

24º. Encontro Técnico AESABESP

BENEFICAMENTO DE BIOGÁS PARA INJEÇÃO NA REDE DE GÁS NATURAL OU USO COMO COMBUSTÍVEL VEICULAR: TECNOLOGIAS, REGULAMENTOS E PLANTAS EM OPERAÇÃO

Rosane Ebert Miki ⁽¹⁾

Engenheira Civil pela Universidade Federal de Santa Maria – RS em 1988. Mestre em Hidráulica e Saneamento pela Escola de Engenharia de São Carlos – USP / São Paulo / SP em 1992. Engenheira da Sabesp desde 1994. Coordenadora de Pesquisa e Desenvolvimento, de 1997 a 1999. Gerente de Operação e Manutenção de ETEs de 1999 a 2006. Atualmente, Engenheira do Deptº de Prospecção Tecnológica e Propriedade Intelectual-TXP, da Superintendência de Pesquisa, Desenvolvimento Tecnológico e Inovação-TX.

Endereço ⁽¹⁾: Rua Costa Carvalho, 300 - Pinheiros – São Paulo - SP - Brasil – CEP: 05429-000.

Tel.: +55 (11) 33889543 - Fax: +55(11) 3388869 - e-mail: rebert@sabesp.com.br

RESUMO

A utilização do biogás purificado ou biometano depende do desenvolvimento de tecnologias de purificação de biogás, para que seja técnica e economicamente eficiente em larga escala. A remoção de CO₂ é o principal objetivo da purificação do biogás, sendo as principais tecnologias para este fim as de adsorção, absorção, membranas e criogenia. Atualmente, a maioria das plantas de purificação existente baseia-se nas tecnologias de lavagem com água e pressão, adsorção com pressão alternada (PSA) e lavagem química com aminas, sendo a lavagem com água o mais adotado. Na Europa a maior utilização do biometano é para injeção na rede de gás natural e uso como combustível veicular, sendo a qualidade regulamentada para estes usos. A Alemanha e a Suécia são os países europeus com maior experiência na produção e uso de biometano, com a Alemanha destacando-se pelo grande número de plantas de purificação em operação e a Suécia pela vasta experiência no uso do biometano como combustível veicular. No Brasil, a Sabesp, em meados da década de 80 já utilizou biometano em veículos e atualmente vem empreendendo esforços para implantação de sistema de beneficiamento de biogás na Estação de Tratamento de Esgotos de Franca para este uso.

PALAVRAS-CHAVE: purificação de biogás, biometano, regulamentação

INTRODUÇÃO

O biogás era considerado apenas um subproduto que poderia ser aproveitado, principalmente para aquecimento de digestores. Na Europa, a importância da produção de biogás como fonte de energia e combustível ocorreu em função dos custos de óleo diesel na Europa, da necessidade de atender às metas para redução dos gases de efeito estufa e de uso de combustíveis renováveis. Assim, com o passar do tempo, o setor de biogás mudou seu objetivo inicial de tratamento de esgotos e lodo para produção de energia, sendo que atualmente, mais da metade das plantas de biogás são projetadas com o propósito de geração de metano (EuObserv'ER, 2010). O biogás produzido para este fim não se limite apenas ao biogás gerado nas estações de tratamento de esgotos (ETE) ou biogás de aterro, mas pode ser obtido de outras fontes de biomassa, como culturas energéticas e resíduos orgânicos. Como o biogás é uma forma flexível de energia renovável, pode-se produzir a partir dele eletricidade, calor, combustível veicular ou enviá-lo para rede de gás natural e

assim servir a qualquer um dos usos citados, desde que atenda às exigências de qualidade de gás para cada uso pretendido. Em todas estas alternativas de reaproveitamento recomenda-se a purificação do biogás de modo a retirar as impurezas como umidade, CO₂, H₂S e siloxanos, de modo a evitar problemas de corrosão, e incrustação nos equipamentos. O biogás devidamente purificado, denominado de biometano, pode ter uma utilização mais imediata, como substituto do gás natural veicular (GNV), sendo necessário ainda uma compressão e posterior armazenamento ou ser injetado na rede de gás natural. Neste sentido, já houve na SABESP em meados da década de 80, uma tentativa utilização do biometano, em substituição ao GNV em veículos nas ETEs Pinheiros e Leopoldina. Atualmente, está em andamento na ETE Franca um projeto de utilização de biometano como combustível veicular em substituição à gasolina.

OBJETIVO

Neste trabalho pretende-se avaliar o cenário atual do beneficiamento de biogás na forma de biometano para uso como combustível veicular ou para injeção na rede de gás natural. Na avaliação serão abordados fatores a serem considerados para escolha da solução tecnológica de purificação do biogás, regulamentos a serem atendidos para disponibilização do biometano, de acordo com a qualidade requerida, tecnologias de purificação/beneficiamento de biogás, especialmente aquelas de aplicação comercial. No trabalho também será contemplado com levantamento de plantas de beneficiamento de biogás em operação, identificando local aplicação e tecnologia adotada, tendo como principal referência a Europa, em função de destacada experiência, especialmente em países como Alemanha e Suécia. Será abordada, ao final, a experiência da Sabesp na utilização do biometano como combustível veicular, com destaque ao projeto de implantação de uma planta de beneficiamento de biogás na ETE Franca e os resultados esperados com esta experiência.

MATERIAIS E MÉTODOS

A discussão e proposição de metodologia serão feitas através de citações bibliográficas, apresentando as tecnologias de purificação disponíveis no mercado, a aplicação destas tecnologias em escala industrial e estudos científicos, relatórios técnicos e regulamentos/decretos sobre o tema. Serão apresentados resultados de implantação de plantas de beneficiamento, em escala natural, bem como a evolução da prática de beneficiamento do biogás para injeção na rede de gás natural e uso como combustível veicular, especialmente na comunidade europeia. A bibliografia consultada inclui estudos técnico-científicos, publicados em periódicos e relatórios técnicos publicados por instituições e organizações de pesquisa aplicada, bem como consulta a regulamentos, decretos relativos ao uso do biometano como fonte de energia e/ou combustível. Ao final apresenta-se um descritivo do projeto de beneficiamento de biogás, a ser implantado na ETE de Franca para produção de biometano com qualidade equivalente ao do gás natural e os desafios e as possibilidades de aprendizado que este projeto proporcionará ao corpo técnico da Sabesp para orientar projetos futuros de purificação de biogás, com características similares ao do gás natural para que possa ser utilizado tanto como combustível veicular ou ser injetado na rede de gás natural.

Composição do biogás e compostos a serem removidos

A composição do biogás gerado vai depender do substrato ou matéria prima utilizada, que pode ser além do lodo de esgotos, biogás de aterros e uma variedade de culturas energéticas, como por exemplo, silagem de milho, de sorgo, de trigo, de aveia e de centeio, entre outras.

O biogás bruto contém em sua composição além do metano (55-70%), dióxido de carbono (entre 30 - 45%) e uma variedade de contaminantes, que depende da

origem do biogás, sendo as principais o sulfeto de hidrogênio e outros sulfatos, vapor d'água, siloxanos e amônia.

Como a remoção de CO₂ é o principal objetivo da purificação do biogás, pois com a redução do CO₂ no biogás, diminui a densidade relativa do biogás e o poder calorífico aumenta, aumentando também o Índice de Wobbe, que é o parâmetro mais importante a ser monitorado quando se pretende utilizar o biometano como combustível veicular ou injetá-lo na rede de gás natural.

Além deste parâmetro, os siloxanos têm sido uma preocupação mais recente, pois sua presença no biometano, ainda que em concentrações-traço podem causar danos em equipamentos que processam biometano devido a sua oxidação a finas partículas de sílica durante a combustão. Além disto, dependendo da tecnologia de remoção de CO₂, podem interferir na eficiência de tratamento, se não forem removidos previamente, aderindo ao meio adsorvente de forma irreversível ou ocasionando aumentos de custos com regeneração de solventes usados nas tecnologias de absorção.

Estes compostos, os siloxanos são formados de SiO₂ e microcristais de quartzo e são um grupo de compostos que contém a ligação de Si-O e radicais orgânicos. Os siloxanos presentes nos esgotos e lodos de origem industrial e doméstica incluem tanto produtos de cuidados pessoais provenientes do esgoto doméstico, como efluentes de polímero de silicone, proveniente de instalações industriais. Os compostos de siloxanos comumente identificados em biogás de digestores ou gás de aterro e algumas de suas características são: Hexametildisiloxano - L2, MM; Octametiltrisiloxano- L3, MDM; Hexametilciclotrisiloxano- D3; Octametilciclotetrasiloxano- D4; Decametilciclopentasiloxano- D5; Dodecametilciclohexasiloxano- D6 e dentre estes, os compostos D4 e D5 são os que prevalecem no biogás dos digestores (Ciccotelli et. Al, 2010).

Qualidade do biometano para uso como combustível veicular ou injeção na rede

Neste item serão apresentados normas e regulamentos vigentes, especialmente, em países da Europa, onde esta prática já está consolidada. Para situação brasileira será citada a regulamentação da qualidade do gás natural canalizado, as exigências complementares para uso do biometano como combustível veicular, assim bem como o decreto que instituiu Programa Paulista de Biogás.

Para injeção de biogás na rede de distribuição de gás natural e uso como combustível veicular, sua composição necessita ser ajustada aos padrões de qualidade da rede de gás natural ou atendimento aos padrões específicos do biometano fixados para estes usos.

Na Europa a maior utilização do biometano é para injeção na rede de gás natural e uso como combustível veicular, sendo a qualidade regulamentada por normas vigentes para estes usos. Na Holanda e nos Estados Unidos, o biogás purificado é injetado na rede de gás natural desde os anos 80. Atualmente, na Europa, países como Áustria, Alemanha, Luxemburgo, Holanda, Noruega, Suécia, Suíça e Reino Unido injetam biometano na rede de gás natural e outros países como a Espanha, a Finlândia, a França devem fazê-lo em breve. A seguir, apresenta-se uma Tabela com padrões de biometano para injeção na rede ou para uso veicular de alguns países europeus, como França, Alemanha, Suécia, Suíça, Áustria e Holanda, que possam servir de referência futura para fixação de limites nacionais de biometano para o uso em questão.

Tabela 1- Padrões de biometano para injeção na rede ou para uso veicular de alguns países europeus.

Composto	Unidade	França		Alemanha		Suécia	Suíça		Áustria	Holanda
		Baixa	Alta	Baixo	Alt.		Injeção restrita	Inj. irrest.		

Índice de Wobbe Superior	MJ/Nm ³	42,4 8 - 46,8	48,2 4 - 56,5 2	37. 8 - 46. 8	46. 1 - 56. 5				47.7 - 56.5	43.46 - 44.41
Teor de CH ₄	Vol-%					95- 99	>50	>96		>80
Teor de CO ₂	Vol-%	<2		<6			<6		≤2 mol-%	
Teor de Oxigênio	Vol-%			3			0,5		≤0,5 mol-%	
	ppmV	<100								
	Mol%									<0,5
Teor de Hidrogênio	Vol-%	<6		≤5				<5	≤4 mol-%	<12
CO ₂ +O ₂ + N ₂	Vol-%					<5				
Enxofre	mg/Nm ³	< 100 (máx) < 75 (méd)		<30		<23			<30	≤5 <45

Fonte: Petersson e Wellinger, 2009

Como pode observa-se no Tabela 1, não desenvolvido ainda um estudo para definição criteriosa do limite de siloxanos no biometano (biogás purificado com qualidade de gás natural). A Áustria e Holanda definiram uma regulamentação com limite para siloxanos, expresso em massa de sílica por metro cúbico, assim como alguns fabricantes também sugerem limites aceitáveis para seus equipamentos, que variam de 0,03 mg/m³ em equipamentos Capstone Microturbina a 28,0 mg/m³ Caterpillar, conforme Tabela 2, a seguir.

Tabela 2- Concentrações máximas de siloxanos recomendadas para vários equipamentos de processamento de biogás.

Processamento de gás	Fabricante	Siloxanos (mg/m ³)	Referência
Aquecimento (caldeiras)	-	NA*	Hingerl (2001)
Rede de gás natural (gás natural +biogás)	-	Depende do uso final	
Motores de combustão interna (IC)	Jenbacher	10	Wheless and Pierce (2004)
	Deutz	5	
	Caterpillar	28	
	Waukeska	25	

Fonte: Soreanu et al., 2011.

No Brasil os limites para qualidade do gás natural, de origem nacional ou importada, a ser comercializado em todo o território nacional, são fixados em Regulamentação Federal da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Combustível (ANP), na Resolução ANP N° 16, de 17 de junho de 2008. Nesta resolução são estabelecidos, dentre outros parâmetros, os limites para poder calorífico, índice de Wobbe, teor de metano e de dióxido de carbono, % máximo de H₂S, conforme informações no Tabela 3.

Tabela 3: Tabela de especificação do Gás Natural (1), segundo Resolução ANP N° 16, de 17/06/2008

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	LIMITE (2)		
		Norte	Nordeste	Centro-Oeste, Sudeste e Sul
Poder calorífico superior (3)	kJ/ m ³ kWh/m ³	34.000 a 38.400 9,47 a 10,67	35.000 a 43.000 9,72 a 11,94	
Índice de Wobbe	kJ/m ³	40.500 a 45.000	46.500 a 53.500	
Metano, min.	% mol.	68,0	85,0	
Etano, máx.	% mol.	12,0	12,0	
Propano, máx.	% mol.	3,0	6,0	
Butanos e mais pesados, máx.	% mol.	1,5	3,0	
Oxigênio, máx.	% mol.	0,8	0,5	
Inertes (N ₂ +CO ₂), máx.	% mol.	18,0	8,0	6,0
CO ₂ , máx.	% mol.	3,0		
Enxofre Total, máx.	mg/m ³	70		
H ₂ S, máx.	mg/m ³	10	13	10
Ponto de orvalho de água a 1atm, máx.	°C	-39	-39	-45
Mercúrio, máx.	µg/m ³	Anotar		

Observações:

- (1) O gás natural não deve conter traços visíveis de partículas sólidas ou líquidas.
 (2) Os limites especificados são valores referidos a 20°C e 1atm, em base seca, exceto os pontos de orvalho de hidrocarbonetos e de água.
 (3) O poder calorífico de referência de substância pura empregado neste Regulamento Técnico encontra-se em condições de temperatura e pressão equivalentes a 20°C e 1atm, respectivamente em base seca.

A ANP, que antes somente regulava o setor de petróleo e gás natural, a partir de 2011, passou a regular, autorizar e fiscalizar as atividades relacionadas a setor produtivo de biocombustíveis, assim como assumir a responsabilidade pela avaliação de conformidade e certificação de qualidade desse tipo de combustível e pelo regulamento que estabelecerá quais substâncias constituem biocombustíveis.

Com relação ao uso do biometano como combustível veicular, será necessária solicitação de autorização prévia à ANP para uso de biocombustíveis não especificados, como o caso do biometano, em equipamentos industriais e veículos automotores destinados ao transporte de pessoas e de coisas, especificando: caracterização do biocombustível não especificado com base nos itens da especificação do combustível a ser substituído, bem como licença ou parecer favorável emitido pelo órgão ambiental competente, relativo aos possíveis impactos ambientais decorrentes da produção e do uso do biocombustível não especificado e ficha de informações e segurança de produto químico. Estas exigências constam da nova regulamentação ANP, Resolução ANP N° 23, de 13.8.2012 - DOU 14.8.2012 - retificada pelo DOU 15.8.2012, que estabelece as regras para a autorização prévia do uso de biocombustíveis não especificados.

No caso de injeção do biometano na rede de gás natural, no Estado de São Paulo, recentemente, o Decreto N° 58.659 de 4 de dezembro de 2012 instituiu o Programa

Paulista de Biogás e de acordo com o artigo 2º do referido decreto, um dos objetivos deste programa é estabelecer a adição de um percentual mínimo de biometano ao gás canalizado comercializado no Estado de São Paulo. Estabelece ainda que o biogás proveniente da biomassa será denominado de biometano quando sua composição for compatível com a Resolução N° 16, de 17 de junho de 2008 e que este biometano poderá ser misturado com o biogás canalizado, atendida esta resolução. Assim se as características do biometano produzido no Estado de São Paulo estiverem dentro dos valores limites fixados na resolução ANP N°16 de 2008, este estará apto para injeção na rede de gás natural. Neste caso, o biometano produzido deve ter um teor mínimo de metano de 85% e um teor máximo de dióxido de carbono e de H₂S de 3,0% e 10%, respectivamente, bem como índice de Wobbe na faixa de 46.500 a 53.500 kJ/m³ (46,5 a 53,5 MJ/ m³) e poder calorífico superior na faixa de 35.000 a 43.000 kJ/m³ (35,0 a 43,0MJ/ m³), dentre outros limites estabelecidos na ANP N° 16, respeitados os limites regionais.

Considerações para escolha de tecnologias de purificação de biogás

Para definição das tecnologias, instalações, equipamentos a serem adotadas para beneficiamento do biogás e infraestrutura necessária para uso como biometano, deve-se a princípio definir o uso deste biometano a ser gerado, pois cada uso têm exigências com relação à qualidade do produto, que por sua vez demandará diferentes instalações, equipamentos e tecnologias.

Para produção de biometano com qualidade para injeção na rede de gás natural devem-se, a princípio considerar as instalações, equipamentos, tecnologias e insumos necessários desde a fase de projeto, até construção e operação, que incluem, dentre outras:

- Projeto, construção e operação da planta de beneficiamento do biogás;
- Projeto e instalação da infraestrutura para injeção de biometano na rede de gás natural;
- Medidor de vazão do biometano;
- Fornecimento e adição de propano para ajustar o poder calorífico do biometano e caso necessário, adequá-lo à exigência da regulamentação;
- Odorizador para ser adicionado ao biometano por questão de segurança.

Para uso como combustível veicular as necessidades variam um pouco, devendo-se atender os seguintes requisitos, dentre outros:

- Projeto, construção e operação da planta de beneficiamento do biogás.
- Sistema de compressão.
- Unidade de armazenamento do biometano.
- Sistema de alimentação (dispenser) do combustível veicular.
- Odorizador para ser adicionado ao biometano por questão de segurança.

Independente do uso do biometano recomenda-se a beneficiamento do biogás para remoção de impurezas como umidade, CO₂, H₂S e siloxanos, de modo a evitar problemas de corrosão, e incrustação nos equipamentos (Urban et al., 2008). Os autores sugerem as seguintes etapas para remoção de compostos do biogás:

- Separação grosseira de sulfeto de hidrogênio, dentro do próprio digestor ou em sistema próprio para este fim.
- Remoção de concentrações traço de sulfeto de hidrogênio.
- Separação de dióxido de carbono e outros componentes do biogás.
- Remoção da umidade do biogás, sendo esta etapa realizada antes da separação de dióxido de carbono, quando a tecnologia de remoção de CO₂ for um processo a seco.

Tecnologias de purificação de biogás – produção de biometano

Durante a remoção de dióxido de carbono do biogás há aumento do poder calorífico, de forma a ser atingido o índice de Wobbe exigido por regulamento, mas também há pequenas perdas de metano. Como a remoção de CO₂ é o principal objetivo da

purificação do biogás são apresentados em linhas gerais, os princípios de funcionamento das principais tecnologias sendo desenvolvidas ou utilizadas na purificação (beneficiamento) de biogás, que incluem tecnologias de adsorção, absorção, separação por membranas e separação criogênica. O foco destas tecnologias é a separação de metano e dióxido de carbono. Embora várias das tecnologias também possam remover moderadas concentrações de contaminantes, a maioria destas tecnologias irá requerer a redução de elevadas concentrações de contaminantes como vapor d'água, H₂S e siloxanos, se presentes, como um estágio de pré-purificação (Urban et al., 2009).

A remoção de siloxanos do biogás é uma exigência relativamente nova e poucos estudos foram realizados neste campo até agora. Tecnologias atuais para a remoção de siloxanos do biogás são principalmente os processos que usam materiais adsorventes como carvão ativado, sílica gel, zeólitos e peneiras. Como alternativa, a absorção usando lavador físico orgânico, utilizando como solvente Selexol e refrigeração-condensação também são tecnologias disponíveis para este fim (Schweigkofler e Niessner 2001; Wheless e Pierce 2004).

Segue descrição sucinta das tecnologias de absorção, de adsorção, de separação por membranas e criogênica, anteriormente citadas. Com relação às tecnologias de absorção, estas podem utilizar solventes líquidos como água, glicóis e aminas e ser chamadas, respectivamente, lavador com água e pressão, lavador físico com solventes orgânicos e lavador químico com aminas.

Lavador com água e pressão

O processo de lavagem com água e pressão é um processo de adsorção que usa a água como solvente. Neste processo, o biogás é comprimido e alimentado na parte inferior de uma coluna com meio suporte e encontra um fluxo de água em contracorrente. O meio suporte utilizado tem a função de criar uma grande superfície de contato entre o biogás e a água. Como o dióxido de carbono e também o sulfeto de hidrogênio é mais solúvel em água que o metano, estes são dissolvidos no líquido e o biogás que sai pela parte superior da coluna de absorção é rico em metano e saturado de água, sendo necessário um tratamento complementar para remoção do excesso de umidade. A água que sai da coluna de absorção, rica em CO₂ é encaminhada para um tanque, onde a pressão é reduzida e o dióxido de carbono liberado. Em seguida, o CO₂ liberado é recirculado para entrada do compressor para tratamento com conjunto com biogás bruto.

Lavador físico com Solventes Orgânicos

Neste processo de absorção são usados solventes orgânicos como polietileno glicol para absorção de dióxido de carbono, ao invés da água. Nomes comerciais de solventes orgânicos utilizados são Selexol® e Genosorb®. Nestes solventes, tal como na água, o dióxido de carbono e sulfeto de hidrogênio são mais solúveis que metano e o lavador físico orgânico funciona da mesma forma que o lavador com água, com regeneração da solução. A principal diferença entre a água e os solventes orgânicos é que CO₂ e H₂S são muito mais solúveis nos solventes que na água e desta forma, a planta de beneficiamento de biogás utilizando solventes pode ser menor que a de água para a mesma capacidade de tratamento. Embora seja possível remover H₂S com este processo, recomenda-se uma etapa de pré-tratamento para remoção deste composto porque o processo de regeneração do solvente orgânico contendo H₂S dissolvido na solução demanda muita energia.

Lavador químico com aminas

Outra variante de lavador é o lavador químico, que usa produtos químicos a base de amina como solvente. O dióxido de carbono, além de absorver no líquido, também reage com a solução de amina presente no líquido. Os solventes usados são aminas orgânicas como monoetanolamina (MEA), dietanolaminas (DEA), diglicolaminas (DGA)

e dimetileatanol aminos(DMEA). Como a reação é altamente seletiva, a perda de metano pode ser inferior. Além disto, as aminos também dissolvem significativamente mais CO_2 por unidade de volume, em comparação com lavadores com água, resultando em menores volumes e menores tamanhos da planta de purificação. Lavador de amina também é efetivo a pressões mais baixas, quando comparado com lavadores de água e de adsorção física com solventes orgânicos, necessitando menor energia para compressão, no entanto há necessidade de calor para regeneração da solução de amina, antes da recirculação. A regeneração do líquido, no qual o CO_2 está quimicamente ligado é realizada por aquecimento. Como a parte do líquido é perdida com a evaporação é necessário reposição de parte do solvente. Pré-tratamento recomendado, pois embora ocorra remoção de sulfeto de hidrogênio presente no biogás, ele será absorvido na solução de amina e temperaturas mais elevadas serão necessárias para regeneração da solução, sendo prudente a remoção de H_2S antes do lavador químico.

Atualmente, esta tecnologia é considerada uma tecnologia madura, porém continua se desenvolvendo, sendo propostas e investigadas novas concepções de processos, como por exemplo, o uso de duas colunas de absorção, sendo uma pressurizada para aumentar a solubilidade do dióxido de carbono no solvente e desta forma aumentar a separação dos gases. Mas estes desenvolvimentos, ainda não estão disponíveis comercialmente (Dreyer & Bosse Kraftwerke GmbH n.d.).

Adsorção com alternância de pressão - PSA

O CO_2 é adsorvido na superfície interna do carvão ativado ou zeólitos com uma pressão de até 10 bar.

Tecnologia desenvolvida nos 60, o PSA é uma das tecnologias industriais de separação de gás mais utilizadas, em função sua flexibilidade, custo de capital relativamente baixo e eficiência. A razão da tecnologia de PSA ser considerada tão flexível é que dispõe de uma ampla variedade de materiais adsorventes para separar os componentes de vários gases e líquidos. Estes materiais adsorventes são altamente porosos e separam componentes mediante pressão, de acordo com o tamanho da partícula. No caso da separação de CH_4 (tamanho molecular de 3,8 Å)/ CO_2 (tamanho molecular de 3,4 Å), esta é obtida com um adsorvente com tamanho de poro de 3,7 Å. Desta forma, permite-se que o CO_2 entre na matriz do adsorvente e fique retido, enquanto o metano não consegue entrar no material adsorvente, porém passa pelos espaços intersticiais (Gladstone, 2007). Os materiais adsorventes são colocados em colunas, que são arranjadas em colunas sequenciais, de acordo com a qualidade requerida para o biogás. Os materiais que têm sido utilizados e desenvolvidos incluem carvão ativado, zeólitos naturais (silicatos de alumina), zeólitos sintéticos, aluminas ativadas e adsorventes poliméricos (T. Patterson et al., 2011).

Tecnologia de membranas

A tecnologia de membranas foi usada para purificação de biogás nos Estados Unidos no início dos anos 90 (Petersson & Wellinger, 2009). A separação de membrana pode ocorrer em condições secas ou úmidas, dependendo da substância que estão sendo removidas, sendo a taxa de difusão dependente da pressão parcial, da espessura da membrana e da solubilidade química da substância. A permeabilidade é um importante fator na purificação de biogás, permitindo que o dióxido de carbono e sulfeto de hidrogênio permeie a membrana, enquanto o metano é retido (Ryckebosch et al.). Assim há diferentes processos com separação de membranas, podendo ser separação com uma fase gasosa ou ambos os lados da membrana com fase gasosa ou uma fase de absorção gás-líquido, que significa que um líquido absorve o dióxido de carbono que se difunde através da membrana. O líquido pode ser amina e o sistema tem alta seletividade comparada com sistemas de membrana sólida.

Tecnologia de criogenia

Na tecnologia de separação criogênica o biogás é comprimido, mediante elevada pressão, em múltiplos estágios e resfriado em temperaturas de -55 a - 110 °C. O gás é resfriado a princípio, a temperatura de - 55 °C por trocadores de calor e em seguida a pressão é alterada e a temperatura diminui para - 110 °C. Ao final do processo, a fase gasosa com teor de metano superior a 97%, é aquecida antes de sair do sistema de tratamento.

Para evitar problemas de congelamento e outros problemas, há necessidade prévia de remoção de vapor d'água e sulfeto de hidrogênio (Persson, 2003).

Comparação de tecnologias de beneficiamento de biogás

Conforme breve descritivo das tecnologias para remoção de CO₂, as tecnologias diferem em função do princípio de separação de CH₄ e CO₂ e de importantes parâmetros operacionais, tais como: necessidade de remoção prévia de H₂S, pressão operacional requerida, a demanda de calor (poder calorífico) ou a temperatura para geração do processo, a demanda por produtos químicos e por energia elétrica, a perda de metano e o conteúdo de metano no biogás, conforme Tabela 4, a seguir.

Tabela 4: Comparação das tecnologias em operação comercial para purificação de biogás

Parâmetro	Lavador c/Água	Lavador c/Solventes	Absorção Química c/Aminas	PSA	Tecnologia de Membranas
Conteúdo típico de metano no biometano gerado(vol%)	95,0-99,0	95,0-99,0	>99,0	95,0-99,0	95,0-99,0
Conteúdo de metano (%)	98	96	99,96	98	80-99,5
Perda de metano (%)	2	4	0,04	2	20-0,5
Pressão normal do biometano [bar(g)]	4-8	4-8	Atmosférica	4-7	4-7
Demanda de energia elétrica (kWh/m ³ biometano)	0,46	0,49-0,67	0,27	0,46	0,25-0,43
Demanda de calor e nível de temperatura p/ regeneração de solventes (°C)	Não	médio 70-80	alto 120-160	Não	Não
Remoção prévia de compostos de enxofre	depende	sim	sim	Sim	sim
Demanda de insumos (produtos químicos)	agente anti-incrustante, agente de secagem	solvente orgânico (não perigoso)	solução de amina (perigosa, corrosiva)	carbono ativado (não perigoso)	
Faixa de variação parcial de carga permitida (%)	50-100	50-100	50-100	85-115	50-105
Número de plantas de referência da tecnologia	Alta	baixa	média	Alta	Baixa
Custos típicos de investimentos em euros para cada m ³ /h de biometano[€/m ³ /h]					
para 100m ³ /h	10.100	9.500	9.500	10.400	7.300-

biometano					7.600
para 250m3/h biometano	5.500	5.000	5.000	5.400	4.700-4.900
para 500m3/h biometano	3.500	3.500	3.500	3.700	3.500-3.700
Custos típicos de operação (ct/m3 biometano)					
para 100m3/h biometano	14	13,8	14,4	12,8	10,8-15,8
para 250m3/h biometano	10,3	10,2	12	10,1	7,7-11,6
para 500m3/h biometano	9,1	9	11,2	9,2	6,5-10,1

Fonte: Urban et al, 2009; Viena University of Techonology, 2012

O lavador com água é o mais aplicado, porém a alta pureza do biometano produzido pelo lavador químico com aminas e a pequena perda de metano com esta tecnologia, são importantes características a serem consideradas na escolha de uma tecnologia. Ainda, com relação à perda de metano no processo de purificação de biogás, novos desenvolvimentos no processo de membranas têm levado a baixas perdas de metano com esta tecnologia.

Observa-se que para os sistemas de purificação de biogás para aplicação em aplicações em escala média, as tecnologias de lavagem todas têm um bom desempenho e custos de investimento e operação similares para aplicação.

Em termos de custo de investimento do PSA, membranas e lavadores são praticamente os mesmos.

RESULTADOS E CONSIDERAÇÕES

Cenário de evolução de plantas de purificação de biogás e respectivas tecnologias mundo

De acordo com a *International Energy Agency* (IEA, 2013), em maio de 2012, existiam mais de 200 unidades de purificação de biogás operando em escala comercial. Com base nos dados destas unidades, que reúnem informações predominantemente da Europa, mas também de países como Estados Unidos, Coréia do Sul e Japão, foram construídos alguns gráficos para melhor contextualizar a experiências destes países e as tecnologias adotadas. De forma a melhor compreender o crescimento deste mercado ao longo dos anos, apresenta-se a seguir na Figura 1, a evolução do número de plantas a partir de 2003, identificando os países onde estão instaladas.

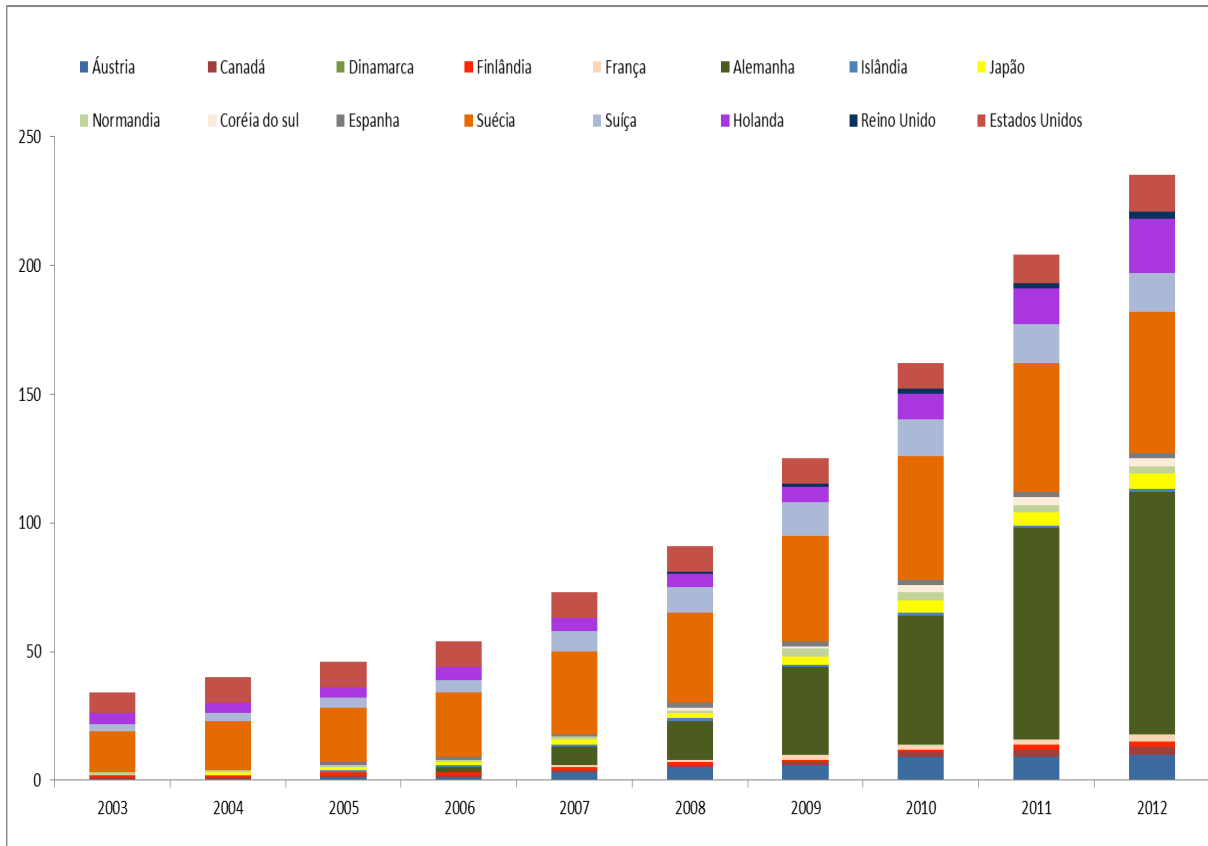


Figura 1 – Crescimento de plantas de purificação de biogás em países no mundo.

Pelos dados da Figura 1, constata-se que nos últimos cinco anos o número de plantas de purificação, mais que dobrou, demonstrando, a grande preocupação destes países com a redução de gases de efeito estufa e busca de combustíveis renováveis, tanto por questões ambientais como econômicas, em função dos altos preços dos combustíveis.

Conforme comentado anteriormente, destaca-se a experiência da Alemanha, que em 2006 instalou sua primeira planta de purificação de biogás e que em meados de 2012, contabilizava mais de 90 unidades em operação. Em seguida, vem a Suécia, com aproximadamente 60 plantas em operação, que foi a pioneira no uso de biometano como combustível veicular e que possui uma vasta experiência neste tipo de uso, tanto em termos de aplicação de tecnologias de purificação, como de logística para viabilizar o tratamento e posterior uso como biometano.

Para efeito de clareza, apresentam-se na Figura 2, os países que se destacam na aplicação de tecnologias para produção de biometano, em escala industrial, no mundo, que são respectivamente, Alemanha, Suécia, Suíça, Holanda, Estados Unidos e Áustria e que podem servir de referência para nossos projetos futuros.

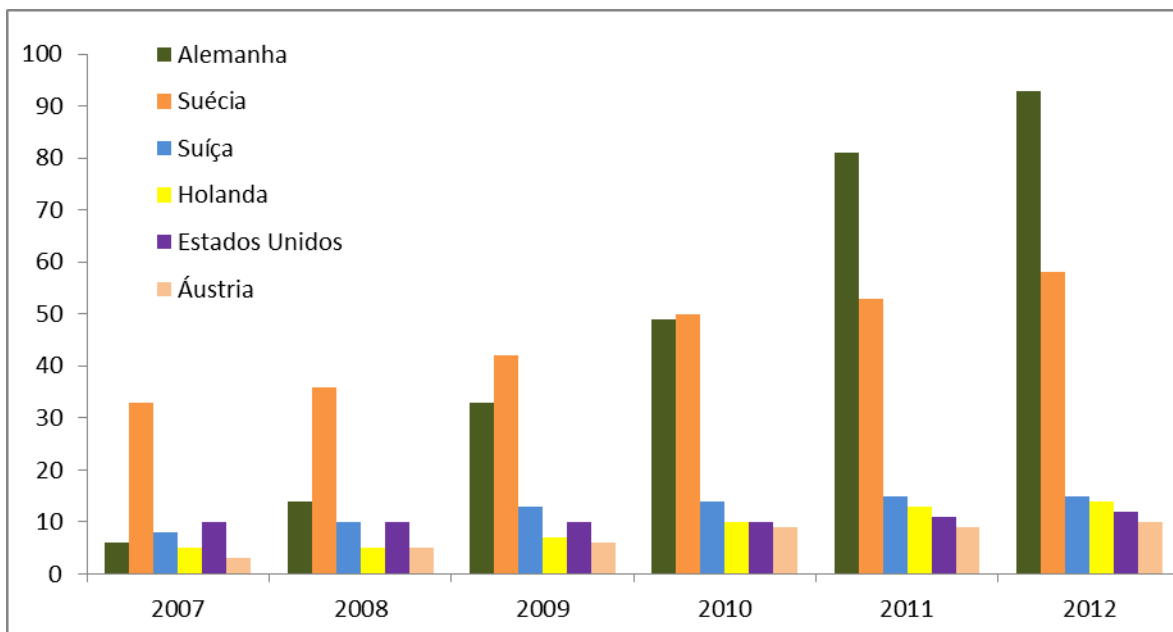


Figura 2- Países que se destacam na implantação de tecnologias de purificação em escala industrial.

Com relação às tecnologias empregadas nas plantas de purificação em operação, tendo por referência levantamento do *International Energy Agency* (IEA, 2013), na Tabela 5 apresenta-se lista do número de plantas para as principais tecnologias de purificação.

Tabela 5 - Lista de plantas de beneficiamento de biogás

Tecnologia	Número de plantas
Lavagem com Água e Pressão	81
Adsorção com Pressão Alternada (PSA)	51
Lavagem Química com Aminas	50
Separação por Membranas	16
Lavagem Orgânica Física	16
Separação Criogênica	3

Fonte: IEA, 2013

Na Figura 3 pode observar-se o crescimento dos sistemas de purificação ao longo dos anos, bem como as opções tecnológicas adotadas nestes sistemas, ao longo dos anos de 2008 e 2012, considerando que os dados de 2007 são dados acumulados desde a década de 80 até este período.

Observa-se que a grande maioria das unidades existentes baseia-se em três tecnologias: lavagem com água e pressão, adsorção com pressão alternada (PSA) e lavagem química com aminas e esta situação se mantém ao longo dos últimos seis anos. O lavador com água continua a ser o mais adotado em escala industrial, no entanto o número de plantas com lavador químico com aminas e a tecnologia PSA cresceram a partir de 2008. Muito deste crescimento está associado à evolução da tecnologia, buscando aumentar a eficiência de matérias e insumos utilizados nas instalações de purificação de biogás. Neste sentido, são aprimorados solventes, como aminas no caso do lavador químico e de materiais adsorventes, no caso do sistema PSA. Constata-se também, em menor proporção, o aumentou a participação do sistema de membranas.

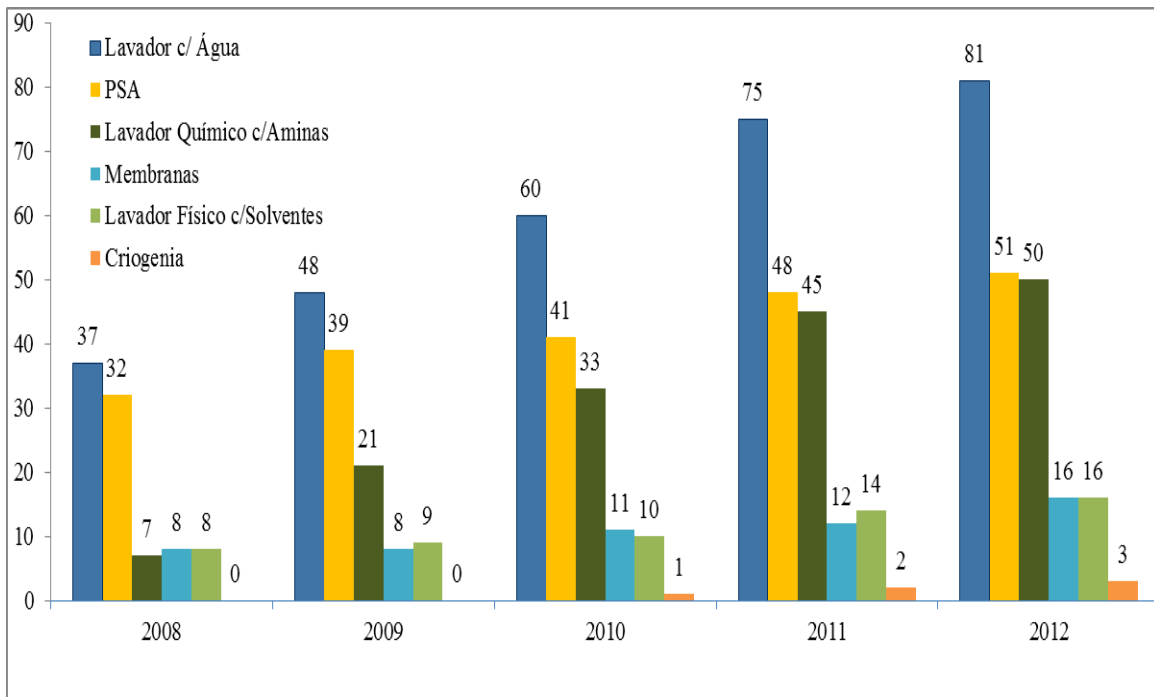


Figura 3 - Evolução de adoção de tecnologias nos últimos cinco anos.

Para analisar das tecnologias comumente aplicadas para tratamento de grandes vazões de biogás foram selecionadas algumas plantas de beneficiamento de biogás, em operação no mundo. Para análise das tecnologias comumente aplicadas para tratamento de grandes vazões de biogás, apresenta-se na Tabela 6, uma lista de plantas de purificação com vazão entre 4.000 e 13.000 Nm³/h e respectiva tecnologia que podem servir de referência para orientar futuros projetos em escala industrial.

Tabela 6 - Plantas de purificação com vazão entre 4.000 e 13.000 Nm³/h e respectiva tecnologia.

Tecnologia	País	Vazão (Nm ³ /h)	Ano	Substrato para produção de biogás	Uso
Lavador Físico Orgânico	Estados Unidos	13000	1981	gás de aterro	injeção na rede
Lavador c/ Água	Alemanha	10000	2009	culturas energéticas	injeção na rede
Lavador Químico	Alemanha	10000	2010	resíduo biológico	combustível veicular
Lavador Químico	Alemanha	10000	2010	resíduo biológico	injeção na rede
PSA	Estados Unidos	10000	1986	gás de aterro	injeção na rede
PSA	Estados Unidos	10000	2000	gás de aterro	injeção na rede
Lavador Físico Orgânico	Estados Unidos	9400	1986	gás de aterro	injeção na rede
Lavador Físico Orgânico	Estados Unidos	6000	2003	gás de aterro	injeção na rede
Membranas	Estados Unidos	5600	2004	gás de aterro	injeção na rede
Lavador Físico Orgânico	Estados Unidos	5500	2001	gás de aterro	injeção na rede
Lavador c/ Água	Espanha	4000	2008	resíduo biológico	combustível veicular
Lavador c/ Água	Estados Unidos	4000	1984	lodo de esgoto	injeção na rede

Pelos dados levantados, observa-se que para beneficiamento de vazões da ordem 10.000 Nm³/h foram adotados tanto as tecnologias de absorção, como lavador com água e pressão, lavador físico com solventes e lavador químico com aminas, assim como tecnologia de adsorção, adotando PSA. Observa-se também que as primeiras unidades de grande porte adotaram o sistema físico com solventes e PSA e mais recentemente, a partir de 2009, lavador químico com aminas e lavador com água e pressão. Este cenário demonstra que não há uma supremacia de uma tecnologia sobre a outra, sendo necessário analisar, caso a caso, as características do biogás a ser purificado e a qualidade exigida para biometano, bem como as instalações necessárias em função do uso do biometano e a disponibilidade de tecnologias e atual estágio de desenvolvimento destas tecnologias, de forma que se possa fazer um balanço entre vantagens e desvantagens, tanto econômicas como ambientais e questões de segurança.

Para tratamento de vazões da ordem de 700 a 1.600 Nm³/h, observa-se, com base na análise de dados disponíveis no site IEA (IEA, 2013), que nos últimos seis anos, entraram em operação mais 78 novas plantas de beneficiamento para atendimento desta faixa de vazão de biogás. Com relação às tecnologias empregadas, destacaram-se as tecnologias de lavagem com água com 29 plantas, lavagem química com aminas com 24 plantas e PSA com 13 unidades, seguidas pelo lavador físico com solventes com 9 plantas e uma unidade de membranas e mais uma de criogenia. Observa-se que predominam todas as tecnologias são aplicáveis nesta escala, incluindo-se as tecnologias mais inovativas como membranas e criogenia.

Experiências do uso de biometano no Brasil

O biogás gerado nas ETEs no Brasil, ainda não tem aproveitamento energético sistemático, utilizando-se em geral parte do biogás gerado para aquecimento dos próprios digestores de lodo das ETEs. Em termos de aproveitamento do biogás purificado como fonte de energia ou combustível, em grande escala, são apresentados a seguir, alguns projetos nacionais em andamento:

- Projeto para utilização de energia térmica para a secagem do lodo na ETE Vieiras em Montes Claros.
- Projeto para geração de eletricidade na ETE Arrudas em Minas Gerais.
- Projeto de geração de biometano no Aterro Gramacho, no Estado do Rio de Janeiro.
- Projeto de beneficiamento de biogás gerado na ETE Franca em Franca/São Paulo para utilização como GNV/Gás Natural Veicular.

O presente trabalho somente visa discutir experiências com biogás purificado para uso como combustível veicular ou para injeção na rede de gás natural. Com relação ao uso do biometano em substituição aos combustíveis fósseis, como gasolina ou em substituição ao GNV, já houve na SABESP uma tentativa de reaproveitamento do biogás em veículos nas ETEs Pinheiros e Leopoldina em meados da década de 80, mas que hoje estão desativadas. Atualmente, a Sabesp está desenvolvendo um projeto para purificação do biogás produzido nos digestores anaeróbios da ETE Franca e utilização do biogás purificado (biogás com concentração de CH₄ superior a 95%) como combustível veicular em uma frota de veículos adaptados da Sabesp Franca.

Este projeto é uma Iniciativa Internacional de Proteção ao Clima do Ministério Alemão do Meio Ambiente, Preservação da Natureza e Segurança Nuclear, visando redução da emissão dos gases de efeito estufa com a substituição de combustível de origem fóssil pelo biometano e viabilizado através de um Termo de Cooperação Técnica, firmado entre a Sabesp e o Instituto Alemão Fraunhofer, com aval pela Agência de Cooperação Técnica – MRE/ABC.

Este Instituto, sediado em Stuttgart na Alemanha, através de seu departamento de Biotecnologia Ambiental e Engenharia de Bioprocessos (UBT) têm atuado na Produção de Energia (Biogás, Biometano) e aproveitamento energético e há mais de 17 anos desenvolve estudos, aplicações e apresenta soluções na área de produção, purificação e aproveitamento do biogás e biometano, tanto na Alemanha como no exterior, o que comprova sua vasta experiência no tema, objeto do projeto de Franca.

A seguir segue breve descritivo da planta de beneficiamento de biogás planejada, a ser instalada no terreno da ETE Franca.

Projeto de beneficiamento de biogás na ETE Franca

O sistema beneficiamento de biogás proposto considera as seguintes características médias do biogás com 65% de CH₄, 30% de CO₂, 4% de H₂O, 0,8% de N₂ e 0,2% de O₂ e características médias do biometano (GNV) com 95% de CH₄ e 5% de CO₂.

Este sistema é composto basicamente de quatro unidades: que é o reservatório de biogás à pressão atmosférica (baixa pressão), o flare (já existente), o container de beneficiamento de biogás, que contém a planta de beneficiamento e o posto de combustível, conforme um esquema da Figura 4 .

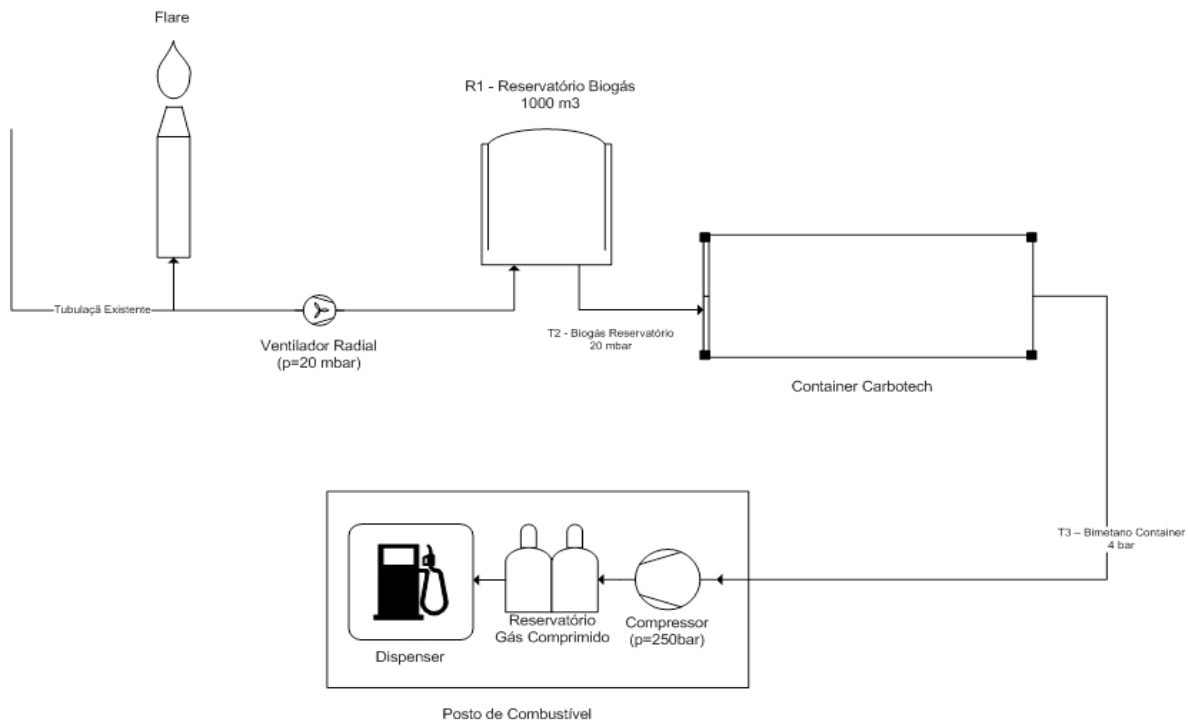


Figura 4 – Sistema de Beneficiamento de Biogás

O principal componente do processo de beneficiamento do biogás é a unidade de purificação. Neste projeto a tecnologia empregada para purificação de biogás trabalha dentro do princípio da adsorção por oscilação de pressão (PSA) e está acoplado à unidade de produção de biogás através de um reservatório de biogás, para permitir a uma vazão e caracterização de biogás constante antes do sistema de purificação. A unidade de beneficiamento de biogás é composta basicamente de sistema de compressão do biogás, condicionamento e remoção de vapor d'água do biogás, de remoção de H₂S, de pré-filtro de carvão ativado e sistema de enriquecimento do metano (remoção de CO₂).

Para melhor entendimento, segue descritivo do funcionamento do sistema de beneficiamento. Primeiro, o biogás é aspirado à pressão atmosférica e comprimido para uma pressão de cerca 4 bar por um compressor alternativo do tipo pistão. Em seguida o biogás é resfriado em diversas etapas para uma temperatura de cerca 5 a 10° C. A água condensada é então removida e o biogás reaquecido para que ocorra a secagem deste biogás. Uma vez removida vapor d'água, o biogás é encaminhado ao sistema de remoção de sulfeto de hidrogênio, que consiste de um reator com carvão ativado especial, onde deverá ocorrer a oxidação do H₂S para enxofre elementar.

Para a remoção do dióxido de carbono, o biogás secado e sem sulfeto de hidrogênio é encaminhado para inicialmente aos pré-filtros de carvão ativado para a remoção de substâncias indesejadas, como siloxanos, dentre outras. Em seguida, o gás é encaminhado uma unidade de adsorção por oscilação de pressão – PSA, que contém peneiras moleculares de carbono (PMC), onde o CO₂ é adsorvido de forma que um gás muito rico em metano saia da unidade de PSA. Para utilização do biometano como combustível veicular está prevista a instalação de um posto de combustível, que consiste de um compressor, um reservatório de alta pressão e um *dispenser*. O biometano oriundo do tratamento no container de beneficiamento será comprimido para poder ser utilizado como combustível por veículos adaptados ao metano e armazenado no reservatório de alta pressão garante a alimentação constante do combustível e o *dispenser* permite a alimentação do biometano aos veículos.

O flare já existe em funcionamento na ETE, atualmente promove a queima de todo biogás gerado nos biodigestores anaeróbios e será usado se houver um excesso de produção de biogás que não possa mais ser armazenado no reservatório de biogás ou se o container de beneficiamento não tenha capacidade instantânea para processar todo o gás produzido. Com relação às exigências ambientais, foram seguidos os trâmites estabelecidos pelo órgão

ambiental local, a CETESB e encaminhada consulta prévia à ANP para uso do biometano em como combustível veicular.

Em linhas gerais o projeto consistirá na avaliação:

- De uma planta de beneficiamento de biogás em escala real, a ser implantada na ETE de Franca, com finalidade de produzir biometano com características equivalentes ao do gás natural.
- De possibilidades com relação à logística de fornecimento e abastecimento do biometano a ser produzido na ETE de Franca.
- Das possibilidades de produção da planta de beneficiamento de biogás com fabricantes nacionais/locais, mediante contrato de licenciamento da tecnologia para estes fabricantes.
- Da resposta dos veículos adaptados para uso do biometano como combustível.
- Da normatização internacional quanto ao uso do biometano como combustível veicular com vista ao fornecimento de subsídios para estabelecimento normativo no Brasil.

CONCLUSÃO

Com base na avaliação do cenário de produção de biometano e de implantação de unidades de purificação no mundo, fica evidente a preocupação com a redução dos gases de efeito, com a preservação de recursos, assim como a necessidade de redução de custos. O aspecto mais importante é a mudança de visão com relação às plantas de produção de biogás, que passam a ser vistas como fontes de produção de energia e não apenas uma etapa de uma ETE, utilizando-se também plantas energéticas. No entanto, observa-se que os países que possuem uma estrutura sólida para produção de biometano em escala industrial, regulamentação estabelecida, mercado para absorver este produto têm uma experiência consolidado de produção e uso de biometano de mais de vinte anos.

Com relação às opções tecnológicas, a maioria das plantas de purificação existentes baseia-se nas tecnologias de lavagem com água e pressão, adsorção com pressão alternada (PSA) e lavagem química com aminas, sendo a lavagem com água o mais adotado. Até 2008, as tecnologias de lavagem com água e PSA eram as tecnologias que dominavam o mercado, mas ultimamente os lavadores químicos, especialmente os lavadores com aminas, e em menor proporção, o sistema de membranas, tem aumentado sua participação no mercado.

Mesmo após uma ampla pesquisa de plantas em purificação em operação, não é possível, a priori, com base nestas experiências, definir qual seria a melhor opção para produção industrial de biometano, seja para injeção na rede, uso veicular ou outro uso, no caso de adoção na Sabesp. Antes de tudo necessita-se de caracterização do biogás produzido e respectivo volume e previsão de aumento desta produção, além de conhecimento do mercado de oferta de tecnologias para beneficiamento, no nível nacional como internacional, bem como o mercado para uso do biometano na região onde é produzido e a existência ou não de rede de gás natural na região. Todos estes aspectos devem ser avaliados sob o ponto de vista técnico, econômico e socioambiental, num estudo de alternativas, pois além da eficiência e custo, devem-se considerar também os impactos da implantação e operação de determinada solução tecnológica com a análise do ciclo de vida desta. Com relação ao projeto de beneficiamento de biogás na ETE Franca, poderemos avaliar uma das três tecnologias mais aplicadas em escala industrial no mundo, em uma planta de 120 Nm³/h, que é uma vazão para plantas em pequena escala na Europa. A partir da avaliação desta planta será possível levantar custos de implantação e operação, avaliar a eficiência de todas as etapas de remoção de poluentes e avaliar a qualidade do biometano produzido, que poderá subsidiar uma futura regulamentação deste produto. Adicionalmente, será possível analisar o ciclo de vida da solução proposta, que prevê o uso como combustível veicular, bem avaliar o ciclo de vida de outros possíveis usos, desde que se tenha mercado e se viabilize logística para fornecimento do biometano produzido.

RECOMENDAÇÕES

A Sabesp atualmente produz biogás a partir de digestores anaeróbios em quatro ETES da região metropolitana nas ETES Barueri, ABC, São Miguel e Suzano e uma do interior, a ETE Franca. Para viabilizar um projeto de beneficiamento e disponibilização de biometano, em escala industrial, recomenda-se um estudo de viabilidade que considere aspectos técnicos, de custo e ambientais. Sendo o biometano uma fonte de combustível e/ou energia renovável, poderiam ser avaliadas alternativas tecnológicas para aumento da produção de biogás, sem aumentar a capacidade instalada de digestores, prevendo a implantação de tecnologias de desintegração de lodo ou lise celular, bem adaptação ados atuais digestores para operar com maiores taxas. Além disto, poderia ser considerar a possibilidade de utilizar outro substrato, como alguma cultura energética para ser digerida em conjunto como o lodo de esgotos, no intuito de aumentar de obter maior eficiência na produção de biogás. Com relação, à remoção de compostos específicos do biogás, como é o caso de siloxanos, ainda existe aspectos a serem consolidados, como materiais para coleta da amostra, métodos de análise do parâmetro, bem como tecnologias de remoção destes compostos, representando uma grande oportunidade para futuras pesquisas, em cooperação com universidades e institutos de pesquisa.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. IEA www.iea-biogas.net/.../Up-grading_Plant_List.p... consultado em março de 2013.
2. ANP 16 Resolução ANP N° 16, de 17/06/2008.
3. ANP N° 23, DE 13.8.2012 - DOU 14.8.2012 - retificada pelo DOU 15.8.2012.
4. BIOGAS PRODUCTION AND UTILIZATION - IEA Bioenergy, 2009.
5. PETERSSON, A. AND WELLINGER, A. Biogas upgrading technologies - developments and innovations. IEA Bioenergy, 2009.
6. CICCOTELLI, J.; Evaluating and Selecting Global Siloxane Removal Technologies for a Californian Regional Treatment Facility. WEFTEC 2010.
7. DECRETO N° 58.659 de 4 de dezembro de 2012, São Paulo, SP.
8. EUOBSERV'ER. Biogas Barometer, 2010.
9. GLADSTONE, R.W., 2007. High-BTU Projects Using Pressure Swing Adsorption (PSA) Technology, Green Gas Energy LLC.
10. PERSSON, M. Evaluation of Upgrading Technologies for Biogas, 2003.
11. RYCKEBOSCH, E.; DROUILLON, M.; VERVAEREN, H. Techniques for Transformation of Biogas to Biomethane 2011.
12. SOREAN, G., BÉLAND, M., FALLETA, P., EDMONSON, K., SVOBODA, L. Approaches Concerning Siloxane Removal from Biogas - A review, 2011.
13. URBAN, W., GIROG, K., LOHMANN, H. Technologien und Kosten der Biogasufbereirubg und einspeisung in das Erdgasnetz. Ergebnisse de Markterhegun 2007-2008, 2009.
14. VIENNA UNIVERSITY OF TECHNOLOGY,.Biogas to Biomethane - Technology Review, 2012.