/com>, consultado em Janeiro 2009
- World Alliance for Decentralized Energy, 2008. *WADE*, URL: <http://www.localpower.org>, consultado em Dezembro 2008
- International Energy Agency, 2008, *IEA*, URL: <http://www.iea.org/>, consultado em Dezembro 2008
- World Energy Outlook, 2009, *WEO*, URL: <http://www.worldenergyoutlook.org>, consultado em Dezembro 2008

10. ANEXOS

ANEXO I
Questionário AS

Questionário Aterro Sanitário – Avaliação do impacto dos siloxanos no **Aproveitamento de Energia**

1. Nome do Sistema: _____

2. Entidade Gestora: _____

3. Local: _____

4. População servida em 2007: _____ (habitantes)

5. Quais os municípios abrangidos pelo Aterro Sanitário (AS)? _____

6. Tipos de resíduos depositados no AS?

Urbanos e equiparáveis

Industriais banais

Outros, indique quais? _____

7. Relativamente à área de deposição, indique os seguintes dados:

Células Seladas	Células em Exploração	Área (ha)	Volume (m ³)

8. O biogás produzido é:

Libertado para a atmosfera

Captado e enviado para um queimador

Captado e enviado para valorização energética, desde _____

9. Caso se realize a captação de biogás, indique:

Produção média de biogás _____ (m³/dia); _____ (m³/ano)

10. Realizam regularmente análises à composição do biogás?

Sim Não

10.1. Se sim, qual a periodicidade de análise?

Parâmetros	Frequência de Amostragem
Metano, CH ₄	
Dióxido de Carbono, CO ₂	
Oxigénio, O ₂	
Azoto, N ₂	
Gás Sulfídrico, H ₂ S	

10.2. Qual a composição típica do biogás?

Parâmetros	(%)	(%)	(%)
Metano, CH ₄			
Dióxido de Carbono, CO ₂			
Oxigénio, O ₂			
Azoto, N ₂			
Gás Sulfídrico, H ₂ S			
Período de Referência	_____	_____	_____

As questões seguintes só se aplicam no caso de existir valorização energética.

11. Tem conhecimento da existência de elementos compostos por sílica, oxigénio e grupos orgânicos, designados por *siloxanos*?

Sim Não

12. Alguma vez detectou a deposição de uma camada, de cor esbranquiçada, com composição semelhante ao vidro nos motores, que acabou por em causa o funcionamento dos mesmos?

Sim Não

13. Qual o tipo de motor que está instalado para o aproveitamento de energia?

- Turbina
- Microturbina
- Motor de Combustão Interna
- Células de Combustível
- Outro. Qual? _____

13.1 Para o motor instalado indique os seguintes dados:

Marca: _____

Modelo: _____

Potência: _____

14. Periodicidade da manutenção?

Mensal Trimestral Semestral Anual

15. Qual o capital investido anualmente em manutenção?

Anos	2006	2007
Custos (€)		

16. Alguma vez foi necessário substituir os motores?

Sim Não

16.1. Se sim, quantas vezes? _____

16.2. Qual o custo associado à substituição de equipamento?

Anos	2006	2007
Custos (€)		

17. Na estação de tratamento é realizado algum pré tratamento do biogás?

Sim Não

17.1. Se sim, qual o tipo de tratamento que é aplicado? _____

17.2. Tem como função a remoção/ neutralização de que compostos? _____

17.3. Quais os custos associados a esse pré – tratamento?

Anos	2006	2007
Custos (€)		

18. Existem dados quanto à quantidade de energia recuperada?

Sim Não

18.1. Se sim, qual a energia produzida nos seguintes anos?

Anos	2006	2007
Energia (kWh)		

18.2. Qual a percentagem de biogás utilizado para auto consumo? _____%

19. Existe algum sistema de controlo de emissões atmosféricas?

Sim Não

20. Nesta área pretende-se dar lugar ao fornecimento de informações que considere relevantes e que não tenham sido alvo de questões. Poderá também esclarecer em pormenor qualquer uma das questões colocadas, indicando apenas o número da mesma.

ANEXO II
Questionário ETAR

Questionário ETAR – Avaliação do impacto dos siloxanos no
Aproveitamento de Energia

1. Entidade gestora: _____

2. Estação de Tratamento: _____

3. Local: _____

4. População equivalente: _____ (habitantes)

3. Qual o tipo de tratamento secundário?

Lama Activadas

Leitos Percoladores

SBR

Outro. Qual? _____

4. Indique a produção excedente de lamas primárias e/ou secundárias?

Lamas Primárias _____ m³/dia

Lamas Secundárias _____ m³/dia

5. Na linha de tratamento da fase sólida existem digestores anaeróbios?

Sim

Não

No caso de ter respondido não o questionário termina aqui.

6. Os digestores são aquecidos?

Sim

Não

7. Os digestores funcionam à temperatura ambiente?

Sim

Não

8. O biogás produzido é:

- Libertado para a atmosfera
- Captado e queimado em flare
- Captado e enviado para valorização energética, desde _____

8.1. No caso de existir valorização energética, indique qual o tipo de queima:

- Queima directa em caldeira com produção energia térmica.
- Queima em co-geração com produção de energia eléctrica e térmica.

9. Caso se realize a captação de biogás, indique:

Produção média de biogás _____ m³/dia, _____ m³/ano

10. Realizam regularmente análises à composição do biogás?

- Sim Não

10.1. Se sim, qual a periodicidade de análise?

Parâmetros	Frequência de Amostragem
Metano, CH ₄	
Dióxido de Carbono, CO ₂	
Oxigénio, O ₂	
Azoto, N ₂	
Gás Sulfídrico, H ₂ S	

10.2. Qual a composição típica do biogás?

Parâmetros	(%)	(%)	(%)
Metano, CH ₄			
Dióxido de Carbono, CO ₂			
Oxigénio, O ₂			
Azoto, N ₂			
Gás Sulfídrico, H ₂ S			
Período de Referência	_____	_____	_____

As questões seguintes só se aplicam no caso de existir valorização energética.

11. Tem conhecimento da existência de elementos compostos por sílica, oxigénio e grupos orgânicos, designados por *siloxanos*?

Sim Não

12. Indique para os seguintes equipamentos se alguma vez detectou a deposição de uma camada, de cor esbranquiçada, com composição semelhante ao vidro que acabou por em causa o seu funcionamento.

Motores Caldeira Não se aplica

No caso de realizar queima directa em caldeira e aproveitar apenas energia térmica, passe para a questão 14 (ignorando a referência aos motores).

13. Qual o tipo de motor que está instalado para o aproveitamento de energia?

- Turbina
- Microturbina
- Motor de Combustão Interna
- Células de Combustível
- Outro. Qual? _____

13.1 Para o motor instalado indique os seguintes dados:

Marca: _____

Modelo: _____

Potência: _____

14. Assinale a periodicidade da manutenção de cada um dos seguintes equipamentos:

	Mensal	Trimestral	Semestral	Anual
Motores				
Caldeira				

15. Qual o montante investido anualmente em manutenção?

Anos	2006	2007
Em Motores (€)		
Em Caldeiras (€)		

16. Indique o número de vezes que foi necessário substituir o equipamento.

	N.º de vezes de substituição
Motores	
Caldeira	

16.2. Qual o custo associado à substituição de equipamento?

Anos	2006	2007
Custos Motores (€)		
Custos Caldeira (€)		

17. Na estação de tratamento é realizado algum pré tratamento do biogás?

Sim Não

17.1. Se sim, qual o tipo de tratamento que é aplicado? _____

17.2. Tem como função a remoção/ neutralização de que compostos? _____

17.3. Quais os custos associados a esse pré – tratamento?

Anos	2006	2007
Custos (€)		

18. Existem dados quanto à quantidade de energia recuperada?

Sim Não

18.1. Se sim, qual a energia produzida nos seguintes anos?

Anos	2006	2007
Energia (kWh)		

18.2. Qual a percentagem de biogás utilizado para auto consumo? _____%

19. Existe algum sistema de controlo de emissões atmosféricas?

Sim Não

20. Nesta área pretende-se dar lugar ao fornecimento de informações que considere relevantes e que não tenham sido alvo de questões. Poderá também esclarecer em pormenor qualquer uma das questões colocadas, indicando apenas o número da mesma.

ANEXO III
Nota Introdutória ao tema

O Impacte dos Siloxanos no Aproveitamento de Energia

- Nota Introdutória –

SILOXANOS – o que são?

Os siloxanos são dos contaminantes do biogás os mais difíceis de remover e/ou minimizar os seus efeitos.

O termo siloxanos, refere-se a um subgrupo de silicones que contém ligações sílica – oxigénio com radicais orgânicos ligados a molécula de sílica incluído grupos metilo e etilo, podendo também conter compostos halogenados e azoto. Os siloxanos são usados em vários processos industriais e são frequentemente adicionados a produtos de consumo, tais como detergentes, champôs, cosméticos e têxteis.

COMO SE MANIFESTAM?

Quando ocorre a combustão do biogás formam-se depósitos que contêm principalmente sílica e silicatos, tais como SiO_2 ou SiO_3 , podendo igualmente conter outros compostos como cálcio, cobre, sódio, enxofre e zinco.

A grande parte dos depósitos causados pela combustão dos siloxanos apresentam uma tonalidade esbranquiçada que também poderá ser acastanhada, com uma textura que pode variar, alguns poderão ser bastante regulares, enquanto que outros se poderão assemelhar a areia.

Estes depósitos podem cobrir toda a superfície, atingido espessuras de vários milímetros, o que dificulta a sua remoção, seja mecânica ou química.

QUAIS OS IMPACTES PROVOCADOS?

- Provocam a erosão dos motores, conduzindo à falha prematura dos mesmos;
- Redução de cerca de 50% da vida dos motores;
- Diminuição de eficiência dos motores;
- Aumento da frequência de manutenções;
- Aumento de emissões;
- Aumento dos custos de operação/ manutenção.

ANEXO IV
Contactos dos Sistemas

Contactos das Entidades Gestoras de ETAR

Entidade	E-mail
SIMLIS, S.A.	geral@simlis.pt
SIMARSUL, S.A.	geral@simarsul.pt
SIMRIA, S.A.	geral@simria.pt
SIMTEJO, S.A.	geral@simtejo.adp.pt
Águas do Zêzere e Côa, S.A.	geral@adzc.adp.pt
Águas do Oeste, S.A.	geral@aguasdooeste.com
Águas do Norte Alentejano, S.A.	geral@adna.com.pt
Águas do Mondego, S.A.	geral@mondego.adp.pt
Águas do Minho e Lima, S.A.	adml@adml.pt
Águas do Centro, S.A.	geral@aguasdocentro.pt
Águas do Centro Alentejo, S.A.	geral@adca.com.pt
Águas do Ave, S.A.	geral@aguasdoave.pt
Águas do Algarve, S.A.	geral@aguasdoalgarve.pt
Águas de Trás-os-Montes e Alto Douro, S.A.	geral@atmad.adp.pt
Águas de Santo André, S.A.	geral@aguasdesantoandre.com.pt
Reciclamas, S.A.	reciclamas@adp.pt
Sanest, S.A.	sanest@sanest.pt
TRATAVE, S.A.	tratave@tratave.pt
SMAS de Almada	geral@smasalmada.pt
SM-CM Abrantes	smabrantes@mail.telepac.pt
Águas da Figueira, S.A.	geral@aguasdafigueira.com
EMAS de Beja	geral@emas-beja.pt
SMAS de Anadia	smasdas@cm-anadia.pt
SMAS das Caldas da Rainha	geral@smas-caldas-rainha.pt
Empresa de águas, efluentes e resíduos de Braga	agere@agere.pt

Contactos das Entidades Gestoras de RSU

Entidade	E-mail
Suldouro	geral@suldouro.pt
ValorLis	valorlis@valorlis.pt
Amarsul	geral@amarsul.pt
Algar	geral@algar.com.pt
Resulima	resulima@resulima.pt
Ambisousa	ambisousa@ambisousa.pt
Valorsul	valorsul@valorsul.pt
Tratolixo	residuos@tratolixo.pt
Lipor	abilio.almeida@lipor.pt
Valorminho	valorminho@mail.telepac.pt
Braval	braval@braval.pt
Valsousa	valsousa@valsousa.pt
Amave	geral@amave.pt
Resat	geral@resat.pt
Resíduos do Nordeste	geral@residuosdonordeste.pt
Rebat	geral@rebat.pt
Residouro	geral@residouro.pt
Ersuc - Resíduos Sólidos do Centro	geral@ersuc.pt
Planalto Beirão	geral@amr-planaltobeirao.pt
Raia Pinhal	geral@am-raiapinhal.com
Resioeste	geral@resioeste.pt
Resiurb	resiurb@gmail.com
Valnor	geral@valnor.pt
Resitejo	geral@resitejo.pt
Vale do Douro Norte	correio@amvdn.pt
Cova da Beira	amcb@amcb.pt
Gesab/Amde	geral@gesamb.pt
Ambilital - Amagra	geral@amagra.pt
Amalga	geral@amalga.pt
Amcal	amcal@amcal.pt
Resiestrela	comunicacao@resiestrela.pt