

P194 – Amostragem e Análise de Biogás e Biometano em Aterros Sanitários e ETEs – Ciclo 2014/2015

Santiago Jose Martinez¹, Ricardo Michel¹, Oscar Shigueo Umemura¹, Antônio Carlos Rosseti¹, Paulo Henrique Panadés², Gilberto Lopes Alvim², Andrea Anacleto Ferreira², Diego Ceccarini Castilho², Bruno Alessandro Palos de Oliveira², Marco Antonio Fonseca Coutinho²

1 SGS Environ Ltda

2 Comgás

Resumo – Durante aproximadamente seis meses foram executadas amostragens de biogás “in natura” e biometano (biogás processado e purificado) em sítios geradores, representados por uma ETE (estação de tratamento de esgoto) da região metropolitana de São Paulo e por dois aterros sanitários, localizados no estado do Rio de Janeiro, com posterior análises das amostras no laboratório da SGS-Environ Ltda. situado em São Bernardo do Campo – SP. As amostragens em cada local foram repetidas vários dias, de forma a se acompanhar o perfil da composição e para verificar se as variações que ocorrem a cada dia de monitoração são significativas. Totalizaram-se 15 dias de amostragens de biogás na ETE, 28 dias de amostragens de biogás e 7 dias de amostragens de biometano nos aterros sanitários. Além da determinação dos componentes principais e das substâncias em níveis de traços no biogás e no biometano, também foram executados ensaios de queima em fogão doméstico de 4 bocas de forma a coletar e analisar amostras dos fumos gerados, e verificar a presença de substâncias químicas com potencial de danos à saúde. Para esse fim, foi realizada queima dos gases ou de misturas em diversas proporções com gás natural. Amostras dos fumos foram coletadas para pesquisa dos VOCs (compostos orgânicos voláteis), e para a determinação de cloreto de hidrogênio, fluoreto de hidrogênio, sulfeto de hidrogênio, óxido nítrico, dióxido de nitrogênio e monóxido de carbono. Então, os resultados analíticos obtidos foram tabulados, após agrupamento das substâncias de mesma característica química.

Palavras-chave: aterros sanitários, biogás, biometano, ETE, testes

Introdução

O biogás é um termo genérico usado para designar uma mistura de diferentes gases produzidos pela decomposição de matéria orgânica, na ausência de oxigênio (decomposição anaeróbica). O biogás pode ser produzido a partir de matérias-primas, como resíduos agrícolas, esterco, lixo orgânico, esgotos e outros resíduos orgânicos, constituindo desta forma numa fonte de energia renovável. O biogás é produzido por digestão de matérias orgânicas realizada por microorganismos anaeróbios, que digerem o material dentro de um sistema fechado com a fermentação dos materiais biodegradáveis. O biogás é formado principalmente por componentes que estão presentes em

concentrações de percentuais, como o metano, dióxido de carbono, oxigênio e nitrogênio. A concentração de metano é a principal característica que confere valor energético ao biogás. O biogás também contém outros compostos, em valores inferiores a 1%, como o sulfeto de hidrogênio, hidrogênio, siloxanos, amônia e VOCs, além da umidade. Traços de outras substâncias químicas podem estar presentes no biogás, principalmente em função da origem do substrato do qual ele foi gerado. A maioria dessas substâncias tem origem em produtos de uso doméstico e profissional descartados como lixo. São constituídos por hidrocarbonetos de combustíveis, óleos lubrificantes, removedores e restos de tintas, diluentes e propelentes de aerossóis. Também constituem os materiais usualmente

descartados, componentes de aromas, fragrâncias, aditivos de produtos de higiene e cosméticos, alimentos, óleos comestíveis, produtos de limpeza doméstica, produtos da degradação de plásticos e de outros materiais, etc.

Este estudo tem como objetivos a identificação e a quantificação desses diversos compostos químicos presentes no biogás e biometano originários de estações de tratamento de esgotos e aterros sanitários, tal como presentes nos fumos gerados na queima, seja puro ou misturados ao gás natural. Os resultados desta pesquisa analítica, permitirá verificar a formação de substâncias com risco à saúde dos usuários presentes no ambiente de queima.

Desenvolvimento

Em função dos compostos a serem quantificados, foi empregada a metodologia usual de amostragem para meio ambiente, higiene ocupacional e para gases, realizando uma série de amostragens em cada local escolhido para a pesquisa. Tendo em vista o número de substâncias que foram quantificadas, optou-se por agrupar por similaridade da natureza e de método, isto é, que podem ser coletadas com o mesmo meio de amostragem e condições semelhantes de vazão e volume. Os volumes amostrados foram então, dentro da limitação dos métodos, apropriados para detectar as substâncias num nível que permitisse verificar a presença em concentrações de risco.

Para a coleta de amostras em correntes de gases foi utilizada uma tomada num trecho da tubulação com pressão positiva, controlando-se o fluxo por meio de válvula agulha. O fluxo foi dividido para dois manifolds de vidro, fixados em reservatório pulmão de forma a equilibrar a pressão à atmosférica e padronizar a corrente para várias saídas, onde foram instalados os amostradores e bombas de amostragem para garantir o controle de vazão constante. Em cada manifold, manteve-se uma saída livre para purga do excesso de gás (gás não coletado), o qual teve sua vazão monitorada com medidor de fluxo, mantida entre 1 e 3 L/min. As bombas de amostragem utilizadas, foram da marca SKC, modelos PCXR-4 e AirCheck-5000, ambas intrinsecamente seguras para operação em atmosferas explosivas. As bombas foram calibradas para a vazão escolhida em função de cada amostrador, sendo aferidas antes e após cada coleta.

Para as coletas dos fumos, durante o ensaio de queima, foram usados tripés para suportar os amostradores e bombas. A captação dos fumos foi feita com tubos de PTFE e aço inoxidável capilar revestido, posicionado em linha com o centro do fogão, a uma altura aproximada de um metro da mesa deste. A coleta para análise de VOCs foi feita com canister. Foram utilizados 19 canisters de aço inox revestidos internamente com Silonite e capacidade de 6 litros, acoplado à válvula com regulagem para amostragem em torno de 30 minutos.

Resultados

As tabelas de 1 a 4 abaixo apresentam um resumo comparativo dos resultados obtidos nas três plantas:

Tabela 1 – Gases

Compostos	GÁS VERDE			2 ARCOS			ETE ABC
	Biogás (15)	Biometano (5)	Upgrade %	Biogás (13)	Biometano (2)	Upgrade %	Biogás (15)
Metano, %v	49,5	92,7	84,7	55,6	98,0	76,3	73,9
Dióxido de Carbono, %v	39,0	0,03	99,9	41,46	0,13	99,7	28,5
Nitrogênio, %v	11,91	6,9	43,0	1,03	1,6	-65,0	1,5
Oxigênio, %v	0,66	0,42	33,3	0,32	0,4	-25,0	0,1
Hidrogênio, ppm	132,7	30	76,9	176,5	267,5	-52,0	43,6
Monóxido de Carbono, ppm	<30	<30	---	<30	<30	---	<30
Hidrocarbonetos C2-C5, ppm	12,8	12,5	6,0	85,2	132,3	-55,0	9,3

Tabela 2 – Inorgânicos e Óleo Mineral

Compostos	GÁS VERDE		2 ARCOS		ETE ABC
	Biogás (15)	Biometano (5)	Biogás (13)	Biometano (2)	Biogás (15)
Amônia, ppm	86,9	<0,2	55,1	<0,2	1,5
Dióxido de Enxofre, ppm	<0,009	<0,009	0,009	<0,009	0,024
Sulfeto de Hidrogênio, ppm	16,4	0,22	38,0	2,1	17,43
Óleo Mineral, mg/m3	0,05	0,04	0,05	<0,04	0,38

Tabela 3 – Siloxanos

Compostos	GÁS VERDE			2 ARCOS			ETE ABC
	Biogás (15)	Biometano (5)	Abatimento %	Biogás (13)	Biometano (2)	Abatimento %	Biogás (15)
Octametil Ciclotetrasiloxano D4	2,83	0,03	99,0	3,14	0,19	98,3	2,55
Decametil Ciclopentasiloxano D5	3,01	0,61	79,0	5,45	0,13	95,1	24,17
Decametil Tetrasiloxano L4	<0,01	<0,01	---	0,04	<0,01	---	0,02
Dodecametil Pentasiloxano L5	<0,01	<0,01	---	<0,01	<0,01	---	0,02
Dodecametil Ciclohexasiloxano D6	0,10	0,08	21,4	0,14	<0,01	100	0,84
Octametil Trisiloxano L3	0,01	<0,01	100,0	0,01	<0,01	---	0,02
Hexametil Disiloxano L2	0,08	<0,01	100,0	0,04	<0,01	---	<0,01
Hexametil Ciclotrisiloxano D3	0,05	<0,01	100,0	<0,01	<0,01	---	<0,01
Pentametil Disiloxano	0,05	<0,01	---	<0,01	<0,01	---	<0,01

Tabela 4 – Identificação de Compostos Não Calibrados nas Três Plantas

Planta	Total de compostos identificados em cada planta	Total de compostos diferentes
ETE ABC	119 VOCs	302 compostos
GÁS VERDE	158 VOCs	
2 ARCOS	167 VOCs	

Conclusões e Contribuições

Para uma análise quantitativa quanto ao risco de exposição dos usuários, devemos considerar as situações que podem ocorrer, e comparar as possíveis concentrações com os limites de referência. Assim, deve-se considerar ao menos dois riscos de exposição:

aquele onde as pessoas podem permanecer expostas aos componentes do próprio gás em questão, e aqueles onde os contaminantes não estão presentes no gás, mas que podem ser liberados quando de sua combustão – tais como os derivados de compostos halogenados (ou seja, HF, HCl), compostos de enxofre (SO₂), óxidos de nitrogênio (NO e NO₂) e monóxido de carbono (CO).

A comparação direta dos resultados resumidos desta pesquisa com os limites referidos acima não nos oferece a noção dos possíveis riscos de exposição pessoal, uma vez que os componentes mencionados (metano, dióxido de carbono e nitrogênio) agem primariamente como asfixiantes simples, sem outros efeitos fisiológicos significativos – podendo levar à morte por asfixia. Entendemos que os possíveis efeitos tóxicos dos componentes presentes em concentrações em traços nos gases estudados deverão ser considerados significativos, somente, nas condições de exposição prolongadas. Diríamos que quando a exposição ocorrer devido a pequenos e crônicos vazamentos, com valores próximos do próprio limite olfativo, podemos considerar o risco muito baixo, em razão da presença de odorizantes de segurança obrigatórios em gases inflamáveis de uso como produto comercial.

Quanto ao risco de exposição aos fumos da queima do biogás/biometano, uma comparação direta dos limites de exposição é plenamente aceitável, mesmo que se utilize de fatores de redução destes valores para uma maior margem de segurança. No caso particular da pesquisa efetuada, os resultados das várias misturas queimadas, evidenciam uma combustão satisfatória dos componentes presentes no biogás e no biometano, sendo que em todas as amostras, o remanescente situou-se, em sua maioria, abaixo do limite de quantificação do método, ou próximo de valores presentes no ar atmosférico. Para cada teste de queima foi coletada e analisada uma amostra do ar atmosférico dentro do contêiner de teste para uso como referência. Os resultados dos compostos não presentes nos gases e originários na queima não apresentaram valores significativos, exceto ao dióxido de nitrogênio, que apresentou valores acima do limite de 0,2 ppm da ACGIH em todas as amostras analisadas, ou próximos do limite de 4 ppm da NR-15. Observar que o efeito principal desta substância é ser um irritante do trato respiratório inferior.

Referências

Boletim da Caterpillar Gas Engines Application and Installation Guide – G3600 – G3300; 2015 TLVs e BEIs - Limites de Exposição Ocupacional (TLVs®) para Substâncias Químicas e Agentes Físicos – ACGIH;

NR-15, limites de tolerância para as substâncias Químicas, portaria 3214/78 – edições Atlas;

NR-09, definição do Nível de Ação do limite de tolerância para as substâncias Químicas, portaria 3214/78 – edições Atlas;

EH40/2005 Workplace exposure limits