

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

Escola de Engenharia de São Carlos

Remoção de metano dissolvido em efluentes de reatores UASB por expansão volumétrica

Cássio Minghini Quirino dos Santos

Tese (Doutorado) – Programa de Pós-Graduação em Ciências da Engenharia Ambiental – Área de Concentração em Ciências da Engenharia Ambiental

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS

CÁSSIO MINGHINI QUIRINO DOS SANTOS

Remoção de metano dissolvido em efluentes de reatores UASB por expansão
volumétrica

São Carlos

2023

CÁSSIO MINGHINI QUIRINO DOS SANTOS

Remoção de metano dissolvido em efluentes de reatores UASB por expansão volumétrica

Tese apresentada à Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, como requisito para a obtenção do Título de Doutor em Ciências da Engenharia Ambiental.

Orientador: Prof. Dr. Rogers Ribeiro

VERSÃO CORRIGIDA

São Carlos

2023

AUTORIZO A REPRODUÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Prof. Dr. Sérgio Rodrigues Fontes da EESC/USP com os dados inseridos pelo(a) autor(a).

S194r SANTOS, CASSIO MINGHINI QUIRINO DOS
Remoção de metano dissolvido em efluentes de reatores UASB por expansão volumétrica / CASSIO MINGHINI QUIRINO DOS SANTOS; orientador ROGERS RIBEIRO. São Carlos, 2023.

Tese (Doutorado) - Programa de e Área de Concentração em -- Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, 2023.

1. CH4. 2. ESGOTO DOMÉSTICO. 3. Upflow Anaerobic Sludge Blanket Reactor. 4. Anaeróbio. 5. Emissões gasosas. 6. Bicos Hidráulicos. 7. Gás de Efeito Estufa.
I. Título.

FOLHA DE AVALIAÇÃO OU APROVAÇÃO

FOLHA DE JULGAMENTO

Candidato: Engenheiro **CÁSSIO MINGHINI QUIRINO DOS SANTOS**.

Título da tese: "Remoção de metano dissolvido em efluentes de reatores UASB por expansão volumétrica".

Data da defesa: 11/10/2023.

Comissão Julgadora

Resultado

Prof. Dr. Rogers Ribeiro
(Orientador)

(Faculdade de Medicina Veterinária e Zootecnia/FZEA-USP)

APROVADO

Prof. Dr. Gustavo César Dacanal

(Faculdade de Medicina Veterinária e Zootecnia/FZEA-USP)

APROVADO

Prof. Dr. Fernando Hermes Passig

(Universidade Tecnológica Federal do Paraná/UTFPR)

APROVADO

Prof. Dr. Cláudio Leite de Souza

(Universidade Federal de Minas Gerais/UFMG)

APROVADO

Dr. Thiago Bressani Ribeiro

(Universidade Federal de Minas Gerais/UFMG)

APROVADO

Coordenador do Programa de Pós-Graduação em Ciências da Engenharia Ambiental:
Prof. Tit. **Marcelo Zaiat**

Presidente da Comissão de Pós-Graduação:
Prof. Titular **Carlos De Marqui Junior**

DEDICATÓRIA

*Aos meus pais, minha esposa, minha
filha e minha família no sentido
amplo da palavra.*

AGRADECIMENTOS

A Deus por me permitir chegar até aqui e criar tantas maravilhas a serem estudadas.

Aos meus avós, paternos e maternos cuja vida de esforço, garra, dedicação, amor e sacrifícios são minha constante fonte de inspiração.

Aos meus pais, por todo o esforço, dedicação e amor que dispensaram para me dar a educação que me permitiu chegar nesse momento.

A minha esposa pela compreensão, carinho e apoio incansável.

A minha filha pelo tempo que me concedeu para a elaboração deste trabalho que poderíamos ter passado juntos.

À minha professora de inglês Deolinda Maria Thomaz Regino, pois sem seus ensinamentos jamais teria conseguido elaborar o presente trabalho.

Ao mais que orientador, Dr. Rogers Ribeiro, que muito me estimulou e ensinou contribuindo para o meu crescimento científico e profissional.

À Dra. Giovana Tommaso, pelos ensinamentos, incentivo, apoio, empréstimo de livros, dicas e caronas para as aulas.

Ao Dr. Gustavo Cesar Dacanal, pelo tempo e ajuda dispensados, principalmente na caracterização do diâmetro e forma das gotas, em que seu programa foi fundamental para elucidar o comportamento dos bicos hidráulicos.

À Dra. Tamara Maria Gomes por sua amizade e pelas dicas na qualificação e na escolha dos filtros.

Ao Dr Lucas Fuess pelas dicas na qualificação e amizade.

À técnica de laboratório Tatiana Cardoso Sanches Levy, por todo ensinamento e a ajuda na execução dos procedimentos de laboratório e de cromatografia.

Ao SAEP, Serviço de Água e Esgoto de Pirassununga que me permitiu usar seus equipamentos, instalações e tempo para elaboração do trabalho e todos os seus funcionários.

Ao Superintendente do SAEP, João Alex Baldovinotti, por ter autorizado e apoiado meu ingresso no doutorado.

Ao Superintendente do SAEP, José Roberto Barone, que apoiou o trabalho durante sua gestão.

Ao Superintendente do SAEP, Jeferson Ricardo do Couto que permitiu que o trabalho fosse concluído.

À química Carina de Oliveira Bueno Souza pela ajuda nas análises de DBO e DQO.

Aos engenheiros químicos Wagner Veneroso Celim e Luiz Roberto Brayn Rosati pela ajuda nas coletas, análises, incentivo e amizade.

Aos operadores da ETE Laranja Azeda, Álvaro Adalberto Maio, Gláucia Terezinha de Carli Coelho, Hellen Regina Amaro dos Santos, Louisie Hellen de Assis Luciano, Paloma Jamily Cristina Magalhães, Paulo Henrique Heiter, Renato de Sousa Resende e Thiago José Costa e Silva que ajudaram na montagem dos equipamentos, emprestaram ferramentas e até impediram que ladrões levassem o laptop onde estava grande parte da tese digitada.

Ao eletricista André Dionísio Lourenço, pela ajuda na montagem dos equipamentos e por todo apoio e tempo dispensados.

Aos técnicos de manutenção Felipe Augusto Ferreira, Carlos Eduardo da Silva Marques, Edson Maurício Rosa, Wilson Ribeiro Júnior e José Fernando Mendes Maliani que auxiliaram no transporte e montagem dos equipamentos.

Ao motorista Maurício Aparecido Zanelli que ajudou na obtenção de peças para os equipamentos.

Ao operador de máquinas Elias Benedito de Oliveira pela ajuda com a montagem dos equipamentos e pelo empréstimo de ferramentas.

Aos encanadores José Maria da Silva e Marinaldo Argel Simioni que ajudaram na montagem e transporte dos equipamentos.

Ao ajudante de serviços diversos Ricardo Maliani Gavioli pelo apoio e suporte dispensados.

À servente de limpeza Maria Isabel Bronzel de Brito, por ter mantido minha sala limpa durante o período do trabalho.

EPÍGRAFE

“Não há, talvez, melhor demonstração das tolas e vãs soberbas humanas do que esta distante imagem do nosso miúdo mundo. Para mim, acentua nossa responsabilidade para nos portar mais amavelmente uns para com os outros e para protegermos e acarinharmos o pálido ponto azul, o único lar que nós conhecemos.”

Carl Edward Sagan (1994)

RESUMO

Santos, C. M. Q. **Remoção de metano dissolvido em efluentes de reatores UASB por expansão volumétrica**. 2023. Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2023.

A remoção do metano dissolvido no efluente de tratamentos anaeróbios é uma questão em aberto a ser pesquisada e desenvolvida, uma vez que o metano, por possuir um alto poder calorífico e potencial de aquecimento global 28 vezes maior do que o CO₂, pode se desprender em etapas posteriores do processo de tratamento de efluentes, representando um desperdício de uma fonte de energia renovável e gerando emissão de um potente gás de efeito estufa. O sistema de expansão volumétrica para a remoção de metano dissolvido em efluentes domésticos de reatores “*Upflow Anaerobic Sludge Blanket*” (UASB) por meio de bicos hidráulicos em uma câmara de expansão possibilita a captação do metano dissolvido permitindo reduzir a emissão desse gás de efeito estufa para a atmosfera. A utilização de bico hidráulico favorece a transferência de massa, pois aumenta a interface gás-líquido e o vácuo criado na câmara mantém a atmosfera insaturada permitindo a retirada contínua do metano dissolvido. O presente estudo, conduzido em uma estação de tratamento de esgoto (ETE), que trata efluente doméstico de uma cidade de aproximadamente 75 mil habitantes (Pirassununga) com vazão média de 605 metros cúbicos por hora, 14,64 mg. L⁻¹ em média de metano dissolvido, demonstrou que, usando efluente real, os bicos hidráulicos testados atingiram uma eficiência de remoção de metano entre 78 e 91 % em uma câmara com vácuo de -0,5 bar, sendo que o bico com padrão de dispersão leque forneceu a melhor eficiência (91%), com uma remoção de 12,57 mg. L⁻¹, restando no efluente apenas 1, 25 mg. L⁻¹ de metano dissolvido. O balanço energético do sistema mostra que, no caso da ETE Laranja Azeda, fazendo os cálculos com a remoção bruta do bico com padrão de dispersão leque, de cor verde, de 0,1745 kWh. m⁻³, a vazão mínima da ETE para atingir o valor de equilíbrio deveria ser de 692 m³. h⁻¹ com a ressalva de que cada caso deve ser analisado individualmente por conta das características específicas de cada estação e da quantidade de metano dissolvido capaz de ser recuperado.

Palavras-chave: CH₄. Esgoto Doméstico. Upflow Anaerobic Sludge Blanket Reactor. Anaeróbio. Emissões gasosas. Bicos Hidráulicos. Gás de Efeito Estufa.

ABSTRACT

SANTOS, C. M. Q. DOS. **Recovery of dissolved methane in UASB effluent by volumetric expansion.** 2023. 256 p. Tese (Doutorado) – São Carlos School of Engineering, University of São Paulo, São Carlos, 2023.

Dissolved methane in anaerobic treatment effluent still needs to be addressed in technical literature since methane has a high energetic and global warming potential (28 times that of CO₂). The possibility of uncontrolled release of this gas after anaerobic reactors means a waste of energy and turns the site into a source of greenhouse gas emission. The methane dissolved in the effluent of Upflow Anaerobic Sludge Blanket (UASB) reactors treating domestic wastewater can be removed by volumetric expansion systems using spray nozzles in an expansion chamber. Spray nozzles increase the surface area where the mass transfer (liquid-gas) happens and the vacuum inside the expansion chamber constantly renews the atmosphere avoiding that the methane concentration reaches an equilibrium, therefore increasing recovery efficiency. This work was conducted at the “Laranja Azeda” Wastewater Treatment Facility (WWF), which is fully operational, treating domestic wastewater from the urban area of Pirassununga, a city of approximately 75.000 inhabitants, and receives an average of 605 m³ of domestic wastewater per hour. Results showed an efficiency between 78 and 91% for the spray nozzles tested inside a vacuum chamber where a - 0.5 bar vacuum was kept. The flat fan nozzle achieved the best results (91%) removing an average of 12,57 mg. L⁻¹ of the dissolved methane, leaving only 1,25 mg. L⁻¹ of dissolved methane in the effluent. The energy balance of recovered methane and the equipment necessary for this specific situation, using the best situation, showed that the equilibrium flow rate should be achieved at 692 m³. h⁻¹. Therefore, the specific characteristics of each WWF must be carefully considered, mainly the amount of recoverable methane.

Keywords: CH₄. Domestic Wastewater. Upflow Anaerobic Sludge Blanket Reactor. Anaerobic. Gas emissions. Spray nozzles. Greenhouse gas.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

FIGURA 01 – ESQUEMA DE UM REATOR DOWNFLOW HANGING SPONGE.....	45
FIGURA 02 – ESQUEMA DE REATOR UASB USANDO MICROAERAÇÃO	47
FIGURA 03 – AERAÇÃO POR ESPALHAMENTO.....	48
FIGURA 04 – COLUNAS EMPACOTADAS.....	49
FIGURA 05 – AERAÇÃO DIFUSA	50
FIGURA 06 – ESQUEMA DO SISTEMA DE STRIPPING USADO POR GLÓRIA (2018)	52
FIGURA 07 – ETAPAS DA ATOMIZAÇÃO	55
FIGURA 08 – ESQUEMA DO BICO COM ORIFÍCIO DE FORMATO PADRÃO JATO DIRETO.....	58
FIGURA 09 – ESQUEMA DO BICO COM JATO LEQUE	58
FIGURA 10 – ESQUEMA DO BICO COM PADRÃO DE DISPERSÃO CONE CHEIO	59
FIGURA 11 – ESQUEMA DO BICO COM PADRÃO DE DISPERSÃO CONE VAZIO.....	59
FIGURA 12 – ESQUEMA DO BICO COM PADRÃO DE DISPERSÃO NÉVOA FORMADO POR IMPACTO	60
FIGURA 13 – ESQUEMA DO BICO COM PADRÃO DE DISPERSÃO NÉVOA FORMADO POR ORIFÍCIO PEQUENO.....	60
FIGURA 14 – FLUXOGRAMA DA METODOLOGIA EMPREGADA.....	79
FIGURA 15 – DESENHO ESQUEMÁTICO DO SISTEMA DE EXPANSÃO VOLUMÉTRICA.....	80
FIGURA 16 – FOTO DO SISTEMA DE RETIRADA DE METANO.....	81
FIGURA 17 – FLUXOGRAMA DA ETE LARANJA AZEDA.....	83
FIGURA 18 – ETE LARANJA AZEDA – VISTA AÉREA - GOOGLE EARTH.....	84
FIGURA 19 – DESENHO ESQUEMÁTICO DOS PROCESSOS DA ETE LARANJA AZEDA	84
FIGURA 20 – DISTRIBUIÇÃO INTERNA DE UM REATOR ANAERÓBIO DA ETE LARANJA AZEDA	85
FIGURA 21 – DISTRIBUIÇÃO INTERNA DO REATOR ANAERÓBIO DA ETE LARANJA AZEDA COM “T”	85
FIGURA 22 – VISÃO DOS SEPARADORES TRIFÁSICOS DO REATOR ANAERÓBIO DA ETE LARANJA AZEDA – VISTA INTERNA.	86
FIGURA 23 – VISÃO DOS SEPARADORES TRIFÁSICOS DO REATOR ANAERÓBIO DA ETE LARANJA AZEDA – VISTA SUPERIOR.....	86
FIGURA 24 – REPRESENTAÇÃO DA ESTRUTURA DE SEPARAÇÃO TRIFÁSICA DOS REATORES UASB DA ETE LARANJA AZEDA, COM DESTAQUE PARA A ÁREA TRANSVERSAL OCUPADA PELOS COMPARTIMENTOS DE DECANTAÇÃO EM RELAÇÃO À ÁREA TRANSVERSAL DO COMPARTIMENTO DE DIGESTÃO	87
FIGURA 25 – VISTA DOS REATORES UASB 1 E 2 DA ETE LARANJA AZEDA COM O TRATAMENTO PRELIMINAR AO FUNDO.	87
FIGURA 26 – VISTA DE UM REATOR UASB DA ETE LARANJA AZEDA.....	88
FIGURA 27 – ESQUEMA DOS REATORES UASB COM INDICAÇÃO DOS PONTOS DE COLETA.	89
FIGURA 28 – FRASCO DE 40 ML USADO.....	91
FIGURA 29 – COLETA: FRASCO CHEIO 10 CM ABAIXO DO NÍVEL D’ÁGUA	91
FIGURA 30 – N ₂ PARA ATMOSFERA INERTE	92
FIGURA 31 – SISTEMA DE INJEÇÃO DE N ₂ NOS FRASCOS VAZIOS.	92
FIGURA 32 – SHAKER USADO NA 1ª ETAPA.....	93
FIGURA 33 – AMOSTRAS NO SHAKER	93
FIGURA 34 – CROMATÓGRAFO A GÁS SHIMADZU MODELO GC-2014	94
FIGURA 35 – COMPOSIÇÃO DO PADRÃO	95
FIGURA 36 – CERTIFICADO DO PADRÃO	95
FIGURA 37 – BICO HIDRÁULICO DE JATO PLANO (LEQUE) VERDE	97
FIGURA 38 – BICO HIDRÁULICO DE JATO PLANO (LEQUE) BRANCO.....	97
FIGURA 39 – BICO HIDRÁULICO DE CONE	98
FIGURA 40 – BICO HIDRÁULICO PADRÃO NUVEM OU NÉVOA.....	98
FIGURA 41 – VÁLVULA REGULADORA DE PRESSÃO	99
FIGURA 42 – BOMBA UTILIZADA	99
FIGURA 43 – BOMBA DE VÁCUO	99
FIGURA 44 – VACUÔMETRO.....	100
FIGURA 45 – CÂMARA DE EXPANSÃO	100

FIGURA 46 - FILTRO NA LINHA	100
FIGURA 47 - FILTRO ACOPLADO.....	101
FIGURA 48 – FOTO DO VIDRO COM AS GOTAS FORMADAS APÓS A PASSAGEM DO LÍQUIDO PELO SISTEMA.....	103
FIGURA 49 - ESTEREOMICROSCÓPIO (STEREO DISCOVERY V8, ZEISS, JENA, ALEMANHA) EQUIPADO COM UMA CÂMERA DIGITAL (AXIOCAM ICC 3, ZEISS)	103
FIGURA 50 – GOTAS NA TELA APÓS PASSAR PELO SOFTWARE IMAGEJ V1.60 (INSTITUTO NACIONAL DE SAÚDE, EUA)	104
FIGURA 51 – GRÁFICO DA CONCENTRAÇÃO DE METANO NO EFLUENTE DOS REATORES UASB DA ETE LARANJA AZEDA (MG. L-1) POR ETAPA (DIA) DE AMOSTRAGEM	110
FIGURA 52 - GRÁFICO DA CONCENTRAÇÃO DE METANO DISSOLVIDO NA SAÍDA DOS REATORES UASB DA ETE LARANJA AZEDA DE TODAS AS 80 AMOSTRAS EM CONJUNTO.....	111
FIGURA 53 - GRÁFICO DAS CONCENTRAÇÕES DE SATURAÇÃO CALCULADAS PARA AS TEMPERATURAS DAS AMOSTRAS E MÉDIA DAS CONCENTRAÇÕES EXPERIMENTAIS DE METANO DISSOLVIDO EM CADA ETAPA, EM MG. L ⁻¹	113
FIGURA 54 - GRÁFICO DA PORCENTAGEM DE SATURAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DO METANO DISSOLVIDO NOS REATORES UASB DA ETE LARANJA AZEDA	114
FIGURA 55 - GRÁFICO DE VAZÃO PARA OS DIVERSOS BICOS E PRESSÕES	116
FIGURA 56 – GRÁFICO DAS CONCENTRAÇÕES AFLUENTES E EFLUENTES PARA O BICO CONE.....	118
FIGURA 57 – GRÁFICO DA DISPERSÃO DAS CONCENTRAÇÕES DE METANO AFLUENTE E EFLUENTE DO SISTEMA USANDO O BICO CONE, TODAS AS PRESSÕES	118
FIGURA 58 – GRÁFICO DA PORCENTAGEM DE REMOÇÃO – BICO COM PADRÃO DE DISPERSÃO EM FORMA DE CONE	120
FIGURA 59 – GRÁFICO DE DISPERSÃO DAS CONCENTRAÇÕES AFLUENTES E EFLUENTES – BICO COM PADRÃO DE DISPERSÃO EM FORMA DE LEQUE VERDE	121
FIGURA 60 – GRÁFICO DAS CONCENTRAÇÕES AFLUENTE E EFLUENTES – BICO COM PADRÃO DE DISPERSÃO EM FORMA DE LEQUE VERDE	121
FIGURA 61 – GRÁFICO DA PORCENTAGEM DE REMOÇÃO DE METANO DISSOLVIDO – BICO COM PADRÃO DE DISPERSÃO EM FORMA DE LEQUE VERDE	122
FIGURA 62 – RESULTADO DAS CONCENTRAÇÕES DE METANO DISSOLVIDO AFLUENTE E EFLUENTE – BICO COM PADRÃO DE DISPERSÃO EM FORMA DE NÉVOA	123
FIGURA 63 – RESULTADO DAS CONCENTRAÇÕES DE AFLUENTE E EFLUENTE – BICO COM PADRÃO DE DISPERSÃO EM FORMA DE NÉVOA	124
FIGURA 64 – GRÁFICO DA PORCENTAGEM DE REMOÇÃO DE METANO DISSOLVIDO – BICO COM PADRÃO DE DISPERSÃO EM FORMA DE NÉVOA.....	126
FIGURA 65 – GRÁFICO DAS CONCENTRAÇÕES DE METANO DISSOLVIDO AFLUENTE E EFLUENTE – BICO COM PADRÃO DE DISPERSÃO EM FORMA DE LEQUE BRANCO.....	127
FIGURA 66 – GRÁFICO DA CONCENTRAÇÃO AFLUENTE E EFLUENTE AO SISTEMA COM BICO COM PADRÃO DE DISPERSÃO EM LEQUE BRANCO	127
FIGURA 67 – GRÁFICO DA PORCENTAGEM DE REMOÇÃO DE METANO DISSOLVIDO – BICO COM PADRÃO DE DISPERSÃO EM FORMA DE LEQUE BRANCO.....	128
FIGURA 68 – GRÁFICO DAS CONCENTRAÇÕES DE METANO DISSOLVIDO AFLUENTES E EFLUENTES – BICOS COM PADRÃO DE DISPERSÃO CONE, LEQUE VERDE, NÉVOA E LEQUE BRANCO.....	129
FIGURA 69 – GRÁFICO DA DISPERSÃO DOS DIÂMETROS DE GOTAS	133
FIGURA 70 - PADRÃO DE DISTRIBUIÇÃO DE LÍQUIDO PARA DIFERENTES BICOS ATOMIZADORES.....	137
FIGURA 71 - IMAGEM DA TABELA DE TARIFAS DE ÁGUA PARA CONSUMIDORES INDUSTRIAIS DO SAEP A PARTIR DE MARÇO DE 2023.	143

LISTA DE TABELAS

TABELA 01 – GRAU DE SATURAÇÃO E DA PORCENTAGEM DE PERDA DE METANO DISSOLVIDO EM EFLUENTE DE REATORES ANAERÓBIOS TRATANDO ESGOTO SANITÁRIO	37
TABELA 02 – REMOÇÃO DE METANO DISSOLVIDO (DCH ₄) DE EFLUENTES ANAERÓBIOS USANDO MEMBRANAS DEGASEIFICADORAS. ..	43
TABELA 03 - PARÂMETROS E SUAS RESPECTIVAS FREQUÊNCIAS DE MONITORAMENTO.	101
TABELA 04 – CONDIÇÕES NO MOMENTO DA COLETA DAS ETAPAS (DIAS) 01 A 05	108
TABELA 05 – CONDIÇÕES NO MOMENTO DA COLETA DAS ETAPAS (DIAS) 06 A 10	108
TABELA 06 – RESULTADOS DA CONCENTRAÇÃO DE METANO DISSOLVIDO NAS SAÍDAS DOS REATORES UASB DA ETE LARANJA AZEDA (MG. L ⁻¹)	109
TABELA 07 – RESULTADOS DO CÁLCULO DO NÚMERO DE AMOSTRAS SEGUNDO O GUIA NACIONAL DE COLETA E PRESERVAÇÃO DE AMOSTRAS DA AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS (ANA) COMPARADOS COM O NÚMERO DE AMOSTRAS EFETIVAMENTE COLETADAS.....	109
TABELA 08 – RESUMO DOS RESULTADOS DA ANÁLISE ANOVA PARA CONCENTRAÇÃO DE METANO DISSOLVIDO NA SAÍDA DOS REATORES UASB.	111
TABELA 09 – RESULTADOS DA ANÁLISE ANOVA DA CONCENTRAÇÃO DE METANO DISSOLVIDO NA SAÍDA DOS REATORES UASB.....	111
CONSIDERANDO A MASSA MOLECULAR DO METANO 16,04 G. MOL ⁻¹ E CALCULANDO A SATURAÇÃO CORRIGINDO PARA A TEMPERATURA NO MOMENTO DA COLETA, FORAM OBTIDOS OS VALORES APRESENTADOS NA TABELA 10.....	112
TABELA 10 - CÁLCULO DA CONCENTRAÇÃO E DA PORCENTAGEM DE SATURAÇÃO.....	112
TABELA 11 – MÉDIA DAS CONCENTRAÇÕES, EM MG. L ⁻¹ DO METANO DISSOLVIDO NO EFLUENTE DOS REATORES UASB DA ETE LARANJA AZEDA	115
TABELA 12 - VAZÃO DOS BICOS FRENTE ÀS DIFERENTES PRESSÕES	116
TABELA 13 - RESULTADOS DE CONCENTRAÇÃO E REMOÇÃO DO BICO CONE	117
TABELA 14 – RESUMO DOS DADOS DOS CÁLCULOS DA ANOVA PARA O BICO DE PADRÃO DISPERSÃO CONE FRENTE ÀS DIFERENTES PRESSÕES.	119
TABELA 15 – RESULTADOS DOS CÁLCULOS DA ANOVA PARA O BICO DE PADRÃO DISPERSÃO CONE FRENTE ÀS DIFERENTES PRESSÕES.	119
TABELA 16 - CONCENTRAÇÃO E REMOÇÃO DO BICO COM PADRÃO DE DISPERSÃO EM FORMA DE LEQUE VERDE.	120
TABELA 17 – RESUMO DOS RESULTADOS DOS CÁLCULOS DA ANOVA PARA O BICO DE PADRÃO DISPERSÃO LEQUE VERDE FRENTE ÀS DIFERENTES PRESSÕES.....	122
TABELA 18 – RESULTADO DO CÁLCULO DA ANOVA PARA O BICO DE PADRÃO DISPERSÃO LEQUE VERDE FRENTE ÀS DIFERENTES PRESSÕES.	122
TABELA 19 - CONCENTRAÇÃO E REMOÇÃO DO BICO COM PADRÃO DE DISPERSÃO EM FORMA DE NÉVOA.	123
TABELA 20 - RESUMO DOS DADOS DOS CÁLCULOS DA ANOVA PARA O BICO DE PADRÃO DISPERSÃO NÉVOA FRENTE ÀS DIFERENTES PRESSÕES	124
TABELA 21 – RESULTADOS DO CÁLCULO DA ANOVA PARA O BICO DE PADRÃO DISPERSÃO NÉVOA FRENTE ÀS DIFERENTES PRESSÕES	124
TABELA 22 – RESULTADO DO TESTE DE TUKEY PARA AS VARIAÇÕES DAS CONCENTRAÇÕES FRENTE ÀS DIFERENTES PRESSÕES TESTADAS PARA O BICO COM PADRÃO DE DISPERSÃO NÉVOA.....	125
TABELA 23 - RESULTADOS DE CONCENTRAÇÃO E REMOÇÃO DO BICO COM PADRÃO DE DISPERSÃO EM FORMA DE LEQUE BRANCO. ...	126
TABELA 24 – RESUMO DOS CÁLCULOS DA ANOVA PARA O BICO DE PADRÃO DISPERSÃO EM FORMA DE LEQUE BRANCO FRENTE ÀS DIFERENTES PRESSÕES.....	128
TABELA 25 – CÁLCULO DA ANOVA PARA O BICO DE PADRÃO DISPERSÃO LEQUE BRANCO FRENTE ÀS DIFERENTES PRESSÕES.	128
TABELA 26 - RESULTADOS DE CONCENTRAÇÃO E REMOÇÃO DOS DIVERSOS BICOS.....	129
TABELA 27 – RESUMO DOS CÁLCULOS DA ANOVA DA MÉDIA DAS CONCENTRAÇÕES PARA COMPARAÇÃO DOS BICOS HIDRÁULICOS.....	130
TABELA 28 – CÁLCULO DA ANOVA DA MÉDIA DAS CONCENTRAÇÕES PARA COMPARAÇÃO DOS BICOS HIDRÁULICOS.	130
TABELA 29 – TESTE DE LILLIENFORS L PARA NORMALIDADE	130
TABELA 30 – RESULTADO DO TESTE DE TUKEY PARA OS QUATRO BICOS.....	131

TABELA 31 – RESULTADO DA ANÁLISE DAS GOTAS PARA OS BICOS CONE E LEQUE VERDE	132
TABELA 32 – RESULTADO DA ANÁLISE DAS GOTAS PARA OS BICOS LEQUE BRANCO E NÉVOA.....	132
TABELA 33 – RESUMO DOS DIÂMETROS MÉDIOS DE GOTAS PARA TODOS OS BICOS ANALISADOS.....	133
TABELA 34 – TESTE DE TUKEY PARA O DIÂMETRO MÉDIO DAS GOTAS DOS 4 BICOS HIDRÁULICOS TESTADOS.....	133
TABELA 35 – RESULTADO DO TESTE DE TUKEY PARA A DISTRIBUIÇÃO DO TAMANHO DE GOTAS DOS 4 BICOS HIDRÁULICOS TESTADOS	134
TABELA 36 – RESUMO DAS VAZÕES PARA OS DIVERSOS BICOS NA PRESSÃO DE 2 BAR.	134
TABELA 37 – NÚMERO DE REYNOLDS, PECKET, SHERWOOD E DO COEFICIENTE DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA PARA OS DIVERSOS BICOS NA PRESSÃO DE 2 BAR.....	135
TABELA 38 - DADOS DE ENTRADA DO PROGRAMA PROBIO 1.0 - PROGRAMA DE ESTIMATIVA DE PRODUÇÃO DE BIOGÁS EM REATORES UASB	138
TABELA 39 - PARÂMETROS ANALISADOS PELO PROGRAMA PROBIO 1.0 - PROGRAMA DE ESTIMATIVA DE PRODUÇÃO DE BIOGÁS EM REATORES UASB	138
TABELA 40 - RELAÇÃO DA DQO CONVERTIDA EM CH ₄ PELO PROGRAMA PROBIO 1.0 - PROGRAMA DE ESTIMATIVA DE PRODUÇÃO DE BIOGÁS EM REATORES UASB	139
TABELA 41 - BALANÇO DQO NO REATOR UASB CALCULADO PELO PROGRAMA PROBIO 1.0 - PROGRAMA DE ESTIMATIVA DE PRODUÇÃO DE BIOGÁS EM REATORES UASB	139
TABELA 42 - PRODUÇÃO DE METANO E BIOGÁS CALCULADA PELO PROGRAMA PROBIO 1.0 - PROGRAMA DE ESTIMATIVA DE PRODUÇÃO DE BIOGÁS EM REATORES UASB	139
TABELA 43 - PERDAS NORMALIZADAS DE METANO E DE ENERGIA CALCULADAS PELO PROGRAMA PROBIO 1.0 - PROGRAMA DE ESTIMATIVA DE PRODUÇÃO DE BIOGÁS EM REATORES UASB.....	140
TABELA 44 - POTENCIAL DE GERAÇÃO DE ENERGIA CALCULADA PELO PROGRAMA PROBIO 1.0 - PROGRAMA DE ESTIMATIVA DE PRODUÇÃO DE BIOGÁS EM REATORES UASB	140
TABELA 45 - RELAÇÕES VOLUMÉTRICAS E ENERGÉTICAS UNITÁRIAS CALCULADAS PELO PROGRAMA PROBIO 1.0 - PROGRAMA DE ESTIMATIVA DE PRODUÇÃO DE BIOGÁS EM REATORES UASB.....	140

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	31
1.1 OBJETIVOS	32
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	34
2.1 METANO DISSOLVIDO EM EFLUENTE LÍQUIDO DE REATORES ANAERÓBIOS DO TIPO UASB.	34
2.1.1 Dados de metano dissolvido em efluentes.....	34
2.1.2 Métodos empregados na determinação de metano dissolvido	37
2.2 REMOÇÃO DE METANO DISSOLVIDO NO EFLUENTE LÍQUIDO DE REATORES ANAERÓBIOS DO TIPO UASB.....	40
2.2.1 Uso de Membranas.	41
2.2.2 Tecnologias empregadas no pós-tratamento para a remoção de metano dissolvido.....	44
2.2.3 Aeração e <i>stripping</i> de gases.....	45
2.3 ATOMIZAÇÃO.....	54
2.3.1 Bicos Hidráulicos	57
2.4 TRANSFERÊNCIA DE MASSA GÁS-LÍQUIDO.....	61
2.4.1 Teoria do Trespasse	66
2.4.2 Teoria da renovação em superfície	68
2.4.3 Teoria do Filme.....	70
2.4.4 Teoria dos dois filmes	72
2.5 CONSIDERAÇÕES FINAIS ACERCA DA REVISÃO DE LITERATURA.....	75
3 MATERIAIS E MÉTODOS	78
3.1 APARATO EXPERIMENTAL – SISTEMA PROPOSTO	80
3.2 LOCALIZAÇÃO	81
3.3 ETE LARANJA AZEDA	82
3.4 BALANÇO DE DQO NOS REATORES ANAERÓBIOS DO TIPO UASB.	89
3.5 DETERMINAÇÃO DIRETA DO METANO DISSOLVIDO NO EFLUENTE DOS REATORES ANAERÓBIOS DA ETE LARANJA AZEDA	91
3.6 DETERMINAÇÃO DO METANO REMOVIDO APÓS PASSAR PELO EQUIPAMENTO.....	96
3.6.1 Bicos hidráulicos.....	97
3.6.2 Ajuste da pressão	99

3.6.3	Sistema de produção de pressão manométrica negativa (Vácuo).....	99
3.6.4	Sistema de proteção dos bicos hidráulicos - Filtros.....	100
3.7	MONITORAMENTO DA ETE LARANJA AZEDA.....	101
3.8	ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS	101
3.9	CROMATOGRAFIA.....	101
3.10	REMOÇÃO DO METANO DO EFLUENTE DO REATOR UASB	102
3.11	DISTRIBUIÇÃO DO TAMANHO DAS GOTAS E PARÂMETROS DE FORMA	102
3.12	BALANÇO ENERGÉTICO	105
4	RESULTADOS	108
4.1	METANO DISSOLVIDO NO EFLUENTE DOS REATORES UASB	108
4.2	COMPARAÇÃO COM A SATURAÇÃO.....	112
4.3	METANO DISSOLVIDO TOTAL	114
4.4	VAZÃO DA BOMBA	115
4.5	AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO DOS BICOS HIDRÁULICOS EM RELAÇÃO À REMOÇÃO DE METANO DISSOLVIDO	117
4.5.1	Bico com padrão de dispersão em forma de cone.....	117
4.5.2	Bico com padrão de dispersão em forma de leque verde.....	120
4.5.3	Bico com padrão de dispersão em forma de névoa	123
4.5.4	Bico com padrão de dispersão em forma de leque branco	126
4.5.5	Comparação entre os bicos hidráulicos.....	129
4.6	COMPARAÇÃO ENTRE OS TAMANHOS DE GOTAS DOS BICOS HIDRÁULICOS TESTADOS	131
4.7	BALANÇO ENERGÉTICO	137
4.7.1	Cálculos preliminares	137
4.7.2	Delimitação do escopo.....	141
4.7.3	Custo da aquisição dos equipamentos.....	141
4.7.4	Energia gasta pelos equipamentos	142
4.7.5	Balanço de energia do sistema	143
5	CONCLUSÕES.....	148
6	PROPOSTA DE TRABALHOS FUTUROS.....	150
	REFERÊNCIAS	152
	APÊNDICE A – CÁLCULO DA PRODUÇÃO DE METANO	164

APÊNDICE B – BALANÇO DE DQO NOS REATORES ANAERÓBIOS DO TIPO UASB	167
APÊNDICE C – CÁLCULO TEÓRICO USANDO DADOS E AS EQUAÇÕES BASEADAS NAS RELAÇÕES ESTEQUIOMÉTRICAS DE RITTMANN E MCCARTY (2001).....	173
APÊNDICE D – RESULTADOS E CÁLCULOS DA ANÁLISE DO METANO DISSOLVIDO NA PRIMEIRA ETAPA	175
APÊNDICE E – RESULTADOS DA SEGUNDA ETAPA.....	196

1 INTRODUÇÃO

Em dezembro de 2018, o Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia (INCT) em ETES Sustentáveis estimou a existência de aproximadamente 900 reatores que utilizam a tecnologia Upflow Anaerobic Sludge Blanket (UASB) no Brasil, sendo que cerca de 40 % das Estações de Tratamento de Esgoto (ETEs) das regiões Sul, Sudeste e Centro-Oeste utilizam essa tecnologia (Chernicharo et al., 2018).

Apesar de não atingirem eficiências para remoção de matéria orgânica tão elevadas quanto às dos reatores aeróbios e necessitarem de um pós-tratamento do efluente, seu menor custo de operação tornou essa tecnologia uma das mais usadas no país.

Em 2015, Chernicharo *et al.* (2015) fizeram uma análise epistemológica em revisão bibliográfica sobre a tecnologia dos reatores UASB e ressaltaram as fronteiras do conhecimento na área, identificando como pontos ainda carentes de desenvolvimento a necessidade de remoção de metano dissolvido e a recuperação da energia do biogás, do lodo e da espuma (Chernicharo et al., 2015).

A geração de biogás, que antes era considerada um problema, passou a ser vista como uma vantagem desse tipo de tratamento, pois o biogás possui um alto poder calorífico (21 MJ/Nm³), o que o torna uma fonte de energia renovável.

Estudos apontam que, além do biogás que é coletado nos separadores trifásicos, parte de todo o metano produzido fica dissolvido no líquido efluente dos reatores. Essa parcela do gás, que atualmente segue para as etapas posteriores do tratamento, pode ser perdida para a atmosfera, sem controle, gerando perda de potencial energético e contribuindo para a mudança climática.

Uma maneira de recuperar o metano dissolvido na saída do efluente de reatores anaeróbios, além de evitar a emissão desse gás de efeito estufa, poderia aumentar o potencial energético do biogás recolhido nos separadores triásicos, aumentando a viabilidade da geração de energia.

Diante do exposto, o presente trabalho pretende estudar um sistema para remoção do metano dissolvido do efluente de reatores UASB partindo das seguintes hipóteses:

- a) o sistema que promove uma expansão volumétrica por meio de bicos hidráulicos em câmaras de dessorção a vácuo é capaz de remover o metano dissolvido.
- b) O sistema proposto possui baixo custo, é de fácil implantação, operação e

manutenção.

- c) O tipo do bico hidráulico e seu padrão de dispersão interferem na remoção do metano em uma câmara à vácuo.

1.1 OBJETIVOS

Partindo dessas hipóteses, o objetivo principal do trabalho é analisar um sistema baseado no aumento da área de interface entre fases, para uma melhor transferência de massa, em uma câmara de dessorção a vácuo em que a atmosfera é constantemente renovada, evitando a saturação, usando o efluente de reatores UASB de uma ETE municipal em funcionamento.

Para tanto, o caminho adotado será por meio dos seguintes objetivos secundários:

- a) avaliar a remoção de gás metano dissolvido no efluente dos reatores UASB por meio de uma câmara de dessorção com vácuo de - 0,5 bar;
- b) avaliar a influência de diferentes configurações de bicos hidráulicos e sob diferentes condições de pressão (1.6, 1.4, 1.2, 1.0, 0.8 e 0.6 bar) na remoção de metano dissolvido;
- c) avaliar o equilíbrio energético da solução obtida.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 METANO DISSOLVIDO EM EFLUENTE LÍQUIDO DE REATORES ANAERÓBIOS DO TIPO UASB.

A contribuição humana para a emissão de metano se dá por meio da decomposição anaeróbia de matéria orgânica que ocorre em fundo de lagos artificiais e reservatórios, áreas inundáveis, estações de tratamento de esgoto e chorume, entre outras (SILVA, 2004).

Descontada a fermentação entérica, a contribuição dos efluentes para o cômputo geral das emissões de metano era de 25,18% em 2016. Isso os coloca entre as três maiores fontes de emissão de metano no Brasil (Sistema de Registro Nacional de Emissões (SIRENE), 2016).

Por outro lado, o metano possui um alto poder calorífico, 55,6 mJ/Kg, o que justifica uma análise da possibilidade de seu uso para a geração de energia descentralizada, um dos pilares do desenvolvimento sustentável (CHERNICHARO et al., 2015).

Nos reatores UASB, parte desse metano é recuperado nos separadores trifásicos, mas parte fica dissolvida no efluente (SOUZA; CHERNICHARO; AQUINO, 2011).

Essa quantidade perdida dissolvida no efluente do reator UASB, se não for aproveitada, poderá ser liberada para o meio ambiente, aumentando a emissão desse gás de efeito estufa e acarretando no desperdício de uma fonte de energia.

2.1.1 Dados de metano dissolvido em efluentes

Tendo em vista que o metano dissolvido no efluente pode vir a ser liberado para a atmosfera nas etapas subsequentes do tratamento, de forma descontrolada, o primeiro passo é saber se essa quantidade de metano que está dissolvida no efluente de reatores UASB é desprezível ou se representa uma fonte de emissão significativa desse gás de efeito estufa e, além disso, se pode ser transformada em uma fonte de energia economicamente viável.

A quantidade do metano produzido no processo anaeróbio que fica dissolvida no efluente foi inicialmente estimada, com base em cálculos teóricos e métodos indiretos, entre 20 e 60% indicando que pode haver supersaturação de metano na fase líquida do

efluente do reator anaeróbio (AGRAWAL; HARADA; OKUI; 1997; KELLER; HARTLEY, 2003; SINGH; VIRARAGHAVAN, 1998; VAN HAANDEL; LETTINGA, 1994).

A fim de determinar o valor da saturação, um estudo foi desenvolvido usando efluentes sintéticos em três reatores metanogênicos diferentes: mistura perfeita, reator de manta de lodo e reator de manta de lodo com filtro na parte superior, em que diversas condições de mistura e produção de gás foram testadas, resultando em uma supersaturação calculada, usando dados de CO₂ para obter o coeficiente de transferência de massa líquido-gás (k_{La}) do metano, de até 12 vezes (PAUSS et al., 1990).

Com o mesmo intuito, outro trabalho mediu a concentração de metano em um reator anaeróbio de leito fluidizado em que o biogás era recirculado e chegou a valores superiores ao de saturação de metano dissolvido da ordem de 1 a 2 vezes. Nesse artigo é apresentada uma tabela com dados de supersaturação de metano dissolvido na fase líquida do efluente de processos anaeróbios observados por outros pesquisadores em que os valores variam de 1,9 a 6,9 vezes (HARTLEY; LANT, 2006).

Esses resultados apontaram para uma grande quantidade de metano dissolvido no efluente dos reatores UASB, justificando o trabalho que mediu a produção de metano em reatores de vários tamanhos e quantificou o metano dissolvido na fase líquida de efluentes de reatores UASB tratando esgoto doméstico concluindo que de 36 a 41% do gás metano gerado nos reatores UASB permaneceu dissolvido no efluente final, chegando a valores da ordem de 1,37 a 1,67 vezes a concentração de saturação do metano na fase líquida, o que representaria uma concentração de DQO equivalente de 70 a 90 mg. L⁻¹. (ALBERTO et al., 2000; HARTLEY; LANT, 2006; SOUZA; CHERNICHARO; AQUINO, 2011)

Ante a constatação da supersaturação foram detectados alguns fatores que afetam a produção e concentração de metano em lagos e lagoas de pequenas dimensões tais como oxigênio dissolvido, área superficial, profundidade, agitação, temperatura e precipitação sendo que a supersaturação ocorre por conta da baixa velocidade de transferência do gás. (HOLGERSON, 2015)

Para reatores anaeróbios, foi proposto que as bolhas são formadas em locais favoráveis à nucleação (grânulos de biomassa ou partículas sólidas microscópicas), sendo esses locais circundados por biomassa ativa. A taxa de formação das bolhas (e, portanto, a taxa de transferência de massa para CH₄ e CO₂) estaria intimamente ligada às atividades biológicas da biomassa, e, dada a proximidade da bolha nascente com a biomassa ativa, a

barreira tradicional entre a bolha e o seio da fase líquida exerceria menor influência (PAUSS et al., 1990).

Essa teoria teria sido corroborada por um estudo comparativo do metano dissolvido no efluente de um reator UASB com o efluente de um biorreator de membrana (MBR) tratando efluente de tratamento de esgoto municipal, uma vez que, no trabalho, o efluente do reator UASB estava supersaturado, mas o efluente do reator MBR, sem as partículas em suspensão após passar pela membrana, estava em equilíbrio (COOKNEY et al., 2016; HEILE et al., 2017; PAUSS et al., 1990).

Quanto ao metano dissolvido em efluentes de reatores anaeróbios, a influência de diversos fatores sobre a concentração foi analisada por meio de um estudo comparativo em que, para a temperatura de 20°C a concentração de metano dissolvido foi 30% superior àquela obtida para 25°C indicando que quanto menor a temperatura, maior a concentração de metano dissolvido

O efeito do tempo de detenção hidráulica (TDH) também foi estudado e a conclusão foi a de que esse parâmetro influenciou a concentração de metano dissolvido, sendo 40% maior para o reator com cobertura na área de decantação com TDH de 20 horas quando comparado com um TDH de 5 horas. Para o reator sem cobertura na área de decantação, essa diferença ficou em 14%.

Por fim, a cobertura com laje na área de decantação também exerceu efeito na concentração de metano dissolvido no efluente e, no trabalho apresentado, para o reator com uma cobertura na área de decantação, a concentração de metano dissolvido foi cerca de 37% maior do que a obtida para o reator sem cobertura. Os autores creditaram essa diferença ao fato de o reator com cobertura na área de decantação ter pressão parcial de metano superior à do reator sem cobertura na região de decantação (NELTING et al., 2015).

Resumindo, apesar de diversos fatores como temperatura, tempo de detenção hidráulica, cobertura com laje na área de decantação, (e no caso de não haver laje, a precipitação), área superficial, profundidade, agitação entre outros influenciarem a concentração de metano dissolvido, a baixa velocidade de transferência de massa do metano da fase líquida para a fase gasosa seria a causa da supersaturação no efluente (CAO; LEE; FENG, 2020).

Isto posto, os dados do grau de saturação de metano na literatura mostram que nem sempre a supersaturação ocorre, uma vez que os dados coletados variam de 0,38 a 6,9, conforme pode ser observado na Tabela 01 (RAMOS, 2021).

Tabela 01 – Grau de saturação e da porcentagem de perda de metano dissolvido em efluente de reatores anaeróbios tratando esgoto sanitário

Referências	Tipo de Reator	Escala	G.S. ¹	Perda média de CH ₄ no efluente (%)	Temperatura (°C)
Cookney et al. (2012) ₃	EGSB	Piloto	1,57	45	16
Noyola et al. (1988) ₃	Filme fixo	Piloto	4,30	81	29
			3,8	85	29
Singh et al. (1996) ₃	UASB	Piloto	6,90	85	28
Lettinga et al. (1983) ₃	UASB	Piloto	2,40	45	17
			2,50	72	8
Kobayashi et al. (1983)	Filtro Anaeróbio	Bancada	1,9	89	25
Barbosa e Sant'Anna (1989) ₃	UASB	Piloto	5,00	79	18
Nicholas and Harris (1997)	Lagoas anaeróbias cobertas	Real	2.3	38	15
	UASB	Bancada	1,67	12	35
			1,53	11	35
			1,64	17	25
			1,46	22	15
			1,34	13	35
			1,52	33	35
Bandara et al. (2012) ₃	UASB	Bancada	NR ²	74	6-31 (outono)
				100	6-31 (inverno)
Souza et al. (2011) ₃	UASB	Piloto	1,64	41	25
			1,67	39	24
		Demonstração	1,37	36	25
Matsuura et al. (2010) ₃	UASB	Piloto	NR	70	21-28
Cookney et al. (2016) ₃	UASB	Bancada	1,30	45	25
Nelting et al. (2015)	UASB	Real	0,38-0,624	NR	21-25
Matsuura et al. (2015)	UASB	Piloto	1,13	46-68	out/28
Huete et al. (2018)	UASB	Real	1,14	NR	19,7
Marinho (2019) ₄	UASB	Piloto	2,1	NR	NR
Paula (2019)	UASB	Real	0,815	NR	16,3 – 23,5
Yoo et al. (2012) ₃	AFBR-AFMBR	Bancada	1,05	63	25
Smith et al. (2013) ₃	AnMBR	Bancada	1,50	40-50	15
Dagneu et al. (2011) ₃	AnMBR	Piloto	NR	19	22
Giménez et al. (2012) ₃	SAnMBR	Piloto	1,009	43	33
	SAnMBR	Piloto	1,007	46	21
Cookney et al. (2016) ₃	AnMBR	Bancada	1,00	88	25
Gupta e Goel (2019)	Digestor Anaeróbio	Real	4,7	80	37
			5,4	80	37
Kong et al. (2021)	AnMBR	Piloto	NR	19,8 – 22,3	25

Legenda: ¹G.S: Grau de supersaturação; ²NR: Não realizado;

Fonte: Adaptado de Ramos (2021) e Hartley e Lant (2006).

AFBR: Biorreator anaeróbio de leito fluidizado (Anaerobic Fluidized bed Bioreactor);

AFMBR: Biorreator anaeróbio de membrana com leito fluidizado (Anaerobic Fluidized bed Membrane Bioreactor);

AMBR: Reator anaeróbio de leito fluidizado (Anaerobic Migrating Bed Reactor);

AnMBR: Bioreator anaeróbio de membrana (Anaerobic Membrane Bioreactor);

EGSB: Reator de manta de lodo granular expandido (Expanded Granular Sludge Blanket Reactor);

SAnMBR: Biorreator anaeróbio de membrana submersa (Submerged Anaerobic Membrane Bioreactor).

2.1.2 Métodos empregados na determinação de metano dissolvido

Os métodos usados para determinar a quantidade de metano dissolvido não estão padronizados na literatura, sendo alguns adaptados de métodos de determinação do metano dissolvido descritos em trabalhos anteriores, ou baseados em princípios diferentes, como na lei de Henry de equilíbrio dos gases entre as fases líquida e gasosa ou no método “salting-out” que leva em conta o efeito do sal na solubilidade dos gases em líquidos (ALBERTO et al., 2000; CABRAL et al., 2020; GAL’CHENKO; LEIN; IVANOV, 2004; GUPTA; GOEL, 2019; HARTLEY; LANT, 2006).

No método baseado na lei de Henry de equilíbrio dos gases entre as fases líquida e gasosa, devem ser coletados 25 ml de amostra em um frasco de 70 ml que contenha 75µl de azida de sódio 10%, tomando cuidado para evitar qualquer perda de metano dissolvido (D-CH₄) da amostra. A azida de sódio deve ser adicionada para evitar qualquer atividade microbiana. Os frascos devem ser lacrados e levados a um agitador a 200 rpm e 25°C por 10 minutos para atingir o equilíbrio entre as fases gasosa e líquida no headspace. A seguir as amostras do headspace devem ser coletadas em uma seringa e injetadas no cromatógrafo equipado com um detetor de condutividade térmica (GC-TCD, 7890A, Agilent Technologies, USA) (GUPTA; GOEL, 2019; LICHSTEIN; SOULE, 1944).

A concentração de metano é, então, calculada pela equação 1

$$[CH_4]_{dis} = \frac{\left(\frac{[\%CH_4]_{gas}}{100}\right) + [d * V_{gas} + (P_t - P_v) * K_h * V_l]}{V_l} \quad (1)$$

Em que:

[CH₄]_{dis} é a concentração de metano dissolvido (mg L⁻¹);

[%CH₄]_{gas} é a concentração de metano no headspace (%);

d é a densidade do metano a 25°C (600 mg L⁻¹ a 25°C);

V_{gas} é o volume do headspace (mL);

P_t é a pressão atmosférica (0.857 atm para Salt Lake City);

P_v é a pressão de vapor da água (0.062 atm a 37°C);

K_h é a constante da lei de Henry (28.67 mg L⁻¹ atm⁻¹ a 37°C);

V_l é o volume da fase líquida (mL).

O tempo necessário para atingir o equilíbrio entre as fases gasosa e líquida segundo a lei de Henry deve ser otimizado. Uma amostra de 25 ml de água deionizada deve ser colocada em um frasco de 70 ml e lacrada. Frascos em triplicata devem ser preparados. Uma mistura de 5 ml de CH₄ e CO₂ (95:5 vol/vol) deve ser adicionada ao headspace de cada frasco e uma alíquota de 100 µl deve ser imediatamente retirada do headspace usando uma seringa impermeável ao gás para medir a concentração inicial de metano no

headspace. Os frascos devem ser, então, agitados a 200 rpm e as amostras do headspace devem ser analisadas após 2 min, 5 min, 10 min e 15 min. A amostragem de 100 µl do headspace de 45-ml corresponde a uma mudança muito pequena, o que é aceitável para 4 injeções.

O método “head-space com salting-out” foi desenvolvido por Gal’chenko *et al.* entre 1979 e 1980, para medir a concentração de metano dissolvido nos sedimentos do fundo e na coluna de água do Mar Negro (GAL’CHENKO; LEIN; IVANOV, 2004).

Esse método é descrito no artigo de 2004, em que as amostras de água eram colocadas em tubos Balch (27 cm³ da Bellco Glass) contendo 5 g de NaCl e 1 g de KOH (e/ou merthiolate, C₉H₉O₂SNaHg, Loba Chemie, Alemanha) até a marca de 2 cm³ de volume de “head-space”. A seguir o tubo era hermeticamente fechado com rolhas impermeáveis a gás, feitas de borracha butílica com borracha natural e rosqueadas com tampa plástica.

No dia da coleta das amostras, os tubos eram mantidos em banho de água fervente por 2 horas para a dessorção de gás, resfriados à temperatura ambiente e, então a quantidade de metano na fase gasosa era determinada por meio de cromatografia gasosa.

A concentração de metano era calculada partindo dos resultados da análise cromatográfica e da razão dos volumes da amostra e da fase gasosa no tubo de acordo com a equação 2:

$$C = \frac{V_{inj} Sp V_{hs}}{V_{sSst}} \quad (2)$$

Em que:

C é a concentração de metano na amostra (µl. Dm⁻³ da amostra);

V_{inj} é o volume da amostra de gás injetada no cromatógrafo (µl; normalmente 100µl);

V_{hsp} é o volume da fase gasosa no tubo (“head-space”, ml);

V_s é o volume da amostra no tubo Balch (água, 27 cm³);

Sp é a área do pico de metano nos 100µl da amostra analisada e,

Sst é a área do pico de metano de 100µl da mistura padrão de metano.

Cabe lembrar, que os autores descrevem cinco métodos diferentes (A, B, C, D e E), sendo o A já apresentado, o B era igual ao A, mas sem a etapa de refrigeração da amostra, o C tem como variação a injeção de metano com concentração conhecida no *head-space*, o D não se aplica ao caso por tratar das amostras de sedimento do fundo do mar e o E em que a etapa de *salting-out* não é utilizada.

Gal’chenko *et al.*, afirmam que qualquer dos métodos de dessorção de gás testados em seu trabalho funcionam bem para a análise do teor de metano em água salgada, mas

que o método “head-space”, por ser mais simples, seria o mais indicado (GAL’CHENKO; LEIN; IVANOV, 2004).

Assim, o “salting-out” não seria necessário para a análise de metano dissolvido, uma vez que os métodos D e E descritos no trabalho não envolvem tal procedimento e são mais simples nas palavras dos próprios pesquisadores.

A etapa de “salting-out” se mostrou vantajosa apenas no caso da análise do teor de metano nos sedimentos do fundo do mar Negro (GAL’CHENKO; LEIN; IVANOV, 2004).

Esses métodos acrescentam elementos às amostras e, mesmo no caso em que são adaptados, sem o uso desses elementos, ainda assim, são levados em consideração nas fórmulas o volume de gás no frasco com *headspace*, o que aumenta a incerteza dos cálculos (GUPTA; GOEL, 2019).

Além disso, como a quantidade de metano dissolvida no efluente de reatores UASB encontrada na literatura não foi obtida de forma padronizada, a comparação de dados fica comprometida, atrapalhando a análise de seu potencial de aproveitamento, gerando controvérsia sobre o efeito que a liberação desse gás dissolvido terá sobre o meio ambiente.

Inclusive, foi detectado que as referências mais antigas apresentaram valores de grau de saturação mais elevados, o que pode ser atribuído aos avanços nas tecnologias e metodologias para as mensurações envolvidas (RAMOS et al., 2021).

Ante à crescente necessidade de se saber, por meio de um método direto, o teor de alguns gases dissolvidos, em 2017, a *ASTM International*, publicou o método D8028 – 17, com o título “*Standard Test Method for Measurement of Dissolved Gases Methane, Ethane, Ethylene and Propane by Static Headspace Sampling and Flame Ionization Detection (GC/FID)*” (ASTM, 2017).

Por ser recente, o uso do método padronizado, adaptado aos equipamentos no presente trabalho, oferece uma nova visão da metodologia a ser empregada nas análises da quantidade de metano que está dissolvida no efluente de reatores UASB, sendo mais simples e sem necessidade de adição de elementos externos às amostras.

Ante o exposto, faz-se mister analisar os métodos de remoção do metano dissolvido no efluente.

2.2 REMOÇÃO DE METANO DISSOLVIDO NO EFLUENTE LÍQUIDO DE REATORES ANAERÓBIOS DO TIPO UASB.

Na literatura, os métodos mais pesquisados para a remoção do metano dissolvido são o uso de membranas, a utilização de pós-tratamentos e os processos baseados em aeração e *stripping* de gás.

2.2.1 Uso de Membranas.

O desenvolvimento de membranas tem atraído a atenção dos cientistas para os possíveis usos das novas tecnologias embarcadas, tais como seletividade de íons, materiais empregados, entre outros.

Em um estudo utilizando um módulo de membrana degaseificadora de fibra oca na saída de um processo de tratamento de água residuária sintética em um reator de manta de lodo anaeróbio (UASB) de bancada foi constatado, em relação à remoção do metano da fase líquida, que a 35°C, com tempo de detenção hidráulica de 10 horas, a concentração média de metano dissolvido foi reduzida de 63 mg DQO. L⁻¹ para 15 mg de DQO. L⁻¹, resultando em um aumento na eficiência de remoção de metano total de 89% para 97%. Operando a 15 °C, foi obtida uma redução de 104 mg DQO. L⁻¹ para 14 mg DQO. L⁻¹, o que resultou em um aumento da eficiência de remoção de metano total de 71% para 97%. Neste mesmo artigo, os autores afirmam que a degaseificação tende a causar um aumento na eficiência da remoção de DQO particulada. (BANDARA et al., 2011)

Em outro estudo, foi usado um reator anaeróbio tipo UASB de bancada e durante 18 meses foram analisadas as estruturas das colônias de arqueias, a eficiência de remoção de DQO e o metano dissolvido. No trabalho foi obtida uma eficiência de remoção de DQO de 50% no verão e menos de 40% no inverno (com temperaturas variando de 6 a 31 °C). Uma observação interessante do trabalho foi o fato de que em baixas temperaturas, todo o metano produzido ficou dissolvido (BANDARA et al., 2012).

O uso contactores com membrana de poli-di-metil-siloxana para a dessorção do metano dissolvido usando nitrogênio como gás de arraste também foi alvo de estudo e, em baixas velocidades, foi possível remover até 72% do metano dissolvido (COOKNEY et al., 2012).

Em um artigo posterior, usando contactores com membrana de fibra oca para recuperar o metano dissolvido foi observado que os microporos das membranas colmatavam com altas concentrações de material orgânico. Com membranas não porosas, houve 98,9% de remoção do metano dissolvido. Nesse estudo, porém, uma maior

velocidade do fluido diminui a eficiência de remoção de metano, pelo fato de a membrana não ser porosa. (COOKNEY et al., 2016)

Procurando aumentar a quantidade de metano na fase gasosa do efluente de reatores anaeróbios foi usado um módulo com membrana para degaseificação em que uma membrana a vácuo era aplicada à fase líquida do efluente dos reatores para a retirada de CO₂. A porcentagem de metano subiu para 94% ao passar o efluente do reator UASB pela unidade de degaseificação a uma taxa de recirculação de 0,63 L. h⁻¹ e a concentração de metano dissolvido caiu de 15 mg. L⁻¹ para 2 mg. L⁻¹ ao ser bombeada diretamente para a unidade de degaseificação (LUO; WANG; ANGELIDAKI, 2014).

Contudo, o uso de membranas tem suas limitações, uma vez que uma diminuição na vazão do gás de arraste (nitrogênio), resulta em uma menor remoção de metano e, nesse caso, a solução seria o aumento no número de módulos em série ou uma melhoria no design do contator de membrana (MCLEOD; JEFFERSON; MCADAM, 2016).

Em um artigo que trata especificamente da formação de incrustações em contadores de membrana usados para a remoção de metano dissolvido em efluentes anaeróbios, os autores estudaram o uso de contadores de membrana com efluente de um biorreator anaeróbio de membrana (AnMBR) e com efluente de um reator UASB e constataram que a incrustação na membrana que tratou o efluente do reator UASB foi mais intensa, levando a um declínio mais rápido no fluxo de dessorção do metano e que o tempo de contato gás-líquido também influenciou no fluxo de dessorção do metano, que diminuiu com o aumento da vazão (RONGWONG et al., 2019).

Os autores observaram que a formação de uma torta foi a responsável pela incrustação na membrana e, ao caracterizarem essa torta, concluíram que ela era composta, majoritariamente, por substâncias semelhantes a proteínas, cujos espectros de fluorescência apresentaram sinais correspondentes aos de substâncias poliméricas extracelulares.

Partindo desses dados, foi possível fazer uma análise da resistência da camada de torta e identificar quais os parâmetros que melhor descreviam o mecanismo de incrustação, e concluíram que a espessura da torta é o fator que mais influencia na mudança da resistência da incrustação no caso do efluente do reator AnMBR enquanto que a porosidade é o fator que melhor descreve a mudança na resistência da incrustação para o efluente do reator UASB (RONGWONG et al., 2019).

Stazi e Tomei em revisão de estratégias sustentáveis para a otimização da recuperação de energia compilaram os resultados de estudos sobre a recuperação de

metano dissolvido (dCH₄) de efluentes anaeróbios usando membranas degaseificadoras apresentados na Tabela 02 (STAZI; TOMEI, 2021).

Tabela 02 – Remoção de metano dissolvido (dCH₄) de efluentes anaeróbios usando membranas degaseificadoras.

Tratamento Anaeróbio	dCH ₄ no efluente anaeróbio [mg/L]	Tecnologia da membrana degasificadora	Temperatura [°C]	dCH ₄ Recuperado [%]	Concentração de CH ₄ no gás recuperado [%]	Referência
UASB		não porosa de PE e porosa de PU	35	68–82	20–22	Bandara et al. (2011)
			25	85		
			15	86		
UASB	51 ± 12 mgCOD/L (Jun–Out)	não porosa de PE e porosa de PU	6–31	57	52	Bandara et al. (2012)
	48 ± 9 mgCOD/L (Dez–Mar)			66		
EGSB	25.4	não porosa de PDMS	16	72	0.028a	Cookney et al. (2012)
SAnMBR	8.5	Fibra oca	20	53.6		Giménez et al. (2012)
	10.9	ultrafiltração com PVDF	33	57.4		
UASB	15.04	Sanduíche entre membranas não porosas de PU e porosas de PP	37	86		Luo et al. (2014)
UASB	25.4	PDMS não porosas	18	92.6	53	Cookney et al. (2016)
AnMBR	8.8	microporosa de PP		98.9		
EGSB	30	Não porosa de PDMS	25	72–77		Henares et al. (2016)
		Microporosa de PP		93–98		
EGSB	31.12	Microporosa de PP	25	67–98	23	Henares et al. (2018)
AnMBR	14	Membrana modificada de PVDF	20	44–57		Sethunga et al. (2019)
AnMBR	12	Não porosa de PDMS	18	80	até 29–42b	Sanchis-Perucho et al. (2020)
AnMBR		Não porosa de PDMS	30	85		Sanchis-Perucho et al. (2021)

a Diluído pelo gás de arraste (nitrogênio)

b A diferentes temperaturas.

Fonte: Stazi e Tomei (2021)

Além disso, uma revisão recente sobre o uso de membranas em biorreatores que tratam esgoto doméstico mostrou que essa tecnologia ainda enfrenta problemas de colmatação, dificuldades com a configuração do processo, temperatura, concentração de sulfato no esgoto afluente e baixa concentração de matéria orgânica, uma vez que, no estudo, sugerem uma pré-concentração do efluente a fim de diminuir a vazão e a perda do metano dissolvido (VINARDELL et al., 2020).

Mesmo quando se trata dos recentes esforços e das perspectivas de desenvolvimento dos contadores de membranas, a literatura mostra que a colmatação e o fato de as membranas ficarem encharcadas são problemas inerentes a essa tecnologia e, ainda que películas hidrofóbicas estejam sendo estudadas para evitar que as membranas

fiquem encharcadas e que padrões de superfície de membranas, membranas anti-colmatação e o uso de contadores de membrana baseados em solventes estejam sendo desenvolvidos, o uso de membranas para separar o CH₄ dissolvido do efluente anaeróbio ainda necessita caminhar na direção de sua viabilidade econômica e segurança de processo (LEE et al., 2021; SONG et al., 2018).

2.2.2 Tecnologias empregadas no pós-tratamento para a remoção de metano dissolvido.

O pós-tratamento compreende a concepção de uma nova etapa de tratamento, após o reator anaeróbio, no caso, para remover o metano dissolvido.

Uma forma de pós-tratamento do efluente de um reator anaeróbio é o uso de um reator encapsulado *downflow hanging sponge* (DHS) para retirar o metano dissolvido cujo esquema está representado na Figura 01 (HATAMOTO et al., 2010).

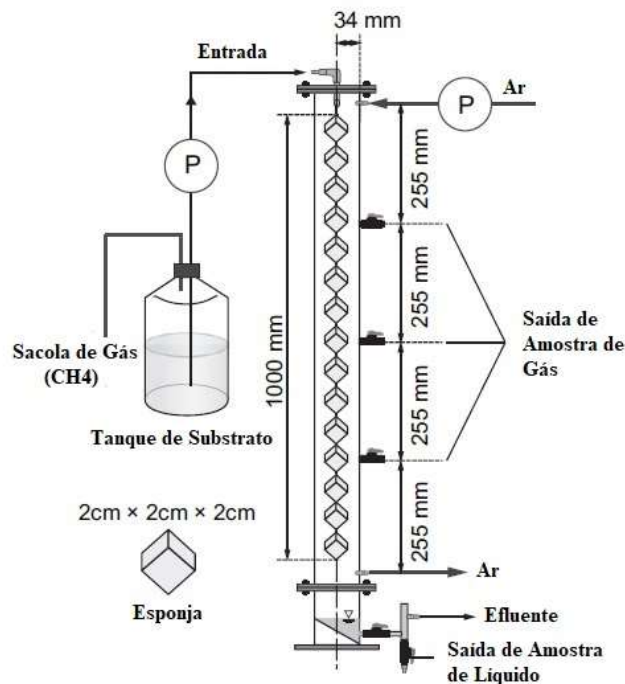
O princípio do Sistema DHS é similar ao do processo do filtro biológico percolador, em que o efluente é distribuído no topo do reator com a mídia de suporte e percola até a base do reator (NURMIYANTO; OHASHI, 2019).

A diferença é que, no sistema DHS, ao invés de pedra ou material plástico, a mídia suporte é formada por esponjas de poliuretano. Durante o processo, o efluente passa pelas esponjas, que estão expostas ao ar, permitindo ao oxigênio difundir, facilmente, a partir da atmosfera por meio de ventilação natural, prescindindo do uso de um sistema de aeração externa (NURMIYANTO; OHASHI, 2019).

Uma eficiência de 95% na retirada do metano total do processo foi relatada após 3 semanas do início do processo, com uma taxa de remoção de metano de 0,8 Kg DQO m⁻³ dia⁻¹ e um tempo de detenção hidráulica de 2 horas. Aumentando a taxa de alimentação de metano foi obtida uma remoção de 2,2 Kg DQO m⁻³ dia⁻¹ com um tempo de detenção hidráulica de 0,5 horas (HATAMOTO et al., 2010).

Outras possibilidades de oxidação do efluente de um reator anaeróbio apresentadas na literatura são o uso de um sistema integrado de filme fixo de lodo ativado (IFAS), o uso de um reator de oxidação ou, ainda, o uso de biofiltros (ALLEGUE et al., 2020; GUPTA; GOEL, 2019; HUETE et al., 2018).

Figura 01 – Esquema de um Reator Downflow Hanging Sponge



Fonte: Adaptado de Hatamoto *et al.* 2010

Contudo, os métodos de pós-tratamento são baseados na oxidação biológica do efluente, o que levaria à perda do seu potencial energético, mesmo no caso do reator DHS fechado, uma vez que ele possui 2 estágios, sendo o segundo para a oxidação do metano remanescente (CAO; LEE; FENG, 2020; MATSUURA *et al.*, 2015).

2.2.3 Aeração e *stripping* de gases

O objetivo do *stripping* é remover os gases dissolvidos em líquidos de modo que possam ser transferidos para a fase gasosa.

Nesse sistema os gases removidos do líquido são carregados pela corrente do gás de arraste.

Essa tecnologia é baseada na diminuição da fração molar do gás e na diminuição da pressão total da fase gasosa.

No caso do metano, por ser pouco solúvel, a dessorção será governada pela fase líquida.

Para o *stripping* de gases, normalmente, são usadas colunas empacotadas ou colunas de pratos.(HEILE *et al.*, 2017)

Microaeração

Uma linha de pesquisa para a retirada do metano dissolvido em efluentes de processos anaeróbios é a microaeração.

Muitas vezes, os estudos sobre microaeração de efluentes estão focados na diminuição de sulfetos dissolvidos devido aos transtornos causados pelo odor ofensivo que exalam.

Contudo, por vezes, a microaeração acaba afetando o metano dissolvido e, alguns estudos trazem essa preocupação, uma vez que o metano possui alto potencial de aquecimento global.

Apesar da definição de microaeração variar um pouco na literatura, seu processo é bastante similar.

Uma definição para microaeração é a de que se trata de um sistema com baixa concentração de oxigênio dissolvido (OD). Essa concentração situa-se entre o ambiente aeróbio e anaeróbio e é obtida dosando-se pequenas quantidades de ar ou oxigênio (OD entre 0.1-1.0 mg. L⁻¹) em um reator anaeróbio (CHEN et al., 2020).

Outra definição para a microaeração é a de que se trata da injeção de pequenas quantidades de ar ou oxigênio puro na faixa entre 0,03 e 1,27 L_{O₂}. L⁻¹_{esgoto} de oxigênio ou equivalente de ar no sistema, a fim de aumentar a agitação do meio e propiciar uma maior transferência gasosa diminuindo a pressão parcial do gás (MARINHO, 2019).

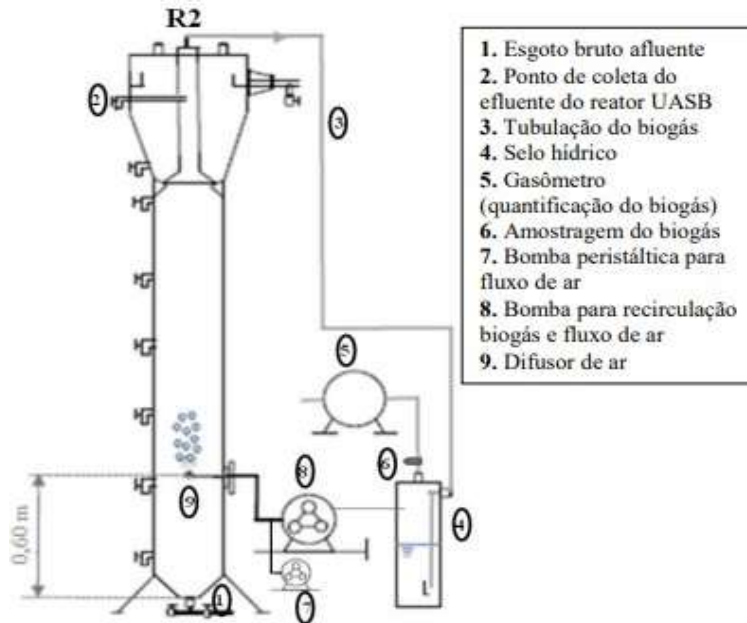
A Figura 02 mostra o esquema de um processo de microaeração em reatores UASB em escala piloto e demonstração recebendo esgoto doméstico real, usado em uma pesquisa que teve como objetivo avaliar alternativas da microaeração e sua associação com câmara de dessorção na remoção e recuperação do sulfeto de hidrogênio e metano formados a partir do tratamento anaeróbio de esgoto doméstico via reatores UASB (MARINHO, 2019).

As condições de microaeração podem selecionar bactérias que oxidam metano, tais como *Methylomonas*, *Methylomicrobium* and *Methylocystis*.

Essas bactérias metanotróficas oxidam o metano por meio de quatro reações sucessivas de oxidação.

Os produtos formados nessas reações são o metanol, a seguir, o formaldeído que, por meio de caminhos anabólicos pode sintetizar componentes celulares com múltiplos carbonos em sua composição ou, por caminhos catabólicos gerar formiato pela hidrogenase do formaldeído e, por fim gerar CO₂. (CABRAL et al., 2020)

Figura 02 – Esquema de reator UASB usando microaeração



Fonte: Marinho (2019)

Um dos artigos que tratam da microaeração e sua relação com o metano dissolvido, visou diminuir o teor não apenas de sulfeto, mas de metano no efluente final por meio da agitação dos reatores com uma mistura de ar e biogás para diminuir a pressão parcial do metano a fim de mitigar as emissões do sistema de tratamento. (HARTLEY; LANT, 2006)

Com a microaeração os autores afirmam haver suprimido a formação de sulfetos e diminuído o teor de metano no efluente para menos de 11%. (HARTLEY; LANT, 2006)

Em outro artigo, dois biorreatores foram usados para tratar o efluente de um reator UASB (R-controle e R-aerado) e operados com diferentes tempos de detenção hidráulica (6 e 3 horas) sem e com aeração. (CABRAL et al., 2020)

Nesse trabalho, os autores relatam que, para um tempo de detenção hidráulica de 6 horas, a concentração de metano dissolvido caiu de 20 mg. L⁻¹ para 14 mg. L⁻¹ no R-controle e de 18 mg. L⁻¹ para 9 mg. L⁻¹ para o R-aerado mas, para um tempo de detenção hidráulica de 3 horas, a concentração de metano dissolvido não variou significativamente.

Como muitos estudos com microaeração visam a remoção de sulfeto sendo a remoção de metano, quando comentada, apenas um adendo ao trabalho, cabe salientar que, de acordo com os autores, houve uma remoção de sulfeto no R-controle de 61% e, no R-aerado, de 79% para tempo de detenção hidráulica de 6 horas.

Para tempo de detenção hidráulica de 3 horas a concentração de sulfeto passou de 19 mg S⁻². L⁻¹ para 15,5 mg S⁻². L⁻¹ e de 19 mg S⁻². L⁻¹ para 13 mg S⁻². L⁻¹ no R-controle e no R-aerado respectivamente (CABRAL et al., 2020).

Aeração por espalhamento (spray)

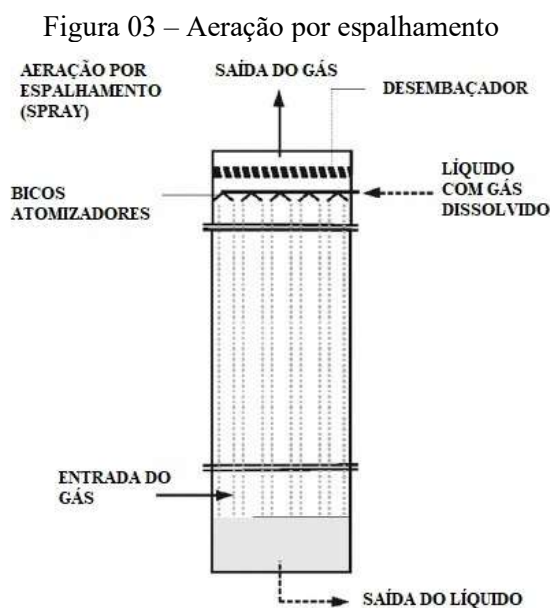
Entre as tecnologias empregadas na separação de gases dissolvidos em águas residuárias analisadas em revisão de literatura, o primeiro processo citado é o da aeração por espalhamento (spray), em que o líquido contendo os gases dissolvidos é bombeado e distribuído para bicos hidráulicos que formam gotículas para aumentar a área superficial, conforme Figura 03 (HEILE et al., 2017).

Os autores afirmam que a eficiência da transferência de massa depende da altura da queda, da velocidade da gota e da orientação do bico hidráulico (em geral, para cima).

No exemplo citado, uma eficiência de 73% foi obtida usando uma queda de 1.1 m e de 62-63% para uma queda de meio metro, o que demonstra a importância do tempo de contato para a eficiência do processo.(GLÓRIA et al., 2016)

Outro problema dessa solução seria o fato de que águas residuárias possuem muitas partículas, o que exigiria o uso de bicos maiores, que formariam gotas maiores e, portanto, diminuindo a eficiência do sistema por diminuir a superfície e o tempo de contato, pois gotas maiores são mais pesadas e caem de forma mais rápida. (HEILE et al., 2017)

A aeração por espalhamento (spray), segundo os autores é geralmente usada com ventilação natural apesar de, algumas vezes, serem necessárias recirculações para atingir um determinado nível de tratamento. Caso seja usada em conjunto com uma aeração forçada em contra-corrente, os bicos podem ser orientados para baixo, conforme Figura 03.



Fonte: Adaptado de Heile et al. (2017)

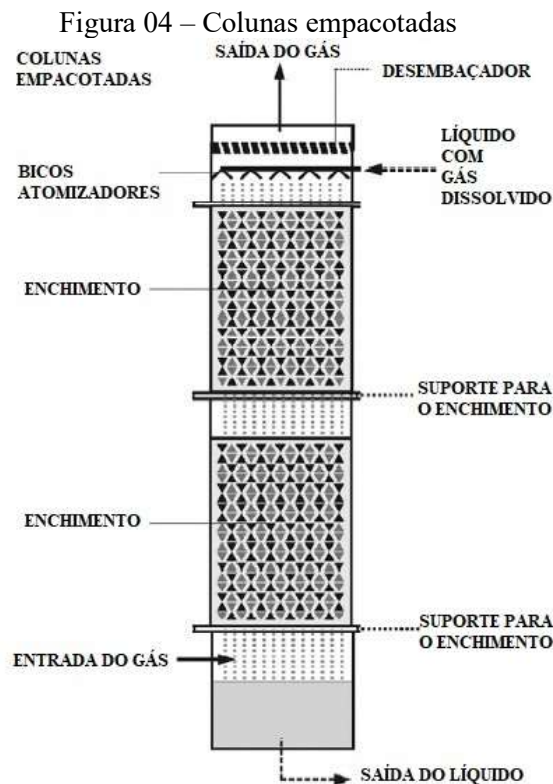
Além disso, os autores afirmam que a transferência de massa é controlada pela fase líquida, como esperado, devido ao baixo valor da constante de Henry do metano.

Por fim, os autores ressaltam que as gotas no centro do jato são maiores do que na periferia, o que traria uma dificuldade no momento de projetar o sistema (MERRINGTON; RICHARDSON, 1947).

Colunas empacotadas

Outra opção para a separação de gases dissolvidos é o uso de colunas empacotadas. Para separar o gás da fase líquida com esse equipamento, o líquido é injetado na parte superior da coluna, ou por meio de placas distribuidoras no caso de baixas vazões ou por meio de bicos injetores se a vazão for mais alta e percola pelo enchimento da torre, conforme Figura 04.

Esse enchimento é feito de material estruturado que cria uma superfície específica que permite a criação de um filme líquido fino com grande interface e uma mistura intersticial que aumenta o contato entre o gás e o líquido.



Fonte: Adaptado de Heile et al. (2017)

O material do enchimento pode ser fibra, madeira, polipropileno e até mesmo aço inox.

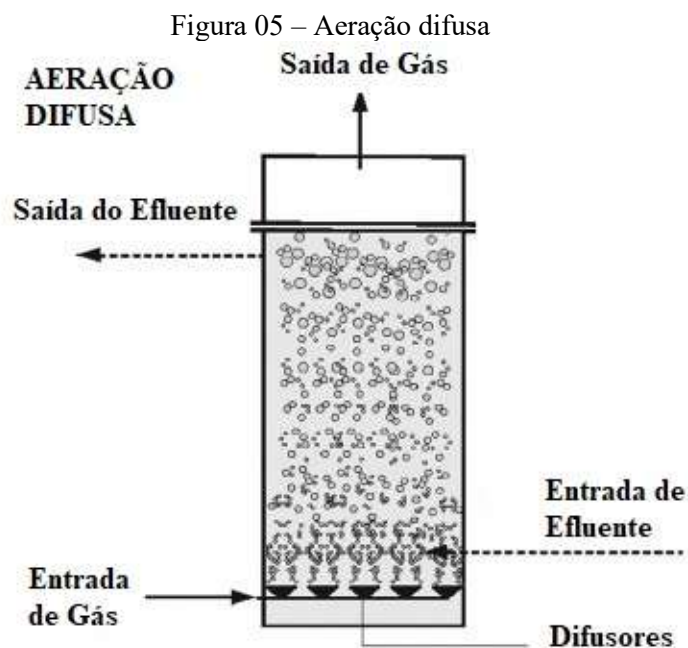
O diâmetro da coluna deve ser especificado de acordo com o enchimento para evitar o afogamento, que é o fenômeno que ocorre quando a vazão de gás ascendente acaba por diminuir a vazão do líquido descendente. É recomendada uma vazão de gás de no máximo 50% da vazão de afogamento (HEILE et al., 2017).

Normalmente, gases dissolvidos são removidos de líquidos usando torres empacotadas com vácuo e o recheio dessas torres fornece uma grande área para a transferência de massa da fase líquida para a fase gasosa.

Nas torres em que existe contato direto entre líquido e gás, podem ocorrer problemas de afogamento, formação de espuma e formação emulsões, causando um aumento no custo operacional e de manutenção (BILLET; SCHULTES, 1999; GUPTA; GOEL, 2019; HENARES et al., 2017).

Aeração difusa

O esquema de uso de aeradores com pratos para a separação gás-líquido, em que são empregados aeradores submersos que produzem bolhas com diâmetros pequenos a fim de aumentar a área de interface gás-líquido, pode ser visto na Figura 05 (HEILE et al., 2017).



Fonte: Adaptado de Heile et al. (2017)

Os autores citam como problema para esse sistema a combinação de baixo tempo de residência das bolhas com a resistência à transferência de massa, que levaria à necessidade de uma proporção gás/líquido muito superior à das colunas empacotadas para se obter a mesma eficiência.

Contudo, apesar de citarem um trabalho em que uma eficiência maior que 99% de remoção do metano dissolvido em lixiviado de aterro sanitário foi obtida, concluem que a aeração difusa é mais adequada para aplicações em pequena escala e não para tratamentos com foco na remoção de gases. (HEILE et al., 2017; ROBINSON; CARVILLE, 2010)

Processos baseados em aeração como, por exemplo, aeração por dispersão, aeração difusa, aerador por pratos, torres de queda livre e torres empacotadas, como alternativas para remover o metano dissolvido de efluentes anaeróbios possuem certos aspectos técnicos que devem ser superados como formação de espumas, afogamento e formação de canais preferenciais associados às fases de dispersão (CAO; LEE; FENG, 2020).

Por outro lado, em seu trabalho, afirmam que a oxidação biológica parece ser mais eficiente. Nesse processo bactérias que oxidam o metano transformam biologicamente o metano em dióxido de carbono e metabólitos não tóxicos.

Eles baseiam suas afirmações no fato de que até 95% do metano dissolvido foi oxidado por bactérias metanotróficas em um reator *downflow hanging sponge* (HATAMOTO et al., 2011).

Os autores concluem, porém, que como o metano é oxidado, nenhuma energia pode ser obtida dessa fonte de energia renovável.

Usando esses argumentos, os autores sugerem que novos processos devem ser desenvolvidos para melhorar a remoção de metano (CAO; LEE; FENG, 2020).

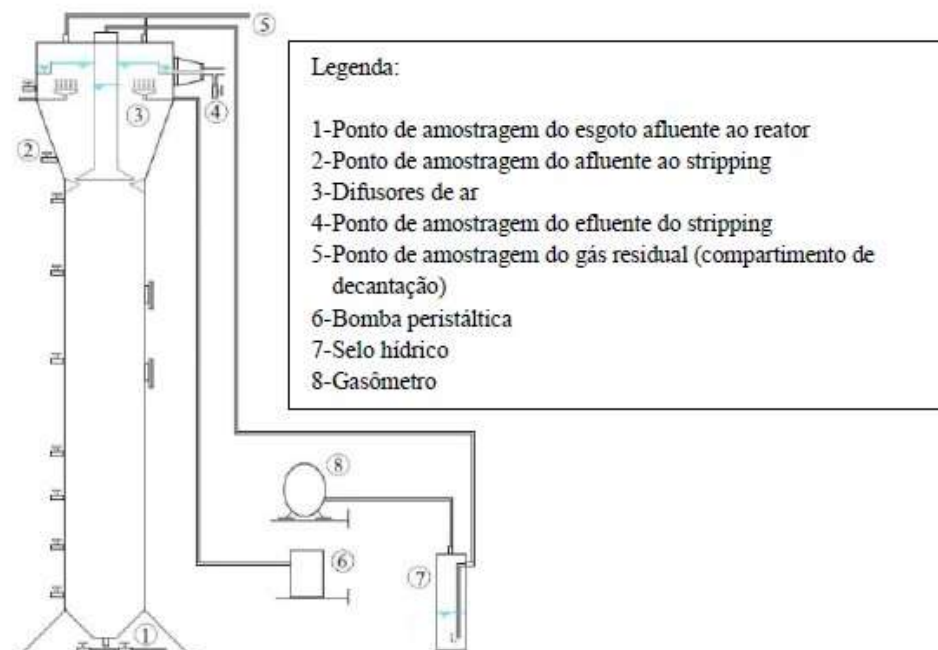
Resumindo as críticas, processo mecânico ou biológico para a remoção do metano dissolvido em efluentes de reatores anaeróbios demonstrou viabilidade econômica ou energética em escala plena e nenhum método está pronto para ser usado no tratamento de efluentes domésticos, acrescentando que barreiras técnicas, econômicas, sociais e regulatórias ainda precisam ser enfrentadas antes que o uso do gás proveniente da digestão anaeróbia possa se tornar uma realidade, embora em 2021, a coletânea de cadernos técnicos de engenharia sanitária e ambiental, volume 1 número 2 apresente diversas alternativas de tratamento (ABES ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL; INCT ETES SUSTENTÁVEIS, 2021; PFLUGER et al., 2020).

Cabe destaque, ainda, a tecnologia do *stripping*, que pode ser vista na Figura 06, em que o uso de uma câmara de dessorção com exaustão da atmosfera confinada em conjunto com a turbulência causada pela queda do líquido para aumentar a transferência de massa da fase líquida, segundo a teoria dos dois filmes, ajuda a maximizar o contato interfacial entre as fases (GLÓRIA, 2018; GLÓRIA et al., 2016).

Com isso duas condições podem ser otimizadas: a difusão do oxigênio na fase líquida por sua grande concentração na fase gasosa e a liberação de gases dissolvidos por causa da pressão reduzida.

Para um sistema de *stripping* de ar no compartimento de sedimentação e uma câmara de dessorção na saída do reator foi obtida uma remoção de 15 mg. L⁻¹ para 10 mg. L⁻¹ (remoção de apenas 30%), porém, os resultados para a câmara de dessorção foram de 17 a 19 mg. L⁻¹ para 6 mg. L⁻¹ atingindo uma eficiência de até 73% na remoção do metano. Os pesquisadores detectaram, também, que quanto maior a queda, maior a transferência de metano da fase líquida para a fase gasosa. (GLÓRIA, 2018; GLÓRIA et al., 2016)

Figura 06 – Esquema do sistema de *Stripping* usado por Glória (2018)



Fonte: Glória (2018)

Uma das variáveis que obteve pouca eficiência foi o fato de o *stripping* ter ocorrido apenas pela queda do fluido. Uma alternativa seria a adoção de bicos hidráulicos, que dividem o líquido em partículas muito pequenas, reduzindo a tensão superficial e aumentando o número de gotas em uma dada área para aumentar a transferência gasosa. (GLÓRIA et al., 2016)

Tratando de câmaras de dessorção a vácuo foi estudada a remoção de metano e H₂S dissolvidos no efluente de um biorreator anaeróbio fluidizado com membrana (SAF-MBR) usando câmaras de dessorção a vácuo de 3 estágios. (LEE et al., 2020)

Nesse artigo, os autores estudaram cinco configurações do equipamento: VDsm em que foi usada uma câmara curta e larga com enchimento, VDlm na qual a câmara era longa e estreita com enchimento, VDsn que designava a utilização da câmara curta e larga com bico atomizador, VDln foi o nome dado pelos autores à configuração do equipamento com uma câmara longa e estreita com bico atomizador e VDsnm foi a denominação dada ao arranjo com a câmara curta e larga com bico e enchimento.

Em um primeiro momento, utilizaram apenas uma câmara de dessorção a vácuo (-0,94 bar) e testaram a compactação do empacotamento (de 40 a 90%), tipos de bico atomizador (bico pequeno ou grande), mudanças no volume de líquido por batelada (100 a 800 mL), no tempo de residência (de 0 a 18 minutos) e na taxa de alimentação (de 36 a 81 para a configuração VDsn e de 10 a 100 segundos para a configuração VDlm para transferir 800 mL).

Variando um fator de cada vez, constataram que o uso de bicos atomizadores forneceu melhores resultados do que a coluna empacotada, para os bicos, quanto maior o volume de líquido por batelada, melhor a eficiência (ao contrário da coluna empacotada) e, informaram, ainda, que o tempo de residência não interferiu nos resultados (variação de apenas 3%) e que, para maiores taxas de alimentação, os bicos atomizadores forneceram melhores eficiências enquanto que as colunas empacotadas tiveram o comportamento inverso.

Na segunda etapa, já utilizando o módulo com 3 câmaras de dessorção a vácuo (-0,8 bar), afirmaram ter obtido uma eficiência de remoção de metano na faixa de 92-94%. (LEE et al., 2020)

Em outro estudo sobre a remoção de gases dissolvidos em efluentes de reatores anaeróbios por meio de câmaras a vácuo, foram analisados os processos fundamentais das câmaras de dessorção a vácuo (CDV) destacando as condições de contorno da transferência de gases. (NELTING et al., 2021)

A seguir, os autores informam que a taxa de transferência de gás é específica de cada sistema, creditando esse fato a vários fatores, entre os quais a temperatura, o volume, o tempo de retenção hidráulica, a taxa de aplicação hidráulica, a interface gás-líquido, a turbulência e a pressão total de gás, que serão diferentes para cada configuração afetando a eficiência desses sistemas.

Após a apresentação dos cálculos para o dimensionamento, fornecem um exemplo baseado no estudo de caso de um ensaio, em escala piloto, usando uma CDV com tecnologia Di MeR.

No ensaio foram testadas variações na taxa de aplicação hidráulica e na pressão absoluta no espaço de gás da CDV, que acabaram por obter diferentes concentrações de saída usando a mesma concentração de metano dissolvido na entrada do sistema. (NELTING et al., 2021)

Dessa forma, segundo os autores, é possível atingir uma concentração de efluente selecionada de metano dissolvido ao implementar o algoritmo de automação desenvolvido e definir os parâmetros de dimensionamento.

No caso analisado, os resultados atingiram eficiências entre 40% e 80% de remoção de metano dissolvido e de 24%.de H₂S dissolvido com concentração de CH₄ no gás de exaustão do reator DiMeR na faixa entre 20 % e 40 %.

Por fim, uma vez que não ocorre mistura do fluxo de gás com oxigênio, concluem ser possível um armazenamento, condicionamento e recuperação de energia de modo comum sendo possível implementar uma entrada direta para o sistema de transporte, armazenamento e tratamento de gás existente para o biogás capturado no separador trifásico de reatores anaeróbios. (NELTING et al., 2021)

Nesse artigo, um dos fatores que influenciam a taxa de transferência de gás é a interface gás-líquido, assim, faz-se mister uma análise do processo de atomização.

2.3 ATOMIZAÇÃO

Uma das formas de se obter a atomização de líquidos é por meio do uso de bicos hidráulicos.

Bicos hidráulicos são equipamentos cuja função é quebrar o jato ou a lâmina de um líquido gerando uma dispersão (spray) e podem ser divididos pela pressurização ou pelo padrão de dispersão. (KOOIJ et al., 2018)

Caso a pressurização seja feita com líquido a altas pressões, os bicos são denominados bicos hidráulicos. Entretanto, caso a pressurização ocorra pela combinação de ar comprimido e líquido a baixas pressões teremos os bicos hidráulicos com fluxo de ar.

Apesar de produzirem gotas menores, os bicos hidráulicos com fluxo de ar são mais caros e a instalação e operação de ar comprimido podem tornar o processo proibitivo. Além disso, o ar usado poderia diluir o metano dificultando seu uso.

Já os bicos hidráulicos usam a energia cinética do fluxo do líquido para quebrá-lo em pequenas gotas e gerar a dispersão.

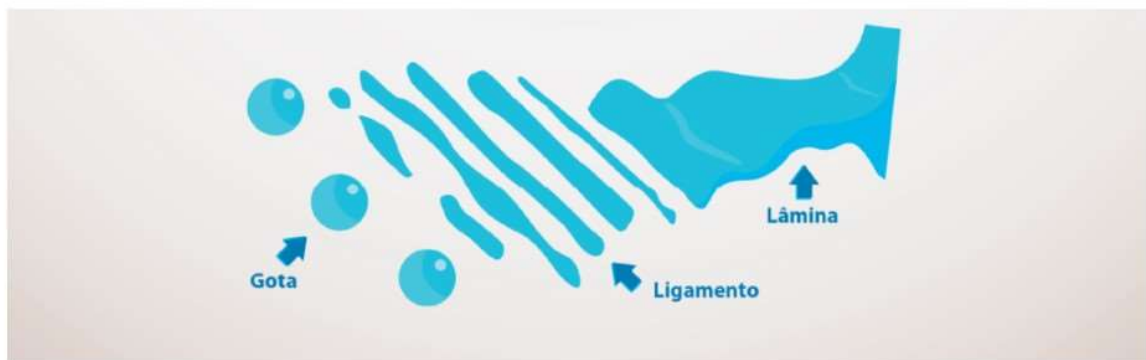
Um dos principais mecanismos dos bicos hidráulicos para a quebra da lâmina de líquido é a produção de fricção entre o ar e a lâmina, que acaba por criar ondas na superfície dessa lâmina. Essas ondas aumentam em amplitude gerando modulações na lâmina de líquido, que acabam afinando até que ocorre a ruptura, criando fragmentos de lâminas. Esses fragmentos se contraem e formam os ligamentos que, em seguida quebram-se em gotas como pode ser visto na Figura 07 (BONFIM, 2023; KOOIJ et al., 2018).

Sendo a geração de gotas a função dos bicos, os principais fatores a serem observados na atomização são o tamanho das gotas e sua dispersão (Martins et al., 2021).

O tamanho das gotas é determinado pela competição entre a inércia do fluido e a tensão superficial. Isso permite prever o tamanho das gotas a partir do número de Weber e a geometria do bico.

Determinado o tamanho médio das gotas, a distribuição do tamanho de gotas pode ser descrita por uma distribuição gama composta por dois parâmetros, n e m , sendo que n determina a ondulação dos ligamentos e, m a largura da distribuição do tamanho dos ligamentos. (KOOIJ et al., 2018)

Figura 07 – Etapas da atomização



Fonte: Bonfim, (2023)

Os valores de m que se ajustam ao modelo demonstram que bicos com padrão de dispersão cônicos geram ligamentos de tamanhos iguais, enquanto que os bicos que geram padrões de dispersão tipo leque geram uma distribuição de padrões de ligamentos mais ampla (KOOIJ et al., 2018).

As equações 3, 4, 5 e 6 regem o tamanho das gotas

$$V = -Q \cdot A_{hid}. \quad (3)$$

Em que:

V é a velocidade ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$);

Q é a vazão ($\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$) e

A_{hid} é a área hidráulica do bico (m^2);

$$We = \rho_{\text{liq}} \cdot V^2 \cdot b \cdot \sigma^{-1} \quad (4)$$

Em que:

We é o número de Weber;

ρ_{liq} é a densidade do líquido ($\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$);

b é o comprimento característico (menor eixo da abertura elíptica) (m)e

σ é a tensão superficial ($\text{N} \cdot \text{m}^{-1}$)

O líquido, ao passar pelo bico hidráulico, é dividido em gotas aumentando a área de contato com a fase gasosa.

$$\alpha = \rho_{\text{ar}} \cdot \rho_{\text{liq}}^{-1} \quad (5)$$

Em que:

α é a razão entre as densidades do ar e do líquido

Tendo α , o diâmetro médio das gotas pode ser calculado pela equação 6.

$$D_{50} = C \cdot b \cdot \alpha^{-(1/6)} \cdot We^{-(1/3)} \quad (6)$$

Em que:

D_{50} é o diâmetro médio das gotas (m) e

C é uma constante adimensional;

Partindo dessas equações, variando bicos, líquidos e pressões e colocando os dados em um gráfico, os dados acabaram por se alinhar em uma reta com uma inclinação $C = 1,95$, uma constante (KOOIJ et al., 2018).

O número de Weber para a escala das gotas ficou na ordem de 1200 o que, calculando por meio da equação, fornece um valor de 1,9 para o adimensional C .

Os autores ressaltam que esses resultados prescindem de parâmetros de ajuste e valem para as gotas formadas no centro da zona de dispersão (KOOIJ et al., 2018).

Com relação à dispersão das gotas, as distribuições gama, apresentada na equação 7, são as que melhor se ajustam aos dados da distribuição das gotas formadas a partir de ligamentos de tamanhos semelhantes (VILLERMAUX, 2007).

$$\Gamma(n, x = d/\langle d \rangle) = n^n \cdot x^{n-1} \cdot e^{-nx} \cdot \Gamma(n)^{-1} \quad (7)$$

Em que:

$\langle d \rangle$ é o diâmetro médio das gotas (m) e

n é o parâmetro dado pela ondulação dos ligamentos.

O valor de n para ligamentos muito ondulados fica entre 4 e 5, enquanto que para

ondulações mais suaves n tende a infinito.

Para a distribuição de gotas formadas a partir de ligamentos de tamanhos variados, a equação 8 é a que melhor se ajusta aos dados.

$$P_{m,n}(x = d/\langle d \rangle) = (2(mn))^{(m+n)/2} x^{(m+n)/2-1} \cdot K_{m-n} 2\sqrt{(mnx)}. (\Gamma m \Gamma n)^{-1} \quad (8)$$

Em que:

m define a ordem da distribuição de tamanhos de ligamentos;

n é a ondulação dos ligamentos e,

K é a função de Bessel modificada de segunda espécie, que é dada por:

$$Y_2(x) = K(x) = \frac{\pi}{2} \frac{I_{-v}(x) - Iv(x)}{\text{sen}(v\pi)} \quad (9)$$

Em que:

$$Iv(x) = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{k!(k+m)!} \left(\frac{x}{2}\right)^{2k+m} \quad (10)$$

No trabalho os autores concluem que o tamanho médio das gotas pode variar com bico, a pressão ou com a tensão superficial, sem mudar de maneira significativa a forma da distribuição, enquanto que a distribuição do tamanho das gotas depende da tensão superficial, do tipo de bico e da vazão, mas independe da viscosidade do fluido (KOOIJ et al., 2018).

Os processos de atomização convertem o fluxo líquido em dispersões de pequenas gotas em um meio gasoso aumentando a velocidade do líquido em relação ao gás circundante e, assim, usando a energia cinética, a atomização aumenta a área interfacial do líquido disperso (CANADO et al., 2022).

Dada a teoria que embasa a formação das gotas cabe uma análise dos bicos em si.

2.3.1 Bicos Hidráulicos

Os bicos hidráulicos podem ser classificados de acordo com o padrão da dispersão das gotas que geram, sendo a classificação mais comum aquela que divide em 5 os padrões básicos: jato direto, jato plano (leque), cone cheio, cone vazio e nuvem (ou névoa).

O bico que forma o padrão de dispersão de jato direto concentra o jato em um ponto. Esse tipo de jato é o mais simples, e é usado geralmente para limpeza ou corte. Se a força de impacto for menor, ele pode ser usado para direcionar o fluido com precisão para pontos específicos de um processo (NASR et al., 2002).

A configuração de bico que pode criar essa dispersão é a com orifício de formato padrão, que pode ser vista na Figura 08.

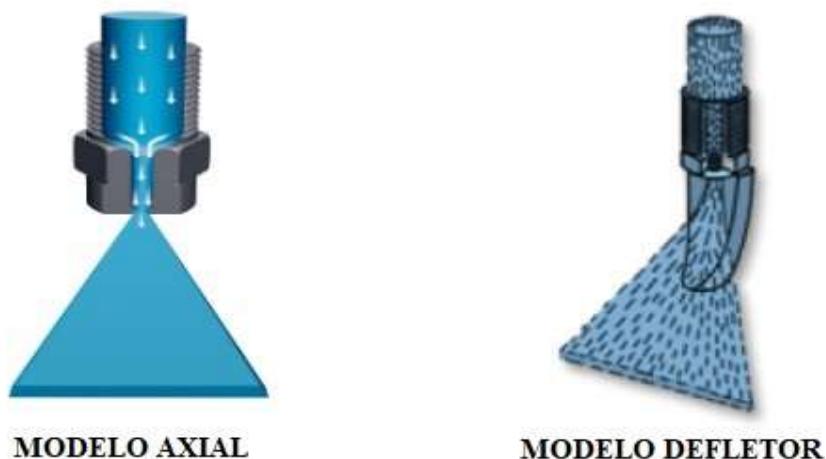
Figura 08 – Esquema do bico com orifício de formato padrão jato direto



Fonte: Lechler, 2023.

Os bicos de jato plano, também conhecidos como leque, direcionam o fluxo do líquido de forma que, em sua saída, a vazão tenha a forma de leque. O formato do orifício que converge o fluxo do líquido combinado com um orifício de saída com formato elíptico diverge o fluxo do líquido na saída do orifício. Isso produz uma lâmina líquida triangular cujo ângulo é determinado pelo formato do orifício de saída e pela convergência antes do orifício. São muito usados em limpeza e pintura. Esse tipo de padrão pode ser obtido por meio de deflexão ou pelo formato do orifício de saída do bocal como apresentado na Figura 9 (LECHLER, 2023; NASR et al., 2002).

Figura 09 – Esquema do bico com jato leque



Fonte: Lechler, 2023.

Já os bicos com padrão de saída no formato de cone cheio produzem um padrão circular sólido. Para produzir um cone sólido deve ser combinada a turbulência com o redemoinho formado dentro do bico. Esse padrão é utilizado quando se deseja obter uma distribuição homogênea em uma área e pode ser obtido por bicos em espiral, vórtices axiais e vórtices tangenciais conforme se observa na Figura 10. Algumas aplicações desse bico são limpeza, espalhamento em superfície, tratamento de água e espalhamento sobre embalagens (LECHLER, 2023; NASR et al., 2002).

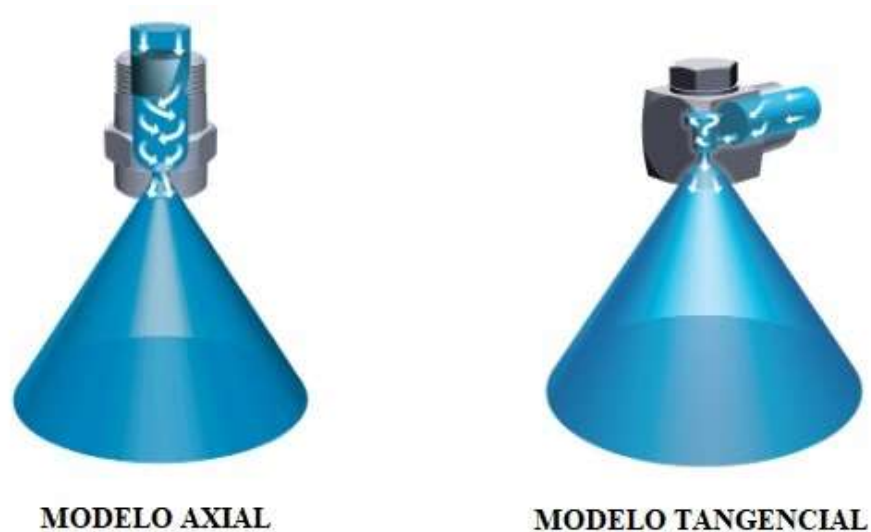
Figura 10 – Esquema do bico com padrão de dispersão cone cheio



Fonte: Lechler, 2023

Os bicos de cone vazio geram uma circunferência. Esse padrão é o que normalmente gera o menor tamanho de gotas e pode ser obtido por bicos em espiral, vórtices axiais e vórtices tangenciais, como mostrado na Figura 11.

Figura 11 – Esquema do bico com padrão de dispersão cone vazio

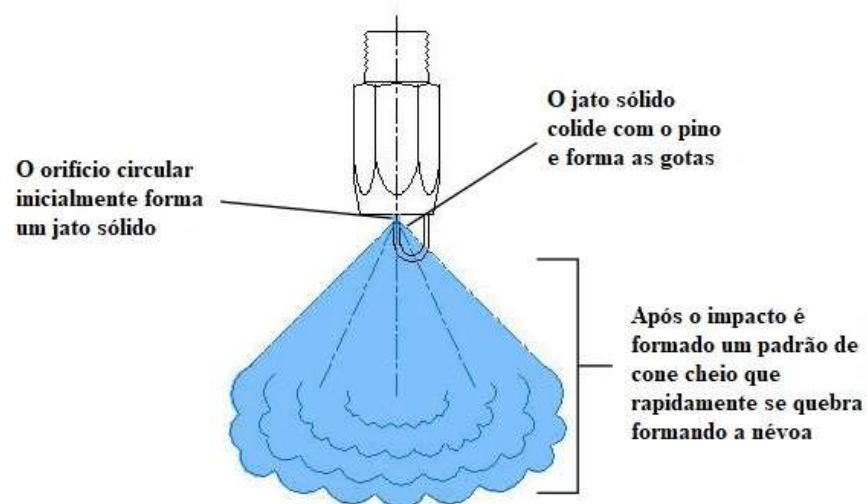


FONTE: LECHLER, 2023.

Os sulcos em espiral asseguram uma rotação eficiente do líquido que gera gotas uniformes em um padrão circular. Esse bico é muito usado para resfriamento, scrubbing de gás e controle de poeira, entre outros (LECHLER, 2023; NASR et al., 2002).

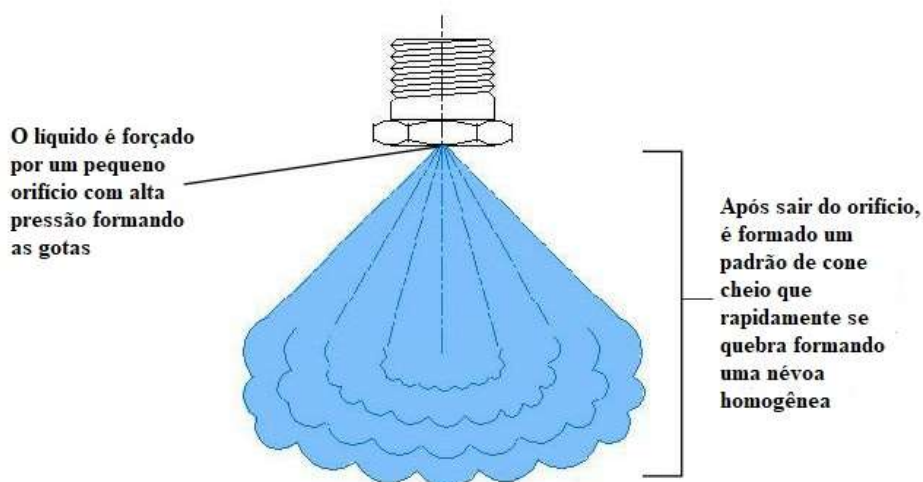
Por fim, o padrão de nuvem ou névoa é caracterizado por um fluido finamente atomizado e por velocidades muito baixas, de modo que a névoa produzida será conduzida mais pelo ar do que pelo bico. Esse bico é muito usado em resfriamento evaporativo, umidificação, entre outros. Esse padrão pode ser obtido por impacto conforme Figura 12 ou por um bico com um orifício de saída bem pequeno como mostrado na Figura 13 (LECHLER, 2023; NASR et al., 2002).

Figura 12 – Esquema do bico com padrão de dispersão névoa formado por impacto



Fonte: The Spray Nozzle People, 2023.

Figura 13 – Esquema do bico com padrão de dispersão névoa formado por orifício pequeno



Fonte: The Spray Nozzle People, 2023.

Apesar da aparente simplicidade, a variedade de usos industriais e a diversidade de

fluidos acabaram por gerar diversas configurações de bicos hidráulicos para atender essa demanda (PEOPLE, 2023).

Analisados os principais tipos de bicos hidráulicos, cabe descrever como ocorre a transferência de massa da fase líquida para a fase gasosa.

2.4 TRANSFERÊNCIA DE MASSA GÁS-LÍQUIDO

Transferência de massa é a tendência de um componente específico em um sistema multicomponente (mistura) passar da região com maior concentração de sua espécie para a de menor concentração e pode ocorrer por meio da difusão molecular ou da convecção. (BENNETT; MYERS, 1978)

Para entender o fenômeno de transporte de massa é necessário saber os conceitos de constante de Henry, concentração e de fração molar.

A lei de Henry, foi assim nomeada em homenagem ao químico inglês William Henry, que estudou a solubilidade de gases no início do século 19.

Em seu estudo de 1803 Henry destacou que a quantidade de um gás dissolvido em um líquido é proporcional à pressão parcial desse gás na fase gasosa.

Essa proporcionalidade é dada pela chamada de constante de Henry.

A constante de Henry é tabelada e, para o metano, que a constante de Henry possui o valor de:(SANDER, 2015)

$$H^{cp} (298,15 \text{ K}) = 0,000014 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{Pa}^{-1}$$

Em que H^{cp} é a constante de solubilidade da Lei de Henry que é definida como:

$$H^{cp} = C_a \cdot p^{-1} \quad (73)$$

Em que:

C_a é a concentração da espécie “a” na fase aquosa e,

p é a pressão parcial da espécie “a” na fase gasosa.

O valor da constante de equilíbrio depende da temperatura e, essa relação é dada pela equação 74 conhecida por equação de van ‘t Hoff. (SANDER, 2015).

$$H(T) = H^{cp} (298,15 \text{ K}) * \exp \left(\left(\frac{d \ln (H^{cp})}{d (1/T)} \right) * (1/T - 1/298,15) \right) \quad (74)$$

Em que:

$H(T)$ é a constante de Henry para a temperatura T .

Na equação de van ‘t Hoff, o termo $d \ln (H^{cp})/d (1/T)$ também pode ser tabelado e esse valor, para o metano, é dado em Sander (2015).

$$d \ln (H^{cp})/d (1/T) = 1900\text{K}$$

Assim, usando a equação de van 't Hoff (equação 74) pode ser calculada a concentração de equilíbrio usando a definição da constante de solubilidade da Lei de Henry.

$$C_{aq} \text{ calc. } 298,15 \text{ K e } 1 \text{ atm} = 0,00141855 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

Em que C_{aq} calc. 298,15 K e 1 atm é a concentração de equilíbrio de metano na fase aquosa (em água) na temperatura de 298,15 K e 1 atm (101.325 Pa).

Concentração (C_A) é a quantidade de uma substância (em mols ou massa) por unidade de volume. (BENNETT; MYERS, 1978; PORTAL LABORATÓRIOS VIRTUAIS DE PROCESSOS QUÍMICOS, 2023).

Já a fração molar é definida como sendo o quociente entre o número de mols de uma das espécies na mistura, n_A , e o número de mols total, n_{total} :

$$x_A = n_A / n_{total} \text{ para líquidos e,}$$

$$y_A = n_A / n_{total}, \text{ para gases.}$$

Para o cálculo da concentração algumas equações, como a dos gases ideais, podem auxiliar seja para a concentração de um gás na mistura, obtida a partir de sua pressão parcial, p_A , (equação 10), seja para a pressão total, P como descrito na equação 11.

$$C_A = p_A / (R.T) \quad (10)$$

$$C = P / (R.T). \quad (11)$$

em que

T é a temperatura em K e,

R a constante dos gases perfeitos ($8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$).

Por seu turno, a relação entre a fração molar e a pressão parcial em um gás pode ser obtida com o uso da lei de Dalton (equação 12) que pode ser usada, também, para expressar a porcentagem volumétrica (%V/V). (PORTAL LABORATÓRIOS VIRTUAIS DE PROCESSOS QUÍMICOS, 2023).

$$y_A = p_A / P \quad (12)$$

Cabe lembrar que as concentrações de equilíbrio podem ser obtidas na literatura por meio de coeficientes de distribuição ou partição, gráficos, tabelas e equações.

Em casos especiais, como misturas diluídas, os equilíbrios líquido-gás podem ser descritos por uma expressão analítica, no caso a Lei de Henry (equação 13), ou pela lei de Raoult (equação 14).

Sendo:

p_A a pressão parcial de um componente na mistura gasosa em equilíbrio com o líquido e,

C_A a concentração de um componente na fase líquida em equilíbrio com o gás,

$$p_A = H.C_A \quad (13)$$

Em que H é dado em Pa.m³/mol ou J/mol

$$p_A = p_{A,\sigma}^* \cdot x_A \quad (14)$$

Em que x_A é dado pela equação 15:

$$x_A = C_A/C \quad (15)$$

Sendo:

$p_{A,\sigma}^*$ é a pressão de vapor de A puro e

C é a concentração total - válida para misturas ideais

Para que a transferência de massa ocorra é necessário que o sistema não esteja em equilíbrio, o que permite que a difusão molecular ou a convecção aconteçam.

A difusão molecular ocorre pela diferença de concentrações espacial em uma mistura.

Para gases, a difusão molecular decorre do movimento casual e aleatório das moléculas em todas as direções do espaço.

A velocidade do transporte de massa em *mol de A. s⁻¹* é dada pela 1ª lei de Fick, apresentada na equação 16, e é proporcional à área perpendicular de transferência ao movimento (A) e ao gradiente (dx_A/dz) medido em m⁻¹.

$$\dot{N}_{Adiff} = -C.A.D_{AB} \frac{dx_A}{dz}, \text{ (mol/s)} \quad (16)$$

A constante D_{AB} é a difusividade mássica ou coeficiente de difusão de A em B (m^2/s). (PORTAL LABORATÓRIOS VIRTUAIS DE PROCESSOS QUÍMICOS, 2023).

Para soluções como as soluções diluídas, em que a concentração total é constante, ou aproximadamente constante, vale a equação 17.

$$C.d x_A = d(C.x_A) = dC_A \quad (17)$$

Que resulta na equação 18:

$$\Rightarrow \dot{N}_{Adiff} = -D_{AB}.A \frac{dC_A}{dz}, \text{ (mol/s)} \quad (18)$$

No caso de gases, integrando a equação 18, chega-se na equação 19:

$$\Rightarrow \dot{N}_{Adiff} = \frac{D_{AB}.A.(p_{A1}-p_{A2})}{R.T(z_2-z_1)} \quad (19)$$

Em que:

p_{A1} e p_{A2} são as pressões parciais de um elemento A nos pontos z_1 e z_2 , considerando gás perfeito ($C_A = p_A/(RT)$).

Sendo:

z_1 e z_2 as extremidades da camada em que a difusão ocorre.

A equação 19 também é válida para difusão em líquidos e sólidos substituindo os termos das pressões parciais por concentrações.

Os valores de D_{AB} estão na ordem de 10^{-5} m²/s para misturas gasosas binárias, enquanto que em líquidos o valor da difusividade gira em torno de 10^{-9} m²/s.

Deve-se observar que, para as misturas gasosas, o valor da difusividade sofre influência da temperatura e da pressão de acordo com a relação de proporcionalidade dada por $D \propto T^{2/3}/P$. (PORTAL LABORATÓRIOS VIRTUAIS DE PROCESSOS QUÍMICOS, 2023).

Em líquidos, devido à maior proximidade entre as moléculas a velocidade de difusão molecular se torna menor uma vez que ocorrem mais colisões aumentando, conseqüentemente, a resistência à difusão.

De forma geral, $D_{sólidos} \leq D_{líquidos} \ll D_{gases}$.

A velocidade molar pode ser correlacionada com o transporte de massa quando a área de transferência de massa for constante.

Com isso, o fluxo molar \dot{J}_A (mol. m⁻². s⁻¹), pode ser expresso conforme equação 20:

$$\Rightarrow \dot{J}_{Adiff} = \dot{N}_{Adiff} / A \quad (20)$$

A convecção, por seu turno, é definida como sendo o transporte de massa em um fluido em movimento.

A diferença de densidades gera a convecção natural.

Caso o movimento seja causado por um fator externo, como por exemplo, uma bomba, a convecção será forçada.

A 1ª lei de Fick será nula se o deslocamento ocorre apenas pela diferença de pressão, isto porque não haverá gradientes de concentração e a velocidade média de deslocamento de cada espécie na mistura será igual à velocidade média molar do fluido.

$$\dot{N}_{Adiff} = 0$$

Por outro lado, havendo gradientes de concentração, a velocidade de deslocamento de uma espécie será diferente da velocidade média do fluido.

Nesse caso, há influência tanto do movimento convectivo como do movimento difusivo sendo a velocidade total de transferência de massa dada pela equação 20

$$\dot{N} = \dot{N}_A + \dot{N}_B = u.C.A \quad (20)$$

Dessa forma, a equação geral da difusão pode ser dada pela equação 21

$$\therefore \dot{N}_A C_B - \dot{N}_B C_A = -D_{AB}.A.C \frac{dC_A}{dz} \quad (21)$$

A partir dessa equação, outras podem ser obtidas.

Caso um gás seja pouco solúvel em um líquido e o vapor do líquido se difundir através do gás, o fluxo desse gás pode ser considerado nulo. Nessa condição, a equação 22 pode ser obtida a partir da integração da equação 21:

$$\dot{N}_A = \frac{D_{AB} \cdot A \cdot P}{R \cdot T \cdot (z_2 - z_1)} \ln \frac{P - p_{A2}}{P - p_{A1}} = \frac{D_{AB} \cdot A \cdot P}{R \cdot T \cdot \delta} \frac{p_{A1} - p_{A2}}{p_{Bml}} \quad (22)$$

No entanto, quando ocorre a contradifusão molecular, o fluxo de uma espécie é igual, mas em sentido oposto ao da outra espécie em uma mistura binária ($N_1 = -N_2$).

Outras situações que merecem atenção são aquelas envolvendo misturas diluídas (líquidas ou gasosas) ou transporte de massa através de sólidos.

Nesses casos, a pressão parcial da espécie é aproximadamente igual à pressão total ou a concentração parcial da espécie é aproximadamente igual à concentração total e a equação 22 resume-se à equação de Fick (equação 16). (PORTAL LABORATÓRIOS VIRTUAIS DE PROCESSOS QUÍMICOS, 2023)

Quando o escoamento é turbulento, a massa é transportada de forma mais rápida e em maior quantidade e essas características diferenciam a difusão turbilhonar da difusão molecular, sendo a difusão turbilhonar descrita pela equação 23

$$\dot{N}_{Aturb} = u \cdot C_A \cdot A - (D_{AB} + E_M) \cdot A \frac{dC_A}{dz} \quad (23)$$

em que

E_M é a difusividade turbilhonar

O termo de difusividade turbilhonar depende do modo como o fluido escoar e da posição espacial sendo que adquire valor zero na superfície e aumenta com o aumento da distância a essa superfície.

Em geral, não se sabe o valor de E_M e nem da distância z . Para contornar esse problema, é necessário definir um coeficiente de transferência de massa, $k_{G,L}$.

Este coeficiente depende das condições de escoamento, da geometria da superfície e das propriedades do fluido.

O índice, G ou L , depende do meio em que ocorre a transferência. Se ocorrer em um meio gasoso receberá o índice G , se em meio líquido, L .

Com isso, a velocidade de transferência de massa pode ser descrita por meio da equação 23 sendo:

A = área de transferência de massa perpendicular ao fluxo de massa e,

ΔC_A = motivo da transferência de massa (*driving-force*) (PORTAL laboratórios virtuais de processos químicos, 2023).

Outros coeficientes de transferência podem ser definidos dependendo das *driving-forces* consideradas – eq.24 a 27.

$$\dot{N}_{Aconv} = k_{G,L} \cdot A \cdot \Delta C_A = k_{G,L} \cdot A (C_{AS} - C_{A\infty}) \quad [k_G] = [k_L] = m/s \quad (24)$$

$$\dot{N}_{Aconv} = \frac{k_G \cdot A \cdot (p_{AS} - p_{A\infty})}{RT} = k_{GP} \cdot A (p_{AS} - p_{A\infty}) \quad [k_{GP}] = mol/(m^2 s Pa) \quad (25)$$

$$\dot{N}_{Aconv} = \frac{k_G \cdot A \cdot P (y_{AS} - y_{A\infty})}{RT} = k_y \cdot A (y_{AS} - y_{A\infty}) \quad [k_y] = mol/(m^2 s) \quad (26)$$

$$\dot{N}_{Aconv} = k_L \cdot A C (x_{AS} - x_{A\infty}) = k_x \cdot A (x_{AS} - x_{A\infty}) \quad [k_x] = mol/(m^2 s) \quad (27)$$

Rearranjando essas equações, chega-se à equação 28

$$\therefore k_{G,L} = \frac{D_{AB} \cdot C}{\delta \cdot C_{Bml}} = \frac{D_{AB}}{\delta \cdot x_{Bml}} = \frac{D_{AB} \cdot P}{\delta \cdot p_{Bml}} = \frac{D_{AB}}{\delta \cdot y_{Bml}} \quad (28)$$

E, no caso de contradifusão molecular ou misturas diluídas, chega-se à equação 29

$$\therefore k'_{G,L} = \frac{D_{AB}}{\delta} \quad (29)$$

No caso em tela, a transferência de massa ocorre entre as fases gasosa e líquida por difusão na interface gás-líquido.

Quando as trocas aumentam a concentração do gás na fase líquida ocorre a absorção.

Se houver diminuição de concentração na fase líquida ocorre a dessorção. (POPEL, 1979).

Esses processos dependem da saturação do gás na fase líquida, da pressão e da temperatura.

Como a transferência de gases ocorre na interface gás-líquido, essa interface deve ser maximizada para permitir maior contato entre as duas fases.

Mas não é só o tamanho da interface que interfere no processo. A concentração também desempenha papel fundamental no transporte de massa, haja vista que, na difusão, o transporte se dá da região mais concentrada para a menos concentrada.

Dessa forma, para não diminuir a eficiência do processo, a renovação constante dessas interfaces é imprescindível, uma vez que a troca entre as fases gasosa e líquida é contínua.

No equilíbrio, ou seja, na condição de saturação, a absorção e dessorção das moléculas é igual.

Três teorias a respeito da transferência de massa entre as fases gás-líquido se sobressaem: teoria do trespasse, teoria da renovação em superfície e teoria dos filmes (CUSSLER, 2009).

2.4.1 Teoria do Trespasse

Essa teoria foi proposta por Higbie em 1935 (HIGBIE, 1935).

Nela o coeficiente de transferência de massa no filme é dado pela equação 30:

$$N_1 = k(c_{1i} - c_1) \quad (30)$$

Em que:

N_1 é o fluxo através da interface;

c_{1i} é a concentração interfacial do soluto no líquido em equilíbrio com o gás bem agitado e

c_1 é a concentração média do soluto no seio da fase líquida.

A suposição chave dessa teoria é de que o filme em queda é espesso.

Outras suposições importantes são:

- na direção z, a difusão é muito mais importante que a convecção,
- na direção x a difusão é bem menos importante que a convecção.

Essas considerações levam à equação 31 de fluxo interfacial:

$$N_1 = n_1|_{z=0} \doteq j_1|_{z=0} = \sqrt{Dv_{\max}/\pi x}(c_{1i} - c_1) \quad (31)$$

Em que:

v_{\max} é a velocidade interfacial do líquido

Deve ser observado que N_1 é o fluxo na interface e, o fluxo terá valores menores no seio do fluido. O fluxo na interface é um valor pontual para um x específico. A média do fluxo interfacial em x é dada pela equação 32:

$$N_1 = \frac{1}{WL} \int_0^L \int_0^W n_1|_{z=0} dy dx \quad (32)$$

Em que:

W é a largura do filme;

L é o comprimento do filme;

Dessa forma, o fluxo médio é dado pela equação 33:

$$N_1 = 2\sqrt{Dv_{\max}/\pi L}(c_{1i} - c_1) \quad (33)$$

E o coeficiente de transferência de massa é dado pela equação 34:

$$k = 2\sqrt{Dv_{\max}/\pi L} \quad (34)$$

A relação L/v_{\max} , é normalmente chamada de tempo de contato, e não é conhecido a priori em situações complicadas.

Essa equação também é geralmente escrita em termos adimensionais usando o fato de que a velocidade média no filme v_0 equivale a $2/3$ da velocidade máxima v_{\max} . O resultado (em que a viscosidade cinemática do fluido é dada por ν) pode ser visto nas equações 35 e 36:

$$\frac{kL}{D} = \left(\frac{6}{\pi}\right)^{1/2} \left(\frac{Lv^0}{D}\right)^{1/2} = \left(\frac{6}{\pi}\right)^{1/2} \left(\frac{Lv^0}{\nu}\right)^{1/2} \left(\frac{\nu}{D}\right)^{1/2} \quad (35)$$

ou

$$\begin{aligned} \left(\begin{array}{c} \text{Número de} \\ \text{Sherwood} \end{array} \right) &= \left(\frac{6}{\pi}\right)^{1/2} \left(\begin{array}{c} \text{Número} \\ \text{de Péclet} \end{array} \right)^{1/2} \\ &= \left(\frac{6}{\pi}\right)^{1/2} \left(\begin{array}{c} \text{Número de} \\ \text{Reynolds} \end{array} \right)^{1/2} \left(\begin{array}{c} \text{Número de} \\ \text{Schmidt} \end{array} \right)^{1/2} \end{aligned} \quad (36)$$

O uso do número de Sherwood sugere a teoria do filme, apesar de não haver filme algum na teoria do trespasse. (CUSSLER, 2009)

Desse modo seria de esperar que a teoria do trespasse resultasse na equação 34, uma vez que é baseada na transferência em um filme semi-infinito.

Assim, o coeficiente de transferência de massa k variar com a raiz quadrada do coeficiente de difusão, está de acordo com a teoria do trespasse.

Contudo, o fato de k variar com a velocidade do fluido v elevado a $2/3$ está muito acima do esperado pela teoria do trespasse.

Cabe, então, analisar outro modelo.

2.4.2 Teoria da renovação em superfície

A teoria da renovação em superfície leva em consideração duas regiões. Uma região interfacial em que a transferência de massa ocorre como na teoria do trespasse, considerando, contudo, que pequenos volumes ou elementos da região interfacial não são estáticos, mas estão em constante troca com elementos de uma segunda região maior. (DANCKWERTS, 1952)

A descrição matemática da renovação em superfície depende do tempo em que os pequenos volumes ou elementos permanecem na região interfacial.

O conceito propõe a seguinte definição:

$$E(t)dt = \left(\begin{array}{l} \text{Probabilidade que um dado elemento de} \\ \text{superfície esteja na superfície por um} \\ \text{tempo } t \end{array} \right)$$

O termo $E(t)$ é a distribuição do tempo de residência frequentemente usado na descrição da cinética de reatores agitados. A somatória dessas probabilidades é igual a 1.

Assumindo que a transferência dos diferentes elementos interfaciais para a maior região é aleatória, a fração dos elementos de superfície (θ) que permanecem em um tempo t é dado pela equação 37:

$$\theta = e^{-t/\tau} \quad (37)$$

Em que:

τ é uma constante característica.

Essa fração Θ também deve ser a soma das probabilidades do tempo t até o infinito conforme equação 38.

$$\theta = \int_t^{\infty} E(t)dt \quad (38)$$

Então, a distribuição do tempo de residência do elemento de superfície é dada pela equação 39:

$$E(t) = \frac{e^{-t/\tau}}{\tau} \quad (39)$$

O significado físico de τ nas equações é o tempo de residência médio para um elemento na região interfacial.

Partindo dessas probabilidades pode ser calculada a média do coeficiente de transferência de massa no tempo.

Na região interfacial, o fluxo considerado é o fluxo difusivo em uma camada infinita conforme equação 40.

$$n_1|_{z=0} \doteq \sqrt{D/\pi t}(c_{1i} - c_1) \quad (40)$$

Apesar de, na realidade a região interfacial não ser infinita, quando a superfície é rapidamente renovada, e τ é pequeno, ela se comporta momentaneamente como se fosse infinita, desde que o tempo de residência médio permaneça inalterado. O fluxo médio, então, pode ser dado pela equação 41:

$$N_1 = \int_0^{\infty} E(t)n_1|_{z=0}dt = \sqrt{D/\tau}(c_{1i} - c_1) \quad (41)$$

Em comparação com a equação 30 chega-se à equação 42:

$$k = \sqrt{D/\tau} \quad (42)$$

Assim como na teoria do trespasse, dobrando o coeficiente de difusão, o coeficiente de transferência de massa aumenta a uma taxa de $\sqrt{2}$, desde que o tempo de residência médio permaneça inalterado.

A teoria da renovação em superfície acrescenta à teoria do trespasse uma situação mais realista e, apesar de os resultados de suas equações serem menos realistas do que o desejado, ela fornece meios para análise de situações mais complexas.

Essas análises permitem chegar a correlações mais efetivas e modelos melhores.

2.4.3 Teoria do Filme

A teoria do filme proposta por Nernst em 1904 assume que existe um filme estagnado próximo a cada interface. (NERNST, 1904)

Nela, o soluto presente na solução bastante diluída está difundindo vagorosamente através do filme.

A restrição imposta pela suposição de uma solução muito diluída permite desconsiderar a difusão por convecção perpendicular à interface.

Com isso, o estado estacionário do fluxo através do fino filme pode ser escrito em termos do coeficiente de transferência de massa conforme equação 43:

$$N_1 = k(c_{1i} - c_1) \quad (43)$$

Em que:

N_1 é o fluxo relativo à interface,

k é o coeficiente de transferência de massa

c_{1i} é a concentração interfacial e

C_1 é a concentração no seio do fluido, distante da interface.

O fluxo através do filme pode também ser calculado em termos do coeficiente de difusão conforme equação 44:

$$N_1 = n_1|_{z=0} \doteq j_1|_{z=0} = \frac{D}{l}(c_{1i} - c_1) \quad (44)$$

A aproximação de que o fluxo total n_1 é igual ao fluxo difusivo j_1 reflete o pressuposto de que a solução é diluída. Comparando as equações 43 e 44 chega-se à equação 45:

$$k = \frac{D}{l} \quad (45)$$

Que leva a equação 46:

$$\left(\begin{array}{c} \text{Número de} \\ \text{Sherwood} \end{array} \right) = \frac{kl}{D} = 1 \quad (46)$$

A equação 46 implica que o coeficiente de transferência de massa k é proporcional ao coeficiente de difusão.

A teoria do filme, então, fornece uma visão simples da física que envolve a transferência de massa pois mostra de forma simplificada como a resistência à transferência de massa ocorre próxima à interface.

Além disso, oferece uma boa previsão das mudanças na transferência de massa causadas por outros fatores como reações químicas ou concentração de soluções como se observa da equação 47:

$$\begin{aligned} \left(\begin{array}{c} \text{Número de} \\ \text{Sherwood} \end{array} \right) &= \frac{\left(\begin{array}{c} \text{Coeficiente de} \\ \text{transferência} \\ \text{de massa} \end{array} \right) \left(\begin{array}{c} \text{Comprimento} \\ \text{característico} \end{array} \right)}{\left(\begin{array}{c} \text{Coeficiente} \\ \text{de difusão} \end{array} \right)} \\ &= F \left(\begin{array}{c} \text{Outras variáveis} \\ \text{do sistema} \end{array} \right) \end{aligned} \quad (47)$$

Usando o comprimento característico chega-se à equação (48)

$$\left(\begin{array}{c} \text{Coeficiente de} \\ \text{Transferência} \\ \text{de massa} \end{array} \right) = \frac{\left(\begin{array}{c} \text{coeficiente de difusão} \\ \text{comprimento} \\ \text{característico} \end{array} \right)}{\left(\begin{array}{c} \text{comprimento} \\ \text{característico} \end{array} \right)} \left(\begin{array}{c} \text{fator de correção} \end{array} \right) \quad (48)$$

2.4.4 Teoria dos dois filmes

Uma variante da teoria do filme é a teoria dos dois filmes proposta por Lewis e Whitman em 1924. (LEWIS; WHITMAN, 1924)

Essa variante se baseia no conceito de que a difusão molecular ocorre através de dois filmes estáticos, um líquido e outro gasoso na interface gás-líquido. Essa presunção torna a primeira lei de Fick válida. (HVITVED-JACOBSEN; YONGSIRI, 2002)

Lewis e Whitman explicam que os filmes na superfície são praticamente livres de correntes de convecção e, conseqüentemente, qualquer transferência de soluto através desses filmes se dá por meio do processo de difusão, que é relativamente mais lento. (LEWIS; WHITMAN, 1924)

Assim, são esses filmes que oferecem as resistências para a transferência de massa de uma fase para outra.

Na interface, há uma lâmina de filme com uma espessura característica, que apresenta propriedades diferentes daquelas apresentadas nas fases homogêneas e contínuas (fase líquida e gasosa). (CUSSLER, 2009)

A resistência total R , então, pode ser descrita como na equação 49, como sendo o resultado da soma da resistência de difusão na fase gasosa, na interface e na fase líquida:

$$R = R_G + R_I + R_L \quad (49)$$

Sendo:

R é a resistência total;

R_G é a resistência da fase gasosa;

R_I é a resistência na interface; e

R_L é a resistência da fase líquida.

O termo de difusão molecular do soluto pela camada líquida, adjacente à superfície, R_L , normalmente possui o maior valor.

A teoria dos dois filmes preconiza que o transporte entre as fases gasosa e líquida deve passar da fase gasosa para a interface e da interface para a fase líquida, ou vice-versa.

A transferência de massa por unidade de área superficial da fase aquosa para a interface e da interface para a fase gasosa ocorre por conta da diferença entre a fração molar atual, x_A e y_A , e seus valores em equilíbrio na interface, x_A^* e y_A^* :

$$J_A = k_{LA} \cdot (x_A - x_A^*) \quad (50)$$

$$J_A = k_{GA} \cdot (y_A^* - y_A) \quad (51)$$

em que

J_A = taxa de fluxo do componente A (mols de A . $m^{-2} \cdot s^{-1}$);

k_{LA} = coeficiente de transferência de massa de A na fase líquida ($m \cdot s^{-1}$);

k_{GA} = coeficiente de transferência de massa de A na fase gasosa ($m \cdot s^{-1}$);

x_A = concentração molar de A na fase líquida (mols de A . m^{-3});

y_A = concentração molar de A na fase gasosa (mols de A . m^{-3});

x_{A^*} = concentração de A na fase líquida quando em equilíbrio na interface; e

y_{A^*} = concentração de A na fase gasosa quando em equilíbrio na interface.

Assim, a força necessária para que ocorra a transferência de massa entre as fases líquida e gasosa advém da ruptura do equilíbrio do sistema. (CRITTENDEN et al., 2005).

Dessa forma, entre as equações 50 e 51, aquela que apresentar a maior resistência ao transporte de massa será considerada a mais importante.

Caso a maior resistência ocorra no filme líquido, a equação 50 terá maior relevância quanto à taxa de fluxo entre as fases.

Vale ressaltar que os coeficientes de transferência de massa, k_{GA} e k_{LA} , podem ser interpretados como o resultado da divisão do coeficiente de difusão molecular, D , pela espessura do filme, z , respectivamente, para as fases gasosa e líquida.

O problema dessa interpretação é o fato de que a espessura dos filmes é desconhecida, mas pode ser obtida pelas medições de k e de D . (CUSSLER, 2009)

Se a difusão molecular governar os mecanismos de transporte pode ser considerado que os dois filmes oferecem uma resistência única aos processos de transferência de massa.

Assim, assumindo que o sistema se encontra em estado estacionário, com ausência de turbulência (d_g e d_L constantes), e com concentrações de gás na interface (c_{gi} e c_{Li}) constantes, para o filme gasoso vale a equação 52 e, para o filme líquido, a equação 53 (POPEL, 1979):

$$m = D_g \cdot A \cdot \frac{c_g - c_{gi}}{z_g} \quad (52)$$

$$m = D \cdot A \cdot \frac{c_{Li} - c_L}{z_L} \quad (53)$$

em que

m é o transporte de massa por unidade de tempo ($g \cdot s^{-1}$);

D é o coeficiente de difusão molecular no meio líquido ($m^2 \cdot s^{-1}$);

A é a área superficial (m);

c_{li} é a concentração na interface do filme líquido;
 c_L é a concentração de um composto gasoso na fase líquida;
 z_L é a espessura do filme líquido (m);
 D_g é o coeficiente de difusão molecular no meio gasoso ($m^2 \cdot s^{-1}$);
 c_g é a concentração do composto na fase gasosa;
 c_{gi} é a concentração do composto na interface gasosa e,
 z_g é a espessura do filme gasoso.

Há uma relação entre a espessura da camada do filme com grau de turbulência da fase, seja líquida ou gasosa.

Partindo das equações 52 e 53 e da Lei de Henry, chega-se às equações 54 e 55 (HVITVED-JACOBSEN; YONGSIRI, 2002):

$$1/K_{LA} = [1/k_{LA}] + [P/(H_A \cdot k_{GA})] \quad (54)$$

$$1/K_{GA} = [1/k_{GA}] + [H_A/(P \cdot k_{LA})] \quad (55)$$

sendo

K_{LA} o coeficiente global de transferência de massa associado à fase líquida ($m \cdot s^{-1}$);

P a pressão total exercida na fase gasosa (atm); e

K_{GA} o coeficiente global de transferência de massa associado à fase gasosa ($m \cdot s^{-1}$).

A magnitude da constante de Henry deve ser considerada quando se avalia em que fase ocorre a maior resistência ao transporte de massa.

Para espécies com baixa solubilidade, ou seja, com valores de H_A altos, como é o caso do metano, a maior resistência ocorre no filme líquido.

Para espécies com valores de H_A relativamente baixos, caso do sulfeto de hidrogênio, a taxa de despreendimento será maior caso haja a turbulência na fase gasosa como pode ser despreendido da equação 55.

Vários sistemas gás-líquido seguem os seguintes critérios: (LISS; SLATER, 1974):

- (i) Para $H > 250$ atm. fração molar⁻¹ quem controla a transferência de massa é o filme líquido;
- (ii) Para H entre 1 e 250 atm. fração molar⁻¹ a transferência de massa sofre influência da resistência em ambos os filmes; e
- (iii) Para $H < 1$ atm. fração molar⁻¹ quem controla a transferência de massa é o filme gasoso.

A teoria do filme possui limitações, mas pode ajudar no entendimento do processo de

transferência de massa entre os filmes gasoso e líquido pois fornece uma simplificação de como a transferência de massa ocorre junto à interface. (CUSSLER, 2009).

Resumindo, de acordo com a teoria das duas fases, a transferência de massa da fase líquida para a fase gasosa ocorre na interface e, o aumento da área de interface facilita a transferência do gás dissolvido da fase líquida para a gasosa. (GLÓRIA et al., 2016; LOBATO et al., 2013; ROSA et al., 2016).

2.5 CONSIDERAÇÕES FINAIS ACERCA DA REVISÃO DE LITERATURA

Com base nesses artigos, pode ser traçado o embasamento teórico deste trabalho.

Inicialmente, em praticamente todos os artigos, a importância de se retirar o metano dissolvido do efluente de reatores UASB é salientada, tendo como motivos principais para essa afirmação a possibilidade de aproveitamento da energia do metano e evitar que ele seja liberado, de forma descontrolada, em etapas posteriores do tratamento, por possuir um potencial de aquecimento global 28 vezes superior ao do CO₂.

Vários autores afirmam que novos processos devem ser desenvolvidos para melhorar a extração de metano e que nenhum processo mecânico ou biológico para a remoção do metano dissolvido em efluentes de reatores anaeróbios demonstrou, em escala plena, viabilidade econômica ou energética existindo muitas questões técnicas, econômicas, sociais e regulatórias que precisam ser enfrentadas. (CAO; LEE; FENG, 2020; PFLUGER et al., 2020).

Partindo dessa necessidade, o primeiro passo é saber como retirar o metano do efluente, estudando como ocorre a transferência de massa que rege esse processo.

A teoria dos dois filmes oferece uma base teórica para a transferência de massa desejada, qual seja, a retirada do gás metano dissolvido no efluente líquido de reatores UASB, analisando o que ocorre na interface líquido gás, e informa que a fase líquida impõe maior resistência ao transporte de massa, pois o metano possui baixa solubilidade.

Analisando essa situação, quanto menor a fase líquida e maior a interface com a fase gasosa, maior a transferência desejada.

Assim, para obter um sistema com menor tamanho de fase líquida e maior área interfacial, a atomização do fluido é uma alternativa viável, uma vez que diminui o tamanho da fase líquida criando gotas que possuem um volume pequeno, diminuindo o tamanho da fase líquida que o gás deve superar para a transferência de massa, ao mesmo tempo em que amplia a área de interface.

Como o processo deve ser barato e de fácil execução, os bicos hidráulicos a ar, que podem produzir gotas menores podem ser substituídos por bicos hidráulicos.

Um outro ponto apontado pela teoria é o de que a atmosfera deve ser constantemente renovada para evitar a saturação e diminuir a eficiência do processo.

Partindo dessa base teórica e analisando a literatura sobre os processos já desenvolvidos para a remoção do metano percebe-se que problemas como colmatação e incrustações são alguns dos gargalos para o uso de membranas e os processos que promovem a oxidação do metano não atendem à necessidade de reaproveitamento dessa fonte de energia.

Os processos baseados em aeração devem ser vistos com cuidado, para evitar que a adição de ar ou oxigênio possam diluir o metano recuperado.

Dessa forma o processo de *stripping* foi escolhido para ser analisado com mais profundidade.

A câmara de dessorção forneceu uma boa eficiência e a criação de um pequeno vácuo iria auxiliar na renovação da atmosfera mantendo o fluxo de gás aproximadamente constante (GLÓRIA et al., 2016).

Com o problema, a base teórica da solução analisada e o processo escolhido, a metodologia empregada para a análise dos resultados do sistema deve ser pesquisada.

A metodologia de análise do metano dissolvido vem melhorando com o passar do tempo, afetando até mesmo os resultados encontrados (RAMOS et al., 2021).

O presente estudo traz uma inovação, por ser baseada no método padronizado recentemente e ainda pouco usado nos trabalhos sobre o metano dissolvido, que visa não só facilitar o procedimento como também uniformizar as análises permitindo uma melhor comparação e maior precisão dos resultados.

Por fim, como uma das restrições impostas no trabalho foi sua viabilidade econômica, uma análise financeira dos custos de implantação e de retorno do investimento se fizeram necessárias para concluir se a solução proposta para o problema deve ser aprofundada e detalhada ou se deve ser rejeitada até que uma nova e melhor solução seja desenvolvida para o problema do metano dissolvido no efluente de reatores anaeróbios que utilizam a tecnologia UASB.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Para a consecução dos objetivos propostos foi necessário inicialmente uma pesquisa da metodologia para mensurar a quantidade de metano no efluente do reator anaeróbio.

Após a análise das metodologias na literatura foi constatado que a maioria dos métodos empregados envolviam a análise do *headspace* de uma amostra líquida submetida à agitação e que o método mais indicado seria o método D8028 – 17, que é o *Standard Test Method for Measurement of Dissolved Gases Methane, Ethane, Ethylene and Propane by Static Headspace Sampling and Flame Ionization Detection (GC/FID)* publicado pela *ASTM International*, por ser simples, mais recente, envolver menos passos, exigir menor quantidade de insumos e diminuir a incerteza das medições (ASTM, 2017).

Nesse método as amostras são coletadas em frascos de 40 ml com septo de clorobutil PTFE e completados sem deixar *headspace*, sem agitação, e da mesma forma para todas as amostras. As amostras devem ser preservadas em um intervalo acima da temperatura de congelamento até no máximo 6°C por um prazo de até 7 dias.

No dia da análise as amostras devem ser aquecidas até a temperatura ambiente ou deixadas fora da geladeira.

Frascos devem ser preenchidos com gás inerte e fechados. Retirar o volume de gás do frasco correspondente ao volume de líquido a ser adicionado quando da preparação do *headspace* usando uma seringa contendo válvula com trava Luer. A válvula é fechada e o êmbolo é retirado para liberar o gás para a atmosfera. A seguir o padrão é adicionado

O processo se repete para os demais frascos usando as amostras.

Durante a coleta das frações da amostra o espaço no frasco é preenchido com gás inerte.

A seguir os frascos são agitados por 10 minutos a 60°C.

A amostra com o gás do *headspace* é retirada por uma seringa.

A amostra é, então, injetada no cromatógrafo.

Esse é o resumo método padronizado para a análise de metano dissolvido.

Diante do apresentado, a metodologia usada no presente trabalho foi baseada no Método D8028 – 17.

Para validar o método e analisar as condições iniciais do experimento foram coletadas 80 amostras em lotes de 8 amostras, mais dois brancos por dia de amostragem, em pontos diferentes de cada um dos dois reatores anaeróbios da ETE Laranja Azeda em 10 dias diferentes e em diferentes condições climáticas, como sol, chuva, calor, frio e em

dias e horários aleatórios da semana, descritos em detalhes no item 4.1, em que cada condição para cada dia de coleta foi detalhada.

Validado o método, o esquema do equipamento foi definido de forma a se assemelhar aos usados nos métodos de stripping pesquisados usando os equipamentos disponíveis na ETE Laranja Azeda e no Laboratório de Biotecnologia Ambiental da Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos (FZEA) da Universidade de São Paulo.

O sistema de remoção, apresentado com mais detalhes no item 3.1, teve, como maior diferença com relação aos trabalhos pesquisados, a altura do reator usado como câmara de dessorção, mas que acabou por não afetar a eficiência da remoção de metano.

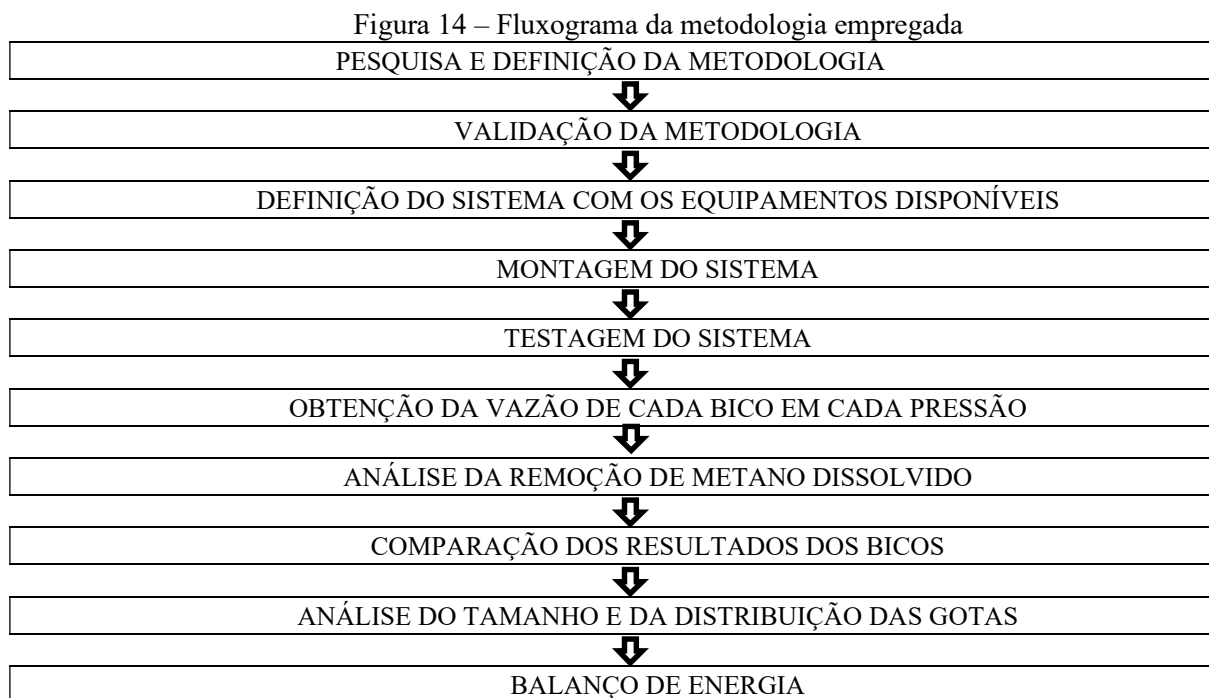
Esse sistema foi inicialmente testado com água e foi calculada a vazão para cada bico e cada pressão de trabalho (0.6, 0.8, 1.0, 1.2, 1.4 e 1.6 bar).

Para a comparação entre os bicos, além dos resultados dessa etapa, foram analisados o tamanho das gotas e sua distribuição para explicar as diferenças observadas.

Essa análise foi feita usando o mesmo aparato, mas sem a câmara de expansão, usando água com corante e passando o jato de cada bico sobre um quadrado de vidro.

O tamanho das gotas foi obtido pelas fotos tiradas em microscópio com uma câmera acoplada que foram analisadas por um software desenvolvido pelo professor Gustavo Dacanal, da FZEA, que faz uma análise da distribuição do tamanho das gotas.

Por fim, foi feita uma análise para verificar o balanço energético do sistema, conforme resume o fluxograma da Figura 14.



Fonte: Autoria própria

3.1 APARATO EXPERIMENTAL – SISTEMA PROPOSTO

Para a consecução do objetivo principal do trabalho, que é a remoção do metano dissolvido, foi utilizado o equipamento cujo esquema se encontra na Figura 15.

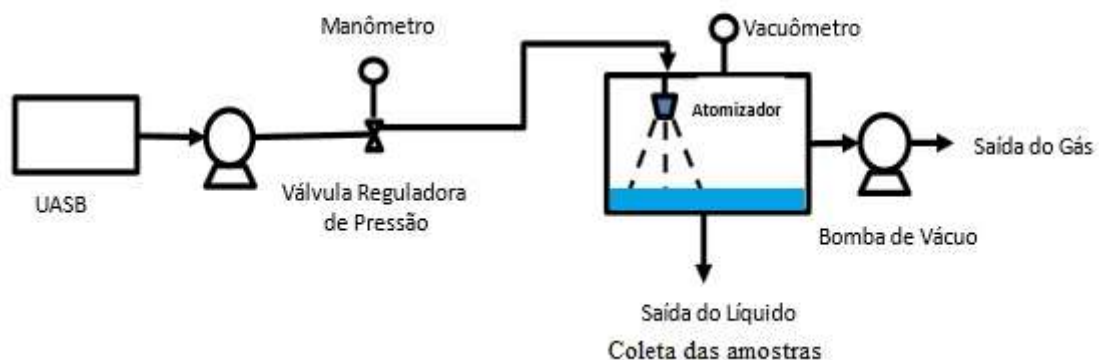
Nesse sistema, o efluente do reator UASB foi bombeado, passou por uma válvula reguladora de pressão e um manômetro, que permitiu o estudo do efeito da variação da pressão na retirada do metano dissolvido no efluente.

Por fim, pelo bico hidráulico dentro de uma câmara de desorção a vácuo, onde ocorre a transferência do metano dissolvido da fase líquida para a fase gasosa.

A saída do efluente líquido se dá na parte inferior da câmara, enquanto que o gás sai na exaustão da bomba de vácuo.

Figura 15 -Desenho esquemático do sistema de expansão volumétrica

DESENHO ESQUEMÁTICO DO SISTEMA DE EXPANSÃO VOLUMÉTRICA

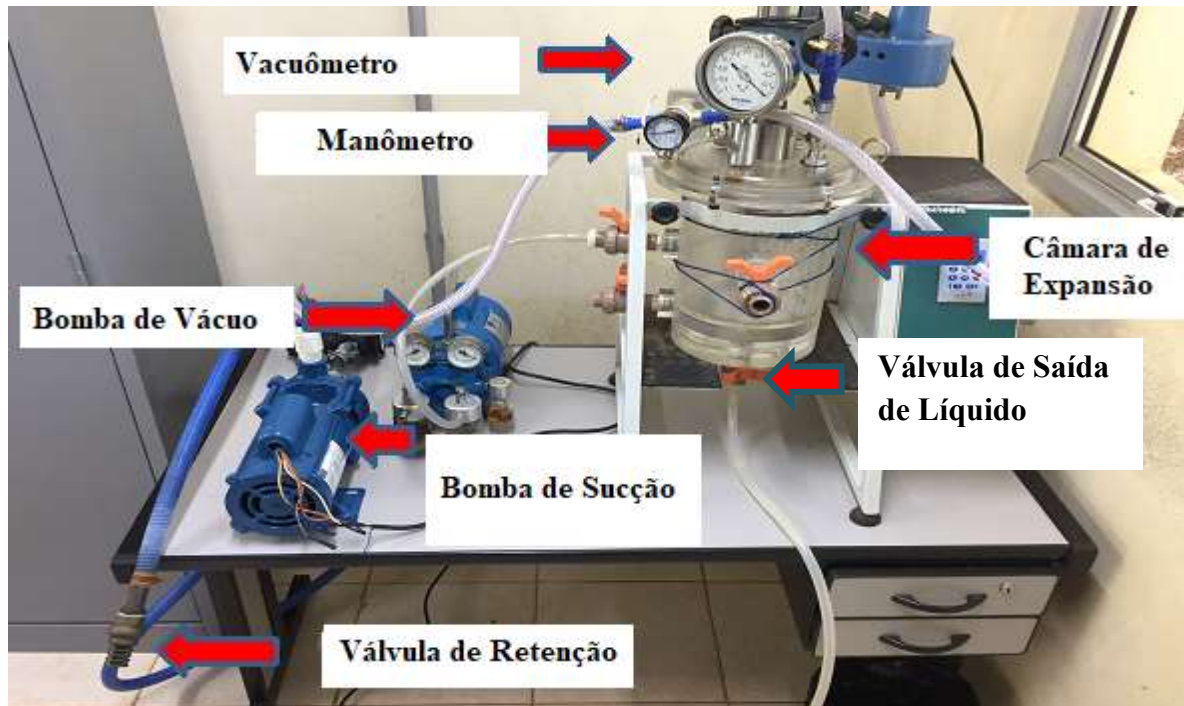


Fonte: Autoria própria.

Para uma melhor visualização, na Figura 16 pode ser vista a foto do equipamento, que conta com um vacuômetro para medir o vácuo formado na câmara de expansão pela bomba de vácuo, um manômetro para medir a pressão que a bomba aplica no fluido, uma válvula de retenção, que impede o retorno do líquido e permite que a bomba sempre trabalhe cheia, evitando a cavitação.

Na Figura 16 é possível, também, visualizar a saída do líquido na parte inferior da câmara de expansão e a saída do gás, na parte superior, ligada à bomba de vácuo.

Figura 16- Foto do sistema de retirada de metano



Fonte: Autoria própria

O uso do sistema apresentado na Figura 16 seguia o seguinte protocolo.

Depois de montado o equipamento, a bomba de vácuo era iniciada e, após a estabilização do vácuo, era ligada a bomba de sucção para um determinado bico e pressão. Após a coleta de cerca de dois litros de amostra líquida, as bombas eram desligadas e o efluente do sistema era coletado pela saída de fundo, enchendo os frascos de amostra sem deixar *headspace*.

O sistema era, então, esvaziado, limpo, uma nova pressão era ajustada e novas amostras eram coletadas.

Ao final de cada dia de coletas, que compreendia o uso de um bico e três amostras para cada uma das vazões, o equipamento era desmontado, limpo e guardado, sendo remontado na próxima data em que novas amostras seriam coletadas.

3.2 LOCALIZAÇÃO

A fim de contextualizar todos os aspectos do trabalho, o experimento foi conduzido na Estação Municipal de Tratamento de Esgoto “Laranja Azeda”, localizada na estrada

municipal PNG 010, Latitude (graus): -21.955921; Longitude (graus): -47.411753, em operação desde 2012 e que trata 100% do esgoto urbano da cidade de Pirassununga.

Essa ETE atende a uma população de aproximadamente 67.845 mil habitantes e recebe uma vazão média de 605 m³ por hora (168 L. s⁻¹).

3.3 ETE LARANJA AZEDA

No processo utilizado na ETE Laranja Azeda, o efluente passa pelo tratamento preliminar, composto pelos gradeamentos grosso e fino, pelas caixas de areia, calha Parshall e pelas caixas de gordura.

Na etapa seguinte, o efluente é tratado nos reatores anaeróbios que utilizam a tecnologia UASB, divididos em quatro células cada um, totalizando, no momento, 8 células, com tempo de detenção hidráulica de 7 horas, segue para filtros biológicos percoladores com enchimento de mídias plásticas e depois para os decantadores secundários.

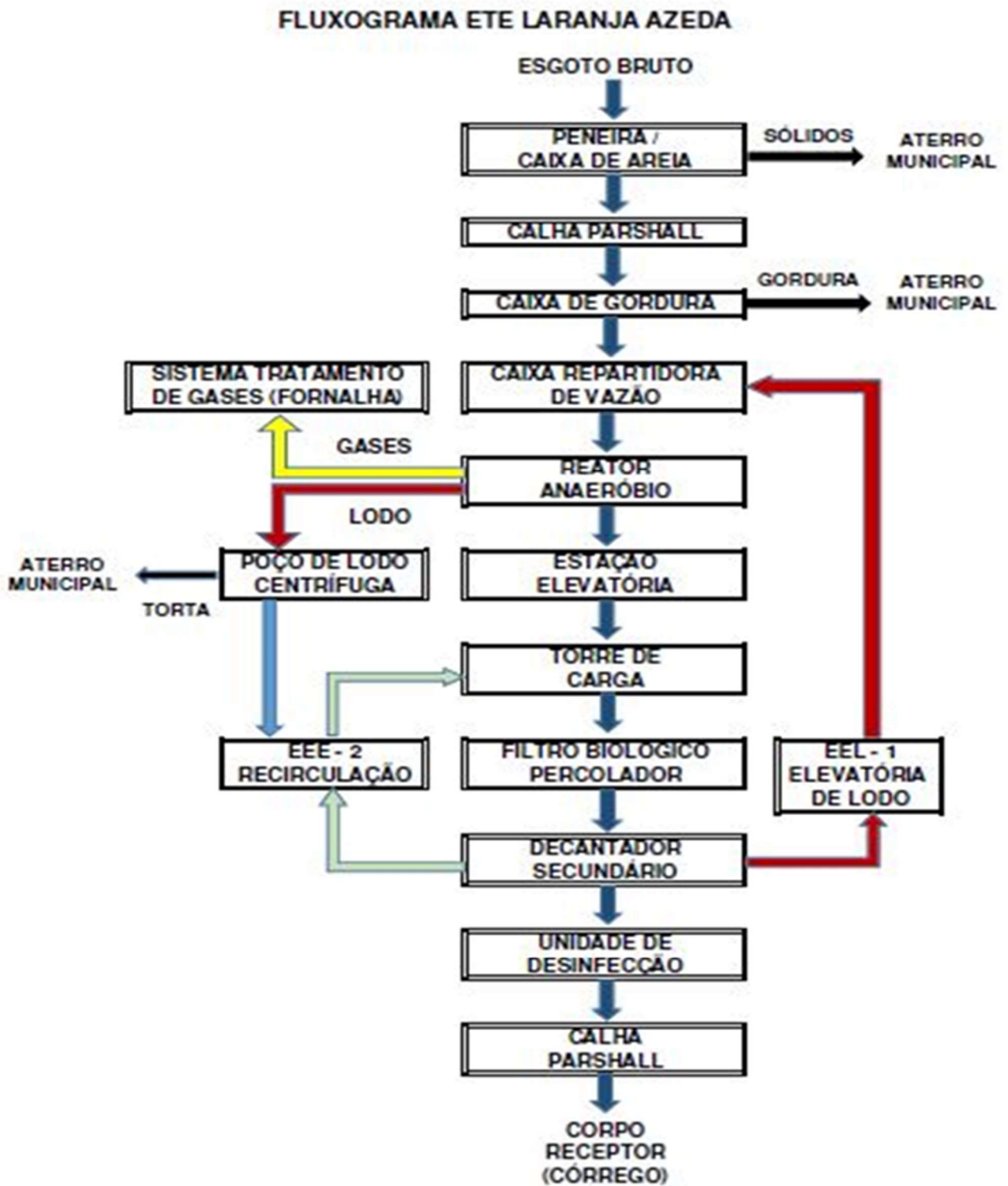
Por fim, o efluente dos decantadores secundários recebe cloro e passa por um tanque de contato, para permitir que o cloro reaja com o efluente antes de ser descartado no ribeirão Laranja Azeda.

O fluxograma apresentado na Figura 17 detalha o processo, a Figura 18 mostra uma foto aérea da estação em que são apontados os locais onde as etapas do tratamento ocorrem e a Figura 19 fornece um desenho esquemático dos processos da ETE Laranja Azeda (CHERNICHARO; BRESSANI, 2022; SHS, 2004).

Para quantificação do metano dissolvido foram utilizados os dois reatores UASB da referida ETE que são divididos em 4 células (ou módulos) cada, medindo, cada célula, 13,0 m de comprimento por 12,75 m de largura e 5,0 m de altura útil, totalizando um volume útil de 828,75 m³ por célula e 3.315 m³ por reator com um tempo de detenção hidráulica de 7 horas.

O tempo de detenção hidráulica foi obtido em um experimento em que rodamina foi adicionada à entrada dos reatores anaeróbios e amostras foram coletadas em intervalos de tempo constantes durante 24 horas. As análises dessas amostras em um espectrofotômetro previamente calibrado resultaram em um tempo de detenção hidráulica de 7 horas.

Figura 17 – Fluxograma da ETE Laranja Azeda



Fonte: Autoria própria

Figura 18- ETE Laranja Azeda – Vista Aérea - Google Earth



Fonte: Google Earth (2023)

Figura 19 – Desenho esquemático dos processos da ETE Laranja Azeda



Fonte: Chernicharo e Bressani (2022)

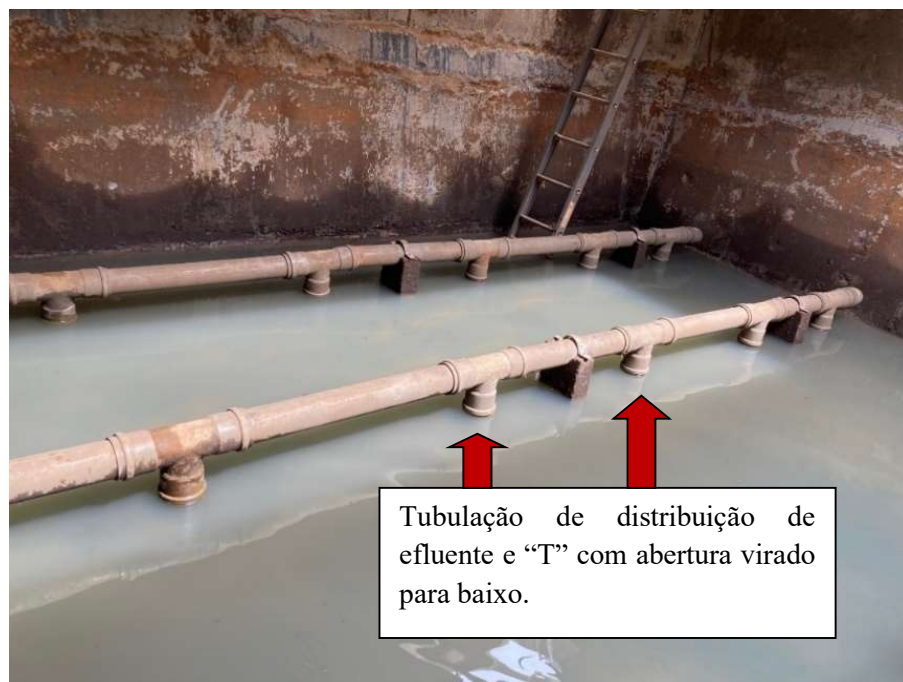
O esgoto, quando chega ao reator, é distribuído por um canal de onde saem tubos que entram no reator pela parte de baixo. Esses tubos possuem um “T” a cada metro e percorrem o fundo do reator conforme pode ser visto nas fotos das Figuras 20 e 21, a fim de distribuir o efluente de forma uniforme por todo o reator.

Figura 20 – Distribuição interna de um reator anaeróbio da ETE Laranja Azeda



Fonte: Autoria própria

Figura 21 – Distribuição interna do reator anaeróbio da ETE Laranja Azeda com “T”.



Fonte: Autoria própria

Na parte superior do reator há 4 fileiras de 12 separadores trifásicos por célula. Assim, há 192 separadores trifásicos por reator.

O gás é recolhido pelos separadores trifásicos da ETE Laranja Azeda que podem ser vistos por baixo e por cima nas figuras 22 e 23 e seguem pelo encanamento amarelo que pode ser visto nas Figuras 23, 25 e 26 até os queimadores.

Figura 22 – Visão dos separadores trifásicos do reator anaeróbio da ETE Laranja Azeda – Vista interna.



Fonte: Autoria própria

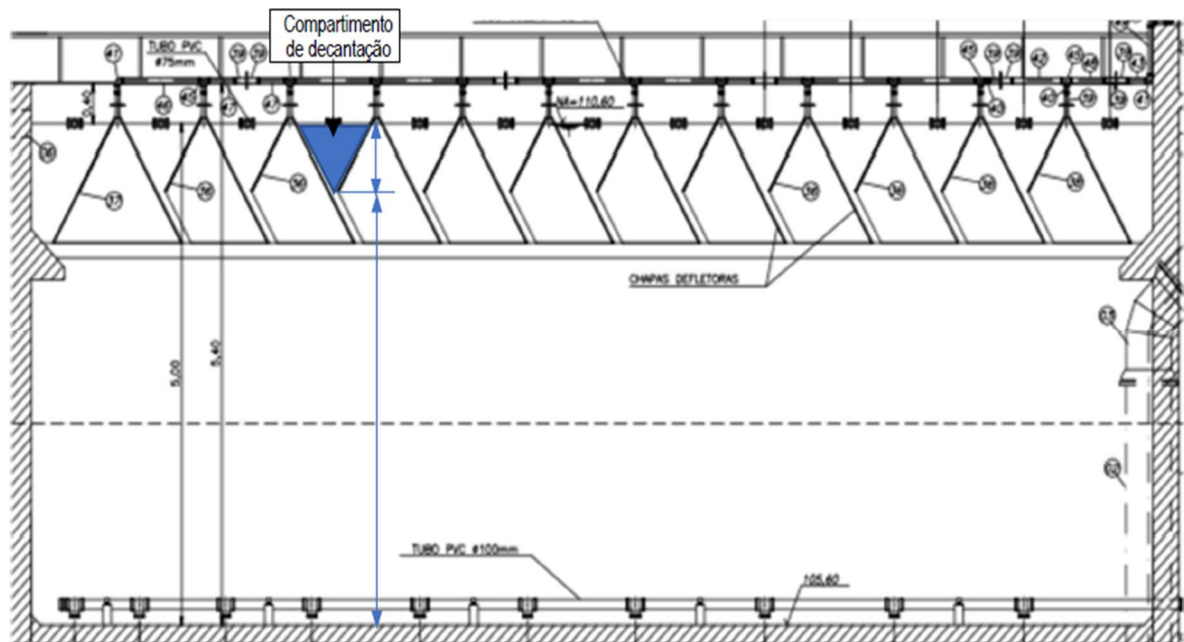
Figura 23 – Visão dos separadores trifásicos do reator anaeróbio da ETE Laranja Azeda – Vista superior.



Fonte: Autoria própria

Convém ressaltar que o projeto dos separadores trifásicos é de 2004 feito pela empresa SHS e que, em recente anteprojeto de modernização da ETE, a consultoria Chernicharo & Bressani analisou os separadores e constatou que “toda a estrutura de separação trifásica (em especial os compartimentos de decantação) parece estar subdimensionada, uma vez que atualmente ocupam menos de 20% da altura e do volume úteis do reator” como pode ser visto na Figura 24. (CHERNICHARO; BRESSANI, 2022; SHS, 2004)

Figura 24 - Representação da estrutura de separação trifásica dos reatores UASB da ETE Laranja Azeda, com destaque para a área transversal ocupada pelos compartimentos de decantação em relação à área transversal do compartimento de digestão



Fonte: Chernicharo e Bressani, (2022)

Para a análise do metano dissolvido na fase líquida, foram coletadas amostras da parte superior dos reatores UASB mostradas nas Figuras 25 e 26, na zona de sedimentação, 10 cm abaixo da linha d'água, antes da saída do reator.

Figura 25 - Vista dos Reatores UASB 1 e 2 da ETE Laranja Azeda com o tratamento preliminar ao fundo.



Fonte: Chernicharo e Bressani (2022).

Figura 26 - Vista de um Reator UASB da ETE Laranja Azeda



Fonte: Autoria própria

Como o experimento foi realizado em uma estação de tratamento em escala real, foi necessário estimar a quantidade de metano dissolvido no efluente, inicialmente por cálculos teóricos e depois por meio do procedimento experimental.

É necessário, porém, enfatizar que o separador trifásico não está funcionando a contento, não só com relação à área de sedimentação, mas também, pelo fato de que a ausência de dispositivo de remoção de espuma levou ao bloqueio integral da saída de gás.

Além disso, a linha de gás encontra-se comprometida, o que impediu a quantificação da produção de metano da ETE.

Por fim, cabe identificar de onde foram recolhidas as amostras para o presente trabalho. O esquema da Figura 27 mostra os pontos de coleta 1, 2 e 3.

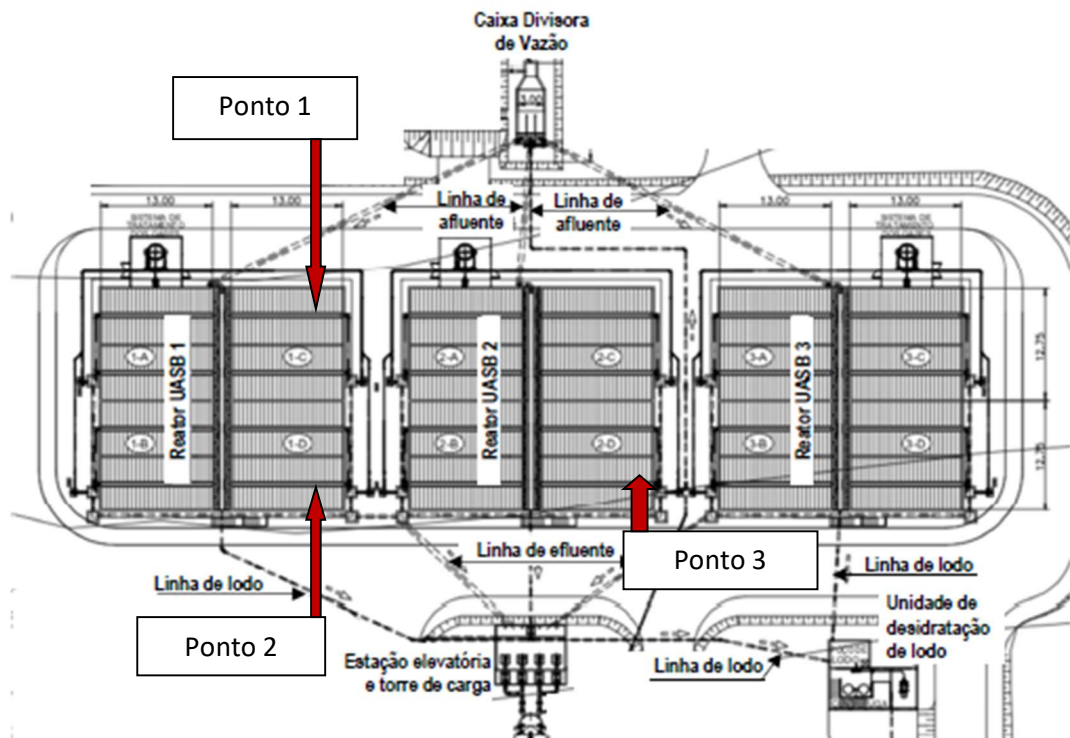
Os pontos de coleta 1 e 3 foram usados apenas na primeira fase, em que foram coletadas 2 amostras em cada ponto, além dos 2 brancos.

Para que as amostras fossem o mais representativas possível, foram escolhidas 2 células diferentes do mesmo reator, células B e D do reator 1 e uma célula do reator 2, que foi a célula D como pontos de coleta 1, 2 e 3 respectivamente.

Essas amostras foram coletadas em dez dias diferentes sob diferentes condições climáticas e em horários diferentes, que estão detalhadas no item 4.1.

Na sequência, devido às dificuldades operacionais, como ponto de energia para ligar as bombas de vácuo e de coleta das amostras, peso do equipamento, entre outros, foi escolhida a célula D do reator 1 (ponto 2) para a coleta das amostras e o critério determinante da escolha foi a distância para o ponto de energia, a fim de facilitar o funcionamento dos equipamentos necessários.

Figura 27 – Esquema dos reatores UASB com indicação dos pontos de coleta.



Fonte: Adaptado de SHS (2004)

Apenas a título de explicação, o reator 3 não existe e consta apenas do projeto e só será construído quando da execução da terceira etapa da obra (SHS, 2004).

3.4 BALANÇO DE DQO NOS REATORES ANAERÓBIOS DO TIPO UASB.

Para Lobato (2011), a estimativa de emissão de CH_4 do IPCC simplifica o complexo processo de degradação anaeróbia e não considera diversos fatores como o grau de decomposição, limitação de nutrientes, inibição biológica e as interações físico-químicas. Além disso, a equação do IPCC não contempla as parcelas de DQO convertidas em CH_4 , mas perdas dissolvidas no efluente e com os gases residuais nem a parcela de DQO utilizada na redução do sulfato. (LOBATO, 2011)

A partir desse argumento, Lobato (2011) desenvolveu um modelo matemático para o balanço de massa da DQO e do potencial de recuperação de energia em reatores UASB tratando esgoto doméstico em que propõe a equação 58:

$$DQO_{\text{afl}} = DQO_{\text{efl sol}} + DQO_{\text{lodo ret}} + DQO_{\text{lodo efl}} + DQO_{\text{CH}_4 \text{ biogás}} + DQO_{\text{CH}_4 \text{ perdas}} + DQO_{\text{sulf red}} \quad (58)$$

Em que:

DQO_{afl} = massa diária de material orgânico afluyente;

$DQO_{\text{efl sol}}$ = massa diária de material orgânico solubilizada no efluente;

$DQO_{\text{lodo ret}}$ = massa diária de material orgânico convertida em lodo retida no sistema;

$DQO_{\text{lodo efl}}$ = massa diária de material orgânico convertida em lodo e perdida no efluente;

$DQO_{\text{CH}_4 \text{ biogás}}$ = massa diária de material orgânico convertida em metano e presente no biogás;

$DQO_{\text{CH}_4 \text{ perdas}}$ = massa diária de material orgânico convertida em metano e perdida dissolvida no efluente ou com o gás residual;

$DQO_{\text{sulf red}}$ = massa diária de material orgânico utilizada pelas BRS na redução de sulfato.

Para a estimativa da produção real de metano propõe:

$$Q_{\text{REAL-CH}_4} = Q_{\text{CH}_4} - Q_{\text{W-CH}_4} - Q_{\text{O-CH}_4} - Q_{\text{L-CH}_4} \quad (59)$$

Em que:

$Q_{\text{REAL-CH}_4}$ = produção real de metano disponível para recuperação de energia ($\text{m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$);

$Q_{\text{W-CH}_4}$ = perda volumétrica de metano com o gás residual ($\text{m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$);

$Q_{\text{O-CH}_4}$ = outras perdas volumétricas de metano ($\text{m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$);

$Q_{\text{L-CH}_4}$ = Perda volumétrica de metano com o efluente ($\text{m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$).

E, para a estimativa do potencial energético disponível:

$$PE_{\text{REAL-CH}_4} = Q_{\text{N REAL-CH}_4} \times E_{\text{CH}_4} \quad (60)$$

Em que:

$PE_{\text{REAL-CH}_4}$ = potencial energético disponível ($\text{MJ} \cdot \text{d}^{-1}$)

$Q_{\text{N-REAL-CH}_4}$ = produção real normalizada de metano ($\text{Nm}^3 \cdot \text{d}^{-1}$)

E_{CH_4} = poder calorífico decorrente da combustão do metano ($35,9 \text{ MJ} \cdot \text{Nm}^{-3}$)

Em seu estudo, Lobato (2011) desenvolveu um modelo considerando a pior condição possível, a condição típica e a melhor condição e comparou os dados de simulação de seu modelo matemático com os dados obtidos por Souza, Chernicharo e Aquino (2011) em reatores em escala piloto e de demonstração, e observou que os valores obtidos nas simulações estavam próximos dos relatados. (LOBATO, 2011; SOUZA; CHERNICHARO; AQUINO, 2011)

3.5 DETERMINAÇÃO DIRETA DO METANO DISSOLVIDO NO EFLUENTE DOS REATORES ANAERÓBIOS DA ETE LARANJA AZEDA

Com os cálculos apontando uma grande produção de metano e que cerca de 20,8% do metano produzido estaria dissolvido no efluente dos reatores UASB (conforme Tabela 43), a próxima etapa foi a de quantificação desse metano, de forma direta, em escala real.

A metodologia utilizada foi baseada na *Standard Test Method for Measurement of Dissolved Gases Methane, Ethane, Ethylene, and Propane by Static Headspace Sampling and Flame Ionization Detection (GC/FID)* publicada pela ASTM sob o número D8028-17). (ASTM, 2017)

Para a quantificação do metano dissolvido, o seguinte procedimento foi adotado:

- (a) *frascos* de 40 ml (Figura 28) foram preenchidos completamente com efluente, fechados, abaixo da linha d'água (Figura 29), e mantidos refrigerados até o momento da análise;

Figura 28 - Frasco de 40 ml usado



Fonte: Autoria própria

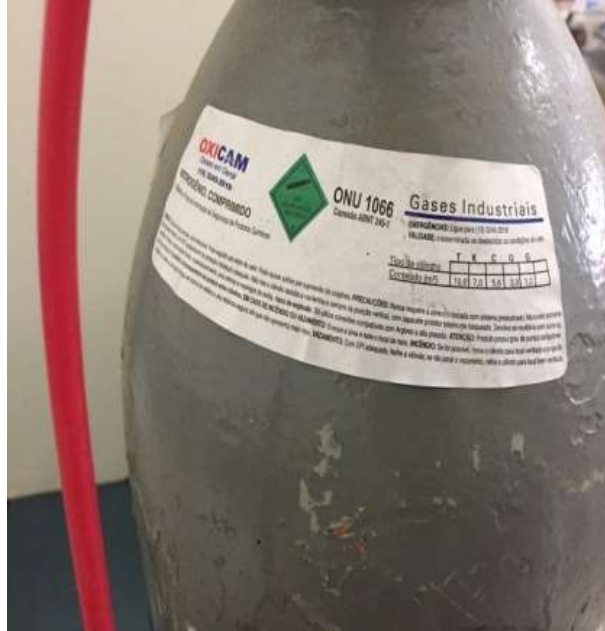
Figura 29- Coleta: Frasco cheio 10 cm abaixo do nível d'água



Fonte: Autoria própria

(b) outros frascos (vazios) de 40 ml foram injetados, por 2 minutos (Figura 31), com nitrogênio puro (Figura 30) para garantir uma atmosfera inerte e conhecida;

Figura 30- N₂ para atmosfera inerte



Fonte: Autoria própria

Figura 31 – Sistema de injeção de N₂ nos frascos vazios.



Fonte: Autoria própria

(c) foram retirados 20 ml de líquido dos frascos cheios com uma seringa e injetados nos frascos com atmosfera conhecida, gerando um *headspace* de 20 ml;

(d) os frascos com *headspace* (Figura 33) foram, então, agitados em um *shaker* da marca Marconi (Figura 32), a 25 °C, e 200 rpm por uma hora, para atingir o equilíbrio entre a fase gasosa e a fase líquida;

Figura 32 - Shaker usado na 1ª etapa



Fonte: Autoria própria

Figura 33 - Amostras no Shaker



Fonte: Autoria própria

(e) 0,1 ml de um gás com concentração de metano conhecida (padrão) foi injetado no cromatógrafo (Figura 34), gerando uma área;

Figura 34 - Cromatógrafo a gás Shimadzu modelo GC-2014



Fonte: Autoria própria

(e) foram retiradas alíquotas de 0,1 ml do gás do *headspace* de cada amostra e injetadas no cromatógrafo a gás;

(f) A concentração de metano foi então calculada da seguinte forma:

Para o padrão temos, usando a equação dos gases ideais, que:

$$N = (P \cdot V) \cdot (R \cdot T)^{-1} \quad (61)$$

Em que:

N = número de mols do gás ideal

P = pressão (0,925 atm em Pirassununga)

V = volume do gás injetado (0,1 mL = 0,0001 L)

R = constante universal dos gases 0,082 (atm .L) .(mol .K)⁻¹

T = temperatura do laboratório no momento da injeção no cromatógrafo em graus Kelvin.

Como todos os demais parâmetros são conhecidos, obtemos o número de mols do padrão por meio da equação (61).

Dado pelo fabricante que 49,96% do gás padrão era metano (Figura 36), multiplicando o valor de N por 0,4996 (Figura 35) temos o número de mols de metano injetado que produziram a área do padrão no resultado da análise cromatográfica.

Figura 35 - Composição do padrão

MATRIZ ABNT 218-2 4173125 19/12/2018	
REQUISITADO	RESULTADO
50 %	49,96 %
Balanço	Balanço

gravimetria;
 Pos 6796-18;
 % relativo;

Fonte: Autoria própria

Figura 36 - Certificado do padrão

IBG
 Instituto Brasileiro de Gases e Gases

CERTIFICADO DE PRODUTO

Data: 29/12/2018 Certificado nº: 0022012118

Cliente: S&O GASES CASEY
 Produto: ARGON GAS 99,999%

Composição: 99,999% Ar, 0,001% O₂

Filial: MATRIZ
 Vênculo: ABNT 218-2
 Lote ou nº do Cilindro (L): 4173125
 Data de Encerramento: 19/12/2018

PARAMETROS	REQUISITADO	RESULTADO
Diluição de Carbono (CO ₂)	50 %	49,96 %
Balanço (CH ₄)	Balanço	Balanço

OBSERVAÇÕES:

- Método de preparação por gravimetria;
- Método padrão NIST certificado 6796-18;
- Incerteza da medição +/- 0,0 % relativo;
- Validade de 24 meses.

Miguel Farias
 Superintendente de Gases Especiais

IBG - INSTITUTO BRASILEIRO DE GASES E GASES S.A.
 Av. Amador de Barros Filho, 100 - Bloco A - Distrito Industrial - Lapa - SP - CEP 05133-000
 Fone: (11) 2124-8400 - Fax: (11) 2124-8401 - Site: www.ibg.com.br - Email: atendimento@ibg.com.br

Fonte: Autoria própria

Com o número de mols de CH₄ no padrão e a área criada pelo padrão e pela amostra no cromatograma, o número de mols de metano na amostra pode ser obtido por meio das equações 62 e 63.

$$FR = \frac{A_{\text{padrão}}}{n_{\text{padrão}}} \quad (62)$$

$$\frac{A_{\text{amostra}}}{FR} = n_{\text{amostra}} \quad (63)$$

Em que FR é o fator de resposta, A padrão é a área criada pelo CH₄ presente no padrão obtida no cromatograma, n padrão é o número de mols de CH₄ no gás padrão, A amostra é a área criada pelo CH₄ presente na amostra obtida no cromatograma, n amostra é o número de mols de CH₄ na amostra.

Em que:

FR = fator de resposta;

n amostra = número de mols de CH_4 da amostra;

n padrão = número de mols de CH_4 do padrão;

A amostra = área resultante da cromatografia da amostra;

A padrão = área resultante da cromatografia do padrão.

Com o número de mols de cada amostra e sabendo que foram injetados 0,1 ml temos a quantidade de mols de metano por litro de gás (concentração).

A partir daí, sabendo a vazão da ETE no momento da coleta podemos calcular a vazão de metano dissolvido.

Sabendo-se o poder calorífico do metano, podemos calcular a energia que esse gás poderia fornecer por unidade de tempo.

As análises foram feitas no laboratório da própria ETE e no Laboratório de Biotecnologia Ambiental da FZEA-USP de Pirassununga.

O procedimento adotado foi coletar 2 brancos e 8 amostras (duas em um ponto na célula B do reator 1, duas em outro ponto da célula B do reator 1, duas na célula C do reator 1 e duas na célula B do reator 2). Essas coletas foram feitas em dez dias diferentes, em diversos horários e sob diferentes condições apresentadas no item 4.1

Os dados comuns a todos os cálculos foram obtidos do Max Planck Institute for Chemistry, da Alemanha e as conversões calculadas para $T = 298,15 \text{ K}$, densidade da solução de $997 \text{ Kg} \cdot \text{m}^{-3}$, usando os fatores de conversão de Sander (2015).

3.6 DETERMINAÇÃO DO METANO REMOVIDO APÓS PASSAR PELO EQUIPAMENTO

Na segunda etapa, além de colher as amostras na parte superior do reator UASB, como na primeira etapa, foram colhidas 3 amostras da fase líquida na saída do equipamento proposto, para cada conjunto bico/pressão, em triplicata (como na primeira etapa) e submetidas ao mesmo processo de análise.

Para essa etapa foram escolhidos 4 bicos hidráulicos, dois bicos que formam os padrões leque, um maior (branco) e outro menor (verde), um que forma o padrão de dispersão cone cheio e o que forma o padrão de dispersão névoa.

Cada bico foi testado em 3 dias diferentes e, para cada pressão, 3 amostras foram coletadas em cada um dos dias, fornecendo 9 amostras para cada par bico/pressão.

3.6.1 Bicos hidráulicos

Dos bicos hidráulicos que formam os 5 padrões básicos, o de jato direto foi descartado pois iria gerar um grande desgaste no ponto de impacto do fluxo, uma vez que ele concentra o jato em um ponto e o de cone vazio, pois é semelhante ao de cone cheio.(PEOPLE, 2023)

Bicos de jato plano (ou leque)

Os bicos de jato plano (ou leque) usados são apresentados na Figura 37 e 38 e direcionam o fluxo do líquido de forma que, em sua saída, a vazão tenha a forma de leque.

Figura 37 - Bico hidráulico de jato plano (leque) verde



Fonte: Autoria própria

Foram usados dois bicos jato leque neste experimento, o bico verde ADGA 015 (Figura 37) que permite a passagem de uma vazão menor do que a do o bico branco 11.008 BD (Figura 38).

O estudo dos bicos que permitem a passagem de diferentes faixas de vazão foi feito para observar o efeito da variação da vazão no processo de remoção do metano dissolvido em efluentes.

Figura 38 - Bico hidráulico de jato plano (leque) branco



Fonte: Autoria própria

Uma observação importante sobre o tema é o fato de que os bicos hidráulicos estão enquadrados na norma Visiflo/ISO10625 e tem sua vazão identificada por uma cor, ou seja, não importa o modelo do bico, se estiver na norma e se for da mesma cor terão a mesma vazão. (ISO 10625, 2018)

Pela norma, a vazão do bico branco é de 0.8 galões americanos por minuto a uma pressão de 40 libras por polegada quadrada (psi), o que, usando o fator de correção de

3,785 fornece uma vazão de 3 L. min^{-1} a uma pressão de 2,8 bar, enquanto o bico verde possui vazão de $0,57 \text{ L. min}^{-1}$ para os mesmos 2,8 bar de pressão.

Assim, para diferenciar os bicos com padrão de dispersão tipo leque o uso de cores, conforme a norma, será adotado para referenciar cada bico.

Bico hidráulico de padrão cone

Os bicos hidráulicos de padrão cone mostrados na Figura 39 produzem um padrão circular sólido e, de acordo com a norma, por serem azuis, possuem vazão de $1,14 \text{ L. min}^{-1}$ para uma pressão de 2,8 bar.

Figura 39 - Bico hidráulico de cone



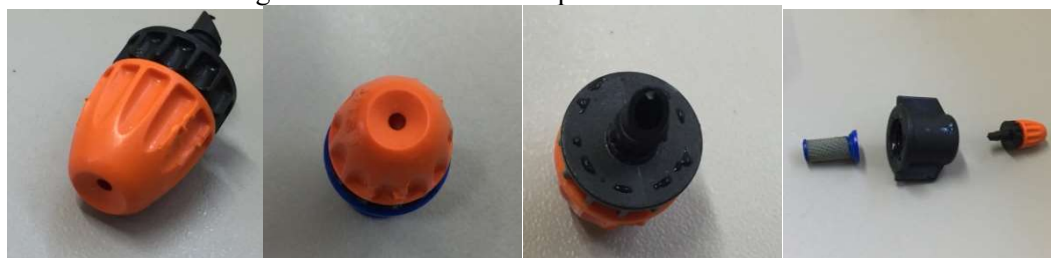
Fonte: Autoria própria

Os bicos de cone vazio geram uma circunferência, e foram descartados por serem semelhantes ao cone cheio, mas possuírem uma menor vazão de saída.

Bico hidráulico padrão nuvem ou névoa

O bico que gera o padrão de nuvem ou névoa é caracterizado por um fluido finamente atomizado e por velocidades muito baixas, de modo que a névoa produzida será conduzida mais pelo ar do que pelo bico é mostrado na Figura 40 e, segundo a norma, possuem vazão de $0,38 \text{ L. min}^{-1}$ para a pressão de 2,8 bar (cor laranja).

Figura 40 - Bico hidráulico padrão nuvem ou névoa



Fonte: Autoria própria

Para cada um desses quatro bicos, foram feitas coletas de três amostras separadas, em triplicata, para as pressões de bombeamento de 0,6, 0,8, 1,0, 1,2, 1,4 e 1,6 bar.

3.6.2 Ajuste da pressão

A pressão fornecida pela bomba, que pode ser vista na Figura 42, foi variada com o auxílio da válvula reguladora de pressão mostrada na Figura 41.

Figura 41 - Válvula reguladora de pressão



Fonte: Autoria própria

Figura 42 - Bomba utilizada



Fonte: Autoria própria

3.6.3 Sistema de produção de pressão manométrica negativa (Vácuo)

O vácuo foi obtido por meio de uma bomba de vácuo mostrada na Figura 43, e medido em um vacuômetro, observado na Figura 44, instalado na parte superior da câmara de expansão vista na Figura 45.

Figura 43 - Bomba de vácuo



Fonte: Autoria própria

Figura 44 - Vacuômetro



Fonte: Autoria própria

Figura 45 - Câmara de expansão



Fonte: Autoria própria

3.6.4 Sistema de proteção dos bicos hidráulicos - Filtros

Para evitar o entupimento dos bicos foi instalado um filtro na linha de bombeamento como na Figura 46, além do filtro que acompanha o bico e fica acoplado a ele na montagem mostrado na Figura 47.

Figura 46 - Filtro na linha



Fonte: Autoria própria

Figura 47 - Filtro acoplado



Fonte: Autoria própria

3.7 MONITORAMENTO DA ETE LARANJA AZEDA

A ETE Laranja Azeda funciona de forma contínua e sem interrupções e o monitoramento do sistema foi feito pelos seguintes parâmetros, obedecendo-se a frequência indicada na Tabela 03, sendo as amostras retiradas dos pontos de amostragem 1, 2 e 3.

Tabela 03 - Parâmetros e suas respectivas frequências de monitoramento.

Parâmetro	Frequência
DQO	1 x /semana
DBO	1 x / semana
Sólidos (ST, SVT, SST, SSV)	1 x / semana
pH	3 x /semana
Temperatura da amostra	3 x /semana

Fonte: Própria autoria

3.8 ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS

As análises de demanda química de oxigênio (DQO), demanda bioquímica de oxigênio (DBO), sólidos (totais - ST e voláteis totais - SVT), sólidos em suspensão (totais - SST, fixos - SSF e voláteis – SSV) foram realizadas de acordo com as metodologias descritas no *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA - AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION; AWWA - AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION; WEF - WATER ENVIRONMENTAL FEDERATION, 1998).

3.9 CROMATOGRAFIA

A análise da concentração de metano foi realizada em um cromatógrafo a gás Shimadzu, modelo GC-2014, equipado com uma micro-coluna compactada com 1,0 m de comprimento e diâmetro interno de 1 mm, usando Hélio como gás de arraste com fluxo de 10 ml. min⁻¹. A micro-coluna compactada foi mantida a 40 °C durante 3 minutos e, em seguida, aquecida até 150 °C com rampa de 60 °C. min⁻¹, permanecendo à temperatura final durante 1 minuto. O injetor foi ajustado a 100 °C. As amostras com volume de 0,1ml foram injetadas no cromatógrafo à pressão e temperatura ambiente.

3.10 REMOÇÃO DO METANO DO EFLUENTE DO REATOR UASB

Partindo das dificuldades relatadas nos experimentos da revisão bibliográfica, foi montado e testado o sistema para a retirada do gás metano do efluente dos reatores UASB, em escala real, sendo avaliado seu custo e a eficiência na remoção da matéria orgânica medida como DQO.

O efluente da parte superior do reator UASB (área de sedimentação) foi bombeado, passando por um filtro a fim de evitar entupimento dos bicos hidráulicos testados. Após o bico o efluente entrou em uma câmara de expansão, mantida a pressão negativa de -0,5 bar por meio de uma bomba de vácuo. Ao sair da câmara de expansão o efluente foi coletado e analisado.

Os bicos hidráulicos foram testados para as pressões de 1,6, 1,4, 1,2, 1,0, 0,8, 0,6 bar. Cabe observar que a pressão 1,6 bar não foi testada para o bico com padrão de dispersão leque, na cor branca, pois não foi possível regular a válvula para essa pressão.

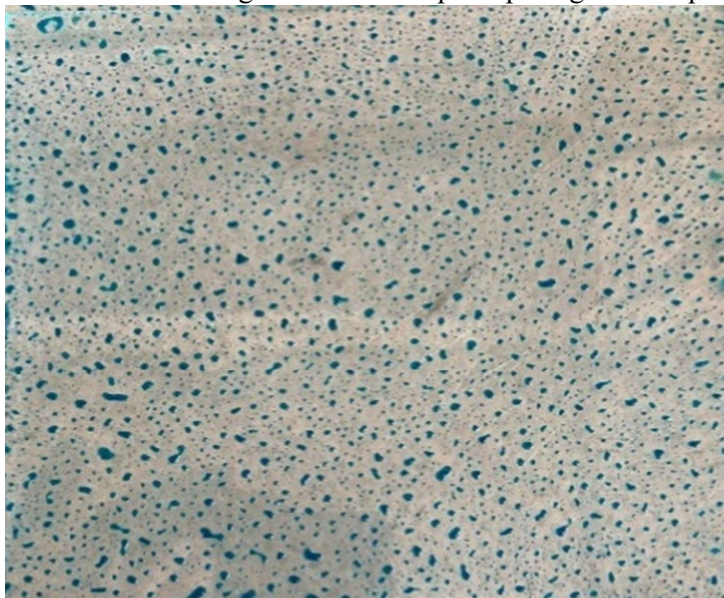
A comparação dos dados obtidos indica qual relação bico/pressão fornece a maior remoção de metano do efluente dos reatores UASB.

3.11 DISTRIBUIÇÃO DO TAMANHO DAS GOTAS E PARÂMETROS DE FORMA

Água com corante alimentício azul e preto foi bombeada pelos diversos bicos usados no experimento, mantendo a mesma altura (30 cm de distância), e as gotas de cada bico foram depositadas em um vidro como pode ser visto na Figura 48.

Fotos do vidro foram tiradas a partir de um estereomicroscópio (Stereo Discovery V8, Zeiss, Jena, Alemanha) equipado com uma câmera digital (Axiocam ICC 3, Zeiss) mostrado na Figura 49. O software ImageJ v1.60 (Instituto Nacional de Saúde, EUA) filtrou e analisou as imagens obtidas das fotos do estereomicroscópio. O número total de gotas fotografadas (N_i) foi de pelo menos 500, que pode ser vista na Figura 50.

Figura 48 – Foto do vidro com as gotas formadas após a passagem do líquido pelo sistema



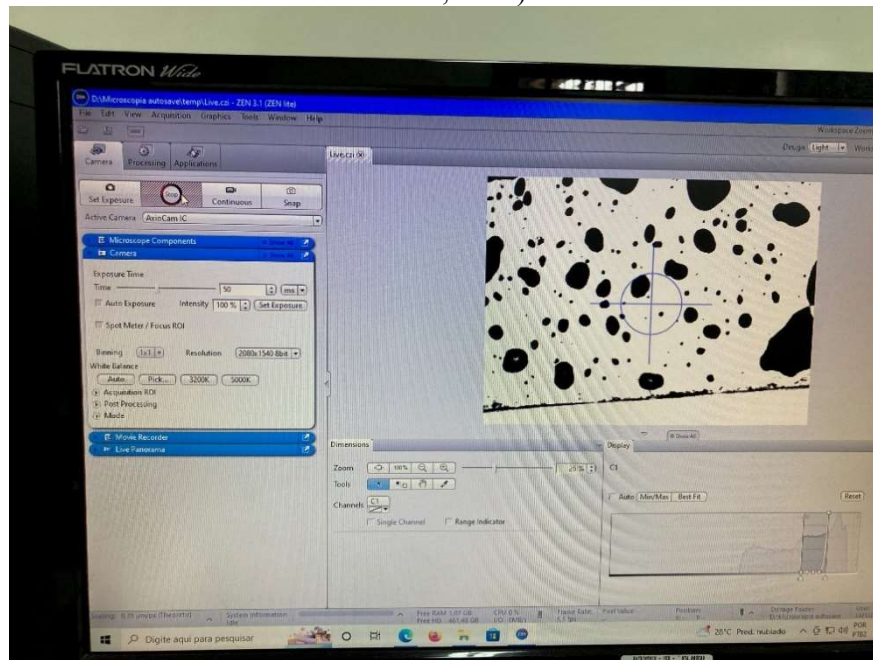
Fonte: Autoria própria

Figura 49 - Estereomicroscópio (Stereo Discovery V8, Zeiss, Jena, Alemanha) equipado com uma câmera digital (Axiocam ICC 3, Zeiss)



Fonte: Autoria própria

Figura 50 – Gotas na tela após passar pelo software ImageJ v1.60 (Instituto Nacional de Saúde, EUA)



Fonte: Autoria própria

As medidas da área (Ap), perímetro (P), e diâmetro de Feret mínimo ($Fmin$) e máximo ($Fmax$) foram usadas para calcular o diâmetro equivalente (d), a circularidade (C), alongamento (E), esfericidade (R) e compactação (O), apresentados nas equações (64–68), respectivamente. Valores de circularidade (C) próximos a 1 indicam proximidade com um círculo perfeito. Esfericidade (R) é semelhante à circularidade C , mas insensível às bordas irregulares em seu perímetro. Valores altos de E indicam que as partículas são mais alongadas, com formas elípticas. A definição de O , compactação, é o resultado da divisão de d por $Fmax$. Valores de O próximos a 1 indicam uma superfície mais lisa.

$$d = \sqrt{(4 Ap / \pi)} \quad (64)$$

$$C = (4 \pi Ap) / P^2 \quad (65)$$

$$E = Fmax / Fmin \quad (66)$$

$$R = (4 Ap) / (\pi F^2_{max}) \quad (67)$$

$$O = (\sqrt{(4/\pi) Ap}) / Fmax \quad (68)$$

A dispersão da distribuição do tamanho das gotas (span), foi calculada a partir da relação entre os diâmetros equivalentes conforme eq. (69):

$$\text{span} = (d_{90} - d_{10}) / d_{50} \quad (69)$$

Em que d_{10} , d_{50} e d_{90} são os diâmetros equivalentes calculados entre os percentis 10, 50 e 90 da distribuição de tamanho, respectivamente.

A forma cumulativa da distribuição do tamanho de partículas foi ajustada pelo modelo Rosin–Rammler (distribuição de Weibull), descrita na eq. (70), resultando nos coeficientes d e n . O termo $f^{RR\ cum}_{Ni}$ representa a fração numérica, considerando o intervalo entre 0 e 1.

$$f^{RR\ cum}_{Ni} = \exp(-(d_i/d)^n) \quad (70)$$

A eq. (71) mostra a obtenção da forma diferencial da distribuição de tamanho (f^{RR}_{Ni}) a partir da distribuição cumulativa (f^{cum}_{Ni}). O coeficiente de ajuste n representa a dispersão da distribuição de partículas e o valor do coeficiente d se refere ao diâmetro correspondente ao pico da distribuição do tamanho das gotas. O modelo de Rosin–Rammler foi ajustado pelo método de otimização Levenberg–Marquardt usando o software Mathematica Wolfram v11.2 (Wolfram Research Inc., Champaign, EUA).

$$f^{RR}_{Ni} = 1 - f^{RR\ cum}_{Ni} - i - 1 \sum 1 f^{RR}_{Ni} \quad (71)$$

Os parâmetros C , E , R e O foram avaliados para cada partícula pelo software ImageJ v1.60. O formato médio das gotas foi descrito pela mediana da distribuição ou pelo percentil 50 %.

3.12 BALANÇO ENERGÉTICO

Por fim, foi feito o balanço energético com algumas considerações iniciais que devem ser esclarecidas.

A primeira delas é a de que a maior parte do biogás seria coletado pelos separadores trifásicos e, dessa forma, todo o sistema para a geração de energia já estaria instalado e, portanto, não faz parte dos cálculos.

Assim, a análise leva em conta que a tubulação, o gasômetro e o sistema de geração de energia já estariam implantados e os custos referem-se apenas ao sistema para a remoção do metano comparando com o eventual valor que poderia ser economizado em energia elétrica apenas pelo gás efetivamente removido por esse sistema.

Essa suposição se faz justa, uma vez que não será levado em conta o gás recuperado nos separadores trifásicos e o sistema seria apenas um acréscimo ao sistema já implantado.

Cabe lembrar que a análise financeira do uso do biogás recuperado nos separadores trifásicos já foi alvo de análise de vários estudos, incluindo entre eles o Guia Técnico de Aproveitamento Energético de Biogás em Estações de Tratamento de Esgoto. (BRASIL, 2015)

Delimitado o escopo da análise, foram considerados os custos dos equipamentos envolvidos como a bomba e os bicos.

Depois foram estimados os custos da operação como o gasto energético da bomba.

Por fim foi feito o cálculo do tempo necessário para a recuperação do investimento.

4 RESULTADOS

4.1 METANO DISSOLVIDO NO EFLUENTE DOS REATORES UASB

Em um primeiro momento, por cromatografia gasosa, foram determinadas as concentrações de metano dissolvido no efluente dos reatores UASB da ETE Laranja Azeda, conforme Figura 27, sendo que as condições iniciais no momento da coleta estão nas Tabelas 04 e 05 e os resultados estão apresentados na Tabela 06.

Tabela 04 – Condições no momento da coleta das etapas (dias) 01 a 05

ETAPA/CONDIÇÃO	1		2		3		4		5	
DATA DA COLETA:	19/09/2019		04/10/2019		09/10/2019		11/10/2019		21/10/2019	
HORÁRIO DA COLETA:	14:30 ÀS 15:15		14:45 ÀS 15:20		14:00 ÀS 14:30		09:20 ÀS 09:50		13:30 ÀS 13:50	
DATA DA ANÁLISE:	25/09/2019		08/10/2019		10/10/2019		16/10/2019		22/10/2019	
CHUVA 24 HORAS ANTES:	NÃO		NÃO		NÃO		SIM (FORTE)		SIM	
DQO (mg. L ⁻¹)/Pontos de coleta	DQO	DQO Rem.	DQO	DQO Rem.	DQO	DQO Rem.	DQO	DQO Rem.	DQO	DQO Rem.
Afluente aos reatores	1076		925		1250		574		701	
Célula 1 B no local da fase 2	142	934	128	797	140	1110	140	434	121	580
Célula 1 B na saída	154	922	120	805	134	1116	162	412	116	585
Célula 1 C na saída	387	689	183	742	228	1022	160	414	150	551
Célula 2 B na saída	228	848	200	725	174	1076			132	569
Vazão da ETE na coleta										
Q _{ETE} início da coleta (m ³ . h ⁻¹)	711		572		711		520		654	
Q _{ETE} final da coleta (m ³ . h-1)	682		546		711		520		623	
Q _{ETE} médio na coleta (m ³ . h-1)	697		559		711		520		639	

Tabela 05 – Condições no momento da coleta das etapas (dias) 06 a 10

ETAPA/CONDIÇÃO	6		7		8		9		10	
DATA DA COLETA:	25/10/2019		30/10/2019		01/11/2019		06/11/2019		08/11/2019	
HORÁRIO DA COLETA:	08:00 ÀS 08:30		08:30 ÀS 09:00		08:30 ÀS 09:00		09:00 ÀS 09:30		07:30 ÀS 08:00	
DATA DA ANÁLISE:	29/10/2019		31/10/2019		05/11/2019		07/11/2019		12/11/2019	
CHUVA 24 HORAS ANTES:	NÃO		GRANIZO		NÃO		SIM (FORTE)		SIM (FORTE)	
DQO (mg. L ⁻¹)/Pontos de coleta	DQO	DQO Rem.	DQO	DQO Rem.	DQO	DQO Rem.	DQO	DQO Rem.	DQO	DQO Rem.
Efluente dos reatores	535		302		380		550		562	
Célula 1 B no local da fase 2	129	406	285	17	120	260	123	427	130	432
Célula 1 B na saída	144	391	105	197	120	260	115	435	124	438
Célula 1 C na saída	143	392	107	195	142	238	180	370	149	413
Célula 2 B na saída	181	354	121	181	146	234	160	390	196	366
Vazão da ETE na coleta										
Q _{ETE} início da coleta (m ³ . h ⁻¹)	326		419		399		654		444	
Q _{ETE} final da coleta (m ³ . h-1)	326		419		624		626		494	
Q _{ETE} médio na coleta (m ³ . h-1)	326		419		511		640		469	

Fonte: Autoria própria

Tabela 06 – Resultados da concentração de metano dissolvido nas saídas dos reatores UASB da ETE Laranja Azeda (mg. L⁻¹)

Amostra/ Dia	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	Desvio Padrão
1	14,15	16,044	14,27	16,35	15,88	15,35	15,89	15,48	12,58	10,20	1,93
2	10,75	15,697	15,83	16,77	15,83	8,03	15,90	13,56	11,09	15,71	2,96
3	13,44	12,372	9,20	14,86	12,99	14,82	15,94	13,15	13,09	15,98	2,00
4	13,59	14,836	13,04	17,86	18,17	14,16	15,98	12,41	11,70	15,53	2,18
5	15,77	16,928	17,18	15,56	16,40	16,56	15,79	14,25	14,75	11,22	1,74
6	16,05	17,293	16,21	13,53	16,92	16,12	13,41	14,67	15,14	7,94	2,72
7	15,37	16,151	16,38	14,26	13,81	18,24	15,20	16,24	10,23	15,12	2,11
8	15,34	16,301	13,84	14,31	17,79	14,37	15,99	14,72	12,73	14,94	1,41
Desvio Padrão do Total das Amostras											2,16

Fonte: Autoria própria

A quantidade de amostras que deveriam ser coletadas a fim de validar o método, foi calculada conforme descrito no Guia Nacional de Coleta e Preservação de Amostras da Agência Nacional de Águas (ANA) (2011), cuja fórmula é descrita pela equação 72: (BRANDÃO et al., 2011)

$$N = (\text{desvio padrão quadrado} * \text{quadrado de t de Student para 95\%}) * (\text{diferenças ao quadrado})^{-1} \quad (72)$$

Em que:

N = número de amostras

Os resultados do cálculo dessa fórmula para cada uma das 10 séries de coletas efetuadas são apresentados na Tabela 07 e mostram que o número de 8 amostras era mais que suficiente para garantir a representatividade estatística dos resultados para as coletas, com exceção da coleta 6.

Tabela 07 – Resultados do Cálculo do Número de Amostras segundo o Guia Nacional de Coleta e Preservação de Amostras da Agência Nacional de Águas (ANA) comparados com o número de amostras efetivamente coletadas.

Coleta	Desvio padrão relativo (%)	Cálculo do número de amostras mínimo	Amostras coletadas
1	5,46	8	10
2	5,18	8	8
3	12,55	7	10
4	7,2	6	8
5	13,72	6	8
6	20,73	9	8
7	4,81	8	8
8	7,04	6	8
9	8,21	6	8
10	17,92	5	8
Média	10,28	6,4	8,4

Fonte: Autoria própria

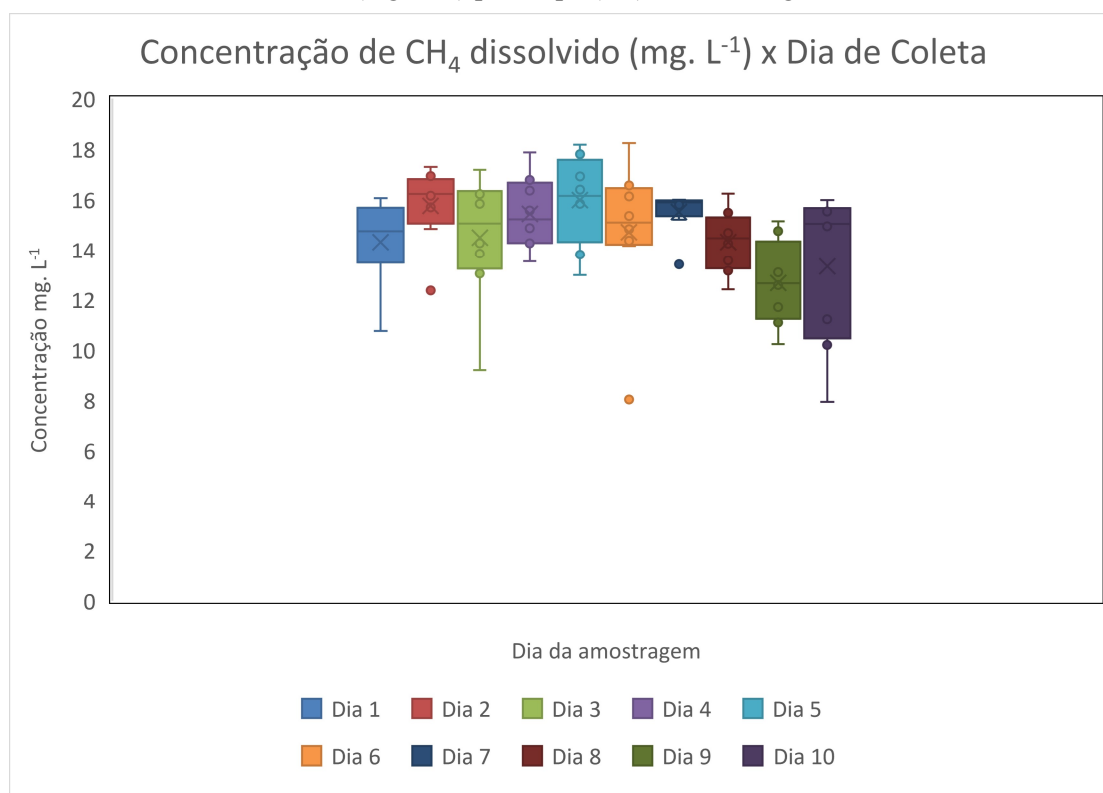
Das 80 amostras coletadas resultou uma concentração média de 14,64 mg. L⁻¹ de metano dissolvido no efluente dos reatores UASB, com um desvio padrão de 2,16 mg. L⁻¹.

Esse valor leva a uma média de 65,96 KWh. h⁻¹ de energia perdida no metano dissolvido. Multiplicando esse valor por 24 horas. dia⁻¹ e depois por 30 dias. mês⁻¹ temos uma média de 47.491 KWh. mês⁻¹. Contudo, considerando que os melhores geradores só conseguem aproveitar 40% dessa energia, a recuperação seria de 18.996 KWh. mês⁻¹. Como base de comparação, a média de consumo da ETE no período foi de 45.374 KWh. mês⁻¹.

Os gráficos das Figuras 51 e 52 mostram a dispersão dos dados de metano dissolvido em mg. L⁻¹ com mediana, limites superior e inferior e pontos discrepantes (outliers) por etapa de amostragem e em conjunto, respectivamente.

Apesar de terem sido coletados em 10 dias diferentes, não sequenciais, com intervalos aleatórios entre eles e em condições climáticas e de vazão diferentes, os gráficos mostram que a dispersão dos dados de concentração coletados foi baixa como pode ser observado no gráfico da Figura 51.

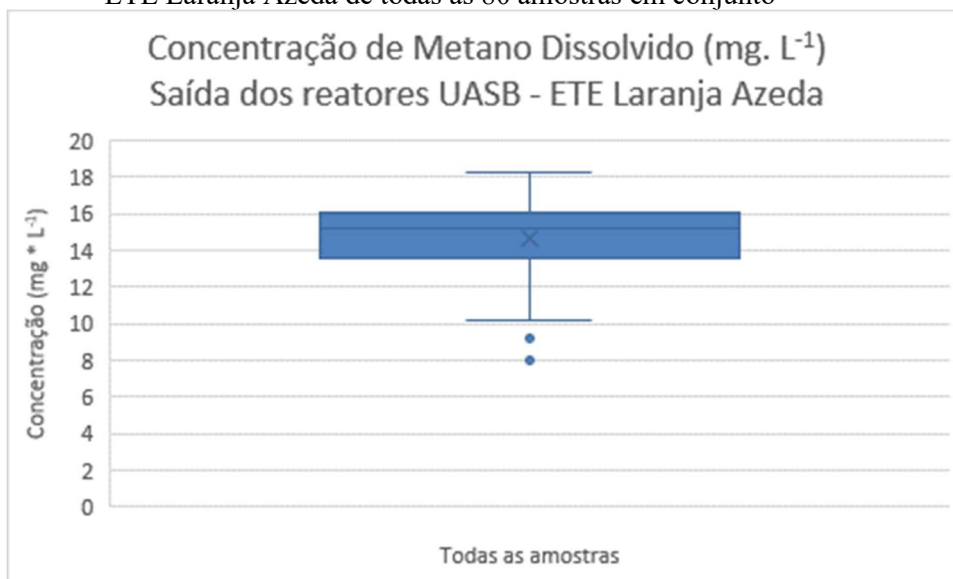
Figura 51 – Gráfico da concentração de metano no efluente dos reatores UASB da ETE Laranja Azeda (mg. L⁻¹) por etapa (dia) de amostragem



Fonte: Autoria própria

O gráfico da Figura 52 engloba todos os resultados e fornece uma visão mais clara da dispersão dos dados, o que dá confiabilidade aos resultados.

Figura 52 - Gráfico da concentração de metano dissolvido na saída dos reatores UASB da ETE Laranja Azeda de todas as 80 amostras em conjunto



Fonte: Autoria própria

A diferença inter quartil também é pequena, o que mostra que mesmo que as amostras tenham sido coletadas em dias e horários diferentes, a concentração de metano dissolvido não variou significativamente.

Isso é comprovado pela análise ANOVA que tem o resumo de seus resultados apresentados nas tabelas 08 e 09.

Tabela 08 – Resumo dos resultados da análise ANOVA para concentração de metano dissolvido na saída dos reatores UASB.

Grupo	Contagem	Soma	Média	Variância
Linha 1	10	146	14	3
Linha 2	10	139	13	8
Linha 3	10	135	13	4
Linha 4	10	147	14	4
Linha 5	10	154	15	3
Linha 6	10	147	14	7
Linha 7	10	151	15	4
Linha 8	10	150	15	2

Fonte: Autoria própria

Tabela 09 – Resultados da análise ANOVA da concentração de metano dissolvido na saída dos reatores UASB.

Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Entre grupos	26,6	7	3,8	0,80	0,59	2,14
Dentro dos grupos	343,2	72	4,8			
Total	369,8	79				

Fonte: Autoria própria

O valor-P acima de 0,05 comprova que não houve variação significativa para significância de 5% entre os dados de concentração.

4.2 COMPARAÇÃO COM A SATURAÇÃO

Considerando a massa molecular do metano $16,04 \text{ g. mol}^{-1}$ e calculando a saturação corrigindo para a temperatura no momento da coleta, foram obtidos os valores apresentados na Tabela 10.

Tabela 10 - Cálculo da concentração e da porcentagem de saturação

Ensaio	T (K)	H (T) (mol .m-3. Pa-1)	C sat (0,925 atm) (mg. L-1)	C experimental (mg. L-1)	% saturação
1	295,15	1,49368E-05	21,73	14,30	65,80
2	299,15	1,37049E-05	19,94	15,70	78,73
3	296,65	1,44585E-05	21,04	14,26	67,78
4	296,65	1,44585E-05	21,04	16,28	77,39
5	296,65	1,44585E-05	21,04	15,97	75,91
6	299,15	1,37049E-05	19,94	14,71	73,77
7	296,65	1,44585E-05	21,04	15,51	73,73
8	296,15	1,46157E-05	21,27	14,31	67,29
9	296,15	1,46157E-05	21,27	12,60	59,25
10	297,15	1,43035E-05	20,81	13,33	64,05
Média =		1,43715E-05	20,91	14,70	70,28

Fonte: Autoria própria

Os valores obtidos para a porcentagem de saturação, que na média ficou em 70,28% da saturação ou 0,70, está dentro da faixa obtida por Ramos (2021) mostrada na Tabela 01, que ficaram entre 0,38 e 6,9. (RAMOS, 2021)

As causas da falta de supersaturação podem ser atribuídas a diversos fatores, entre eles, o fato de não haver cobertura no compartimento de sedimentação (reatores abertos), o que diminui a concentração de metano dissolvido, além da temperatura de operação, que ficou em torno de 30°C e, como bem salientado pelos autores, é outro fator que diminui a concentração do metano dissolvido além do TDH, que foi calculado em 7 horas, que é menor do que a de vários estudos citados (NELTING et al., 2015).

Outros fatores que diminuem a concentração são, a área superficial exposta, que para cada célula é superior a 160 metros quadrados, a profundidade da coleta (10 cm) que, por estar próxima à superfície possui uma concentração menor além da questão da precipitação, que influencia na concentração (HOLGERSON, 2015).

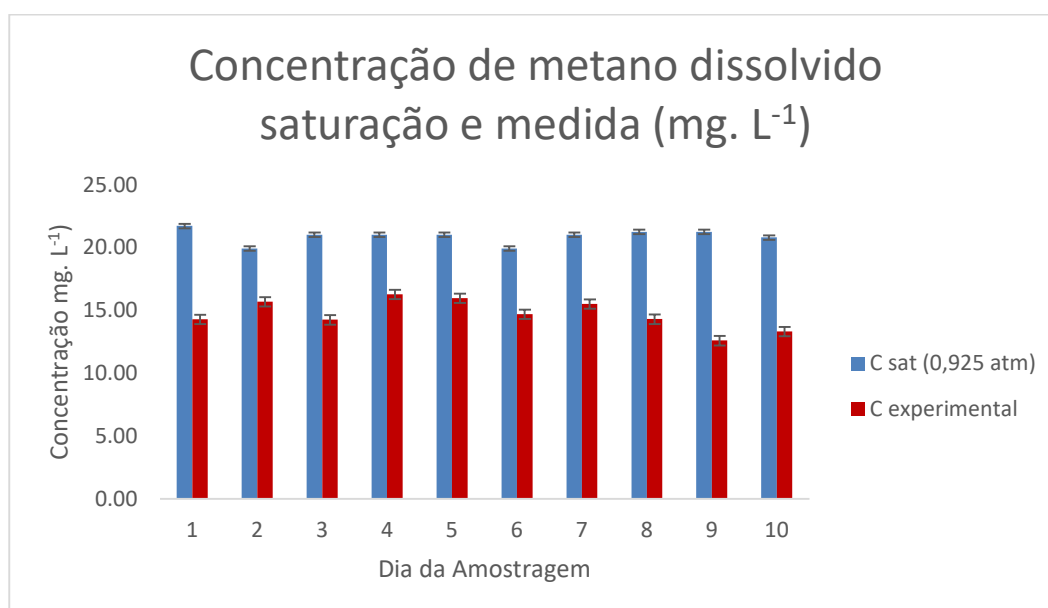
Além desses, o que pode ter influenciado na diminuição da quantidade de metano dissolvido é o fato de que a estrutura de separação trifásica, em especial os compartimentos de decantação, estarem subdimensionados, pois ocupam menos de 20% da altura e do volume úteis do reator, conforme constatou a consultoria Chernicharo & Bressani, em relatório de análise da ETE Laranja Azeda feita em 2022 (CHERNICHARO; BRESSANI, 2022).

Como na superfície das partículas sólidas microscópicas da biomassa granular ocorre a nucleação da bolha que emana da interface sólido-líquido, e que, portanto, os sólidos em suspensão no efluente seriam os responsáveis pela supersaturação, a deficiência na retenção dessas partículas causa uma diminuição da concentração no interior do reator diminuindo a saturação de metano (HEILE et al., 2017; PAUSS et al., 1990).

Outros fatores que podem influenciar baixo teor de metano dissolvido seriam a adsorção do CH_4 por sólidos suspensos e/ou dissolvidos e uma limitação da transferência de massa entre as fases sólida e líquida.

A não existência de supersaturação fica mais clara no gráfico da Figura 53, obtido a partir dos dados da Tabela 10, que mostra a média dos dados experimentais da concentração de metano dissolvido por etapa e da concentração de saturação de metano em água, calculada corrigindo para a temperatura no momento da coleta.

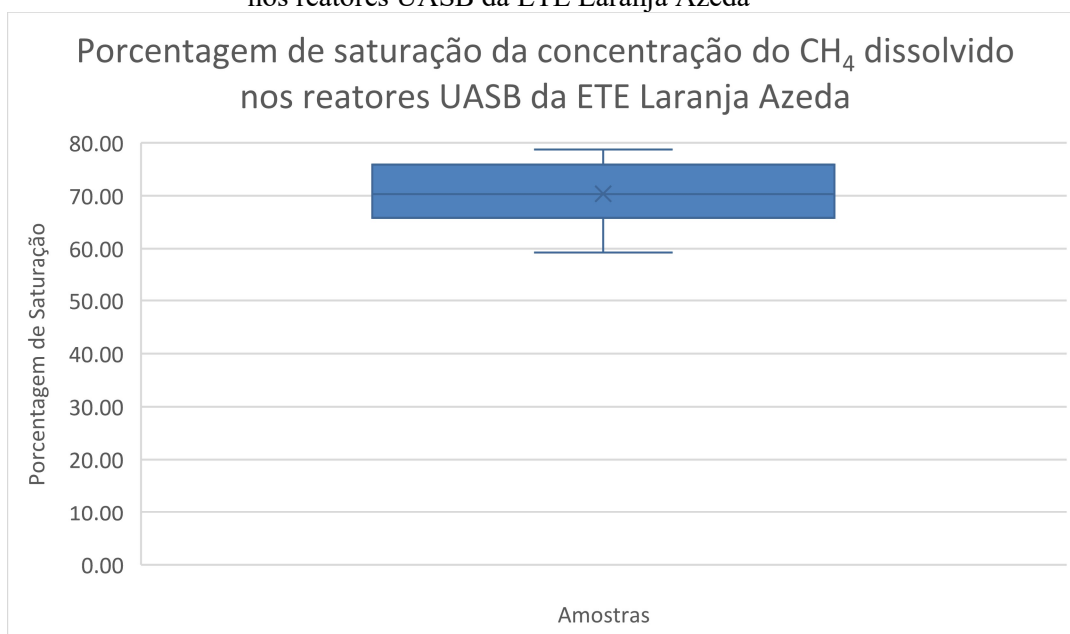
Figura 53 - Gráfico das concentrações de saturação calculadas para as temperaturas das amostras e média das concentrações experimentais de metano dissolvido em cada etapa, em mg. L^{-1}



Fonte: Autoria própria.

Os valores obtidos experimentalmente não possuem grande dispersão, como se pode verificar do gráfico da Figura 54:

Figura 54 - Gráfico da porcentagem de saturação da concentração do metano dissolvido nos reatores UASB da ETE Laranja Azeda



Fonte: Autoria própria

4.3 METANO DISSOLVIDO TOTAL

Para evitar um entendimento equivocado dos resultados, cabe lembrar que nem todo o metano que estava dissolvido no efluente passou para a fase gasosa e foi detectado na cromatografia.

Uma parte ainda permaneceu dissolvida e, cabe, então, quantificar, essa parcela do metano que permaneceu na fase líquida.

Essa parcela é aquela que não foi computada quando da análise do metano no efluente pois não foi liberada para o headspace. É a parcela que permaneceu o tempo todo dissolvida.

Apesar de apenas o metano na fase gasosa poder ser usado para a recuperação de energia, é interessante verificar o quanto ainda permaneceu em solução.

Para chegar a esse valor, a constante de equilíbrio H^{cc} , que é o resultado da divisão da concentração do metano na fase líquida pela concentração do metano dissolvido na fase gasosa em condição de equilíbrio pode ajudar nas contas, uma vez que as concentrações na fase gasosa foram obtidas e o valor da constante H^{cc} é tabelada e pode ser obtida do sítio: satellite.mpic.de/henry/casrn/74-82-8 do Max Planck Institute for Chemistry – Alemanha:

$$H^{cc} = 0,034705 \text{ (adimensional),}$$

O valor de H^{cc} apresentado é válido para $T = 298,15$ K, densidade da solução de 997 Kg/m^3 e foi obtido usando-se os fatores de conversão. (SANDER, 2015)

Usando a equação 75:

$$H^{cc} = C_{a_l} \cdot C_{a_g}^{-1} \quad (75)$$

Em que:

C_{a_g} é a concentração do elemento “a” na fase gasosa e,

C_{a_l} é a concentração do elemento “a” na fase líquida,

Dados os valores da concentração de metano na fase gasosa e o valor da constante H^{cc} , foram calculados os valores da concentração na fase líquida em equilíbrio apresentados na Tabela 11.

Tabela 11 – Média das concentrações, em mg. L^{-1} do metano dissolvido no efluente dos reatores UASB da ETE Laranja Azeda

Média das Concentrações (mg. L^{-1})			
	Gás	Líquido	Total
	14,30	0,50	14,80
	15,70	0,54	16,24
	14,26	0,49	14,75
	16,28	0,57	16,85
	15,97	0,55	16,52
	14,71	0,51	15,22
	15,51	0,54	16,05
	14,31	0,50	14,81
	12,60	0,44	13,04
	13,33	0,46	13,79
Média	14,70	0,51	15,21

Fonte: Autoria própria

Dessa forma, a concentração média total que estava dissolvida no efluente líquido do reator UASB analisado foi de $15,21$ mg. L^{-1} , calculado somando-se o valor obtido na cromatografia da fase gasosa das amostras com o valor calculado da quantidade de metano que ainda ficou dissolvida na fase líquida das amostras e que, portanto, não pode ser detectado na cromatografia gasosa.

4.4 VAZÃO DA BOMBA

O passo seguinte, que é a passagem do efluente pelo sistema proposto, foi usada uma única bomba para todos os ensaios com os diferentes bicos e pressões.

Como houve mudança nas condições de funcionamento da bomba, foi necessário verificar o efeito dessas variações sobre a vazão.

Foram, então, feitos ensaios com água para verificar a vazão da bomba frente a diferentes bicos e pressões

Os resultados dos ensaios de vazão para os diversos bicos e pressões estão apresentados na Tabela 12:

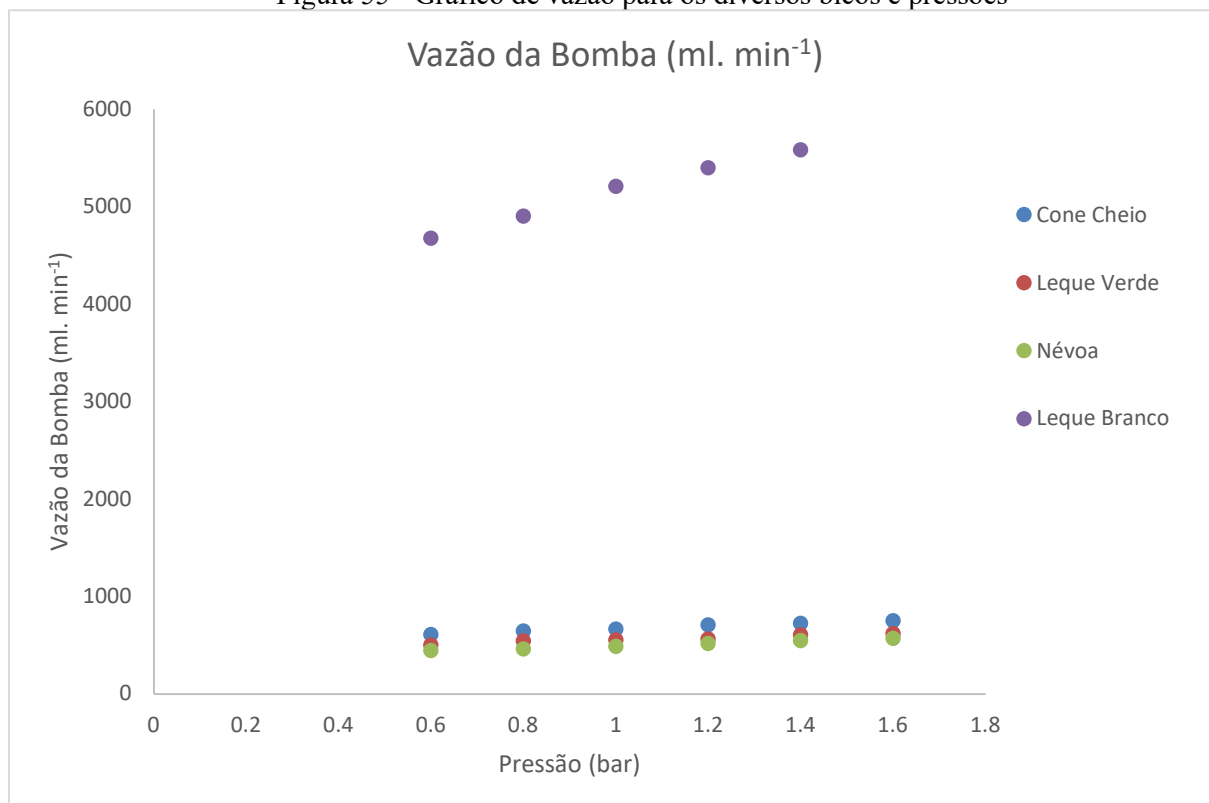
Tabela 12 - Vazão dos bicos frente às diferentes pressões

Pressão (bar)	Cone Cheio Vazão (ml .min ⁻¹)	Leque Verde Vazão (ml .min ⁻¹)	Névoa Vazão (ml .min ⁻¹)	Leque branco Vazão (ml .min ⁻¹)
1,6	754	622	573	
1,4	728	609	549	5.584
1,2	709	567	521	5.400
1,0	669	555	492	5.208
0,8	648	545	463	4.904
0,6	613	504	447	4.676

Fonte: Autoria própria.

Que gerou o gráfico da Figura 55:

Figura 55 - Gráfico de vazão para os diversos bicos e pressões



Fonte: Autoria própria.

O gráfico da Figura 55 mostra que a vazão não variou significativamente para os diversos bicos, com exceção do bico com padrão de dispersão leque com uma abertura maior, que permitia uma maior passagem de líquido e foi denominado Leque Branco, apenas para diferenciar do bico hidráulico que também forma um padrão de dispersão leque, mas que permite uma menor passagem de líquido denominado Leque Verde.

4.5 AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO DOS BICOS HIDRÁULICOS EM RELAÇÃO À REMOÇÃO DE METANO DISSOLVIDO

4.5.1 Bico com padrão de dispersão em forma de cone

Para esse bico, a média da concentração afluyente foi de 15,36 mg. L⁻¹ de metano dissolvido e as concentrações médias efluentes obtidas estão na Tabela 13:

Tabela 13 - Resultados de concentração e remoção do bico cone

Médias das concentrações afluentes e efluentes (mg. L ⁻¹)			
P (bar)	Afluyente	Efluyente	% de Remoção
1,6	15,36 ± 4,29	2,67 ± 1,24	82,6
1,4	15,36 ± 4,29	1,84 ± 0,69	88,0
1,2	15,36 ± 4,29	2,01 ± 0,38	86,9
1,0	15,36 ± 4,29	2,50 ± 0,53	83,7
0,8	15,36 ± 4,29	2,61 ± 0,58	83,0
0,6	15,36 ± 4,29	1,95 ± 1,73	87,3

Fonte: Autoria própria

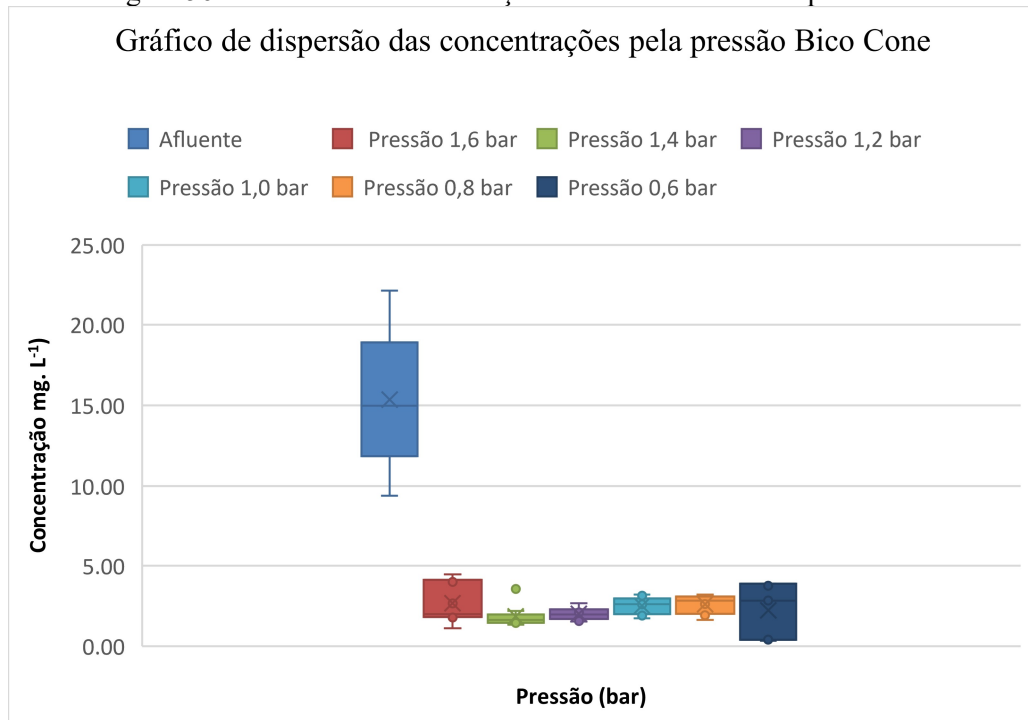
Dos dados que geraram a tabela 13, temos os gráficos das Figuras 56 e 57.

O gráfico da Figura 56 mostra que, comparativamente ao afluyente, a dispersão dos dados de efluentes foi menor, o que fica mais claro no gráfico da Figura 57, que engloba as

concentrações de metano dissolvido no efluente líquido após passar pelo sistema para todas as pressões.

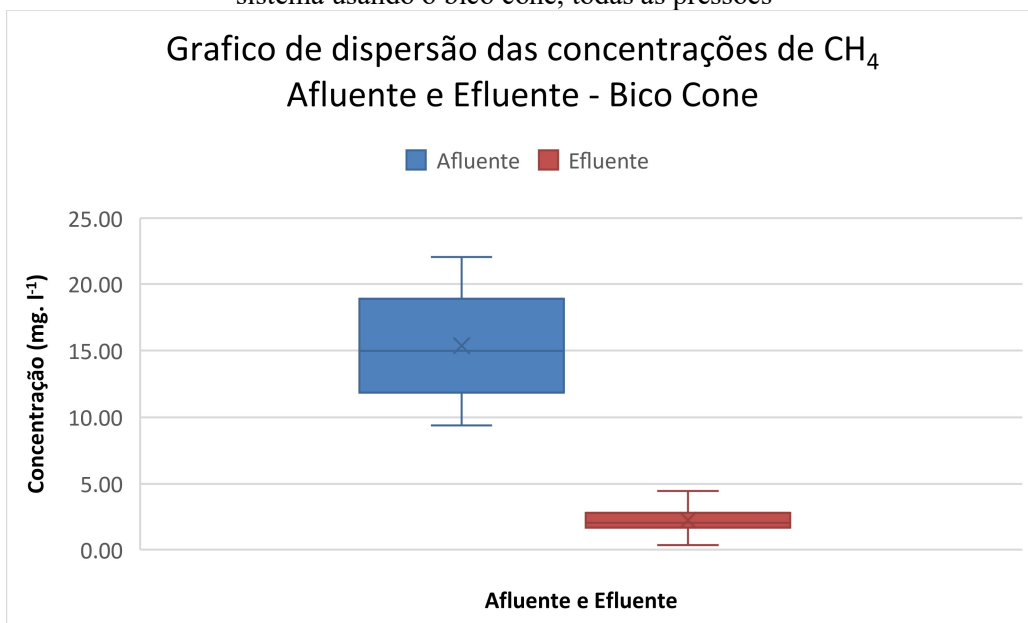
O gráfico da Figura 57 mostra que a concentração de metano dissolvido, após passar pelo bico de padrão de dispersão de cone foi, em média, de 2,28 mg. L⁻¹.

Figura 56 – Gráfico das concentrações afluentes e efluentes para o bico cone



Fonte: Autoria própria

Figura 57 – Gráfico da dispersão das concentrações de metano afluente e efluente do sistema usando o bico cone, todas as pressões



Fonte: Autoria própria

A pouca dispersão dos dados é comprovada pela análise de variância (ANOVA) que tem o resumo de seus resultados apresentados nas Tabelas 14 e 15.

A Análise de Variância (ANOVA) é uma fórmula estatística usada para comparar as variâncias entre as medianas (ou médias) de grupos diferentes, no caso para comparar as variâncias entre os resultados da concentração de metano no efluente após passar pelo sistema com o bico de padrão de dispersão cone para as diferentes pressões testadas.

No caso, os resultados para as diferentes pressões aplicadas no sistema deste estudo não diferem entre si e, podemos concluir que a mudança de pressão no intervalo testado não interfere significativamente na remoção do metano do efluente do reator UASB.

Tabela 14 – Resumo dos dados dos cálculos da ANOVA para o bico de padrão dispersão cone frente às diferentes pressões.

Pressão (bar)	Grupo	Contagem	Soma	Média	Variância
1,6	Linha 1	9	24,0	2,7	1,5
1,4	Linha 2	9	16,6	1,8	0,5
1,2	Linha 3	9	18,1	2,0	0,1
1,0	Linha 4	9	22,5	2,5	0,3
0,8	Linha 5	9	23,5	2,6	0,3

Fonte: Autoria própria

Tabela 15 – Resultados dos cálculos da ANOVA para o bico de padrão dispersão cone frente às diferentes pressões.

Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Entre grupos	5,1	4	1,27	2,28	0,08	2,61
Dentro dos grupos	22,2	40	0,56			
Total	27,3	44				

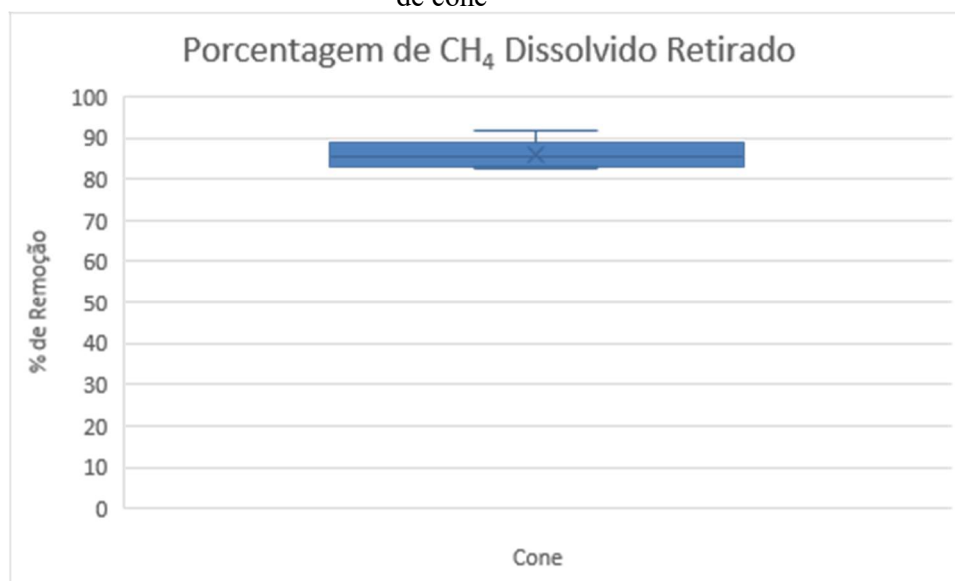
Fonte: Autoria própria

O valor-P de 0,08 na Tabela 15 comprova que não houve variação significativa para significância de 5% entre os dados de concentração para todas as pressões aplicadas ao sistema.

O gráfico da Figura 58 compara a entrada e a saída mostra a capacidade do sistema de retirada do metano dissolvido.

Os dados que geraram a Figura 56 indicam, ainda, que a eficiência da retirada de metano do sistema girou em torno de 85% com pouca dispersão, o que dá mais credibilidade aos resultados obtidos.

Figura 58 – Gráfico da porcentagem de remoção – bico com padrão de dispersão em forma de cone



Fonte: Autoria própria

4.5.2 Bico com padrão de dispersão em forma de leque verde

Para esse bico, a média da concentração de entrada foi de 13,82 mg. L⁻¹ e os dados médios obtidos estão na tabela 16:

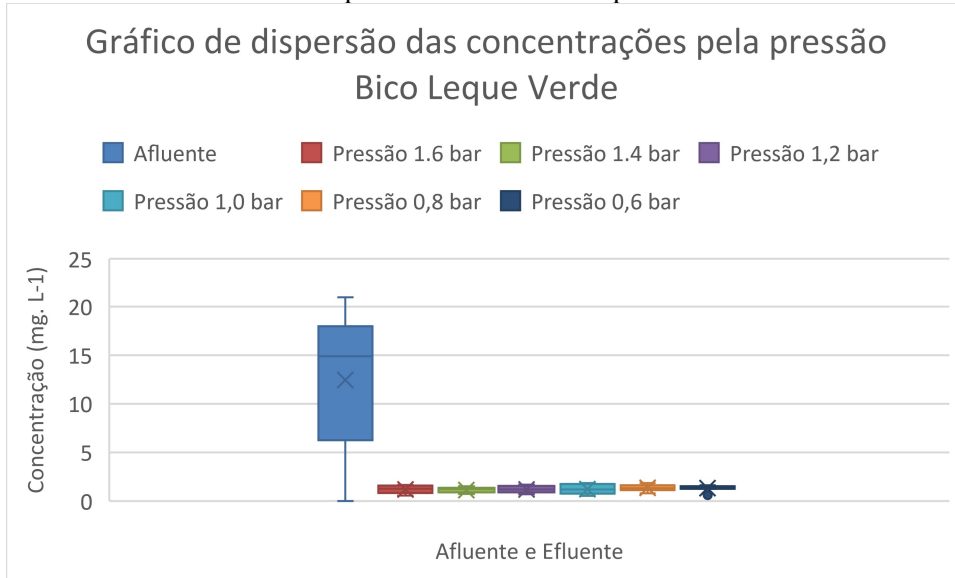
Tabela 16 - Concentração e remoção do bico com padrão de dispersão em forma de leque verde.

P (bar)	Afluente	Efluente	% de Remoção
1,6	13,82 ± 5,89	1,15 ± 0,38	91,7
1,4	13,82 ± 5,89	1,11 ± 0,27	92,0
1,2	13,82 ± 5,89	1,20 ± 0,35	91,3
1,0	13,82 ± 5,89	1,24 ± 0,50	91,0
0,8	13,82 ± 5,89	1,41 ± 0,30	89,8
0,6	13,82 ± 5,89	1,44 ± 0,14	89,6

Fonte: Autoria própria

Dos dados que geraram a Tabela 16 foram usados para elaborar os gráficos das Figuras 59 e 60:

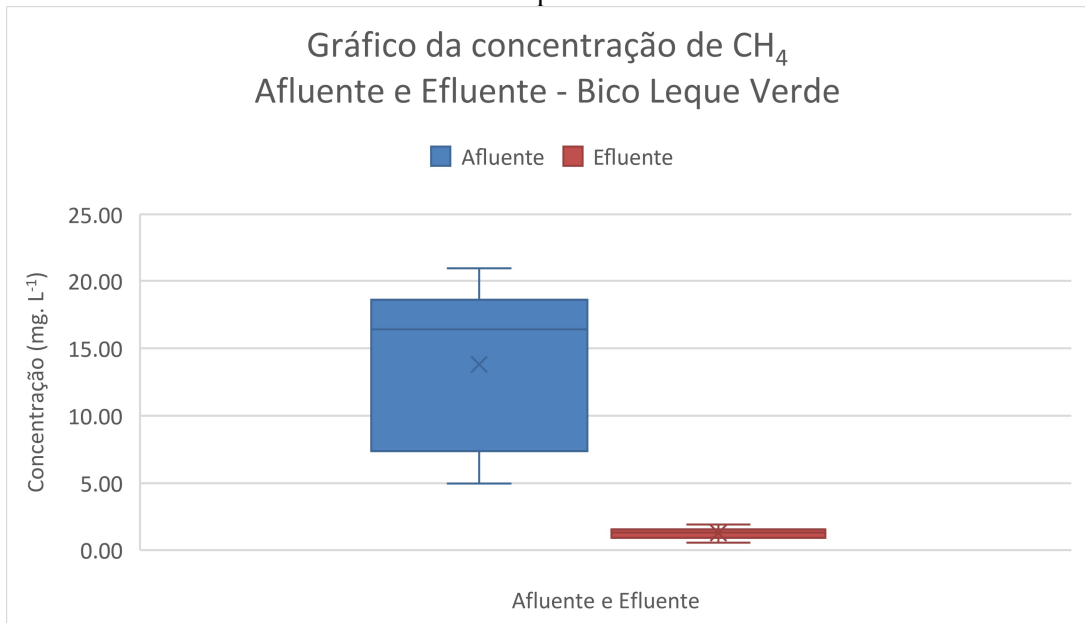
Figura 59 – Gráfico de dispersão das concentrações afluentes e efluentes – bico com padrão de dispersão em forma de leque verde



Fonte: Autoria própria

O gráfico da Figura 59 mostra a relação das concentrações efluentes com as pressões testadas.

Figura 60 – Gráfico das concentrações afluente e efluentes – bico com padrão de dispersão em forma de leque verde



Fonte: Autoria própria

A diferença entre as concentrações afluente e efluente do gráfico da Figura 60 fornece uma visualização da eficiência de remoção obtida pelo sistema com o bico com padrão de dispersão de jato leque verde.

A pequena dispersão dos resultados de concentração de metano dissolvido efluente constatada no gráfico da Figura 58 pode ser aferida pelos resultados das Tabelas 17 e 18

com o resumo dos resultados da ANOVA e mostra que a eficiência não variou de forma significativa.

Tabela 17 – Resumo dos resultados dos cálculos da ANOVA para o bico de padrão dispersão leque verde frente às diferentes pressões.

Pressão (bar)	Grupo	Contagem	Soma	Média	Variância
1,6	Linha 1	9	10,3	1,2	0,1
1,4	Linha 2	9	10,0	1,1	0,1
1,2	Linha 3	9	10,8	1,2	0,1
1,0	Linha 4	9	11,2	1,2	0,3
0,8	Linha 5	9	12,7	1,4	0,1

Fonte: Autoria própria

Tabela 18 – Resultado do cálculo da ANOVA para o bico de padrão dispersão leque verde frente às diferentes pressões.

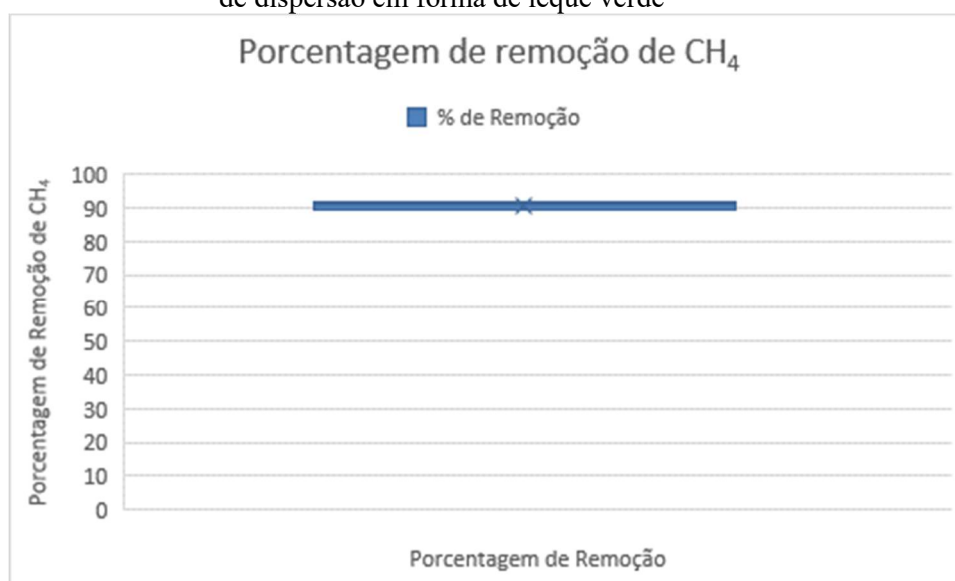
Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Entre grupos	0,5	4	0,12	0,88	0,49	2,61
Dentro dos grupos	5,4	40	0,14			

Fonte: Autoria própria

O valor-P de 0,49 na Tabela 18 comprova que não houve variação significativa para significância de 5% entre os dados de concentração para as diversas pressões aplicadas ao sistema.

A pequena dispersão nos resultados de eficiência de remoção do metano dissolvido apresentada no gráfico da Figura 61 comprova que o bico com padrão de dispersão leque verde possui uma eficiência de remoção do metano dissolvido no efluente de reatores UASB em torno de 91 %.

Figura 61 – Gráfico da porcentagem de remoção de metano dissolvido – bico com padrão de dispersão em forma de leque verde



Fonte: Autoria própria

4.5.3 Bico com padrão de dispersão em forma de névoa

Para esse bico, a média da concentração média afluyente foi de 14,15 mg. L⁻¹ e as concentrações médias efluentes obtidas estão na Tabela 19:

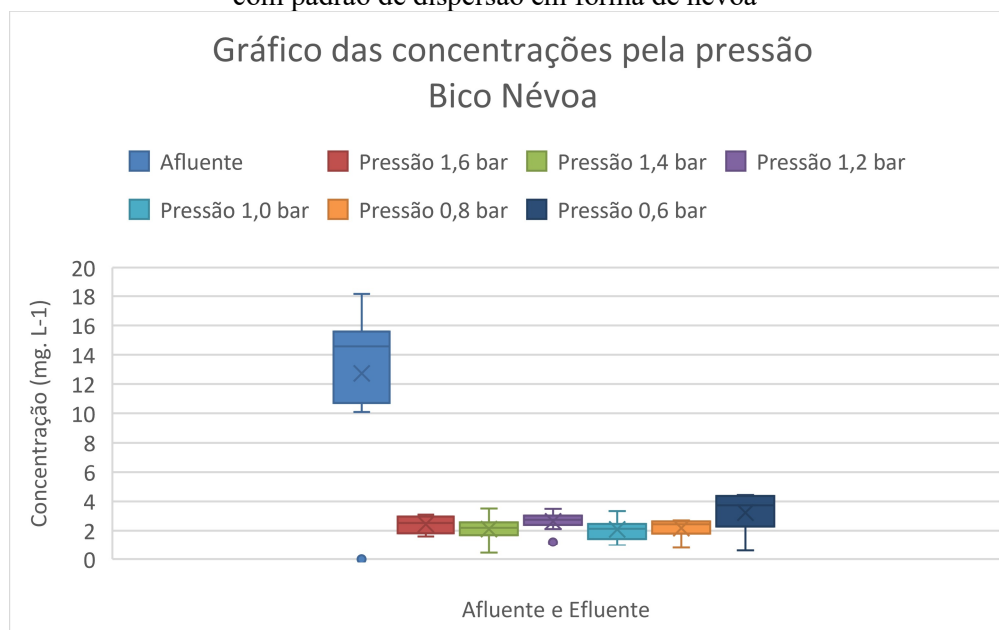
Tabela 19 - Concentração e remoção do bico com padrão de dispersão em forma de névoa.

P (bar)	Afluyente	Efluyente	% de Remoção
1,6	14,15 ± 2,61	2,52 ± 0,53	82,2
1,4	14,15 ± 2,61	2,35 ± 0,77	83,4
1,2	14,15 ± 2,61	2,44 ± 0,78	82,7
1,0	14,15 ± 2,61	2,64 ± 0,70	81,3
0,8	14,15 ± 2,61	3,54 ± 0,86	75,0

Fonte: Autoria própria

Os dados usados na elaboração da Tabela 16 geram o gráfico da Figura 62, que apresenta a dispersão da concentração de metano afluyente e efluyente ao sistema usando o bico com padrão de dispersão em forma de névoa.

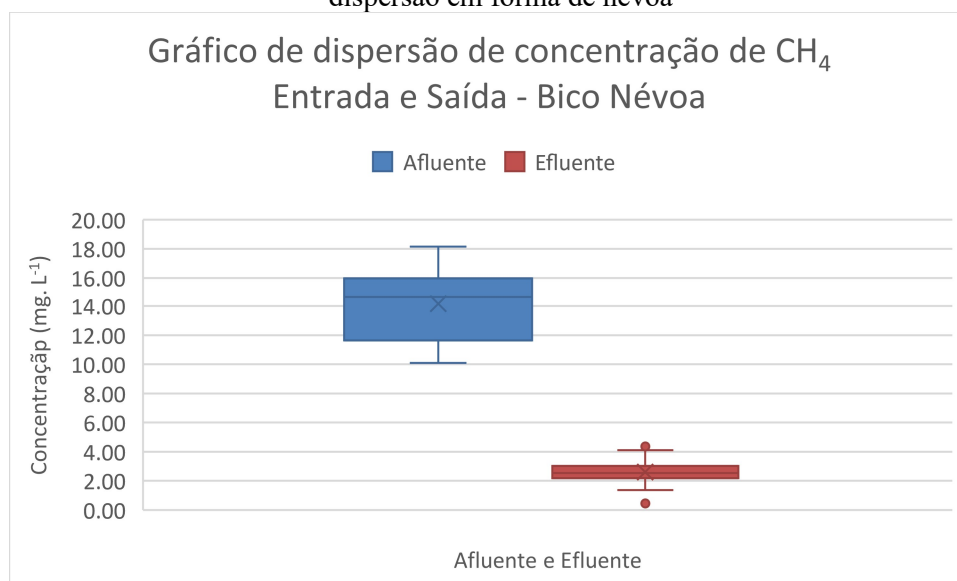
Figura 62 – Resultado das concentrações de metano dissolvido afluyente e efluyente – bico com padrão de dispersão em forma de névoa



Fonte: Autoria própria

O gráfico da Figura 63 mostra a relação das concentrações afluyente e efluyente com todas as pressões testadas.

Figura 63 – Resultado das concentrações de afluente e efluente – bico com padrão de dispersão em forma de névoa



Fonte: Autoria própria

Os dados do cálculo da ANOVA para o bico de padrão dispersão névoa frente às diferentes pressões das Tabelas 20 e 21 mostram que não houve variação significativa para significância de 5% entre os dados de concentração para as diversas pressões aplicadas ao sistema.

Tabela 20 - Resumo dos dados dos cálculos da ANOVA para o bico de padrão dispersão névoa frente às diferentes pressões

Pressão (bar)	Grupo	Contagem	Soma	Média	Variância
1,6	Linha 1	3	8.2	2.7	0.1
1,4	Linha 2	9	19.7	2.2	0.7
1,2	Linha 3	9	25.1	2.8	0.2
1,0	Linha 4	9	19.9	2.2	0.4
0,8	Linha 5	5	12.3	2.5	0.1
0,6	Linha 6	6	22.1	3.7	0.7

Fonte: Autoria própria

Tabela 21 – Resultados do cálculo da ANOVA para o bico de padrão dispersão névoa frente às diferentes pressões

Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Entre grupos	10.3	5	2.1	5.27	0.001	2.49
Dentro dos grupos	13.7	35	0.4			
Total	24.0	40				

Fonte: Autoria própria

Como o valor-P foi menor do que 0,05, temos que, houve variação significativa para significância de 5% entre os dados de concentração para as diversas pressões

aplicadas ao sistema para o bico com dispersão névoa e, portanto, é necessário fazer o teste de normalidade para encontrar o melhor método para detectar qual a pressão discrepante.

Usando o método de Lilliefors para a normalidade, os resultados obtidos de Lilliefors $L = 0,123$ e $p(\text{normal}) = 0,118$ indicam uma distribuição normal ($p(\text{normal})$ é maior do que 0,05) e, portanto, podemos aplicar o teste de Tukey, que é o mais indicado para a análise estatística entre as pressões, uma vez que dentre os testes de comparações múltiplas, o Teste de Tukey é capaz de fazer comparações entre todos os pares e também por ser de fácil aplicação.

O resultado do teste de Tukey, apresentado na Tabela 22, mostrou que a pressão discrepante foi a de 0,6 bar.

Tabela 22 – Resultado do teste de Tukey para as variações das concentrações frente às diferentes pressões testadas para o bico com padrão de dispersão névoa

Pressão (bar)	1,6	1,4	1,2	1,0	0,8	0,6
1,6		0,5	0,1	0,5	0,2	1,0
1,4	0,5		0,6	0,0	0,3	1,5
1,2	0,1	0,6		0,6	0,3	0,9
1,0	0,5	0,0	0,6		0,3	1,5
0,8	0,2	0,3	0,3	0,3		1,2
0,6	1,0	1,5	0,9	1,5	1,2	

Fonte: Autoria própria

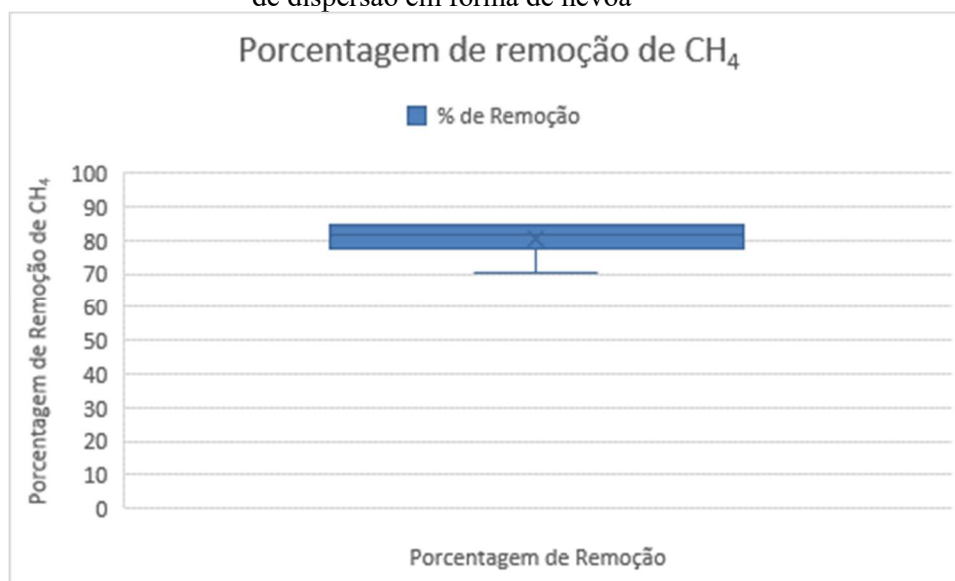
Esse fato é explicado pelo fato de que o bico névoa necessita de uma pressão maior para poder gerar gotas com menores diâmetros. Com uma pressão menor, o tamanho das gotas foi maior, diminuindo a superfície de contato e, com isso, diminuindo a retirada de metano e aumentando a concentração que permaneceu dissolvida no efluente.

A diferença entre as concentrações afluente e efluente fornece uma visualização da eficiência obtida pelo sistema usando o bico com padrão de dispersão névoa apresentada no gráfico da Figura 64.

A porcentagem de remoção para cada pressão testada apresentada no gráfico da Figura 64, mostra que a eficiência de remoção não variou muito.

A pequena dispersão nos resultados de eficiência de remoção do metano dissolvido comprova que o bico com padrão de dispersão de jato névoa possui uma eficiência de remoção do metano dissolvido no efluente de reatores UASB em torno de 80 %.

Figura 64 – Gráfico da porcentagem de remoção de metano dissolvido – bico com padrão de dispersão em forma de névoa



Fonte: Autoria própria

4.5.4 Bico com padrão de dispersão em forma de leque branco

Para esse bico, a concentração média afluyente foi de 11,18 mg. L⁻¹ e as concentrações médias efluentes obtidas estão na Tabela 23:

Tabela 23 - Resultados de concentração e remoção do bico com padrão de dispersão em forma de leque branco.

P (bar)	Afluyente	Efluyente	% de Remoção
1,6	11,18 ± 3,04	2,36 ± 0,31	78,9
1,4	11,18 ± 3,04	2,50 ± 0,30	77,6
1,2	11,18 ± 3,04	2,64 ± 0,26	76,4
1,0	11,18 ± 3,04	2,62 ± 0,49	76,5
0,8	11,18 ± 3,04	4,12 ± 1,73	63,1
0,6	11,18 ± 3,04	1,23 ± 0,56	89,0
Vácuo	11,18 ± 3,04	2,76 ± 2,13	75,3

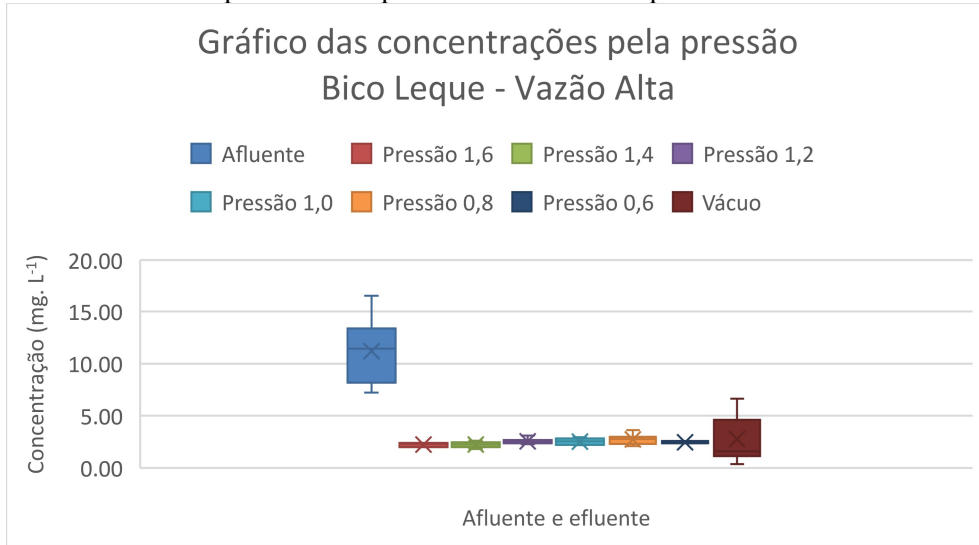
Fonte: Autoria própria

Com os dados obtidos experimentalmente, que geraram a Tabela 23, foi obtida a Figura 65 do gráfico de dispersão das concentrações de metano dissolvido afluyente e efluyente ao sistema para bico com padrão de dispersão em forma de leque branco.

A diferença desse bico foi a possibilidade de prescindir da bomba de sucção, uma vez que, por permitir uma maior vazão, o vácuo foi capaz de fornecer uma vazão razoável

e, apesar da maior variabilidade dos dados, os resultados foram bastante satisfatórios com uma eficiência de 75,3%.

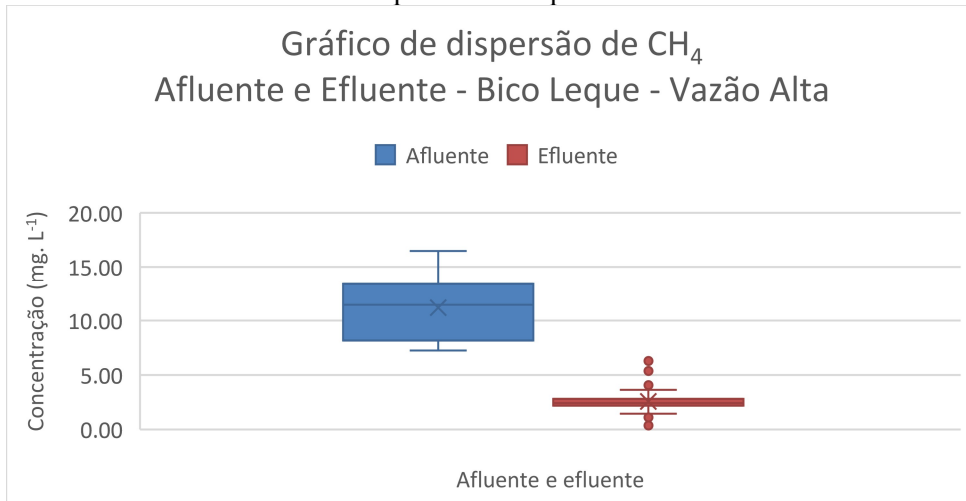
Figura 65 – Gráfico das concentrações de metano dissolvido afluente e efluente – bico com padrão de dispersão em forma de leque branco



Fonte: Autoria própria

A diferença entre as concentrações afluente e efluente do gráfico da Figura 66 fornece uma visualização da eficiência obtida pelo sistema com o bico com padrão de dispersão leque branco.

Figura 66 – Gráfico da concentração afluente e efluente ao sistema com bico com padrão de dispersão em leque branco



Fonte: Autoria própria

A pequena dispersão dos resultados de concentração efluente constatada no gráfico da Figura 66 pode ser confirmada pelo cálculo da ANOVA cujos resultados estão nas Tabelas 24 e 25.

O valor-P de 0,45 na Tabela 25 comprova que não houve variação significativa para significância de 5% entre os dados de concentração para as diversas pressões aplicadas ao sistema para o bico com padrão de dispersão leque branco.

Tabela 24 – Resumo dos cálculos da ANOVA para o bico de padrão dispersão em forma de leque branco frente às diferentes pressões.

Pressão (bar)	Grupo	Contagem	Soma	Média	Variância
1.2	Linha 1	9	22,9	2,5	0,1
1.0	Linha 2	9	22,8	2,5	0,1
0.8	Linha 3	9	24,5	2,7	0,2
vácuo	Linha 4	9	19,0	2,1	2,3

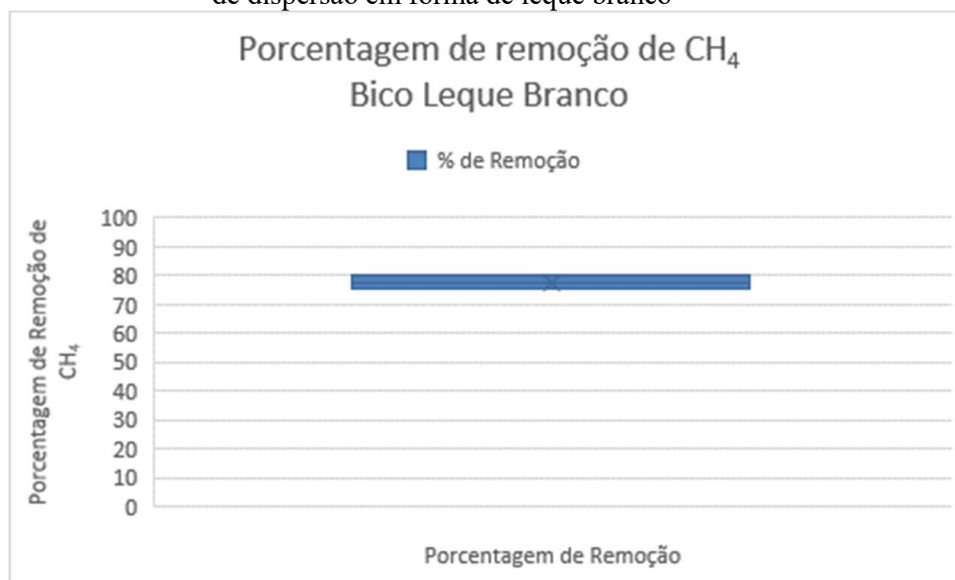
Fonte: Autoria própria

Tabela 25 – Cálculo da ANOVA para o bico de padrão dispersão leque branco frente às diferentes pressões.

Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Entre grupos	1,8	3	0,6	0,91	0,45	2,90
Dentro dos grupos	21,6	32	0,7			
Total	23,4	35				

Fonte: Autoria própria

Figura 67 – Gráfico da porcentagem de remoção de metano dissolvido – bico com padrão de dispersão em forma de leque branco



Fonte: Autoria própria

A pequena dispersão nos resultados de eficiência de remoção do metano dissolvido da Figura 67 comprova que o bico com padrão de dispersão leque branco possui uma

eficiência de remoção do metano dissolvido no efluente de reatores UASB em torno de 77%.

4.5.5 Comparação entre os bicos hidráulicos

Ao comparar os bicos, como em nenhum deles houve variação para significância de 5% entre os dados de concentração para as diversas pressões aplicadas ao sistema, vamos comparar todos os dados obtidos para cada bico. As concentrações médias efluentes obtidas estão na Tabela 26:

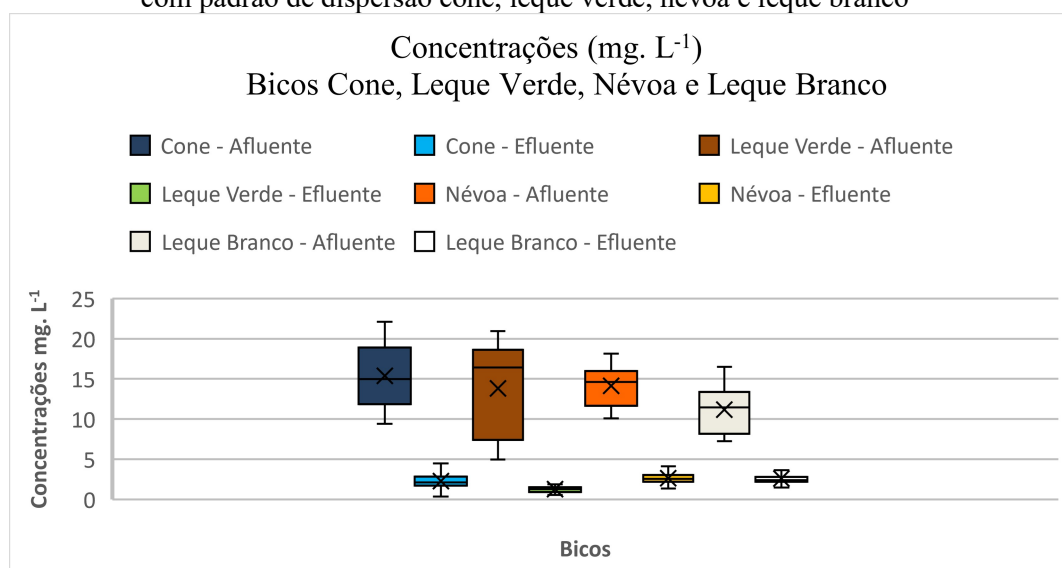
Tabela 26 - Resultados de concentração e remoção dos diversos bicos.

Médias das concentrações de afluente e efluente (mg. L ⁻¹)					
Bico	Afluente	Efluente	Diferença	Desvio Padrão	% de Remoção
Cone	15,36	2,28	13,08	0,93	85,26
Leque Verde	13,82	1,25	12,57	0,35	90,89
Névoa	14,15	2,62	11,53	0,78	80,49
Leque Branco	11,18	2,51	8,67	0,35	77,64

Fonte: Autoria própria

Com os dados obtidos experimentalmente foi obtida a Figura 68 do gráfico das concentrações de metano dissolvido afluente e efluente ao sistema com cada bico.

Figura 68 – Gráfico das concentrações de metano dissolvido afluentes e efluentes – bicos com padrão de dispersão cone, leque verde, névoa e leque branco



Fonte: Autoria própria

A diferença entre as concentrações de metano dissolvido afluentes e efluentes apresentadas no gráfico da Figura 68 fornece uma visualização da eficiência obtida pelo sistema para cada bico.

Cabe saber se há diferença significativa entre os bicos. Para tanto, o cálculo da ANOVA apresentam os resultados nas Tabelas 27 e 28.

Tabela 27 – Resumo dos cálculos da ANOVA da média das concentrações para comparação dos bicos hidráulicos.

Grupo	Contagem	Soma	Média	Variância
Leque Branco	39	97,7	2,5	0,1
Névoa	41	107,3	2,6	0,6
Leque Verde	51	63,6	1,3	0,1
Cone	51	116,4	2,3	0,9

Fonte: Autoria própria

Tabela 28 – Cálculo da ANOVA da média das concentrações para comparação dos bicos hidráulicos.

Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Entre grupos	56,2	3	18,7	42,78	7,19E-21	2,66
Dentro dos grupos	77,9	178	0,4			
Total	134,0	181				

Fonte: Autoria própria

O valor-P de 7.19E-21 na Tabela 28 comprova que houve variação significativa para significância de 5% entre os dados de concentração para os diversos bicos.

Assim, torna-se necessária uma investigação para determinar qual bico é estatisticamente diferente dos demais. Para tanto é necessário fazer o teste de normalidade para determinar qual o melhor método para a comparação dos dados.

Fazendo o teste de Lilliefors L para normalidade, temos a Tabela 29.

Tabela 29 – Teste de Lilliefors L para normalidade

	Cone	Leque Verde	Névoa	Leque Branco
Lilliefors L	0,123	0,096	0,123	0,128
p(normal)	0,051	0,274	0,118	0,107

Fonte: Autoria própria

Dado que todos os valores de p(normal) são maiores que 0,05, temos que todos os bicos forneceram dados de concentração com distribuição normal.

Sendo que todos os grupos possuem distribuição normal, o teste de Tukey passa a ser o mais indicado para a análise estatística entre os bicos.

Isto porque, dentre os testes de comparações múltiplas, o Teste de Tukey é capaz de fazer comparações entre todos os pares e também por ser de fácil aplicação.

Outra denominação de Teste de Tukey é Teste de Tukey HSD (Teste de Tukey da Diferença Honestamente Significativa).

Esse teste foi desenvolvido por John Wilder Tukey e apresentado em 1949 no artigo “*Comparing Individual Means in the Analysis of Variance*” (Biometrics. 5 (2): 99–114. JSTOR 3001913) e o resultado para o presente trabalho é apresentado na Tabela 30. (TUKEY, 1949)

Tabela 30 – Resultado do Teste de Tukey para os quatro bicos

	Leque Branco	Névoa	Leque Verde	Cone
Leque Branco		0,881	0	0,3867
Névoa	1,046		0	0,0805
Leque Verde	12,66	13,96		1.48E-09
Cone	2,249	3,396	11,19	

Fonte: Autoria própria

Os resultados do teste de Tukey mostram que os resultados da concentração para o bico leque verde é diferente dos demais, pois possuem valores abaixo de 0,05.

Para saber o motivo dessa diferença é necessário aprofundar o estudo fazendo a análise do tamanho das gotas e sua distribuição para cada bico e comparar esses dados.

4.6 COMPARAÇÃO ENTRE OS TAMANHOS DE GOTAS DOS BICOS HIDRÁULICOS TESTADOS

Uma informação correta sobre o tamanho das gotas é um fator importante na otimização da utilização do bico hidráulico, especialmente em aplicações industriais como resfriamento de gás, condicionamento de gás, supressão de fogo e *spray drying*.

O tamanho das gotas refere-se ao tamanho da gota individual que faz parte do padrão do jato fornecido pelo bico. Cada bico fornece uma gama de tamanho de gotas chamada de distribuição do tamanho de gotas.

A distribuição do tamanho de gota depende do tipo de padrão fornecido e varia significativamente de bico para bico.

As propriedades do líquido, a capacidade do bico, a pressão e o ângulo também afetam o tamanho das gotas.

Com relação aos efeitos da pressão, baixas pressões geram gotas maiores e, como, na teoria, o tamanho da gota seria o fator determinante para a transferência de massa do gás dissolvido, foram analisados os tamanhos de gotas e chegou-se aos resultados apresentados nas Tabelas 31, 32 e 33.

Tabela 31 – Resultado da análise das gotas para os bicos cone e leque verde

	Bico Cone		Leque Verde	
	Diâmetro médio (μm)			
D43	523,76	40,65	704,51	159,15
D10	202,86	40,99	325,26	100,31
D50	498,20	44,18	686,94	163,42
D90	883,24	56,88	1106,21	208,29
span	1,37	0,16	1,14	0,16
Parâmetros de Forma				
circularidade	0,93	0,01	0,91	0,02
esfericidade	0,85	0,03	0,81	0,04
alongamento	1,15	0,03	1,19	0,06
Compactação	0,92	0,01	0,90	0,02
Adequação ao modelo Rosin-Rammler				
RR dm	593,37	6,64	794,49	4,79
RR n	2,10	0,06	2,52	0,04
RR r quadrado	0,9990		0,9996	

Fonte: Autoria própria

Tabela 32 – Resultado da análise das gotas para os bicos leque branco e névoa

	Leque branco		Névoa	
	Diâmetro Médio (μm)			
D43	998,67	97,07	552,29	53,87
D10	342,99	9,21	265,57	23,53
D50	925,45	79,34	541,89	50,20
D90	1742,10	210,04	853,69	96,78
span	1,51	0,10	1,09	0,08
Parâmetros de Forma				
circularidade	0,93	0,01	0,91	0,01
esfericidade	0,84	0,03	0,83	0,04
alongamento	1,16	0,04	1,17	0,05
Compactação	0,91	0,02	0,91	0,02
Adequação ao modelo Rosin-Rammler				
RR dm	1122,60	17,58	622,54	2,48
RR n	1,90	0,06	2,64	0,04
RR r quadrado	0,9979		0,9998	

Fonte: Autoria própria

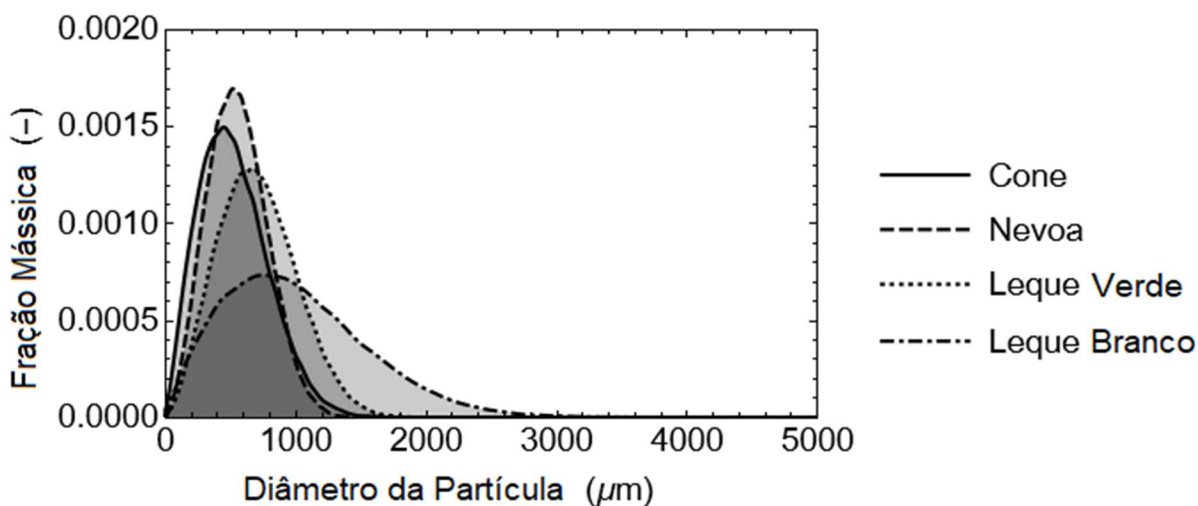
Tabela 33 – Resumo dos diâmetros médios de gotas para todos os bicos analisados

Diâmetro médio (μm)	
523,8	Cone
552,3	Névoa
704,5	Leque Verde
998,7	Leque Branco

Fonte: Autoria própria

Desses dados temos o gráfico da Figura 69 que mostra a dispersão dos tamanhos das gotas

Figura 69 – Gráfico da dispersão dos diâmetros de gotas



Fonte: Autoria própria

Pelo gráfico da Figura 69 é possível observar que o bico com padrão de dispersão leque branco possui um pico menor e uma distribuição maior do diâmetro das gotas.

Contudo, fazendo o teste de Tukey para a média dos diâmetros das gotas (Tabela 34) percebemos que o único bico que fornece gotas com diâmetro médio estatisticamente diferente dos demais é o bico com padrão de dispersão em forma de leque branco.

Tabela 34 – Teste de Tukey para o diâmetro médio das gotas dos 4 bicos hidráulicos testados

	Cone	Leque Verde	Leque Branco	Névoa
Cone		0,5628	0,009978	0,9999
Leque Verde	1,902		0,06256	0,6028
Leque Branco	6,206	4,304		0,01096
Névoa	0,1022	1,8	6,104	

Fonte: Autoria própria

Com isso temos que o diâmetro das gotas não foi o motivo da eficiência do bico com dispersão em forma de leque verde ter obtido resultado estatisticamente diferente dos demais.

A distribuição do tamanho de gotas (span) que poderia ser outro fator determinante não resultou em diferença estatisticamente relevante conforme pode ser observado nos resultados do teste de Tukey para a distribuição do tamanho de gotas dos 4 bicos hidráulicos testados apresentados na Tabela 35.

Tabela 35 – Resultado do teste de Tukey para a distribuição do tamanho de gotas dos 4 bicos hidráulicos testados

	Cone	Leque Verde	Leque Branco	Névoa
Cone		0,9999	0,2049	0,9771
Leque Verde	0,09394		0,224	0,9647
Leque Branco	3,1	3,006		0,1184
Névoa	0,5637	0,6576	3,664	

Fonte: Autoria própria

Cabe, então, antes de propor uma resposta para o motivo da discrepância estatística do bico com padrão de dispersão em forma de leque verde, analisar como ocorre a transferência de massa.

Para isso, o cálculo dos adimensionais pode esclarecer alguns pontos.

Para o cálculo dos adimensionais é necessário estabelecer uma pressão e saber a vazão para essa pressão nos diversos bicos.

A pressão estabelecida foi de 2 bar e, para essa pressão, as vazões dos bicos é dada na Tabela 36.

Tabela 36 – Resumo das vazões para os diversos bicos na pressão de 2 bar.

	ml/s	l/min
Cone	13,84	0,8304
Névoa	13,51	0,8106
Leque Verde	10,43	0,6258
Leque Branco	105,17	6,3104

Fonte: Autoria própria

Com os dados de vazão e as propriedades físicas do fluido (viscosidade, μ , massa volumétrica, ρ , coeficiente de difusão, D_{AB}), calculada a velocidade, u , e as dimensões da superfície por onde este escoar, sendo L a sua dimensão característica, o coeficiente de transferência de massa pode ser escrito como sendo $k_{G,L}=f(\mu, \rho, D_{AB}, u, L)$.

Além disso, os números adimensionais característicos de um processo de transferência de massa por convecção forçada podem ser calculados:

- número de Reynolds, $Re = \rho \cdot u \cdot L / \mu$ que caracteriza o escoamento do fluido;
- número de Schmidt, $Sc = \mu / (\rho \cdot D_{AB})$ que relaciona propriedades físicas do fluido;
- número de Sherwood, $Sh = k_{G,L} \cdot L / D_{AB}$ que representa o aumento da transferência de massa como resultado do movimento do fluido (“convecção”) relativamente à transferência de massa apenas ao nível molecular (difusão).

Partindo desses três e das propriedades físicas do fluido, outros números adimensionais podem ser obtidos, tais como:

- número de Stanton para transferência de massa, $St_m = Sh / (Re \cdot Sc) = k_{G,L} / u$
- número de Peclet para transferência de massa, $Pe_m = Re \cdot Sc = u \cdot L / D_{AB}$
- fator de Colburn, $j_D = St_m \cdot Sc^{2/3} = (k_{G,L} / u) \cdot Sc^{2/3}$

Com as propriedades físicas obtidas da literatura, densidade $\rho = 998 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$, viscosidade $\mu = 0.00089 \text{ Pa} \cdot \text{s}$, e difusividade de metano em água, para $30 \text{ }^\circ\text{C}$, obtida de Chen et al (2018), $D_{\text{CH}_4 \text{ H}_2\text{O}} = 1,71 \times 10^{-5}$, pode ser calculado o número de Schmidt Sc , que, como depende apenas das propriedades físicas do fluido, será o mesmo para todos os bicos e tem o valor de 522. (CHEN et al., 2018)

Os valores calculados de Reynolds, Peclet, Sherwood e do coeficiente de transferência de massa estão apresentados na Tabela 37.

Tabela 37 – Número de Reynolds, Peclet, Sherwood e do coeficiente de transferência de massa para os diversos bicos na pressão de 2 bar

Bico	Re	Pe _m	Sh	K _l (m/s)
Cone	7112	3708739	401	1.31E-03
Névoa	8736	4555777	444	1.37E-03
Leque Verde	7016	3658669	398	9.66E-04
Leque Branco	37,609	19613750	919	1.57E-03

Fonte: Autoria própria

O valor do número de Sherwood foi obtido da correlação apresentada por Basmadjian (2005), para escoamento turbulento ($Re > 2100$, Seagrave 1961), dada na equação 75. (BASMADJIAN, 2007; SEAGRAVE; FAHIEN, 1961)

$$Sh = 2.0 + 0.60 (Re)^{0.5} (Sc)^{0.33} \quad (75)$$

Partindo da definição do número de Sherwood, equação 76, foi possível obter o coeficiente de transferência de massa apresentado na Tabela 38.

$$Sh = \frac{k_L d}{D_{AB}} \quad (76)$$

O coeficiente de transferência de massa é a constante da taxa de difusão que relaciona a taxa de transferência de massa, a área de transferência de massa e a mudança de concentração como força motriz da transferência de massa.

Apesar de todos os dados e cálculos, nenhum resultado forneceu evidência suficiente sobre o motivo do bico leque verde ter obtido um resultado estatisticamente diferente dos demais bicos.

O tamanho e dispersão de gotas se mostraram estatisticamente semelhantes para os bicos, com exceção do bico com padrão de dispersão leque branco (no caso aquele que permite uma vazão maior do que a do outro bico leque, o verde), o que era de se esperar por ser um bico maior e que permite um tamanho de gotas maior.

A análise dos adimensionais mostrou que o valor do coeficiente de transferência de massa para o bico com padrão de dispersão em forma de leque verde é menor, o que significa que ele oferece uma menor resistência ao transporte de massa.

Contudo, o esperado seria que quanto menor a gota maior a transferência de massa, o que não ocorreu, pois o diâmetro médio das gotas do bico com padrão de dispersão em forma de leque foi maior do que o de padrão cone e névoa conforme se observa na Tabela 33.

Analisando a literatura, assim como no caso de Glória et al. (2016) em que o tamanho da queda influenciou na eficiência da transferência de massa, no caso presente, quanto menor a vazão, maior o tempo de contato com a atmosfera com pressão negativa permitindo uma maior transferência de massa. Além disso, a retirada constante do gás pela bomba de vácuo, mantém a diferença de concentração de metano entre a camada limite e o ambiente, aumentando, assim, a transferência de massa. (GLÓRIA et al., 2016)

A menor vazão foi fornecida pelo bico leque verde, conforme apresentado na Tabela 36 o que ajuda a entender o porquê esse bico forneceu a melhor eficiência.

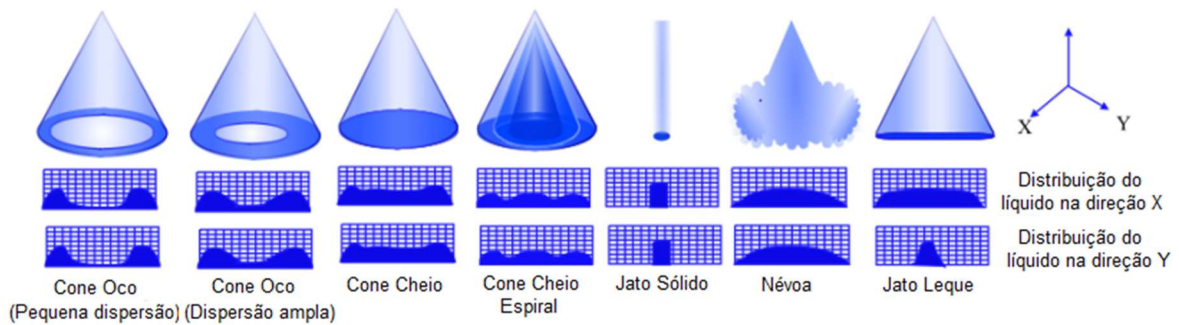
Outro fator apontado na literatura também pode ajudar a esclarecer esse fenômeno é o fator de parede, no qual o líquido escorre pela parede da coluna.

No experimento o bico não pode ser instalado no centro da coluna (câmara de expansão) pois as entradas no equipamento eram fixas e a entrada em que o bico teve de ser instalado estava mais próxima à parede.

Com isso, parte dos jatos atingiam a parede em um curto espaço de tempo e não seguiram o percurso normal de queda, mas escorreram pela lateral da câmara de expansão.

Como os bicos com padrão de saída cone e névoa possuem uma área maior de saída capaz de atingir a parede, como pode ser visto na Figura 70, a eficiência desses bicos pode ter sido afetada por essa característica do equipamento experimental

Figura 70 - Padrão de distribuição de líquido para diferentes bicos atomizadores.



Fonte: The Spray Nozzle People, 2023.

Resumindo, apesar de as gotas formadas pelo bico com dispersão em forma de leque terem sido maiores, a menor vazão, o menor coeficiente de transferência de massa e o fato de uma menor parte de seu jato atingir a parede podem ter sido as causas de sua maior eficiência.

4.7 BALANÇO ENERGÉTICO

Para fazer a análise energética é necessário, inicialmente, delimitar o escopo da análise, para que fique claro o que está sendo considerado e quais os limites do estudo.

Após a delimitação do estudo, faz-se mister saber o valor dos equipamentos a serem utilizados.

A seguir, deve ser calculada a energia necessária para a operação desses equipamentos e, por fim, calcular a quantidade de energia que poderia ser economizada com o uso do equipamento.

A partir desses dados pode ser calculado uma estimativa inicial para recuperar o investimento.

4.7.1 Cálculos preliminares

O metano produzido pela ETE Laranja Azeda pode ser calculado por diversas metodologias. Uma delas é por meio da fórmula fornecida pelo IPCC, que consta do

apêndice A, outra pela metodologia usando dados e equações baseadas nas relações estequiométricas apresentada no apêndice C (DOORN et al., 2006; RITTMANN; MCCARTY, 2001).

Contudo, o cálculo usando o software ProBio 1.0 baseado nas equações de balanço de DQO nos reatores permite relacionar o metano produzido com o metano dissolvido, além de fornecer diversas outras informações (LOBATO, 2011).

Usando o software fornecido pelo INCT – ETES Sustentáveis no site: <https://etes-sustentaveis.org/where-we-work/>, os dados da ETE Laranja Azeda e os dados das situações típicas fornecidas, temos os seguintes resultados apresentados nas Tabelas 38, 39, 40, 41, 42, 43, 44 e 45 (INCT - ETES SUSTENTÁVEIS, 2023).

Tabela 38 - Dados de entrada do programa ProBio 1.0 - Programa de estimativa de produção de biogás em reatores UASB

Dados de Entrada	
DQO afluyente (mg/L):	647
Vazão (m ³ /d):	14520
Concentração de SO ₄ no afluyente (mg/L):	60
Eficiência remoção DQO (%):	75
Eficiência redução SO ₄ (%):	75
Coef. produção de lodo (kgSV/kgDQOrem):	0,15
Coef. produção DQO-lodo (kgDQO-lodo/kgDQOrem):	0,213
Temperatura operacional do reator (°C):	30
Perda de metano na fase gasosa com o gás residual (%):	5
Fator de Supersaturação de CH ₄ na fase líquida:	0,7028
Outras perdas de metano (%):	5

Fonte: Autoria própria

Tabela 39 - Parâmetros analisados pelo programa ProBio 1.0 - Programa de estimativa de produção de biogás em reatores UASB

Balanço de cargas orgânicas	
Carga DQO afluyente (kgDQO. d ⁻¹):	9.394,4
Carga SO ₄ afluyente (kgSO ₄ . d ⁻¹):	871,2
Carga DQO efluyente (kgDQO. d ⁻¹):	2.348,6
Carga DQO removida (kgDQO. d ⁻¹):	7.045,8
Carga DQO utilizada na redução do SO ₄ (kgDQO. d ⁻¹):	435,8
Carga DQO convertida em lodo (kgDQO-lodo. d ⁻¹):	1.500,8
Carga DQO convertida em CH ₄ (kgDQO-CH ₄ . d ⁻¹):	5.109,3
% DQO convertida em biomassa (%):	21,3
% DQO utilizada na redução do SO ₄ (%):	6,2
% DQO convertida em metano (%):	72,5

Fonte: Autoria própria

Tabela 40 - Relação da DQO convertida em CH₄ pelo programa ProBio 1.0 - Programa de estimativa de produção de biogás em reatores UASB

Relação da DQO convertida em CH ₄	
Conversão em metano recuperado no biogás (%):	80,2
Perda como metano dissolvido (%):	10,8
Perda como metano na fase gasosa (%):	8,9

Fonte: Autoria própria

Tabela 41 - Balanço DQO no reator UASB calculado pelo programa ProBio 1.0 - Programa de estimativa de produção de biogás em reatores UASB

Balanço de DQO no reator UASB	
Carga DQO afluyente no reator (%):	100
DQO convertida em biomassa (%):	16,0
Utilizada pelas bactérias na redução do SO ₄ (%):	4,6
DQO não convertida em metano e perdida com o efluente (%):	25,0
DQO convertida metano e perdida dissolvida com o efluente (%):	5,9
DQO convertida em metano perdida com o gás residual (%):	2,4
DQO convertida em metano perdida para a atmosfera (%):	2,4
DQO convertida em metano presente no biogás (%):	43,6
Eficiência do reator UASB (%):	75,0

Fonte: Autoria própria

Tabela 42 - Produção de metano e biogás calculada pelo programa ProBio 1.0 - Programa de estimativa de produção de biogás em reatores UASB

Produção de metano e biogás	
% de metano no biogás (%):	70,0
Perda de metano dissolvido no efluente (mg. L ⁻¹):	9,5
Carga DQO convertida em metano (kgDQO-CH ₄ . d ⁻¹):	5.109,3
Fator correção de temperatura (kgDQO. m ⁻³):	2,6
Perda volumétrica de metano com o efluente (m ³ . d ⁻¹):	215,1
Perda volumétrica de metano com o gás residual (m ³ . d ⁻¹):	88,5
Outras perdas volumétricas de metano (m ³ . d ⁻¹):	88,5
% de perda de metano com o efluente (%):	10,8
% de perda de metano com o gás residual (%):	4,5
Produção real de metano no biogás (m ³ . d ⁻¹):	1.592,9
Produção real de biogás (m ³ . d ⁻¹):	2.274,4

Fonte: Autoria própria

Tabela 43 - Perdas normalizadas de metano e de energia calculadas pelo programa ProBio 1.0 - Programa de estimativa de produção de biogás em reatores UASB

Perdas normalizadas de metano e de energia	
Perda de DQO metano com o efluente (kgDQO CH ₄ . d ¹):	553,7
Perda de DQO metano com o gás residual (kgCH ₄ . d ¹):	227,8
Outras perdas de DQO metano (kgCH ₄ . d ¹):	227,8
Perda normalizada de metano com o efluente (Nm ³ . d ¹):	193,8
Perda normalizada de metano com o gás residual (Nm ³ . d ¹):	79,7
Outras perdas normalizadas de metano (Nm ³ . d ¹):	79,7
Perda total normalizada de metano (Nm ³ . d ¹):	353,3
Perda de potencial energético (kWh. d ¹):	3.497,3

Fonte: Autoria própria

Tabela 44 - Potencial de geração de energia calculada pelo programa ProBio 1.0 - Programa de estimativa de produção de biogás em reatores UASB

Potencial de geração de energia	
Produção normalizada de metano (Nm ³ . d ⁻¹):	1.435,2
Taxa de emissão de metano (CO ₂ equivalente):	9.429,0
Produção normalizada de biogás (Nm ³ . d ⁻¹):	2.049,2
Energia química disponível (kWh. d ⁻¹):	14.208,1

Fonte: Autoria própria

Tabela 45 - Relações volumétricas e energéticas unitárias calculadas pelo programa ProBio 1.0 - Programa de estimativa de produção de biogás em reatores UASB

Relações volumétricas e energéticas unitárias	
Volume de metano per capita (NL. hab ¹ . d ¹):	17,79
Volume de metano por vazão de esgoto (Nm ³ . m ³ esgoto tratado):	0,10
Volume de metano por DQO removida (Nm ³ . kgDQO remov. ¹):	0,20
Volume de biogás per capita (NL. hab ¹ . d ¹):	25,40
Volume de biogás por vazão de esgoto (Nm ³ . m ³ esgoto tratado):	0,14
Volume de biogás por DQO removida (Nm ³ . kgDQO remov. ¹):	0,29
Energia produzida por volume de esgoto tratado (kWh. m ³ esgoto tratado):	1,0
Energia produzida por massa de DQO removida (kWh. kgDQO removida ¹):	2,02
Energia por volume de biogás produzido (kWh. Nm ³ biogás ¹):	6,93
Energia produzida per capita tratado (kWh. hab. ¹ . d ¹):	0,2

Fonte: Autoria própria

Obs: O ProBio é um programa de estimativa de produção de biogás em reatores UASB, sendo seu uso livre e seus direitos reservados a equipe técnica de desenvolvimento. Os elaboradores do programa não se responsabilizam sobre seu uso.

Contatos: gustavorcp@sanepar.com.br / julio.rietow@gmail.com

4.7.2 Delimitação do escopo

O resultado do programa ProBio 1.0 - Programa de estimativa de produção de biogás em reatores UASB, apresentado na Tabela 40, informa que 80,2% do metano produzido é recuperado pelo sistema de separação trifásica e 10,8% seriam perdidos como metano dissolvido no efluente.

Assim, se a remoção do metano for ocorrer, ela deve ser calculada em função do valor do metano recuperado pelo sistema de separação trifásica e, não a partir da remoção do metano dissolvido.

Isto posto, não entrará no cálculo a infra-estrutura para o aproveitamento do gás como o gasômetro e os motores para a recuperação da energia.

Por outro lado, não entrará no computo da energia, aquela que pode ser recuperada pelos separadores trifásicos, mas apenas aquela que pode ser recuperada a partir do metano dissolvido no efluente dos reatores UASB.

Estipulado o volume de controle da análise, cabe iniciar a análise dos custos com os equipamentos.

4.7.3 Custo da aquisição dos equipamentos

De início, seria necessário comprar uma bomba capaz de bombear tanto a vazão média como a vazão máxima da ETE a fim de bombear o efluente dos reatores para os bicos hidráulicos.

No caso estudado, uma bomba Imbil BMI 250-330 de 1160 rpm, em ferro fundido, vedação gaxeta - norma ansi b16.1 125 lb ff, capaz de bombear tanto a vazão média como a vazão máxima da ETE Laranja Azeda, possui um valor de R\$ 54.825,00 cotada junto à ND Bombas.

O motor cotado na Lilo Redutores para essa bomba foi o Motor Trifásico Weg de 50cv, 1770 RPM, 220/380v Trifásico. (50cv-4P-200L-B3D-IP55-220/380v-W22-IR3) – com valor de R\$ 21.423,77.

A câmara de dessorção poderia ser uma caixa de água de 20.000 L, pois a ETE possui uma Torre de Carga de 10.200 litros que não afoga nem fica totalmente vazia, que é essencialmente uma caixa de água, fechada e estanque como deve ser a câmara de dessorção.

A cotação da Caixa D'Água Fibra Bakof Tec 20.000L com tampa, na empresa Cassol Centerlar forneceu um valor de R\$ 13.208,00.

A caixa cotada possui diâmetro de base de 2,5 metros, altura com tampa de 3,65 metros e altura sem tampa de 3,36 metros.

Considerando uma altura de 2 metros de coluna de água mantida constante por uma válvula a fim de evitar que a caixa fique vazia e perca o vácuo, temos um volume de aproximadamente 8 m³ de gás que deve ficar a uma pressão de - 0,5 bar.

Como a vazão de gás removido seria de 193,8 m³. dia⁻¹, (8,1 m³. h⁻¹) temos que a bomba de vácuo precisaria oferecer 5 cfm (ft³. min⁻¹).

A bomba de vácuo cotada foi a bomba BVM II-120/46 da OMEL, que possui duas rotações para sucção 3450 e 2900 rpm. Mesmo com a rotação mais baixa, a capacidade dela de sucção de 34 m³. h⁻¹ oferece uma pressão residual de 85 mbar (0,085 bar), sendo, portanto, mais baixa do que a aplicada no ensaio.

O custo dessa bomba ficou em R\$ 9.166,07 cotada junto à empresa Vallair 35.

O motor cotado para essa bomba seria o motor Motor Trifásico Blindado 2,00 CV - 2 Polos - 220/380V - IR3 Premium – Weg, capaz de fornecer 3600 rpm, com custo de aquisição de R\$ 2.208,00 cotado na Royal Maquinas e Equipamentos.

O outro equipamento necessário para o sistema seriam os bicos hidráulicos.

A cotação obtida da empresa Spraying Systemas Co. foi para o bico VEEJET H3/4U-SS95400, em aço inox, hidráulico com padrão de jato tipo leque de ¾ de polegada com ângulo de 95° que, pelo catálogo, é capaz de receber 158 L. min⁻¹ a uma pressão de 3 bar.

A vazão máxima de projeto da ETE Laranja Azeda é de 30.030 L. min⁻¹.

Com isso, para bombear a vazão máxima da ETE seriam necessários 191 bicos.

Como o valor de cada bico é de R\$ 229,35 o valor total dos bicos seria de R\$ 43.805,85.

4.7.4 Energia gasta pelos equipamentos

Nessas condições, o motor a ser usado iria consumir em torno de 50 cv, o que daria

um consumo de energia elétrica de 26.640 KWh. mês⁻¹ considerando que a bomba funcionaria 24 horas por dia, 30 dias por mês.

Multiplicando esse valor pela tarifa de R\$ 0,60390260. KWh⁻¹, o gasto seria de R\$ 16.087,97 por mês.

O gasto energético da bomba de vácuo seria de 4,5 KW, o que daria 3.240 KWh. mês⁻¹ considerando que a bomba funcionaria 24 horas por dia, 30 dias por mês e um gasto de R\$ 1.956,64 por mês.

Além disso, a bomba de vácuo, por possuir selo hidrico, consome 220 L. h⁻¹ de água, o que geraria uma consumo mensal de 158,4 m³. mês⁻¹.

O valor da tarifa industrial do SAEP é dado na Figura 71

Figura 71 - Imagem da tabela de tarifas de água para consumidores industriais do SAEP a partir de março de 2023.

CATEGORIA INDUSTRIAL				
FAIXAS DE CONSUMO	UNIDADE	TARIFA DE ÁGUA (R\$)	TARIFA DE ESGOTO (R\$)	TOTAL (R\$)
De 0 a 40 (mínimo)	mês	48,82	48,82	97,64
De 41 a 50	m ³	8,79	8,79	17,58
De 51 a 100	m ³	9,57	9,57	19,14
De 101 a 500	m ³	12,09	12,09	24,18
De 501 a 1.000	m ³	14,00	14,00	28,00
Acima de 1.001	m ³	17,74	17,74	35,48

Fonte: SAEP 2023

Com isso, o gasto com a tarifa de água e esgoto relativo ao consumo da bomba seria de R\$ 2.950,88.

4.7.5 Balanço de energia do sistema

Considerando a remoção média do bico leque de 12,57 mg. L⁻¹, poderiam ser recuperados 0,1745 KW. m⁻³.

Como os custos foram calculados para a vazão final de plano, que é de 30.030 L. min⁻¹ ou 1801,8 m³. h⁻¹, assim, os equipamentos dimensionados e o custo de utilização do conjunto motor-bomba foram considerados para essa vazão.

Já para calcular o valor da recuperação de gastos, também consideramos a vazão de projeto de final de plano para a ETE Laranja Azeda que é de 1.801,8 m³. h⁻¹.

Dessa forma, poderiam ser recuperados 226.378 KWh. mês⁻¹.

Contudo, a eficiência para transformação desse potencial recuperado em energia elétrica é de apenas 40%, o que geraria uma recuperação de 90.551 KWh. mês⁻¹.

A economia, já considerando essa perda, seria de R\$ 54.684,14.

Dessa forma, o investimento inicial seria a soma dos valores da bomba, do motor e dos bicos.

O valor da bomba é de R\$ 54.825,00.

O valor do motor é de R\$ 21.423,77.

O valor da bomba de vácuo é de R\$ 9.166,07.

O valor do motor da bomba de vácuo é de R\$ 2.208,00.

O valor do reservatório que serviria como câmara de expansão é de R\$ 13.208,00

O valor dos bicos é de 43.805,85.

Assim, o valor total do investimento inicial é de R\$ 144.636,69.

Considerando que seria interessante ter pelo menos um item reserva para cada equipamento, esse valor seria de R\$ 289.273,38

O lucro mensal do investimento seria o ganho da energia gerado pela recuperação menos o gasto de energia consumido pelo sistema.

O consumo de energia mensal da bomba trabalhando 24 horas por dia e 7 dias por semana calculando em um mês comercial de 30 dias é 26.640 kWh o que gera um custo de R\$ 16.087,97.

O consumo de energia mensal da bomba de vácuo trabalhando 24 horas por dia e 7 dias por semana calculando em um mês comercial de 30 dias é 3.240 kWh gerando um custo de R\$ 1.956,64.

O consumo de mensal de água da bomba de vácuo trabalhando 24 horas por dia e 7 dias por semana calculando em um mês comercial de 30 dias é 4.886 kWh o que geraria um custo de R\$ 2.950,88 mensais.

O que totaliza um gasto mensal de 34.766 kWh de energia e R\$ 20.995,49.

Como o consumo de energia daria um gasto mensal de R\$ 20.995,49, enquanto que o sistema geraria uma economia de R\$ 54.684,14 mensais.

Assim, o lucro líquido seria de R\$ 33.688,65.

Com esses dados, levariam 10 meses para recuperar o investimento.

Mesmo assim, a viabilidade econômica do projeto deve ser analisada caso a caso.

Como exemplo com a vazão atual da ETE de 600 m³. h⁻¹ teríamos 105 kW ou 2.513 kWh. dia⁻¹, 75.384 kWh. mês⁻¹.

Contudo, esse valor seria o valor bruto, mas usando uma eficiência de 40%, o valor útil seria de 30.154 kWh. mês⁻¹.

Com o gasto mensal calculado de 34.766 kWh. mês, haveria um déficit energético de 4.612 kWh. mês⁻¹, o que indica que o sistema, nesse caso, não seria viável energética e economicamente.

No caso em estudo, a vazão de equilíbrio seria aquela que gerasse uma energia útil de 34.766 kWh. mês⁻¹, o que equivaleria a 86.934 kWh. mês⁻¹ de energia bruta.

Usando a mesma remoção bruta do bico com padrão de dispersão leque, de cor verde, de 0,1745 kWh. m⁻³, a vazão mínima da ETE para atingir o valor de equilíbrio deveria ser de 692 m³. h⁻¹.

Esse fato demonstra que cada caso deve ser analisado individualmente, levando em conta as características de cada ETE e a estrutura já disponível deve ser analisada.

A ETE Laranja Azeda, por exemplo, já possui 2 bombas que elevam o efluente dos reatores UASB para uma torre de carga a fim de ganhar altura manométrica para que o efluente possa escoar para os filtros biológicos percoladores.

A torre de carga poderia servir como câmara de vácuo.

Como apenas 2 dos três reatores estão construídos e em funcionamento, o número de bicos a serem adquiridos seria de 128 bicos e o gasto inicial de aquisição seria de R\$ 29.356,80.

Já existem 2 bombas de vácuo na ETE para a limpeza do interior dos separadores trifásicos, sendo que bastaria uma para criar o vácuo necessário na torre de carga.

Apesar disso, essa bomba de vácuo não funciona 24 horas por dia 7 dias por semana, devendo seu consumo energético ser levado em consideração nas contas.

Da análise dos motores usados por essas bombas (motores de 30 cv) ligados 24 horas por dia, 30 dias por mês conclui-se que o consumo energético da ETE iria dobrar e inviabilizar o projeto, sendo a alternativa a compra de uma nova bomba de vácuo (que poderia ser a discriminada anteriormente).

Esse exemplo mostra a necessidade da análise de viabilidade para cada caso concreto, lembrando que esses cálculos pressupõem que a estação de tratamento de efluentes já possui um sistema de recuperação de gases e de aproveitamento energético.

Por fim, cabe lembrar que os cálculos de viabilidade econômica aplicados para o gás que poderia ser recuperado nos separadores trifásicos devem ser feitos levando-se em conta os gastos para a construção de todo o sistema de aproveitamento energético desse

gás, como linhas de gás, gasômetro, eventual necessidade de lavagem desse gás, geradores e/ou outras opções de uso da energia, como secagem de lodo.

5 CONCLUSÕES

Os resultados da primeira etapa do trabalho mostram que existe metano dissolvido na saída dos reatores UASB, no caso da ETE Laranja Azeda, em uma concentração média de 14,70 mg. L⁻¹, o que representa aproximadamente 70,28 % da saturação.

Ao multiplicar esse valor pela vazão média da estação no período da coleta, teríamos uma perda de aproximadamente 6.400 Kg de metano por mês, o que equivaleria a uma perda de 88.800 KWh por mês.

Esses valores, que valem para a ETE estudada, mostram que a energia capaz de ser recuperada não é desprezível.

Mesmo considerando que a maior eficiência dos equipamentos atuais para a transformação dessa energia em energia elétrica é de 40%, para o caso estudado, haveria uma economia de energia elétrica de aproximadamente 35.500 KWh por mês, um valor que não pode ser desconsiderado.

O sistema testado provou ser eficiente na retirada do metano dissolvido com uma eficiência variando entre 78 e 91%, conforme pode ser observado na Tabela 25, com uma remoção de 8,7 a 13,1 mg. L⁻¹.

Utilizando bicos hidráulicos, houve diferença na remoção apenas para o bico com padrão de saída do tipo leque, que conseguiu atingir uma eficiência de retirada de metano do efluente líquido de 90%.

A título ilustrativo, a concentração média de metano de 12,57 mg. L⁻¹, obtida no caso em tela, removeria 5.500 Kg de metano por mês, o equivalente a aproximadamente 76.000 kWh por mês.

Dada a eficiência de 40% para a transformar essa energia em energia elétrica, a economia gerada seria de aproximadamente 30.000 KWh por mês.

Para exemplificar, para a condição estudada, e sabendo que o valor da tarifa da Neoenergia Elektro até agosto de 2023 era de R\$ 0.6039026, haveria uma economia de aproximadamente R\$ 18.000,00 (dezoito mil reais) mensais na conta de energia elétrica.

A análise energética provou que o sistema é capaz de atingir um equilíbrio energético e econômico, mas cada caso concreto deve ser analisado.

Dessa forma, a conclusão é a de que o método proposto deve continuar a ser estudado pois fornece uma alternativa com alta eficiência e baixo custo de implantação e manutenção para a remoção do metano dissolvido em efluentes.

6 PROPOSTA DE TRABALHOS FUTUROS

1. Durante a execução do trabalho não houve problema de entupimento dos bicos ou necessidade de limpar as peneiras, contudo, deve ser ressaltado o fato de que o tempo de trabalho do sistema não foi elevado. O sistema deve ser testado para essa condição.
2. Não pôde ser feita uma análise mais detalhada sobre os efeitos do choque das gotas contra a parede. Poderia ser comparada a eficiência dos bicos em vazão livre e chocando-se com um anteparo a fim de determinar qual a melhor condição de trabalho.
3. A opção de o vácuo servir como sucção do efluente poderia ser melhor testada a fim de se prescindir da bomba de sucção diminuindo o consumo de energia e ampliando a viabilidade econômica do sistema.
4. A variação da força do vácuo na câmara de expansão pode ser testada para verificar se há melhora na eficiência do sistema para um vácuo maior e analisar o efeito econômico da solução.
5. A análise do processo operado de forma contínua permitiria, em tese, obter um gás de saída da câmara de expansão a vácuo com características mais constantes, permitindo uma análise de sua composição a fim de se saber o teor, a porcentagem de metano e o seu potencial energético de forma mais precisa.

REFERÊNCIAS

ABES ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL; INCT ETES SUSTENTÁVEIS. **Coletânea de Notas Técnicas 1: Valoração e gerenciamento de subprodutos gasosos do tratamento do esgoto Parte B: Avanços nas técnicas de controle de emissões gasosas em ETEs com reatores anaeróbios**. Rio de Janeiro Zappellini Publishers, 2021.

AGRAWAL, L. K.; HARADA, H.; OKUI, H. Treatment of Dilute Wastewater in a UASB Reactor at a Moderate Temperature: Performance Aspects. **JOURNAL OF FERMENTATION AND BIOENGINEERING**, v. 83, n. 2, p. 179–184, 1997.

ALBERTO, M. C. R. et al. A sampling technique for the determination of dissolved methane in soil solution. **Chemosphere: Global Change Science**, v. 2, p. 57–63, 2000.

ALLEGUE, T. et al. Simultaneous nitrogen and dissolved methane removal from an upflow anaerobic sludge blanket reactor effluent using an integrated fixed-film activated sludge system. **Journal of Environmental Management**, v. 263, 1 jun. 2020.

APHA - AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION; AWWA - AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION; WEF - WATER ENVIRONMENTAL FEDERATION. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. Washington, DC, 1998.

ASTM. Standard Test Method for Measurement of Dissolved Gases Methane, Ethane, Ethylene, and Propane by Static Headspace Sampling and Flame Ionization Detection (GC/FID) 1. 2017.

BANDARA, W. M. K. R. T. W. et al. Removal of residual dissolved methane gas in an upflow anaerobic sludge blanket reactor treating low-strength wastewater at low temperature with degassing membrane. **Water Research**, v. 45, n. 11, p. 3533–3540, 2011.

BANDARA, W. M. K. R. T. W. et al. Anaerobic treatment of municipal wastewater at ambient temperature: Analysis of archaeal community structure and recovery of dissolved methane. **Water Research**, v. 46, n. 17, p. 5756–5764, 1 nov. 2012.

BASMADJIAN, D. **MASS TRANSFER Principles and Applications**. 2. ed. Boca Raton: CRC Press, 2007.

BENNETT, C. O.; MYERS, J. E. **Fenômenos de transporte de quantidade de movimento, calor e massa**. 2. ed. São Paulo: McGraw-Hill do Brasil, 1978. v. 1

BILLET, R.; SCHULTES, M. Prediction of mass transfer columns with dumped and arranged packings: Updated summary of the calculation method of Billet and Schultes. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 77, n. 6, p. 498–504, 1999.

BONFIM, D. **Bicos Atomizadores e Bicos Hidráulicos: Entenda a diferença entre eles**. Disponível em: <<https://blog.spray.com.br/bicos-atomizadores-e-bicos-hidraulicos-entenda-a-diferenca-entre-eles/>>. Acesso em: 20 jun. 2023.

BRANDÃO, C. et al. **Guia Nacional de Coleta e Preservação de Amostras: Água, Sedimento, Comunidades Aquáticas e efluentes líquidos**. 2. ed. Brasília DF: ANA - Agência Nacional de Águas, 2011.

BRASIL. **Guia técnico de aproveitamento energético de biogás em estações de tratamento de esgoto**. 1. ed. Brasília: Ministério das Cidades, 2015.

CABRAL, C. S. et al. Impact of microaeration bioreactor on dissolved sulfide and methane removal from real UASB effluent for sewage treatment. **Water Science and Technology**, v. 81, n. 9, p. 1951–1960, 1 maio 2020.

CANADO, A. et al. Gas-liquid mass transfer characterization in a thin shrinking film at an atomization nozzle. **International Journal of Heat and Mass Transfer**, v. 189, 15 jun. 2022.

CAO, X.; LEE, H. S.; FENG, X. Extraction of dissolved methane from aqueous solutions by membranes: Modelling and parametric studies. **Journal of Membrane Science**, v. 596, 15 fev. 2020.

CHEN, Q. et al. Review on microaeration-based anaerobic digestion: State of the art, challenges, and prospectives. **Science of The Total Environment**, v. 710, p. 136388, 25 mar. 2020.

CHEN, Y. A. et al. Measurements of diffusion coefficient of methane in water/brine under high pressure. **Terrestrial, Atmospheric and Oceanic Sciences**, v. 29, n. 5, p. 577–587, 1 out. 2018.

CHERNICHARO, C. A. DE L.; BRESSANI, T. **Consultoria para o aprimoramento da estrutura de separação trifásica e descarte de lodo dos reatores anaeróbios: ETE Laranja Azeda – Pirassununga - SP**. Belo Horizonte, maio 2022.

CHERNICHARO, C. A. L. et al. Anaerobic sewage treatment: state of the art, constraints and challenges. **Reviews in Environmental Science and Biotechnology**, v. 14, n. 4, p. 649–679, 1 dez. 2015.

CHERNICHARO, C. A. DE et al. Contribuição para o aprimoramento de projeto, construção e operação de reatores UASB aplicados ao tratamento de esgoto sanitário - Parte 1: Tópicos de Interesse. **Revista DAE**, v. 66, n. 214, p. 5–16, 2018.

COOKNEY, J. et al. Recovery of methane from anaerobic process effluent using poly-dimethyl-siloxane membrane contactors. **Water Science and Technology**, v. 65, n. 4, 1 fev. 2012.

COOKNEY, J. et al. Dissolved methane recovery from anaerobic effluents using hollow fibre membrane contactors. **Journal of Membrane Science**, v. 502, p. 141–150, 15 mar. 2016.

CRITTENDEN, J. C. et al. **MWH's Water Treatment**. 3. ed. Hoboken: John Wiley & Sons, Inc., 2005.

CUSSLER, E. L. **DIFFUSION MASS TRANSFER IN FLUID SYSTEMS**. 3rd Edition ed. New York: Cambridge University Press, 2009.

DANCKWERTS, P. V. THE DEFINITION AND MEASUREMENT OF SOME CHARACTERISTICS OF MIXTURES. **Appl. sci. Res. Section A**, v. 3, p. 279–296, 1952.

DOORN, M. R. J. et al. **2006 IPCC Guidelines for National Greenhouse Gas Inventories**. Paris, France, 2006.

GAL'CHENKO, V. F.; LEIN, A. YU.; IVANOV, M. V. Methane Content in the Bottom Sediments and Water Column of the Black Sea. **Microbiology**, v. 73, n. 2, p. 211–223, 2004.

GLÓRIA, R. M. et al. Stripping and dissipation techniques for the removal of dissolved gases from anaerobic effluents. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 33, n. 4, p. 713–721, 1 out. 2016.

GLÓRIA, R. M. **Estudo da remoção dos gases metano e sulfeto de hidrogênio dissolvidos em efluentes de reatores UASB tratando esgoto doméstico**. Tese de doutorado—Belo Horizonte: UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS, 4 jul. 2018.

GUPTA, V.; GOEL, R. Managing dissolved methane gas in anaerobic effluents using microbial resource management-based strategies. **Bioresource Technology**, v. 289, 1 out. 2019.

HARTLEY, K.; LANT, P. Eliminating non-renewable CO₂ emissions from sewage treatment: An anaerobic migrating bed reactor pilot plant study. **Biotechnology and Bioengineering**, v. 95, n. 3, p. 384–398, 20 out. 2006.

HATAMOTO, M. et al. Biological oxidation of dissolved methane in effluents from anaerobic reactors using a down-flow hanging sponge reactor. **Water Research**, v. 44, n. 5, p. 1409–1418, 2010.

HATAMOTO, M. et al. Dissolved methane oxidation and competition for oxygen in down-flow hanging sponge reactor for post-treatment of anaerobic wastewater treatment. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 22, p. 10299–10304, nov. 2011.

HEILE, S. et al. Dissolved gas separation for engineered anaerobic wastewater systems. **Separation and Purification Technology**, v. 189, p. 405–418, 22 dez. 2017.

HENARES, M. et al. Demethanization of aqueous anaerobic effluents using a polydimethylsiloxane membrane module: Mass transfer, fouling and energy analysis. **Separation and Purification Technology**, v. 186, p. 10–19, 2017.

HIGBIE, R. The rate of absorption of a pure gas into still liquid during short periods of exposure. **Trans. Am. Inst. Chem.**, v. 35, p. 365–389, 1935.

HOLGERSON, M. A. Drivers of carbon dioxide and methane supersaturation in small, temporary ponds. **Biogeochemistry**, v. 124, n. 1–3, p. 305–318, 4 maio 2015.

HUETE, A. et al. Control of dissolved CH₄ in a municipal UASB reactor effluent by means of a desorption – Biofiltration arrangement. **Journal of Environmental Management**, v. 216, p. 383–391, 15 jun. 2018.

HVITVED-JACOBSEN, T.; YONGSIRI, C. **Sewer microbial processes, emissions and impacts. Sewer Processes and Network** Paris, 2002. Disponível em: <https://www.researchgate.net/publication/280204294>

INCT - ETES SUSTENTÁVEIS. **Probio 1.0**. Disponível em: <<https://etes-sustentaveis.org/where-we-work/>>. Acesso em: 21 jun. 2023.

ISO 10625. **Equipment for crop protection — Sprayer nozzles — Colour coding for identification**. Genebra: ISO, 2018.

KELLER, J.; HARTLEY, K. Greenhouse gas production in wastewater treatment: process selection is the major factor. **Water science and technology**, v. 47, n. 12, p. 43–8, 2003.

KOOIJ, S. et al. What Determines the Drop Size in Sprays? **Physical Review X**, v. 8, n. 3, 20 jul. 2018.

LECHLER. **Precision Spray Nozzles and Accessories for Industrial Spray Solutions**. Metzingen: Lechler GmbH, 2023.

LEE, E. et al. Process optimization and energy analysis of vacuum degasifier systems for the simultaneous removal of dissolved methane and hydrogen sulfide from anaerobically treated wastewater. **Water Research**, v. 182, 1 set. 2020.

LEE, Y. et al. Membrane contactors for maximizing biomethane recovery in anaerobic wastewater treatments: Recent efforts and future prospect. **Applied Sciences (Switzerland)**, v. 11, n. 4, p. 1–16, 2021.

LEWIS, W. K.; WHITMAN, W. G. Principles of Gas Absorption. **Industrial and Engineering Chemistry**, v. 16, p. 1215–1220, dez. 1924.

LICHSTEIN, H. C.; SOULE, M. H. Studies of the Effect of Sodium Azide on Microbic Growth and Respiration. **Journal of Bacteriology**, v. 47, n. 3, p. 221–230, mar. 1944.

LISS, P. S.; SLATER, P. G. Flux of Gases across the Air-Sea Interface. **Nature**, v. 247, n. 5438, p. 181–184, jan. 1974.

LOBATO, L. C. DA S. **Aproveitamento energético de biogás gerado em reatores UASB tratando esgoto doméstico**. Tese de doutorado—Belo Horizonte: Universidade Federal de Minas Gerais, 19 maio 2011.

LOBATO, L. C. S. et al. Use of biogas for cogeneration of heat and electricity for local application: performance evaluation of an engine power generator and a sludge thermal dryer. **Water Science and Technology**, v. 67, n. 1, p. 159–167, 1 jan. 2013.

LUO, G.; WANG, W.; ANGELIDAKI, I. A new degassing membrane coupled upflow anaerobic sludge blanket (UASB) reactor to achieve in-situ biogas upgrading and recovery of dissolved CH₄ from the anaerobic effluent. **Applied Energy**, v. 132, p. 536–542, 1 nov. 2014.

MARINHO, T. D. **Estudo da microaeração e sua associação com câmara de dessorção na remoção e recuperação de sulfeto de hidrogênio e metano em reatores UASB no tratamento de esgoto doméstico**. Dissertação de mestrado—Belo Horizonte: Universidade Federal de Minas Gerais, 28 mar. 2019.

MARTINS, R. N. et al. Effect of nozzle type and pressure on spray droplet characteristics. **IDESIA**, v. 39, p. 101–107, mar. 2021.

MATSUURA, N. et al. Recovery and biological oxidation of dissolved methane in effluent from UASB treatment of municipal sewage using a two-stage closed downflow hanging sponge system. **Journal of Environmental Management**, v. 151, p. 200–209, 5 mar. 2015.

MCLEOD, A.; JEFFERSON, B.; MCADAM, E. J. Toward gas-phase controlled mass transfer in micro-porous membrane contactors for recovery and concentration of dissolved methane in the gas phase. **Journal of Membrane Science**, v. 510, p. 466–471, 15 jul. 2016.

MERRINGTON, A. C.; RICHARDSON, E. G. The break-up of liquid jets. **Proceedings of the Physical Society**, v. 59, n. 1, p. 1–13, 1 jan. 1947.

NASR, G. G. et al. **Industrial Sprays and Atomization: Design, Analysis and Applications - Google Livros**. Disponível em: <https://books.google.com.br/books?hl=pt-BR&lr=&id=rzP17sZpbk4C&oi=fnd&pg=PR15&dq=Industrial+Catalogue+27.+Spray+Nozzles+and+Accessories.+Spraying+Systems+Co.,+Wheaton,+Illinois&ots=fDXeC5Bu0I&sig=4x_YEeLSQvAWJAG67ifbj1SS9qo&redir_esc=y#v=onepage&q=Industrial%20Catalogue%2027.%20Spray%20Nozzles%20and%20Accessories.%20Spraying%20Systems%20Co.%2C%20Wheaton%2C%20Illinois&f=true>. Acesso em: 14 abr. 2023.

NELTING, K. et al. **Influence of UASB reactor configuration and operation conditions on the dissolved methane quantities in the effluent**. Hannover: 2015.

NELTING, K. et al. Valoração e gerenciamento de subprodutos gasosos do tratamento do esgoto. Parte B: Avanços nas técnicas de controle de emissões gasosas em ETEs com reatores anaeróbios –Nota Técnica 3 - Recuperação de gases dissolvidos em efluentes de reatores anaeróbios por meio de câmaras a vácuo. **Cadernos Técnicos Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 1 n2, p. 35–47, 2021.

NERNST, W. Theorie der Reaktionsgeschwindigkeit in heterogenen Systemen. **Zeitschrift für Physikalische Chemie**, v. 47U, n. 1, p. 52–55, 1 jan. 1904.

NURMIYANTO, A.; OHASHI, A. Downflow Hanging Sponge (DHS) Reactor for Wastewater Treatment - A Short Review. **MATEC Web of Conferences**, v. 280, p. 05004, 2019.

PAUSS, A. et al. Liquid-to-Gas Mass Transfer in Anaerobic Processes: Inevitable Transfer Limitations of Methane and Hydrogen in the Biomethanation Process. **Applied and Environmental Microbiology**, v. 56, n. 6, p. 1636–1644, 1990.

PEOPLE. **THE SPRAY NOZZLE PEOPLE**. Disponível em: <https://www.spray-nozzle.co.uk/?__hstc=123395668.f80f85d2c0515671e2bfc6411f0111e7.1681600227917.1681600227917.1686741799102.2&__hssc=123395668.1.1686741799102&__hsfp=3074800436>. Acesso em: 21 jun. 2023.

PFLUGER, A. et al. Energy-generating potential of anaerobically enhanced primary treatment of domestic wastewater using multiple-compartment bioreactors. **Environmental Science: Water Research and Technology**, v. 6, n. 1, p. 117–131, 1 jan. 2020.

PEPEL, A. S. Diffusion in Tissue Slices with Metabolism Obeying Michaelis-Menten Kinetics. **J. theor. Biol.**, v. 80, p. 325–332, 1979.

PORTAL LABORATÓRIOS VIRTUAIS DE PROCESSOS QUÍMICOS. **Separações e operações unitárias**. Disponível em: <http://labvirtual.eq.uc.pt/siteJoomla/index.php?option=com_content&task=view&id=17&Itemid=135>. Acesso em: 21 jun. 2023.

RAMOS, J. G. V. DA S. **Produção de metano em reator anaeróbio híbrido tratando esgoto sanitário submetido a diferentes temperaturas**. Dissertação de Mestrado—Curitiba: Universidade Tecnológica Federal do Paraná, 2021.

RAMOS, J. G. V. DA S. et al. Recovery of methane dissolved in the effluent of a novel upflow anaerobic hybrid reactor (UAHB) submitted to temperature variation. **Environmental Technology (United Kingdom)**, 2021.

RITTMANN, B. E.; MCCARTY, P. L. **Environmental Biotechnology: Principles and Applications**. International ed. Singapore: McGraw-Hill Book Co, 2001. v. 1

ROBINSON, H. D.; CARVILLE, M. **The use of pilot-scale trials in the design and state of the art leachate treatment plants**. Proceedings of Waste. **Anais...Stratford-upon-Avon**: 2010.

RONGWONG, W. et al. Fouling formation in membrane contactors for methane recovery from anaerobic effluents. **Journal of Membrane Science**, v. 573, p. 534–543, 1 mar. 2019.

ROSA, A. P. et al. Potencial energético e alternativas para o aproveitamento do biogás e lodo de reatores UASB: Estudo de caso Estação de tratamento de efluentes Laboreaux (Itabira). **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 21, n. 2, p. 315–328, 1 abr. 2016.

SAGAN, C. E. **Pálido ponto azul**. Disponível em: <https://www.youtube.com/watch?v=4_tiv9v964k>. Acesso em: 4 jul. 2023.

SANDER, R. Compilation of Henry's law constants (version 4.0) for water as solvent. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 15, n. 8, p. 4399–4981, 30 abr. 2015.

SEAGRAVE, R. C.; FAHIEN, R. W. Turbulent Mass Transfer in Liquid Stream. **Iowa State University Capstones**, v. 419, p. 1–135, ago. 1961.

SHS. **Projeto básico da estação de tratamento de esgoto do município de Pirassununga/SP**. São Carlos, maio 2004.

SILVA, M. B. DA. **Aspectos do comportamento do gás metano dissolvido na água de reservatórios brasileiros**. Tese de doutorado—São Carlos - SP: Universidade de São Paulo, 7 dez. 2004.

SINGH, K. S.; VIRARAGHAVAN, T. Start-up and operation of UASB reactors at 20°C for municipal wastewater treatment. **Journal of Fermentation and Bioengineering**, v. 85, n. 6, p. 609–614, jan. 1998.

Sistema de Registro Nacional de Emissões (SIRENE), 2016. Disponível em: <<https://www.gov.br/mcti/pt-br/acompanhe-o-mcti/sirene>>. Acesso em: 11 jun. 2023.

SONG, X. et al. Resource recovery from wastewater by anaerobic membrane bioreactors: Opportunities and challenges. **Bioresource Technology**, v. 270, p. 669–677, 1 dez. 2018.

SOUZA, C. L.; CHERNICHARO, C. A. L.; AQUINO, S. F. Quantification of dissolved methane in UASB reactors treating domestic wastewater under different operating conditions. **Water Science and Technology**, v. 64, n. 11, p. 2259–2264, 2011.

STAZI, V.; TOMEI, M. C. Dissolved methane in anaerobic effluents: A review on sustainable strategies for optimization of energy recovery or internal process reuse. **Journal of Cleaner Production**, v. 317, 1 out. 2021.

TUKEY, J. W. Comparing Individual Means in the Analysis of Variance. **Biometrics**, v. 5, n. 2, p. 99–114, jun. 1949.

VAN HAANDEL, A. C.; LETTINGA, G. **Tratamento anaeróbio de esgotos – Um manual para regiões de clima quente**. Campina Grande: Epgraf, 1994.

VILLERMAUX, E. Fragmentation. **Annual Review of Fluid Mechanics**, v. 39, p. 419–446, 2007.

VINARDELL, S. et al. Advances in anaerobic membrane bioreactor technology for municipal wastewater treatment: A 2020 updated review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 130, 1 set. 2020.

APÊNDICE A – CÁLCULO DA PRODUÇÃO DE METANO

DESENVOLVIMENTO DO CÁLCULO DA PRODUÇÃO DE METANO USANDO A METODOLOGIA DO IPCC

Para o cálculo de emissão de metano, o IPCC sugere a seguinte fórmula:

$$\text{CH}_4 \text{ emissions}_j = [(TOW_j - S_j) * EF_j - R_j] \quad (83)$$

Em que:

TOW_j = matéria orgânica degradável total no efluente no caminho ao ou no sistema de tratamento/descarte (organics in wastewater of treatment/discharge pathway or system), j , no inventário anual, em kg DBO .ano⁻¹.

S_j = matéria orgânica removida do efluente (na forma de lodo) no caminho ao ou no sistema de tratamento/descarte, j , no inventário anual, em kg DBO.ano⁻¹.

Uma observação muito importante para esse termo da equação é a de que S não é a massa de lodo removida, mas a matéria orgânica removida do esgoto na forma de lodo. São grandezas distintas, pois a matéria orgânica removida do esgoto na forma de lodo é uma função do lodo produzido no tratamento (S_{mass}) e do fator de lodo (K_{rem}), que indica quanta matéria orgânica é removida no processo e tratamento na forma de lodo por quilograma de lodo produzido.

Assim, S_j é igual a zero para todos os sistemas com exceção dos tratamentos aeróbios e dos sistemas sépticos, uma vez que nesses processos há recirculação de lodo.

R_j = quantidade de CH₄ recuperado ou queimado no caminho ao ou no sistema de tratamento/descarte, j , no inventário anual, em kg CH₄ .ano⁻¹ O valor padrão é zero.

EF_j = fator de emissão em kg CH₄/kg DBO⁻¹

O cálculo do fator de emissão é obtido pela equação:

$$EF_j = Bo * MCF_j \quad (84)$$

Em que:

Bo = capacidade máxima de produção de CH₄ em kg CH₄ .kg DBO⁻¹;

MCF_j = fator de correção para o metano (fração).

Na tabela 6.2 da página 6.18 do Guia Nacional para o Inventário Anual de Gases do Efeito Estufa encontramos os seguintes valores para Bo :

Bo padrão = 0,6 kg CH₄ .kg DBO⁻¹;

Bo padrão = 0,25 kg CH₄ .kg DQO⁻¹.

E na tabela 6.3 os valores padrão de MCF_j e EF_j para reatores UASB são:

MCF_j = 0,8;

EF_j (dbo) = 0,48 kg CH₄ .kg DBO⁻¹;

EF_j (dco) = 0,2kg CH₄ .kg DQO⁻¹.

A matéria orgânica degradável total no efluente doméstico no caminho ao ou no sistema de tratamento/descarte, j, no inventário anual, em kg DBO .ano⁻¹ é dada por:

$$TOW_j = P * DBO * 0,001 * 365 \quad (85)$$

Em que:

P = população (número de habitantes);

DBO = DBO *per capita* específica (g .pessoa⁻¹ . ano⁻¹);

0,001 = conversão de gramas de DBO para kg de DBO.

Na tabela 6.4 da página 6.18 do Guia Nacional para o Inventário Anual de Gases do Efeito Estufa os valores de DBO para o Brasil são:

DBO = 50 g .pessoa⁻¹ . dia⁻¹ (faixa entre 45 e 55).

Além dessas equações, a atualização fornece uma adequação para o cálculo de TOW_j:

$$TOW_j = \sum_{i,j} TOW_j * U_i * T_{ij} * I_j \quad (86)$$

Em que:

U_i = fração da população no grupo econômico i;

T_{ij} = grau de utilização no caminho ou sistema de tratamento/descarte, j, para cada grupo econômico i.

I_j = fator de correção para acréscimo de efluente industrial no caminho ou sistema de tratamento/descarte, j. Para esgoto coletado o valor padrão é 1,25 e para descarte sem controle 1,0.

Utilizando essas equações e os dados dos reatores UASB e da população usados no estudo temos que:

P = 67.845 habitantes da área urbana de Pirassununga atendidos pela ETE Laranja Azeda.

DBO padrão Brasil dado pelo IPCC = 50 g .habitante⁻¹ .dia⁻¹;

DBO média afluyente aos reatores medida durante o ano de 2019 = 0,417 g .l⁻¹;

Vazão média dos reatores no ano de 2019 = 605.000 l .h⁻¹ = 14.520.000 l .dia⁻¹.

Desses dados temos que a DBO para Pirassununga é de 89,25 g .habitante⁻¹ .dia⁻¹.

Calculando TOW_j:

TOW = 1.238.171kg DBO .ano⁻¹ pelo padrão Brasil.

TOW = 2.210.017kg DBO .ano⁻¹ usando os dados médios de 2019 para

Pirassununga.

Utilizando a equação 4 para incluir a influência das indústrias temos:

$U_i = 1$, pois a população toda é atendida de forma igual;

$T_{ij} = 1$, pois a população toda é atendida de forma igual;

$I_j = 1,25$, pois todo esgoto é coletado.

$TOW = 1.547.714 \text{ kg DBO} \cdot \text{ano}^{-1}$ utilizando o padrão Brasil.

$TOW = 2.762.521 \text{ kg DBO} \cdot \text{ano}^{-1}$ pelos dados médios de 2019 para Pirassununga.

Temos, então, usando a equação 1:

Com :

$S_j = 0$, pois o processo é anaeróbio;

$EF_j (\text{dbo}) = 0,48 \text{ kg CH}_4 \cdot \text{kg DBO}^{-1}$;

$R_j = 0$, pois o CH_4 não é recuperado nem queimado na referida Estação;

$\text{CH}_4 \text{ emissions}_j = 742.903 \text{ kg CH}_4 \cdot \text{ano}^{-1}$ pelo padrão Brasil e,

$\text{CH}_4 \text{ emissions}_j = 1.326.010 \text{ kg CH}_4 \cdot \text{ano}^{-1}$ usando os dados médios de 2019 para Pirassununga.

Considerando o poder calorífico inferior do metano:

$\text{PCI metano} = 13,88 \text{ kWh} \cdot \text{kg}^{-1}$,

Temos uma perda estimada de:

Perda energética nos reatores = $10.311.490 \text{ kWh} \cdot \text{ano}^{-1}$ utilizando o padrão Brasil e,

Perda energética nos reatores = $18.405.018 \text{ kWh} \cdot \text{ano}^{-1}$ usando os dados médios de 2019 para Pirassununga.

Dividindo esses valores por 12, temos a perda energética mensal, que pode ser comparada ao consumo energético mensal da ETE.

Perda energética nos reatores = $859.291 \text{ kWh} \cdot \text{mês}^{-1}$ usando o padrão Brasil e,

Perda energética nos reatores = $1.533.752 \text{ kWh} \cdot \text{mês}^{-1}$ utilizando os dados médios de 2019 para a ETE Laranja Azeda e a população urbana estimada atendida de Pirassununga.

APÊNDICE B – BALANÇO DE DQO NOS REATORES ANAERÓBIOS DO TIPO UASB

Lobato (2011) desenvolveu um modelo matemático para o balanço de massa da DQO e do potencial de recuperação de energia em reatores UASB tratando esgoto doméstico em que propõe a seguinte equação para o balanço de DQO:

$$DQO_{afl} = DQO_{efl\ sol} + DQO_{lodo\ ret} + DQO_{lodo\ efl} + DQO_{CH_4\ biogás} + DQO_{CH_4\ perdas} + DQO_{sulf\ red} \quad (87)$$

Em que:

DQO_{afl} = massa diária de material orgânico afluente;

$DQO_{efl\ sol}$ = massa diária de material orgânico solubilizada no efluente;

$DQO_{lodo\ ret}$ = massa diária de material orgânico convertida em lodo retida no sistema;

$DQO_{lodo\ efl}$ = massa diária de material orgânico convertida em lodo e perdida no efluente;

$DQO_{CH_4\ biogás}$ = massa diária de material orgânico convertida em metano e presente no biogás;

$DQO_{CH_4\ perdas}$ = massa diária de material orgânico convertida em metano e perdida dissolvida no efluente ou com o gás residual;

$DQO_{sulf\ red}$ = massa diária de material orgânico utilizada pelas BRS na redução de sulfato.

Para o cálculo das parcelas da equação são necessários os seguintes dados de entrada:

população contribuinte;

contribuição *per capita* de esgoto (QPC);

contribuição *per capita* de DQO (QPC_{DQO});

eficiência de remoção de DQO (E_{DQO});

concentração de sulfato no afluente (C_{SO_4});

eficiência de redução de sulfato (E_{SO_4});

temperatura operacional do reator (T);

percentual de CH_4 no biogás (C_{CH_4}).

A partir desses dados, o balanço de massa de DQO pode ser obtido por meio das seguintes equações:

Para a DQO removida:

$$DQO_{remov} = Pop \times QPC_{DQO} \times E_{DQO} \quad (88)$$

na qual:

DQO_{remov} = massa diária de DQO removida no sistema ($kgDQO_{remov}.d^{-1}$);

Pop = população contribuinte;

QPC_{DQO} = contribuição *per capita* de DQO ($kgDQO.hab^{-1}.d^{-1}$);

E_{DQO} = eficiência de remoção de DQO (%).

Para a DQO utilizada pela biomassa:

$$DQO_{lodo} = Y_{DQO} \times DQO_{remov} \quad (89)$$

Em que:

DQO_{lodo} = massa diária de DQO convertida em lodo ($kgDQO_{lodo}.d^{-1}$);

DQO_{remov} = massa diária de DQO removida no sistema ($kgDQO_{remov}.d^{-1}$);

Y_{DQO} = coeficiente de produção de sólidos ($kgDQO_{lodo}.kgDQO_{remov}^{-1}$).

$$Y_{DQO} = Y \times K_{STV-DQO} \quad (90)$$

Em que:

Y = coeficiente de produção de sólidos ($kgSTV.kgDQO_{remov}^{-1}$)

$K_{STV-DQO}$ = fator de conversão de STV em DQO ($1 kgSTV^1 = 1,42 kgDQO_{lodo}$.)

Para a carga de sulfato convertida:

$$CO_{SO_4 convertida} = Q_{med} \times C_{SO_4} \times E_{SO_4} \quad (91)$$

Em que:

$CO_{SO_4 convertida}$ = carga de SO_4 convertida em sulfeto ($kgSO_4.d^{-1}$);

Q_{med} = vazão média de esgoto afluyente ao reator ($m^3.d^{-1}$);

C_{SO_4} = concentração média de SO_4 no afluyente ($kgSO_4.m^{-3}$);

E_{SO_4} = eficiência de redução de SO_4 (%).

Para a massa de DQO usada para a redução de sulfato:

$$DQO_{SO_4} = CO_{SO_4 convertida} \times K_{DQO-SO_4} \quad (92)$$

Em que:

$DQO_{SO_4 convertida}$ = massa diária de DQO usada pela BRS na redução de sulfato ($kgDQO_{SO_4}.d^{-1}$);

K_{DQO-SO_4} = DQO consumida na redução de sulfato ($0,667 kgDQO_{SO_4}/kgSO_4^{-2}$).

Para a massa de DQO convertida em metano:

$$Q_{CH_4} = \frac{DQO_{CH_4} \times R \times (273+T)}{P \times K_{DQO} \times 1000} \quad (93)$$

Em que:

Q_{CH_4} = produção volumétrica teórica máxima de metano ($m^3 \cdot d^{-1}$);

DQO_{CH_4} = massa diária de DQO convertida em metano ($kgDQO \cdot d^{-1}$);

P = pressão atmosférica (1 atm);

K_{DQO} = DQO correspondente a um mol de CH_4 ($0,064 kgDQO_{CH} \cdot mol^{-1}$);

R = constante dos gases ($0,08206 atm \cdot l \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$);

T = temperatura operacional do reator ($^{\circ}C$).

$$DQO_{CH_4} = DQO_{rem} - DQO_{lodo} - DQO_{SO_4} \quad (94)$$

$$Q_{biogás} = \frac{Q_{CH_4}}{C_{CH_4}} \quad (95)$$

Em que:

$Q_{biogás}$ = produção volumétrica de biogás ($m^3 \cdot d^{-1}$)

C_{CH_4} = concentração de metano no biogás (%)

Para a estimativa das perdas de metano:

$$Q_{W-CH_4} = Q_{CH_4} \times p_w \quad (96)$$

$$Q_{O-CH_4} = Q_{CH_4} \times p_o \quad (97)$$

$$Q_{L-CH_4} = Q_{méd.} \times p_L \times f_{CH_4} \times \left\{ \frac{R \times (273+T)}{P \times K_{DQO}} \right\} \quad (98)$$

Em que:

Q_{W-CH_4} = perda de metano na fase gasosa, com o gás residual ($m^3 \cdot d^{-1}$);

p_w = percentual de perda de metano na fase gasosa, com o gás residual (%);

Q_{O-CH_4} = outras perdas de metano na fase gasosa ($m^3 \cdot d^{-1}$);

p_o = percentual de outras perdas de metano na fase gasosa (%);

Q_{L-CH_4} = perda de metano na fase líquida, dissolvido no efluente ($m^3 \cdot d^{-1}$);

p_L = perda de metano na fase líquida, dissolvido no efluente ($kg \cdot m^{-3}$);

f_{CH_4} = fator de conversão de massa de metano em massa de DQO (coeficiente estequiométrico $4,0 kgDQO \cdot kgCH_4^{-1}$).

Para a estimativa da produção real de metano:

$$Q_{REAL-CH_4} = Q_{CH_4} - Q_{W-CH_4} - Q_{O-CH_4} - Q_{L-CH_4} \quad (99)$$

Em que:

$Q_{REAL-CH_4}$ = produção real de metano disponível para recuperação de energia ($m^3 \cdot d^{-1}$);

Para a estimativa do potencial energético disponível:

$$PE_{REAL-CH_4} = Q_{N REAL-CH_4} \times E_{CH_4} \quad (100)$$

Em que:

$PE_{REAL-CH_4}$ = potencial energético disponível ($MJ.d^{-1}$)

$Q_{N-REAL-CH_4}$ = produção real normalizada de metano ($Nm^3.d^{-1}$)

E_{CH_4} = poder calorífico decorrente da combustão do metano ($35,9 MJ.Nm^{-3}$)

Tabela 47 - Dados de entrada e as fontes consultadas:

Parâmetro	Unidade	Situação			Referências
		Pior	Típica	Melhor	
População Contribuinte (Pop)	$m^3.hab^{-1}.d^{-1}$		0,12 a 0,22		von Sperling & Chernicharo (2005)
Contribuição per capita de esgoto (QPC)	$m^3.hab^{-1}.d^{-1}$		0,12 a 0,22		von Sperling & Chernicharo (2005)
Contribuição per capita de DQO (QPCDQO)	$kg.hab^{-1}.d^{-1}$		0,09 a 0,11		von Sperling & Chernicharo (2005)
Eficiência esperada de remoção de DQO(EDQO)	%	60	65	70	von Sperling & Chernicharo (2005)
Concentração de sulfato no afluente (CSO ₄)	$kgSO_4.m^{-3}$	0,08	0,06	0,04	Singh & Viraghavan (1998); Metcalf & Eddy (2003); Glória <i>et al.</i> (2008)
Eficiência de redução de sulfato (ESO)	%	80	75	70	Souza (2010)
Temperatura operacional do reator (T)	oC		20 a 30		von Sperling & Chernicharo (2005)
Perda com o gás residual(pW)	%	7,5	5,0	2,5	Souza & Chernicharo (2011)
Outras perdas($p\theta$)	%	7,5	5,0	2,5	Souza & Chernicharo (2011)
Perda com o efluente(pL)	$kg.m^{-3}$	0,025	0,020	0,015	Souza & Chernicharo (2011)
Percentual de CH ₄ no biogás (CCH ₄)	%	70	75	80	von Sperling & Chernicharo (2005)

Fonte: Lobato (2011)

Em seu estudo, Lobato (2011) usa os dados da literatura para simular a pior condição possível, a condição típica e a melhor condição e compara os dados de sua equação com os dados de reatores reais.

Usando as equações e parâmetros de Lobato (2011) e comparando com os dados reais da ETE Laranja Azeda temos:

Tabela 48 – Valores usados nos cálculos de balanço de DQO

Valores considerados					
	Pior	Típico	Melhor	Dado ETE LA	Unidade
Pop				67.845	Habitantes
QPC _{DQO}	0,09	0,10	0,11	0,14	Kg _{DQO} .hab ⁻¹ .dia ⁻¹
E _{DQO}	60	65	70	72,25	%
DQO _{remov.}	3.664	4.410	5.224	6.863	kgDQOremov.v.d⁻¹
DQO _{lodo}	1.304	1.570	1.860	2.443	kgDQOlodo.d-1
Y _{DQO}				0,36	kgDQO _{lodo} .kgDQO _{remov} ⁻¹
STV diário médio removido =				3.470	Kg SVT /dia
Y				0,51	kgSTV.kgDQO _{remov} ⁻¹
COSO ₄ convertida	929	653	407		kgSO ₄ .d-1
Q _{méd}				14.520	m ³ /dia
CSO ₄	0,08	0,06	0,04		Kgso ₄ /m ³
ESO ₄	80	75	70		%
DQO _{SO4}	620	436	271		KgDQOSO4.d-1
Q _{CH4}	653	919	1.202	1.554	m ³ .d ⁻¹
P	1	1	1	0,925	atm
T	20	25	30	22	°C
DQO _{CH4}	1.739	2.404	3.093	3.799	Kg DQO .d⁻¹
Q _{biogás}	934	1.225	1.502	2.219	m ³ .d ⁻¹
C _{CH4}	70	75	80		
Q _{W-CH4}	49,01	45,93	30,04	116,52	m ³ .d ⁻¹
p _w	7,5	5	2,5	7,5	%
Q _{O-CH4}	49,01	45,93	30,04	116,52	m ³ .d ⁻¹
p _o	7,5	5	2,5	7,5	%
Q _{L-CH4}	545	444	338	354	m ³ .d ⁻¹
p _L	0,025	0,020	0,015	0,01489	Kg ₃ CH ₄ .m ⁻³
Q _{REAL-CH4}	9,95	382,86	803,06	966,94	m ³ .d ⁻¹
PE _{REAL-CH4}	357	13.745	28.830	34.713	MJ . d ⁻¹
PE _{REAL-CH4}	99	3.818	8.008	9.643	KWh .d ⁻¹

Fonte: Adaptado de Lobato (2011)

Obs: Conversão: 1MJ = 0,278 KWh

Assim teríamos o seguinte balanço de massa de DQO médio diário da ETE Laranja Azeda:

$$DQO_{\text{removida}} = DQO_{\text{lodo}} + DQO_{\text{SO}_4} + DQO_{\text{CH}_4 \text{ biogás}} + DQO_{\text{perdas gás residual}} + DQO_{\text{outras perdas na fase gasosa}} + DQO_{\text{CH}_4 \text{ dissolvido}} \quad (101)$$

Com os seguintes valores, respectivamente:

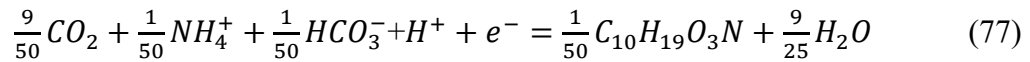
$$6.863 = 2443 + 620 + 2364 + 285 + 285 + 865$$

O que indica que cerca de 22% da DQO removida estaria na forma de metano dissolvido.

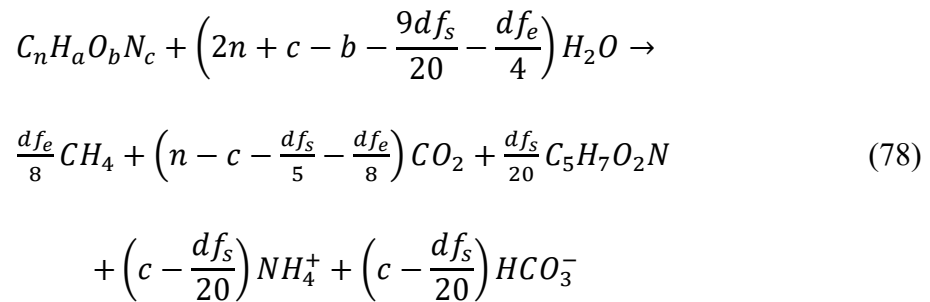
Ainda, usando os dados e equações de Lobato (2011), teríamos uma estimativa de perda geral energética de 9.643 KWh. d⁻¹, que poderia ser acrescido de 3.526 KWh. d⁻¹ do metano dissolvido perfazendo um total de 13.169 KWh. d⁻¹.

APÊNDICE C – CÁLCULO TEÓRICO USANDO DADOS E AS EQUAÇÕES BASEADAS NAS RELAÇÕES ESTEQUIOMÉTRICAS DE RITTMANN E MCCARTY (2001).

Partindo da equação para esgoto doméstico (eq. 77): (RITTMANN; MCCARTY, 2001)



Assumindo que o dióxido de carbono é o aceptor de elétrons e usando as equações estequiométricas tem-se a seguinte equação generalizada para resíduo orgânico (eq.78):



Em que o índice d é dado pela equação 79:

$$d = 4n + a - 2b - 3c \quad (79)$$

Em que:

f_s é a parcela da matéria orgânica sintetizada ou convertida em células;

f_e é a parcela convertida em energia de modo que a equação 80 fica:

$$f_s + f_e = 1 \quad (80)$$

Sendo que em um reator operando em estado contínuo, f_s é dado pela equação 81:

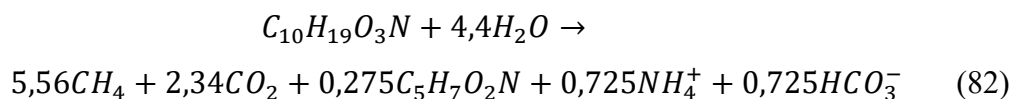
$$f_s = f_s^0 \left[\frac{1 + (1 - f_d)b\theta_x}{1 + b\theta_x} \right] \quad (81)$$

Sendo os valores de f_s^0 e b tabelados em que

b é a taxa de decaimento e

θ_x é o tempo de residência no reator

Dado que, para a Estação de tratamento Laranja Azeda, o tempo de residência nos reatores (θ_x) é de 7 horas, a vazão média é de 605 m³. h⁻¹, a Demanda Química de Oxigênio (DQO) média de entrada é de 543 mg. L⁻¹ e a eficiência de remoção de DQO é de 69,38%, e que, para esgoto doméstico $b = 0,05$ d⁻¹ e $f_s^0 = 0,11$ temos que a equação estequiométrica para o esgoto doméstico pode ser dada pela equação 82:



Dessa relação temos que:

$$\text{CH}_4 = 1900 \text{ m}^3 \cdot \text{dia}^{-1} = 1.226 \text{ kg}_{\text{CH}_4} \cdot \text{dia}^{-1} = 447.445 \text{ kg}_{\text{CH}_4} \cdot \text{ano}^{-1};$$

Usando o ICV do metano de 13,88 KWh. Kg⁻¹ temos que a energia recuperável seria de 6.210.680 KWh. ano⁻¹ ou 517.557 KWh. mês⁻¹.

$$\text{Produção celular} = 426 \text{ kg} \cdot \text{dia}^{-1};$$

$$\text{Porcentagem de CH}_4 = 70\%;$$

$$\text{Porcentagem de CO}_2 = 30\% \text{ e,}$$

$$\text{Alcalinidade como CaCO}_3 = 3.425 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}.$$

APÊNDICE D – RESULTADOS E CÁLCULOS DA ANÁLISE DO METANO DISSOLVIDO NA PRIMEIRA ETAPA

Os dados comuns a todos os cálculos foram obtidos do Max Planck Institute for Chemistry, da Alemanha e as conversões calculadas para $T = 298,15 \text{ K}$, densidade da solução de $997 \text{ Kg} \cdot \text{m}^{-3}$, usando os fatores de conversão de Sander (2015).

Foram usados os seguintes dados e equações:

$PV = nRT$ equação dos gases ideais

$R = 0,082 \text{ (atm} \cdot \text{l)} \cdot \text{(mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$

V gás ideal 22,4 l

P em Pirassununga 0,925 atm

massa específica (líquido) 1 $\text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$

massa molar $\text{CH}_4 = 16,04 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

PCI metano 5000 $\text{Kcal} \cdot \text{m}^{-3}$

KH, constante de Henry para CH_4 a 25°C 21,5 $\text{mg} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$

Condições: 0,0001 l a 25°C e 1 atmosfera

Dados para o cálculo do número de mols em equilíbrio para o volume de 0,0001 l

$H_{cp} = 1,40\text{E-}05 \text{ Mol} \cdot \text{(m}^{-3} \cdot \text{Pa}^{-1})$ - concentração do metano dissolvido. pressão parcial⁻¹

$H_{cc} = 0,0347054$ (adimensional) - C do metano dissolvido .C do metano na fase gasosa⁻¹

Concentração molar de gás ideal em 1 l de gás a 298,15 K e 1 atm 0,040902639

Mols. l⁻¹

$H_{cc} = C_{aq}/C_{gás}$ ou $C_{aq} = C_{gás} * H_{cc}$

$C_{aq} = 0,001419542 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$

Coleta 1 – Resultados

Data da coleta: 19 de setembro de 2019

Horário da coleta: 14:30 às 15:15

Data da análise: 25 de setembro de 2019

Condições climáticas: sem chuva

Vazão da ETE no momento da coleta

Q_{ETE} início da coleta 711 $\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$

Q_{ETE} final da coleta 682 $\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$

Q_{ETE} médio durante a coleta = 696,5 $\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$

Resultados da cromatografia do padrão

Temperatura do padrão	22,00	°C =	295,15	K
Volume injetado	0,10	ml =	0,0001	l
Porcentagem de metano no padrão =	49,62	%		
Número de mols do padrão =		$(P \cdot V) \cdot (R \cdot T)^{-1} =$	3,82195E-06	mols

Tabela 49 – Cálculos e resultados

	Área Cromatógrafo	n Metano (mols)	C (mol . l ⁻¹)	C (mg . l ⁻¹)	C (mol . m ⁻³)
Padrão	267.435.551,00	1,89645E-06	0,038219508		
Branco 1	282.984,90	2,00672E-09	2,00672E-05	0,32	0,02
Branco 2	34.264,10	2,42975E-10	2,42975E-06	0,04	0,00
HSBranco	43.211,00	3,0642E-10	3,0642E-06	0,05	0,00
HS1	12.438.293,80	8,8203E-08	0,00088203	14,15	0,88
HS2	9.448.959,20	6,70049E-08	0,000670049	10,75	0,67
HS3	11.811.994,90	8,37618E-08	0,000837618	13,44	0,84
HS4	11.947.928,80	8,47257E-08	0,000847257	13,59	0,85
HS5	13.865.113,70	9,8321E-08	0,00098321	15,77	0,98
HS6	14.114.575,80	1,0009E-07	0,0010009	16,05	1,00
HS7	13.515.639,30	9,58428E-08	0,000958428	15,37	0,96
HS8	13.485.744,40	9,56308E-08	0,000956308	15,34	0,96
HS9	12.578.919,30	8,92002E-08	0,000892002	14,31	0,89
HS10	12.538.922,30	8,89166E-08	0,000889166	14,26	0,89

Fonte: Própria autoria

Tabela 50 – Conversão para energia

	Q (mol . h ⁻¹)	Q (l . h ⁻¹)	Q (m ³ . h ⁻¹)	Q (Kcal . h ⁻¹)	Q (KWh . h ⁻¹)	Q rec. (KWh . h ⁻¹)
HS1	614,33	13.761,08	13,76	68.805,42	80,02	32,01
HS2	466,69	10.453,84	10,45	52.269,20	60,79	24,32
HS3	583,40	13.068,18	13,07	65.340,90	75,99	30,40
HS4	590,11	13.218,57	13,22	66.092,85	76,87	30,75
HS5	684,81	15.339,64	15,34	76.698,22	89,20	35,68

Tabela 50 (continuação) – Conversão para energia

	Q (mol .h ⁻¹)	Q (l .h ⁻¹)	Q (m ³ .h ⁻¹)	Q (Kcal .h ⁻¹)	Q (KWh .h ⁻¹)	Q rec. (KWh .h ⁻¹)
HS6	697,13	15.615,64	15,62	78.078,18	90,80	36,32
HS7	667,54	14.953,00	14,95	74.765,02	86,95	34,78
HS8	666,07	14.919,93	14,92	74.599,65	86,76	34,70
HS9	621,28	13.916,67	13,92	69.583,33	80,93	32,37
HS10	619,30	13.872,41	13,87	69.362,07	80,67	32,27

Fonte: Própria autoria

Cálculo das Incertezas da amostragem

Calculando conforme descrito no Guia Nacional de Coleta e Preservação de Amostras da Agência Nacional de Águas (ANA), o desvio padrão relativo foi de 5,46%.

Fórmula para o cálculo do número de amostras N:

$$N = (\text{desvio padrão quadrado} * \text{quadrado de t de Student para 95\%}) * (\text{diferenças ao quadrado})^{-1} (102)$$

Cálculo do número de amostras

Desvio padrão	9,11342E-09
Desvio padrão ao quadrado	8,30544E-17
t de Student para 95%	1,96
Quadrado de t para 95%	3,8416
Média dos módulos das diferenças =	6,64726E-09
Diferenças ao Quadrado	4,41861E-17
Número de amostras =	7,22
Amostras coletadas =	10

Coleta 2 – Resultados

Data da coleta:	04 de outubro de 2019
Horário da coleta:	14:45 às 15:20
Data da análise:	08 de outubro de 2019
Condições climáticas:	sem chuva

Dados de vazão da ETE no momento da coleta

Q ete inicio da coleta	572	m ³ .h ⁻¹
Q ete final da coleta	545,76	m ³ .h-1
Q ete médio durante a coleta =	558,88	m ³ .h-1

Resultados da cromatografia do padrão

Dados da cromatografia

Temperatura do padrão	26,00 °C = 299,15
Volume injetado	0,10 ml = 0,0001 l
Porcentagem de CH ₄ no padrão =	49,96 %
Número de mols do padrão =	(P*V) .(R*T) ⁻¹ = 3,77085E-06 mols

Tabela 51 – Cálculos e resultados

	Área	n Metano	C	C	C
	Cromatógrafo	(mols)	(mol .l ⁻¹)	(mg .l ⁻¹)	(mol .m ⁻³)
Padrão	246.774.744,20	1,87109E-06	0,037708467		
HSBranco 1	338.784,20	2,56873E-09	2,56873E-05	0,41	0,03
HSBranco 2	36.962,10	2,80254E-10	2,80254E-06	0,04	0,00
HS1	13.191.842,30	1,00023E-07	0,001000231	16,04	1,00
HS2	12.906.559,30	9,786E-08	0,0009786	15,70	0,98
HS3	10.172.989,60	7,71336E-08	0,000771336	12,37	0,77
HS4	12.198.939,60	9,24947E-08	0,000924947	14,84	0,92
HS5	13.919.312,00	1,05539E-07	0,001055389	16,93	1,06
HS6	14.219.097,40	1,07812E-07	0,00107812	17,29	1,08
HS7	13.279.781,80	1,0069E-07	0,001006899	16,15	1,01
HS8	13.403.755,40	1,0163E-07	0,001016299	16,30	1,02

Fonte: Própria autoria

Tabela 52 – Conversão para energia

	Q	Q	Q	Q	Q	Q rec.
	(mol .h ⁻¹)	(l .h ⁻¹)	(m ³ . h ⁻¹)	(Kcal . h ⁻¹)	(KWh . h ⁻¹)	(KWh .h ⁻¹)
HS1	559,01	12.521,81	12,52	62.609,03	72,81	29,13
HS2	546,92	12.251,01	12,25	61.255,06	71,24	28,50
HS3	431,08	9.656,29	9,66	48.281,43	56,15	22,46
HS4	516,93	11.579,33	11,58	57.896,67	67,33	26,93
HS5	589,84	13.212,33	13,21	66.061,63	76,83	30,73
HS6	602,54	13.496,88	13,50	67.484,42	78,48	31,39
HS7	562,74	12.605,28	12,61	63.026,39	73,30	29,32
HS8	567,99	12.722,96	12,72	63.614,78	73,98	29,59

Fonte: Própria autoria

Cálculo das Incertezas da amostragem

Calculando conforme descrito no Guia Nacional de Coleta e Preservação de Amostras da Agência Nacional de Águas (ANA), o desvio padrão relativo foi de 5,18%.

Cálculo do número de amostras

Número de amostras =	7,20
Amostras coletadas =	8

Coleta 3 – Resultados

Data da coleta:	09 de outubro de 2019
Horário da coleta:	14:00 às 14:30
Data da análise:	10 de outubro de 2019
Condições climáticas:	sem chuva

Vazão da ETE no momento da coleta

Q ete inicio da coleta	711	m ³ . h ⁻¹
Q ete final da coleta	711	m ³ . h ⁻¹
Q ete médio durante a coleta =	711	m ³ . h ⁻¹

Resultados da cromatografia do padrão

Temperatura do padrão	23,50 °C =	296,65 K		
Volume injetado	0,10	ml =	0,0001	l
% de metano no padrão =	49,96	%		
Nº de mols do padrão =	$(P*V) .(R*T)^{-1} =$		3,80263E-06	mols

Tabela 53 – Cálculos e resultados

	Área Cromatógrafo	n Metano (mols)	C (mol .l ⁻¹)	C (mg .l ⁻¹)	C (mol/m ⁻³)
Padrão	246.790.843,50	1,88686E-06	0,038026253		
HSBranco 1	61.953,60	4,73672E-10	4,73672E-06	0,08	0,00
HSBranco 2	662.872,30	5,06805E-09	5,06805E-05	0,81	0,05
HS1	11.634.941,30	8,8956E-08	0,00088956	14,27	0,89
HS2	12.908.063,70	9,86898E-08	0,000986898	15,83	0,99
HS3	7.505.405,00	5,73833E-08	0,000573833	9,20	0,57
HS4	10.633.459,90	8,12991E-08	0,000812991	13,04	0,81

Tabela 53 (continuação) – Cálculos e resultados

	Área Cromatógrafo	n Metano (mols)	C (mol .l ⁻¹)	C (mg .l ⁻¹)	C (mol/m ³)
HS5	14.010.765,30	1,07121E-07	0,001071206	17,18	1,07
HS6	13.219.292,70	1,01069E-07	0,001010693	16,21	1,01
Padrão (7 a 10)	243.989.663,90	1,88686E-06	0,038026253		
HS7	13.206.503,40	1,02131E-07	0,001021308	16,38	1,02
HS8	11.159.509,30	8,63006E-08	0,000863006	13,84	0,86
HS9	10.552.699,10	8,16079E-08	0,000816079	13,09	0,82
HS10	10.907.410,70	8,43511E-08	0,000843511	13,53	0,84

Fonte: Própria autoria

Tabela 54 – Conversão para energia

Resultados e Cálculos	Q (mol/h)	Q (l.h ⁻¹)	Q (m ³ . h ⁻¹)	Q (Kcal . h ⁻¹)	Q (KWh . h ⁻¹)	Q rec. (KWh . h ⁻¹)
HS1	632,48	14.167,49	14,17	70.837,47	82,38	32,95
HS2	701,68	15.717,74	15,72	78.588,68	91,40	36,56
HS3	408,00	9.139,09	9,14	45.695,45	53,14	21,26
HS4	578,04	12.948,02	12,95	64.740,11	75,29	30,12
HS5	761,63	17.060,46	17,06	85.302,30	99,21	39,68
HS6	718,60	16.096,71	16,10	80.483,54	93,60	37,44
HS7	726,15	16.265,76	16,27	81.328,79	94,59	37,83
HS8	613,60	13.744,58	13,74	68.722,92	79,92	31,97
HS9	580,23	12.997,21	13,00	64.986,03	75,58	30,23
HS10	599,74	13.434,09	13,43	67.170,43	78,12	31,25

Fonte: Própria autoria

Cálculo das Incertezas da amostragem

Calculando conforme descrito no Guia Nacional de Coleta e Preservação de Amostras da Agência Nacional de Águas (ANA), o desvio padrão relativo foi de 12,55%.

Cálculo do número de amostras

Número de amostras = 6,31

Amostras coletadas = 10

Coleta 4 – Resultados

Data da coleta: 11 de outubro de 2019

Horário da coleta: 09:20 às 09:50

Data da análise: 16 de outubro de 2019
 Chuva 24 horas antes: Sim (forte intensidade)

Vazão da ETE no momento da coleta

Q ete início da coleta	520	$\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$
Q ete final da coleta	520	$\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$
Q ete médio durante a coleta =	520	$\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$

Resultados da cromatografia do padrão

Temperatura do padrão	23,50 °C =	296,65 K
Volume injetado	0,10 ml =	0,0001 l
Porcentagem de metano no padrão =	49,96 %	
Número de mols do padrão =	$(P \cdot V) \cdot (R \cdot T)^{-1} =$	3,80263E-06 mols
Número de mols de CH ₄ no padrão =	1,41954E-07 mols em	0,0001 l

Tabela 55 – Cálculos e resultados

	Área Cromatógrafo	n Metano (mols)	C (mol .l ⁻¹)	C (mg .l ⁻¹)	C (mol .m ⁻³)
Padrão	243.989.663,90	1,88686E-06	0,038026253		
HSBranco 1	61.555,30	4,7603E-10	4,7603E-06	0,08	0,00
HSBranco 2	176.578,10	1,36554E-09	1,36554E-05	0,22	0,01
HS1	13.184.527,80	1,01961E-07	0,001019608	16,35	1,02
HS2	13.520.505,90	1,04559E-07	0,001045591	16,77	1,05
HS3	11.982.931,10	9,26685E-08	0,000926685	14,86	0,93
HS5	14.397.752,90	1,11343E-07	0,001113432	17,86	1,11
HS6	12.547.855,30	9,70372E-08	0,000970372	15,56	0,97

Fonte: Própria autoria

Tabela 56 – Conversão para energia

	Q (mol . h ⁻¹)	Q (l . h ⁻¹)	Q (m ³ . h ⁻¹)	Q (Kcal . h ⁻¹)	Q (KWh . h ⁻¹)	Q rec. (KWh . h ⁻¹)
HS1	530,20	11.876,40	11,88	59.382,00	69,06	27,62
HS2	543,71	12.179,04	12,18	60.895,21	70,82	28,33
HS3	481,88	10.794,02	10,79	53.970,11	62,77	25,11
HS5	578,98	12.969,25	12,97	64.846,26	75,42	30,17
HS6	504,59	11.302,90	11,30	56.514,48	65,73	26,29

Fonte: Própria autoria

Cálculo das Incertezas da amostragem

Calculando conforme descrito no Guia Nacional de Coleta e Preservação de Amostras da Agência Nacional de Águas (ANA), o desvio padrão relativo foi de 7,20%.

Cálculo do número de amostras

Número de amostras =	5,53
Amostras coletadas =	8

Coleta 5 – Resultados

Data da coleta:	21 de outubro de 2019
Horário da coleta:	13:30 às 13:50
Data da análise:	22 de outubro de 2019
Chuva nas 24 horas antes :	Sim (média intensidade)

Vazão da ETE no momento da coleta

Q ete inicio da coleta	654	$\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$
Q ete final da coleta	623	$\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$
Q ete médio durante a coleta =	638,5	$\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$

Resultados da cromatografia do padrão

Temperatura do padrão	$23,50 \text{ }^\circ\text{C} = 296,65 \text{ K}$
Volume injetado	$0,10 \text{ ml} = 0,0001 \text{ l}$
Porcentagem de metano no padrão =	$49,96 \%$
Número de mols do padrão =	$(P \cdot V) \cdot (R \cdot T)^{-1} = 3,80263\text{E-}06 \text{ mols}$
Número de mols de CH_4 no padrão =	$1,41954\text{E-}07 \text{ mols em } 0,0001 \text{ l}$

Tabela 57 - Cálculos e resultados

	Área Cromatógrafo	n Metano (mols)	C (mol .l ⁻¹)	C (mg .l ⁻¹)	C (mol/m ⁻³)
Padrão	239.245.616,90	1,88686E-06	0,038026253		
HSBranco 1	39.952,50	3,15094E-10	3,15094E-06	0,05	0,00
HSBranco 2	5.470,20	4,31419E-11	4,31419E-07	0,01	0,00
HS1	12.554.766,90	9,90159E-08	0,000990159	15,88	0,99
HS2	12.515.048,60	9,87027E-08	0,000987027	15,83	0,99
HS3	10.265.850,70	8,09639E-08	0,000809639	12,99	0,81
HS4	14.363.845,90	1,13284E-07	0,001132836	18,17	1,13
HS5	12.961.914,50	1,02227E-07	0,00102227	16,40	1,02
HS6	13.374.333,10	1,0548E-07	0,001054796	16,92	1,05
HS7	10.916.998,70	8,60993E-08	0,000860993	13,81	0,86
HS8	14.059.498,80	1,10883E-07	0,001108833	17,79	1,11

Fonte: Própria autoria

Tabela 58 – Conversão para energia

Resultados e Cálculos	Q (mol . h ⁻¹)	Q (l . h ⁻¹)	Q (m ³ . h ⁻¹)	Q (Kcal . h ⁻¹)	Q (KWh . h ⁻¹)	Q rec. (KWh . h ⁻¹)
HS1	632,22	14.161,65	14,16	70.808,25	82,35	32,94
HS2	630,22	14.116,85	14,12	70.584,24	82,09	32,84
HS3	516,95	11.579,78	11,58	57.898,88	67,34	26,93
HS4	723,32	16.202,27	16,20	81.011,37	94,22	37,69
HS5	652,72	14.620,91	14,62	73.104,54	85,02	34,01
HS6	673,49	15.086,11	15,09	75.430,56	87,73	35,09
HS7	549,74	12.314,26	12,31	61.571,32	71,61	28,64
HS8	707,99	15.858,97	15,86	79.294,86	92,22	36,89

Fonte: Própria autoria

Cálculo das Incertezas da amostragem

Calculando conforme descrito no Guia Nacional de Coleta e Preservação de Amostras da Agência Nacional de Águas (ANA), o desvio padrão relativo foi de 13,72%.

Cálculo do número de amostras

Número de amostras =	6,05
Amostras coletadas =	8

Coleta 6 – Resultados

Data da coleta:	25 de outubro de 2019
Horário da coleta:	08:00 às 08:30
Data da análise:	29 de outubro de 2019
Condições climáticas	Sem chuva

Vazão da ETE no momento da coleta

Dados de vazão da ETE no momento da coleta para cálculo

$$Q_{\text{ete inicio da coleta}} = 326 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$$

$$Q_{\text{ete final da coleta}} = 326 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$$

$$Q_{\text{ete médio durante a coleta}} = 326 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$$

Cromatografia do padrão

Temperatura do padrão	26,00 °C = 299,15 K
Volume injetado	0,10 ml = 0,0001 l

Porcentagem de metano no padrão = 49,96 %

Número de mols do padrão = $(P \cdot V) \cdot (R \cdot T)^{-1} = 3,77085E-06$ mols

Número de mols de CH₄ no padrão = 1,41954E-07 mols em 0,0001 l

Tabela 58 – Cálculos e resultados

	Área	n Metano	C	C	C
	Cromatógrafo	(mols)	(mol .l ⁻¹)	(mg .l ⁻¹)	(mol .m ⁻³)
Padrão	259.523.473,30	1,87109E-06	0,037708467		
HSBranco 1	27.002,40	1,9468E-10	1,9468E-06	0,03	0,00
HSBranco 2	5.402,30	3,89491E-11	3,89491E-07	0,01	0,00
HS1	13.269.415,60	9,56689E-08	0,000956689	15,35	0,96
HS2	6.942.021,00	5,00501E-08	0,000500501	8,03	0,50
HS3	12.810.911,10	9,23632E-08	0,000923632	14,82	0,92
HS4	12.247.951,20	8,83044E-08	0,000883044	14,16	0,88
HS5	14.319.800,00	1,03242E-07	0,001032419	16,56	1,03
HS6	13.943.346,70	1,00528E-07	0,001005278	16,12	1,01
HS7	15.775.678,60	1,13738E-07	0,001137384	18,24	1,14
HS8	12.425.516,00	8,95846E-08	0,000895846	14,37	0,90

Fonte: Própria autoria

Tabela 59 – Conversão para energia

Resultados e Cálculos	Q (mol . h ⁻¹)	Q (l . h ⁻¹)	Q (m ³ . h ⁻¹)	Q (Kcal . h ⁻¹)	Q (KWh . h ⁻¹)	Q rec. (KWh . h ⁻¹)
HS1	311,88	6.986,13	6,99	34.930,63	40,62	16,25
HS2	163,16	3.654,86	3,65	18.274,29	21,25	8,50
HS3	301,10	6.744,73	6,74	33.723,65	39,22	15,69
HS4	287,87	6.448,34	6,45	32.241,71	37,50	15,00
HS5	336,57	7.539,14	7,54	37.695,68	43,84	17,54
HS6	327,72	7.340,94	7,34	36.704,70	42,69	17,08
HS7	370,79	8.305,63	8,31	41.528,16	48,30	19,32
HS8	292,05	6.541,83	6,54	32.709,13	38,04	15,22

Fonte: Própria autoria

Cálculo das Incertezas da amostragem

Calculando conforme descrito no Guia Nacional de Coleta e Preservação de Amostras da Agência Nacional de Águas (ANA), o desvio padrão relativo foi de 20,73%.

Número de amostras =	8,53
Amostras coletadas =	8

Coleta 7 – Resultados

Data da coleta:	30 de outubro de 2019
Horário da coleta:	08:30 às 09:00
Data da análise:	31 de outubro de 2019
Condições climáticas :	Chuva forte e intensa na noite anterior com granizo

Vazão da ETE no momento da coleta

Q ete início da coleta	419,2	$\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$
Q ete final da coleta	419,2	$\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$
Q ete médio durante a coleta =	419,2	$\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$

Cromatografia do padrão

Temperatura do padrão	23,50 °C = 296,65 K
Volume injetado	0,10 ml = 0,0001 l
Porcentagem de metano no padrão =	49,96 %
Número de mols do padrão =	$(P \cdot V) \cdot (R \cdot T)^{-1} = 3,80263\text{E-}06$ mols
Número de mols de CH ₄ no padrão =	1,41954E-07 mols em 0,0001 l

Tabela 60 - Cálculos e resultados

	Área	n Metano	C	C	C
	Cromatógrafo	(mols)	(mol .l ⁻¹)	(mg .l ⁻¹)	(mol .m ⁻³)
Padrão	264.523.724,00	1,88686E-06	0,038026253		
HSBranco 1	764.140,70	5,45066E-09	5,45066E-05	0,87	0,05
HSBranco 2	14.587,50	1,04053E-10	1,04053E-06	0,02	0,00
HS1	13.892.028,80	9,90926E-08	0,000990926	15,89	0,99
HS2	13.898.067,80	9,91357E-08	0,000991357	15,90	0,99
HS3	13.927.486,50	9,93455E-08	0,000993455	15,94	0,99
HS4	13.964.389,40	9,96088E-08	0,000996088	15,98	1,00
HS5	13.804.073,60	9,84652E-08	0,000984652	15,79	0,98
HS6	11.721.411,80	8,36095E-08	0,000836095	13,41	0,84
HS7	13.281.676,20	9,47389E-08	0,000947389	15,20	0,95
HS8	13.972.923,50	9,96697E-08	0,000996697	15,99	1,00

Fonte: Própria autoria

Tabela 61 – Conversão para energia

Resultados e Cálculos	Q (mol . h⁻¹)	Q (l . h⁻¹)	Q (m³ . h⁻¹)	Q (Kcal . h⁻¹)	Q (KWh . h⁻¹)	Q rec. (KWh . h⁻¹)
HS1	415,40	9.304,88	9,30	46.524,38	54,11	21,64
HS2	415,58	9.308,92	9,31	46.544,61	54,13	21,65
HS3	416,46	9.328,63	9,33	46.643,13	54,25	21,70
HS4	417,56	9.353,34	9,35	46.766,72	54,39	21,76
HS5	412,77	9.245,96	9,25	46.229,82	53,77	21,51
HS6	350,49	7.851,00	7,85	39.254,99	45,65	18,26
HS7	397,15	8.896,06	8,90	44.480,31	51,73	20,69
HS8	417,82	9.359,06	9,36	46.795,30	54,42	21,77

Fonte: Própria autoria

Cálculo das Incertezas da amostragem

Calculando conforme descrito no Guia Nacional de Coleta e Preservação de Amostras da Agência Nacional de Águas (ANA), o desvio padrão relativo foi de 4,81%.

Cálculo do número de amostras

Número de amostras = 7,25

Amostras coletadas = 8

Coleta 8 – Resultados

Data da coleta: 01 de novembro de 2019

Horário da coleta: 08:30 às 09:00

Data da análise: 05 de novembro de 2019

Condições climáticas: Sem chuva

Vazão da ETE no momento da coleta

Q ete início da coleta 399 m³ . h⁻¹

Q ete final da coleta 623,87 m³ . h⁻¹

Q ete médio durante a coleta = 511,435 m³ . h⁻¹

Cromatografia do padrão

Temperatura do padrão 23,00 °C = 296,15 K

Volume injetado 0,10 ml = 0,0001 l

Porcentagem de metano no padrão = 49,96 %

Número de mols do padrão = $(P \cdot V) \cdot (R \cdot T)^{-1} = 3,80905E-06$ mols

Número de mols de CH₄ no padrão = 1,41954E-07 mols em 0,0001 l

Tabela 62 – Cálculos e resultados

	Área Cromatógrafo	n Metano (mols)	C (mol .l ⁻¹)	C (mg .l ⁻¹)	C (mol .m ⁻³)
Padrão	257.691.985,00	1,89005E-06	0,038090454		
HSBranco 1	13.674,00	1,00292E-10	1,00292E-06	0,02	0,00
HSBranco 2	70.261,90	5,15338E-10	5,15338E-06	0,08	0,01
HS1	13.156.625,10	9,64976E-08	0,000964976	15,48	0,96
HS2	11.527.381,20	8,45479E-08	0,000845479	13,56	0,85
HS3	11.180.706,70	8,20052E-08	0,000820052	13,15	0,82
HS4	10.545.920,10	7,73493E-08	0,000773493	12,41	0,77
HS5	12.109.114,80	8,88146E-08	0,000888146	14,25	0,89
HS6	12.466.710,70	9,14374E-08	0,000914374	14,67	0,91
HS7	13.807.316,40	1,0127E-07	0,001012701	16,24	1,01
HS8	12.515.073,00	9,17921E-08	0,000917921	14,72	0,92

Fonte: Própria autoria

Tabela 63 – Conversão para energia

Resultados e Cálculos	Q (mol . h ⁻¹)	Q (l . h ⁻¹)	Q (m ³ . h ⁻¹)	Q (Kcal . h ⁻¹)	Q (KWh . h ⁻¹)	Q rec. (KWh . h ⁻¹)
HS1	493,52	11.054,90	11,05	55.274,52	64,28	25,71
HS2	432,41	9.685,93	9,69	48.429,63	56,32	22,53
HS3	419,40	9.394,63	9,39	46.973,15	54,63	21,85
HS4	395,59	8.861,25	8,86	44.306,24	51,53	20,61
HS5	454,23	10.174,73	10,17	50.873,65	59,17	23,67
HS6	467,64	10.475,20	10,48	52.376,00	60,91	24,37
HS7	517,93	11.601,65	11,60	58.008,25	67,46	26,99
HS8	469,46	10.515,84	10,52	52.579,18	61,15	24,46

Fonte: Própria autoria

Cálculo das Incertezas da amostragem

Calculando conforme descrito no Guia Nacional de Coleta e Preservação de Amostras da Agência Nacional de Águas (ANA), o desvio padrão relativo foi de 7,04%.

Cálculo do número de amostras

Número de amostras = 5,60

Amostras coletadas = 8

Coleta 9 – Resultados

Data da coleta:	06 de novembro de 2019
Horário da coleta:	09:00 às 09:30
Data da análise:	07 de novembro de 2019
Condições climáticas:	Chuva forte

Vazão da ETE no momento da coleta

Q ete inicio da coleta	654	$\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$
Q ete final da coleta	626	$\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$
Q ete médio durante a coleta =	640	$\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$

Cromatografia do padrão

Temperatura do padrão	23,00 °C = 296,15 K
Volume injetado	0,10 ml = 0,0001 l
Porcentagem de metano no padrão =	49,96 %
Número de mols do padrão =	$(P \cdot V) \cdot (R \cdot T)^{-1} = 3,80905\text{E-}06$ mols
Número de mols de CH ₄ no padrão =	1,41954E-07 mols em 0,0001 l

Tabela 64 – Cálculos e resultados

	Área Cromatógrafo	n Metano (mols)	C (mol .l ⁻¹)	C (mg .l ⁻¹)	C (mol .m ⁻³)
Padrão	268.946.943,90	1,89005E-06	0,038090454		
HSBranco 1	173.937,60	1,22236E-09	1,22236E-05	0,20	0,01
HSBranco 2	26.856,00	1,88733E-10	1,88733E-06	0,03	0,00
HS1	11.156.290,00	7,84018E-08	0,000784018	12,58	0,78
HS2	9.835.809,90	6,9122E-08	0,00069122	11,09	0,69
HS3	problemas no frasco				
HS4	10.383.564,60	7,29714E-08	0,000729714	11,70	0,73
HS5	13.080.805,00	9,19265E-08	0,000919265	14,75	0,92
HS6	13.433.492,30	9,4405E-08	0,00094405	15,14	0,94
HS7	9.071.863,30	6,37533E-08	0,000637533	10,23	0,64
HS8	11.290.891,00	7,93477E-08	0,000793477	12,73	0,79

Fonte: Própria autoria

Tabela 65 – Conversão para energia

	Q (mol . h ⁻¹)	Q (l . h ⁻¹)	Q (m ³ . h ⁻¹)	Q (Kcal . h ⁻¹)	Q (KWh . h ⁻¹)	Q rec. (KWh . h ⁻¹)
HS1	501,77	11.239,68	11,24	56.198,42	65,36	26,14
HS2	442,38	9.909,33	9,91	49.546,66	57,62	23,05
HS3						
HS4	467,02	10.461,18	10,46	52.305,91	60,83	24,33
HS5	588,33	13.178,58	13,18	65.892,92	76,63	30,65
HS6	604,19	13.533,91	13,53	67.669,54	78,70	31,48
HS7	408,02	9.139,68	9,14	45.698,38	53,15	21,26
HS8	507,83	11.375,29	11,38	56.876,45	66,15	26,46

Fonte: Própria autoria

Cálculo das Incertezas da amostragem

Calculando conforme descrito no Guia Nacional de Coleta e Preservação de Amostras da Agência Nacional de Águas (ANA), o desvio padrão relativo foi de 8,21%.

Cálculo do número de amostras

Número de amostras =	5,75
Amostras coletadas =	8

Coleta 10 – Resultados

Data da coleta:	08 de novembro de 2019
Horário da coleta:	07:30 às 08:00
Data da análise:	12 de novembro de 2019
Condições climáticas :	Chuva forte

Vazão da ETE no momento da coleta

Q ete inicio da coleta	443,62	m ³ . h ⁻¹
Q ete final da coleta	493,81	m ³ . h ⁻¹
Q ete médio durante a coleta =	468,715	m ³ . h ⁻¹

Cromatografia do padrão

Temperatura do padrão	24,00 °C = 297,15 K
-----------------------	---------------------

Volume injetado 0,10 ml = 0,0001 l
 Porcentagem de metano no padrão = 49,96 %
 Número de mols do padrão = $(P \cdot V) \cdot (R \cdot T)^{-1} = 3,79623E-06$ mols
 Número de mols de CH₄ no padrão = 1,41954E-07 mols em 0,0001 l

Tabela 66 – Cálculos e resultados

	Área Cromatógrafo	n Metano (mols)	C (mol .l ⁻¹)	C (mg .l ⁻¹)	C (mol .m ⁻³)
Padrão	220.136.730,90	1,88369E-06	0,037962268		
HSBranco 1	22.212,50	1,9007E-10	1,9007E-06	0,03	0,00
HSBranco 2	5.723,90	4,89788E-11	4,89788E-07	0,01	0,00
HS1	7.432.621,30	6,36002E-08	0,000636002	10,20	0,64
HS2	11.446.479,60	9,79464E-08	0,000979464	15,71	0,98
HS3	11.644.902,70	9,96443E-08	0,000996443	15,98	1,00
HS4	11.314.291,60	9,68152E-08	0,000968152	15,53	0,97
HS5	8.176.714,10	6,99673E-08	0,000699673	11,22	0,70
HS6	5.786.247,80	4,95123E-08	0,000495123	7,94	0,50
HS7	11.017.875,10	9,42788E-08	0,000942788	15,12	0,94
HS8	10.886.212,20	9,31522E-08	0,000931522	14,94	0,93

Fonte: Própria autoria

Tabela 67 – Conversão para energia

Resultados e Cálculos	Q (mol . h ⁻¹)	Q (l . h ⁻¹)	Q (m ³ . h ⁻¹)	Q (Kcal . h ⁻¹)	Q (KWh . h ⁻¹)	Q rec. (KWh . h ⁻¹)
HS1	298,10	6.677,52	6,68	33.387,61	38,83	15,53
HS2	459,09	10.283,60	10,28	51.418,00	59,80	23,92
HS3	467,05	10.461,87	10,46	52.309,33	60,84	24,33
HS4	453,79	10.164,84	10,16	50.824,21	59,11	23,64
HS5	327,95	7.346,02	7,35	36.730,10	42,72	17,09
HS6	232,07	5.198,41	5,20	25.992,04	30,23	12,09
HS7	441,90	9.898,54	9,90	49.492,70	57,56	23,02
HS8	436,62	9.780,25	9,78	48.901,26	56,87	22,75

Fonte: Própria autoria

Cálculo das Incertezas da amostragem

Calculando conforme descrito no Guia Nacional de Coleta e Preservação de Amostras da Agência Nacional de Águas (ANA), o desvio padrão relativo foi de 17,92%.

Cálculo do número de amostras

Número de amostras =	4,53
Amostras coletadas =	8

Cálculo das concentrações (mg/l) que ainda permanecem na fase líquida, que podem ser recuperadas na fase gasosa e totais

Tabela 68 – Cálculo concentração que ainda permanece dissolvida e total

Análise	Amostra	Cgas (mg/L)	Hcc	Caq (mg/L)	CH ₄ total dissolvido (mg/L)
1	1	14,15	0,034705	0,49	14,64
	2	10,75	0,034705	0,37	11,12
	3	13,44	0,034705	0,47	13,90
	4	13,59	0,034705	0,47	14,06
	5	15,77	0,034705	0,55	16,32
	6	16,05	0,034705	0,56	16,61
	7	15,37	0,034705	0,53	15,91
	8	15,34	0,034705	0,53	15,87
	9	14,31	0,034705	0,50	14,80
	10	14,26	0,034705	0,49	14,76
2	1	16,04	0,034705	0,56	16,60
	2	15,70	0,034705	0,54	16,24
	3	12,37	0,034705	0,43	12,80
	4	14,84	0,034705	0,51	15,35
	5	16,93	0,034705	0,59	17,52
	6	17,29	0,034705	0,60	17,89
	7	16,15	0,034705	0,56	16,71
	8	16,30	0,034705	0,57	16,87
3	1	14,27	0,034705	0,50	14,76
	2	15,83	0,034705	0,55	16,38
	3	9,20	0,034705	0,32	9,52
	4	13,04	0,034705	0,45	13,49
	5	17,18	0,034705	0,60	17,78

Tabela 68 (continuação) – Cálculo concentração que ainda permanece dissolvida e total

Análise	Amostra	Cgas (mg/L)	Hcc	Caq (mg/L)	CH ₄ total dissolvido (mg/L)
	6	16,21	0,034705	0,56	16,77
	7	16,38	0,034705	0,57	16,95
	8	13,84	0,034705	0,48	14,32
	9	13,09	0,034705	0,45	13,54
	10	13,53	0,034705	0,47	14,00
4	1	16,35	0,034705	0,57	16,92
	2	16,77	0,034705	0,58	17,35
	3	14,86	0,034705	0,52	15,38
	5	17,86	0,034705	0,62	18,48
	6	15,56	0,034705	0,54	16,10
5	1	15,88	0,034705	0,55	16,43
	2	15,83	0,034705	0,55	16,38
	3	12,99	0,034705	0,45	13,44
	4	18,17	0,034705	0,63	18,80
	5	16,40	0,034705	0,57	16,97
	6	16,92	0,034705	0,59	17,51
	7	13,81	0,034705	0,48	14,29
	8	17,79	0,034705	0,62	18,40
6	1	15,35	0,034705	0,53	15,88
	2	8,03	0,034705	0,28	8,31
	3	14,82	0,034705	0,51	15,33
	4	14,16	0,034705	0,49	14,66
	5	16,56	0,034705	0,57	17,13
	6	16,12	0,034705	0,56	16,68
	7	18,24	0,034705	0,63	18,88
	8	14,37	0,034705	0,50	14,87
7	1	15,89	0,034705	0,55	16,45
	2	15,90	0,034705	0,55	16,45

Tabela 68 (continuação) – Cálculo concentração que ainda permanece dissolvida e total

Análise	Amostra	Cgas (mg/L)	Hcc	Caq (mg/L)	CH ₄ total dissolvido (mg/L)
	4	15,98	0,034705	0,55	16,53
	5	15,79	0,034705	0,55	16,34
	6	13,41	0,034705	0,47	13,88
	7	15,20	0,034705	0,53	15,72
	8	15,99	0,034705	0,55	16,54
8	1	15,48	0,034705	0,54	16,02
	2	13,56	0,034705	0,47	14,03
	3	13,15	0,034705	0,46	13,61
	4	12,41	0,034705	0,43	12,84
	5	14,25	0,034705	0,49	14,74
	6	14,67	0,034705	0,51	15,18
	7	16,24	0,034705	0,56	16,81
	8	14,72	0,034705	0,51	15,23
9	1	12,58	0,034705	0,44	13,01
	2	11,09	0,034705	0,38	11,47
	4	11,70	0,034705	0,41	12,11
	5	14,75	0,034705	0,51	15,26
	6	15,14	0,034705	0,53	15,67
	7	10,23	0,034705	0,35	10,58
	8	12,73	0,034705	0,44	13,17
10	1	10,20	0,034705	0,35	10,56
	2	15,71	0,034705	0,55	16,26
	3	15,98	0,034705	0,55	16,54
	4	15,53	0,034705	0,54	16,07
	5	11,22	0,034705	0,39	11,61
	6	7,94	0,034705	0,28	8,22
	7	15,12	0,034705	0,52	15,65
	8	14,94	0,034705	0,52	15,46

Fonte: Autoria propria

Resumindo:

Tabela 69 – Resumo das condições de coleta

ETAPA/CONDIÇÃO	1		2		3		4		5	
DATA DA COLETA:	19/09/2019		04/10/2019		09/10/2019		11/10/2019		21/10/2019	
HORÁRIO DA COLETA:	14:30 ÀS 15:15		14:45 ÀS 15:20		14:00 ÀS 14:30		09:20 ÀS 09:50		13:30 ÀS 13:50	
DATA DA ANÁLISE:	25/09/2019		08/10/2019		10/10/2019		16/10/2019		22/10/2019	
CHUVA 24 HORAS ANTES:	NÃO		NÃO		NÃO		SIM (FORTE)		SIM	
DQO (mg. L ⁻¹)/Pontos de coleta	DQO	DQO Rem.	DQO	DQO Rem.	DQO	DQO Rem.	DQO	DQO Rem.	DQO	DQO Rem.
Entrada dos reatores	1076		925		1250		574		701	
Célula 1 B no local da fase 2	142	934	128	797	140	1110	140	434	121	580
Célula 1 B na canaleta de saída	412	664			140	1110				
Célula 1 B na saída	154	922	120	805	134	1116	162	412	116	585
Célula 1 C na saída	387	689	183	742	228	1022	160	414	150	551
Célula 2 B na saída	228	848	200	725	174	1076			132	569
Padrão de 100 mg. L ⁻¹	101		99						98	
Padrão de 200 mg. L ⁻¹	197		200		200		202			
Padrão de 500 mg. L ⁻¹							494			
Padrão de 600 mg. L ⁻¹					594					
Padrão de 700 mg. L ⁻¹			700							
Padrão de 800 mg. L ⁻¹									792	
Vazão da ETE na coleta										
Q _{ETE} início da coleta (m ³ . h ⁻¹)	711		572		711		520		654	
Q _{ETE} final da coleta (m ³ . h ⁻¹)	682		546		711		520		623	
Q _{ETE} médio na coleta (m ³ . h ⁻¹)	697		559		711		520		639	

Obs: Padrão é a solução de DQO com valor conhecido a fim de aferir a precisão de leitura do equipamento no momento da análise das amostras. As amostras padrão são lidas pelo equipamento e comparadas com o valor de DQO informado pelo fabricante para aquela solução.

Fonte: Autoria própria.

Tabela 70 – Condições no momento da coleta das etapas 06 a 10

ETAPA/CONDIÇÃO	6		7		8		9		10	
DATA DA COLETA:	25/10/2019		30/10/2019		01/11/2019		06/11/2019		08/11/2019	
HORÁRIO DA COLETA:	08:00 ÀS 08:30		08:30 ÀS 09:00		08:30 ÀS 09:00		09:00 ÀS 09:30		07:30 ÀS 08:00	
DATA DA ANÁLISE:	29/10/2019		31/10/2019		05/11/2019		07/11/2019		12/11/2019	
CHUVA 24 HORAS ANTES:	NÃO		GRANIZO		NÃO		SIM (FORTE)		SIM (FORTE)	
DQO (mg. L ⁻¹)/Pontos de coleta	DQO	DQO Rem.	DQO	DQO Rem.	DQO	DQO Rem.	DQO	DQO Rem.	DQO	DQO Rem.
Entrada dos reatores	535		302		380		550		562	
Célula 1 B no local da fase 2	129	406	285	17	120	260	123	427	130	432
Célula 1 B na saída	144	391	105	197	120	260	115	435	124	438
Célula 1 C na saída	143	392	107	195	142	238	180	370	149	413
Célula 2 B na saída	181	354	121	181	146	234	160	390	196	366
Padrão de 100 mg. L-1					99		98		99	
Padrão de 200 mg. L-1	199		198							
Padrão de 300 mg. L-1			296		296					
Padrão de 400 mg. L-1	396						396		395	
Vazão da ETE na coleta										
Q _{ETE} início da coleta (m ³ . h ⁻¹)	326		419		399		654		444	
Q _{ETE} final da coleta (m ³ . h-1)	326		419		624		626		494	
Q _{ETE} médio na coleta (m ³ . h-1)	326		419		511		640		469	

Obs: Padrão é a solução de DQO com valor conhecido a fim de aferir a precisão de leitura do equipamento no momento da análise das amostras. As amostras padrão são lidas pelo equipamento e comparadas com o valor de DQO informado pelo fabricante para aquela solução.

Fonte: Autoria própria

APÊNDICE E – RESULTADOS DA SEGUNDA ETAPA

Resultados da etapa da remoção de metano:

Dados comuns a todos os cálculos da segunda etapa:

Dados da literatura para o cálculo

PV = nRT	gases ideais		
R =	0,082 (atm*L)/(mol*K)		
V gás ideal	22,4 L	22400 ml	
P em Pirassununga	0,925 atm		
massa específica (líquido)	1 g/ml	1000 mg/L	1 mg/ml
massa molar CH ₄ =	16,04	g/mol	
PCI metano	13,88	KWh/Kg	
KH, constante de Henry para CH ₄	21,5 mg*L ⁻¹ *atm ⁻¹ a 25 °C		
Eficiência do Gerador	40 %		

Cálculo do número de mols de metano em equilíbrio em 0,00011 a 25°C e 1 atmosfera

Dados para o cálculo do número de mols em equilíbrio para o volume de 0,00011

Obtidos do sítio: satellite.mpic.de/henry/casrn/74-82-8 (Max Planck Institute for Chemistry)

$H_{cp} = 1,40E-05 \text{ mol}/(\text{m}^3 \cdot \text{Pa})$ (concentração do metano dissolvido / pressão parcial)

$H_{cc} = 0,0347054$ (adimensional) C do metano dissolvido/C do metano na fase gasosa

Obs: Todas as conversões são calculadas para T = 298,15 K e a densidade da solução de 997 Kg/m³, e usando os fatores de conversão de Sander (2015).

Concentração molar de gás ideal em 1 litro gás a 298,15 K e 1 atmosfera = 0,040902639 mols/L

Assim temos que:

$H_{cc} = C_{aq}/C_{gás}$ ou $C_{aq} = C_{gás} * H_{cc}$

$C_{aq} = 0,001419542 \text{ mol/l}$

Tabela 69 – Resultados da segunda etapa

	Coletas - Cone				Coletas - Leque Verde				Coletas - Bico Névoa				Coletas - Leque Branco			
	1	2	3	Médias	1	2	3	Médias	1	2	3	Médias	1	2	3	Médias
	C (mg/L)	C (mg/L)	C (mg/L)		C (mg/L)	C (mg/L)	C (mg/L)		C (mg/L)	C (mg/L)	C (mg/L)		C (mg/L)	C (mg/L)	C (mg/L)	
HSA1	18.33	22.1	12.35		13.35	20.94	6.68		16.73	18.15	14.53		10.65	7.26	16.5	
HSA2	9.39	12.15	19.46	15.36	16.41	19.88	8.08	13.82	15.2	10.1	12.37	14.15	13.46	13.29	7.23	11.18
HSA3	17.92	14.99	11.56		16.69	17.35	4.97		14.71	14.62	10.92		11.44	11.71	9.08	8.07
HSP11	4	1.97	1.82		0.89	0.83	1.66		3.1	2.17	3.51		2.01	2.61	1.82	5.13
HSP12	4.25	2.65	1.99	2.67	1.27	0.57	1.27	1.15	2.49	1.79	2.69	2.52	2.31	2.56	2.61	2.36
HSP13	4.47	1.79	1.12		1.59	0.84	1.4		2.57	2.21	2.13		2.4	2.73	2.15	2.46
HSP21	3.55	1.34	1.46		1.21	0.9	1.3		0.44	2.96	2.77		2.33	2.61	2.46	2.44
HSP22	1.62	1.56	2.2	1.84	1.53	0.72	1.36	1.11	2.21	2.74	2.1	2.35	2.08	2.73	2.49	2.50
HSP23	1.71	1.44	1.72		0.92	0.85	1.21		2.54	2.53	2.83		2.41	3.11	2.27	2.57
HSP31	2.67	1.56	1.8		1.52	0.9	1.16		2.5	2.36	2.31		2.33	2.76	2.97	2.65
HSP32	2.45	1.97	2.11	2.01	1.67	0.71	1.06	1.20	3.22	1.96	1.36	2.44	2.53	2.52	2.95	2.64
HSP33	1.9	1.53	2.09		1.6	0.86	1.28		3.49	1.46	3.34		2.4	2.92	2.37	2.61
HSP41	1.89	1.73	2.6		1.83	0.54	1.1		2.82	2.61	2.13		2.2	2.58	3	2.63
HSP42	2.75	2.08	2.79	2.50	1.86	0.68	1.3	1.24	2.31	2.31	2.71	2.64	2.2	2.37	3.63	2.62
HSP43	3.14	2.3	3.21		1.73	0.77	1.36		1.96	4.36	2.56		2.22	2.43	2.99	2.97
HSP51	2.83	1.63	3.01		1.42	1.39	1.12			3.73	2.28		2.1	3.47	5.35	3.56
HSP52	3.07	2.1	2.61	2.61	1.84	1.25	1.11	1.41		4.44	4.12	3.54	2.23	4.62	6.65	4.12
HSP53	3.21	1.92	3.1		1.87	1.54	1.12				3.13		2.36	4.06	6.27	3.36
HSP61	2.83		0.4		1.47	1.25							1.45	1.13	1.51	2.42
HSP62	3.76		0.34	1.95	1.47	1.51		1.44					1.18	1.59	2.21	1.23
HSP63	3.88		0.49		1.31	1.63							1.11	0.36	0.5	1.16

Fonte: Autoria própria

Bico com padrão de dispersão Cone

Rodada 1

Cálculo para o metano

DATA DA COLETA: 04 DE AGOSTO DE 2020

HORÁRIO DA COLETA: 08:00 ÀS 10:30

DATA DA ANÁLISE: 05 DE AGOSTO DE 2020

CHUVA 24 HORAS ANTES: Não

Dados de vazão da ETE no momento da coleta para cálculo

Q_{ETE} início da coleta 493 m³/h

Q_{ETE} final da coleta 711 m³/h

Q_{ETE} médio durante a coleta 602 m³/h

Dados da cromatografia

Temperatura do padrão	26.00 °C =	299.15	K
Volume injetado	0.10 ml =	0.0001	L
Porcentagem de metano no padrão =	49.96	%	
Número de mols do padrão =	$(P*V) / (R*T)$	3.77085E-06	mols
Número de mols de CH4 no padrão =	1.41954E-07	mols em 0,0001 L	

Tabela 70: Amostras

Amostras		
HSA1	Entrada 1	
HSA2	Entrada 2	
HSA3	Entrada 3	
Média		
Entrada		
HSP11	Pressão 1,5 bar 3	Vácuo -0,37 bar
HSP12	Pressão 1,5 bar 2	Vácuo -0,37 bar
HSP13	Pressão 1,5 bar 1	Vácuo -0,37 bar
HSP21	Pressão 1,4 bar 3	Vácuo -0,42 bar
HSP22	Pressão 1,4 bar 2	Vácuo -0,42 bar
HSP23	Pressão 1,4 bar 1	Vácuo -0,42 bar
HSP31	Pressão 1,2 bar 3	Vácuo -0,41 bar
HSP32	Pressão 1,2 bar 2	Vácuo -0,41 bar
HSP33	Pressão 1,2 bar 1	Vácuo -0,41 bar
HSP41	Pressão 1,0 bar 3	Vácuo -0,41 bar
HSP42	Pressão 1,0 bar 2	Vácuo -0,41 bar
HSP43	Pressão 1,0 bar 1	Vácuo -0,41 bar
HSP51	Pressão 0,8 bar 3	Vácuo -0,41 bar
HSP52	Pressão 0,8 bar 2	Vácuo -0,41 bar
HSP53	Pressão 0,8 bar 1	Vácuo -0,41 bar
HSP61	Pressão 0,6 bar 3	Vácuo -0,41 bar
HSP62	Pressão 0,6 bar 2	Vácuo -0,41 bar
HSP63	Pressão 0,6 bar 1	Vácuo -0,41 bar

Tabela 71 - Cálculos e Resultados

	Área Cromatógrafo	n Metano (mols)	C (mol/L)	C (mg/L)	C (mol/m ³)
Padrão	212,077,666.80	1.87109E-06	0.037708467		
HSA1	12,953,980.80	1.14289E-07	0.001142889	18.33	1.14
HSA2	6,638,433.90	5.85688E-08	0.000585688	9.39	0.59
HSA3	12,662,096.00	1.11714E-07	0.001117137	17.92	1.12
HSP11	2,825,859.70	2.49317E-08	0.000249317	4.00	0.25
HSP12	3,003,290.70	2.64971E-08	0.000264971	4.25	0.26
HSP13	3,155,771.10	2.78424E-08	0.000278424	4.47	0.28
HSP21	2,505,354.00	2.21039E-08	0.000221039	3.55	0.22
HSP22	1,146,918.10	1.01189E-08	0.000101189	1.62	0.10
HSP23	1,208,688.90	1.06639E-08	0.000106639	1.71	0.11
HSP31	1,883,976.40	1.66217E-08	0.000166217	2.67	0.17
HSP32	1,729,224.70	1.52564E-08	0.000152564	2.45	0.15
HSP33	1,343,600.00	1.18542E-08	0.000118542	1.90	0.12
HSP41	1,335,660.00	1.17841E-08	0.000117841	1.89	0.12
HSP42	1,942,199.00	1.71354E-08	0.000171354	2.75	0.17
HSP43	2,218,039.10	1.95691E-08	0.000195691	3.14	0.20
HSP51	1,997,807.80	1.7626E-08	0.00017626	2.83	0.18
HSP52	2,170,656.00	1.9151E-08	0.00019151	3.07	0.19
HSP53	2,270,264.70	2.00298E-08	0.000200298	3.21	0.20
HSP61	2,001,933.90	1.76624E-08	0.000176624	2.83	0.18
HSP62	2,654,818.00	2.34226E-08	0.000234226	3.76	0.23
HSP63	2,738,911.90	2.41646E-08	0.000241646	3.88	0.24

Fonte: Autoria própria

Tabela 72 – Conversão para energia

	Q (mol/h)	Q (Kg/h)	Q (KWh/h)	Q rec. (KWh/h)
HSP11	150.09	2.41	33.42	13.37
HSP12	159.51	2.56	35.51	14.21
HSP13	167.61	2.69	37.32	14.93
HSP21	133.07	2.13	29.63	11.85
HSP22	60.92	0.98	13.56	5.42
HSP23	64.20	1.03	14.29	5.72
HSP31	100.06	1.61	22.28	8.91
HSP32	91.84	1.47	20.45	8.18
HSP33	71.36	1.14	15.89	6.36

Tabela 72 (continuação) – Conversão para energia

	Q (mol/h)	Q (Kg/h)	Q (KWh/h)	Q rec. (KWh/h)
HSP41	70.94	1.14	15.79	6.32
HSP42	103.16	1.65	22.97	9.19
HSP43	117.81	1.89	26.23	10.49
HSP51	106.11	1.70	23.62	9.45
HSP52	115.29	1.85	25.67	10.27
HSP53	120.58	1.93	26.85	10.74
HSP61	106.33	1.71	23.67	9.47
HSP62	141.00	2.26	31.39	12.56
HSP63	145.47	2.33	32.39	12.95

Fonte: Autoria própria

Cálculo das Incertezas da amostragem

Conforme Guia Nacional de Coleta e Preservação de Amostras da Agência Nacional de Águas (ANA)

Tabela 73 – Cálculo das Incertezas

	Valor Absoluto	Média	Dif. Relativa	Média Dif. Rel.	Des. Pad. Rel.
HSP11 -HSP12	1.56542E-09	2.57144E-08	0.060877139		
HSP11 -HSP13	2.9107E-09	2.6387E-08	0.110308179	0.073566494	6.521852323
HSP12 - HSP13	1.34529E-09	2.71697E-08	0.049514165		
HSP21 -HSP22	1.1985E-08	1.61114E-08	0.743885375		
HSP21 -HSP23	1.14401E-08	1.63839E-08	0.698249931	0.498193689	44.16610716
HSP22 - HSP23	5.44984E-10	1.03914E-08	0.05244576		
HSP31 -HSP32	1.36533E-09	1.59391E-08	0.085659057		
HSP31 -HSP33	4.76757E-09	1.42379E-08	0.334849641	0.223833022	19.84335301
HSP32 - HSP33	3.40224E-09	1.35553E-08	0.250990367		
HSP41 -HSP42	5.3513E-09	1.44598E-08	0.370082423		
HSP41 -HSP43	7.78495E-09	1.56766E-08	0.496597531	0.333095932	29.52978123
HSP42 - HSP43	2.43365E-09	1.83522E-08	0.132607843		
HSP51 -HSP52	1.52498E-09	1.83885E-08	0.082931367		
HSP51 -HSP53	2.4038E-09	1.88279E-08	0.127672105	0.085154318	7.549141641
HSP52 - HSP53	8.78816E-10	1.95904E-08	0.044859482		
HSP61 -HSP62	5.76019E-09	2.05425E-08	0.280403214		
HSP61 -HSP63	6.50212E-09	2.09135E-08	0.310905704	0.207497004	18.3951245
HSP62 - HSP63	7.41934E-10	2.37936E-08	0.031182095		

Fonte: Autoria própria

Tabela 74 - Cálculo do desvio padrão

Média	1.86908E-08	Módulo	Quadrado	Variância	Raiz
HSP11- Média	6.24082E-09	6.24082E-09	3.89479E-17		
HSP12- Média	7.80624E-09	7.80624E-09	6.09374E-17	6.12119E-17	7.8238E-09
HSP13- Média	9.15153E-09	9.15153E-09	8.37505E-17		
HSP21- Média	3.4131E-09	3.4131E-09	1.16493E-17		
HSP22- Média	-8.57195E-09	8.57195E-09	7.34783E-17	4.98532E-17	7.06068E-09
HSP23- Média	-8.02696E-09	8.02696E-09	6.44321E-17		
HSP31- Média	-2.06911E-09	2.06911E-09	4.28124E-18		
HSP32- Média	-3.43444E-09	3.43444E-09	1.17954E-17	2.0939E-17	4.57591E-09
HSP33- Média	-6.83668E-09	6.83668E-09	4.67403E-17		
HSP41- Média	-6.90674E-09	6.90674E-09	4.7703E-17		
HSP42- Média	-1.55544E-09	1.55544E-09	2.41938E-18	1.69646E-17	4.1188E-09
HSP43- Média	8.78215E-10	8.78215E-10	7.71261E-19		
HSP51- Média	-1.06482E-09	1.06482E-09	1.13383E-18		
HSP52- Média	4.60169E-10	4.60169E-10	2.11755E-19	1.04616E-18	1.02282E-09
HSP53- Média	1.33898E-09	1.33898E-09	1.79288E-18		
HSP61- Média	-1.02841E-09	1.02841E-09	1.05763E-18		
HSP62- Média	4.73178E-09	4.73178E-09	2.23897E-17	1.7803E-17	4.21935E-09
HSP63- Média	5.47371E-09	5.47371E-09	2.99615E-17		

Fonte: Autoria própria

Tabela 75 – Cálculo do desvio padrão quadrático

Desvio Padrão P1	1.18942E-09	Desv. Pad. Quad. P1 =	1.41472E-18
Desvio Padrão P2	5.52583E-09	Desv. Pad. Quad. P2 =	3.05348E-17
Desvio Padrão P3	2.00469E-09	Desv. Pad. Quad. P3 =	4.01879E-18
Desvio Padrão P4	3.25174E-09	Desv. Pad. Quad. P4 =	1.05738E-17
Desvio Padrão P5	9.93096E-10	Desv. Pad. Quad. P5 =	9.8624E-19
Desvio Padrão P6	2.90608E-09	Desv. Pad. Quad. P6 =	8.44532E-18

Fonte: Autoria própria

Cálculo do número de amostras

Fórmula para o cálculo do número de amostras N:

$$N = (\text{desvio padrão quadrado} * \text{quadrado de t de Student} - 95 \%) / \text{diferenças ao quadrado} \quad (103)$$

Tabela 76 - Cálculo do número de amostras

	P1	P2	P3	P4	P5	P6
Desvio padrão	1.18942E-09	5.52583E-09	2.00469E-09	3.25174E-09	9.93096E-10	2.90608E-09
Desvio padrão ²	1.41472E-18	3.05348E-17	4.01879E-18	1.05738E-17	9.8624E-19	8.44532E-18
t de Student para 95%	1.96	1.96	1.96	1.96	1.96	1.96
Quadrado de t - 95%	3.8416	3.8416	3.8416	3.8416	3.8416	3.8416
Média módulos das diferenças	7.73286E-09	6.67067E-09	4.11341E-09	3.11346E-09	9.54657E-10	1.93166E-09
Diferenças ²	5.97972E-17	4.44978E-17	1.69202E-17	9.69365E-18	9.11369E-19	3.7313E-18
Número de amostras	0.09	2.64	0.91	4.19	4.16	8.69
Amostras coletadas	3	3	3	3	3	3

Fonte: Autoria própria

Tabela 77 – Cálculo da DQO removida

DQO / Pontos de Coleta	DQO (mg/l)	DQO Removida (mg/l)	CH ₄ prod teórico (mg/l)	Metano diss. (mg/l)	CH ₄ diss/ DQO rem (%)	CH ₄ diss/prod (%)
HSA1	535					
HSA2	129					
HSA3	144					
Média	269					
Entrada						
HSP11	143	126	31.58	4.24	3.35	13.42
HSP12	181	88	22.08	4.24	4.80	19.19
HSP13		269	67.33	4.24	1.57	6.29
HSP21		269	67.33	2.29	0.85	3.41
HSP22		269	67.33	2.29	0.85	3.41
HSP23		269	67.33	2.29	0.85	3.41
HSP31		269	67.33	2.34	0.87	3.47
HSP32		269	67.33	2.34	0.87	3.47
HSP33		269	67.33	2.34	0.87	3.47
HSP41		269	67.33	2.59	0.96	3.85
HSP42		269	67.33	2.59	0.96	3.85

Tabela 77 (continuação) – Cálculo da DQO removida

DQO / Pontos de Coleta	DQO (mg/l)	DQO Removida (mg/l)	CH ₄ prod teórico (mg/l)	Metano diss. (mg/l)	CH ₄ diss/ DQO rem (%)	CH ₄ diss/prod (%)
HSP43		269	67.33	2.59	0.96	3.85
HSP51		269	67.33	3.04	1.13	4.51
HSP52		269	67.33	3.04	1.13	4.51
HSP53		269	67.33	3.04	1.13	4.51
HSP61		269	67.33	3.49	1.30	5.18
HSP62		269	67.33	3.49	1.30	5.18
HSP63		269	67.33	3.49	1.30	5.18
Padrão de 200 mg/l		199				
Padrão de 400 mg/l		396				

Obs: Para a produção de CH₄ teórico foi usado o fator de produção $f(\text{CH}_4) = 4 \text{ Kg}_{\text{DQO}}/\text{Kg}_{\text{CH}_4}$ dado em Bilotta e Ross (2016)

Fonte: Autoria própria

Rodada 2

Cálculo para o metano

DATA DA COLETA: 04 DE FEVEREIRO DE 2022

HORÁRIO DA COLETA: 09:00 ÀS 09:46

DATA DA ANÁLISE: 05 DE FEVEREIRO DE 2022

CHUVA NAS 24 HORAS ANTES: SIM

Dados de vazão da ETE no momento da coleta para cálculo

Q_{ETE} início da coleta 711 m³/h

Q_{ETE} final da coleta 711 m³/h

Q_{ETE} médio durante a coleta = 711 m³/h

Dados da cromatografia

Temperatura do padrão	23.00 °C =	296.15	K
Volume injetado	0.10 ml =	0.0001	L
Porcentagem de metano no padrão	49.96 %		
Número de mols do padrão	(P*V)/(R*T)	3.80905E-06	mols
Número de mols de CH4 no padrão	1.41954E-07	mols	em 0,0001 L

Tabela 78: Amostras

Amostras		
HSA1	Entrada 1	
HSA2	Entrada 2	
HSA3	Entrada 3	
Média		
Entrada		
HSP11	Pressão 1,6 bar 3	Vácuo -0,45 bar
HSP12	Pressão 1,6 bar 2	Vácuo -0,45 bar
HSP13	Pressão 1,6 bar 1	Vácuo -0,45 bar
HSP21	Pressão 1,4 bar 3	Vácuo -0,42 bar
HSP22	Pressão 1,4 bar 2	Vácuo -0,42 bar
HSP23	Pressão 1,4 bar 1	Vácuo -0,42 bar
HSP31	Pressão 1,2 bar 3	Vácuo -0,40 bar
HSP32	Pressão 1,2 bar 2	Vácuo -0,40 bar
HSP33	Pressão 1,2 bar 1	Vácuo -0,40 bar
HSP41	Pressão 1,0 bar 3	Vácuo -0,38 bar
HSP42	Pressão 1,0 bar 2	Vácuo -0,38 bar
HSP43	Pressão 1,0 bar 1	Vácuo -0,38 bar
HSP51	Pressão 0,8 bar 3	Vácuo -0,38 bar
HSP52	Pressão 0,8 bar 2	Vácuo -0,38 bar
HSP53	Pressão 0,8 bar 1	Vácuo -0,38 bar

Fonte: Autoria própria

Tabela 79 - Cálculos e Resultados

	Área Cromatógrafo	n Metano (mols)	C (mol/L)	C (mg/L)	C (mol/m ³)
Padrão	145,180,806.30	1.89005E-06	0.038090454		
HSA1	10,584,429.20	1.37794E-07	0.001377943	22.10	1.38
HSA2	5,818,917.70	7.57541E-08	0.000757541	12.15	0.76
HSA3	7,176,565.20	9.34287E-08	0.000934287	14.99	0.93
HSP11	943,818.90	1.22872E-08	0.000122872	1.97	0.12
HSP12	1,269,002.00	1.65206E-08	0.000165206	2.65	0.17
HSP13	856,598.50	1.11517E-08	0.000111517	1.79	0.11
HSP21	639,850.70	8.32995E-09	8.32995E-05	1.34	0.08
HSP22	745,152.60	9.70083E-09	9.70083E-05	1.56	0.10
HSP23	689,918.10	8.98176E-09	8.98176E-05	1.44	0.09
HSP31	749,268.60	9.75442E-09	9.75442E-05	1.56	0.10
HSP32	942,854.70	1.22746E-08	0.000122746	1.97	0.12
HSP33	732,415.50	9.53501E-09	9.53501E-05	1.53	0.10
HSP41	829,641.30	1.08008E-08	0.000108008	1.73	0.11
HSP42	995,031.40	1.29539E-08	0.000129539	2.08	0.13
HSP43	1,101,769.50	1.43435E-08	0.000143435	2.30	0.14
HSP51	778,972.10	1.01411E-08	0.000101411	1.63	0.10
HSP52	1,007,117.60	1.31112E-08	0.000131112	2.10	0.13
HSP53	919,967.70	1.19767E-08	0.000119767	1.92	0.12

Fonte: Autoria própria

Tabela 80 – Conversão para energia

	Q (mol/h)	Q (Kg/h)	Q (KWh/h)
HSP11	87.36	1.40	19.45
HSP12	117.46	1.88	26.15
HSP13	79.29	1.27	17.65
HSP21	59.23	0.95	13.19
HSP22	68.97	1.11	15.36
HSP23	63.86	1.02	14.22
HSP31	69.35	1.11	15.44
HSP32	87.27	1.40	19.43

Tabela 80 (continuação) – Conversão para energia

	Q (mol/h)	Q (Kg/h)	Q (KWh/h)
HSP33	67.79	1.09	15.09
HSP41	76.79	1.23	17.10
HSP42	92.10	1.48	20.51
HSP43	101.98	1.64	22.70
HSP51	72.10	1.16	16.05
HSP52	93.22	1.50	20.75
HSP53	85.15	1.37	18.96

Fonte: Autoria própria

Cálculo das Incertezas da amostragem

De acordo como Guia Nacional de Coleta e Preservação de Amostras da Agência Nacional de Águas (ANA)

Tabela 81 – Cálculo das incertezas

	Valor Absoluto (Módulo)	Média	Dif. Relativa	Des. Pad. Rel.
HSP11 -HSP12	4.23342E-09	1.44039E-08	0.293908197	
HSP11 -HSP13	1.13549E-09	1.17194E-08	0.096889088	23.01513301
HSP12 - HSP13	5.36891E-09	1.38362E-08	0.388034817	
HSP21 -HSP22	1.37088E-09	9.01539E-09	0.152060143	
HSP21 -HSP23	6.51807E-10	8.65585E-09	0.075302413	8.993517894
HSP22 - HSP23	7.19075E-10	9.34129E-09	0.076978089	
HSP31 -HSP32	2.52022E-09	1.10145E-08	0.228808503	
HSP31 -HSP33	2.19403E-10	9.64471E-09	0.022748574	14.85777887
HSP32 - HSP33	2.73962E-09	1.09048E-08	0.25123016	
HSP41 -HSP42	2.15314E-09	1.18773E-08	0.181281936	
HSP41 -HSP43	3.54272E-09	1.25721E-08	0.281792149	16.69280481
HSP42 - HSP43	1.38958E-09	1.36487E-08	0.101810429	
HSP51 -HSP52	2.97013E-09	1.16262E-08	0.255469252	
HSP51 -HSP53	1.83556E-09	1.10589E-08	0.16598069	15.12698917
HSP52 - HSP53	1.13457E-09	1.2544E-08	0.090447371	

Fonte: Autoria própria

Tabela 82 - Cálculo do desvio padrão

Média	9.54796E-09	Módulo	Quadrado	Raiz
HSP11- Média	2.73923E-09	2.73923E-09	7.50336E-18	
HSP12- Média	6.97265E-09	6.97265E-09	4.86178E-17	4.42317E-09
HSP13- Média	1.60374E-09	1.60374E-09	2.57198E-18	
HSP21- Média	-1.21801E-09	1.21801E-09	1.48355E-18	
HSP22- Média	1.52873E-10	1.52873E-10	2.337E-20	7.80491E-10
HSP23- Média	-5.66202E-10	5.66202E-10	3.20585E-19	
HSP31- Média	2.06457E-10	2.06457E-10	4.26245E-20	
HSP32- Média	2.72667E-09	2.72667E-09	7.43475E-18	1.57877E-09
HSP33- Média	-1.29464E-11	1.29464E-11	1.67609E-22	
HSP41- Média	1.2528E-09	1.2528E-09	1.5695E-18	
HSP42- Média	3.40594E-09	3.40594E-09	1.16004E-17	3.47212E-09
HSP43- Média	4.79552E-09	4.79552E-09	2.2997E-17	
HSP51- Média	5.93155E-10	5.93155E-10	3.51832E-19	
HSP52- Média	3.56329E-09	3.56329E-09	1.2697E-17	2.51313E-09
HSP53- Média	2.42872E-09	2.42872E-09	5.89867E-18	
HSP61- Média	-9.54796E-09	9.54796E-09	9.11635E-17	
HSP62- Média	-9.54796E-09	9.54796E-09	9.11635E-17	9.54796E-09
HSP63- Média	-9.54796E-09	9.54796E-09	9.11635E-17	

Fonte: Autoria própria

Tabela 83 – Cálculo do desvio padrão quadrático

Desvio Padrão P1=	2.31028E-09	Desv. Pad. Quad. P1 =	5.33738E-18
Desvio Padrão P2=	5.59885E-10	Desv. Pad. Quad. P2 =	3.13471E-19
Desvio Padrão P3=	1.24299E-09	Desv. Pad. Quad. P3 =	1.54502E-18
Desvio Padrão P4=	1.45747E-09	Desv. Pad. Quad. P4 =	2.12421E-18
Desvio Padrão P5=	1.22376E-09	Desv. Pad. Quad. P5 =	1.49758E-18

Fonte: Autoria própria

Cálculo do número de amostras

Fórmula para o cálculo do número de amostras N:

$$N = (\text{desvio padrão quadrado} * \text{quadrado de t de Student para 95\%}) / \text{diferenças ao quadrado} (104)$$

Tabela 84 – Cálculo do número de amostras

	P1	P2	P3	P5	P6
Desvio padrão	2.31028E-09	5.59885E-10	1.24299E-09	1.22376E-09	0
Desvio padrão ao quadrado	5.33738E-18	3.13471E-19	1.54502E-18	1.49758E-18	0

Tabela 84 (continuação) – Cálculo do número de amostras

	P1	P2	P3	P5	P6
t de Student para 95%	1.96	1.96	1.96	1.96	1.96
Quadrado de t para 95%	3.8416	3.8416	3.8416	3.8416	3.8416
Média dos módulos das diferenças =	3.77187E-09	6.45695E-10	9.82026E-10	2.19505E-09	4.77398E-09
Diferenças ao Quadrado	1.4227E-17	4.16922E-19	9.64375E-19	4.81826E-18	2.27909E-17
Número de amostras =	1.44	2.89	6.15	1.19	0.00
Amostras coletadas =	3	3	3	3	3

Fonte: Autoria própria

Tabela 85 – Remoção de DQO

DQO / Pontos de Coleta	DQO (mg/l)	DQO Removida (mg/l)	Metano prod teórico (mg/l)	CH4 diss/ DQO rem (%)	Metano diss./prod. (%)
HSA1	36				
HSA2	43				
HSA3	40				
Média Entrada	40				
HSP11	155	-115	-28.83	-1.85	-7.41
HSP12	143	-103	-25.83	-2.07	-8.27
HSP13	159	-119	-29.83	-1.79	-7.16
HSP21	258	-218	-54.58	-0.66	-2.65
HSP22	329	-289	-72.33	-0.50	-2.00
HSP23	152	-112	-28.08	-1.29	-5.14

Tabela 85 (continuação) – Remoção de DQO

DQO / Pontos de Coleta	DQO (mg/l)	DQO Removida (mg/l)	Metano prod teórico (mg/l)	CH4 diss/ DQO rem (%)	Metano diss./prod. (%)
HSP31	193	-153	-38.33	-1.10	-4.40
HSP32	194	-154	-38.58	-1.09	-4.37
HSP33	113	-73	-18.33	-2.30	-9.21
HSP41	351	-311	-77.83	-0.65	-2.62
HSP42	142	-102	-25.58	-1.99	-7.96
HSP43	68	-28	-7.08	-7.19	-28.76
HSP51	104	-64	-16.08	-2.93	-11.71
HSP52	65	-25	-6.33	-7.44	-29.74
HSP53	77	-37	-9.33	-5.05	-20.18
Padrão de 400 mg/l	309				

Obs: Para a produção de CH₄ teórico foi usado o fator de produção $f(\text{CH}_4) = 4 \text{ Kg DQO/Kg CH}_4$ dado em Bilotta e Ross (2016)

Fonte: Autoria própria

Rodada 3

Cálculo para o metano

DATA DA COLETA: 28 DE FEVEREIRO DE 2022

HORÁRIO DA COLETA: 09:20 ÀS 10:30

DATA DA ANÁLISE: 28 DE FEVEREIRO DE 2022

CHUVA NAS 24 HORAS ANTES: Não

Dados de vazão da ETE no momento da coleta para cálculo

Q_{ETE} início da coleta 470 m³/h

Q_{ETE} final da coleta 799 m³/h

Q_{ETE} médio durante a coleta 634.5 m³/h

Dados da cromatografia

Temperatura do padrão	26.00	oC =	299.15	K
Volume injetado	0.10	ml =	0.0001	L
Porcentagem de metano no padrão =	49.96	%		
Número de mols do padrão =	$(P*V) / (R*T)$ 3.77085E-06 mols			
Número de mols de CH4 no padrão =	1.41954E-07 mols em 0,0001 L			

Tabela 86: Amostras

Amostras		
HSA1	Entrada 1	
HSA2	Entrada 2	
HSA3	Entrada 3	
Média		
Entrada		
HSP11	Pressão 1,6 bar 3	Vácuo -0,49 bar
HSP12	Pressão 1,6 bar 2	Vácuo -0,49 bar
HSP13	Pressão 1,6 bar 1	Vácuo -0,49 bar
HSP21	Pressão 1,4 bar 3	Vácuo -0,42 bar
HSP22	Pressão 1,4 bar 2	Vácuo -0,42 bar
HSP23	Pressão 1,4 bar 1	Vácuo -0,42 bar
HSP31	Pressão 1,2 bar 3	Vácuo -0,45 bar
HSP32	Pressão 1,2 bar 2	Vácuo -0,45 bar
HSP33	Pressão 1,2 bar 1	Vácuo -0,45 bar
HSP41	Pressão 1,0 bar 3	Vácuo -0,50 bar
HSP42	Pressão 1,0 bar 2	Vácuo -0,50 bar
HSP43	Pressão 1,0 bar 1	Vácuo -0,50 bar
HSP51	Pressão 0,8 bar 1	Vácuo -0,45 bar
HSP52	Pressão 0,8 bar 1	Vácuo -0,45 bar
HSP53	Pressão 0,8 bar 1	Vácuo -0,45 bar

Fonte: Autoria própria

Tabela 87 - Cálculos e Resultados

	Área Cromatógrafo	n Metano (mols)	C (mol/L)	C (g/L)	C (mg/L)	C (mol/m ³)
Padrão	95,921,139.80	1.87109E-06	0.037708467			
HSA1	3,948,149.10	7.70149E-08	0.000770149	0.012353193	12.35	0.77
HSA2	6,220,608.70	1.21343E-07	0.001213428	0.019463393	19.46	1.21
HSA3	3,693,696.60	7.20514E-08	0.000720514	0.011557047	11.56	0.72
HSP11	580,362.90	1.13209E-08	0.000113209	0.001815872	1.82	0.11
HSP12	636,097.10	1.24081E-08	0.000124081	0.001990257	1.99	0.12
HSP13	356,563.90	6.95534E-09	6.95534E-05	0.001115637	1.12	0.07
HSP21	466,829.90	9.10626E-09	9.10626E-05	0.001460644	1.46	0.09
HSP22	701,796.80	1.36897E-08	0.000136897	0.002195822	2.20	0.14
HSP23	551,187.30	1.07518E-08	0.000107518	0.001724586	1.72	0.11
HSP31	574,539.00	1.12073E-08	0.000112073	0.00179765	1.80	0.11
HSP32	675,554.60	1.31778E-08	0.000131778	0.002113714	2.11	0.13
HSP33	668,246.20	1.30352E-08	0.000130352	0.002090847	2.09	0.13
HSP41	829,970.40	1.61899E-08	0.000161899	0.002596858	2.60	0.16
HSP42	891,921.30	1.73983E-08	0.000173983	0.002790694	2.79	0.17
HSP43	1,025,716.10	2.00082E-08	0.000200082	0.003209319	3.21	0.20
HSP51	963,521.10	1.8795E-08	0.00018795	0.003014719	3.01	0.19
HSP52	835,404.20	1.62959E-08	0.000162959	0.00261386	2.61	0.16
HSP53	991,951.10	1.93496E-08	0.000193496	0.003103673	3.10	0.19
HSP61	127,446.00	2.48604E-09	2.48604E-05	0.00039876	0.40	0.02
HSP62	107,552.70	2.09799E-09	2.09799E-05	0.000336517	0.34	0.02
HSP63	158,203.30	3.08601E-09	3.08601E-05	0.000494995	0.49	0.03

Fonte: Autoria própria

Tabela 88 – Conversão para Energia

Amostra	Q (mol/h)	Q (Kg/h)	Q (KWh/h)	Q rec. (KWh/h)
HSP11	71.83	1.15	15.99	6.40
HSP12	78.73	1.26	17.53	7.01
HSP13	44.13	0.71	9.83	3.93
HSP21	57.78	0.93	12.86	5.15
HSP22	86.86	1.39	19.34	7.74
HSP23	68.22	1.09	15.19	6.08
HSP31	71.11	1.14	15.83	6.33

Tabela 88 (continuação) – Conversão para Energia

Amostra	Q (mol/h)	Q (Kg/h)	Q (KWh/h)	Q rec. (KWh/h)
HSP32	83.61	1.34	18.62	7.45
HSP33	82.71	1.33	18.41	7.37
HSP41	102.72	1.65	22.87	9.15
HSP42	110.39	1.77	24.58	9.83
HSP43	126.95	2.04	28.26	11.31
HSP51	119.25	1.91	26.55	10.62
HSP52	103.40	1.66	23.02	9.21
HSP53	122.77	1.97	27.33	10.93
HSP61	15.77	0.25	3.51	1.40
HSP62	13.31	0.21	2.96	1.19
HSP63	19.58	0.31	4.36	1.74

Fonte: Autoria própria

Cálculo das Incertezas da amostragem

De acordo como Guia Nacional de Coleta e Preservação de Amostras da Agência Nacional de Águas (ANA)

Tabela 89 – Cálculo das incertezas

	Valor Absoluto	Média	Dif. Relativa	Méd. Dif. Rel.	Des. Pad. Rel.
HSP11 -HSP12	1.08718E-09	1.18645E-08	0.091633428		
HSP11 -HSP13	4.36555E-09	9.13812E-09	0.477729957	0.377521036	33.46817695
HSP12 - HSP13	5.45274E-09	9.68171E-09	0.563199723		
HSP21 -HSP22	4.5834E-09	1.1398E-08	0.402124819		
HSP21 -HSP23	1.64553E-09	9.92902E-09	0.165728831	0.269418315	23.88460237
HSP22 - HSP23	2.93788E-09	1.22207E-08	0.240401295		
HSP31 -HSP32	1.97047E-09	1.21925E-08	0.161612858		
HSP31 -HSP33	1.82791E-09	1.21212E-08	0.150801925	0.107763997	9.553545816
HSP32 - HSP33	1.42562E-10	1.31065E-08	0.010877207		
HSP41 -HSP42	1.20845E-09	1.67941E-08	0.07195679		
HSP41 -HSP43	3.81833E-09	1.80991E-08	0.210968501	0.140822195	12.4842371
HSP42 - HSP43	2.60988E-09	1.87033E-08	0.139541292		
HSP51 -HSP52	2.49912E-09	1.75454E-08	0.142437154		
HSP51 -HSP53	5.54572E-10	1.90723E-08	0.029077376	0.114283884	10.13155003
HSP52 - HSP53	3.0537E-09	1.78227E-08	0.171337123		
HSP61 -HSP62	3.8805E-10	2.29201E-09	0.169305617		
HSP61 -HSP63	5.9997E-10	2.78602E-09	0.215350081	0.255278978	22.63111503
HSP62 - HSP63	9.8802E-10	2.592E-09	0.381181234		

Fonte: Autoria própria

Tabela 90 - Cálculo do desvio padrão

Média	1.20755E-08	Módulo	Quadrado	Variância	Raiz
HSP11- Média	-7.54614E-10	7.54614E-10	5.69443E-19		
HSP12- Média	3.3257E-10	3.3257E-10	1.10603E-19	8.96539E-18	2.99423E-09
HSP13- Média	-5.12017E-09	5.12017E-09	2.62161E-17		
HSP21- Média	-2.96926E-09	2.96926E-09	8.81648E-18		
HSP22- Média	1.61415E-09	1.61415E-09	2.60547E-18	4.3914E-18	2.09557E-09
HSP23- Média	-1.32373E-09	1.32373E-09	1.75226E-18		
HSP31- Média	-8.68219E-10	8.68219E-10	7.53804E-19		
HSP32- Média	1.10225E-09	1.10225E-09	1.21496E-18	9.63255E-19	9.81455E-10
HSP33- Média	9.59689E-10	9.59689E-10	9.21003E-19		
HSP41- Média	4.11438E-09	4.11438E-09	1.69281E-17		
HSP42- Média	5.32283E-09	5.32283E-09	2.83325E-17	3.60628E-17	6.00523E-09
HSP43- Média	7.93271E-09	7.93271E-09	6.29278E-17		
HSP51- Média	6.71949E-09	6.71949E-09	4.51516E-17		
HSP52- Média	4.22037E-09	4.22037E-09	1.78115E-17	3.86251E-17	6.21491E-09
HSP53- Média	7.27407E-09	7.27407E-09	5.29121E-17		
HSP61- Média	-9.58948E-09	9.58948E-09	9.19581E-17		
HSP62- Média	-9.97753E-09	9.97753E-09	9.95511E-17	9.07735E-17	9.52751E-09
HSP63- Média	-8.98951E-09	8.98951E-09	8.08112E-17		

Fonte: Autoria própria

Tabela 91 – Cálculo do desvio padrão quadrático

Desvio Padrão P1=	2.35637E-09	Desv. Pad. Quad. P1	5.55249E-18
Desvio Padrão P2=	1.8958E-09	Desv. Pad. Quad. P2	3.59405E-18
Desvio Padrão P3=	8.97176E-10	Desv. Pad. Quad. P3	8.04925E-19
Desvio Padrão P4=	1.59344E-09	Desv. Pad. Quad. P4	2.53905E-18
Desvio Padrão P5=	1.32825E-09	Desv. Pad. Quad. P5	1.76425E-18
Desvio Padrão P6=	4.06439E-10	Desv. Pad. Quad. P6	1.65192E-19

Fonte: Autoria própria

Cálculo do número de amostras

Fórmula para o cálculo do número de amostras N:

$$N = (\text{desvio padrão quadrado} * \text{quadrado de t de Student para 95\%}) / \text{diferenças ao quadrado} (105)$$

Tabela 92 – Cálculo do número de amostras

	P1	P2	P3	P4	P5	P6
Desvio padrão	2.35637E-09	1.8958E-09	8.97176E-10	1.59344E-09	1.32825E-09	4.06439E-10
Desvio padrão ao quadrado	5.55249E-18	3.59405E-18	8.04925E-19	2.53905E-18	1.76425E-18	1.65192E-19
t de Student para 95%	1.96	1.96	1.96	1.96	1.96	1.96
Quadrado de t para 95%	3.8416	3.8416	3.8416	3.8416	3.8416	3.8416
Média dos módulos das diferenças	2.06912E-09	1.96904E-09	9.7672E-10	5.78997E-09	6.07131E-09	4.7605E-09
Diferenças ao Quadrado	4.28125E-18	3.87714E-18	9.53981E-19	3.35238E-17	3.68608E-17	2.26624E-17
Número de amostras	4.98	3.56	3.24	0.29	0.18	0.03
Amostras coletadas	3	3	3	3	3	3

Fonte: Autoria própria

Tabela 93 – Cálculo da DQO removida

DQO / Pontos de Coleta	DQO (mg/l)	DQO Rem.(mg/l)	Metano prod teor.(mg/l)	Metano diss. (mg/l)	CH4 diss/DQO rem (%)	Metano diss./prod. (%)
HSA1	64					
HSA2	83					
HSA3	56					
Média Entrada	317					
HSP11	180	137	34.25	1.64	1.20	4.79
HSP12	224	93	23.25	1.64	1.76	7.06
HSP13	870	-553	-138.25	1.64	-0.30	-1.19
HSP21	219	98	24.50	1.79	1.83	7.32
HSP22	160	157	39.25	1.79	1.14	4.57
HSP23	127	190	47.50	1.79	0.94	3.78
HSP31	119	198	49.50	2.00	1.01	4.04
HSP32	115	202	50.50	2.00	0.99	3.96
HSP33	185	132	33.00	2.00	1.52	6.06
HSP41	141	176	44.00	2.87	1.63	6.51
HSP42	182	135	33.75	2.87	2.12	8.49
HSP43	209	108	27.00	2.87	2.65	10.61
HSP51	132	185	46.25	2.91	1.57	6.29
HSP52	167	150	37.50	2.91	1.94	7.76
HSP53		317	79.25	2.91	0.92	3.67
HSP61		317	79.25	0.41	0.13	0.52
HSP62		317	79.25	0.41	0.13	0.52
HSP63		317	79.25	0.41	0.13	0.52
Padrão de 200 mg/l	199					
Padrão de 400 mg/l	396					

Obs: Para a produção de CH4 teórico foi usado o fator de produção $f(\text{CH}_4) = 4 \text{ Kg DQO/Kg CH}_4$ dado em Bilotta e Ross (2016)

Fonte: Autoria própria

Bico com Padrão de Dispersão Leque – Verde

Rodada 1

Cálculo para o metano

DATA DA COLETA: 28 DE JULHO DE 2020

HORÁRIO DA COLETA: 10:00 ÀS 12:30

DATA DA ANÁLISE: 29 DE JULHO DE 2020

CHUVA NAS 24 HORAS ANTES: Não

Dados de vazão da ETE no momento da coleta para cálculo

T do efluente no momento da coleta	23.9 °C
Q _{ETE} início da coleta	326 m ³ /h
Q _{ETE} final da coleta	326 m ³ /h
Q _{ETE} médio durante a coleta =	326 m ³ /h

Dados da cromatografia

Temperatura do padrão	26.00 °C	299.15 K
Volume injetado	0.10 ml =	0.0001 L
Porcentagem de CH ₄ no padrão	49.96 %	
Número de mols do padrão	(P*V) / (R*T) =	3.77085E-06 mols
Número de mols de CH ₄ no padrão =	1.41954E-07 mols	em 0,0001 L

Tabela 94: Amostras

Amostras

HSA1	Entrada 1	
HSA2	Entrada 2	
HSA3	Entrada 3	
Média		
Entrada		
HSP11	Pressão 0,6 bar 3	Vácuo -0,56 bar
HSP12	Pressão 0,6 bar 2	Vácuo -0,56 bar
HSP13	Pressão 0,6 bar 1	Vácuo -0,56 bar
HSP21	Pressão 0,8 bar 3	Vácuo -0,56 bar
HSP22	Pressão 0,8 bar 2	Vácuo -0,56 bar
HSP23	Pressão 0,8 bar 1	Vácuo -0,56 bar
HSP31	Pressão 1,0 bar 3	Vácuo -0,58 bar
HSP32	Pressão 1,0 bar 2	Vácuo -0,58 bar
HSP33	Pressão 1,0 bar 1	Vácuo -0,58 bar
HSP41	Pressão 1,2 bar 3	Vácuo -0,61 bar
HSP42	Pressão 1,2 bar 2	Vácuo -0,61 bar
HSP43	Pressão 1,2 bar 1	Vácuo -0,61 bar
HSP51	Pressão 1,4 bar 1	Vácuo -0,60 bar
HSP52	Pressão 1,4 bar 1	Vácuo -0,60 bar
HSP53	Pressão 1,4 bar 1	Vácuo -0,60 bar
HSP61	Pressão 1,6 bar 1	Vácuo -0,62 bar
HSP62	Pressão 1,6 bar 2	Vácuo -0,62 bar
HSP63	Pressão 1,6 bar 3	Vácuo -0,62 bar

Fonte: Autoria própria

Tabela 95 - Cálculos e Resultado

	Área Cromatógrafo	n Metano (mols)	C (mol/L)	C (g/L)	C (mg/L)	C (mol/m ³)
Padrão	227,764,242.60	1.87109E-06	0.037708467			
HSA1	10,132,736.10	8.32409E-08	0.000832409	0.013351842	13.35	0.83
HSA2	12,450,819.60	1.02284E-07	0.001022841	0.016406366	16.41	1.02
HSA3	12,664,542.80	1.0404E-07	0.001040398	0.016687988	16.69	1.04
HSP11	678,956.60	5.57766E-09	5.57766E-05	0.000894657	0.89	0.06
HSP12	962,688.60	7.90853E-09	7.90853E-05	0.001268529	1.27	0.08
HSP13	1,209,140.10	9.93314E-09	9.93314E-05	0.001593276	1.59	0.10
HSP21	920,844.70	7.56478E-09	7.56478E-05	0.001213391	1.21	0.08
HSP22	1,161,347.80	9.54053E-09	9.54053E-05	0.001530301	1.53	0.10
HSP23	700,493.00	5.75458E-09	5.75458E-05	0.000923035	0.92	0.06
HSP31	1,156,452.20	9.50031E-09	9.50031E-05	0.00152385	1.52	0.10
HSP32	1,269,817.60	1.04316E-08	0.000104316	0.001673231	1.67	0.10
HSP33	1,212,034.10	9.95692E-09	9.95692E-05	0.00159709	1.60	0.10
HSP41	1,385,737.40	1.13839E-08	0.000113839	0.001825977	1.83	0.11
HSP42	1,412,714.80	1.16055E-08	0.000116055	0.001861525	1.86	0.12
HSP43	1,313,409.00	1.07897E-08	0.000107897	0.001730671	1.73	0.11
HSP51	1,076,981.20	8.84745E-09	8.84745E-05	0.001419131	1.42	0.09
HSP52	1,400,116.50	1.1502E-08	0.00011502	0.001844925	1.84	0.12
HSP53	1,417,770.20	1.1647E-08	0.00011647	0.001868187	1.87	0.12
HSP61	1,115,511.00	9.16398E-09	9.16398E-05	0.001469902	1.47	0.09
HSP62	1,114,172.60	9.15298E-09	9.15298E-05	0.001468138	1.47	0.09
HSP63	991,371.10	8.14416E-09	8.14416E-05	0.001306323	1.31	0.08

Fonte: Autoria própria

Tabela 96 – Conversão para energia

	Q (mol/h)	Q (Kg/h)	Médias	Q (KWh/h)	% do Dissolvido	Q rec. (KWh/h)
HSA1	271.37	4.35				
HSA2	333.45	5.35	5.05	70.05		
HSA3	339.17	5.44				
HSP11	18.18	0.29				
HSP12	25.78	0.41	0.41	64.39	91.91	25.76
HSP13	32.38	0.52				
HSP21	24.66	0.40				
HSP22	31.10	0.50	0.40	64.52	92.11	25.81
HSP23	18.76	0.30				
HSP31	30.97	0.50				
HSP32	34.01	0.55	0.52	62.82	89.68	25.13
HSP33	32.46	0.52				
HSP41	37.11	0.60				
HSP42	37.83	0.61	0.59	61.88	88.33	24.75
HSP43	35.17	0.56				
HSP51	28.84	0.46				
HSP52	37.50	0.60	0.56	62.31	88.95	24.93
HSP53	37.97	0.61				
HSP61	29.87	0.48				
HSP62	29.84	0.48	0.46	63.65	90.86	25.46
HSP63	26.55	0.43				

Fonte: Aatoria própria

Tabela 97 - Cálculo das incertezas

Amostra	Valor Abs. (Módulo)	Média	Dif. Relativa	Média das Dif. Rel.	Des. Pad. Rel.
HSA1-HSA2	1.90432E-08	9.27625E-08	0.205289506		
HSA1-HSA3	2.07989E-08	9.36404E-08	0.222114816	0.148141214	13.13308636
HSA2-HSA3	1.75575E-09	1.03162E-07	0.01701932		
HSP11 -	2.33087E-09	6.7431E-09	0.34566787		
HSP12					
HSP11 -	4.35548E-09	7.7554E-09	0.561606299	0.378075717	33.51735081
HSP13					
HSP12 -	2.02461E-09	8.92084E-09	0.226952982		
HSP13					
HSP21 -	1.97574E-09	8.55266E-09	0.231009477		
HSP22					
HSP21 -	1.8102E-09	6.65968E-09	0.271814687	0.332625672	29.48809152
HSP23					
HSP22 -	3.78594E-09	7.64756E-09	0.495052853		
HSP23					
HSP31 -	9.31302E-10	9.96596E-09	0.093448305		
HSP32					
HSP31 -	4.56608E-10	9.72861E-09	0.046934534	0.062315889	5.524458261
HSP33					
HSP32 -	4.74694E-10	1.01943E-08	0.046564829		
HSP33					
HSP41 -	2.21621E-10	1.14947E-08	0.019280229		
HSP42					
HSP41 -	5.94181E-10	1.10868E-08	0.053593536	0.048576237	4.306403976
HSP43					
HSP42 -	8.15802E-10	1.11976E-08	0.072854945		
HSP43					
HSP51 -	2.65457E-09	1.01747E-08	0.260898309		
HSP52					
HSP51 -	2.7996E-09	1.02473E-08	0.273204777	0.182210943	16.15345242
HSP53					
HSP52 -	1.45026E-10	1.15745E-08	0.012529744		
HSP53					
HSP61 -	1.0995E-11	9.15848E-09	0.001200529		
HSP62					
HSP61 -	1.01982E-09	8.65407E-09	0.117842285	0.078562898	6.964795943
HSP63					
HSP62 -	1.00882E-09	8.64857E-09	0.116645881		
HSP63					

Fonte: Autoria própria

De acordo como Guia Nacional de Coleta e Preservação de Amostras da Agência Nacional de Águas (ANA)

Tabela 98 - Cálculo do desvio padrão

Média	9.35583E-09	Módulo	Quadrado	Variância	Raiz
HSP11- Média	-3.77816E-09	3.77816E-09	1.42745E-17		
HSP12- Média	-1.44729E-09	1.44729E-09	2.09465E-18	5.56749E-18	2.35955E-09
HSP13- Média	5.77319E-10	5.77319E-10	3.33297E-19		
HSP21- Média	-1.79104E-09	1.79104E-09	3.20783E-18		
HSP22- Média	1.84703E-10	1.84703E-10	3.4115E-20	5.40363E-18	2.32457E-09
HSP23- Média	-3.60124E-09	3.60124E-09	1.29689E-17		
HSP31- Média	1.44485E-10	1.44485E-10	2.08759E-20		
HSP32- Média	1.07579E-09	1.07579E-09	1.15732E-18	5.13169E-19	7.16358E-10
HSP33- Média	6.01093E-10	6.01093E-10	3.61313E-19		
HSP41- Média	2.02807E-09	2.02807E-09	4.11308E-18		
HSP42- Média	2.24969E-09	2.24969E-09	5.06112E-18	3.74342E-18	1.93479E-09
HSP43- Média	1.43389E-09	1.43389E-09	2.05605E-18		
HSP51- Média	-5.08373E-10	5.08373E-10	2.58443E-19		
HSP52- Média	2.1462E-09	2.1462E-09	4.60617E-18	3.37144E-18	1.83615E-09
HSP53- Média	2.29122E-09	2.29122E-09	5.24971E-18		
HSP61- Média	-1.91849E-10	1.91849E-10	3.6806E-20		
HSP62- Média	-2.02844E-10	2.02844E-10	4.11457E-20	5.15361E-19	7.17886E-10
HSP63- Média	-1.21166E-09	1.21166E-09	1.46813E-18		

Fonte: Autoria própria

Tabela 99 – Cálculo do desvio padrão quadrático

Desvio Padrão P1=	1.77958E-09	Desv. Pad. Quad. P1 =	3.16692E-18
Desvio Padrão P2=	1.5461E-09	Desv. Pad. Quad. P2 =	2.39042E-18
Desvio Padrão P3=	3.80226E-10	Desv. Pad. Quad. P3 =	1.44572E-19
Desvio Padrão P4=	3.44432E-10	Desv. Pad. Quad. P4 =	1.18633E-19
Desvio Padrão P5=	1.28692E-09	Desv. Pad. Quad. P5 =	1.65617E-18
Desvio Padrão P6=	4.78175E-10	Desv. Pad. Quad. P6 =	2.28651E-19

Fonte: Autoria própria

Cálculo do número de amostras

Fórmula para o cálculo do número de amostras N:

$$N = (\text{desvio padrão quadrado} * \text{quadrado de t de Studenta para 95\%}) / \text{diferenças ao quadrado} (106)$$

Tabela 100 – Cálculo do número de amostras

	P1	P2	P3	P4	P5	P6
Desvio padrão	1.77958E-09	1.5461E-09	3.80226E-10	3.44432E-10	1.28692E-09	4.78175E-10
Desvio padrão ao quadrado	3.16692E-18	2.39042E-18	1.44572E-19	1.18633E-19	1.65617E-18	2.28651E-19
t de Student para 95%	1.96	1.96	1.96	1.96	1.96	1.96
Quadrado de t para 95%	3.8416	3.8416	3.8416	3.8416	3.8416	3.8416
Média dos módulos das diferenças	1.93426E-09	1.859E-09	6.07122E-10	1.90389E-09	1.6486E-09	2.9053E-10
Diferenças ao Quadrado	3.74136E-18	3.45586E-18	3.68597E-19	3.62479E-18	2.71788E-18	8.44079E-20
Número de amostras	3.25	2.66	1.51	0.13	2.34	10.41
Amostras coletadas	3	3	3	3	3	3

Fonte: Autoria própria

Tabela 101 – Cálculo da DQO removida

DQO / Pontos de Coleta	DQO (mg/l)	DQO Removida (mg/l)
HSA1	134	
HSA2	141	
HSA3	134	
Média Entrada	136	
HSP11	154	-18
HSP12	164	-28
HSP13	156	-20
HSP21	167	-31
HSP22	147	-11
HSP23	161	-25
HSP31	155	-19
HSP32	158	-22
HSP33	150	-14
HSP41	192	-56
HSP42	170	-34
HSP43	190	-54
HSP51	180	-44
HSP52	161	-25
HSP53	164	-28
HSP61	178	-42
HSP62	177	-41
HSP63	139	-3
Padrão de 200 mg/l	197	

Fonte: Autoria própria

Rodada 2

Cálculo para o metano

DATA DA COLETA: 24 DE NOVEMBRO DE 2021

HORÁRIO DA COLETA: 9:30 ÀS 12:45

DATA DA ANÁLISE: 25 DE NOVEMBRO DE 2021

CHUVA NAS 24 HORAS ANTES: Não

Dados de vazão da ETE no momento da coleta para cálculo

T do efluente no momento da coleta 30 °C

Q_{ETE} início da coleta 443 m³/h

Q_{ETE} final da coleta 626 m³/h

Q_{ETE} médio durante a coleta 534.5 m³/h

Cálculo do número de mols de metano em equilíbrio em 0,0001L a 25oC e 1 atmosfera

Dados da cromatografia

Temperatura do padrão 25.00 °C = 298.15 K

Volume injetado 0.20 ml = 0.0002 L

Porcentagem de metano no padrão 49.96 %

Número de mols do padrão $(P \cdot V) / (R \cdot T)$ 7.56699E-06 mols

Número de mols de CH₄ no padrão 3.78047E-06 mols em 0,0002 L

Tabela 102: Amostras

Amostras

HSA1	Entrada 1	
HSA2	Entrada 2	
HSA3	Entrada 3	
Média		
Entrada		
HSP11	Pressão 1,6 bar 3	Vácuo -0,55 bar
HSP12	Pressão 1,6 bar 2	Vácuo -0,55 bar
HSP13	Pressão 1,6 bar 1	Vácuo -0,55 bar
HSP21	Pressão 1,4 bar 3	Vácuo -0,45 bar
HSP22	Pressão 1,4 bar 2	Vácuo -0,43 bar
HSP23	Pressão 1,4 bar 1	Vácuo -0,42 bar
HSP31	Pressão 1,2 bar 3	Vácuo -0,42 bar
HSP32	Pressão 1,2 bar 2	Vácuo -0,42 bar
HSP33	Pressão 1,2 bar 1	Vácuo -0,42 bar
HSP41	Pressão 1,0 bar 3	Vácuo -0,45 bar
HSP42	Pressão 1,0 bar 2	Vácuo -0,45 bar
HSP43	Pressão 1,0 bar 1	Vácuo -0,45 bar
HSP51	Pressão 0,8 bar 1	Vácuo -0,45 bar
HSP52	Pressão 0,8 bar 1	Vácuo -0,45 bar
HSP53	Pressão 0,8 bar 1	Vácuo -0,45 bar
HSP61	Pressão 0,6 bar 1	Vácuo -0,45 bar
HSP62	Pressão 0,6 bar 2	Vácuo -0,45 bar
HSP63	Pressão 0,6 bar 3	Vácuo -0,45 bar

Fonte: Autoria própria

Tabela 103 - Cálculos e Resultados

	Área Cromatógrafo	n Metano (mols)	C (mol/L)	C (g/L)	C (mg/L)	C (mol/m ³)
Padrão	263,332,935.00	3.78047E-06	0.037834941			
HSA1	18,191,314.10	2.61159E-07	0.001305793	0.020944922	20.94	1.31
HSA2	17,262,631.50	2.47826E-07	0.001239131	0.019875666	19.88	1.24
HSA3	15,066,101.20	2.16292E-07	0.001081462	0.017346648	17.35	1.08
HSP11	721,429.00	1.0357E-08	5.1785E-05	0.000830631	0.83	0.05
HSP12	495,823.60	7.11816E-09	3.55908E-05	0.000570876	0.57	0.04
HSP13	732,725.00	1.05192E-08	5.25958E-05	0.000843637	0.84	0.05
HSP21	784,330.60	1.126E-08	5.63001E-05	0.000903054	0.90	0.06
HSP22	629,606.00	9.03877E-09	4.51938E-05	0.000724909	0.72	0.05
HSP23	735,136.70	1.05538E-08	5.27689E-05	0.000846414	0.85	0.05
HSP31	780,696.80	1.12079E-08	5.60393E-05	0.00089887	0.90	0.06
HSP32	613,679.20	8.81012E-09	4.40506E-05	0.000706571	0.71	0.04
HSP33	749,426.70	1.07589E-08	5.37947E-05	0.000862867	0.86	0.05
HSP41	472,821.00	6.78793E-09	3.39396E-05	0.000544392	0.54	0.03
HSP42	586,485.80	8.41972E-09	4.20986E-05	0.000675262	0.68	0.04
HSP43	669,168.10	9.60673E-09	4.80336E-05	0.00077046	0.77	0.05
HSP51	1,205,213.10	1.73023E-08	8.65116E-05	0.001387645	1.39	0.09
HSP52	1,087,467.00	1.56119E-08	7.80596E-05	0.001252076	1.25	0.08
HSP53	1,341,297.90	1.9256E-08	9.62799E-05	0.001544329	1.54	0.10
HSP61	1,081,647.20	1.55284E-08	7.76419E-05	0.001245375	1.25	0.08
HSP62	1,315,010.00	1.88786E-08	9.43929E-05	0.001514062	1.51	0.09
HSP63	1,413,660.30	2.02948E-08	0.000101474	0.001627645	1.63	0.10

Fonte: Autoria própria

Tabela 104 – Conversão para energia

	Q (mol/h)	Q (Kg/h)	Médias	Q (KWh/h)	% do Dissolvido	Q rec. (KWh/h)
HSA1	697.95	11.20				
HSA2	662.32	10.62	10.36	143.84		
HSA3	578.04	9.27				
HSP11	27.68	0.44				
HSP12	19.02	0.31	0.40	138.29	96.14	55.32
HSP13	28.11	0.45				
HSP21	30.09	0.48				
HSP22	24.16	0.39	0.44	137.73	95.75	55.09
HSP23	28.21	0.45				
HSP31	29.95	0.48				
HSP32	23.55	0.38	0.44	137.74	95.76	55.10
HSP33	28.75	0.46				
HSP41	18.14	0.29				
HSP42	22.50	0.36	0.35	138.92	96.58	55.57
HSP43	25.67	0.41				
HSP51	46.24	0.74				
HSP52	41.72	0.67	0.75	133.50	92.81	53.40
HSP53	51.46	0.83				
HSP61	41.50	0.67				
HSP62	50.45	0.81	0.78	133.00	92.46	53.20
HSP63	54.24	0.87				

Fonte: Autoria própria

De acordo como Guia Nacional de Coleta e Preservação de Amostras da Agência Nacional de Águas (ANA)

Tabela 105 – Cálculo das incertezas

	Valor Absoluto (Módulo)	Média	Dif. Relativa	Média das Dif. Rel.	Des. Pad. Rel.
HSA1-HSA2	1.33324E-08	2.54492E-07	0.05238811		
HSA1-HSA3	4.48663E-08	2.38725E-07	0.187940817	0.125405372	11.1174975
HSA2-HSA3	3.15339E-08	2.32059E-07	0.135887189		
HSP11 -HSP12	3.23884E-09	8.73758E-09	0.370679677		
HSP11 -HSP13	1.62168E-10	1.04381E-08	0.015536181	0.257292155	22.80958823
HSP12 - HSP13	3.40101E-09	8.81866E-09	0.385660608		
HSP21 -HSP22	2.22126E-09	1.01494E-08	0.218856489		
HSP21 -HSP23	7.06239E-10	1.09069E-08	0.064751509	0.146086962	12.9509718
HSP22 - HSP23	1.51502E-09	9.79628E-09	0.154652888		
HSP31 -HSP32	2.39774E-09	1.0009E-08	0.239558914		
HSP31 -HSP33	4.48921E-10	1.09834E-08	0.040872649	0.159868459	14.17273569
HSP32 - HSP33	1.94882E-09	9.78453E-09	0.199173813		
HSP41 -HSP42	1.6318E-09	7.60382E-09	0.214602229		
HSP41 -HSP43	2.8188E-09	8.19733E-09	0.343868606	0.230055613	20.39500112
HSP42 - HSP43	1.18701E-09	9.01323E-09	0.131696003		
HSP51 -HSP52	1.69039E-09	1.64571E-08	0.10271481		
HSP51 -HSP53	1.95366E-09	1.82791E-08	0.106879413	0.139538261	12.37041319
HSP52 - HSP53	3.64405E-09	1.74339E-08	0.20902056		
HSP61 -HSP62	3.35021E-09	1.72035E-08	0.194740241		
HSP61 -HSP63	4.76646E-09	1.79116E-08	0.266109968	0.177718903	15.75522191
HSP62 - HSP63	1.41625E-09	1.95867E-08	0.0723065		

Fonte: Autoria própria

Tabela 106 - Cálculo do desvio padrão

Média	1.2295E-08	Módulo	Quadrado	Variância	Raiz
HSP11- Média	-1.93801E-09	1.93801E-09	3.75589E-18		
HSP12- Média	-5.17685E-09	5.17685E-09	2.67998E-17	1.12364E-17	3.35208E-09
HSP13- Média	-1.77584E-09	1.77584E-09	3.15362E-18		
HSP21- Média	-1.03498E-09	1.03498E-09	1.07119E-18		
HSP22- Média	-3.25624E-09	3.25624E-09	1.06031E-17	4.90206E-18	2.21406E-09
HSP23- Média	-1.74122E-09	1.74122E-09	3.03185E-18		
HSP31- Média	-1.08715E-09	1.08715E-09	1.1819E-18		
HSP32- Média	-3.48489E-09	3.48489E-09	1.21445E-17	5.22863E-18	2.28662E-09
HSP33- Média	-1.53607E-09	1.53607E-09	2.35951E-18		
HSP41- Média	-5.50709E-09	5.50709E-09	3.0328E-17		
HSP42- Média	-3.87529E-09	3.87529E-09	1.50179E-17	1.75242E-17	4.1862E-09
HSP43- Média	-2.68828E-09	2.68828E-09	7.22686E-18		
HSP51- Média	5.0073E-09	5.0073E-09	2.50731E-17		
HSP52- Média	3.31691E-09	3.31691E-09	1.10019E-17	2.81767E-17	5.30817E-09
HSP53- Média	6.96097E-09	6.96097E-09	4.8455E-17		
HSP61- Média	3.23336E-09	3.23336E-09	1.04546E-17		
HSP62- Média	6.58357E-09	6.58357E-09	4.33434E-17	3.9265E-17	6.26618E-09
HSP63- Média	7.99982E-09	7.99982E-09	6.39971E-17		

Fonte: Autoria própria

Tabela 107 – Cálculo do desvio padrão quadrático

Desvio Padrão P1=	1.56643E-09	Desv. Pad. Quad. P1	2.4537E-18
Desvio Padrão P2=	9.26647E-10	Desv. Pad. Quad. P2	8.58674E-19
Desvio Padrão P3=	1.04076E-09	Desv. Pad. Quad. P3	1.08318E-18
Desvio Padrão P4=	1.15554E-09	Desv. Pad. Quad. P4	1.33527E-18
Desvio Padrão P5=	1.48897E-09	Desv. Pad. Quad. P5	2.21704E-18
Desvio Padrão P6=	1.99858E-09	Desv. Pad. Quad. P6	3.99431E-18

Fonte: Autoria própria

Tabela 108 -Cálculo do número de amostras

Desvio padrão	1.56643E-09	9.26647E-10	1.04076E-09	1.15554E-09	1.48897E-09	1.99858E-09
Desvio padrão ao quadrado	2.4537E-18	8.58674E-19	1.08318E-18	1.33527E-18	2.21704E-18	3.99431E-18
t de Student para 95%	1.96	1.96	1.96	1.96	1.96	1.96
Quadrado de t para 95%	3.8416	3.8416	3.8416	3.8416	3.8416	3.8416
Média dos módulos das diferenças	2.96357E-09	2.01082E-09	2.03604E-09	4.02355E-09	5.09506E-09	3.01037E-09
Diferenças ao Quadrado	8.78275E-18	4.04338E-18	4.14545E-18	1.6189E-17	2.59596E-17	9.06231E-18
Número de amostras	1.07	0.82	1.00	0.32	0.33	1.69
Amostras coletadas	3	3	3	3	3	3

Fonte: Autoria própria

Tabela 109 – Cálculo da DQO removida

DQO / Pontos de Coleta	DQO (mg/l)	DQO Rem.(mg/l)
HSA1	134	
HSA2	141	
HSA3	134	
Média Entrada	136	
HSP11	154	-18
HSP12	164	-28
HSP13	156	-20
HSP21	167	-31
HSP22	147	-11
HSP23	161	-25
HSP31	155	-19
HSP32	158	-22
HSP33	150	-14
HSP41	192	-56
HSP42	170	-34
HSP43	190	-54
HSP51	180	-44
HSP52	161	-25
HSP53	164	-28
HSP61	178	-42
HSP62	177	-41
HSP63	139	-3
Padrão de 200 mg/l	197	

Fonte: Autoria própria

Rodada 3

Cálculo para o metano

DATA DA COLETA: 25 DE JANEIRO DE 2022

HORÁRIO DA COLETA: 10:00 ÀS 10:50

DATA DA ANÁLISE: 26 DE JANEIRO DE 2022

CHUVA NAS 24 HORAS ANTES: SIM

Dados de vazão da ETE no momento da coleta para cálculo

T do efluente na coleta	30	°C
Q _{ETE} início da coleta	626	m ³ /h
Q _{ETE} final da coleta	626	m ³ /h
Q _{ETE} médio durante a coleta	626	m ³ /h

Dados da cromatografia

Temperatura do padrão	23.00	°C	296.15	K
Volume injetado	0.10	ml	0.0001	L
Porcentagem de metano no padrão	49.96	%		
Número de mols do padrão	(P*V)/(R*T)		3.80905E-06	mols
Número de mols de CH ₄ no padrão	1.41954E-07	mols	em 0,0001	L

Tabela 110: Amostras

Amostras

HSA1	Entrada 1	
HSA2	Entrada 2	
HSA3	Entrada 3	
Média		
Entrada		
HSP11	Pressão 1,6 bar 3	Vácuo -0,49 bar
HSP12	Pressão 1,6 bar 2	Vácuo -0,49 bar
HSP13	Pressão 1,6 bar 1	Vácuo -0,49 bar
HSP21	Pressão 1,4 bar 3	Vácuo -0,49 bar
HSP22	Pressão 1,4 bar 2	Vácuo -0,49 bar
HSP23	Pressão 1,4 bar 1	Vácuo -0,49 bar
HSP31	Pressão 1,2 bar 3	Vácuo -0,50 bar
HSP32	Pressão 1,2 bar 2	Vácuo -0,50 bar
HSP33	Pressão 1,2 bar 1	Vácuo -0,50 bar
HSP41	Pressão 1,0 bar 3	Vácuo -0,47 bar
HSP42	Pressão 1,0 bar 2	Vácuo -0,47 bar
HSP43	Pressão 1,0 bar 1	Vácuo -0,47 bar
HSP51	Pressão 0,8 bar 1	Vácuo -0,49 bar
HSP52	Pressão 0,8 bar 1	Vácuo -0,49 bar
HSP53	Pressão 0,8 bar 1	Vácuo -0,49 bar

Fonte: Autoria própria

Tabela 111 – Cálculos e Resultados

	Área Cromatógrafo	n Metano (mols)	C (mol/L)	C (g/L)	C (mg/L)	C (mol/m ³)
Padrão	145,180,806.30	1.903E-06	0.038090454			
HSA1	3,178,394.50	4.16617E-08	0.000416617	0.006682539	6.68	0.42
HSA2	3,840,929.90	5.03461E-08	0.000503461	0.008075513	8.08	0.50
HSA3	2,365,369.90	3.10048E-08	0.000310048	0.004973164	4.97	0.31
HSP11	788,919.90	1.0341E-08	0.00010341	0.001658695	1.66	0.10
HSP12	604,226.00	7.92007E-09	7.92007E-05	0.001270379	1.27	0.08
HSP13	665,077.80	8.7177E-09	8.7177E-05	0.001398319	1.40	0.09
HSP21	618,842.10	8.11165E-09	8.11165E-05	0.001301109	1.30	0.08
HSP22	646,836.20	8.47859E-09	8.47859E-05	0.001359966	1.36	0.08
HSP23	576,663.60	7.55878E-09	7.55878E-05	0.001212429	1.21	0.08
HSP31	549,867.10	7.20754E-09	7.20754E-05	0.00115609	1.16	0.07
HSP32	503,938.00	6.60551E-09	6.60551E-05	0.001059524	1.06	0.07
HSP33	607,488.60	7.96283E-09	7.96283E-05	0.001277238	1.28	0.08
HSP41	521,728.80	6.83871E-09	6.83871E-05	0.001096929	1.10	0.07
HSP42	619,185.30	8.11615E-09	8.11615E-05	0.00130183	1.30	0.08
HSP43	646,227.90	8.47062E-09	8.47062E-05	0.001358687	1.36	0.08
HSP51	531,554.50	6.9675E-09	6.9675E-05	0.001117587	1.12	0.07
HSP52	528,447.70	6.92678E-09	6.92678E-05	0.001111055	1.11	0.07
HSP53	533,048.70	6.98709E-09	6.98709E-05	0.001120729	1.12	0.07

Fonte: Autoria própria

Tabela 112 – Conversão para energia

	Q (mol/h)	Q (Kg/h)	Médias	Q (KWh/h)	% do Dissolvido	Q rec. (KWh/h)
HSA1	260.80	4.18				
HSA2	315.17	5.06	4.12	57.15		
HSA3	194.09	3.11				
HSP11	64.73	1.04				
HSP12	49.58	0.80	0.90	44.61	78.07	17.85
HSP13	54.57	0.88				
HSP21	50.78	0.81				
HSP22	53.08	0.85	0.81	45.93	80.37	18.37
HSP23	47.32	0.76				
HSP31	45.12	0.72				
HSP32	41.35	0.66	0.73	47.03	82.30	18.81
HSP33	49.85	0.80				
HSP41	42.81	0.69				
HSP42	50.81	0.81	0.78	46.26	80.96	18.51
HSP43	53.03	0.85				
HSP51	43.62	0.70				
HSP52	43.36	0.70	0.70	47.45	83.03	18.98
HSP53	43.74	0.70				

Fonte: Autoria própria

Cálculo das Incertezas da amostragem

De acordo como Guia Nacional de Coleta e Preservação de Amostras da Agência Nacional de Águas (ANA)

Tabela 113 - Cálculo das Incertezas

	Valor Absoluto (Módulo)	Média	Dif. Relativa	Média das Dif. Rel.	Des. Pad. Rel.
HSA1-HSA2	8.68437E-09	4.60039E-08	0.188774692		
HSA1-HSA3	1.0657E-08	3.63332E-08	0.293311382	0.319196671	28.29757721
HSA2-HSA3	1.93413E-08	4.06754E-08	0.475503939		
HSP11 -HSP12	2.42093E-09	9.13053E-09	0.265146529		
HSP11 -HSP13	1.6233E-09	9.52935E-09	0.170347037	0.177125245	15.70259261
HSP12 - HSP13	7.97632E-10	8.31888E-09	0.095882168		
HSP21 -HSP22	3.66941E-10	8.29512E-09	0.044235727		
HSP21 -HSP23	5.52867E-10	7.83522E-09	0.070561771	0.076501829	6.78207702
HSP22 - HSP23	9.19807E-10	8.01869E-09	0.114707988		
HSP31 -HSP32	6.02029E-10	6.90653E-09	0.087168111		
HSP31 -HSP33	7.5529E-10	7.58519E-09	0.099574401	0.124360228	11.02484287
HSP32 - HSP33	1.35732E-09	7.28417E-09	0.186338171		
HSP41 -HSP42	1.27744E-09	7.47743E-09	0.17083933		
HSP41 -HSP43	1.63191E-09	7.65466E-09	0.213191294	0.142257254	12.61145867
HSP42 - HSP43	3.54469E-10	8.29338E-09	0.042741138		
HSP51 -HSP52	4.07233E-11	6.94714E-09	0.005861875		
HSP51 -HSP53	1.95857E-11	6.9773E-09	0.002807055	0.005779275	0.512347048
HSP52 - HSP53	6.03089E-11	6.95693E-09	0.008668894		

Fonte: Autoria própria

Tabela 114 - Cálculo do desvio padrão

Média	6.5117E-09	Módulo	Quadrado	Variância	Raiz
HSP11- Média	3.8293E-09	3.8293E-09	1.46635E-17		
HSP12- Média	1.40837E-09	1.40837E-09	1.98351E-18	7.17116E-18	2.6779E-09
HSP13- Média	2.206E-09	2.206E-09	4.86645E-18		
HSP21- Média	1.59996E-09	1.59996E-09	2.55986E-18		
HSP22- Média	1.9669E-09	1.9669E-09	3.86868E-18	2.50831E-18	1.58376E-09
HSP23- Média	1.04709E-09	1.04709E-09	1.09639E-18		
HSP31- Média	6.95846E-10	6.95846E-10	4.84201E-19		
HSP32- Média	9.38167E-11	9.38167E-11	8.80156E-21	8.66266E-19	9.30734E-10
HSP33- Média	1.45114E-09	1.45114E-09	2.1058E-18		
HSP41- Média	3.27015E-10	3.27015E-10	1.06939E-19		
HSP42- Média	1.60445E-09	1.60445E-09	2.57427E-18	2.17286E-18	1.47406E-09
HSP43- Média	1.95892E-09	1.95892E-09	3.83738E-18		
HSP51- Média	4.55808E-10	4.55808E-10	2.07761E-19		
HSP52- Média	4.15085E-10	4.15085E-10	1.72295E-19	2.02018E-19	4.49464E-10
HSP53- Média	4.75394E-10	4.75394E-10	2.25999E-19		

Fonte: Autoria própria

Tabela 115 – Cálculo do desvio padrão quadrático

Desvio Padrão P1=	1.00732E-09	Desv. Pad. Quad. P1	1.01469E-18
Desvio Padrão P2=	3.78058E-10	Desv. Pad. Quad. P2	1.42928E-19
Desvio Padrão P3=	5.55299E-10	Desv. Pad. Quad. P3	3.08358E-19
Desvio Padrão P4=	7.00842E-10	Desv. Pad. Quad. P4	4.9118E-19
Desvio Padrão P5=	2.512E-11	Desv. Pad. Quad. P5	6.31017E-22

Fonte: Autoria própria

Cálculo do número de amostras

Fórmula para o cálculo do número de amostras N:

$$N = (\text{desvio padrão quadrado} * \text{quadrado de t de Student para 95\%}) / \text{diferenças ao quadrado} \quad (107)$$

Tabela 116 – Cálculo do número de amostras

	P1	P2	P3	P4	P5
Desvio padrão	1.00732E-09	3.78058E-10	5.55299E-10	7.00842E-10	2.512E-11
Desvio padrão ao quadrado	1.01469E-18	1.42928E-19	3.08358E-19	4.9118E-19	6.31017E-22
t de Student para 95%	1.96	1.96	1.96	1.96	1.96
Quadrado de t para 95%	3.8416	3.8416	3.8416	3.8416	3.8416
Média dos módulos das diferenças =	2.48122E-09	1.53798E-09	7.46933E-10	1.2968E-09	4.48762E-10
Diferenças ao Quadrado	6.15647E-18	2.36538E-18	5.57908E-19	1.68168E-18	2.01387E-19
Número de amostras =	0.63	0.23	2.12	1.12	0.01
Amostras coletadas =	3	3	3	3	3

Fonte: Autoria própria

Bico com Padrão de Dispersão Névoa

Rodada 1

Cálculo para o metano

DATA DA COLETA:

15 DE SETEMBRO DE 2020

HORÁRIO DA COLETA: 07:00 ÀS 09:00
 DATA DA ANÁLISE: 16 DE SETEMBRO DE 2020
 CHUVA NAS 24 HORAS ANTES: Não

Dados de vazão da ETE no momento da coleta para cálculo

Q_{ETE} início da coleta 241 m³/h
 Q_{ETE} final da coleta 443 m³/h
 Q_{ETE} médio durante a coleta 342 m³/h

Dados da cromatografia

Temperatura do padrão 24.00 °C 297.15 K
 Volume injetado 0.10 ml = 0.0001 L
 Porcentagem de metano no padrão 49.96 %
 Número de mols do padrão $(P*V) / (R*T)$ 3.79623E-06 mols
 Número de mols de CH₄ no padrão 1.41954E-07 mols em 0,0001 L

Tabela 117: Amostras

Amostras		
HSA1	Entrada 1	
HSA2	Entrada 2	
HSA3	Entrada 3	
Média		
Entrada		
HSP11	Pressão 1,6 bar 3	Vácuo -0,49 bar
HSP12	Pressão 1,6 bar 2	Vácuo -0,48 bar
HSP13	Pressão 1,6 bar 1	Vácuo -0,48 bar
HSP21	Pressão 1,4 bar 3	Vácuo -0,48 bar
HSP22	Pressão 1,4 bar 2	Vácuo -0,48 bar
HSP23	Pressão 1,4 bar 1	Vácuo -0,48 bar
HSP31	Pressão 1,2 bar 3	Vácuo -0,48 bar
HSP32	Pressão 1,2 bar 2	Vácuo -0,48 bar
HSP33	Pressão 1,2 bar 1	Vácuo -0,48 bar
HSP41	Pressão 1,0 bar 3	Vácuo -0,49 bar
HSP42	Pressão 1,0 bar 2	Vácuo -0,49 bar
HSP43	Pressão 1,0 bar 1	Vácuo -0,49 bar
HSP51	Pressão 0,8 bar 1	Vácuo -0,50 bar
HSP52	Pressão 0,8 bar 1	Vácuo -0,50 bar
HSP53	Pressão 0,8 bar 1	Vácuo -0,50 bar

Fonte: Autoria própria

Tabela 118 - Cálculos e Resultados

	Área Cromatógrafo	n Metano (mols)	C (mol/L)	C (g/L)	C (mg/L)	C (mol/m ³)
Padrão	214,497,714.60	1.88369E-06	0.037962268			
HSA1	11,877,683.50	1.04308E-07	0.001043081	0.016731017	16.73	1.04
HSA2	10,792,780.90	9.47806E-08	0.000947806	0.015202813	15.20	0.95
HSA3	10,440,413.80	9.16862E-08	0.000916862	0.014706466	14.71	0.92
HSP11	2,200,476.60	1.93243E-08	0.000193243	0.003099612	3.10	0.19
HSP12	1,768,558.40	1.55312E-08	0.000155312	0.002491208	2.49	0.16
HSP13	1,821,529.50	1.59964E-08	0.000159964	0.002565824	2.57	0.16
HSP21	314,431.20	2.76129E-09	2.76129E-05	0.000442911	0.44	0.03
HSP22	1,566,735.10	1.37588E-08	0.000137588	0.002206918	2.21	0.14
HSP23	1,804,760.20	1.58491E-08	0.000158491	0.002542202	2.54	0.16
HSP31	1,776,042.40	1.55969E-08	0.000155969	0.00250175	2.50	0.16
HSP32	2,283,754.10	2.00556E-08	0.000200556	0.003216918	3.22	0.20
HSP33	2,474,325.20	2.17292E-08	0.000217292	0.003485358	3.49	0.22
HSP41	2,000,698.70	1.75698E-08	0.000175698	0.002818203	2.82	0.18
HSP42	1,640,254.70	1.44045E-08	0.000144045	0.002310478	2.31	0.14
HSP43	1,393,929.40	1.22413E-08	0.000122413	0.001963502	1.96	0.12

Fonte: Autoria própria

Tabela 119 – Conversão para energia

	Q (mol/h)	Q (Kg/h)	Q (KWh/h)	Q rec. (KWh/h)
HSP11	66.09	1.06	14.71	5.89
HSP12	53.12	0.85	11.83	4.73
HSP13	54.71	0.88	12.18	4.87
HSP21	9.44	0.15	2.10	0.84
HSP22	47.06	0.75	10.48	4.19
HSP23	54.20	0.87	12.07	4.83
HSP31	53.34	0.86	11.88	4.75
HSP32	68.59	1.10	15.27	6.11
HSP33	74.31	1.19	16.54	6.62
HSP41	60.09	0.96	13.38	5.35
HSP42	49.26	0.79	10.97	4.39
HSP43	41.87	0.67	9.32	3.73

Fonte: Autoria própria

Cálculo das Incertezas da amostragem

De acordo como Guia Nacional de Coleta e Preservação de Amostras da Agência Nacional de Águas (ANA)

Tabela 120 – Cálculo das incertezas

	Valor Absoluto (Módulo)	Média	Dif. Relativa	Média das Dif. Rel.	Des. Pad. Rel.
HSP11 -HSP12	3.79304E-09	1.74277E-08	0.217643936		
HSP11 -HSP13	3.32786E-09	1.76603E-08	0.18843686	0.145196812	12.87205779
HSP12 - HSP13	4.65184E-10	1.57638E-08	0.02950964		
HSP21 -HSP22	1.09976E-08	8.26006E-09	1.33141222		
HSP21 -HSP23	1.30879E-08	9.30522E-09	1.406507218	0.959705991	85.08031838
HSP22 - HSP23	2.0903E-09	1.4804E-08	0.141198536		
HSP31 -HSP32	4.45865E-09	1.78263E-08	0.250116822		
HSP31 -HSP33	6.13222E-09	1.86631E-08	0.328575251	0.219598762	19.46797537
HSP32 - HSP33	1.67357E-09	2.08924E-08	0.080104213		
HSP41 -HSP42	3.16537E-09	1.59872E-08	0.197994295		
HSP41 -HSP43	5.32856E-09	1.49056E-08	0.357487938	0.239282993	21.21303129
HSP42 - HSP43	2.16319E-09	1.33229E-08	0.162366746		

Fonte: Autoria própria

Tabela 121 - Cálculo do desvio padrão

Média	1.02677E-08	Módulo	Quadrado	Variância	Raiz
HSP11- Média	9.05657E-09	9.05657E-09	8.20215E-17		
HSP12- Média	5.26353E-09	5.26353E-09	2.77047E-17	4.75148E-17	6.8931E-09
HSP13- Média	5.72871E-09	5.72871E-09	3.28182E-17		
HSP21- Média	-7.5064E-09	7.5064E-09	5.63461E-17		
HSP22- Média	3.49115E-09	3.49115E-09	1.21881E-17	3.32289E-17	5.76445E-09
HSP23- Média	5.58145E-09	5.58145E-09	3.11526E-17		
HSP31- Média	5.32925E-09	5.32925E-09	2.84009E-17		
HSP32- Média	9.7879E-09	9.7879E-09	9.5803E-17	8.51898E-17	9.22983E-09
HSP33- Média	1.14615E-08	1.14615E-08	1.31365E-16		
HSP41- Média	7.30215E-09	7.30215E-09	5.33214E-17		
HSP42- Média	4.13678E-09	4.13678E-09	1.7113E-17	2.47765E-17	4.9776E-09
HSP43- Média	1.97359E-09	1.97359E-09	3.89506E-18		

Fonte: Autoria própria

Tabela 122 – Cálculo do desvio padrão quadrático

Desvio Padrão P1=	1.68912E-09	Desv. Pad. Quad. P1	2.85313E-18
Desvio Padrão P2=	5.74076E-09	Desv. Pad. Quad. P2	3.29564E-17
Desvio Padrão P3=	2.5881E-09	Desv. Pad. Quad. P3	6.69828E-18
Desvio Padrão P4=	2.18816E-09	Desv. Pad. Quad. P4	4.78806E-18

Fonte: Autoria própria

Cálculo do número de amostras

Fórmula para o cálculo do número de amostras N:

$$N = (\text{desvio padrão quadrado} * \text{quadrado de t de Student para 95\%}) / \text{diferenças ao quadrado} \quad (108)$$

Tabela 123 – Cálculo do número de amostras

	P1	P2	P3	P4
Desvio padrão	1.68912E-09	5.74076E-09	2.5881E-09	2.18816E-09
Desvio padrão ao quadrado	2.85313E-18	3.29564E-17	6.69828E-18	4.78806E-18
t de Student para 95%	1.96	1.96	1.96	1.96
Quadrado de t para 95%	3.8416	3.8416	3.8416	3.8416
Média dos módulos das diferenças	6.68294E-09	5.52633E-09	8.85954E-09	4.47084E-09
Diferenças ao Quadrado	4.46617E-17	3.05404E-17	7.84915E-17	1.99884E-17
Número de amostras	0.25	4.15	0.33	0.92
Amostras coletadas	3	3	3	3

Fonte: Autoria própria

Tabela 124 – Cálculo da DQO removida

DQO / Pontos de Coleta	DQO (mg/l)	DQO Removida (mg/l)
HSA1	535	
HSA2	129	
HSA3	144	
Média Entrada	269	
HSP11	143	126
HSP12	181	88
Padrão de 200 mg/l	199	
Padrão de 400 mg/l	396	

Fonte: Autoria própria

Rodada 2

Cálculo para o metano

DATA DA COLETA: 20 DE OUTUBRO DE 2020
 HORÁRIO DA COLETA: 07:00 ÀS 09:00
 DATA DA ANÁLISE: 21 DE OUTUBRO DE 2020
 CHUVA NAS 24 HORAS ANTES: Não

Dados de vazão da ETE no momento da coleta para cálculo

Q_{ETE} início da coleta 395 m³/h
 Q_{ETE} final da coleta 599 m³/h
 Q_{ETE} médio durante a coleta 497 m³/h

Dados da cromatografia

Temperatura do padrão 26.00 °C = 299.15 K
 Volume injetado 0.10 ml = 0.0001 L
 Porcentagem de metano no padrão = 49.96 %
 Número de mols do padrão = $(P*V) / (R*T)$ 3.77085E-06 mols
 Número de mols de CH₄ no padrão = 1.41954E-07 mols em 0,0001 L

Tabela 125: Amostras

Amostras		
HSA1	Entrada 1	
HSA2	Entrada 2	
HSA3	Entrada 3	
Média		
Entrada		
HSP11	Pressão 1,4 bar 3	Vácuo -0,49 bar
HSP12	Pressão 1,4 bar 2	Vácuo -0,49 bar
HSP13	Pressão 1,4 bar 1	Vácuo -0,49 bar
HSP21	Pressão 1,2 bar 3	Vácuo -0,48 bar
HSP22	Pressão 1,2 bar 2	Vácuo -0,48 bar
HSP23	Pressão 1,2 bar 1	Vácuo -0,48 bar
HSP31	Pressão 1,0 bar 3	Vácuo -0,45 bar
HSP32	Pressão 1,0 bar 2	Vácuo -0,45 bar
HSP33	Pressão 1,0 bar 1	Vácuo -0,45 bar
HSP41	Pressão 0,8 bar 3	Vácuo -0,45 bar
HSP42	Pressão 0,8 bar 2	Vácuo -0,45 bar
HSP43	Pressão 0,8 bar 1	Vácuo -0,45 bar
HSP51	Pressão 0,6 bar 1	Vácuo -0,44 bar
HSP52	Pressão 0,6 bar 1	Vácuo -0,44 bar
HSP53	Pressão 0,6 bar 1	Vácuo -0,44 bar

Fonte: Autoria própria

Tabela 126 - Cálculos e Resultado

	Área Cromatógrafo	n Metano (mols)	C (mol/L)	C (g/L)	C (mg/L)	C (mol/m ³)
Padrão	212,390,105.80	1.87109E-06	0.037708467			
HSA1	12,841,262.20	1.13128E-07	0.001131277	0.018145688	18.15	1.13
HSA2	7,144,376.00	6.29398E-08	0.000629398	0.010095551	10.10	0.63
HSA3	10,348,347.10	9.11659E-08	0.000911659	0.014623008	14.62	0.91
HSP11	1,536,933.60	1.35399E-08	0.000135399	0.002171805	2.17	0.14
HSP12	1,268,833.40	1.1178E-08	0.00011178	0.001792959	1.79	0.11
HSP13	1,565,063.60	1.37877E-08	0.000137877	0.002211555	2.21	0.14
HSP21	2,097,230.60	1.8476E-08	0.00018476	0.002963548	2.96	0.18
HSP22	1,936,146.10	1.70569E-08	0.000170569	0.002735923	2.74	0.17
HSP23	1,791,192.40	1.57799E-08	0.000157799	0.002531092	2.53	0.16
HSP31	1,668,386.00	1.4698E-08	0.00014698	0.002357557	2.36	0.15
HSP32	1,387,466.30	1.22232E-08	0.000122232	0.001960596	1.96	0.12
HSP33	1,031,661.30	9.08863E-09	9.08863E-05	0.001457816	1.46	0.09
HSP41	1,849,437.90	1.6293E-08	0.00016293	0.002613397	2.61	0.16
HSP42	1,632,167.80	1.43789E-08	0.000143789	0.002306378	2.31	0.14
HSP51	3,088,713.80	2.72107E-08	0.000272107	0.004364589	4.36	0.27
HSP52	2,641,276.80	2.32689E-08	0.000232689	0.003732327	3.73	0.23
HSP53	3,144,973.60	2.77063E-08	0.000277063	0.004444089	4.44	0.28

Fonte: Autoria própria

Tabela 127 – Conversão para energia

	Q (mol/h)	Q (Kg/h)	Q (KWh/h)	Q rec. (KWh/h)
HSP11	67.29	1.08	14.98	5.99
HSP12	55.55	0.89	12.37	4.95
HSP13	68.53	1.10	15.26	6.10
HSP21	91.83	1.47	20.44	8.18
HSP22	84.77	1.36	18.87	7.55
HSP23	78.43	1.26	17.46	6.98
HSP31	73.05	1.17	16.26	6.51
HSP32	60.75	0.97	13.52	5.41
HSP33	45.17	0.72	10.06	4.02
HSP41	80.98	1.30	18.03	7.21
HSP42	71.46	1.15	15.91	6.36
HSP51	135.24	2.17	30.11	12.04
HSP52	115.65	1.85	25.75	10.30
HSP53	137.70	2.21	30.66	12.26

Fonte: Autoria própria

Cálculo das Incertezas da amostragem

De acordo como Guia Nacional de Coleta e Preservação de Amostras da Agência Nacional de Águas (ANA)

Tabela 128 – Cálculo das incertezas

	Valor Absoluto (Módulo)	Média	Dif. Relativa	Média das Dif. Rel.	Des. Pad. Rel.
HSP11 -HSP12	2.36188E-09	1.2359E-08	0.191106532		
HSP11 -HSP13	2.47817E-10	1.36638E-08	0.018136702	0.139435105	12.36126813
HSP12 - HSP13	2.6097E-09	1.24829E-08	0.20906208		
HSP21 -HSP22	1.41911E-09	1.77664E-08	0.079875753		
HSP21 -HSP23	2.69611E-09	1.71279E-08	0.157409932	0.105021449	9.310412127
HSP22 - HSP23	1.277E-09	1.64184E-08	0.077778662		
HSP31 -HSP32	2.47482E-09	1.34606E-08	0.183856857		
HSP31 -HSP33	5.60936E-09	1.18933E-08	0.471639663	0.316552094	28.06312893
HSP32 - HSP33	3.13454E-09	1.06559E-08	0.294159762		
HSP41 -HSP42	1.91409E-09	1.5336E-08	0.124810285		
HSP41 -HSP43	1.6293E-08	8.1465E-09	2	1.374936762	121.8915569
HSP42 - HSP43	1.43789E-08	7.18946E-09	2		
HSP51 -HSP52	3.94179E-09	2.52398E-08	0.156173729		
HSP51 -HSP53	4.95632E-10	2.74585E-08	0.018050247	0.116108419	10.29329954
HSP52 - HSP53	4.43742E-09	2.54876E-08	0.17410128		

Fonte: Autoria própria

Tabela 129 - Cálculo do desvio padrão

Média	1.30381E-08	Módulo	Quadrado	Variância	Raiz
HSP11- Média	5.01821E-10	5.01821E-10	2.51824E-19		
HSP12- Média	-1.86006E-09	1.86006E-09	3.45983E-18	1.42454E-18	1.19354E-09
HSP13- Média	7.49638E-10	7.49638E-10	5.61957E-19		
HSP21- Média	5.43787E-09	5.43787E-09	2.95705E-17		
HSP22- Média	4.01877E-09	4.01877E-09	1.61505E-17	1.77461E-17	4.21261E-09
HSP23- Média	2.74177E-09	2.74177E-09	7.51728E-18		
HSP31- Média	1.65988E-09	1.65988E-09	2.75519E-18		
HSP32- Média	-8.14942E-10	8.14942E-10	6.6413E-19	6.33924E-18	2.51778E-09
HSP33- Média	-3.94948E-09	3.94948E-09	1.55984E-17		
HSP41- Média	3.25489E-09	3.25489E-09	1.05943E-17		
HSP42- Média	1.34081E-09	1.34081E-09	1.79776E-18	6.07948E-17	7.7971E-09
HSP43- Média	-1.30381E-08	1.30381E-08	1.69992E-16		
HSP51- Média	1.41725E-08	1.41725E-08	2.00861E-16		
HSP52- Média	1.02308E-08	1.02308E-08	1.04668E-16	1.73562E-16	1.31743E-08
HSP53- Média	1.46682E-08	1.46682E-08	2.15155E-16		

Fonte: Autoria própria

Tabela 130 – Cálculo do desvio padrão quadrático

Desvio Padrão P1=	1.17617E-09	Desv. Pad. Quad. P1	1.38338E-18
Desvio Padrão P2=	1.10119E-09	Desv. Pad. Quad. P2	1.21262E-18
Desvio Padrão P3=	2.29528E-09	Desv. Pad. Quad. P3	5.26833E-18
Desvio Padrão P4=	7.27155E-09	Desv. Pad. Quad. P4	5.28754E-17
Desvio Padrão P5=	1.98534E-09	Desv. Pad. Quad. P5	3.94156E-18

Fonte: Autoria própria

Cálculo do número de amostras

Fórmula para o cálculo do número de amostras N:

$$N = (\text{desvio padrão quadrado} * \text{quadrado de t de Studenta para 95\%}) / \text{diferenças ao quadrado}(108)$$

Tabela 131 – Cálculo do número de amostras

	P1	P2	P3	P4	P5
Desvio padrão	1.17617E-09	1.10119E-09	2.29528E-09	7.27155E-09	1.98534E-09
Desvio padrão ao quadrado	1.38338E-18	1.21262E-18	5.26833E-18	5.28754E-17	3.94156E-18
t de Student para 95%	1.96	1.96	1.96	1.96	1.96
Quadrado de t para 95%	3.8416	3.8416	3.8416	3.8416	3.8416
Média dos módulos das diferenças =	1.03717E-09	4.06613E-09	2.14143E-09	5.87794E-09	1.30238E-08
Diferenças ao Quadrado	1.07573E-18	1.65335E-17	4.58573E-18	3.45501E-17	1.6962E-16
Número de amostras =	4.94	0.28	4.41	5.88	0.09
Amostras coletadas =	3	3	3	3	3

Fonte: Autoria própria

Tabela 132 – Cálculo da DQO removida

DQO / Pontos de Coleta	DQO (mg/l)	DQO Removida (mg/l)
HSA1	535	
HSA2	129	
HSA3	144	
Média Entrada	269	
HSP11	143	126
HSP12	181	88
Padrão de 200 mg/l	199	
Padrão de 400 mg/l	396	

Fonte: Autoria própria

Rodada 3

Cálculo para o metano

DATA DA COLETA: 27 DE OUTUBRO DE 2020
 HORÁRIO DA COLETA: 09:00 ÀS 11:00
 DATA DA ANÁLISE: 28 DE OUTUBRO DE 2020
 CHUVA NAS 24 HORAS
 ANTES: Não

Dados de vazão da ETE no momento da coleta para cálculo

Q_{ETE} início da coleta 419.20 m³/h
 Q_{ETE} final da coleta 445.76 m³/h
 Q_{ETE} médio durante a coleta 432.48 m³/h

Dados da cromatografia

Temperatura do padrão 26.00 °C 299.15 K
 Volume injetado 0.10 ml 0.0001 L
 Porcentagem de metano no padrão 49.96 %
 Número de mols do padrão $(P \cdot V) / (R \cdot T)$ 3.77085E-06 mols
 Número de mols de CH₄ no padrão 1.41954E-07 mols em 0,0001 L

Tabela 133 - Amostras

Amostras		
HSA1	Entrada 1	
HSA2	Entrada 2	
HSA3	Entrada 3	
Média		
Entrada		
HSP11	Pressão 1,4 bar 3	Vácuo -0,50 bar
HSP12	Pressão 1,4 bar 2	Vácuo -0,50 bar
HSP13	Pressão 1,4 bar 1	Vácuo -0,50 bar
HSP21	Pressão 1,2 bar 3	Vácuo -0,46 bar
HSP22	Pressão 1,2 bar 2	Vácuo -0,46 bar
HSP23	Pressão 1,2 bar 1	Vácuo -0,46 bar
HSP31	Pressão 1,0 bar 3	Vácuo -0,46 bar
HSP32	Pressão 1,0 bar 2	Vácuo -0,46 bar
HSP33	Pressão 1,0 bar 1	Vácuo -0,46 bar
HSP41	Pressão 0,8 bar 3	Vácuo -0,42 bar
HSP42	Pressão 0,8 bar 2	Vácuo -0,42 bar
HSP43	Pressão 0,8 bar 1	Vácuo -0,42 bar
HSP51	Pressão 0,6 bar 1	Vácuo -0,46 bar
HSP52	Pressão 0,6 bar 1	Vácuo -0,46 bar
HSP53	Pressão 0,6 bar 1	Vácuo -0,46 bar

Fonte: Autoria própria

Tabela 134 - Cálculos e Resultados

	Área Cromatógrafo	n Metano (mols)	C (mol/L)	C (g/L)	C (mg/L)	C (mol/m ³)
Padrão	191,460,644.80	1.87109E-06	0.037708467			
HSA1	9,270,369.60	9.05969E-08	0.000905969	0.014531737	14.53	0.91
HSA2	7,893,691.50	7.7143E-08	0.00077143	0.01237373	12.37	0.77
HSA3	6,967,306.10	6.80896E-08	0.000680896	0.010921577	10.92	0.68
HSP11	2,236,095.10	2.18528E-08	0.000218528	0.003505183	3.51	0.22
HSP12	1,715,148.80	1.67617E-08	0.000167617	0.002688576	2.69	0.17
HSP13	1,361,479.70	1.33054E-08	0.000133054	0.002134183	2.13	0.13
HSP21	1,766,833.70	1.72668E-08	0.000172668	0.002769594	2.77	0.17
HSP22	1,340,566.90	1.3101E-08	0.00013101	0.002101401	2.10	0.13
HSP23	1,806,925.80	1.76586E-08	0.000176586	0.002832441	2.83	0.18
HSP31	1,471,351.00	1.43791E-08	0.000143791	0.002306411	2.31	0.14
HSP32	868,651.70	8.4891E-09	8.4891E-05	0.001361652	1.36	0.08
HSP33	2,129,093.10	2.08071E-08	0.000208071	0.003337453	3.34	0.21
HSP41	1,361,254.10	1.33032E-08	0.000133032	0.002133829	2.13	0.13
HSP42	1,731,498.00	1.69215E-08	0.000169215	0.002714204	2.71	0.17
HSP43	1,633,123.10	1.59601E-08	0.000159601	0.002559997	2.56	0.16
HSP51	1,453,612.80	1.42058E-08	0.000142058	0.002278606	2.28	0.14
HSP52	2,625,846.70	2.56617E-08	0.000256617	0.004116137	4.12	0.26
HSP53	1,997,592.80	1.95219E-08	0.000195219	0.00313132	3.13	0.20

Fonte: Autoria própria

Tabela 135 – Conversão para energia

	Q (mol/h)	Q (Kg/h)	Q (KWh/h)	Q rec. (KWh/h)
HSP11	94.51	1.52	21.04	8.42
HSP12	72.49	1.16	16.14	6.46
HSP13	57.54	0.92	12.81	5.12
HSP21	74.68	1.20	16.63	6.65
HSP22	56.66	0.91	12.61	5.05
HSP23	76.37	1.22	17.00	6.80
HSP31	62.19	1.00	13.84	5.54
HSP32	36.71	0.59	8.17	3.27
HSP33	89.99	1.44	20.03	8.01
HSP41	57.53	0.92	12.81	5.12
HSP42	73.18	1.17	16.29	6.52
HSP43	69.02	1.11	15.37	6.15
HSP51	61.44	0.99	13.68	5.47
HSP52	110.98	1.78	24.71	9.88
HSP53	84.43	1.35	18.80	7.52

Fonte: Autoria própria

Cálculo das Incertezas da amostragem

De acordo como Guia Nacional de Coleta e Preservação de Amostras da Agência Nacional de Águas (ANA)

Tabela 136 – Cálculo das incertezas

	Valor Absoluto (Módulo)	Média	Dif. Relativa	Média das Dif. Rel.	Des. Pad. Rel.
HSP11 -HSP12	5.09107E-09	1.93072E-08	0.26368724		
HSP11 -HSP13	8.54738E-09	1.75791E-08	0.486224998	0.326606388	28.95446702
HSP12 - HSP13	3.45631E-09	1.50335E-08	0.229906926		
HSP21 -HSP22	4.16579E-09	1.51839E-08	0.274355872		
HSP21 -HSP23	3.91809E-10	1.74627E-08	0.022436932	0.197709856	17.52746949
HSP22 - HSP23	4.5576E-09	1.53798E-08	0.296336764		
HSP31 -HSP32	5.89002E-09	1.14341E-08	0.515127012		
HSP31 -HSP33	6.42794E-09	1.75931E-08	0.365367206	0.573806879	50.86940417
HSP32 - HSP33	1.2318E-08	1.46481E-08	0.840926419		
HSP41 -HSP42	3.6183E-09	1.51123E-08	0.23942682		
HSP41 -HSP43	2.6569E-09	1.46316E-08	0.181586341	0.159829742	14.16930335
HSP42 - HSP43	9.61392E-10	1.64408E-08	0.058476064		
HSP51 -HSP52	1.14559E-08	1.99337E-08	0.574700595		
HSP51 -HSP53	5.31617E-09	1.68639E-08	0.315240564	0.387236739	34.32949814
HSP52 - HSP53	6.13976E-09	2.25918E-08	0.271769059		

Fonte: Autoria própria

Tabela 137 - Cálculo do desvio padrão

Média	1.38442E-08	Módulo	Quadrado	Variância	Raiz
HSP11- Média	8.00856E-09	8.00856E-09	6.4137E-17		
HSP12- Média	2.91749E-09	2.91749E-09	8.51175E-18	2.4313E-17	4.93083E-09
HSP13- Média	-5.38824E-10	5.38824E-10	2.90332E-19		
HSP21- Média	3.42259E-09	3.42259E-09	1.17141E-17		
HSP22- Média	-7.432E-10	7.432E-10	5.52346E-19	8.93872E-18	2.98977E-09
HSP23- Média	3.8144E-09	3.8144E-09	1.45497E-17		
HSP31- Média	5.34919E-10	5.34919E-10	2.86138E-19		
HSP32- Média	-5.3551E-09	5.3551E-09	2.86771E-17	2.58149E-17	5.08083E-09
HSP33- Média	6.96286E-09	6.96286E-09	4.84814E-17		
HSP41- Média	-5.41029E-10	5.41029E-10	2.92713E-19		
HSP42- Média	3.07727E-09	3.07727E-09	9.46957E-18	4.7464E-18	2.17862E-09
HSP43- Média	2.11587E-09	2.11587E-09	4.47692E-18		
HSP51- Média	3.61568E-10	3.61568E-10	1.30731E-19		
HSP52- Média	1.18175E-08	1.18175E-08	1.39653E-16	5.73402E-17	7.57233E-09
HSP53- Média	5.67774E-09	5.67774E-09	3.22367E-17		
HSP61- Média	-1.38442E-08	1.38442E-08	1.91662E-16		
HSP62- Média	-1.38442E-08	1.38442E-08	1.91662E-16	1.91662E-16	1.38442E-08
HSP63- Média	-1.38442E-08	1.38442E-08	1.91662E-16		

Fonte: Autoria própria

Tabela 138 – Cálculo do desvio padrão quadrático

Desvio Padrão P1=	3.51066E-09	Desv. Pad. Quad. P1	1.23248E-17
Desvio Padrão P2=	2.06234E-09	Desv. Pad. Quad. P2	4.25323E-18
Desvio Padrão P3=	5.03038E-09	Desv. Pad. Quad. P3	2.53048E-17
Desvio Padrão P4=	1.53027E-09	Desv. Pad. Quad. P4	2.34172E-18
Desvio Padrão P5=	4.68089E-09	Desv. Pad. Quad. P5	2.19107E-17

Fonte: Autoria própria

Cálculo do número de amostras

Fórmula para o cálculo do número de amostras N:

$N = (\text{desvio padrão quadrado} * \text{quadrado de t de Student para 95\%}) / \text{diferenças ao quadrado} (109)$

Tabela 139 – Cálculo do número de amostras

	P1	P2	P3	P4	P5
Desvio padrão	3.51066E-09	2.06234E-09	5.03038E-09	1.53027E-09	4.68089E-09
Desvio padrão ao quadrado	1.23248E-17	4.25323E-18	2.53048E-17	2.34172E-18	2.19107E-17
t de Student para 95%	1.96	1.96	1.96	1.96	1.96
Quadrado de t para 95%	3.8416	3.8416	3.8416	3.8416	3.8416
Média dos módulos das diferenças	3.82162E-09	2.66006E-09	4.28429E-09	1.91139E-09	5.95227E-09
Diferenças ao Quadrado	1.46048E-17	7.07595E-18	1.83552E-17	3.65341E-18	3.54295E-17
Número de amostras	3.24	2.31	5.30	2.46	2.38
Amostras coletadas	3	3	3	3	3

Fonte: Autoria própria

Tabela 140 – Cálculo da DQO removida

DQO / Pontos de Coleta	DQO (mg/l)	DQO Removida (mg/l)
HSA1	535	
HSA2	129	
HSA3	144	
Média Entrada	269	
HSP11	143	126
HSP12	181	88
Padrão de 200 mg/l	199	
Padrão de 400 mg/l	396	

Fonte: Autoria própria

Bico com padrão de dispersão “Leque” – Branco

Rodada 1

Cálculo para o metano

DATA DA COLETA: 09 DE MARÇO DE 2022
 HORÁRIO DA COLETA: 09:40 A 10:43
 DATA DA ANÁLISE: 09 DE MARÇO DE 2022
 CHUVA NAS 24 HORAS ANTES: SIM

Dados de vazão da ETE no momento da coleta para cálculo

Q_{ETE} início da coleta 860 m³/h
 Q_{ETE} final da coleta 860 m³/h
 Q_{ETE} médio durante a coleta = 860 m³/h

Dados da cromatografia

Temperatura do padrão 22.00 oC = 295.15 K
 Volume injetado 0.10 ml = 0.0001 L
 Porcentagem de metano no padrão 49.96 %
 Número de mols do padrão (P*V) / (R*T) 3.82195E-06 mols
 Número de mols de CH4 no padrão 1.41954E-07 mols em 0,0001 L

Tabela 141: Amostras

Amostras		
HSA1	Entrada 1	
HSA2	Entrada 2	
HSA3	Entrada 3	
Média		
Entrada		
HSP11	Pressão 1,6 bar 3	Vácuo -0,45 bar
HSP12	Pressão 1,6 bar 2	Vácuo -0,45 bar
HSP13	Pressão 1,6 bar 1	Vácuo -0,45 bar
HSP21	Pressão 1,4 bar 3	Vácuo -0,43 bar
HSP22	Pressão 1,4 bar 2	Vácuo -0,43 bar
HSP23	Pressão 1,4 bar 1	Vácuo -0,43 bar
HSP31	Pressão 1,2 bar 3	Vácuo -0,50 bar
HSP32	Pressão 1,2 bar 2	Vácuo -0,50 bar
HSP33	Pressão 1,2 bar 1	Vácuo -0,50 bar
HSP41	Pressão 1,0 bar 3	Vácuo -0,49 bar
HSP42	Pressão 1,0 bar 2	Vácuo -0,49 bar
HSP43	Pressão 1,0 bar 1	Vácuo -0,49 bar
HSP51	Pressão 0,8 bar 3	Vácuo -0,50 bar
HSP52	Pressão 0,8 bar 2	Vácuo -0,50 bar
HSP53	Pressão 0,8 bar 1	Vácuo -0,50 bar

Fonte: Autoria própria

Tabela 142 – Cálculos e Resultados

	Área Cromatógrafo	n Metano (mols)	C (mol/L)	C (g/L)	C (mg/L)	C (mol/m ³)
Padrão	305,811,027.80	1.89645E-06	0.038219508			
HSA1	10,706,285.80	6.63938E-08	0.000663938	0.010649566	10.65	0.66
HSA2	13,529,059.70	8.38989E-08	0.000838989	0.013457385	13.46	0.84
HSA3	11,505,296.80	7.13488E-08	0.000713488	0.011444344	11.44	0.71
HSP11	2,019,368.10	1.25229E-08	0.000125229	0.00200867	2.01	0.13
HSP12	2,326,813.70	1.44295E-08	0.000144295	0.002314487	2.31	0.14
HSP13	2,414,592.10	1.49738E-08	0.000149738	0.0024018	2.40	0.15
HSP21	2,338,641.90	1.45028E-08	0.000145028	0.002326252	2.33	0.15
HSP22	2,090,170.70	1.2962E-08	0.00012962	0.002079097	2.08	0.13
HSP23	2,419,565.30	1.50047E-08	0.000150047	0.002406747	2.41	0.15
HSP31	2,344,583.30	1.45397E-08	0.000145397	0.002332162	2.33	0.15
HSP32	2,546,948.90	1.57946E-08	0.000157946	0.002533456	2.53	0.16
HSP33	2,410,756.00	1.495E-08	0.0001495	0.002397984	2.40	0.15
HSP41	2,207,135.90	1.36873E-08	0.000136873	0.002195443	2.20	0.14
HSP42	2,212,785.90	1.37223E-08	0.000137223	0.002201063	2.20	0.14
HSP43	2,232,635.50	1.38454E-08	0.000138454	0.002220807	2.22	0.14
HSP51	2,109,770.70	1.30835E-08	0.000130835	0.002098594	2.10	0.13
HSP52	2,240,129.40	1.38919E-08	0.000138919	0.002228262	2.23	0.14
HSP53	2,369,994.70	1.46973E-08	0.000146973	0.002357439	2.36	0.15
HSP61	1,459,468.00	9.05072E-09	9.05072E-05	0.001451736	1.45	0.09
HSP62	1,185,390.20	7.35106E-09	7.35106E-05	0.00117911	1.18	0.07
HSP63	1,115,349.00	6.91671E-09	6.91671E-05	0.00110944	1.11	0.07

Fonte: Autoria própria

Tabela 143 – Conversão para energia

	Q (mol/h)	Q (Kg/h)	Q (KWh/h)	Q rec. (KWh/h)
HSP11	107.70	1.73	23.98	9.59
HSP12	124.09	1.99	27.63	11.05
HSP13	128.77	2.07	28.67	11.47
HSP21	124.72	2.00	27.77	11.11
HSP22	111.47	1.79	24.82	9.93
HSP23	129.04	2.07	28.73	11.49
HSP31	125.04	2.01	27.84	11.14
HSP32	135.83	2.18	30.24	12.10
HSP33	128.57	2.06	28.62	11.45
HSP41	117.71	1.89	26.21	10.48
HSP42	118.01	1.89	26.27	10.51
HSP43	119.07	1.91	26.51	10.60
HSP51	112.52	1.80	25.05	10.02
HSP52	119.47	1.92	26.60	10.64
HSP53	126.40	2.03	28.14	11.26
HSP61	77.84	1.25	17.33	6.93
HSP62	63.22	1.01	14.07	5.63
HSP63	59.48	0.95	13.24	5.30

Fonte: Autoria própria

Cálculo das Incertezas da amostragem

De acordo como Guia Nacional de Coleta e Preservação de Amostras da Agência Nacional de Águas (ANA)

Tabela 144 – Cálculo das incertezas

	Valor Absoluto (Módulo)	Média	Dif. Relativa	Média das Dif. Rel.	Des. Pad. Rel.
HSP11 -HSP12	1.90659E-09	1.34762E-08	0.141478481		
HSP11 -HSP13	2.45094E-09	1.37483E-08	0.178271334	0.118925378	10.54302995
HSP12 - HSP13	5.44348E-10	1.47016E-08	0.037026318		
HSP21 -HSP22	1.54087E-09	1.37324E-08	0.112206689		
HSP21 -HSP23	5.01837E-10	1.47537E-08	0.03401424	0.097434158	8.637779951
HSP22 - HSP23	2.0427E-09	1.39833E-08	0.146081544		
HSP31 -HSP32	1.25495E-09	1.51671E-08	0.082741191		
HSP31 -HSP33	4.10362E-10	1.47448E-08	0.027830906	0.055171337	4.891075991
HSP32 - HSP33	8.44585E-10	1.53723E-08	0.054941915		
HSP41 -HSP42	3.50378E-11	1.37048E-08	0.002556606		
HSP41 -HSP43	1.58133E-10	1.37664E-08	0.011486898	0.007657954	0.678896602
HSP42 - HSP43	1.23095E-10	1.37839E-08	0.008930357		
HSP51 -HSP52	8.08405E-10	1.34877E-08	0.059936411		
HSP51 -HSP53	1.61375E-09	1.38904E-08	0.116177512	0.077484367	6.869181465
HSP52 - HSP53	8.05345E-10	1.42946E-08	0.056339178		
HSP61 -HSP62	1.69966E-09	8.20089E-09	0.207253304		
HSP61 -HSP63	2.13401E-09	7.98372E-09	0.267295889	0.178478339	15.82254776
HSP62 - HSP63	4.34352E-10	7.13389E-09	0.060885823		

Fonte: Autoria própria

Tabela 145 - Cálculo do desvio padrão

Média	1.3107E-08	Módulo	Quadrado	Variância	Raiz
HSP11- Média	-5.84127E-10	5.84127E-10	3.41204E-19		
HSP12- Média	1.32246E-09	1.32246E-09	1.7489E-18	1.85836E-18	1.36322E-09
HSP13- Média	1.86681E-09	1.86681E-09	3.48498E-18		
HSP21- Média	1.39581E-09	1.39581E-09	1.94829E-18		
HSP22- Média	-1.45053E-10	1.45053E-10	2.10403E-20	1.8568E-18	1.36265E-09
HSP23- Média	1.89765E-09	1.89765E-09	3.60108E-18		
HSP31- Média	1.43266E-09	1.43266E-09	2.05251E-18		
HSP32- Média	2.6876E-09	2.6876E-09	7.22322E-18	4.22415E-18	2.05527E-09
HSP33- Média	1.84302E-09	1.84302E-09	3.39672E-18		
HSP41- Média	5.80294E-10	5.80294E-10	3.36741E-19		
HSP42- Média	6.15331E-10	6.15331E-10	3.78633E-19	4.20216E-19	6.4824E-10
HSP43- Média	7.38426E-10	7.38426E-10	5.45274E-19		
HSP51- Média	-2.35056E-11	2.35056E-11	5.52511E-22		
HSP52- Média	7.84899E-10	7.84899E-10	6.16066E-19	1.0485E-18	1.02396E-09
HSP53- Média	1.59024E-09	1.59024E-09	2.52888E-18		
HSP61- Média	-4.05628E-09	4.05628E-09	1.64534E-17		
HSP62- Média	-5.75595E-09	5.75595E-09	3.31309E-17	2.93014E-17	5.41307E-09
HSP63- Média	-6.1903E-09	6.1903E-09	3.83198E-17		

Fonte: Autoria própria

Tabela 146 – Cálculo do desvio padrão quadrático

Desvio Padrão P1	1.05085E-09	Desv. Pad. Quad. P1	1.10428E-18
Desvio Padrão P2	8.69147E-10	Desv. Pad. Quad. P2	7.55416E-19
Desvio Padrão P3	5.22453E-10	Desv. Pad. Quad. P3	2.72957E-19
Desvio Padrão P4	6.78119E-11	Desv. Pad. Quad. P4	4.59845E-21
Desvio Padrão P5	6.58811E-10	Desv. Pad. Quad. P5	4.34032E-19
Desvio Padrão P6	9.20841E-10	Desv. Pad. Quad. P6	8.47948E-19

Fonte: Autoria própria

Cálculo do número de amostras

Fórmula para o cálculo do número de amostras N:

$$N = (\text{desvio padrão quadrado} * \text{quadrado de t de Student para 95\%}) / \text{diferenças ao quadrado} \quad (110)$$

Tabela 147 – Cálculo do número de amostras

	P1	P2	P3	P4	P5	P6
Desvio padrão	1.05085E-09	8.69147E-10	5.22453E-10	6.78119E-11	6.58811E-10	9.20841E-10
Desvio padrão ao quadrado	1.10428E-18	7.55416E-19	2.72957E-19	4.59845E-21	4.34032E-19	8.47948E-19
t de Student para 95%	1.96	1.96	1.96	1.96	1.96	1.96
Quadrado de t para 95%	3.8416	3.8416	3.8416	3.8416	3.8416	3.8416
Média dos módulos das diferenças	1.2578E-09	1.14617E-09	1.98776E-09	6.44684E-10	7.99549E-10	2.67695E-09
Diferenças ao Quadrado	1.58206E-18	1.31371E-18	3.95119E-18	4.15617E-19	6.39279E-19	7.16606E-18
Número de amostras	2.68	2.21	0.27	0.04	2.61	0.45
Amostras coletadas	3	3	3	3	3	3

Fonte: Autoria própria

Tabela 148 – Cálculo da DQO removida

DQO / Pontos de Coleta	DQO (mg/l)	DQO Removida (mg/l)
HSA1	64	
HSA2	69	
HSA3	67	
Média Entrada	67	
HSP11	106	-39
HSP12	106	-39
HSP13	112	-45
HSP21	116	-49
HSP22	101	-34
HSP23	98	-31
HSP31	106	-39
HSP32	98	-31
HSP33	99	-32
HSP41	100	-33
HSP42	92	-25
HSP43	101	-34
HSP51	150	-83
HSP52	121	-54
HSP53	122	-55
Padrão de 50 mg/l	42	

Fonte: Autoria própria

Rodada 2

Cálculo para o metano

DATA DA COLETA: 10 DE MARÇO DE 2022

HORÁRIO DA COLETA: 10:30 A 11:30

DATA DA ANÁLISE: 11 DE MARÇO DE 2022

CHUVA NAS 24 HORAS ANTES:Não

Dados de vazão da ETE no momento da coleta para cálculo

Q _{ETE} início da coleta	711	m ³ /h
Q _{ETE} final da coleta	682	m ³ /h
Q _{ETE} médio durante a coleta	696.5	m ³ /h

Dados da cromatografia

Temperatura do padrão	22.00	° C	295.15	K
Volume injetado	0.10	ml	0.0001	L
Porcentagem de metano no padrão	49.96	%		
Número de mols do padrão	(P*V) / (R*T)		3.82195E-06	mols
Número de mols de CH ₄ no padrão	1.41954E-07	mols		em 0,0001 L

Tabela 149: Amostras

Amostras		
HSA1	Entrada 1	
HSA2	Entrada 2	
HSA3	Entrada 3	
Média		
Entrada		
HSP11	Pressão 1,0 bar 3	Vácuo -0,55 bar
HSP12	Pressão 1,0 bar 2	Vácuo -0,55 bar
HSP13	Pressão 1,0 bar 1	Vácuo -0,55 bar
HSP21	Pressão 1,2 bar 3	Vácuo -0,50 bar
HSP22	Pressão 1,2 bar 2	Vácuo -0,50 bar
HSP23	Pressão 1,2 bar 1	Vácuo -0,50 bar
HSP31	Pressão 0,8 bar 3	Vácuo -0,55 bar
HSP32	Pressão 0,8 bar 2	Vácuo -0,55 bar
HSP33	Pressão 0,8 bar 1	Vácuo -0,55 bar
HSP41	Pressão 0,6 bar 3	Vácuo -0,55 bar
HSP42	Pressão 0,6 bar 2	Vácuo -0,55 bar
HSP43	Pressão 0,6 bar 1	Vácuo -0,55 bar
HSP51	Sem bomba	Vácuo -0,52 bar
HSP52	Sem bomba	Vácuo -0,52 bar
HSP53	Sem bomba	Vácuo -0,52 bar

Tabela 150 - Cálculos e Resultados

	Área Cromatógrafo	n Metano (mols)	C (mol/L)	C (g/L)	C (mg/L)	C (mol/m ³)
Padrão	299,852,292.10	1.89645E-06	0.038219508			
HSA1	7,160,437.40	4.52871E-08	0.000452871	0.007264043	7.26	0.45
HSA2	13,103,974.20	8.28777E-08	0.000828777	0.013293578	13.29	0.83
HSA3	11,540,802.20	7.29912E-08	0.000729912	0.011707788	11.71	0.73
HSP11	2,568,751.60	1.62464E-08	0.000162464	0.002605919	2.61	0.16
HSP12	2,519,461.10	1.59346E-08	0.000159346	0.002555916	2.56	0.16
HSP13	2,693,201.80	1.70335E-08	0.000170335	0.00273217	2.73	0.17
HSP21	2,576,137.30	1.62931E-08	0.000162931	0.002613412	2.61	0.16
HSP22	2,695,721.90	1.70494E-08	0.000170494	0.002734727	2.73	0.17
HSP23	3,062,211.70	1.93673E-08	0.000193673	0.003106519	3.11	0.19
HSP31	2,724,546.90	1.72317E-08	0.000172317	0.002763969	2.76	0.17
HSP32	2,488,205.90	1.5737E-08	0.00015737	0.002524208	2.52	0.16
HSP33	2,878,110.10	1.8203E-08	0.00018203	0.002919754	2.92	0.18
HSP41	2,541,900.00	1.60766E-08	0.000160766	0.002578679	2.58	0.16
HSP42	2,336,787.70	1.47793E-08	0.000147793	0.002370599	2.37	0.15
HSP43	2,394,811.30	1.51463E-08	0.000151463	0.002429462	2.43	0.15
HSP51	3,416,280.00	2.16067E-08	0.000216067	0.003465711	3.47	0.22
HSP52	4,557,081.70	2.88218E-08	0.000288218	0.004623019	4.62	0.29
HSP53	3,999,087.50	2.52927E-08	0.000252927	0.004056951	4.06	0.25
HSP61	1,118,654.90	7.07507E-09	7.07507E-05	0.001134841	1.13	0.07
HSP62	1,570,950.80	9.93567E-09	9.93567E-05	0.001593681	1.59	0.10
HSP63	353,834.50	2.23787E-09	2.23787E-05	0.000358954	0.36	0.02

Fonte: Autoria própria

Tabela 151 – Conversão para energia

	Q (mol/h)	Q (Kg/h)	Q (KWh/h)	Q rec. (KWh/h)
HSP11	113.16	1.82	25.19	10.08
HSP12	110.98	1.78	24.71	9.88
HSP13	118.64	1.90	26.41	10.57
HSP21	113.48	1.82	25.26	10.11
HSP22	118.75	1.90	26.44	10.58
HSP23	134.89	2.16	30.03	12.01
HSP31	120.02	1.93	26.72	10.69
HSP32	109.61	1.76	24.40	9.76
HSP33	126.78	2.03	28.23	11.29
HSP41	111.97	1.80	24.93	9.97
HSP42	102.94	1.65	22.92	9.17
HSP43	105.49	1.69	23.49	9.39
HSP51	150.49	2.41	33.50	13.40
HSP52	200.74	3.22	44.69	17.88
HSP53	176.16	2.83	39.22	15.69
HSP61	49.28	0.79	10.97	4.39
HSP62	69.20	1.11	15.41	6.16
HSP63	15.59	0.25	3.47	1.39

Fonte: Autoria própria

Cálculo das Incertezas da amostragem

De acordo como Guia Nacional de Coleta e Preservação de Amostras da Agência Nacional de Águas (ANA)

Tabela 152 – Cálculo das incertezas

	Valor Absoluto (Módulo)	Média	Dif. Relativa	Média das Dif. Rel.	Des. Pad. Rel.
HSP11 -HSP12	3.11744E-10	1.60905E-08	0.019374387		
HSP11 -HSP13	7.871E-10	1.66399E-08	0.047301901	0.044445768	3.940227627
HSP12 - HSP13	1.09884E-09	1.64841E-08	0.066661015		
HSP21 -HSP22	7.56327E-10	1.66713E-08	0.045367145		
HSP21 -HSP23	3.07424E-09	1.78302E-08	0.17241728	0.115027832	10.19750285
HSP22 - HSP23	2.31791E-09	1.82084E-08	0.127299071		
HSP31 -HSP32	1.49477E-09	1.64843E-08	0.090678		
HSP31 -HSP33	9.71229E-10	1.77173E-08	0.054817991	0.096937133	8.593717474
HSP32 - HSP33	2.466E-09	1.697E-08	0.145315408		
HSP41 -HSP42	1.29726E-09	1.54279E-08	0.08408503		
HSP41 -HSP43	9.3028E-10	1.56114E-08	0.059589752	0.056066927	4.970472277
HSP42 - HSP43	3.66977E-10	1.49628E-08	0.024526001		
HSP51 -HSP52	7.21514E-09	2.52142E-08	0.286153255		
HSP51 -HSP53	3.68604E-09	2.34497E-08	0.157189108	0.191257737	16.9554731
HSP52 - HSP53	3.5291E-09	2.70573E-08	0.130430847		
HSP61 -HSP62	2.8606E-09	8.50537E-09	0.336328779		
HSP61 -HSP63	4.8372E-09	4.65647E-09	1.038812775	0.879939674	78.00883635
HSP62 - HSP63	7.6978E-09	6.08677E-09	1.264677468		

Fonte: Autoria própria

Tabela 153 - Cálculo do desvio padrão

Média	1.63371E-08	Módulo	Quadrado	Variância	Raiz
HSP11- Média	-9.07259E-11	9.07259E-11	8.2312E-21		
HSP12- Média	-4.0247E-10	4.0247E-10	1.61982E-19	2.18383E-19	4.67315E-10
HSP13- Média	6.96374E-10	6.96374E-10	4.84937E-19		
HSP21- Média	-4.40142E-11	4.40142E-11	1.93725E-21		
HSP22- Média	7.12313E-10	7.12313E-10	5.0739E-19	3.23052E-18	1.79737E-09
HSP23- Média	3.03022E-09	3.03022E-09	9.18225E-18		
HSP31- Média	8.9462E-10	8.9462E-10	8.00345E-19		
HSP32- Média	-6.00147E-10	6.00147E-10	3.60176E-19	1.5473E-18	1.24391E-09
HSP33- Média	1.86585E-09	1.86585E-09	3.48139E-18		
HSP41- Média	-2.60552E-10	2.60552E-10	6.78874E-20		
HSP42- Média	-1.55781E-09	1.55781E-09	2.42677E-18	1.30425E-18	1.14204E-09
HSP43- Média	-1.19083E-09	1.19083E-09	1.41808E-18		
HSP51- Média	5.26957E-09	5.26957E-09	2.77684E-17		
HSP52- Média	1.24847E-08	1.24847E-08	1.55868E-16	8.79464E-17	9.37797E-09
HSP53- Média	8.95561E-09	8.95561E-09	8.02029E-17		
HSP61- Média	-9.26204E-09	9.26204E-09	8.57853E-17		
HSP62- Média	-6.40144E-09	6.40144E-09	4.09784E-17	1.08517E-16	1.04172E-08
HSP63- Média	-1.40992E-08	1.40992E-08	1.98788E-16		

Fonte: Autoria própria

Tabela 154 – Cálculo do desvio padrão quadrático

Desvio Padrão P1	4.62381E-10	Desv. Pad. Quad. P1	2.13797E-19
Desvio Padrão P2	1.30791E-09	Desv. Pad. Quad. P2	1.71063E-18
Desvio Padrão P3	1.01427E-09	Desv. Pad. Quad. P3	1.02875E-18
Desvio Padrão P4	5.45993E-10	Desv. Pad. Quad. P4	2.98108E-19
Desvio Padrão P5	2.9458E-09	Desv. Pad. Quad. P5	8.67774E-18
Desvio Padrão P6	3.17696E-09	Desv. Pad. Quad. P6	1.00931E-17

Fonte: Autoria própria

Cálculo do número de amostras

Fórmula para o cálculo do número de amostras N:

$$N = (\text{desvio padrão quadrado} * \text{quadrado de t de Student para 95\%}) / \text{diferenças ao quadrado} \quad (111)$$

Tabela 155 – Cálculo do número de amostras

	P1	P2	P3	P4	P5	P6
Desvio padrão	4.62381E-10	1.30791E-09	1.01427E-09	5.45993E-10	2.9458E-09	3.17696E-09
Desvio padrão ao quadrado	2.13797E-19	1.71063E-18	1.02875E-18	2.98108E-19	8.67774E-18	1.00931E-17
t de Student para 95%	1.96	1.96	1.96	1.96	1.96	1.96
Quadrado de t para 95%	3.8416	3.8416	3.8416	3.8416	3.8416	3.8416
Média dos módulos das diferenças	3.96523E-10	1.26218E-09	1.12021E-09	1.00306E-09	8.90329E-09	5.02249E-09
Diferenças ao Quadrado	1.57231E-19	1.59311E-18	1.25486E-18	1.00614E-18	7.92687E-17	2.52254E-17
Número de amostras	5.22	4.12	3.15	1.14	0.42	1.54
Amostras coletadas	3	3	3	3	3	3

Fonte: Autoria própria

Tabela 156 – Cálculo da DQO removida

DQO / Pontos de Coleta	DQO (mg/l)	DQO Removida (mg/l)
HSA1	63	
HSA2	60	
HSA3	47	
Média Entrada	57	
HSP11	119	-62
HSP12	124	-67
HSP13	120	-63
HSP21	119	-62
HSP22	113	-56
HSP23	109	-52
HSP31	110	-53
HSP32	120	-63
HSP33	118	-61
HSP41	118	-61
HSP42	119	-62
HSP43	112	-55
HSP51	97	-40
HSP52	89	-32
HSP53	91	-34

Fonte: Autoria própria

Rodada 3

Cálculo para o metano

DATA DA COLETA: 14 DE MARÇO DE 2022

HORÁRIO DA COLETA: 08:40 ÀS 09:40

DATA DA ANÁLISE: 15 DE MARÇO DE 2022

CHUVA NAS 24 HORAS ANTES: SIM

Dados de vazão da ETE no momento da coleta para cálculo

Q _{ETE} início da coleta	652	m ³ /h
Q _{ETE} final da coleta	711	m ³ /h
Q _{ETE} médio durante a coleta	681.5	m ³ /h

Dados da cromatografia

Temperatura do padrão	23.00	°C	296.15	K
Volume injetado	0.10	ml	0.0001	L
Porcentagem de metano no padrão	49.96	%		
Número de mols do padrão	(P*V) / (R*T)		3.80905E-06	mols
Número de mols de CH ₄ no padrão	1.41954E-07	mols	em 0,0001	L

Tabela 157 - Amostras

Amostras		
HSA1	Entrada 1	
HSA2	Entrada 2	
HSA3	Entrada 3	
Média		
Entrada		
HSP11	Pressão 1,4 bar 3	Vácuo -0,50 bar
HSP12	Pressão 1,4 bar 2	Vácuo -0,50 bar
HSP13	Pressão 1,4 bar 1	Vácuo -0,50 bar
HSP21	Pressão 1,2 bar 3	Vácuo -0,50 bar
HSP22	Pressão 1,2 bar 2	Vácuo -0,50 bar
HSP23	Pressão 1,2 bar 1	Vácuo -0,50 bar
HSP31	Pressão 1,0 bar 3	Vácuo -0,50 bar
HSP32	Pressão 1,0 bar 2	Vácuo -0,50 bar
HSP33	Pressão 1,0 bar 1	Vácuo -0,50 bar
HSP41	Pressão 0,8 bar 3	Vácuo -0,50 bar
HSP42	Pressão 0,8 bar 2	Vácuo -0,50 bar
HSP43	Pressão 0,8 bar 1	Vácuo -0,50 bar
HSP51	Sem bomba	Vácuo -0,54 bar
HSP52	Sem bomba	Vácuo -0,54 bar
HSP53	Sem bomba	Vácuo -0,54 bar

Fonte: Autoria própria

Tabela 158 – Cálculos e Resultados

	Área Cromatógrafo	n Metano (mols)	C (mol/L)	C (g/L)	C (mg/L)	C (mol/m ³)
Padrão	200,298,156.00	1.89005E-06	0.038090454			
HSA1	10,902,806.90	1.02881E-07	0.001028808	0.016502078	16.50	1.03
HSA2	4,780,039.50	4.51053E-08	0.000451053	0.007234888	7.23	0.45
HSA3	6,001,570.40	5.66319E-08	0.000566319	0.009083751	9.08	0.57
HSP11	1,202,225.50	1.13444E-08	0.000113444	0.001819643	1.82	0.11
HSP12	1,724,494.60	1.62726E-08	0.000162726	0.00261013	2.61	0.16
HSP13	1,418,184.50	1.33822E-08	0.000133822	0.002146511	2.15	0.13
HSP21	1,622,518.10	1.53104E-08	0.000153104	0.002455782	2.46	0.15
HSP22	1,643,536.90	1.55087E-08	0.000155087	0.002487596	2.49	0.16
HSP23	1,497,081.00	1.41267E-08	0.000141267	0.002265925	2.27	0.14
HSP31	1,960,335.20	1.84981E-08	0.000184981	0.00296709	2.97	0.18
HSP32	1,947,465.10	1.83766E-08	0.000183766	0.00294761	2.95	0.18
HSP33	1,565,939.00	1.47765E-08	0.000147765	0.002370146	2.37	0.15
HSP41	1,980,068.80	1.86843E-08	0.000186843	0.002996958	3.00	0.19
HSP42	2,395,747.30	2.26067E-08	0.000226067	0.003626113	3.63	0.23
HSP43	1,972,223.90	1.86102E-08	0.000186102	0.002985084	2.99	0.19
HSP51	3,536,303.30	3.33692E-08	0.000333692	0.005352416	5.35	0.33
HSP52	4,393,741.00	4.14601E-08	0.000414601	0.006650201	6.65	0.41
HSP53	4,142,914.60	3.90933E-08	0.000390933	0.00627056	6.27	0.39
HSP61	994,756.10	9.38669E-09	9.38669E-05	0.001505625	1.51	0.09
HSP62	1,457,467.70	1.37529E-08	0.000137529	0.002205968	2.21	0.14
HSP63	330,177.80	3.11562E-09	3.11562E-05	0.000499745	0.50	0.03

Fonte: Autoria própria

Tabela 159 – Conversão para energia

	Q (mol/h)	Q (Kg/h)	Q (KWh/h)	Q rec. (KWh/h)
HSP11	77.31	1.24	17.21	6.88
HSP12	110.90	1.78	24.69	9.88
HSP13	91.20	1.46	20.30	8.12
HSP21	104.34	1.67	23.23	9.29
HSP22	105.69	1.70	23.53	9.41
HSP23	96.27	1.54	21.43	8.57
HSP31	126.06	2.02	28.07	11.23
HSP32	125.24	2.01	27.88	11.15
HSP33	100.70	1.62	22.42	8.97
HSP41	127.33	2.04	28.35	11.34
HSP42	154.06	2.47	34.30	13.72
HSP43	126.83	2.03	28.24	11.29
HSP51	227.41	3.65	50.63	20.25
HSP52	282.55	4.53	62.91	25.16
HSP53	266.42	4.27	59.31	23.73
HSP61	63.97	1.03	14.24	5.70
HSP62	93.73	1.50	20.87	8.35
HSP63	21.23	0.34	4.73	1.89

Fonte: Autoria própria

Cálculo das Incertezas da amostragem

De acordo como Guia Nacional de Coleta e Preservação de Amostras da Agência Nacional de Águas (ANA)

Tabela 160 – Cálculo das incertezas

	Valor Absoluto (Módulo)	Média	Dif. Relativa	Média das Dif. Rel.	Des. Pad. Rel.
HSP11 -HSP12	4.92822E-09	1.38085E-08	0.356897197		
HSP11 -HSP13	2.03783E-09	1.23633E-08	0.164828405	0.238887085	21.17793303
HSP12 - HSP13	2.8904E-09	1.48274E-08	0.194935652		
HSP21 -HSP22	1.98337E-10	1.54095E-08	0.012871063		
HSP21 -HSP23	1.18365E-09	1.47185E-08	0.080418731	0.062185151	5.512868009
HSP22 - HSP23	1.38198E-09	1.48177E-08	0.09326566		
HSP31 -HSP32	1.21445E-10	1.84373E-08	0.006586877		
HSP31 -HSP33	3.72159E-09	1.66373E-08	0.223690035	0.149153357	13.22281533
HSP32 - HSP33	3.60015E-09	1.65765E-08	0.217183159		
HSP41 -HSP42	3.92241E-09	2.06455E-08	0.189989017		
HSP41 -HSP43	7.40258E-11	1.86473E-08	0.003969797	0.129293688	11.46220637
HSP42 - HSP43	3.99644E-09	2.06085E-08	0.193922249		
HSP51 -HSP52	8.09093E-09	3.74146E-08	0.216250419		
HSP51 -HSP53	5.72409E-09	3.62312E-08	0.157987782	0.144334253	12.79558981
HSP52 - HSP53	2.36684E-09	4.02767E-08	0.058764559		
HSP61 -HSP62	4.36623E-09	1.15698E-08	0.377381216		
HSP61 -HSP63	6.27108E-09	6.25115E-09	1.003187102	0.880589681	78.06646109
HSP62 - HSP63	1.06373E-08	8.43427E-09	1.261200725		

Fonte: Autoria própria

Tabela 161 - Cálculo do desvio padrão

Média	1.87597E-08	Módulo	Quadrado	Variância	Raiz
HSP11- Média	-7.41532E-09	7.41532E-09	5.4987E-17		
HSP12- Média	-2.4871E-09	2.4871E-09	6.18567E-18	3.00301E-17	5.47997E-09
HSP13- Média	-5.3775E-09	5.3775E-09	2.89175E-17		
HSP21- Média	-3.44937E-09	3.44937E-09	1.18982E-17		
HSP22- Média	-3.25103E-09	3.25103E-09	1.05692E-17	1.46441E-17	3.82676E-09
HSP23- Média	-4.63302E-09	4.63302E-09	2.14648E-17		
HSP31- Média	-2.61669E-10	2.61669E-10	6.84705E-20		
HSP32- Média	-3.83113E-10	3.83113E-10	1.46776E-19	5.36054E-18	2.31528E-09
HSP33- Média	-3.98326E-09	3.98326E-09	1.58664E-17		
HSP41- Média	-7.5459E-11	7.5459E-11	5.69406E-21		
HSP42- Média	3.84696E-09	3.84696E-09	1.47991E-17	4.94237E-18	2.22314E-09
HSP43- Média	-1.49485E-10	1.49485E-10	2.23457E-20		
HSP51- Média	1.46094E-08	1.46094E-08	2.13436E-16		
HSP52- Média	2.27004E-08	2.27004E-08	5.15307E-16	3.80732E-16	1.95123E-08
HSP53- Média	2.03335E-08	2.03335E-08	4.13452E-16		
HSP61- Média	-9.37304E-09	9.37304E-09	8.78539E-17		
HSP62- Média	-5.00681E-09	5.00681E-09	2.50682E-17	1.1922E-16	1.09188E-08
HSP63- Média	-1.56441E-08	1.56441E-08	2.44738E-16		

Fonte: Autoria própria

Tabela 162 – Cálculo do desvio padrão quadrático

Desvio Padrão P1	2.02195E-09	Desv. Pad. Quad. P1	4.08828E-18
Desvio Padrão P2	6.10122E-10	Desv. Pad. Quad. P2	3.72248E-19
Desvio Padrão P3	1.72646E-09	Desv. Pad. Quad. P3	2.98067E-18
Desvio Padrão P4	1.86674E-09	Desv. Pad. Quad. P4	3.48471E-18
Desvio Padrão P5	3.39657E-09	Desv. Pad. Quad. P5	1.15367E-17
Desvio Padrão P6	4.36581E-09	Desv. Pad. Quad. P6	1.90603E-17

Fonte: Autoria própria

Cálculo do número de amostras

Fórmula para o cálculo do número de amostras N:

$$N = (\text{desvio padrão quadrado} * \text{quadrado de t de Student para 95\%}) / \text{diferenças ao quadrado} \quad (112)$$

Tabela 163 – Cálculo do número de amostras

	P1	P2	P3	P4	P5	P6
Desvio padrão	2.02195E-09	6.10122E-10	1.72646E-09	1.86674E-09	3.39657E-09	4.36581E-09
Desvio padrão ao quadrado	4.08828E-18	3.72248E-19	2.98067E-18	3.48471E-18	1.15367E-17	1.90603E-17
t de Student para 95%	1.96	1.96	1.96	1.96	1.96	1.96
Quadrado de t para 95%	3.8416	3.8416	3.8416	3.8416	3.8416	3.8416
Média dos módulos das diferenças	5.09331E-09	3.77781E-09	1.54268E-09	1.3573E-09	1.92144E-08	5.11785E-09
Diferenças ao Quadrado	2.59418E-17	1.42718E-17	2.37986E-18	1.84226E-18	3.69195E-16	2.61924E-17
Número de amostras	0.61	0.10	4.81	7.27	0.12	2.80
Amostras coletadas	3	3	3	3	3	3

Fonte: Autoria própria

Tabela 164 – Cálculo da DQO removida

DQO / Pontos de Coleta	DQO (mg/l)	DQO Removida (mg/l)
HSA1	49	
HSA2	40	
HSA3	42	
Média Entrada	44	
HSP11	62	-18
HSP12	68	-24
HSP13	66	-22
HSP21	65	-21
HSP22	51	-7
HSP23	63	-19
HSP31	73	-29
HSP32	72	-28
HSP33	76	-32
HSP41	139	-95
HSP42	135	-91
HSP43	141	-97
HSP51	91	-47
HSP52	85	-41
HSP53	80	-36
Padrão de 700 mg/l	632	

Fonte: Autoria própria



EESC • USP