

## 26º. Encontro Técnico AESABESP

### APLICAÇÃO DA METODOLOGIA DA MÚLTIPLA EXTRAÇÃO 'HEADSPACE' PARA ANÁLISE DE METANO DISSOLVIDO EM EFLUENTE DE REATORES UASB

#### **Bruno Sidnei da Silva**

Engenheiro Sanitarista e Ambiental graduado pela Universidade Federal de Santa Catarina. Engenheiro do Departamento de Pesquisa, Desenvolvimento Tecnológico e Inovação da Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo - SABESP.

**Endereço:** Rua Costa Carvalho, nº 300 – Pinheiros – São Paulo / SP - CEP: 05429-900 – Brasil. Tel: +55 (11) 3388-9751 - Fax: +55 (11) 3388-8695 - e-mail: bsidnei@sabesp.com.br.

#### **Marcelo Kenji Miki**

Engenheiro Civil. Mestre em Engenharia Hidráulica e Saneamento pela Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Gerente do Departamento de Projetos de Pesquisa da Superintendência de Pesquisa, Desenvolvimento e Inovação da Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo – SABESP.

#### **RESUMO**

Este artigo apresenta a aplicação da metodologia da Múltipla Extração 'Headspace' para análise de metano dissolvido em amostras de efluente de reatores UASB. Foi utilizado um kit de extração e transferência de gás, utilizando o gás argônio como gás de arraste. Apesar de estudos recentes terem relatado concentrações de metano dissolvido na amostra na ordem de 20 mg/l, foi encontrado neste trabalho valores de até 6,5 mg/l, o que representa cerca de 60% da concentração de saturação do metano nas condições de operação do reator. Vale ressaltar que os resultados são preliminares e novas amostragens serão realizadas. Foram identificadas oportunidades de otimização dos materiais utilizados no processo de extração. A necessidade de se manter o sistema fechado durante as sucessivas extrações é um ponto fundamental para evitar a contaminação das amostras. Além disso, como as concentrações de metano dissolvido no efluente são bastante baixas quando comparadas àquelas encontradas no biogás, o cromatógrafo precisa ser calibrado com amostra padrão na ordem de grandeza dos resultados esperados.

**PALAVRAS-CHAVE:** Reatores UASB, Metano Dissolvido, Múltipla Extração Headspace, MHE.

## INTRODUÇÃO

Estudos recentes vêm relatando a perda de metano na forma dissolvida junto com o efluente de reatores anaeróbios. Esta perda pode representar cerca de 30 a 40% de todo o metano produzido em reatores do tipo UASB. Além do inconveniente econômico, caso o metano seja utilizado para algum uso energético, a perda de metano dissolvido apresenta um sério inconveniente do ponto de vista ambiental, já que ele tenderá a se desprender em alguma unidade onde o efluente sofra alguma agitação, como por exemplo, em escadas de aeração, e ser lançado à atmosfera, contribuindo para o aumento do efeito dos gases de efeito estufa – GEEs.

Para avaliar a concentração de metano dissolvido em amostras de efluente de UASB será empregada neste estudo a metodologia das Múltiplas Extrações ‘Headspace’ – MHE.

A metodologia MHE é um método quantitativo utilizado para análise de gases de interesse em Cromatografia Gasosa.

O procedimento se caracteriza por duas ou mais extrações, através de um gás inerte (nitrogênio, argônio, hélio, etc.) utilizado como gás de arraste dos gases dissolvidos na amostra líquida. A cada extração, é estabelecido um novo equilíbrio entre a fração gasosa do gás de interesse no ‘headspace’ e a fração dissolvida deste gás no meio líquido.

Assim, uma nova condição de equilíbrio é atingida a cada extração, de modo que haverá uma relação constante entre a massa de metano transferida para o ‘headspace’ a cada extração com a massa transferida para o ‘headspace’ na extração anterior.

Os resultados de metano dissolvido obtidos através da metodologia - MHE são comparados com as metodologias desenvolvidas por Alberto et. al. (2000) e Hartley e Lant (2006), citadas e adaptadas por Cláudio Leite de Souza (2010).

## OBJETIVO

Este artigo tem por objetivo quantificar a fração de metano dissolvido em efluentes de reatores anaeróbios do tipo UASB com o uso da metodologia MHE.

## BREVE REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

De acordo com Kolb & Ettre (1991), a múltipla extração ‘headspace’ é um método quantitativo utilizado em cromatografia gasosa. Trata-se de um método de extração de gases dissolvidos em amostras na fase líquida e realizada continuamente (extração dinâmica) ou passo a passo (extração estática), fazendo com que uma nova condição de equilíbrio seja adquirida a cada etapa de extração.

A concentração do composto de interesse em uma amostra líquida ou uma matriz sólida decresce exponencialmente durante uma série de extrações sucessivas (Gudat & Brillante, 1996). A massa de gás transferida para o ‘headspace’ é relacionada ao pico de área obtido na leitura cromatográfica, que é proporcional ao pico de área obtido através da leitura cromatográfica de uma amostra padronizada, ou seja, de concentração conhecida do composto de interesse. Esta técnica foi desenvolvida no ano de 1971 por McAuliffe e Suzuki (Kolb & Ettre, 1991).

Em um método de extração contínua de um determinado composto volátil dissolvido, o composto é continuamente extraído da fração líquida através de um gás de arraste inerte até que ele seja completamente removido.

Uma vez que o processo de extração ocorre de maneira contínua, o gás dissolvido arrastado para o ‘headspace’ apresentará inicialmente uma máxima concentração nesta fração de ‘headspace’, decaindo com o tempo. Este decaimento segue uma curva exponencial (Kolb & Ettre, 1991), de primeira ordem conforme a seguinte equação:

$$-dC/dt = qC \quad \text{equação (01)}$$

onde 'q' é uma constante. A concentração  $C_i$  em um determinado tempo  $t_i$  dependerá da concentração inicial  $C_1$  e pode ser descrita através da seguinte equação:

$$C_i = C_1 \cdot e^{-q \cdot t} \quad \text{equação (02)}$$

Em um processo de extração passo a passo (extração estática), a cada intervalo de tempo podemos determinar a concentração do composto de interesse através da análise em cromatografia gasosa. Neste caso, o tempo  $t$  pode ser substituído pelo número de extrações sucessivas.

Como a área de pico observada no cromatógrafo é proporcional à concentração do composto de interesse no 'headspace', pode-se substituir  $C_1$  e  $C_i$  da equação 02 pelas respectivas áreas de pico. A primeira extração ( $i = 1$ ) ocorre no tempo  $t=0$ . Portanto, se forem realizadas 'n' extrações,  $t = n-1$ . A constante 'q' da equação 01 será substituída por 'q'', de forma que a equação 02 pode ser escrita da seguinte forma:

$$A_i = A_1 \cdot e^{-q'(i-1)} \quad \text{equação (03)}$$

A quantidade total do composto analisado na amostra pode ser calculada através da soma total das áreas de pico obtida nos sucessivos cromatogramas, conforme equações a seguir:

$$A_i = A_1 + A_2 + A_3 + \dots + A_n \quad \text{equação (04)}$$

$$A_i = A_1 \cdot [1 + e^{-q'} + e^{-2q'} + \dots + e^{-(n-1)q'}] \quad \text{equação (05)}$$

A equação 05 é uma progressão geométrica de quociente 'f', onde:

$$f = e^{-q'} \quad \text{equação (06)}$$

Substituindo a equação 06 na equação 05 teremos:

$$A_i = A_1 \cdot [1 + f + f^2 + \dots + f^{(n-1)}] \quad \text{equação (07)}$$

A soma desta progressão geométrica a partir do primeiro termo da progressão é dada pela seguinte equação:

$$S_n = \sum_{i=1}^n A_1 \cdot f^{(i-1)} = A_1 f + A_1 f^2 + \dots + A_1 f^{(n-1)} \quad \text{equação (08)}$$

Para  $f \neq 1$

$$S_n = \frac{A_1 \cdot (f^n - 1)}{f - 1} = \frac{A_1 \cdot (1 - f^n)}{1 - f} \quad \text{equação (09)}$$

Para infinitas extrações a equação 08 e equação 09 resultam na seguinte equação:

$$S_\infty = \sum_{n=1}^{\infty} A_1 \cdot f^{(n-1)} = \frac{A_1}{1 - f} = \frac{A_1}{1 - e^{-q'}} \quad \text{equação (10)}$$

Assim, fica demonstrado matematicamente que a partir de certo número de medições é possível calcular a soma total de cada área correspondente à concentração do gás de interesse no 'headspace', ao invés de se proceder a soma até um número infinito de extrações.

De acordo com a equação 10, somente duas incógnitas precisam ser quantificadas para se obter a soma total, ou seja, " $A_1$ " e " $q$ ".  $A_1$  será a área obtida no cromatógrafo correspondente a primeira extração do 'headspace' e " $q$ " pode ser determinado através de uma análise de regressão linear da equação 03 que resulta na seguinte equação:

$$\ln A_i = -q'(i - 1) + \ln A_1 \quad \text{equação (11)}$$

Para  $i = n$ , teremos:

$$\ln A_n = -q'(n - 1) + \ln A_1 \quad \text{equação (12)}$$

$$q' = \frac{\ln A_1 - \ln A_n}{(n - 1)} \quad \text{equação (13)}$$

Na equação 13, ' $q$ ' é o coeficiente angular do gráfico da forma logarítmica dos picos de área medidos.

## MATERIAIS E MÉTODOS

### Procedimento de Coleta e Extração do Gás Metano Dissolvido

A análise de gás metano dissolvido foi realizada com amostras de efluente de reator UASB da ETE Lageado, localizada em Botucatu / SP, e com amostras de efluente de reator UASB da ETE Várzea Paulista / Campo Limpo, localizada em Várzea Paulista, ambas operadas pela Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo – SABESP.

Para o emprego da técnica mencionada, foi utilizado como gás de arraste o gás argônio, conforme figura 01.



Figura 01 (a, b, c, d). Procedimento de Coleta do Gás de Arraste: Gás Argônio.

O gás foi coletado utilizando uma garrafa PET de 500 ml. De forma a eliminar o volume de gás atmosférico do seu interior, a garrafa de PET foi completamente preenchida com água (Figura 01a), por imersão em um balde. Na sequência, com a garrafa virada para baixo no interior do balde, foi inserida uma mangueira de gás argônio no seu interior (Figura 01b). A água da garrafa foi sendo eliminada aos poucos (Figura 01c), de forma a garantir que toda a atmosfera no seu interior estivesse preenchida com gás argônio (Figura 01d).

Para a ETE Lageado, foram coletadas duas amostras do reator UASB, cada uma com volume de 250 ml. Uma amostra foi coletada a uma profundidade de 2,5 metros (o reator possui altura útil de 5,0 metros) e uma amostra do efluente do reator, no canal de passagem do efluente para o Tanque de Lodos Ativados. O volume de cada garrafa foi completamente preenchido com amostra, de forma que não houvesse espaços em vazio entre a garrafa e a tampa. Já para a ETE Várzea Paulista, foram coletadas quatro amostras de mesmo volume do efluente dos reatores UASB em pontos localizados na zona de decantação, sendo uma amostra em cada módulo do reator UASB (1A, 1B, 2A e 2B). As coletas na ETE Lageado foram realizadas no dia 10/02/2015 e as análises cromatográficas foram realizadas no dia 19/02/2015. As coletas da ETE Várzea Paulista foram realizadas no dia 06/03/2015 e as análises cromatográficas foram realizadas no dia 09/03/2015.



**Figura 02. Amostras do Reator UASB.**

As amostras foram mantidas em repouso durante 10 minutos, visando sedimentar partículas sólidas contidas no efluente.

Para a realização da extração do metano dissolvido para o 'headspace', foi utilizado um Kit de Amostragem e Transferência de 'Headspace', conforme ilustrado na Figura 03, composto de seringas, agulhas, mangueiras de coleta e ampolas gasométricas.



**Figura 03. Kit de Amostragem e Transferência de 'Headspace'.**

Com o uso de uma seringa de 60 ml, coletou-se 40 ml da primeira amostra (amostra do Reator UASB a uma profundidade de 2,5m), conforme Figura 04 a. Os 20 ml restantes da seringa foram completados com o gás de arraste (gás argônio) (Figura 04 b).

a.



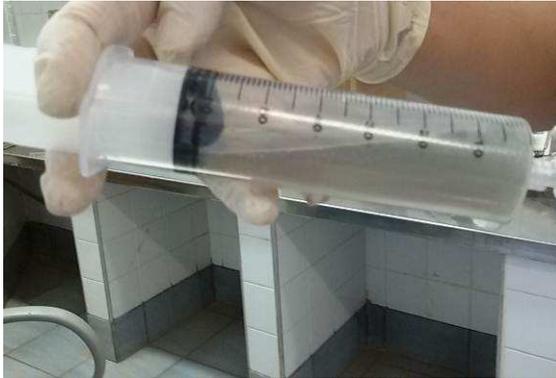
b.



**Figura 04. Procedimento de Coleta da Amostra e Gás Argônio.**

Na sequência, a amostra líquida foi vigorosamente agitada com o gás argônio, durante um tempo de 4 minutos (Figura 05 a, b).

a.



b.



**Figura 05 (a, b). Procedimento de Extração para o Headspace.**

Após este período, a amostra foi mantida em repouso durante 1 minuto, de modo a estabelecer o equilíbrio entre a fração de gás metano arrastada para o 'headspace' e a fração de gás metano ainda dissolvida na amostra líquida (Figura 06).

a.



b.



**Figura 06 (a, b). Fase de Repouso para Equilíbrio da Fração Gasosa de Metano com a Fração Dissolvida de Metano na Amostra.**

Na sequência, os 20 ml de 'headspace' foram transferidos para uma ampola gasométrica, através da mesma agulha utilizada para a coleta do gás argônio. Assim, estava finalizado o procedimento referente à primeira extração do 'headspace' (Figura 07).



**Figura 07 (a, b). Fase de Repouso para Equilíbrio da Fração Gasosa de Metano com a Fração Dissolvida de Metano na Amostra.**

Antes de dar início a segunda extração, a agulha de coleta e transferência de gás foi limpa com gás argônio, equivalente a 2 vezes o volume coletado de headspace, ou seja, com 40 ml de gás argônio. Este procedimento visou eliminar quaisquer resquícios de gás metano da primeira extração que por ventura tivesse permanecido na agulha.

Na sequência, utilizando a mesma seringa com os 40 ml de amostra inicialmente coletados, coletou-se um novo volume de 20 ml de gás argônio, e na sequência repetia-se o mesmo procedimento descrito para a primeira extração.

Para a amostra a 2,5 m de profundidade do Reator UASB da ETE Lageado foram realizadas quatro extrações. Já para a amostra do efluente do Reator UASB realizou-se duas extrações. Para as amostras da ETE Várzea Paulista, realizaram-se três extrações para cada amostra.

O objetivo de se realizar quatro extrações para a primeira amostra foi verificar se a concentração de metano no 'headspace' seguiria entre várias extrações sucessivas uma sequência de progressão geométrica, conforme mencionado pela teoria do MHE (Kolb, 1991). Confirmando-se esta teoria, análises futuras com apenas duas extrações será suficiente para a quantificação do gás metano dissolvido na amostra.

Após todo o procedimento, as ampolas gasométricas foram devidamente acondicionadas para a análise cromatográfica (Figura 08).



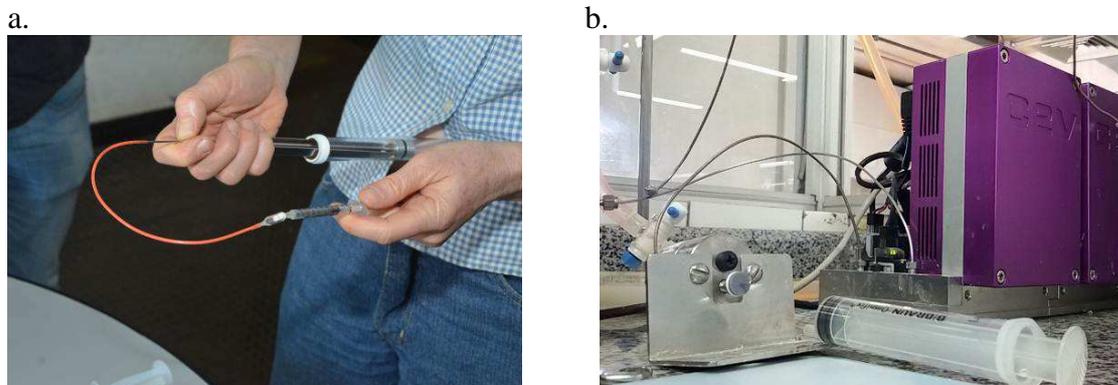
**Figura 08. Amostras Prontas para Análise Cromatográfica.**

### **Procedimento da Análise Cromatográfica**

Cada ampola gasométrica armazena o volume de 'headspace' correspondente a cada uma das extrações, ou seja, 20 mL de 'headspace'.

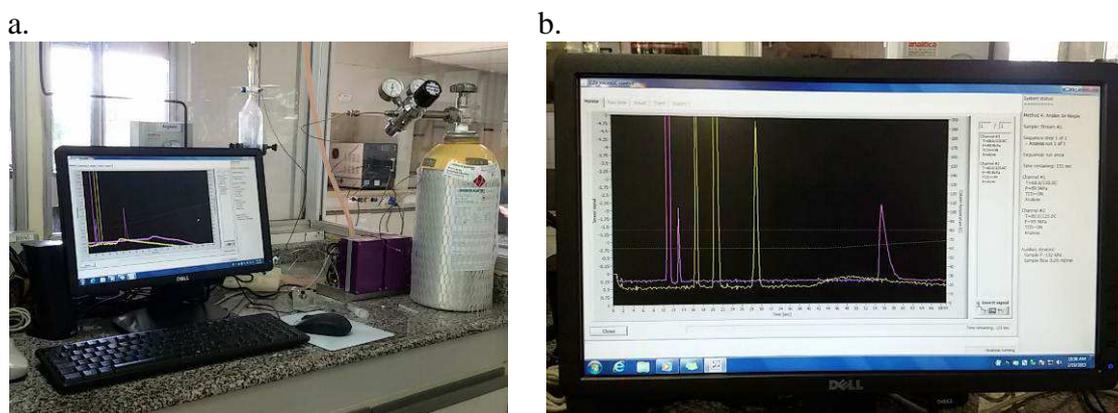
O conteúdo de cada ampola foi succionado com a agulha utilizada para transferência de 'headspace' acoplada a um bulbo, por onde se inseria uma seringa para succionar uma alíquota da amostra de gás (Figura 09a), e na

sequência, injetá-la no cromatógrafo (Figura 09b). Foi utilizado um Cromatógrafo gasoso Thermo MicroGC com módulos MS5A e PLOTU.



**Figura 09 (a, b). Procedimento de Transferência do Gás Coletado para o Cromatógrafo.**

Após a injeção da amostra, o cromatógrafo efetuava a integração do pico de metano e fornecia os resultados em % de gás metano no 'headspace' (Figura 10 a, b).



**Figura 10 (a, b). Procedimento de Transferência do Gás Coletado para o Cromatógrafo.**

Para cada extração, foram injetadas duas alíquotas de gás, de modo a se ter dois pontos de leitura para cada amostra. Os resultados encontram-se apresentados no próximo tópico.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### Resultado da Análise Cromatográfica

Os resultados da cromatografia encontram-se apresentados na tabela 1. Quando o resultado de metano dissolvido apresentou-se abaixo do limite de quantificação do cromatógrafo, o equipamento emitia o resultado como de valor zero, já devidamente corrigido na tabela como resultado não quantificável.

**Tabela 1 – Resultados da Análise Cromatográfica**

Reator UASB – ETE Lageado (Botucatu)						
Amostra	Resultado 1		Resultado 2		Média	
	%	ppm	%	ppm	%	ppm
UASB h=2,5m – 4ª Extração	nq	nq	nq	nq	-	-
UASB h=2,5m – 3ª Extração	0,0330	330	0,0274	274	0,0302	302
UASB h=2,5m – 2ª Extração	0,2074	2074	0,2436	2436	0,2255	2255
UASB h=2,5m – 1ª Extração	1,9310	19310	1,7480	17480	1,8395	18395
Efluente UASB – 2ª Extração	0,3299	3299	0,2825	2825	0,3062	3062
Efluente UASB – 2ª Extração	0,7811	7811	1,1988	11988	0,9900	9900
Reator UASB – ETE Várzea Paulista / Campo Limpo (Várzea Paulista)						
Amostra	Resultado 1		Resultado 2		Média	
	%	ppm	%	ppm	%	ppm
UASB 1A – 3ª Extração	nq	nq	nq	nq	nq	nq
UASB 1A – 2ª Extração	0,3198	3198	0,3693	3693	0,3445	3445
UASB 1A – 1ª Extração	0,6570	6570	0,7586	7586	0,7078	7078
UASB 1B – 3ª Extração	0,0532	532	0,0535	535	0,0534	534
UASB 1B – 2ª Extração	0,3149	3149	0,3086	3086	0,3118	3118
UASB 1B – 1ª Extração	1,8523	18523	1,7999	17999	1,8261	18261
UASB 2A – 3ª Extração	0,0827	827	0,0851	851	0,0839	839
UASB 2A – 2ª Extração	0,2731	2731	0,2842	2842	0,2787	2787
UASB 2A – 1ª Extração	0,8340	8340	0,8359	8359	0,8350	8350
UASB 2B – 3ª Extração	nq	nq	nq	nq	nq	nq
UASB 2B – 2ª Extração	0,2639	2639	0,2447	2447	0,2543	2543
UASB 2B – 1ª Extração	1,0662	10662	1,0195	10195	1,0429	10429

nq – Não quantificável pelo cromatógrafo.

### Resultados da Concentração de Metano Dissolvido

A partir dos resultados obtidos na cromatografia, foram calculadas as concentrações de metano em cada amostra, a partir dos seguintes dados de entrada:

- Local da Realização dos Procedimentos de Extração (Botucatu):
  - Pressão =  $1 - (1,15 \times 10^{-4}) \times H$ , onde  $H = 840\text{m}$
  - Pressão = 0,9034 atm
  - Temperatura da Amostra –  $T = 28,2^\circ\text{C} = 301,2\text{ K}$
  - Volume de Headspace –  $V = 20\text{ ml} = 0,02\text{ litros}$ .
  - Volume de Amostra –  $V = 40\text{ ml} = 0,04\text{ litros}$ .
- Local da Realização dos Procedimentos de Extração (Várzea Paulista):
  - Pressão =  $1 - (1,15 \times 10^{-4}) \times H$ , onde  $H = 745\text{m}$
  - Pressão = 0,9143 atm
  - Temperatura da Amostra –  $T = 28,7^\circ\text{C} = 301,7\text{ K}$
  - Volume de Headspace –  $V = 20\text{ ml} = 0,02\text{ litros}$ .

As concentrações de metano medidas através da metodologia MHE encontram-se apresentadas nas tabelas 2 e 3 a seguir.

**Tabela 2 – Concentração de Metano Dissolvido – ETE Botucatu**

Amostra	q'	f	S	Vol. [CH <sub>4</sub> ] (ml)	Massa [CH <sub>4</sub> ] g	Massa [CH <sub>4</sub> ] mg	conc. [CH <sub>4</sub> ] (mg/l)
UASB h=2,5m	2,0989	0,1226	20965	0,4193	0,00024585	0,245849971	6,1
Efluente UASB	1,1735	0,3093	14333	0,2867	0,00016808	0,168079752	4,2

**Tabela 3 – Concentração de Metano Dissolvido – ETE Várzea Paulista**

Amostra	q'	f	S	Vol. [CH <sub>4</sub> ] (ml)	Massa [CH <sub>4</sub> ] g	Massa [CH <sub>4</sub> ] mg	conc. [CH <sub>4</sub> ] (mg/l)
1A	0,7199	0,4868	13792	0,2758	0,000163007	0,163006674	4,1
1B	1,7665	0,1709	22026	0,4405	0,000260328	0,260327767	6,5
2A	1,4188	0,2420	11015	0,2203	0,000130192	0,130191903	3,3
2B	1,4112	0,2439	13792	0,2758	0,000163006	0,163006284	4,1

Os resultados de metano dissolvido analisados através da metodologia MHE foram comparados com a metodologia desenvolvida por Alberto et. al. (2000) e Hartley e Lant (2006), citada e adaptada por Cláudio Leite de Souza (2010), para obtenção do título de Doutor no Programa de Pós-graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos da Universidade Federal de Minas Gerais, que apresenta a seguinte equação para cálculo do metano dissolvido:

$$[CH_4]_{dissolv.} = \frac{[\%CH_4]_{gás}}{100} \times [d \times V_{gás} + (P_T - P_V) \times K_H \times V_L] \times \frac{1}{V_L} \quad \text{equação (14)}$$

Onde:

- $[CH_4]_{dissolv.}$  - Concentração de Metano Dissolvido em mg/L
- $[\%CH_4]_{gás}$  - Concentração percentual na fase gasosa do frasco (%)
- d – densidade do metano (586,2 mg/l a 28,2°C e 0,9074 atm (Botucatu) e de 592,5 mg/l e 0,9143 atm (Várzea Paulista) – condições do local de extração, onde teoricamente havia a condição de equilíbrio entre as fases líquida e gasosa da amostra)
- $V_{gás} = 20$  ml (local de extração)
- $P_T$  (Botucatu) = Pressão atmosférica do local de extração em Botucatu = 0,9074 atm
- $P_T$  (Várzea Paulista) = Pressão atmosférica do local de extração em Botucatu = 0,9143 atm
- $P_V$  (Botucatu) = Pressão de Vapor de Água = 0,0375 atm a 28,2°C
- $P_V$  (Várzea Paulista) = Pressão de Vapor de Água = 0,0381 atm a 28,7°C
- $K_H$  (Botucatu) = Constante da Lei de Henry = 20,6 mg/L.atm a 28,2°C
- $K_H$  (Várzea Paulista) = Constante da Lei de Henry = 20,4 mg/L.atm a 28,7°C
- $V_L =$  Volume da Amostra Líquida = 40 ml.

Os resultados de metano dissolvido calculados a partir da metodologia adaptada por Leite de Souza (2010) encontram-se apresentadas na tabela 4 e tabela 5.

**Tabela 4 – Concentração de Metano Dissolvido - ETE Botucatu – Leite de Souza (2010)**

Amostra	$[\%CH_4]_{gás}$	d (mg/L)	$V_{gás}$ (mL)	$P_T$ (atm)	$P_V$ (atm)	$K_H$ (mg/L.atm)	$V_L$ (mL)	$[CH_4]_{dissolv.}$
UASB h=2,5m	1,8395	586,2	20	0,9074	0,0375	20,6	40	5,7
Efluente UASB	0,9900	586,2	20	0,9074	0,0375	20,6	40	3,1

**Tabela 5 – Concentração de Metano Dissolvido - ETE Várzea Paulista – Leite de Souza (2010)**

Amostra	$[\%CH_4]_{gás}$	d (mg/L)	$V_{gás}$ (mL)	$P_T$ (atm)	$P_V$ (atm)	$K_H$ (mg/L.atm)	$V_L$ (mL)	$[CH_4]_{dissolv.}$
UASB 1A	0,7078	592,5	20	0,9143	0,0381	20,4	40	2,2
UASB 1B	1,8261	592,5	20	0,9143	0,0381	20,4	40	5,7
UASB 2A	0,8350	592,5	20	0,9143	0,0381	20,4	40	2,6
UASB 2B	1,0429	592,5	20	0,9143	0,0381	20,4	40	3,2

A comparação dos resultados entre os métodos da múltipla extração do headspace e do método adaptado por Leite de Souza (2010) estão resumidos na tabela 6.

**Tabela 6 – Resumo dos Resultados de Concentração de Metano Dissolvido**

Amostra	Local	Concentração de Metano Dissolvido (mg/L)	
		Método MHE	Método Adaptado por Cláudio Leite de Souza, 2010
UASB h = 2,5m	Botucatu	6,1	5,7
Efluente do UASB	Botucatu	4,2	3,1
UASB 1A	Várzea Paulista	4,1	2,2
UASB 1B	Várzea Paulista	6,5	5,7
UASB 2A	Várzea Paulista	3,3	2,6
UASB 2B	Várzea Paulista	4,1	3,2

Os resultados encontrados a partir do método de Cláudio Leite de Souza apresentaram-se inferiores aos resultados obtidos com a metodologia MHE. Esta diferença pode estar relacionada ao fato de não se ter empregado durante os procedimentos de extração alguns requisitos da metodologia de Leite de Souza, como a climatização da amostra em estufa em temperatura constante de 25°C. Além disso, como a metodologia do MHE não implica no conhecimento de valores de constante da lei de Henry e pressão de vapor, a temperatura da amostra pode ter sofrido variação durante o procedimento de extração.

### Conclusão

O método da múltipla extração 'headspace' – MHE se mostrou promissor para análise de metano dissolvido em amostras de efluente.

Recomenda-se que seja realizado sempre um mínimo de três extrações, para que se obtenha o melhor ajuste possível para o coeficiente angular 'q' e de modo a assegurar que o procedimento de extração foi realizado adequadamente.

Alguns ajustes nos materiais empregados na extração e no processo de análise cromatográfica se fazem necessário, de forma que todo o procedimento de coleta e transferência de gases se dê em um ambiente fechado, ou seja, sem contato com a atmosfera do local de extração.

Uma das vantagens do método de cálculo utilizado na metodologia MHE é não depender de parâmetros como pressão de vapor de água e constante da Lei de Henry, que variam com a temperatura e pressão do local e que podem sofrer variação em função da presença de substâncias dissolvidas no efluente, podendo levar a erros consideráveis nos resultados de gases dissolvidos da amostra analisada.

### Agradecimentos

Este trabalho contou com o apoio técnico do Laboratório de Efluentes da ETE Barueri - Divisão de Interceptação e Manutenção Metropolitana Oeste da SABESP - especialmente do funcionário Cícero Saraiva Leitão, que foi o responsável pelas análises cromatográficas.

### Referências Bibliográficas

KOLB, B.; ETTRE, L. S. Theory and Practice of Multiple Headspace Extraction. *Journal of Chromatographia*. Vol. 32. Páginas 505-513. 1991.

GUDAT, A. E.; BRILLANTE, S. M. Multiple Headspace Extraction Capillary gas Chromatography for the Quantitative Determination of Volatiles in Solid Matrices. *Gas Chromatography*. 1996.

SOUZA, C. L. Estudo das Rotas de Formação, Transporte e Consumo dos Gases Metano e Sulfeto de Hidrogênio Resultantes do Tratamento de Esgoto Doméstico em Reatores UASB. Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos da UFMG. 2010.