

Análise de sensibilidade do Modelo WATER9: emissões  
odorantes em superfícies líquidas passivas presentes  
em estações de tratamento de esgotos

Milena Juarez Calvo

Milena Juarez Calvo

**ANÁLISE DE SENSIBILIDADE DO MODELO WATER9: EMISSÕES  
ODORANTES EM SUPERFÍCIES LÍQUIDAS PASSIVAS PRESENTES  
EM ESTAÇÕES DE TRATAMENTO DE ESGOTOS**

Trabalho apresentado à Universidade  
Federal de Santa Catarina para a  
Conclusão de Curso de Graduação em  
Engenharia Sanitária e Ambiental  
Orientador: Prof. Dr. Richard Stuetz  
Coorientador: Prof. Dr. Leonardo  
Hoinaski  
Coorientador: Prof. Dr. Henrique de  
Melo Lisboa

Florianópolis  
2016

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor através do  
Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Juarez Calvo, Milena

ANÁLISE DE SENSIBILIDADE DO MODELO WATER9: EMISSÕES  
ODORANTES EM SUPERFÍCIES LÍQUIDAS PASSIVAS PRESENTES EM  
ESTAÇÕES DE TRATAMENTO DE ESGOTOS/ Milena Juarez Calvo ;  
orientador, Richard Stuetz ; coorientador, Leonardo  
Hoinaski; coorientador, Henrique de Melo Lisboa. -  
Florianópolis, SC,2016.  
128 p.

Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) - Universidade  
Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico.  
Graduação em Engenharia Sanitária e Ambiental.

Inclui referências

1. Engenharia Sanitária e Ambiental. 2. Modelos matemáticos. 3. Emissões de odores. 4. Modelos WATER9. 5. Análise de sensibilidade 6. Pista do vento. I. Stuetz, Richard. II. Hoinaski, Leonardo. III. Universidade Federal de Santa Catarina. Graduação em Engenharia Sanitária e Ambiental. IV. Título.

Milena Juarez Calvo

**ANÁLISE DE SENSIBILIDADE DO MODELO WATER9: EMISSÕES  
ODORANTES EM SUPERFÍCIES LÍQUIDAS PASSIVAS PRESENTES  
EM ESTAÇÕES DE TRATAMENTO DE ESGOTOS**

Trabalho submetido à Banca Examinadora como parte dos  
requisitos para Conclusão do Curso de Graduação em Engenharia  
Sanitária e Ambiental – TCC II

Florianópolis, 09 de dezembro de 2016.



Prof. Dr. Richard Stuetz - Orientador  
University of New South Wales

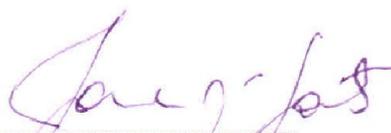


Prof. Dr. Leonardo Hoinaski - Coorientador  
Instituto Federal de Santa Catarina

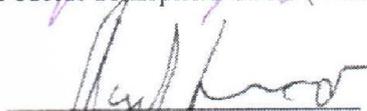


Prof. Dr. Henrique de Melo Lisboa - Coorientador  
Universidade Federal de Santa Catarina

**Banca Examinadora:**



Prof.ª Dr.ª Jane Meri Santos  
Universidade Federal do Espírito Santo (Videoconferência)



Prof. Dr. Davide Franco  
Universidade Federal de Santa Catarina



Este trabalho é dedicado à  
minha querida família, por tudo  
que ofereceram e me ensinaram.



## AGRADECIMENTOS

Ao principal colaborar desta pesquisa, Ademir, por toda a confiança, paciência e dedicação durante o desenvolvimento do trabalho. Palavras faltam para agradecer todo o carinho e amizade que me proporcionou. Aproveito para agradecer à Renata, companhia fundamental durante esta etapa da minha vida.

Ao programa Ciências Sem Fronteiras, por possibilitar o estudo na UNSW (Austrália) e por toda a experiência adquirida durante este período. Assim espero que mais políticas de incentivo sejam promovidas para que outros estudantes tenham a oportunidade de aprimorar os seus conhecimentos em grandes intuições de ensino e contribuam para um Brasil melhor.

Ao Professor Richard Stuetz, pela orientação e pela confiança de me receber como estudante de intercâmbio em um dos centros de pesquisa mais renomados da engenharia.

Ao Leonardo Hoinaski, pelos encontros de estudos, por todo apoio técnico e por me estimular a fazer um trabalho de excelência.

Ao Guy Boncardo, querido amigo e supervisor, pelas recomendações e apoio em adquirir o material necessário para a pesquisa.

À banca examinadora, Professora Jane M. Santos e Davide Franco, pelas importantes críticas e contribuições.

Aos pesquisadores do Water Research Centre, pelas contribuições e apoio durante o período de pesquisa na UNSW.

Ao apoio do Bathurst Regional Council, Gosford City Council e Young Shire Council, por permitirem o acesso às suas plantas e o fornecimento dos dados dimensionais usados nesta pesquisa.

À minha mãe, Marli, por me incentivar e apoiar em todas as decisões importantes da vida. Agradeço pelos ensinamentos, momentos de escuta e compreensão.

Ao meu pai, Andres, pelo carinho, confiança e por viabilizar todo o ensino que me foi oferecido desde pequena.

A minha tia Sara pelo apoio, conselhos, conversas estimulantes e incentivos. Obrigada por estar ao meu lado sempre que precisei.

Aos meus demais familiares, em especial a Vó Marli e Vô Juan pelo amor incondicional e carinho. Aproveito para agradecer a minha tia Rita, meu primo Bruno e a Elenir pela amizade e atenção em todos os momentos.

Aos meus irmãos, Diogo e Pedro, pela oportunidade de ter vocês ao meu lado para sempre!

À minhas grandes amigas Gabriela Silva e Fernanda Facin, pela verdadeira amizade, apoio emocional e técnico.

Aos meus colegas de classe, em especial àqueles presentes durante a disciplina de TCC II, Joana Ghizoni e Bruno Eduardo, pela parceria e alegria do dia-a-dia.

A turma 10.2 da Engenharia Sanitária e Ambiental, apenas por ser a melhor de todas.

À vida, que está apenas começando, pela oportunidade de aprender e evoluir a cada dia.



## RESUMO

Estações de tratamento de esgotos dotadas de superfícies líquidas passivas são potenciais fontes de emissão de odores. Com o intuito de auxiliar na minimização de possíveis impactos provenientes de compostos odorantes, modelos matemáticos empíricos vêm sendo desenvolvidos a fim de estimar emissões e atuar na prevenção de incômodos ocasionados por estes. Tendo como foco o modelo WATER9, proposto pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA), o presente trabalho avaliou os desvios originados a partir do uso do diâmetro efetivo como parâmetro de pista do vento no cálculo do coeficiente global de transferência de massa para superfícies líquidas passivas em estações de tratamento de esgotos. De modo particular, a presente análise incorporou a influência de diferentes valores de velocidade do vento, difusividade molecular e constante da Lei de Henry. As análises para o cálculo dos coeficientes de transferência de massa foram desenvolvidas para 1000 velocidades de vento, estimadas pelo Método de Monte Carlo, três Estações de Tratamento de Esgotos com características distintas e seis diferentes compostos de relevância ambiental. Os desvios para o cálculo do coeficiente de transferência de massa na fase líquida ( $k_L$ ) induzidos pelo uso do diâmetro efetivo como pista do vento foram significativamente mais sensíveis, devido ao uso de diferentes formulações pelo modelo WATER9, dependendo da faixa da razão pista do vento por profundidade do tanque (F/D). Os desvios relativos para o coeficiente de transferência de massa na fase gasosa ( $k_G$ ) foram encontrados relativamente inferiores, equivalendo a 14,38% para o ácido acético e 16,54% para o ácido fórmico, em suas maiores proporções. Assim sendo, compostos voláteis, como o benzeno e o sulfeto de hidrogênio, cuja emissão é dominada pelas condições da fase líquida, apresentaram os maiores desvios relativos no valor do coeficiente global de transferência de massa ( $K_L$ ), sendo os extremos positivos representados por 148,55% e 124,80%, respectivamente. A velocidade do vento teve influência direta nos desvios de  $K_L$  para todos os tipos de compostos analisados. No entanto, este parâmetro apresentou ser mais representativo para os compostos que apresentam dominância pela fase líquida.

**Palavras-chave:** Modelos matemáticos, Emissões de odores, Modelo WATER9, Análise de sensibilidade, Pista do vento.



## ABSTRACT

Wastewater treatment plants (WWTP) with passive liquid surfaces may be potential sources of odorous emissions. With the purpose of helping to minimize possible impacts from odorous compounds, empirical mathematical models have been developed to estimate emissions and to act in the prevention of discomforts caused by them. Based on the WATER9 model, proposed by the United States Environmental Protection Agency (USEPA), the present study evaluated the deviations originated from the use of the effective diameter as fetch parameter in the calculation of the global mass transfer coefficient at passive liquid surfaces at WWTP. In particular, the present analysis incorporated the influence of different values of wind velocity, molecular diffusivity and Henry's Law constant. The analyses for the calculation of the mass transfer coefficients were developed for 1000 wind speeds, estimated by the Monte Carlo Method, three wastewater treatment plants with different characteristics and six different compounds with environmental relevance. The deviations for the calculation of the mass transfer coefficient in the liquid phase ( $k_L$ ), induced by the use of the effective diameter as fetch parameter, were significantly more sensitive, due to the use of different formulations by the WATER9 model, depending on the fetch-to-depth ratios (F/D). The relative deviations for the mass transfer coefficient in the gas phase ( $k_G$ ) were found to be relatively lower, corresponding to 14.38% for acetic acid and 16.54% for formic acid, in their greatest proportions. Thus, volatile compounds, such as benzene and hydrogen sulfide, whose emission is dominated by the liquid phase conditions, presented the largest relative deviations in the value of the global mass transfer coefficient ( $K_L$ ), with the positive extremes represented by 148.55% and 124.80%, respectively. The wind speed had a direct influence on the deviations of  $K_L$  for all types of compounds analyzed. However, this parameter was more representative for the compounds that have dominance by the liquid phase.

**Keywords:** Mathematical models. Odor emissions. WATER9 Model. Sensitivity analysis. Fetch parameter.



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Representação esquemática da transferência de massa através dos filmes líquido e gasoso. $C_L$ e $C_G$ representam as concentrações do composto nos seios das fases líquida e gasosa, respectivamente. $C_{L,i}$ e $C_{G,i}$ representam as concentrações do composto na interface das fases líquida e gasosa, respectivamente. $d_G$ e $d_L$ indicam as espessuras dos filmes gasoso e líquido na interface. ....	29
Figura 2. Relação entre o coeficiente da Lei de Henry, $K_H$ (adimensional), nas fases líquida e gasosa.....	33
Figura 3. Valores do logaritmo da constante de Henry adimensional para compostos de importância ambiental e sua relação com o coeficiente global de transferência de massa. A, B e C representam as faixas dos valores de $K_H$ para os compostos com dominância na fase gasosa, em ambas as fases, e na fase líquida, respectivamente. ....	34
Figura 4. Esquema em perfil do tanque de túnel de vento proposto por Springer et al. (1984).....	43
Figura 5. Detalhamento do tanque de água do experimento de Springer et al. (1984) .....	44
Figura 6. Esquema do tanque de túnel de vento proposto por Mackay e Yeun (1983).....	45
Figura 7. Pista do vento original e diâmetro efetivo para superfícies retangulares e seus respectivos gráficos considerando a razão de aspecto. $W$ e $L$ correspondem à largura e o comprimento do tanque, respectivamente e $de$ representa o diâmetro efetivo equivalente.....	47
Figura 8. Estação de Tratamento de Esgoto de Bathurst - NSW - Austrália.....	49
Figura 9. Estação de Tratamento de Esgoto de Kincumber- NSW - Austrália	50
Figura 10. Estação de Tratamento de Esgoto de Young - NSW - Austrália .....	50
Figura 11. Fluxograma explicativo da metodologia do trabalho.....	59
Figura 12. Análise de $KL$ para a faixa de vento entre 3,25 e 15 m s-1 para o sulfeto de hidrogênio, em unidades selecionadas.....	63
Figura 13. Análise para os valores absolutos de $KL$ e seus respectivos desvios relativos para o composto benzeno nas ETES Bathurst, Kincumber e Young. $de$ é o diâmetro efetivo, $L$ o comprimento e $W$ a largura do tanque. ....	68
Figura 14. Análise para os valores absolutos de $KL$ e seus respectivos desvios relativos para o composto sulfeto de hidrogênio nas ETES Bathurst, Kincumber e Young. $de$ é o diâmetro efetivo, $L$ o comprimento e $W$ a largura do tanque. ....	71
Figura 15. Análise de $KL$ para a faixa de vento entre 3,25 e 15 m s-1 para o ácido acético, para três unidade selecionadas. ....	73
Figura 16. Análise para os valores absolutos de $KL$ e seus respectivos desvios relativos para o composto ácido acético nas ETES Bathurst, Kincumber e Young. $de$ é o diâmetro efetivo, $L$ o comprimento e $W$ a largura do tanque....	77

Figura 17. Análise para os valores absolutos de **KL** e seus respectivos desvios relativos para o composto ácido fórmico nas ETEs Bathurst, Kincumber e Young. **de** é o diâmetro efetivo, L o comprimento e W a largura do tanque. ...80

Figura 18. Análise para os valores absolutos de **KL** e seus respectivos desvios relativos para o composto acetaldeído nas ETEs Bathurst, Kincumber e Young. **de** é o diâmetro efetivo, L o comprimento e W a largura do tanque. ....84

Figura 19. Análise para os valores absolutos de **KL** e seus respectivos desvios relativos para o composto amônia nas ETEs Bathurst, Kincumber e Young. **de** é o diâmetro efetivo, L o comprimento e W a largura do tanque. ....87

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Equações para o cálculo dos coeficientes de transferência de massa nas fases líquida e gasosa segundo o modelo WATER9.....	39
Tabela 2. Características geométricas das superfícies líquidas para cada ETE. L, W e D indicam o comprimento, a largura e a profundidade dos tanques, respectivamente; r a razão de aspecto; A a área superficial; <i>de</i> o diâmetro efetivo; e F a pista do vento. ....	52
Tabela 3. Características dos compostos selecionados para análise de sensibilidade à temperatura de 25°C.....	55
Tabela 4. Parâmetros adotados para as análises de sensibilidade a temperatura de 25°C.....	57
Tabela 5. Desvios relativos para os valores de <b>KL</b> para o composto benzeno. .	66
Tabela 6. Desvios relativos para os valores de <b>KL</b> para o composto sulfeto de hidrogênio.....	69
Tabela 7. Desvios relativos para os valores de <b>KL</b> para o composto ácido acético.....	75
Tabela 8. Desvios relativos para os valores de <b>KL</b> para o composto Ácido Fórmico.....	78
Tabela 9. Desvios relativos para os valores de <b>KL</b> para o composto acetaldeído.....	82
Tabela 10. Desvios relativos para os valores de <b>KL</b> para o composto amônia .	85
Tabela 11. Análise de desvios relativos para emissão final de sulfeto de hidrogênio.....	89



## **LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS**

WATER9	Modelo de emissão da USEPA
USEPA	Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos
ETE	Estação de Tratamento de Esgoto
DBO	Demanda Bioquímica de Oxigênio
TOXHCEM+	Modelo de emissão comercial
UFSC	Universidade Federal de Santa Catarina
ENS	Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental
NSW	New South Wales



## LISTA DE SÍMBOLOS

A	Área da superfície [m <sup>2</sup> ]
C	Concentração do composto no meio [kg m <sup>-3</sup> ]
$C_G$	Concentração do composto na fase gasosa [kg m <sup>-3</sup> ]
$C_{G,i}$	Concentração do composto na fase gasosa adjacente à interface gás-líquido [kg m <sup>-3</sup> ]
$C_i$	Concentração inicial [g m <sup>-3</sup> ]
$C_L$	Concentração do composto na fase líquida [kg m <sup>-3</sup> ]
$C_{L,i}$	Concentração do composto na fase líquida adjacente à interface gás-líquido [kg m <sup>-3</sup> ]
$d_e$	Diâmetro efetivo [m]
D	Difusividade molecular [m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> ]
$D_G$	Difusividade molecular do composto na fase gasosa [m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> ]
$d_G$	Espessura do filme gasoso [m]
$D_L$	Difusividade molecular do composto na fase líquida [m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> ]
$d_G$	Espessura do filme líquido [m]
$D_{L,eter}$	Difusividade molecular do éter etílico em água [m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> ]
E	Emissão total por unidade de tempo [kg s <sup>-1</sup> ]
F/D	Razão da pista do vento por profundidade do tanque
J	Fluxo de massa por unidade de área [kg s <sup>-1</sup> m <sup>-2</sup> ]
$J_G$	Fluxo de massa que atravessa o filme gasoso [kg s <sup>-1</sup> m <sup>-2</sup> ]
$J_L$	Fluxo de massa que atravessa o filme líquido [kg s <sup>-1</sup> m <sup>-2</sup> ]
$k_G$	Coefficiente de transferência de massa da fase gasosa [m s <sup>-1</sup> ]
$K_H$	Constante da Lei de Henry (adimensional)
$k_L$	Coefficiente de transferência de massa da fase líquida [m s <sup>-1</sup> ]
$K_L$	Coefficiente global de transferência de massa da fase líquida [m s <sup>-1</sup> ]
$\mu_G$	Viscosidade do ar [kg m <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ]
$\mu_L$	Viscosidade da água [kg m <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ]
$\omega$	Fração mássica [kg kg <sup>-1</sup> ]
$P_G$	Pressão parcial na fase gasosa [Pa]
r	Razão de aspecto [m m <sup>-1</sup> ]
R	Constante universal dos gases [J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]

$\rho$	Massa específica do meio [ $\text{kg m}^{-3}$ ]
$\rho_L$	Massa específica da água [ $\text{kg m}^{-3}$ ]
Sc	Número de Schimdt [adimensional]
$Sc_G$	Número de Schimdt na fase gasosa [adimensional]
$Sc_L$	Número de Schimdt na fase líquida [adimensional]
T	Temperatura [K]
$U_{10}$	Velocidade do vento a 10 metros de altura [ $\text{m s}^{-1}$ ]
$U^*$	Velocidade de fricção [ $\text{m s}^{-1}$ ]



## SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	23
1.1	OBJETIVOS.....	25
1.1.1	Objetivo Geral.....	25
1.1.2	Objetivos Específicos.....	25
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	27
2.1	Emissões de odores em Estações de Tratamento de Esgotos.....	27
2.2	Volatilização em superfícies líquidas passivas .....	27
2.2.1	Lei de Henry.....	28
2.2.2	Modelo da Teoria dos dois Filmes.....	29
2.2.3	Influência da constante de Henry na volatilização de compostos odorantes.....	32
2.3	Aplicação dos modelos de emissões em superfícies líquidas passivas.....	35
2.3.1	Modelo WATER9 (USEPA,1994,2001).....	36
2.3.2	Modelo Gostelow et al. (2001).....	41
2.3.3	Modelo TOXCHEM+ (2003).....	41
2.4	Referências do modelo WATER9.....	42
2.5	Problemática da escolha do parâmetro pista do vento no modelo WATER9.....	45
2.6	Método Monte Carlo.....	47
3	METODOLOGIA.....	49
3.1	Seleção das Estações de Tratamento de Esgotos.....	49
3.2	Inclusão da velocidade do vento na análise de sensibilidade.....	54
3.3	Análise com diferentes compostos de relevância ambiental.....	55
3.4	Cálculo dos coeficientes de transferência de massa e análise de sensibilidade.....	56
3.5	Análise do valor final da emissão do sulfeto de hidrogênio pelo modelo WATER9.....	57
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	61
4.1	Compostos com dominância na fase líquida.....	61
4.2	Compostos com dominância na fase gasosa.....	72
4.3	Compostos com dominância em ambas as fases.....	81
4.4	Estimativa dos desvios para emissão final do sulfeto de hidrogênio.....	88
5	CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES.....	90

5.1	Recomendações para trabalhos futuros.....	91
6	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	93
	APÊNDICE A.....	97
	APÊNDICE B.....	110



## 1. INTRODUÇÃO

O aumento da poluição atmosférica e a regulamentação de legislações ambientais preventivas têm desencadeado a busca por uma implantação de mecanismos de controle e gestão ambiental por parte das empresas e indústrias potencialmente poluidoras. Os empreendimentos de saneamento ambiental, como sistemas de tratamento de efluentes industriais e domésticos, constituem uma das mais impactantes fontes urbanas de geração de emissões gasosas odorantes. Como resultado da crescente urbanização e do aumento populacional, as estações de tratamento de esgotos (ETEs), que antes ofereciam uma larga área de transição afastada dos centros urbanos, agora estão passando a ter uma zona territorial menor entre as residências, levando a um alto nível de incômodo devido à emissão de odores (SANTOS et al., 2012). As principais fontes de emissões em ETEs são as superfícies líquidas abertas à atmosfera como tanques de sedimentação (primários e secundários), tanques de equalização, reatores sequenciais por batelada, filtros biológicos aerados e lagoas de estabilização. (SANTOS et al., 2012).

Diante deste fato, o uso e desenvolvimento de modelos matemáticos que permitam avaliar o impacto de emissões odorantes têm sido estimulados a fim de auxiliar na minimização dos impactos causados pelas estações de tratamento de esgotos. Os modelos empíricos de emissões odorantes mais comumente utilizados, WATER9 (USEPA, 1994, 2001), TOXCHEM+ (ENVIROMEGA, 2003) e o modelo proposto por Gostelow et al. (2001), permitem estimar, através de balanço de massa, emissões provenientes dessas fontes poluidoras considerando as características das fases líquida e gasosa do efluente. Esses modelos são importantes alternativas para estimar taxas de emissões ainda durante a fase de planejamento de construção de ETEs ou para uma estimativa rápida e de baixo custo de instalações existentes (SANTOS et al., 2009). Além disso, os modelos empíricos permitem a determinação de valores de emissão sem a necessidade de medições diretas na fonte, as quais apresentam maiores gastos pela necessidade de materiais e mão-de-obra para as análises.

No entanto, existem questões relacionadas com a precisão e a representatividade destes modelos. Por exemplo, no que diz respeito a superfícies líquidas passivas, estudos comparativos com os três modelos mais aplicados internacionalmente demonstraram que, quando diferentes modelos são aplicados ao mesmo cenário, as diferenças existentes entre

as abordagens para o cálculo dos coeficientes de transferência de massa acarretam valores divergentes nos resultados (Gostelow et al., 2001). Conforme apontado por Prata et al. (2016), as diferenças nos valores calculados pelos modelos empíricos de emissão relacionam-se a três principais fatores: o número de variáveis que podem estar envolvidos na modelagem; as complexas relações que possam existir entre elas; e a diversidade de pontos que necessitam de uma investigação mais aprofundada e em diferentes níveis.

Em relação ao modelo WATER9, os possíveis desvios referentes ao cálculo da taxa de emissão de odores podem estar relacionados ao fato de que são utilizadas expressões matemáticas baseadas em três diferentes referências, sendo elas: Mackay e Matsugu (1973), Mackay e Yeun (1983) e Springer et al. (1984). Estas referências basearam-se em diferentes sistemas, componentes e, por vezes, diferentes considerações teóricas, através de experimentos com tanque de túnel de vento e ensaios de evaporação em escala laboratorial. Portanto os procedimentos usados pelo modelo WATER9 para estimar os coeficientes de transferência de massa individuais confiam principalmente em correlações existentes de transferência de massa empregadas para aplicação geral.

Prata et al. (2016) investigaram como os coeficientes de transferência de massa calculados pelo modelo regulatório WATER9 (USEPA, 1994, 2001) para superfícies líquidas passivas são afetados pela escolha da pista do vento, que constitui uma das variáveis de entrada para o modelo. Fisicamente, a pista do vento (ou *fetch*, no termo em inglês) é definida como a distância linear ao longo da superfície líquida na direção do fluxo de vento; essa é a definição considerada para a derivação das equações empíricas adotadas pelo modelo. Entretanto, a abordagem implementada no WATER9 para cálculo dos coeficientes de transferência de massa utiliza como pista do vento o valor do diâmetro efetivo, definido como o diâmetro de uma superfície circular com área igual à da superfície líquida emissora. A utilização, pelo modelo WATER9, de um valor de pista do vento o qual não corresponde à definição originalmente associada às equações empíricas aplicadas introduz um desvio sistemático nos valores dos coeficientes de transferência de massa calculados. O estudo de Prata et al. (2016) concluiu que, para o modelo WATER9, podem ocorrer significativas alterações dos valores dos coeficientes de transferência de massa nas fases líquida e gasosa devido à adoção do diâmetro efetivo como pista do vento. Esses autores também apontam que tais desvios nos coeficientes de transferência de massa variam em função da velocidade do vento. Além disso, os desvios no coeficiente global de transferência

de massa serão dependentes, dentre outros fatores, de quão voláteis os compostos são (indicado pelos valores da constante da Lei de Henry) e, em menor grau, da difusividade molecular de cada composto. A avaliação preliminar apresentada por Prata et al. (2016) contemplou apenas um composto químico, benzeno, e três valores de velocidade do vento.

Considerando os potenciais benefícios de modelos de emissões odorantes para um manejo sustentável de estações de tratamento de esgotos, é altamente desejável a investigação de possíveis impactos e a proposta subsequente de melhorias viáveis. Com este intuito e tendo como foco o modelo WATER9, proposto pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA), o presente trabalho pretende avaliar os desvios introduzidos pelo uso do diâmetro efetivo como parâmetro de pista do vento no cálculo do coeficiente global de transferência de massa para superfícies líquidas passivas em estações de tratamento de esgotos. De modo particular, a presente análise incorpora a influência de diferentes valores de velocidade do vento, difusividade molecular e constante da Lei de Henry.

## **1.1. OBJETIVOS**

### **1.1.1. Objetivo Geral**

Esta pesquisa tem como objetivo principal avaliar os desvios na resposta do modelo de emissão WATER9 (USEPA) introduzidos pelo uso do diâmetro efetivo como parâmetro de pista do vento no cálculo do coeficiente global de transferência de massa para superfícies líquidas passivas, incorporando a influência de diferentes valores de velocidade do vento, difusividade molecular e constante da Lei de Henry.

### **1.1.2. Objetivos Específicos**

- Avaliar a ocorrência de desvios relativos decorrentes do uso do diâmetro efetivo como pista do vento para diferentes geometrias de superfície líquida no modelo WATER9;
- Analisar a influência da escolha do parâmetro pista do vento no modelo WATER9 (USEPA) para a estimativa do coeficiente global de transferência de massa para diferentes compostos de relevância ambiental, a partir do coeficiente da Lei de Henry e da faixa de difusividade molecular.

- Analisar, através do Método de Monte Carlo, a influência da variação da velocidade do vento sobre a resposta do modelo WATER9 em relação à escolha da pista do vento no cálculo do coeficiente global de transferência de massa;
- Avaliar a propagação de erros originados na estimativa da emissão do sulfeto de hidrogênio, decorrentes da escolha do parâmetro pista do vento no cálculo dos coeficientes de transferência de massa.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1. Emissões de odores em Estações de Tratamento de Esgotos

O surgimento dos odores provenientes das estações de tratamento de esgotos (ETEs) é resultado principalmente da degradação biológica dos constituintes do efluente doméstico e estão particularmente associados à atividade microbiana anaeróbica através da liberação de dióxido de enxofre, amônia e aminas, entre outros gases nocivos. (GOSTELOW et. al, 2001).

De acordo com Santos et al. (2012), grande parte das fontes de emissão de odores nestes sistemas são superfícies líquidas, tais como: tanques de sedimentação (primários e secundários), tanques de equalização, reatores sequenciais em batelada, filtros biológicos aerados (com lodo acumulado antes da lavagem) e lagoas de estabilização. Outro fator que influencia o efeito das emissões de odores é o aumento de temperatura, principalmente durante a estação do verão. Com o aumento da temperatura do efluente, as bactérias aeróbicas tornam-se mais ativas e tornam a digestão de DBO (Demanda Bioquímica de Oxigênio) e outros nutrientes mais rápidas, consumindo assim mais oxigênio e conseqüentemente resultando uma baixa taxa de oxigênio dissolvido. Diante deste cenário, os compostos odorantes que estão presentes ou são formados em redes de esgoto e durante o tratamento de águas residuais se tornam um grande incômodo para regiões próximas, quando liberados para o meio ambiente (STUETZ E FRECHEN, 2001). Em relação a efeitos à saúde, a exposição aos odores gerados em ETE's pode causar irritação e, em proporções mais graves, ocasionar dores de cabeça, náuseas e outros sintomas relacionados com o stress na população atingida (GOSTELOW, 2002). Outras conseqüências que vêm sendo associadas à exposição a maus odores são: irritação nos olhos, nariz e garganta, problemas respiratórios, sonolência e reações alérgicas (SCHIFFMAN, 1998).

### 2.2. Volatilização em superfícies líquidas passivas

A transferência dos compostos da superfície líquida para a fase gasosa é um fenômeno de grande importância para a modelagem de odores, principalmente no que diz respeito aos odores provenientes de efluentes domésticos em estações de tratamento de esgotos. A taxa de emissão é particularmente uma variável relevante, uma vez que serve

como dado de entrada para modelos de dispersão e para o desenvolvimento de equipamentos de controle de odores (GOSTELOW, 2002).

A volatilização ocorre nos casos em que a transferência de massa se dá no sentido líquido gás e a concentração na fase líquida é maior que a concentração de equilíbrio. Segundo SANTOS et. al (2012), esse é o mecanismo pelo qual ocorrem as emissões de compostos odorantes a partir de superfícies líquidas com baixo grau de perturbação na interface gás-líquido, comuns em estações de tratamento de esgotos e de outros efluentes.

### 2.2.1. Lei de Henry

A distribuição de um composto entre as fases líquida e gasosa está relacionada com o gradiente de concentração entre as fases, sendo que a transferência de massa ocorre da região de maior concentração para outra de menor concentração. A concentração de equilíbrio ou de saturação de um gás dissolvido no líquido é função do tipo de gás, temperatura e natureza do líquido e obedece uma proporção definida, expressa pela Lei de Henry, na sua forma adimensional:

$$K_H = \frac{C_G}{C_L} \quad (1a)$$

Onde  $K_H$  é a constante da lei de Henry na forma adimensional;  $C_G$  a concentração do composto na fase gasosa ( $\text{kg m}^{-3}$ ); e  $C_L$  a concentração do composto na fase líquida ( $\text{kg m}^{-3}$ ).

Nesse caso, o fluxo de massa no sentido gás-líquido está em equilíbrio dinâmico com fluxo de massa no sentido líquido-gás, de modo que o balanço final se torna nulo. Para os casos onde não ocorre equilíbrio dinâmico, a transferência de massa entre as fases é efetiva. Ainda nesses casos, a interface gás-líquido o equilíbrio se estabelece através da Lei de Henry da seguinte forma:

$$K_H = \frac{C_{G,i}}{C_{L,i}} \quad (1b)$$

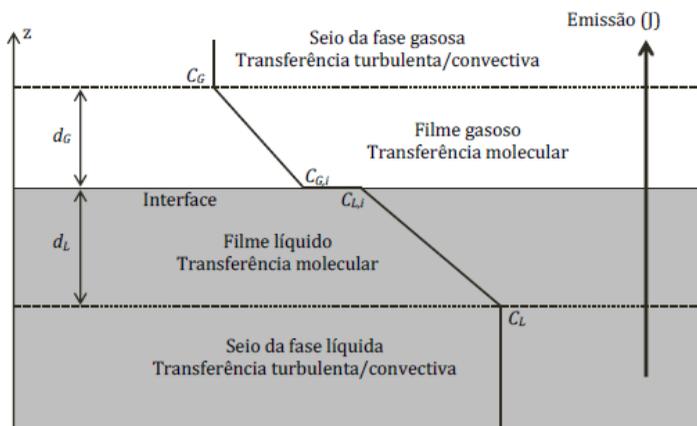
Sendo  $C_{G,i}$  e  $C_{L,i}$  as concentrações do composto ( $\text{kg m}^{-3}$ ) adjacentes à interface gás-líquido, pelo lado da fase gasosa e pelo lado da fase líquida, respectivamente.

### 2.2.2. Modelo da teoria dos dois filmes

Diferentes teorias são estudadas a fim de modelar a transferência de massa entre as fases líquida e gasosa, porém, devido a sua simplicidade e por fornecer bons resultados na maioria dos casos, a teoria dos dois filmes é a mais adotada atualmente (METCALF & EDDY, 1991). A teoria dos dois filmes (WHITMAN, 1923; LEWIS e WHITMAN, 1924) baseia-se na hipótese de que, adjacentes à interface gás-líquido, formam-se duas finas camadas estagnadas, uma na fase líquida e outra na fase gasosa, como pode ser observado na Figura 1.

Ao longo desses filmes existe um gradiente de concentração, onde o transporte de massa de um constituinte ocorre apenas por meio da difusão molecular. Assume-se que no seio da massa líquida e no seio da massa gasosa a turbulência é intensa o suficiente para manter esses meios completamente misturados, de modo que a resistência associada aos filmes é o fator limitante do processo de transferência de massa entre as fases. (PRATA, 2013).

**Figura 1.** Representação esquemática da transferência de massa através dos filmes líquido e gasoso.  $C_L$  e  $C_G$  representam as concentrações do composto nos seios das fases líquida e gasosa, respectivamente.  $C_{L,i}$  e  $C_{G,i}$  representam as concentrações do composto na interface das fases líquida e gasosa, respectivamente.  $d_G$  e  $d_L$  indicam as espessuras dos filmes gasoso e líquido na interface.



Fonte: SÁ (2011) e SANTOS et al. (2012) (adaptado).

O transporte de massa acontece por meio da difusão molecular e é equacionado pela Lei de Fick. Considerando a massa específica do meio constante, a expressão unidimensional é dada por:

$$J = -\rho D \frac{\partial \omega}{\partial z} = -D \frac{\partial C}{\partial z} \quad (2)$$

Onde  $J$  é o fluxo de massa do composto por unidade de área ( $\text{kg s}^{-1} \text{m}^{-2}$ );  $\rho$  é a massa específica do meio ( $\text{kg m}^{-3}$ );  $D$  é a difusividade molecular do composto no meio ( $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ );  $\omega$  é a fração mássica do composto no meio ( $\text{kg kg}^{-1}$ ); e  $C$  é a concentração do composto no meio ( $\text{kg m}^{-3}$ ).

Considerando que o perfil de concentração no interior dos filmes seja aproximado por um perfil linear, devido à pequena espessura dos mesmos, a aplicação da Lei de Fick ao longo do filme gasoso se apresenta como:

$$J_G = -D_G \frac{(C_G - C_{G,i})}{d_G} = k_G (C_{G,i} - C_G) \quad (3)$$

Onde  $J_G$  é o fluxo de massa do composto que atravessa o filme gasoso ( $\text{kg s}^{-1} \text{m}^{-2}$ );  $D_G$  é a difusividade molecular do composto na fase gasosa ( $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ );  $C_G$  é a concentração do composto no seio da fase gasosa ( $\text{kg m}^{-3}$ );  $C_{G,i}$  é a concentração do composto no lado gasoso da interface ( $\text{kg m}^{-3}$ );  $d_G$  é a espessura do filme gasoso (m); e  $k_G$  é o coeficiente de transferência de massa da fase gasosa ( $\text{m s}^{-1}$ ). Similarmente, a aplicação do Lei de Fick ao longo do filme líquido resulta em:

$$J_L = -D_L \frac{(C_{L,i} - C_L)}{d_L} = k_L (C_L - C_{L,i}) \quad (4)$$

Sendo  $J_L$  é o fluxo de massa do composto que atravessa o filme líquido ( $\text{kg s}^{-1} \text{m}^{-2}$ );  $D_L$  é a difusividade molecular do composto na fase líquida ( $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ );  $C_L$  é a concentração do composto no seio da fase líquida ( $\text{kg m}^{-3}$ );  $C_{L,i}$  é a concentração do composto no lado líquido da interface ( $\text{kg m}^{-3}$ );  $d_L$  é a espessura do filme líquido (m); e  $k_L$  é o coeficiente de transferência de massa da fase gasosa ( $\text{m s}^{-1}$ ).

Considera-se que fluxo de massa que atravessa o filme líquido ( $J_L$ ) é o mesmo fluxo que atravessa o filme gasoso ( $J_G$ ) pois não há consumo nem produção do composto no interior dos filmes. Portanto, podem-se igualar as equações de  $J_G$  e  $J_L$  para se obter o fluxo total entre as fases:

$$J = k_G (C_{G,i} - C_G) = k_L (C_L - C_{L,i}) \quad (5)$$

Pela Lei de Henry,  $C_{G,i} = C_{L,i}K_H$ . Fazendo a substituição dessa expressão e desenvolvendo, chega-se a:

$$C_{L,i} = \frac{k_L C_L + k_G C_G}{k_G K_H + k_L} \quad (6)$$

Substituindo-se a Equação 6 na Equação 4, tem-se (lembrando que  $J$  e  $J_L$  são coincidentes):

$$J = \frac{k_L k_G}{k_G + \frac{k_L}{K_H}} \left( C_L - \frac{C_G}{K_H} \right) = K_L \left( C_L - \frac{C_G}{K_H} \right) \quad (7)$$

Onde  $K_L$  ( $\text{m s}^{-1}$ ) é denominado coeficiente global de transferência de massa da fase líquida, sendo composto pelo coeficiente de transferência de massa da fase líquida ( $k_L$  em  $\text{m s}^{-1}$ ), o coeficiente de transferência de massa da fase gasosa ( $k_G$  em  $\text{m s}^{-1}$ ), e a constante da Lei de Henry:

$$\frac{1}{K_L} = \frac{1}{k_L} + \frac{1}{k_G K_H} \quad (8)$$

Como resultado, chega-se na expressão da resistência global à transferência de massa entre as fases,  $1/K_L$ , sendo correspondente à soma das resistências dos filmes líquido e gasoso. Os termos  $1/k_L$  e  $1/k_G K_H$  na equação podem ser entendidos como as resistências relativas aos filmes líquido e gasoso, respectivamente.

### 2.2.3. Influência da constante de Henry na volatilização de compostos odorantes

A constante de Henry está relacionada com a solubilidade de compostos na fase líquida em situações ideais de equilíbrio. Valores altos da constante de Henry indicam a tendência de o composto permanecer em uma quantidade relativamente menor na fase líquida, enquanto que valores baixos da constante são indicativos de compostos mais solúveis, com maior tendência de permanecerem solubilizados no líquido.

A partir da relação do coeficiente global de transferência de massa, (Equação 8), pode-se afirmar que:

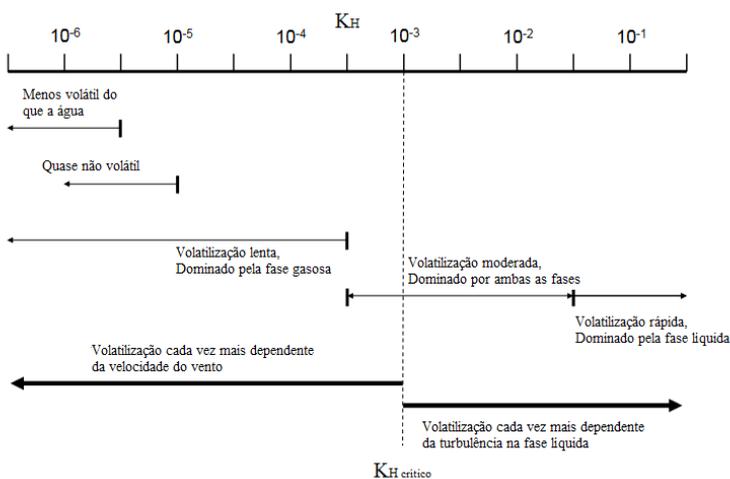
- Quando  $K_H$  é significativamente maior que  $10^{-3}$ , o termo  $\frac{1}{k_G K_H}$  se torna negligenciável, resultando que  $K_L \sim k_L$ ; ou seja, o coeficiente global de transferência de massa é limitado pelas condições de transporte no filme líquido. Este caso é aplicado para compostos pouco solúveis (muito voláteis).

- Quando  $K_H$  é significativamente menor que  $10^{-3}$ , o termo  $\frac{1}{k_L}$  pode ser negligenciado diante do termo  $\frac{1}{k_G K_H}$ , resultando que  $K_L \sim k_G K_H$ ; ou seja, o coeficiente global de transferência de massa é limitado pelas condições de transporte no filme gasoso. Isto ocorre para compostos muito solúveis (pouco voláteis).

- Nos casos em que o valor de  $K_H$  fica em torno de  $10^{-3}$ , nenhum dos termos pode ser negligenciado, de modo que tanto as condições do filme líquido quanto as do filme gasoso são significativas para o valor final do coeficiente global de transferência de massa.

A Figura 2 ilustra a relação entre o coeficiente da Lei de Henry e a volatilização de compostos.

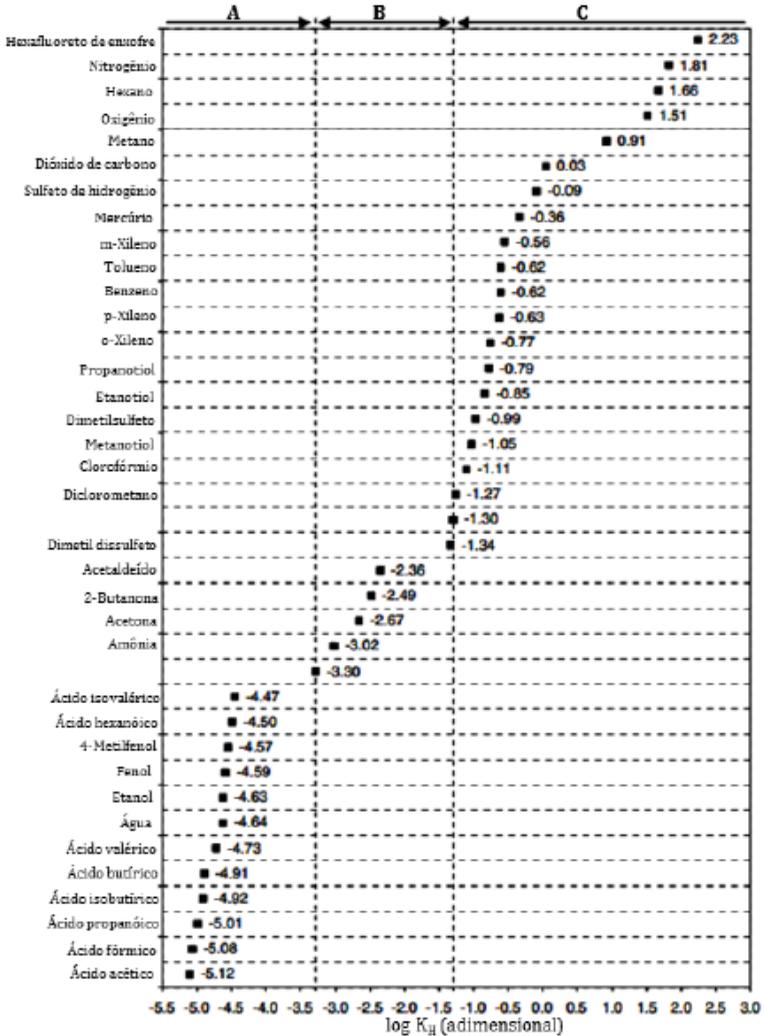
**Figura 2.** Relação entre o coeficiente da Lei de Henry,  $K_H$  (adimensional), nas fases líquida e gasosa.



Fonte: HUDSON e AYOKO (2008) (adaptado).

Hudson e Ayoko (2008) organizaram esquematicamente os valores do logaritmo de  $K_H$  para uma série de compostos de importância ambiental. Este esquema está apresentado de forma adaptada pela Figura 3 e relaciona os compostos com a dominância pelas condições da fase líquida (letra C), da fase gasosa (letra A), ou de ambas sobre a transferência de massa entre fases (letra B), de acordo com o caso.

**Figura 3.** Valores do logaritmo da constante de Henry adimensional para compostos de importância ambiental e sua relação com o coeficiente global de transferência de massa. A, B e C representam as faixas dos valores de  $K_H$  para os compostos com dominância na fase gasosa, em ambas as fases, e na fase líquida, respectivamente.



Fonte: HUDSON e AYOKO (2008) (adaptado).

As condições de transporte nos filmes líquido e gasoso são especialmente influenciadas pela difusividade molecular dos compostos

e pela turbulência nas respectivas fases (MACKAY e YEUN, 1983; CHAO et al., 2005; HUDSON e AYOKO, 2008a). A partir das relações  $k_L = \frac{D_L}{d_L}$  e  $k_G = \frac{D_G}{d_G}$ , a influência com a turbulência pode ser atribuída à variação que esta promove na espessura dos filmes estagnados. A turbulência no meio gasoso é frequentemente associada com a velocidade do vento (MACKAY e YEUN, 1983; HUDSON e AYOKO, 2008), enquanto que a turbulência no meio líquido é normalmente considerada ser resultante de processos de agitação e mistura (HUDSON e AYOKO, 2008), os quais, em superfícies passivas, também estão diretamente relacionados com a ação do vento.

### **2.3. Aplicação dos modelos de emissões em superfícies líquidas passivas**

De acordo com Gostelow (2002), os modelos para estimativa do impacto de emissões de odores devem considerar o processo completo das ações para a causa do incômodo pelas fontes, entre eles: a formação e transformação dos compostos odorantes na fase líquida, a transferência dos compostos da fase líquida para a gasosa, o transporte destes a partir da fonte até o receptor e a percepção dos odores pelos indivíduos. Além do estudo em superfícies líquidas passivas, outros casos de emissão têm sido estudados com a ajuda de modelos, sendo eles: açudes, canais, superfícies de aeração e equipamento de aeração com ar difuso. Estes modelos são em grande parte baseados em equações compiladas da literatura e simulados em experimentos.

Os modelos matemáticos algébricos para emissões odorantes são utilizados para estimar a taxa de emissão em ETEs através do balanço de massa entre as fases líquida e gasosa. Alguns modelos algébricos que vêm sendo utilizados são o WATER9 (USEPA, 2001), o TOXCHEM+ (ENVIROMEGA, 2003) e o proposto por Gostelow et al. (2001). O processo de volatilização, o qual constitui um mecanismo de remoção nesses modelos, é equacionado com base na teoria dos dois filmes (WHITMAN, 1923; LEWIS e WHITMAN, 1924), através de expressões empíricas para o cálculo do coeficiente global de transferência de massa da fase líquida ( $K_L$ ). As expressões apresentadas pelos modelos relacionam os coeficientes de transferência de massa específicos da fase líquida ( $k_L$ ) e da fase gasosa ( $k_G$ ) a variáveis como velocidade de fricção, número de Schmidt e difusividade molecular.

Para superfícies líquidas passivas, a emissão total por unidade de tempo  $E$  ( $\text{kg s}^{-1}$ ) de toda a área exposta é estimada através da seguinte equação:

$$E = K_L A C_L \quad (9)$$

Onde  $K_L$  é o coeficiente global de transferência de massa da fase líquida ( $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ );  $C_L$  representa a concentração do composto ( $\text{kg m}^{-3}$ ) no seio da fase líquida; e  $A$  é a área de superfície livre ( $\text{m}^2$ ).

Apesar de utilizarem a volatilização como mesmo mecanismo de remoção, os modelos numéricos apresentados nesse trabalho diferem significativamente em relação às formulações empregadas e são descritos detalhadamente nesta seção.

### 2.3.1. Modelo WATER9 (USEPA, 1994, 2001)

O modelo WATER9 (USEPA, 1994, 2001) consiste em expressões analíticas para estimar as emissões atmosféricas dos constituintes de resíduos individuais provenientes de águas residuais, armazenamento, tratamento e descarte final. O modelo fornece estimativas de emissão para cada composto individual que tenha sido identificado, baseadas nas suas propriedades, no nível de concentração nos resíduos e nas condições meteorológicas.

O modelo WATER9 usa uma série de expressões matemáticas e apresenta recomendações de como usá-las para calcular a emissão de compostos provenientes de estações de tratamento de esgotos domésticos e outras águas residuais. Os valores de  $k_L$  e  $k_G$  são calculados através de equações empíricas, as quais são apresentadas a seguir:

**Coefficiente de transferência de massa na fase gasosa ( $k_G$ ):** A expressão utilizada para a obtenção do  $k_G$  é proposta por Mackay e Matsugu (1973), descrita pela USEPA (1994) como:

$$k_G = 4.82 \times 10^{-3} U_{10}^{0.78} S_{cG}^{-0.67} d_e^{-0.11} \quad (10)$$

Onde  $U_{10}$  ( $\text{m s}^{-1}$ ) é a velocidade do vento a 10 metros de altura;  $S_{cG}$  é o número de Schimidt para o composto na fase gasosa (adimensional), dado como

$$Sc_G = \frac{\mu_G}{(\rho_G D_G)} \quad (11)$$

Sendo  $\mu_G$  a viscosidade absoluta do ar ( $\text{kg m}^{-1} \text{s}^{-1}$ ),  $\rho_G$  a massa específica do ar ( $\text{kg m}^{-3}$ ) e  $D_G$  a difusividade molecular da substancia no ar ( $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ ).  $d_e$  é o diâmetro efetivo equivalente (m) da superfície do líquido, dado por

$$d_e = (4A/\pi)^{0.5} \quad (12)$$

Sendo  $A$  a área da superfície ( $\text{m}^2$ ), representando o diâmetro da superfície circular com a mesma área  $A$ .

**Coefficiente de transferência de massa na fase líquida ( $k_L$ ):** Para calcular o  $k_L$ , o modelo WATER9 apresenta uma sequência de equações, compiladas de diferentes fontes, cada uma para ser utilizada para uma diferente faixa de velocidade do ar ( $U_{10}$ ) e diferente razão da pista do vento por profundidade ( $F/D$ ). Se  $U_{10}$  é menor que  $3,25 \text{ m s}^{-1}$ , para todas as razões  $F/D$ ,  $k_L$  é calculada pela seguinte equação, proposta por Springer et al. (1984):

$$k_L = 2.78 \times 10^{-6} \left( \frac{D_L}{D_{L,eter}} \right)^{2/3} \quad (13)$$

Onde  $D_L$  e  $D_{L,eter}$  são as difusividades moleculares ( $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ ) para o composto e para o éter etílico em água, respectivamente.

Ainda de acordo com Springer et al. (1984), se  $U_{10}$  é acima de  $3.25 \text{ m s}^{-1}$ , as correlações para serem usadas no cálculo de  $k_L$  dependem do valor da razão  $F/D$ . Para os casos em que a razão  $F/D$  encontra-se entre 14 e 51,2, a equação de  $k_L$  é definida como:

$$k_L = \left[ 2.605 \times 10^{-9} \left( \frac{F}{D} \right) + 1.277 \times 10^{-7} \right] U_{10}^2 \left( \frac{D_L}{D_{L,eter}} \right)^{2/3} \quad (14)$$

E para os casos em que a razão  $F/D$  for superior a 51,2, a equação de  $k_L$  é proposta da seguinte maneira:

$$k_L = 2.61 \times 10^{-7} U_{10}^2 \left( \frac{D_L}{D_{L,eter}} \right)^{2/3} \quad (15)$$

Para os casos em que  $U_{10}$  é maior que  $3.25 \text{ m s}^{-1}$  e as fontes de área são estreitas,  $F/D$  inferior a 14, o modelo baseia-se nas correlações desenvolvidas por Mackay e Yeun (1983), as quais dependem da velocidade de fricção ( $U^*$ ) e do número de Schmidt  $Sc_L$ . Se  $U^*$  é inferior a  $0,3 \text{ m s}^{-1}$  a equação de  $k_L$  é definida como:

$$k_L = 1.0 \times 10^{-6} + 144 \times 10^{-4} U^{*2.2} Sc_L^{-0.5} \quad (16)$$

Para os casos em que  $U^*$  é superior a  $0,3 \text{ m s}^{-1}$ ,  $k_L$  fica definido como:

$$k_L = 1.0 \times 10^{-6} + 34.1 \times 10^{-4} U^* Sc_L^{-0.5} \quad (17)$$

Com,

$$Sc_L = \mu_L / (\rho_L D_L) \quad (18)$$

Onde  $Sc_L$  é o número de Schmidt para o composto na fase líquida (adimensional),  $\mu_L$  é a viscosidade da água ( $\text{kg m}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ),  $\rho_L$  é a massa específica da água ( $\text{kg m}^{-3}$ ) e  $D_L$  o coeficiente de difusão do composto na água ( $\text{m}^2 \text{ s}^{-1}$ ). A USEPA (1994) sugere a seguinte correlação empírica para calcular a velocidade de fricção ( $\text{m s}^{-1}$ ), a qual foi proposta por Smith (1980):

$$U^* = 1.0 \times 10^{-2} (6.1 + 0.63 U_{10})^{0.5} U_{10} \quad (19)$$

A Tabela 1 sintetiza as expressões utilizadas no modelo WATER9 para os cálculos dos coeficientes de transferência de massa nas fases líquida e gasosa.

**Tabela 1.** Equações para o cálculo dos coeficientes de transferência de massa nas fases líquida e gasosa segundo o modelo WATER9.

Equações para os coeficientes de transferência de massa	Referências	F/D	$U_{10}$	$U^*$
$k_L = 1.0 \times 10^{-6} + 144 \times 10^{-4} (U^*)^{2.2} (S_{CL})^{-0.5}$	Mackay e Yeun (1983)	$F/D < 14$	$U_{10} > 3.25 \text{ m s}^{-1}$	$U^* < 0,3 \text{ m s}^{-1}$
$k_L = 1.0 \times 10^{-6} + 34.1 \times 10^{-4} (U^*) (S_{CL})^{-0.5}$	Mackay e Yeun (1983)	$F/D < 14$	$U_{10} > 3.25 \text{ m s}^{-1}$	$U^* > 0,3 \text{ m s}^{-1}$
$k_L = (2.78 \times 10^{-6}) (D_L/D_{L,eter})^{2/3}$	Springer et al. (1984)	Todos F/D	$0 < U_{10} < 3.25 \text{ m s}^{-1}$	
$k_L = [(2.605 \times 10^{-9})(F/D) + (1.277 \times 10^{-7})] (U_{10})^2 (D_L/D_{L,eter})^{2/3}$	Springer et al. (1984)	$14 < F/D < 51,2$	$U_{10} > 3.25 \text{ m s}^{-1}$	
$k_L = (2.61 \times 10^{-7})(U_{10})^2 ((D_L/D_{L,eter})^{2/3})$	Springer et al. (1984)	$F/D > 51,2$	$U_{10} > 3.25 \text{ m s}^{-1}$	
$k_G = (4.82 \times 10^{-3})(U_{10})^{0.78} (S_{CG})^{-0.67} (d_e)^{-0.11}$	Mackay e Matsugu (1973)	Todos F/D	Todas $U_{10}$	



### 2.3.2. Modelo Gostelow et al. (2001)

O modelo proposto por Gostelow et al. faz uso de expressões derivadas pelos próprios autores para calcular os coeficientes de transferência de massa das fases líquida e gasosa para superfícies quiescentes, sendo estes:

$$k_L = 0.0035 U^* Sc_L^{-0.5} \quad (20)$$

para  $U^* > 0.3 \text{ m s}^{-1}$  e

$$k_G = 0.04 U^* Sc_G^{-0.67} \quad (21)$$

Onde  $U^*$  é a velocidade de fricção ( $\text{m s}^{-1}$ ), e  $Sc_L$  e  $Sc_G$  são o número de Schmidt para o composto nas fases líquida e gasosa, respectivamente.

### 2.3.3. Modelo TOXCHEM+ (2003)

O Modelo TOXCHEM+ é indicado para estimar as emissões de contaminantes orgânicos (e metálicos) de tratamento de águas residuais e sistemas de captação, incluindo a adsorção de sólidos, volatilização ao ar, e a biodegradação em líquido. O modelo foi desenvolvido pelo Wastewater Technology Centre of Environment no Canada e está disponível a partir do site da Enviromega (ENVIROMEGA, 2003).

Os coeficientes de transferência de massa das fases líquida e gasosa foram desenvolvidos a partir das correlações de Mackay e Yeun (1983):

$$k_L = 1.0 \times 10^{-6} + 34.1 \times 10^{-4} U^* Sc_L^{-0.5} \quad (22)$$

para  $U^* > 0.3 \text{ m s}^{-1}$

$$k_L = 1.0 \times 10^{-6} + 144 \times 10^{-4} U^{*2.2} Sc_L^{-0.5} \quad (23)$$

para  $U^* < 0.3 \text{ m s}^{-1}$  e

$$k_G = 1.0 \times 10^{-3} + 46.2 \times 10^{-3} U^* Sc_G^{-0.67} \quad (24)$$

Onde  $Sc_L$  é o número de Schmidt para o composto na fase líquida (adimensional),  $Sc_G$  é o número de Schmidt para o composto na fase gasosa (adimensional), e  $U^*$  é a velocidade de fricção.

#### 2.4. Referências do modelo WATER9

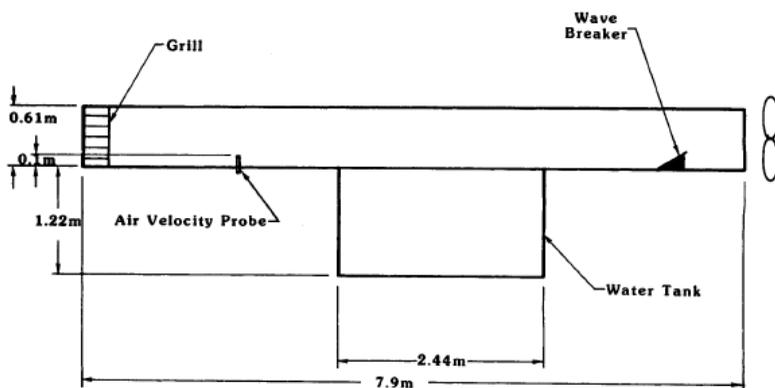
As expressões matemáticas utilizadas pelo modelo WATER9 para o cálculo dos coeficientes de transferência de massa são fundamentadas em três principais referências: Mackay e Matsugu (1973), Mackay e Yeun (1983) e Springer et al. (1984). Estas referências basearam-se em diferentes sistemas, componentes e, por vezes, diferentes considerações teóricas, através de experimentos com tanque em túnel de vento e ensaios de evaporação em escala laboratorial. Portanto os procedimentos usados pelo modelo WATER9 para estimar os coeficientes de transferência de massa individuais confiam principalmente em correlações existentes de transferência de massa empregadas para aplicação geral.

O coeficiente de transferência de massa na fase gasosa ( $k_G$ ) foi estimado a partir da correlação de Mackay e Matsugu (1973), como apresentada na equação 10. Esta correlação foi desenvolvida a partir de estudos baseados em experimentos com a evaporação da água, do cumeno (benzeno isopropilo) e da gasolina em dois locais com características distintas. O primeiro local foi destinado à evaporação da água e o segundo, à evaporação dos hidrocarbonetos. Foram utilizados tanques de evaporação de madeira de 1,49 m<sup>2</sup> e outro de 2,97 m<sup>2</sup>, ambos com profundidade de 0,23 m. Os dados meteorológicos da velocidade do vento foram obtidos pelo Aeroporto de Toronto Island. Mackay e Matsugu sugerem o uso do diâmetro efetivo como parâmetro de pista do vento na correlação para cálculo do coeficiente de transferência de massa da fase gasosa, sendo esta em função da velocidade do vento, do tamanho da piscina (no caso, diâmetro efetivo, como aproximação para a pista do vento), e do número de Schmidt, como apresentado na Equação 9. Segundo o modelo, os ensaios de evaporação da água mostraram que a taxa de evaporação por unidade de área diminui ligeiramente com o aumento do tamanho da piscina. Devido a esta constatação os autores chegaram a uma aproximação para o expoente negativo do diâmetro efetivo  $d_e$  no valor de -0,11, semelhante ao sugerido por Sutton (1949) para a pista do vento, e este é adotado no modelo. Entretanto, a teoria desenvolvida por Sutton (1949), na qual o

modelo de Mackay e Matsugu se baseia, claramente define a pista do vento como a distância linear ao longo da superfície líquida na direção do vento; portanto, o uso do diâmetro efetivo introduz um desvio em relação à teoria original.

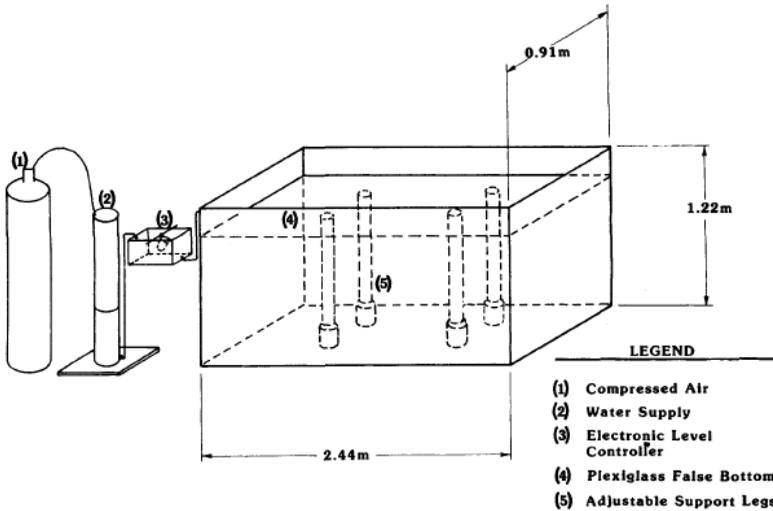
O coeficiente de transferência de massa da fase líquida ( $k_L$ ) tem sido mostrado como função da difusividade do componente em água, da velocidade do vento e da profundidade do meio. O trabalho realizado por Springer et al. (1984) confirmou esses efeitos e resultou nas correlações 13, 14 e 15, apresentadas anteriormente. Springer et al. realizou ensaios de volatilização de éter etílico variando o período de tempo do procedimento com a velocidade do vento e diferentes razões de pista do vento por profundidade ( $F/D$ ), sob observação. As simulações foram desenvolvidas através de túnel de vento com superfície líquida de 2,44 m de comprimento por 0,91 m de largura, e profundidade variando entre 4,7cm e 1,2 m, como apresentado no esquema detalhado nas Figuras 4 e 5.

**Figura 4.** Esquema em perfil do tanque de túnel de vento proposto por Springer et al. (1984)



Fonte: Springer *et al.* (1985)

**Figura 5.** Detalhamento do tanque de água do experimento de Springer et al. (1984)



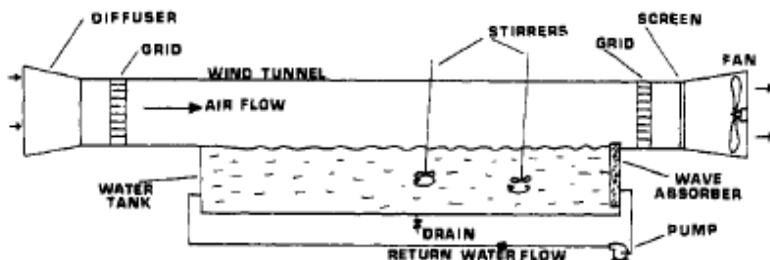
Fonte: Springer et al. (1985)

Através dos ensaios, constatou-se que valores altos de velocidade do vento em profundidade rasa resultaram em dessorção química extremamente rápida. Springer et al. (1984) sugere então o uso da razão  $F/D$  como parâmetro para o cálculo do coeficiente de transferência de massa na fase líquida, podendo ser utilizada para comparar dados adquiridos através do uso de túnel de vento com os resultados gerados para o meio ambiente. De acordo com o autor, a razão  $F/D$  apresenta fundamento teórico uma vez que o parâmetro representado pela pista do vento influencia diretamente os resultados através dos efeitos do fluxo de vento, enquanto que a profundidade está vinculada aos efeitos hidráulicos do sistema. Na derivação de suas expressões, Springer et al. (1984) consideram a distância linear ao longo da superfície líquida na direção do vento como a pista de vento  $F$ , não fazendo uso em momento algum do conceito de diâmetro efetivo.

O modelo WATER9 não adota a equação de Springer para o caso em que a razão  $F/D$  é inferior a 14 e a velocidade do vento é superior a  $3,25 \text{ m s}^{-1}$ . Para este caso específico, o modelo WATER9 baseia-se na correlação de  $k_L$  estimada por Mackay e Yeun, como mostrado na equação 16. O modelo proposto por Mackay e Yeun (1983)

fundamentou-se na medição de taxas de volatilização em um tanque de túnel de vento de 6 m de comprimento por 0,6 m de largura com profundidade de 0,61 m (Figura 6) para 11 compostos orgânicos com valores variados da constante de Henry. Os perfis de velocidade foram medidos no tanque de túnel de vento para ventos variando entre 5,96 e 13,2 m/s.

**Figura 6.** Esquema do tanque de túnel de vento proposto por Mackay e Yeun (1983).



Fonte: Mackay e Yeun (1983).

A partir dos resultados foi possível o desenvolvimento de correlações para o coeficiente de transferência de massa das fases líquida e gasosa. As correlações de Mackay e Yeun (1983) são utilizadas pelo modelo WATER9 para o cálculo do coeficiente de transferência de massa na fase líquida quando a razão  $F/D$  é inferior a 14, como destacado na Tabela 1.

## 2.5. Problemática da escolha do parâmetro pista do vento no modelo WATER9

O desempenho dos modelos de emissão depende dos valores de entrada, bem como de uma série de parâmetros que influenciam os resultados dos mesmos. Um dos aspectos críticos que deve ser levado em conta é a geometria dos tanques, como forma, dimensões e características específicas de design (PRATA et al., 2016). Outros fatores que podem ser destacados são a velocidade do vento, a escolha dos compostos a serem analisados, bem como a temperatura do meio.

Em relação às geometrias de superfícies líquidas passivas, a abordagem adotada pelo modelo WATER9 para estimar as taxas de volatilização considera a razão da pista do vento pela profundidade do

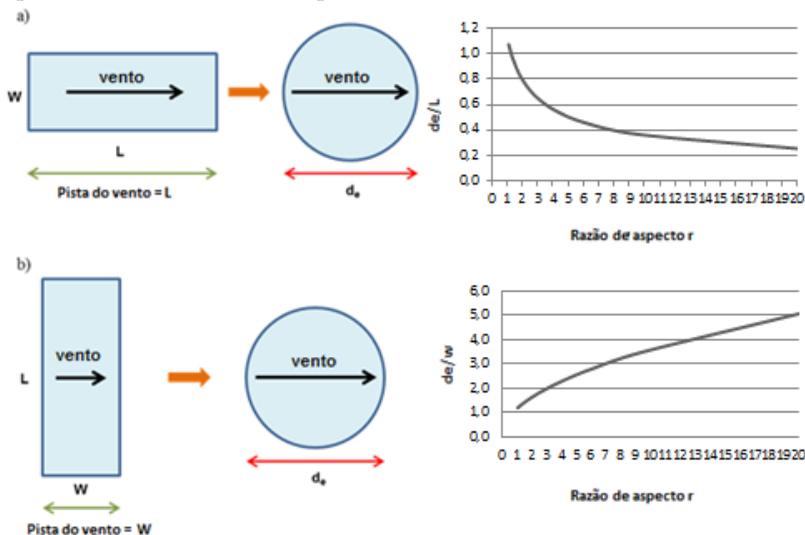
tanque ( $F/D$ ) como parâmetro para enquadramento da formulação que será aplicada para o cálculo de  $k_L$ .

O modelo WATER9 sugere o uso do diâmetro efetivo não apenas para o cálculo do coeficiente de transferência de massa na fase gasosa, como proposto por Mackay e Matsugu (1973), mas também como o parâmetro pista do vento ( $F$ ) nas correlações empíricas que estimam o coeficiente de transferência de massa na fase líquida.

A escolha de usar o diâmetro efetivo como pista do vento apresenta algumas vantagens como a facilidade de cálculo, mesmo para as superfícies com formas geométricas indefinidas, e de evitar múltiplos cálculos que dependem da direção do vento. Entretanto, o diâmetro efetivo não corresponde à real distância da superfície líquida na direção do vento, a qual, por sua vez, é a definição de pista do vento fisicamente consistente com as equações originais para cálculo dos coeficientes de transferência de massa. Sendo assim, o uso do diâmetro efetivo como pista de vento pode introduzir desvios sistemáticos nos resultados do modelo, comparado com os resultados quando a distância real é utilizada.

Conforme apresentado na seção 2.2.2, os coeficientes de transferência de massa da fase líquida ( $k_L$ ) e gasosa ( $k_G$ ) são dependentes da distância ao longo da superfície na direção do vento, uma vez que são influenciados por processos na interface e na camada limite da superfície líquida. Assim, destaca-se a importância da escolha adequada do parâmetro pista do vento ao utilizar modelos de emissão. Segunda Prata et al. (2016), para formas de superfícies que não sejam retangulares ou para as direções de vento não alinhadas com o comprimento ou com a largura do tanque, a definição do parâmetro pista do vento é uma questão complexa. Para exemplificar os casos mais simples, o autor ilustra, através da Figura 7 (adaptada), a diferença entre a utilização da pista do vento como a distância real do tanque e utilizando o diâmetro efetivo para uma superfície retangular. Neste caso, foram considerados dois casos básicos para comparação: Figura 7 (a), quando a direção do vento coincide com o comprimento do tanque e Figura 7 (b), quando a direção do vento coincide com a largura do tanque. Nesses casos, a pista do vento real será o próprio comprimento ( $L$ ) ou a própria largura ( $W$ ) do tanque, respectivamente.

**Figura 7.** Pista do vento original e diâmetro efetivo para superfícies retangulares e seus respectivos gráficos considerando a razão de aspecto.  $W$  e  $L$  correspondem à largura e o comprimento do tanque, respectivamente e  $d_e$  representa o diâmetro efetivo equivalente.



Fonte: PRATA et al. (2016) (adaptado)

Como pode ser observada na Figura 7, a diferença entre o uso do diâmetro efetivo e do comprimento real da geometria como parâmetro da pista do vento depende da direção deste em relação ao tanque e da razão de aspecto da superfície retangular ( $r = L/W$ ). Sendo o diâmetro efetivo representado por  $d_e = \left(\frac{4A}{\pi}\right)^{0,5}$ , as razões entre  $d_e$  e a distância real na direção do vento podem ser representadas por:

$$\frac{d_e}{L} = \left(\frac{4}{\pi}\right)^{0,5} r^{-0,5} \quad \text{e} \quad \frac{d_e}{W} = \left(\frac{4}{\pi}\right)^{0,5} r^{0,5}$$

As variações de  $\frac{d_e}{L}$  e  $\frac{d_e}{W}$  com a razão de aspecto  $r$  estão ilustradas nos gráficos da Figura 7, nos quais é possível comparar a diferença entre as razões dependendo da escolha da pista do vento a ser utilizada.

## 2.6. Método de Monte Carlo

O método de Monte Carlo é um método numérico que permite resolver problemas físicos ou matemáticos através da simulação de processos aleatórios. O conceito básico deste método é simular diversos possíveis cenários a partir de um mecanismo gerador de dados (processo estocástico) para a variável aleatória de interesse (JORION, 1998). Uma vez definidas as variáveis de interesse para a modelagem estocástica, são sorteados valores para cada uma destas variáveis a partir das suas distribuições empíricas de probabilidades. Este conjunto de valores amostrados constitui um cenário aleatório e novos cenários são sorteados até que se tenham estimativas precisas (MELO et al., 1999).

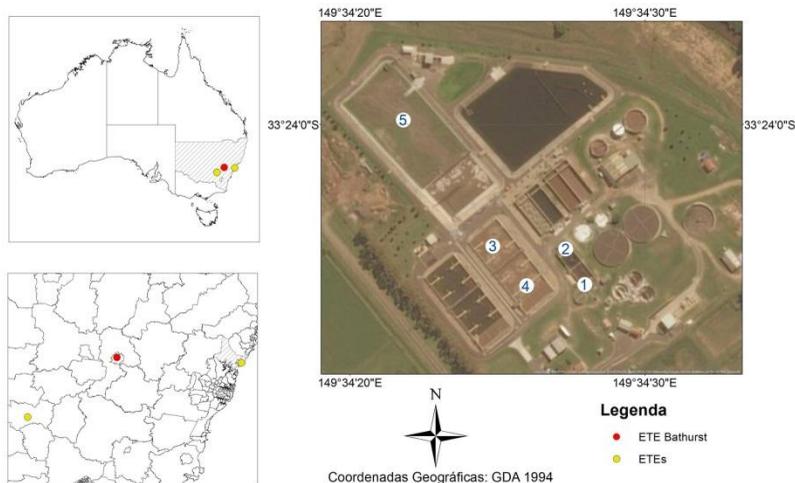
O método de Monte Carlo apresenta importantes vantagens tais como simplicidade conceitual e flexibilidade (KLEIJNEN, 1974). No entanto, como desvantagem do método pode-se destacar a falta de critério para definir o intervalo da frequência acumulada, cujo sorteio aleatório se baseia de acordo com a distribuição uniforme pré-definida.

### 3. METODOLOGIA

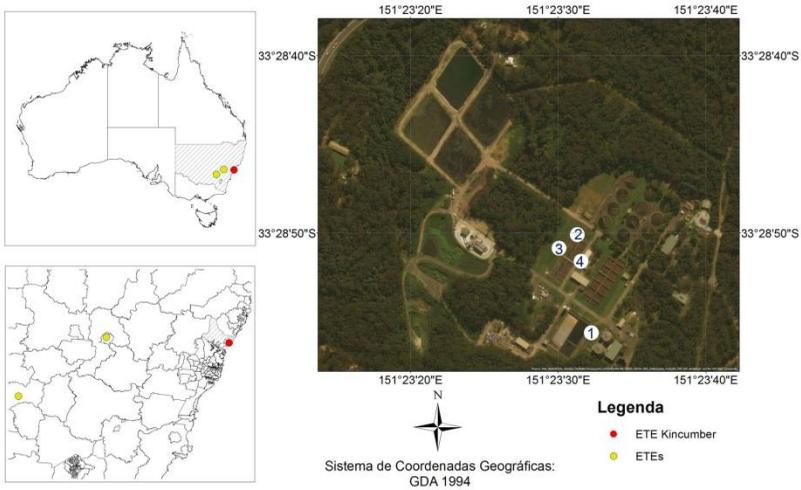
#### 3.1. Seleção das Estações de Tratamento de Esgotos

Com o intuito de avaliar a influência do uso do diâmetro efetivo como parâmetro pista do vento no cálculo dos valores de  $k_L$  e  $k_G$  pelo modelo WATER9, foram realizadas análises de sensibilidade utilizando as dimensões de unidades existentes em três ETEs do Estado de New South Wales, na Austrália. As estações selecionadas para este trabalho foram: ETE 1 - Bathurst Sewage Treatment Plant (operada pelo Bathurst Regional Council); ETE 2 - Kincumber Water Quality Control Centre (operada pelo Gosford City Council); ETE 3 - Young Sewage Treatment Plant (operada pelo Young Shire Council). A localização das ETEs juntamente com a identificação das unidades selecionadas para as análises estão apresentadas nas Figuras 8, 9 e 10, geradas a partir do software ArcGIS.

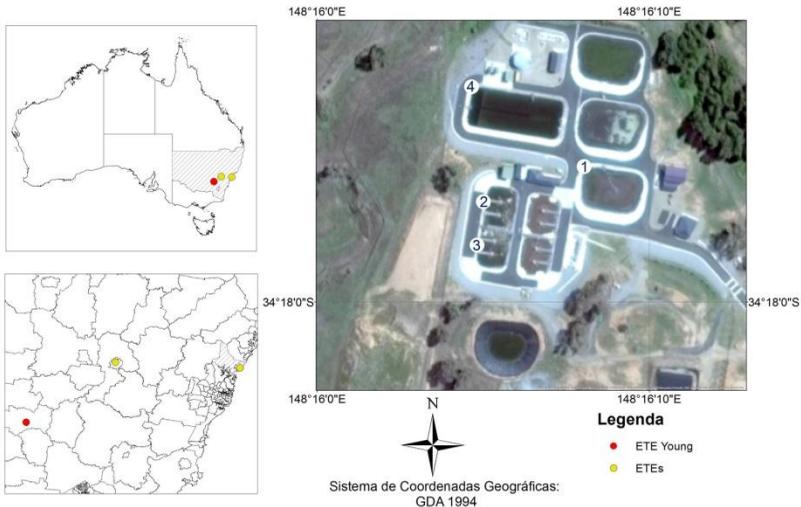
**Figura 8.** Estação de Tratamento de Esgoto de Bathurst - NSW - Austrália



**Figura 9.** Estação de Tratamento de Esgoto de Kincumber- NSW - Austrália



**Figura 10.** Estação de Tratamento de Esgoto de Young - NSW - Austrália



Através do acesso às plantas das ETEs, foram obtidas as dimensões de cada tanque cujas superfícies líquidas foram objeto da análise de sensibilidade. Todas as unidades de superfície livre de forma

retangular (ou aproximadamente retangular) foram consideradas para a análise, incluindo lagoas de equalização do efluente final (as quais normalmente não são fonte de odores) e tanques de aeração (superfícies líquidas não passivas). A razão para a inclusão de tais superfícies deve-se ao fato que, em algumas situações como a má qualidade do efluente final ou mau funcionamento do sistema de aeração, estas superfícies podem se comportar como fontes de odores passivas.

A Tabela 2 apresenta os dados geométricos das unidades avaliadas de cada ETE, em termos de comprimento (L), largura (W) e profundidade (D). Também são apresentadas as respectivas razões de aspecto, áreas, diâmetros efetivos, razões da pista do vento por profundidade (F/D) e razões do diâmetro efetivo pela pista do vento, considerando as diferentes escolhas de pista de vento (comprimento, largura ou diâmetro efetivo).

**Tabela 2.** Características geométricas das superfícies líquidas para cada ETE. L, W e D indicam o comprimento, a largura e a profundidade dos tanques, respectivamente; r a razão de aspecto; A a área superficial;  $d_e$  o diâmetro efetivo; e F a pista do vento.

	Unidades		Dimensões			$r = L/W$	A (m <sup>2</sup> )	$d_e$ (m)	Razão F/D			Razão $d_e/F$	
	N.º	Nome	L (m)	W (m)	D (m)				L/D	W/D	$d_e/D$	$d_e/L$	$d_e/W$
<b>Bathurst</b>	1	Câmara anaeróbia	5	4	4,5	1,3	20	5,0	1,1	0,9	1,1	1,0	1,3
	2	Tanque IDEA – min <sup>a</sup>	37,5	12,5	3,2	3	468,8	24,4	11,7	3,9	7,6	0,7	2,0
	3	Tanque IDEA – min <sup>a</sup>	69	31,5	3,2	2,2	2173,5	52,6	21,6	9,8	16,4	0,8	1,7
	4	Tanque IDEA – max <sup>b</sup>	69	31,5	4,27	2,2	2173,5	52,6	16,2	7,4	12,3	0,8	1,7
	5	Lagoa de equalização, seção rasa - max <sup>b</sup>	107,2	60,6	2,21	1,8	6492,5	90,9	48,5	$\frac{27}{4}$	41,1	0,8	1,5
<b>Kincumber</b>	1	Tanque de sedimentação primário	61,2	22,6	2,58	2,7	1383,1	42,0	23,7	8,8	16,3	0,7	1,9
	2	Tanque de aeração, zona anaeróbia	70,8	6	4,83	11,8	424,5	23,2	14,7	1,2	4,8	0,3	3,9
	3	Tanque de aeração, zona anaeróbia/aeróbia	74,6	6	4,77	12,4	447,6	23,9	15,6	1,3	5	0,3	4,0
	4	Tanque de aeração, zona aeróbia	74,6	12,8	4,53	5,8	954,9	34,9	16,5	2,8	7,7	0,5	2,7
<b>Young</b>	1	Lagoa de estabilização	45,6	32,7	3,6	1,4	1436,7	42,8	12,7	9,1	12,1	0,9	1,3
	2	Tanque IDEA – min <sup>a</sup>	61,8	24,3	3,5	2,5	1475	43,3	17,7	6,9	12,5	0,7	1,8

3	Tanque IDEA – max <sup>b</sup>	61,8	24,3	4	2,5	1475	43,3	15,4	6	10,9	0,7	1,8
4	Lagoa de equalização	65,4	28,7	2	2,3	1818,3	48,1	33,5	$\frac{14,}{7}$	25,1	0,7	1,7

<sup>a</sup>min – refere-se ao nível mínimo de água na unidade.

<sup>b</sup>max – refere-se ao nível máximo de água na unidade.

### 3.2. Inclusão da velocidade do vento na análise de sensibilidade

De acordo com Gostelow (2002), a velocidade do vento é a principal variável para emissões em superfícies líquidas quiescentes. O efeito do vento sobre as emissões está relacionado com o grau de turbulência dentro da fase gasosa e da fase líquida, inclusive pela formação de ondas. A turbulência, por sua vez, afeta diretamente os valores dos coeficientes de transferência de massa  $k_L$  e  $k_G$ .

Para a análise da velocidade do vento, através do método de Monte Carlo, primeiramente foi gerada uma amostra de 1000 valores aleatórios de velocidade do vento ( $U_{10}$ ), entre  $3,25 \text{ m s}^{-1}$  e  $15 \text{ m s}^{-1}$ , obedecendo a uma distribuição uniforme, gerada no software Matlab®. Foi adotada a distribuição uniforme para este trabalho para a obtenção de uma visão geral dos potenciais nos desvios dos coeficientes de transferência de massa, buscando não favorecer casos particulares de velocidade do vento.

O comando utilizado para o desenvolvimento dos valores de velocidade (armazenados na segunda linha da matriz “wind”; a primeira linha refere-se à altura de referência para a velocidade do vento, neste caso, 10 m) está especificado a seguir:

```
wmin = 3.25; % Velocidade mínima do vento
wmax = 15; % Velocidade máxima do vento
nal = 1000; % Número de valores aleatórios

wind = [ones(1,nal)*10; wmin + (wmax-
wmin)*rand(1,nal)];
```

O valor mínimo de velocidade do vento proposto para o intervalo foi determinado de acordo com o comportamento do modelo WATER9. O modelo de Springer (1984), incorporado pelo WATER9, implica que  $k_L$  é constante para velocidades do vento na faixa entre 0 e  $3,25 \text{ m s}^{-1}$ ; portanto valores abaixo de  $3,25 \text{ m s}^{-1}$  não influenciam o resultado dos desvios para os coeficientes de transferência de massa na fase líquida e, além disso, também não dependem da razão F/D, foco de estudo deste trabalho. A velocidade do vento de  $15 \text{ m s}^{-1}$  foi considerada suficiente para um valor limite máximo a ser avaliado para o modelo. Pressupõe-se que, para velocidades do vento acima do valor adotado, é pouco

provável que ocorra impacto decorrente das emissões odorantes, devido à dispersão atmosférica.

### 3.3. Análise com diferentes compostos de relevância ambiental

Os compostos analisados foram selecionados a partir da significância de seus impactos em relação a odores provenientes de estações de tratamento de esgotos e seus diferentes comportamentos com respeito ao processo de volatilização.

A dominância de fase do composto, influenciada pelo valor da constante de Henry, tem efeito direto no resultado das formulações empregadas para o cálculo dos coeficientes de transferência de massa nas fases líquida e gasosa. Como explicado no item 2.2.3, o coeficiente global de transferência de massa da fase líquida ( $K_L$ ) para compostos altamente voláteis é dominado pelas condições de transporte na fase líquida; para compostos pouco voláteis,  $K_L$  é dominado pela fase gasosa. Sendo assim, compostos com dominância na fase líquida apresentam o coeficiente global de transferência de massa ( $K_L$ ) aproximado pelo valor de  $k_L$ , e, por outro lado, para os compostos dominados pela fase gasosa, o coeficiente global é aproximado por  $k_G K_H$ .

Para a análise da resposta do modelo WATER9 a diferentes definições da pista de vento, foram avaliadas seis substâncias causadoras de odores, sendo estas divididas em três categorias:

- Compostos com dominância pela fase líquida
- Compostos com dominância pela fase gasosa
- Compostos com dominância em ambas as fases

A Tabela 3 apresenta os compostos adotados para a análise com seus respectivos valores de constante da Lei de Henry (adimensional) e difusividade no ar e na água ( $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ ).

**Tabela 3.** Características dos compostos selecionados para análise de sensibilidade à temperatura de 25°C

Composto	Dominância de fase	Constante da Lei de Henry (adimensional)	Difusividade no ar ( $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ )	Difusividade na água ( $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ )
Benzeno	Líquida	$2,27 \times 10^{-1}$	$8,80 \times 10^{-6}$	$9,02 \times 10^{-10}$

Sulfeto de Hidrogênio	Líquida	$4,03 \times 10^{-1}$	$1,76 \times 10^{-5}$	$1,61 \times 10^{-9}$
Ácido acético	Gasosa	$1,01 \times 10^{-5}$	$1,13 \times 10^{-5}$	$1,20 \times 10^{-9}$
Ácido fórmico	Gasosa	$4,58 \times 10^{-6}$	$7,90 \times 10^{-6}$	$1,40 \times 10^{-10}$
Acetaldeído	Ambas as fases	$3,10 \times 10^{-3}$	$1,24 \times 10^{-5}$	$1,41 \times 10^{-9}$
Amônia	Ambas as fases	$6,84 \times 10^{-4}$	$1,89 \times 10^{-5}$	$1,76 \times 10^{-9}$

Fonte: Sander (2015), Tan et al. (2011), USEPA (1994).

Os valores da difusividade molecular dos compostos na água e no ar foram obtidos a partir da base de dados da USEPA apresentada no apêndice do manual do Modelo WATER9 (USEPA, 1994), com exceção da amônia. Para este composto, os valores das difusividades foram adotados a partir do trabalho desenvolvido por Tan et al. (2011).

Os coeficientes da Lei de Henry foram obtidos através de Sander (2015), o qual apresenta a compilação de 17350 constantes da Lei de Henry para água como solvente, convertidos em um formato uniforme. Os valores de referência são apresentados por Sander na forma  $C_L/P_G$  (concentração na fase líquida por pressão parcial na fase gasosa), em  $\text{mol.m}^3.\text{Pa}^{-1}$ . Para o cálculo do coeficiente global de transferência de massa da fase líquida ( $K_L$ ), no qual a equação considera  $K_H$  no seu formato adimensional ( $C_G/C_L$ ), foi necessária a conversão dos valores através das seguintes relações:

$$K_{H(\text{adimensional})} = \frac{1}{K_H (\text{mol.m}^{-3}\text{Pa}^{-1})} \times \frac{1}{R T} \quad (25)$$

Onde R é a constante universal dos gases ( $8,314 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ ) e T a temperatura em Kelvin. Foi considerada a temperatura de  $25^\circ\text{C}$  ( $298,15 \text{ K}$ ) para as análises.

### 3.4. Cálculo dos coeficientes de transferência de massa e análise de sensibilidade

Os coeficientes de transferência de massa foram calculados seguindo as equações, as faixas de velocidade e razão F/D propostas pelo modelo WATER9, apresentadas e discutidas na seção 2.3.1 do presente trabalho. A partir das geometrias das ETes, os coeficientes  $k_L$ ,

$k_G$  e  $K_L$  foram estimados considerando os casos em que o comprimento e a largura das superfícies consistem o parâmetro da pista do vento. Os coeficientes foram também estimados assumindo o diâmetro efetivo como pista do vento, resultando em valores alterados  $k_L'$ ,  $k_G'$  e  $K_L'$ . A partir destes resultados foi possível calcular os valores dos desvios relativos para os coeficientes de transferência de massa na fase líquida

$$(k_L' - k_L) / k_L,$$

Sendo  $k_L'$  o coeficiente de transferência de massa líquida calculado utilizando o diâmetro efetivo como pista do vento; e  $k_L$  adotando o comprimento real do tanque como pista do vento, considerando as direções no sentido da largura e do comprimento do tanque.

O mesmo cálculo foi então desenvolvido para o coeficiente de transferência de massa na fase gasosa  $(k_G' - k_G) / k_G$  e para o

coeficiente global de transferência de massa da fase líquida  $(K_L' - K_L) / K_L$ . Essa mesma análise foi repetida para cada composto, para cada um dos 1000 valores aleatórios de velocidade do vento.

Os parâmetros adicionais utilizados como valores de entrada para a estimativa dos coeficientes de transferência de massa  $K_L$ ,  $k_L$  e  $k_G$  estão listados na Tabela 4.

**Tabela 4.** Parâmetros adotados para as análises de sensibilidade a temperatura de 25°C

Parâmetros adotados		
Viscosidade cinemática do ar	$1,54 \times 10^{-5}$	$m^2 s^{-1}$
Viscosidade cinemática da água	$8,93 \times 10^{-7}$	$m^2 s^{-1}$
Difusividade do éter em água	$8,50 \times 10^{-10}$	$m^2 s^{-1}$

As análises foram desenvolvidas através dos softwares Matlab® e Excel. A rotina utilizada pelo Matlab® para os cálculos encontra-se no anexo A.

### 3.5. Análise do valor final da emissão do sulfeto de hidrogênio pelo modelo WATER9

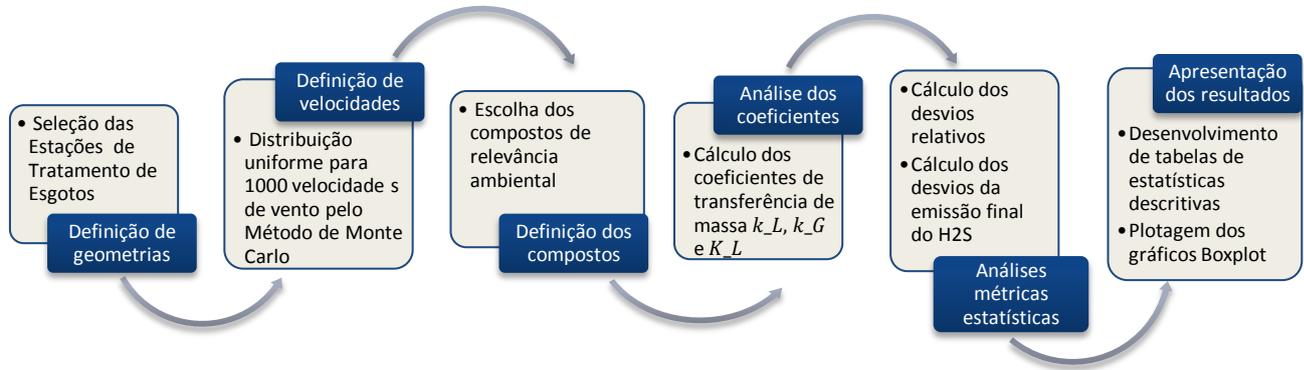
Pela sua grande relevância ambiental, o composto sulfeto de hidrogênio ( $H_2S$ ) foi escolhido para exemplificação de como os desvios relativos dos coeficientes de transferência de massa, avaliados na análise de sensibilidade, se traduzem em desvios na taxa de emissão. A produção de sulfeto de hidrogênio em esgotos está associada com a corrosão de concreto e metais no sistema de coleta, problemas operacionais nas ETEs, bem como vinculado a sérios incômodos pelas emissões de odores. No esgoto doméstico a geração de sulfetos é proveniente da redução de sulfatos ou de matéria orgânica composta de enxofre.

Por não se tratar do objetivo deste trabalho a estimativa de emissões reais, o valor da concentração de sulfeto de hidrogênio na fase líquida ( $C_L$ ) foi adotado como 1,7 mg/L ( $1,7 \times 10^{-3} \text{kg m}^{-3}$ ) para todas as unidades. Este dado foi obtido a partir da média dos valores medidos por Rodrigues (2011) na segunda campanha de análises do efluente de entrada da lagoa anaeróbia de tratamento de esgotos domésticos de Porto Canoa, ES. A velocidade do vento foi considerada constante em 5 m s<sup>-1</sup> para as análises. Para cada unidade das ETEs, a emissão foi calculada aplicando-se a Equação 9, considerando-se os diferentes valores de  $K_L$  correspondentes às diferentes escolhas de pista de vento (comprimento, largura e diâmetro efetivo).

A abordagem descrita pelo modelo WATER9 para estimar as emissões de superfícies líquidas quiescentes sem biodegradação inclui os seguintes passos:

1. Estimar os coeficientes de transferência de massa nas fases líquida ( $k_L$ ) e gasosa ( $k_G$ );
2. Estimar a constante da Lei de Henry;
3. Estimar o coeficiente global de transferência de massa da fase líquida ( $K_L$ );
4. Estimar a concentração do composto em fase líquida ( $C_L$ );
5. Estimar a emissão final do composto (E)

Um fluxograma explicativo da metodologia do trabalho está apresentado na Figura 11.

**Figura 11.** Fluxograma explicativo da metodologia do trabalho



## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os valores dos coeficientes individuais  $k_L$  e  $k_G$  foram calculados, através do software Matlab®, seguindo as formulações apresentadas na Tabela 1, para as três alternativas de pista do vento: no sentido do comprimento, no sentido da largura e utilizando o diâmetro efetivo como parâmetro. A partir dos valores obtidos para a pista do vento de cada ETE, foram calculadas as razões F/D, dividindo-se a distância da pista do vento escolhida pela profundidade do tanque. O coeficiente global  $K_L$  foi estimado para cada caso pela Equação 8 com base nos valores dos coeficientes de transferência de massa na fase líquida e gasosa resultantes.

A partir dos resultados de  $k_L$ ,  $k_G$  e  $K_L$ , foram calculados os desvios relativos comparando a utilização da pista de vento real (sendo esta correspondente ao comprimento ou à largura do tanque, respectivamente, para o caso de alinhamento longitudinal ou transversal da direção do vento) e o uso do diâmetro efetivo (procedimento adotado pelo WATER9). A mesma análise foi repetida para cada composto em todas as unidades das ETEs listadas na Tabela 2, para cada um dos 1000 valores aleatórios de velocidade do vento.

Nas subseções a seguir, a análise da distribuição dos desvios relativos gerados para o coeficiente global de transferência de massa da fase líquida ( $K_L$ ) referentes às diferentes geometrias selecionadas e para cada composto estão indicados em forma de tabela e gráficos boxplot.

Nas tabelas, são apresentadas as seguintes variáveis descritivas da distribuição dos desvios relativos: média, desvio padrão, percentil 10, máximo e mínimo. O percentil 10 representa o valor em relação ao qual 90% dos valores dos desvios relativos são maiores. Os resultados das análises dos coeficientes de transferência de massa na fase líquida ( $k_L$ ) e na fase gasosa ( $k_G$ ) para os seis compostos encontram-se nos apêndices A e B, respectivamente.

### 4.1. Compostos com dominância na fase líquida

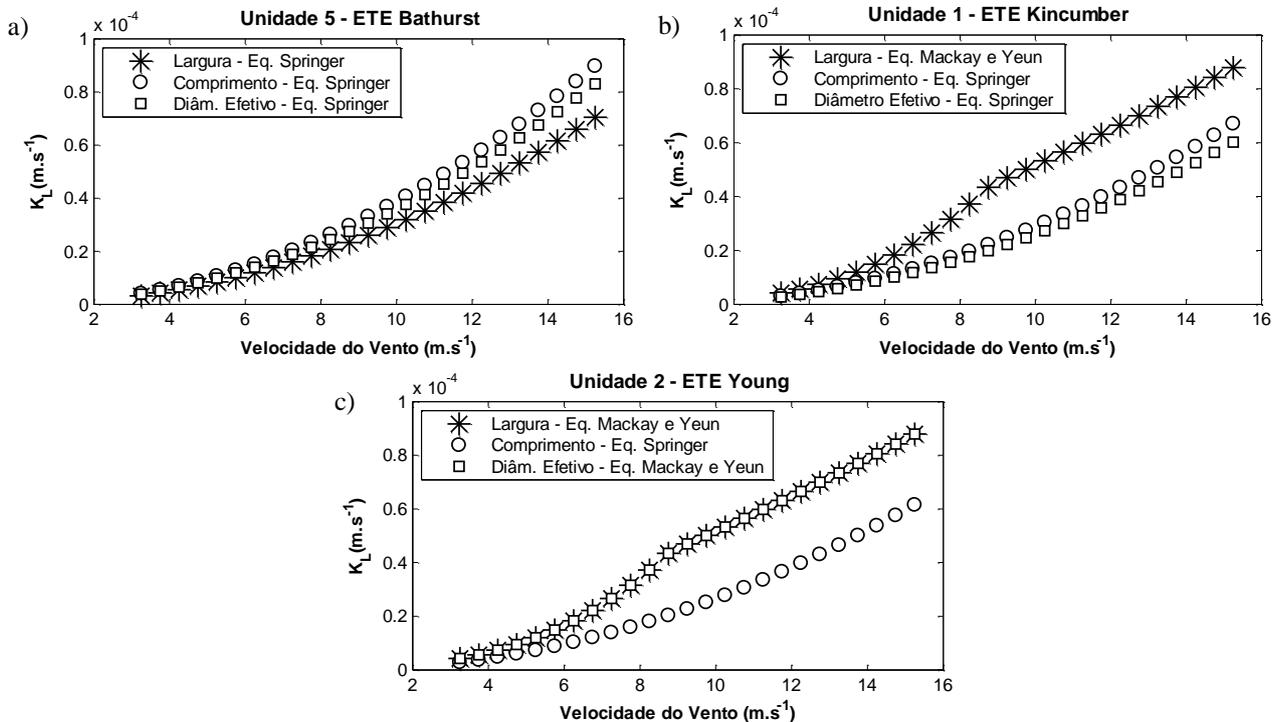
Para analisar a resposta do modelo WATER9 para compostos com dominância na fase líquida, foram selecionados o benzeno e o sulfeto de hidrogênio, dos quais o coeficiente global de transferência de massa ( $K_L$ ) é predominantemente influenciado pelo coeficiente de transferência da fase líquida ( $k_L$ ), como previamente explicado no item 2.2.3.

Observa-se que os desvios no valor de  $k_L$  ocorrem nas seguintes circunstâncias: (i) quando a escolha do parâmetro pista do vento leva a distintas faixas da razão F/D (Tabela 1), resultando no cálculo de  $k_L$  por diferentes formulações; ou (ii) quando a razão F/D calculada para o diâmetro efetivo ou para a pista do vento real estiver na faixa entre 14 e 51,2, tendo em vista que, para este caso, a razão F/D é um parâmetro linear na correlação (Equação 14).

A fim de ilustrar de forma mais clara a influência da velocidade do vento nos desvios resultantes da escolha do parâmetro pista do vento para os compostos dominados pela fase líquida, foram selecionadas como exemplo três diferentes geometrias de superfície líquida para o sulfeto de hidrogênio. A Figura 12 mostra, para essas três unidades, os distintos comportamentos de  $K_L$  para a faixa de velocidade do vento utilizada neste trabalho. Para confecção desta figura, foram utilizadas 25 velocidades de vento entre 3,25 e 15 m s<sup>-1</sup> com espaçamento de 0,5 m s<sup>-1</sup> entre elas. A unidade 5 de Bathurst (Figura 12 (a)) se enquadra na circunstância (ii), na qual foi utilizada a Equação 14 de Springer et al. (1984) para o cálculo de  $K_L$  para as três escolhas de pista do vento. Sendo assim, os perfis das curvas geradas seguiram o mesmo formato, variando de acordo com a escolha da pista do vento como discutido na seção 2.5: menores valores de  $K_L$  quando a pista do vento é aproximada pela largura (menores distâncias) e maiores valores de  $K_L$  quando adotado o comprimento do tanque (maiores distâncias); com o diâmetro efetivo, o valor de  $K_L$  foi intermediário. Ainda na Figura 12 é possível perceber o aumento dos desvios absolutos no valor de  $K_L$  com o aumento da velocidade do vento.

Para a unidade 1 de Kincumber (Figura 12(b)) e os desvios ocorreram para ambas as circunstâncias (i) e (ii). Percebe-se a diferença significativa nos valores de  $K_L$  em relação à velocidade do vento nos casos onde ocorre a mudança de equação para o cálculo do coeficiente (circunstância (i)). Para as situações nas quais foram utilizadas as equações 16 e 17 de Mackay e Yeun, os valores de  $K_L$  foram muito superiores quando comparados com os valores gerados pela equação 14 de Springer (esse também é o tipo de desvio que se observa para a unidade 2 de Young, Figura 12(c)). No entanto, mesmo quando calculado pela equação de Springer, os desvios nos valores de  $K_L$  foram maiores com o aumento da velocidade do vento, tendo em vista que as variáveis pista e velocidade do vento são parâmetros de entrada para o cálculo de  $k_L$ .

**Figura 12.** Análise de  $K_L$  para a faixa de vento entre 3,25 e 15 m s<sup>-1</sup> para o sulfeto de hidrogênio, em unidades selecionadas.



A Tabela 5 apresenta a análise estatística dos desvios relativos de  $K_L$  para o benzeno, considerando os resultados referentes aos 1000 valores de velocidade do vento, amostrados aleatoriamente de acordo com o método de Monte Carlo; a Figura 13 ilustra, em formato box plot, as distribuições dos valores absolutos de  $K_L$  e dos respectivos desvios relativos. A Tabela 6 e a Figura 14 apresentam resultados análogos para o sulfeto de hidrogênio.

De acordo com as análises de sensibilidade, os maiores desvios para o benzeno foram 142,59% para Bathurst, 148,55% para Kincumber e 145,62% para Young. Para a análise do sulfeto de hidrogênio os desvios relativos de maior valor foram 119,52% para Bathurst, 124,80% para Kincumber e 122,24% para Young. Os casos de maiores desvios estão relacionados com a mudança de equação no cálculo de  $k_L$  a partir das faixas da razão F/D (situação (i) descrita anteriormente). Por exemplo, pode-se destacar a unidade 4 de Bathurst, para a qual  $k_L$  foi calculado pela Equação 16 quando utilizados o diâmetro efetivo (F/D = 12,3) e a largura (F/D = 7,4) como pista do vento, uma vez que as razões F/D são inferiores a 14 (Tabela 2); por outro lado, o valor de  $k_L$  foi estimado pela Equação 14 quando utilizado o comprimento do tanque (F/D = 16,2) como pista do vento, pois a razão adequa-se na faixa  $14 < F/D < 51,2$ . Embora menores, os desvios que ocorrem nos casos em que F/D está entre 14 e 51,2 para as diferentes escolhas de pista de vento (situação (ii)) podem alcançar valores significativos, como acontece com a unidade 5 de Bathurst, por exemplo.

Para ambos os compostos, as unidades 1 e 2 de Bathurst e a unidade 1 de Young não apresentaram desvio, pois, nestes casos, todas as escolhas da pista do vento resultam em razões F/D inferiores a 14; conseqüentemente, para todos os casos  $k_L$  foi calculado pelas correlações de Mackay e Yeun (1983), que são independentes da razão F/D.

Percebe-se que os maiores desvios relativos positivos são superiores a 100%, frequentemente com desvio relativo médio da ordem de 100% para o benzeno e 80% para o sulfeto de hidrogênio, o que implica numa superestimação grave do valor da emissão final dos compostos. Por outro lado, é importante destacar a ocorrência de desvios negativos extremos superiores a -50% (por exemplo, -58,62% e -58,75% para as unidades 3 de Bathurst e 1 de Kincumber, respectivamente, na análise do benzeno e, -54,26% e -54,39% para as mesmas unidades, na análise do sulfeto de hidrogênio). Os valores dos desvios negativos e superiores a 50% significam que o uso do diâmetro efetivo produziu

uma subestimação do cálculo de  $K_L$  resultando em valores que representam menos da metade do que seria estimado se a pista do vento real (nesses casos, a largura do tanque) fosse utilizada.

Para a análise de ambos os compostos, percebe-se que a ETE Kincumber apresentou mudanças de equação no cálculo de  $k_L$  em todas as unidades, porém os maiores desvios ocorreram para a unidade 2, tanque de aeração (zona anaeróbia), tendo a pista do vento no sentido do comprimento do tanque. Salientam-se os altos valores dos percentis 10 para esta estação (indicando que em 90% dos casos os erros foram maiores que o valor apresentado), configurando uma constância significativa de grandes desvios.

**Tabela 5.** Desvios relativos para os valores de  $K_L$  para o composto benzeno.

Unidades		Vento no sentido do comprimento do tanque					Vento no sentido da largura do tanque				
N.º	Nome	Média	Desvio Padrão	Percentil 10 <sup>a</sup>	Máximo	Mínimo	Média	Desvio Padrão	Percentil 10 <sup>c</sup>	Máximo	Mínimo
<b>Bathurst</b>	1 Câmara anaeróbia	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	-0,02%	0,01%	0,01%	0,03%	0,01%
	2 Tanque IDEA 1 – min <sup>a</sup>	0,05%	0,02%	0,02%	0,07%	0,01%	-0,07%	0,03%	0,03%	0,10%	0,02%
	3 Tanque IDEA 2 – min <sup>a</sup>	-7,20%	0,02%	-7,17%	-7,24%	-7,16%	-	5,51%	-41,73%	-58,62%	-38,39%
	4 Tanque IDEA 2 – max <sup>b</sup>	99,89%	21,94%	72,24%	142,59%	62,91%	-0,06%	0,02%	0,02%	0,09%	0,02%
	5 Lagoa de equalização, seção rasa - max <sup>b</sup>	-7,46%	0,03%	-7,42%	-7,52%	-7,41%	17,78%	0,08%	17,67%	17,91%	17,64%
<b>Kincumber</b>	1 Tanque de sedimentação primário	-10,17%	0,03%	-10,12%	-10,23%	-10,11%	-	5,50%	-41,90%	-58,75%	-38,57%
	2 Tanque de aeração, zona anaeróbia	104,77%	22,48%	76,50%	148,55%	66,95%	-0,14%	0,05%	0,05%	0,20%	0,04%
	3 Tanque de aeração, zona anaeróbia/aeróbia	101,68%	22,14%	73,85%	144,80%	64,44%	-0,14%	0,05%	0,05%	0,21%	0,04%
	4 Tanque de aeração, zona aeróbia	99,06%	21,86%	71,56%	141,60%	62,28%	-0,11%	0,04%	0,04%	0,16%	0,03%

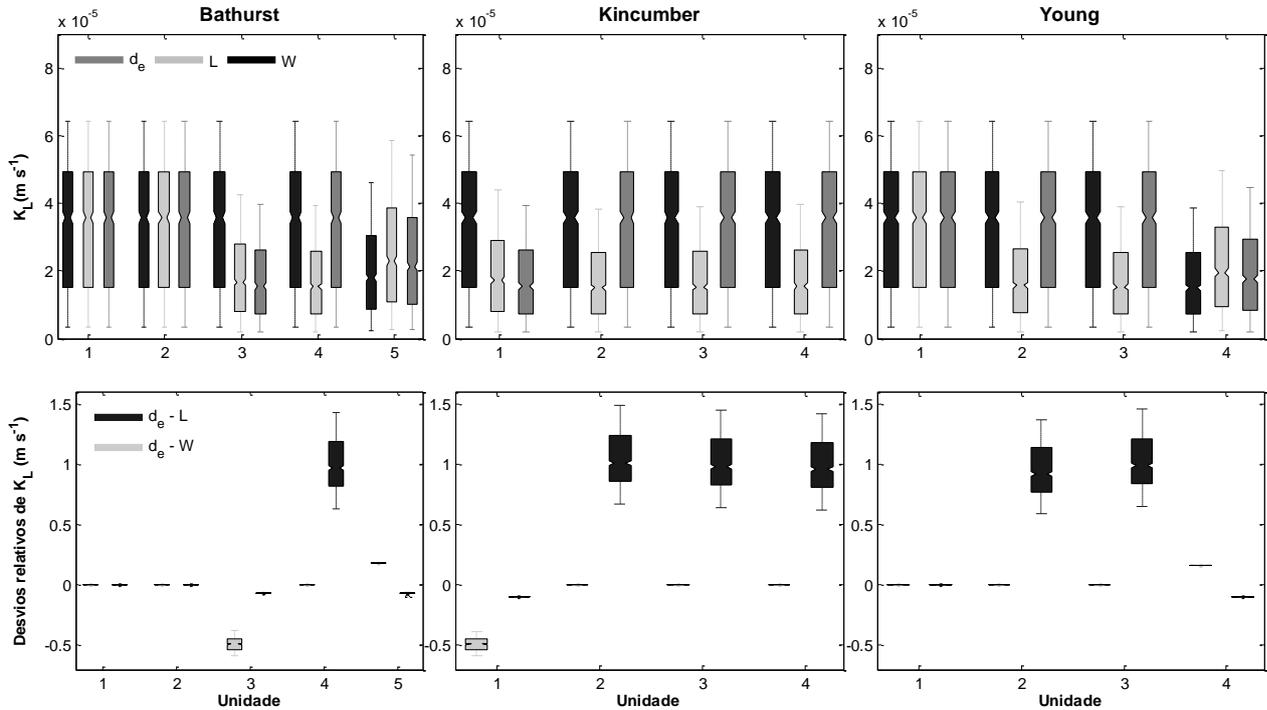
<b>Young</b>	1	Lagoa de estabilização	0,01%	0,00%	0,00%	0,01%	0,00%	-0,03%	0,01%	0,01%	0,05%	0,01%
	2	Tanque IDEA – min <sup>a</sup>	95,41%	21,45%	68,40%	137,16%	59,29%	-0,07%	0,03%	0,03%	0,10%	0,02%
	3	Tanque IDEA – max <sup>b</sup>	102,37%	22,22%	74,38%	145,62%	64,94%	-0,07%	0,03%	0,03%	0,10%	0,02%
	4	Lagoa de equalização	-10,17%	0,04%	-10,12%	-10,23%	-10,11%	16,10%	0,06%	16,02%	16,20%	16,00%

<sup>a</sup>min – refere-se ao nível mínimo de água na unidade.

<sup>b</sup>max – refere-se ao nível máximo de água na unidade.

<sup>c</sup>Refere-se ao valor ao qual 90% dos desvios relativos são superiores.

**Figura 13.** Análise para os valores absolutos de  $K_L$  e seus respectivos desvios relativos para o composto benzeno nas ETEs Bathurst, Kincumber e Young.  $d_e$  é o diâmetro efetivo, L o comprimento e W a largura do tanque.



**Tabela 6.** Desvios relativos para os valores de  $K_L$  para o composto sulfeto de hidrogênio.

Unidades		Vento no sentido do comprimento do tanque					Vento no sentido da largura do tanque				
N.º	Nome	Média	Desvio Padrão	Percentil 10 <sup>a</sup>	Máximo	Mínimo	Média	Desvio Padrão	Percentil 10 <sup>c</sup>	Máximo	Mínimo
<b>Bathurst</b>	1 Câmara anaeróbia	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	-0,01%	0,00%	0,00%	0,01%	0,00%
	2 Tanque IDEIA 1 – min <sup>a</sup>	0,02%	0,01%	0,01%	0,03%	0,01%	-0,03%	0,01%	0,01%	0,05%	0,01%
	3 Tanque IDEIA 2 – min <sup>a</sup>	-7,23%	0,01%	-7,21%	-7,25%	-7,21%	-	6,40%	-35,18%	-54,26%	-32,11%
	4 Tanque IDEIA 2 – max <sup>b</sup>	79,53%	20,64%	54,94%	119,52%	47,88%	-0,03%	0,01%	0,01%	0,04%	0,01%
	5 Lagoa de equalização, seção rasa – max <sup>b</sup>	-7,50%	0,02%	-7,48%	-7,53%	-7,47%	17,87%	0,04%	17,81%	17,94%	17,80%
<b>Kincumber</b>	1 Tanque de sedimentação primário	-10,21%	0,02%	-10,18%	-10,24%	-10,18%	-	6,38%	-35,36%	-54,39%	-32,30%
	2 Tanque de aeração, zona anaeróbia	83,83%	21,14%	58,60%	124,80%	51,45%	-0,07%	0,03%	0,02%	0,10%	0,02%
	3 Tanque de aeração, zona anaeróbia/aeróbia	81,05%	20,82%	56,20%	121,40%	49,16%	-0,07%	0,03%	0,02%	0,10%	0,02%
	4 Tanque de aeração, zona aeróbia	78,73%	20,56%	54,22%	118,55%	47,24%	-0,05%	0,02%	0,02%	0,08%	0,01%

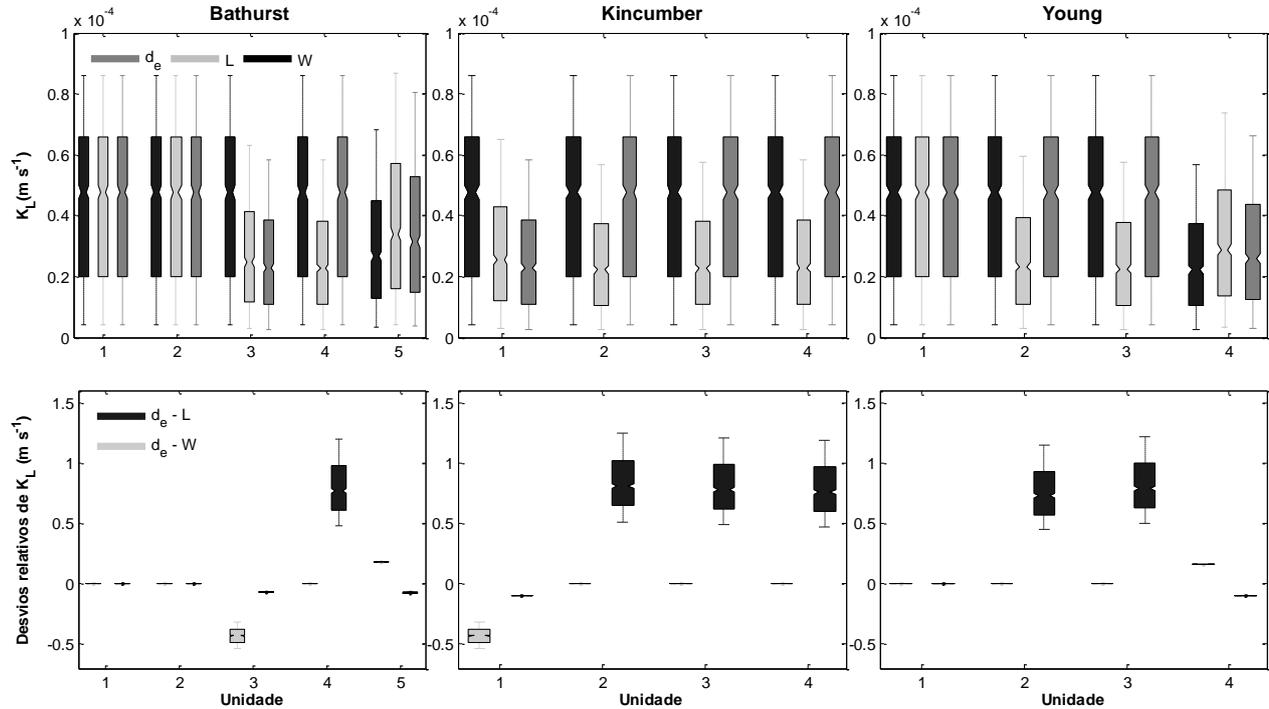
<b>Young</b>	1	Lagoa de estabilização	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	-0,02%	0,01%	0,01%	0,02%	0,00%
	2	Tanque IDEA – min <sup>a</sup>	75,48%	20,18%	51,43%	114,57%	44,56%	-0,03%	0,01%	0,01%	0,05%	0,01%
	3	Tanque IDEA – max <sup>b</sup>	81,75%	20,90%	56,85%	122,24%	49,71%	-0,03%	0,01%	0,01%	0,05%	0,01%
	4	Lagoa de equalização	-10,21%	0,02%	-10,19%	-10,25%	-10,18%	16,17%	0,03%	16,13%	16,22%	16,11%

<sup>a</sup>min – refere-se ao nível mínimo de água na unidade.

<sup>b</sup>max – refere-se ao nível máximo de água na unidade.

<sup>c</sup>Refere-se ao valor ao qual 90% dos desvios relativos são superiores.

**Figura 14.** Análise para os valores absolutos de  $K_L$  e seus respectivos desvios relativos para o composto sulfeto de hidrogênio nas ETEs Bathurst, Kincumber e Young.  $d_e$  é o diâmetro efetivo, L o comprimento e W a largura do tanque.

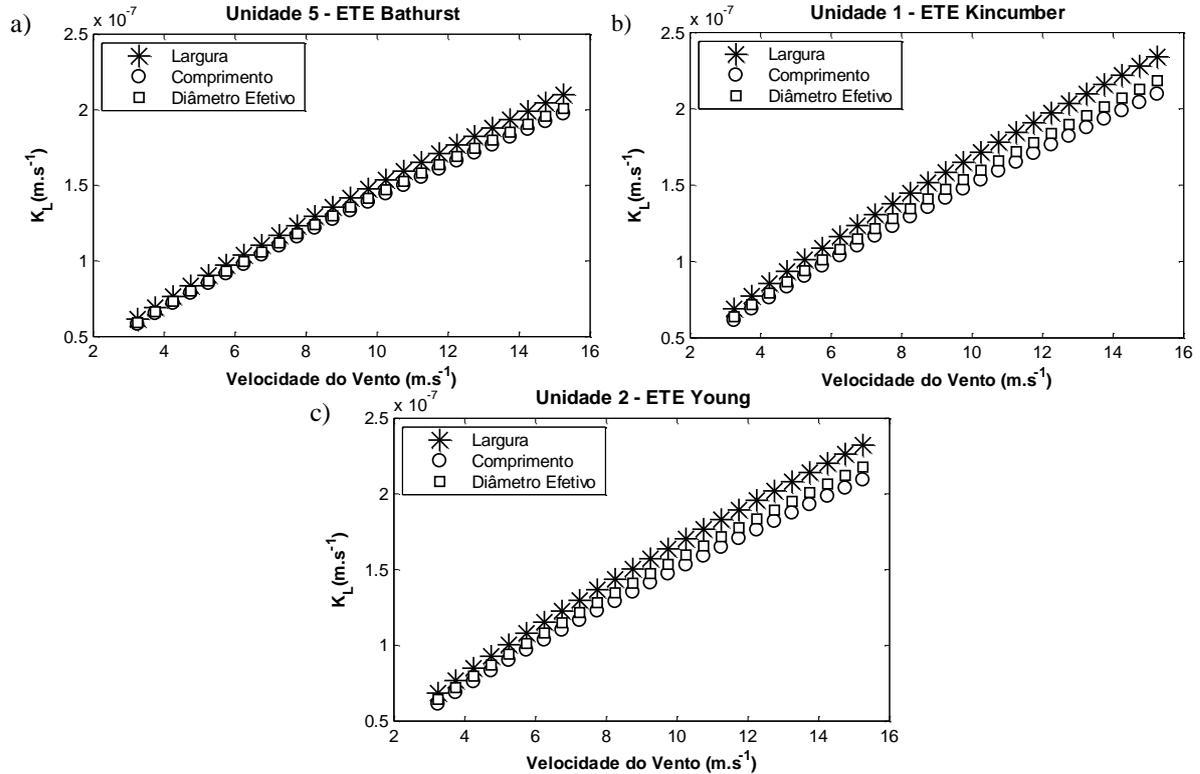


## 4.2. Compostos com dominância na fase gasosa

Os compostos dominados pela fase gasosa apresentam o coeficiente global de transferência de massa ( $K_L$ ) aproximado por  $k_G K_H$ , enquanto que  $k_L$  torna-se negligenciável na expressão. Portanto, o valor final do coeficiente global de transferência de massa a ser utilizado para determinar a emissão do composto é predominantemente dependente da correlação de Mackay e Matsugu (Equação 10). Percebe-se a partir dos resultados que os desvios relativos não são tão expressivos como aqueles gerados para os compostos dominados pela fase líquida. Esta constatação está relacionada ao fato de que  $k_G$  é calculado por apenas uma equação. No entanto, mesmo que em menores proporções, ainda existem desvios relativos dependendo da escolha do parâmetro pista do vento, tendo em vista que este é um dado de entrada para o cálculo de  $k_G$ .

Com o intuito de ilustrar de forma mais clara a influência da velocidade do vento nos desvios resultantes da escolha do parâmetro pista do vento para os compostos dominados pela fase gasosa, as mesmas três geometrias de superfície líquida selecionadas para o sulfeto de hidrogênio na subseção 4.1 foram analisadas para o ácido acético. A Figura 15 mostra, para essas três unidades, os distintos comportamentos de  $K_L$  para a faixa de velocidade do vento utilizada neste trabalho. Para confecção desta figura, foram utilizadas 25 velocidades de vento entre 3,25 e 15 m s<sup>-1</sup> com espaçamento de 0,5 m s<sup>-1</sup> entre elas. Percebe-se a partir dos gráficos que os desvios são menos significativos quando comparados àqueles gerados para os compostos com dominância na fase líquida, devido à utilização de apenas uma fórmula para o cálculo de  $k_G$ . No entanto, é notável o aumento da diferença absoluta nos valores de  $K_L$  com o aumento da velocidade do vento, principalmente para as ETEs Kincumber (Figura 15(b)) e Young (Figura 15(c)). Para os três gráficos, os maiores valores de  $K_L$  foram gerados pela escolha da largura como pista do vento. Este resultado pode ser explicado pelo fato de que, para o filme gasoso, quanto maior a pista do vento, maior é a espessura da camada limite, ocasionando uma maior concentração de poluente próximo à superfície. Com o acúmulo de poluente na interface líquido-gás, menor é a transferência do poluente para a atmosfera e consequentemente menor a emissão dos compostos.

**Figura 15.** Análise de  $K_L$  para a faixa de vento entre 3,25 e 15 m s<sup>-1</sup> para o ácido acético, para três unidade selecionadas.



A Tabela 7 apresenta a análise estatística dos desvios relativos de  $K_L$  para o ácido acético, considerando os resultados referentes aos 1000 valores de velocidade do vento, amostrados aleatoriamente de acordo com o método de Monte Carlo; a Figura 16 ilustra, em formato boxplot, as distribuições dos valores absolutos de  $K_L$  e dos respectivos desvios relativos. A Tabela 8 e a Figura 17 apresentam resultados análogos para o ácido fórmico.

Para ambos os compostos, os maiores desvios relativos de  $K_L$  ocorreram na unidade 3 de Kincumber. Para o ácido acético este valor representou 14,38% no sentido do comprimento do tanque e -14,05% no sentido da largura do tanque, enquanto que para o ácido fórmico, os desvios máximos foram 16,54% e -14,05%, no sentido do comprimento e da largura do tanque, respectivamente. Para as ETEs Bathurst e Young não houve desvios relativos significativos (todos de ordem menor que 10%) para os compostos dominados pela fase gasosa. Conforme explicado por Prata et al. (2016), os desvios relativos no cálculo de  $k_G$  aumentam com o aumento da razão de aspecto do tanque; isso explica porque as unidades 2, 3 e 4 de Kincumber foram as únicas com desvios relativos maiores que 10%: essas unidades apresentam maiores razões de aspecto.

**Tabela 7.** Desvios relativos para os valores de  $K_L$  para o composto ácido acético.

Unidades		Vento no sentido do comprimento do tanque					Vento no sentido da largura do tanque				
N.º	Nome	Média	Desvio Padrão	Percentil 10 <sup>a</sup>	Máximo	Mínimo	Média	Desvio Padrão	Percentil 10 <sup>c</sup>	Máximo	Mínimo
<b>Bathurst</b>	1 Câmara anaeróbia	-0,10%	0,00%	-0,10%	-0,10%	-0,10%	-2,51%	0,01%	-2,49%	-2,51%	-2,47%
	2 Tanque IDEA 1 – min <sup>a</sup>	4,80%	0,02%	4,77%	4,81%	4,74%	-7,07%	0,03%	-7,02%	-7,08%	-6,98%
	3 Tanque IDEA 2 – min <sup>a</sup>	2,93%	0,06%	2,84%	2,98%	2,75%	-5,88%	0,19%	-5,65%	-6,45%	-5,62%
	4 Tanque IDEA 2 – max <sup>b</sup>	3,47%	0,22%	3,21%	4,12%	3,18%	-5,46%	0,02%	-5,43%	-5,47%	-5,39%
	5 Lagoa de equalização, seção rasa - max <sup>b</sup>	1,76%	0,04%	1,71%	1,80%	1,65%	-4,22%	0,08%	-4,08%	-4,30%	-3,94%
<b>Kincumber</b>	1 Tanque de sedimentação primário	4,09%	0,08%	3,96%	4,17%	3,83%	-6,98%	0,20%	-6,74%	-7,55%	-6,71%
	2 Tanque de aeração, zona anaeróbia	13,48%	0,22%	13,21%	14,11%	13,17%	-13,77%	0,05%	-13,68%	-13,80%	-13,60%
	3 Tanque de aeração, zona anaeróbia/aeróbia	13,78%	0,21%	13,52%	14,38%	13,49%	-14,01%	0,05%	-13,93%	-14,05%	-13,84%
	4 Tanque de aeração, zona aeróbia	9,15%	0,21%	8,90%	9,76%	8,86%	-10,38%	0,04%	-10,32%	-10,41%	-10,26%

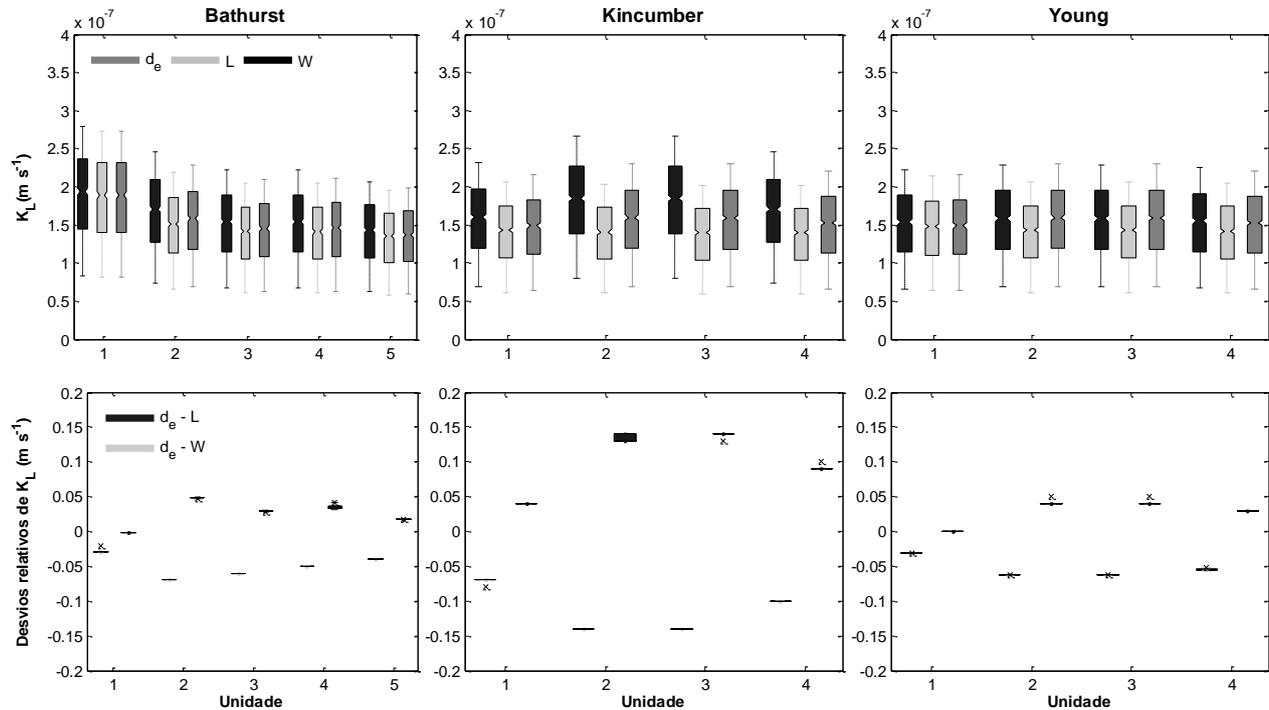
<b>Young</b>	1	Lagoa de estabilização	0,49%	0,00%	0,49%	0,50%	0,49%	-3,09%	0,01%	-3,07%	-3,09%	-3,05%
	2	Tanque IDEA – min <sup>a</sup>	4,30%	0,21%	4,05%	4,92%	4,02%	-6,23%	0,02%	-6,19%	-6,24%	-6,16%
	3	Tanque IDEA – max <sup>b</sup>	4,34%	0,23%	4,07%	5,02%	4,04%	-6,23%	0,02%	-6,19%	-6,24%	-6,16%
	4	Lagoa de equalização	3,14%	0,07%	3,03%	3,20%	2,92%	-5,50%	0,11%	-5,33%	-5,61%	-5,15%

<sup>a</sup>min – refere-se ao nível mínimo de água na unidade.

<sup>b</sup>max – refere-se ao nível máximo de água na unidade.

<sup>c</sup>Refere-se ao valor ao qual 90% dos desvios relativos são superiores.

**Figura 16.** Análise para os valores absolutos de  $K_L$  e seus respectivos desvios relativos para o composto ácido acético nas ETEs Bathurst, Kincumber e Young.  $d_e$  é o diâmetro efetivo, L o comprimento e W a largura do tanque.



**Tabela 8.** Desvios relativos para os valores de  $K_L$  para o composto Ácido Fórmico.

Unidades		Vento no sentido do comprimento do tanque					Vento no sentido da largura do tanque				
N.º	Nome	Média	Desvio Padrão	Percentil 10 <sup>a</sup>	Máximo	Mínimo	Média	Desvio Padrão	Percentil 10 <sup>c</sup>	Máximo	Mínimo
<b>Bathurst</b>	1 Câmara anaeróbia	-0,10%	0,00%	-0,10%	-0,10%	-0,10%	-2,51%	0,01%	-2,49%	-2,51%	-2,49%
	2 Tanque IDEA 1 – min <sup>a</sup>	4,80%	0,01%	4,78%	4,81%	4,77%	-7,07%	0,02%	-7,04%	-7,08%	-7,02%
	3 Tanque IDEA 2 – min <sup>a</sup>	2,88%	0,08%	2,75%	2,96%	2,61%	-6,38%	0,53%	-5,87%	-8,20%	-5,81%
	4 Tanque IDEA 2 – max <sup>b</sup>	4,01%	0,59%	3,44%	6,04%	3,39%	-5,46%	0,01%	-5,44%	-5,47%	-5,42%
	5 Lagoa de equalização, seção rasa – max <sup>b</sup>	1,73%	0,05%	1,65%	1,78%	1,56%	-4,14%	0,12%	-3,95%	-4,27%	-3,74%
<b>Kincumber</b>	1 Tanque de sedimentação primário	4,02%	0,12%	3,83%	4,14%	3,63%	-7,48%	0,54%	-6,96%	-9,33%	-6,91%
	2 Tanque de aeração, zona anaeróbia	14,08%	0,64%	13,47%	16,30%	13,41%	-13,77%	0,04%	-13,71%	-13,80%	-13,67%
	3 Tanque de aeração, zona anaeróbia/aeróbia	14,38%	0,62%	13,78%	16,54%	13,72%	-14,02%	0,04%	-13,95%	-14,05%	-13,92%
	4 Tanque de aeração, zona aeróbia	9,71%	0,60%	9,14%	11,78%	9,08%	-10,38%	0,03%	-10,34%	-10,41%	-10,31%

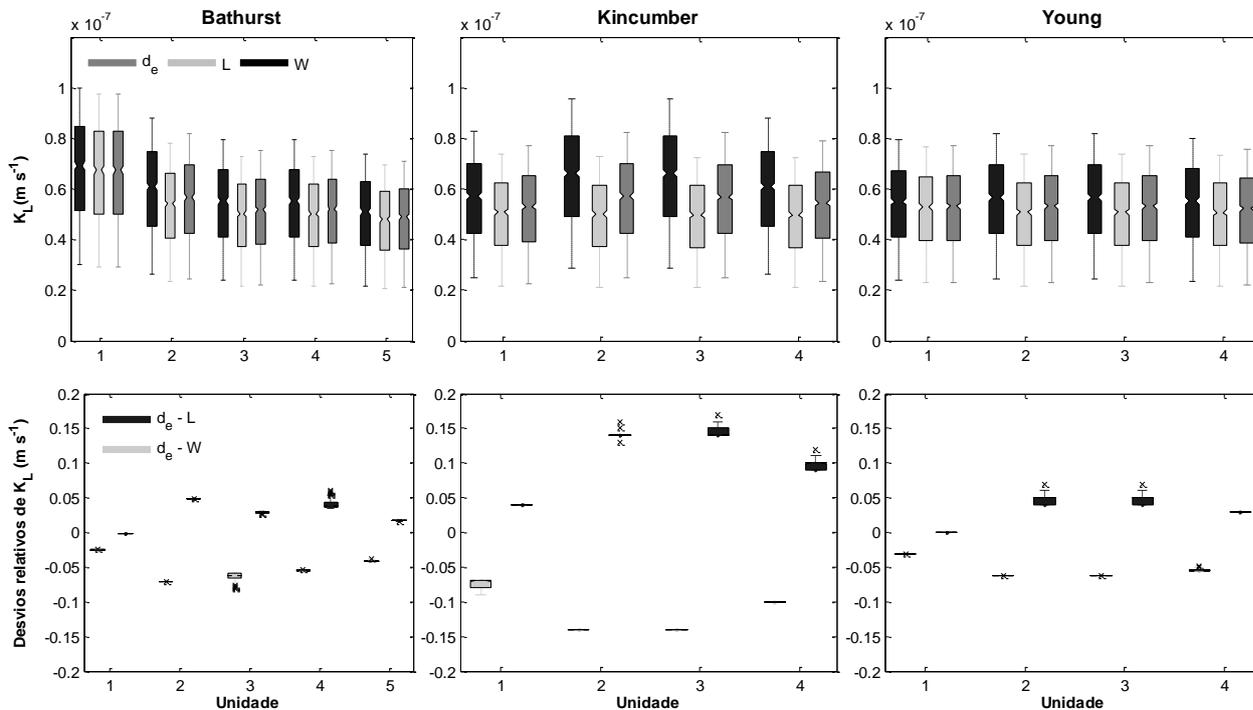
<b>Young</b>	1	Lagoa de estabilização	0,49%	0,00%	0,49%	0,50%	0,49%	-3,09%	0,01%	-3,07%	-3,09%	-3,07%
	2	Tanque IDEA – min <sup>a</sup>	4,84%	0,58%	4,29%	6,85%	4,23%	-6,23%	0,02%	-6,20%	-6,24%	-6,19%
	3	Tanque IDEA – max <sup>b</sup>	4,90%	0,61%	4,31%	7,00%	4,26%	-6,23%	0,02%	-6,20%	-6,24%	-6,19%
	4	Lagoa de equalização	3,08%	0,10%	2,92%	3,17%	2,76%	-5,41%	0,16%	-5,15%	-5,56%	-4,89%

<sup>a</sup>min – refere-se ao nível mínimo de água na unidade.

<sup>b</sup>max – refere-se ao nível máximo de água na unidade.

<sup>c</sup>Refere-se ao valor ao qual 90% dos desvios relativos são superiores.

**Figura 17.** Análise para os valores absolutos de  $K_L$  e seus respectivos desvios relativos para o composto ácido fórmico nas ETES Bathurst, Kincumber e Young.  $d_e$  é o diâmetro efetivo, L o comprimento e W a largura do tanque.



### 4.3. Compostos com dominância em ambas as fases

Para os compostos dominados pelas fases líquida e gasosa, a equação para o cálculo do coeficiente global de transferência de massa (Equação 8) é utilizada sem negligenciar nenhum dos termos. Portanto, as condições de ambos os filmes influenciam significativamente o valor final de  $K_L$  a ser utilizado no cálculo da emissão dos compostos. A Tabela 9 apresenta a análise estatística dos desvios relativos de  $K_L$  para o acetaldeído, considerando os resultados referentes aos 1000 valores de velocidade do vento, amostrados aleatoriamente de acordo com o método de Monte Carlo; a Figura 18 ilustra, em formato boxplot, as distribuições dos valores absolutos de  $K_L$  e dos respectivos desvios relativos. A Tabela 10 e a Figura 19 apresentam resultados análogos para o amônia.

O acetaldeído apresentou maiores desvios relativos quando comparado aos da amônia, tendo em vista que sua constante da Lei de Henry ( $K_H = 3,10 \times 10^{-3}$ ) é superior ao da amônia ( $K_H = 6,84 \times 10^{-4}$ ), o que aproxima o composto àqueles com dominância pela fase líquida, como pode ser observado na Figura 3. Mesmo que em diferentes proporções, os maiores erros relativos aconteceram, para ambos os compostos, nas unidades 4 de Bathurst, 2 de Kincumber e 3 de Young. Assim como para os compostos dominados pela fase líquida, os maiores desvios neste caso são consequência das alterações de fórmulas para a estimativa do coeficiente de transferência de massa na fase líquida ( $k_L$ ), dependendo da faixa da razão F/D. Como o valor de  $k_L$  é incorporado significativamente no valor do coeficiente global  $K_L$  (em maior proporção para o acetaldeído), grandes desvios em  $k_L$  resultam em consideráveis desvios em  $K_L$ .

O maior desvio para o acetaldeído (77,31%), no sentido do comprimento do tanque 2 de Kincumber, é decorrente de  $k_L$  ter sido calculado pela Equação 16 quando utilizado o diâmetro efetivo como pista do vento, e pela Equação 14, quando o mesmo foi calculado assumindo o comprimento do tanque como parâmetro.

**Tabela 9.** Desvios relativos para os valores de  $K_L$  para o composto acetaldeído

Unidades		Vento no sentido do comprimento do tanque					Vento no sentido da largura do tanque				
N.º	Nome	Média	Desvio Padrão	Percentil 10 <sup>a</sup>	Máximo	Mínimo	Média	Desvio Padrão	Percentil 10 <sup>c</sup>	Máximo	Mínimo
<b>Bathurst</b>	1 Câmara anaeróbia	-0,04%	0,01%	-0,02%	-0,05%	-0,01%	-0,93%	0,26%	-0,47%	-1,20%	-0,33%
	2 Tanque IDEA 1 – min <sup>a</sup>	1,96%	0,54%	1,04%	2,50%	0,73%	-2,88%	0,79%	-1,53%	-3,69%	-1,07%
	3 Tanque IDEA 2 – min <sup>a</sup>	-4,24%	0,97%	-3,00%	-6,15%	-2,76%	-33,37%	5,69%	-24,16%	-41,04%	-21,41%
	4 Tanque IDEA 2 – max <sup>b</sup>	49,38%	12,39%	29,95%	67,14%	25,40%	-2,33%	0,62%	-1,26%	-2,96%	-0,89%
	5 Lagoa de equalização, seção rasa – max <sup>b</sup>	-4,04%	1,01%	-2,78%	-6,14%	-2,56%	9,62%	2,41%	6,61%	14,62%	6,08%
<b>Kincumber</b>	1 Tanque de sedimentação primário	-6,08%	1,35%	-4,35%	-8,73%	-4,01%	-34,00%	5,63%	-24,92%	-41,72%	-22,17%
	2 Tanque de aeração, zona anaeróbia	57,71%	12,73%	38,17%	77,31%	33,39%	-5,60%	1,53%	-2,96%	-7,17%	-2,08%
	3 Tanque de aeração, zona anaeróbia/aeróbia	56,10%	12,45%	37,08%	75,46%	32,39%	-5,71%	1,56%	-3,02%	-7,30%	-2,13%
	4 Tanque de aeração, zona aeróbia	52,10%	12,24%	33,19%	70,60%	28,63%	-4,33%	1,17%	-2,31%	-5,52%	-1,63%

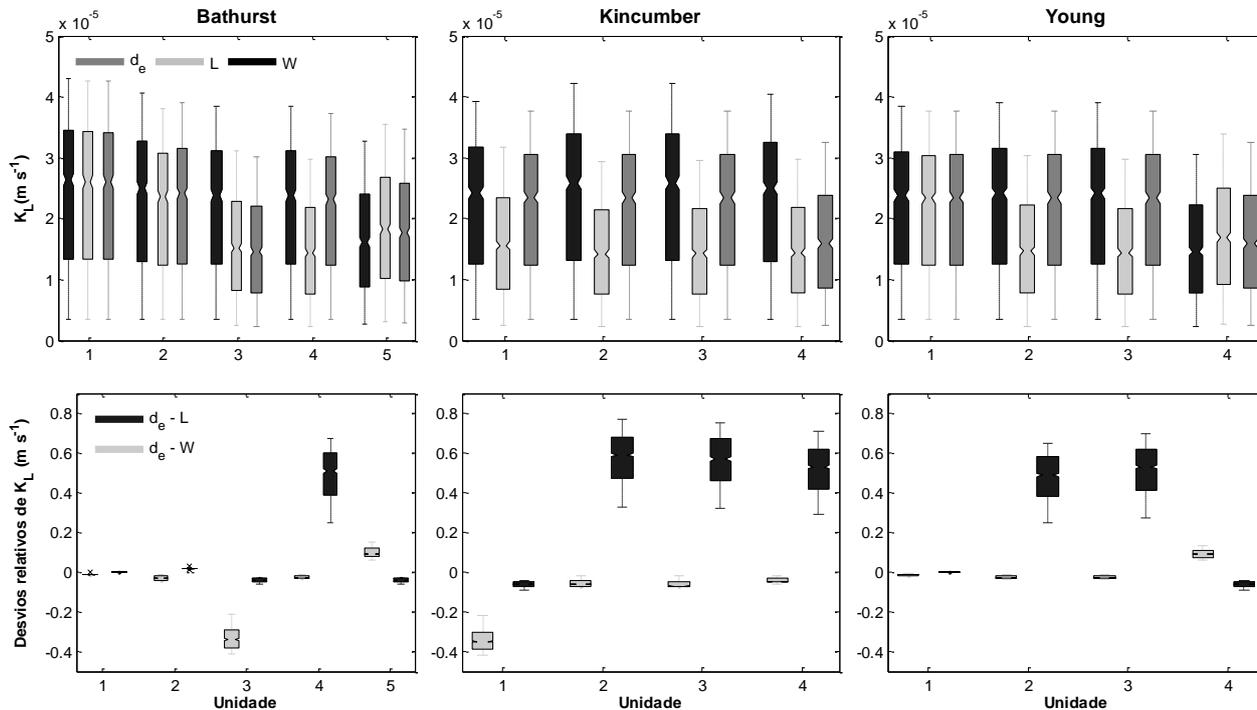
<b>Young</b>	1	Lagoa de estabilização	0,21%	0,06%	0,11%	0,27%	0,08%	-1,30%	0,35%	-0,70%	-1,66%	-0,50%
	2	Tanque IDEA – min <sup>a</sup>	47,72%	12,04%	28,96%	65,46%	24,51%	-2,63%	0,71%	-1,41%	-3,35%	-1,00%
	3	Tanque IDEA – max <sup>b</sup>	51,45%	12,64%	31,63%	69,64%	26,98%	-2,63%	0,71%	-1,41%	-3,35%	-1,00%
	4	Lagoa de equalização	-5,98%	1,33%	-4,28%	-8,65%	-3,96%	9,29%	2,16%	6,54%	13,63%	6,02%

<sup>a</sup>min – refere-se ao nível mínimo de água na unidade.

<sup>b</sup>max – refere-se ao nível máximo de água na unidade.

<sup>c</sup>Refere-se ao valor ao qual 90% dos desvios relativos são superiores.

**Figura 18.** Análise para os valores absolutos de  $K_L$  e seus respectivos desvios relativos para o composto acetaldeído nas ETEs Bathurst, Kincumber e Young.  $d_e$  é o diâmetro efetivo, L o comprimento e W a largura do tanque.



**Tabela 10.** Desvios relativos para os valores de  $K_L$  para o composto amônia

Unidades		Vento no sentido do comprimento do tanque					Vento no sentido da largura do tanque				
N.º	Nome	Média	Desvio Padrão	Percentil 10 <sup>a</sup>	Máximo	Mínimo	Média	Desvio Padrão	Percentil 10 <sup>c</sup>	Máximo	Mínimo
<b>Bathurst</b>	1 Câmara anaeróbia	-0,07%	0,01%	-0,05%	-0,08%	-0,04%	-1,69%	0,30%	-1,17%	-1,96%	-0,90%
	2 Tanque IDEA 1 – min <sup>a</sup>	3,41%	0,55%	2,45%	3,88%	1,93%	-5,02%	0,80%	-3,61%	-5,72%	-2,83%
	3 Tanque IDEA 2 – min <sup>a</sup>	-1,04%	1,21%	-0,14%	3,93%	0,00%	-20,05%	4,31%	-13,22%	-24,64%	-11,78%
	4 Tanque IDEA 2 – max <sup>b</sup>	22,88%	6,64%	12,69%	31,29%	10,86%	-3,96%	0,60%	-2,90%	-4,48%	-2,30%
	5 Lagoa de equalização, seção rasa – max <sup>b</sup>	-1,11%	1,01%	-0,07%	3,69%	0,00%	2,63%	2,42%	0,18%	8,77%	0,00%
<b>Kincumber</b>	1 Tanque de sedimentação primário	-1,58%	1,70%	-0,16%	5,65%	0,00%	-21,00%	4,26%	-14,23%	-25,28%	-12,78%
	2 Tanque de aeração, zona anaeróbia	32,41%	6,57%	22,12%	39,20%	20,17%	-9,76%	1,57%	-7,01%	-11,13%	-5,51%
	3 Tanque de aeração, zona anaeróbia/aeróbia	31,80%	6,33%	21,88%	38,54%	19,97%	-9,94%	1,59%	-7,15%	-11,33%	-5,61%
	4 Tanque de aeração, zona aeróbia	27,34%	6,32%	17,49%	33,73%	15,65%	-7,45%	1,17%	-5,40%	-8,46%	-4,26%

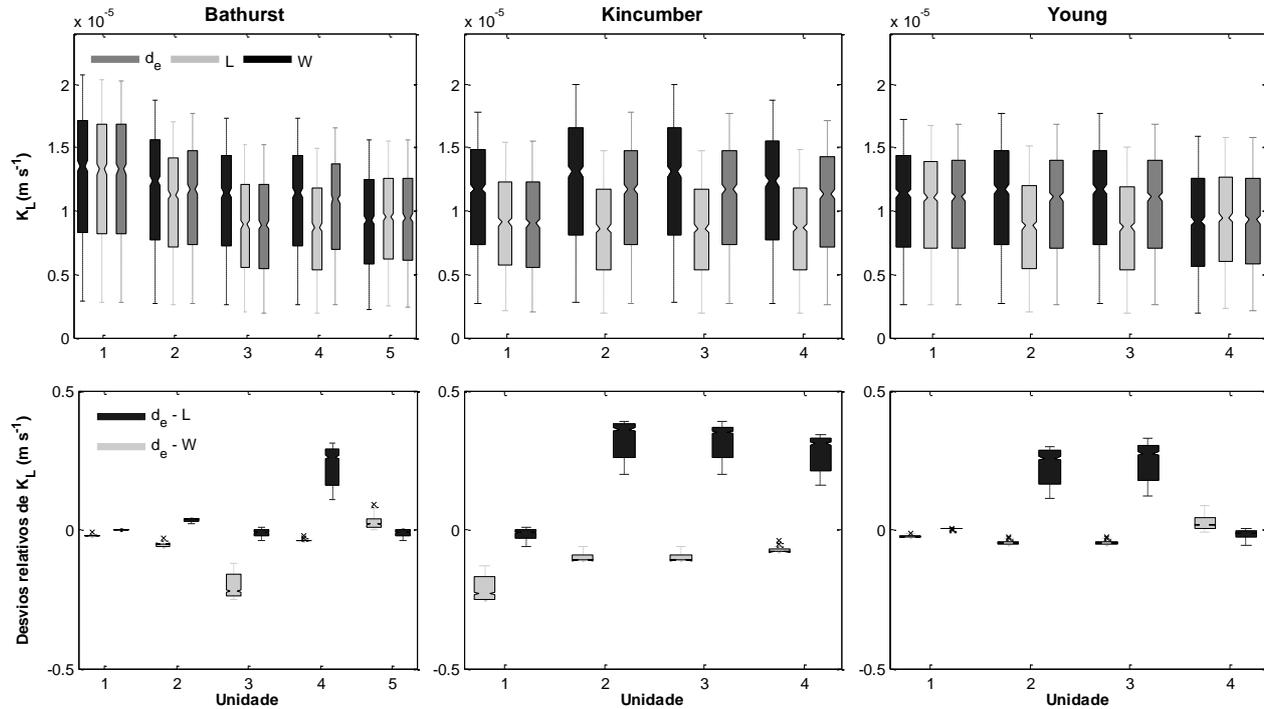
<b>Young</b>	1	Lagoa de estabilização	0,36%	0,06%	0,26%	0,40%	0,21%	-2,23%	0,34%	-1,63%	-2,53%	-1,29%
	2	Tanque IDEA – min <sup>a</sup>	22,67%	6,32%	12,87%	29,87%	11,08%	-4,50%	0,69%	-3,28%	-5,10%	-2,59%
	3	Tanque IDEA – max <sup>b</sup>	24,39%	6,83%	13,90%	32,99%	12,03%	-4,50%	0,69%	-3,28%	-5,10%	-2,59%
	4	Lagoa de equalização	-1,74%	1,56%	-0,13%	5,54%	0,00%	2,41%	2,53%	-0,22%	8,58%	0,00%

<sup>a</sup>min – refere-se ao nível mínimo de água na unidade.

<sup>b</sup>max – refere-se ao nível máximo de água na unidade.

<sup>c</sup>Refere-se ao valor ao qual 90% dos desvios relativos são superiores.

**Figura 19.** Análise para os valores absolutos de  $K_L$  e seus respectivos desvios relativos para o composto amônia nas ETEs Bathurst, Kincumber e Young.  $d_e$  é o diâmetro efetivo, L o comprimento e W a largura do tanque.



#### 4.4. Estimativa dos desvios para emissão final do sulfeto de hidrogênio

A Tabela 11 apresenta os valores absolutos do coeficiente global de transferência de massa ( $K_L$ ) para a emissão final do sulfeto de hidrogênio e seus respectivos desvios relativos para as três ETEs estudadas. A análise de sensibilidade, realizada com o objetivo de exemplificar o efeito dos desvios de  $K_L$  no cálculo da emissão, foi realizada considerando a concentração de sulfeto de hidrogênio na fase líquida ( $C_L$ ) a 1,70 mg/L ( $1,70 \times 10^{-3} \text{kg m}^{-3}$ ) e velocidade do vento a 5 m s<sup>-1</sup>.

Caracterizando uma superestimação dos valores calculados, os desvios relativos mais altos na emissão do sulfeto de hidrogênio foram 64,58% para Bathurst, 68,48% para Kincumber e 66,61% para Young, todos relacionados à pista do vento no sentido do comprimento do tanque. Por outro lado, destacam-se os desvios relativos negativos - 38,98% para a unidade 3 de Bathurst, - 39,15% para a unidade 1 de Kincumber e -10,24% para a unidade 4 de Young, configurando valores subestimados da emissão do  $H_2S$ .

O sulfeto de hidrogênio é um composto com limite extremamente baixo de percepção de odor podendo apresentar alta toxicidade e ocasionar severos problemas de saúde, dependendo de sua concentração na atmosfera e do tempo de exposição. Percebe-se, portanto, a significância da escolha da abordagem para derivação da pista do vento como parâmetro de entrada no modelo WATER9, principalmente no que diz respeito a possíveis desvios negativos, os quais representam subestimação da emissão final do sulfeto de hidrogênio.

**Tabela 11.** Análise de desvios relativos para emissão final de sulfeto de hidrogênio

	Tipo da unidade		$K_L$ ( $10^{-6}$ m.s $^{-1}$ )			Emissão final ( $10^{-6}$ kg.s $^{-1}$ )			Desvios relativos	
	N.º	Nome	$L$	$W$	$De$	$L$	$W$	$De$	$De-L$	$De-W$
<b>Bathurst</b>	1	Câmara anaeróbia	10,69	10,69	10,69	0,36	0,36	0,36	0,00%	0,00%
	2	Tanque IDEA – min <sup>a</sup>	10,68	10,68	10,68	8,53	8,53	8,53	0,01%	-0,01%
	3	Tanque IDEA – min <sup>a</sup>	7,03	10,68	6,52	26,02	39,56	24,14	-7,24%	-38,98%
	4	Tanque IDEA – max <sup>b</sup>	6,49	10,68	10,68	24,03	39,56	39,55	64,58%	-0,01%
	5	Lagoa de equalização, seção rasa - max <sup>b</sup>	9,70	7,61	8,97	107,40	84,23	99,32	-7,52%	17,92%
<b>Kincumber</b>	1	Tanque de sedimentação primário	7,24	10,68	6,50	17,07	25,18	15,32	-10,23%	-39,15%
	2	Tanque de aeração, zona anaeróbia	6,34	10,69	10,68	4,59	7,73	7,73	68,48%	-0,03%
	3	Tanque de aeração, zona anaeróbia/aeróbia	6,44	10,69	10,68	4,91	8,15	8,15	65,93%	-0,03%
	4	Tanque de aeração, zona aeróbia	6,52	10,68	10,68	10,61	17,38	17,38	63,82%	-0,02%
<b>Young</b>	1	Lagoa de estabilização	10,68	10,68	10,68	34,16	34,16	34,16	0,00%	-0,01%
	2	Tanque IDEA – min <sup>a</sup>	6,64	10,68	10,68	16,99	27,33	27,33	60,85%	-0,01%
	3	Tanque IDEA – max <sup>b</sup>	6,41	10,68	10,68	16,40	27,33	27,33	66,61%	-0,01%
	4	Lagoa de equalização	8,22	6,35	7,38	20,88	16,13	18,74	-10,24%	16,21%

## 5. CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

Este trabalho teve como proposta analisar a ocorrência e a significância dos desvios relativos gerados pelo uso do diâmetro efetivo como pista do vento em superfícies líquidas passivas presentes em Estações de Tratamento de Esgotos, pelo modelo WATER9 (USEPA, 1994, 2001). As simulações foram realizadas levando em conta os parâmetros velocidade do vento, geometria da superfície líquida, coeficiente da Lei de Henry e difusividade molecular dos compostos. Os desvios foram avaliados a partir de análises de sensibilidade para três ETEs através do software Matlab®, das quais é possível elencar as seguintes conclusões:

- O modelo WATER9 apresentou resultados satisfatórios para velocidades do vento na faixa entre 3,25 m/s e 6m/s. Para estes valores os desvios nos resultados dos coeficientes de transferência de massa foram considerados insignificantes;
- O modelo WATER9 propõe uma série de equações para os cálculos de  $k_L$  e  $k_G$  a partir de diferentes referências. No entanto, constata-se que as correlações de Mackay & Yeun (1983) e Springer et al. (1984) não convergem de uma forma suave nos limites de suas faixas de aplicação;
- O uso do diâmetro efetivo como pista do vento é um parâmetro fictício, proposto por Mackay e Matsugu (1973) para o cálculo de  $k_G$ . No entanto, quando adotado pelo modelo WATER9, principalmente nas formulações de Springer et al. (1984) para o cálculo de  $k_L$ , levam a erros sistemáticos expressivos;
- A dominância de fase dos compostos influencia diretamente o valor final do cálculo do coeficiente global de transferência de massa ( $K_L$ ). Para os compostos voláteis, dominados pela fase líquida, os desvios relativos foram mais significativos;
- Os desvios relativos comprovados são extremamente significativos, podendo subestimar ou superestimar impactos de emissão de compostos odorantes;
- A velocidade do vento tem influência direta nos desvios de  $K_L$  para todos os tipos de compostos analisados. No entanto, este

parâmetro apresentou ser mais representativo para os compostos que apresentam dominância pela fase líquida, devido à mudança de correlação para o cálculo de  $k_L$ .

### **5.1. Recomendações para trabalhos futuros**

- Avaliar a resposta do modelo WATER9 em relação à escolha da pista do vento no cálculo do coeficiente global de transferência de massa, considerando variações na temperatura (consequentemente, nas propriedades químicas dos compostos);
- Analisar a influência da variação da velocidade do vento sobre a resposta do modelo WATER9 em relação à escolha da pista do vento no cálculo do coeficiente global de transferência de massa, utilizando registros reais de velocidades do vento em diferentes localizações;
- Analisar a influência da variação da velocidade do vento sobre a resposta do modelo WATER9 em relação à escolha da pista do vento no cálculo do coeficiente global de transferência de massa, com ajuste de distribuição probabilística para velocidades do vento geradas através do método de Monte Carlo (distribuição não uniforme);
- Realizar medições da taxa de emissões de odores em escala laboratorial e na prática para possíveis comparações com os valores de emissão gerados através do modelo WATER9.



## 6. REFERÊNCIAS

CAPUTO, M.; GIMENEZ, M.; SCHLAMP, M. Intercomparison of atmospheric dispersion models. *Atmospheric Environment*, v. 37, n. 18, p. 2435-2449, 2003.

CHAO, H.-P.; LEE, J.-F.; LEE, C.-K., HUANG, H.-C. An alternative method for predicting organic solute volatilization rates under gas and liquid turbulence. **Chemosphere**, v.59, p.711-720. 2005.

CIMORELLI, A. J., PERRY, S. G., VENKATRAMAN, A., WEIL, J. C., PAINE, R. J., WILSON, R. B., LEE, R. F., PETERS, W. D., BRODE, R. W. AERMOD: A Dispersion Model for Industrial Source Applications Part I: General Model Formulation and Boundary Layer Characterization. *Journal of Applied Meteorology*. V.44 p. 683 - 693, 2004.

ENVIROMEGA. Toxchem+ software for modeling fate of toxics in wastewater. Version 3.21. Enviromega, Inc. Dundas Ontario, Canada. 2003.

GOSTELOW, P. The modelling of odours from sewage treatment Works. 2002. 391 f. Thesis (Eng.D. of Engineering) – Cranfield University, School of Water Sciences, Cranfield, 2002.

GOSTELOW, P.; PARSONS, S. A.; COBB, J. Development of an odorant emission model for sewage treatment works. *Water Science and Technology*. v. 44, n.9, p.181-188, 2001.

GOSTELOW, P.; PARSONS, S.a.; STUETZ, R.m.. Odour measurements for sewage treatment works. **Water Research**, [s.l.], v. 35, n. 3, p.579-597, fev. 2001.

HOLMES, N. MORAWASKA, L. A review of dispersion modeling and its application to the dispersion of particles: An overview of different dispersion models available. *Atmospheric Environment*. V.40 p.5902 - 5928, 2006.

HUDSON, N.; AYOKO, G. A. Odour sampling 1: Physical chemistry considerations. **Bioresource Technology**, v. 99, p. 3982–3992. 2008.

JORION, P. Value at Risk: A Nova Fonte de Referência para o Controle do Risco de Mercado, São Paulo, Bolsa de Mercadorias & Futuros, pp. 221-230. 1998.

KLEIJNEN, J.P.C. Statistical Techniques in Simulation, In: Manual de Metodologia – Programa ANAFIN Versão 2.0, Relatório Técnico, Rio de Janeiro, Brasil. 1974.

LEWIS, W. K.; WHITMAN, W. G. Principles of gas absorption. **Ind. Eng. Chem.**, v. 16, p. 12. 1924.

MACKAY D., MATSUGU R. S. Evaporation rates of liquid hydrocarbon spills on land and water. Canadian Journal of Chemical Engineering, 51, 434-439. 1973.

MACKAY, D.; YEUN, A. T. K.. Mass-transfer coefficient correlations for volatilization of organic solutes from water. Environmental Science & Technology, v. 17, n. 4, p. 211-217. 1983.

MELO, A.C.G., GORENSTIN, B.G., OLIVEIRA, A.M., “Análise Financeira de Projetos de Investimento sob o Enfoque de Incertezas”, In: VII Seminário Nacional de Produção e Transmissão de Energia Elétrica – VII SNPTEE”, Paraná, Brasil, Out. 1999.

METCALF & EDDY. Wastewater engineering: treatment, disposal and reuse. Metcalf & Eddy. Inc. 3 ed, 1334 pp. 1991

PRATA JR, Ademir. Câmara de fluxo dinâmica: uma análise computacional da estimativa da emissão de sulfeto de hidrogênio em superfícies líquidas quiescentes. 60 p. Trabalho de conclusão de curso – Universidade Federal do Espírito Santos, Vitória. 2013.

PRATA, A. A.; CALVO, M. J.; BONCARDO, G.; SIVRET, E. C.; SANTOS, J. M.; TIMCHENKO, V.; STUETZ, R. M.. Influence of the fetch parameter on results from empirical correlations for estimating odorous emissions at passive liquid surfaces. **Water Science And Technology**, [s.l.], v. 74, n. 8, 6 set. 2016.

RODRIGUES, Augusto César. **Estimativa da taxa de emissão de sulfeto de hidrogênio em lagoa anaeróbia no tratamento de esgotos domésticos**. 2011. 80 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia

Ambiental, Centro Tecnológico, Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória. 2011.

SÁ, L. M. Modelagem matemática da formação e emissão do gás sulfídrico no tratamento de esgotos domésticos. 2011. Tese (Doutorado em Engenharia Ambiental) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória. 2011.

SANDER, R.. Compilation of Henry's law constants (version 4.0) for water as solvent. **Atmospheric Chemistry And Physics**, [s.l.], v. 15, n. 8, p.4399-4981, 30 abr. 2015.

SANTOS, J. M.; LOPES, E. S.; REIS JUNIOR, N. C.; SÁ, L. M.; HORAN, N. J. Mathematical modelling of hydrogen sulphide emission and removal in aerobic biofilters comprising chemical oxidation. *Water research*, v. 43, p. 3355-3364. 2009.

SANTOS, J. M.; KREIM, V.; GUILLOT, J.-M.; REIS JUNIOR, N. C.; SÁ, L. M.; HORAN, N. J. An experimental determination of the H<sub>2</sub>S overall mass transfer coefficient from quiescent surfaces at wastewater treatment plants. *Atmospheric Environment*, v. 60, p. 1824, 2012.

SCHIFFMANN, S.S.. Livestock odors: implications for human health and wellbeing. *Journal of Animal Science*, v. 76, p. 1343 – 1355, 1998.

SMITH, S. D. Wind stress and heat flux over the ocean in gale force winds. *Journal of Physical. Oceanography*, v. 10, p. 709 - 726, 1980.

SPRINGER, Charles; LUNNEY, Phillip D.; THIBODEAUX, Louis J.. Liquid-Phase Mass Transfer Coefficients for Surface Impoundments. **Environmental Progress**, Fayetteville, v. 4, n. 3, p.203-211, ago. 1985.

STUETZ, R., FRECHEN, F-B. Odours in Wastewater Treatment, Measurement, Modeling and Control. IWA Publishing, printed by TJ International, 2001.

SUTTON, O. G.. The application to micrometeorology of the theory of turbulent flow over rough surfaces. **Quarterly Journal Of The Royal Meteorological Society**, New York, v. 75, n. 326, p.335-350, out. 1949.

TAN, Xiaoyao et al. Polyvinylidene fluoride (PVDF) hollow fibre membranes for ammonia removal from water. **Journal Of Membrane Science**, [s.l.], v. 271, n. 1-2, p.59-68, mar. 2006

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY – USEPA. User's Guide for Water9 Software version 2.0.0. Office of Air Quality Planning Standards, Research Triangle Park, USA. 2001.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY – USEPA. Air Emissions Models for Waste and Wastewater. U.S. Environmental Protection Agency, EPA-453/R-94-080A. Research Triangle Park, North Carolina. 1994.

WHITMAN, W. G. A preliminary experimental confirmation of the two-film theory of gas adsorption. *Chem. Metall. Eng.*, v. 29, p. 146. 1923.

## APÊNDICE A

Tabelas com os valores dos desvios relativos para os seis compostos de relevância ambiental, referentes ao coeficiente de transferência de massa na fase líquida ( $k_L$ ).

**A 1.** Desvios relativos para os valores de  $k_L$  para o composto Benzeno.

Unidades		Vento no sentido do comprimento do tanque					Vento no sentido da largura do tanque				
N.º	Nome	Média	Desvio Padrão	Percentil 10 <sup>c</sup>	Máximo	Mínimo	Média	Desvio Padrão	Percentil 10 <sup>c</sup>	Máximo	Mínimo
<b>Bathurst</b>	1 Câmara anaeróbia	0,00%	0,00%	0%	0%	0%	0,00%	0,00%	0%	0%	0%
	2 Tanque IDEA 1 – min <sup>a</sup>	0,00%	0,00%	0%	0%	0%	0,00%	0,00%	0%	0%	0%
	3 Tanque IDEA 2 – min <sup>a</sup>	-7,26%	0,00%	-7%	-7%	-7%	-7,26%	0,00%	-7%	-7%	-7%
	4 Tanque IDEA 2 – max <sup>b</sup>	100,96%	22,21%	73%	144%	64%	100,96%	22,21%	73%	144%	64%
	5 Lagoa de equalização, seção rasa – max <sup>b</sup>	-7,54%	0,00%	8%	-8%	-8%	-7,54%	22,71%	8%	-8%	-8%
<b>Kincumber</b>	1 Tanque de sedimentação primário	-10,25%	0,00%	-10%	-10%	-10%	-10,25%	0,00%	-10%	-10%	-10%
	2 Tanque de aeração, zona anaeróbia	105,69%	22,73%	77%	150%	68%	105,69%	22,73%	77%	150%	68%
	3 Tanque de aeração, zona anaeróbia/aeróbia	239,39%	22,39%	75%	146%	65%	239,39%	22,39%	75%	146%	65%
	4 Tanque de aeração, zona aeróbia	100,01%	22,12%	72%	143%	63%	100,01%	22,12%	72%	143%	63%

<b>Young</b>	1	Lagoa de estabilização	0,00%	0,00%	0%	0,00%	0%	0,00%	0,00%	0%	0,00%	0%
	2	Tanque IDEA – min <sup>a</sup>	96,40%	21,71%	69%	138,82%	60%	96,40%	21,71%	69%	138,82%	60%
	3	Tanque IDEA – max <sup>b</sup>	103,44%	22,48%	75%	147,38%	66%	103,44%	22,48%	75%	147,38%	66%
	4	Lagoa de equalização	-10,26%	0,00%	-10%	-10,26%	-10%	-10,26%	0,00%	-10%	-10,26%	-10%

<sup>a</sup>min – refere-se ao nível mínimo de água na unidade.

<sup>b</sup>max – refere-se ao nível máximo de água na unidade.

<sup>c</sup>Refere-se ao valor ao qual 90% dos desvios relativos são superiores.

A 2. Desvios relativos para os valores de  $k_L$  para o composto Sulfeto de Hidrogênio.

Unidades		Vento no sentido do comprimento do tanque					Vento no sentido da largura do tanque				
N.º	Nome	Média	Desvio Padrão	Percentil 10 <sup>c</sup>	Máximo	Mínimo	Média	Desvio Padrão	Percentil 10 <sup>c</sup>	Máximo	Mínimo
<b>Bathurst</b>	1 Câmara anaeróbia	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%
	2 Tanque IDEA 1 – min <sup>a</sup>	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%
	3 Tanque IDEA 2 – min <sup>a</sup>	-7,26%	0,00%	-7,26%	-7,26%	-7,26%	-43,45%	6,41%	-35,21%	-54,39%	-32,24%
	4 Tanque IDEA 2 – max <sup>b</sup>	79,93%	20,77%	55,01%	120,21%	48,22%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%
	5 Lagoa de equalização, seção rasa - max <sup>b</sup>	-7,54%	0,00%	-7,54%	-7,54%	-7,54%	17,96%	0,00%	17,96%	17,96%	17,96%
<b>Kincumber</b>	1 Tanque de sedimentação primário	-10,25%	0,00%	-10,25%	-10,25%	-10,25%	-43,60%	6,39%	-35,38%	-54,52%	-32,42%
	2 Tanque de aeração, zona anaeróbia	84,17%	21,26%	58,66%	125,40%	51,72%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%
	3 Tanque de aeração, zona anaeróbia/aeróbia	248,45%	20,94%	56,25%	121,98%	49,42%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%
	4 Tanque de aeração, zona aeróbia	79,08%	20,68%	54,28%	119,18%	47,52%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%

<b>Young</b>	1	Lagoa de estabilização	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%
	2	Tanque IDEA – min <sup>a</sup>	75,85%	20,30%	51,49%	115,22%	44,86%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%
	3	Tanque IDEA – max <sup>b</sup>	82,15%	21,02%	56,92%	122,93%	50,05%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%
	4	Lagoa de equalização	-10,26%	0,00%	-10,26%	-10,26%	-10,26%	16,24%	0,00%	16,24%	16,24%	16,24%

<sup>a</sup>min – refere-se ao nível mínimo de água na unidade.

<sup>b</sup>max – refere-se ao nível máximo de água na unidade.

<sup>c</sup>Refere-se ao valor ao qual 90% dos desvios relativos são superiores.

A 3. Desvios relativos para os valores  $k_L$  para o composto Ácido Acético.

Unidades		Vento no sentido do comprimento do tanque					Vento no sentido da largura do tanque					
N.º	Nome	Média	Desvio Padrão	Percentil 10 <sup>c</sup>	Máximo	Mínimo	Média	Desvio Padrão	Percentil 10 <sup>c</sup>	Máximo	Mínimo	
<b>Bathurst</b>	1	Câmara anaeróbia	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	
	2	Tanque IDEA 1 – min <sup>a</sup>	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	
	3	Tanque IDEA 2 – min <sup>a</sup>	-7,26%	0,00%	-7,26%	-7,26%	-7,26%	-46,54%	5,93%	-39,09%	-56,73%	-35,60%
	4	Tanque IDEA 2 – max <sup>b</sup>	90,22%	21,48%	64,89%	132,09%	55,95%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%
	5	Lagoa de equalização, seção rasa – max <sup>b</sup>	-7,54%	0,00%	-7,54%	-7,54%	-7,54%	17,96%	0,00%	17,96%	17,96%	17,96%
<b>Kincumber</b>	1	Tanque de sedimentação primário	-10,25%	0,00%	-10,25%	-10,25%	-10,25%	-46,68%	5,92%	-39,25%	-56,84%	-35,77%
	2	Tanque de aeração, zona anaeróbia	94,70%	21,98%	68,78%	137,56%	59,63%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%
	3	Tanque de aeração, zona anaeróbia/aeróbia	278,88%	21,65%	66,22%	133,95%	57,20%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%
	4	Tanque de aeração, zona aeróbia	89,32%	21,39%	64,11%	130,99%	55,21%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%

<b>Young</b>	1	Lagoa de estabilização	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%
	2	Tanque IDEA – min <sup>a</sup>	85,90%	20,99%	61,15%	126,82%	52,41%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%
	3	Tanque IDEA – max <sup>b</sup>	92,57%	21,74%	66,93%	134,95%	57,87%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%
	4	Lagoa de equalização	-10,26%	0,00%	-10,26%	-10,26%	-10,26%	16,24%	0,00%	16,24%	16,24%	16,24%

<sup>a</sup>min – refere-se ao nível mínimo de água na unidade.

<sup>b</sup>max – refere-se ao nível máximo de água na unidade.

<sup>c</sup>Refere-se ao valor ao qual 90% dos desvios relativos são superiores.

**A 4.** Desvios relativos para os valores de  $k_L$  para o composto Ácido Fórmico.

Unidades		Vento no sentido do comprimento do tanque					Vento no sentido da largura do tanque				
N.º	Nome	Média	Desvio Padrão	Percentil 10 <sup>c</sup>	Máximo	Mínimo	Média	Desvio Padrão	Percentil 10 <sup>c</sup>	Máximo	Mínimo
<b>Bathurst</b>	1 Câmara anaeróbia	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%
	2 Tanque IDEA 1 – min <sup>a</sup>	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%
	3 Tanque IDEA 2 – min <sup>a</sup>	-7,26%	0,00%	-7,26%	-7,26%	-7,26%	-65,74%	4,27%	-58,60%	-72,43%	-56,11%
	4 Tanque IDEA 2 – max <sup>b</sup>	197,36%	34,43%	142,59%	264,22%	128,84%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%
	5 Lagoa de equalização, seção rasa - max <sup>b</sup>	-7,54%	0,00%	-7,54%	-7,54%	-7,54%	17,96%	0,00%	17,96%	17,96%	17,96%
<b>Kincumber</b>	1 Tanque de sedimentação primário	-10,25%	0,00%	-10,25%	-10,25%	-10,25%	-65,83%	4,26%	-58,71%	-72,50%	-56,23%
	2 Tanque de aeração, zona anaeróbia	204,37%	35,24%	148,31%	272,81%	134,23%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%
	3 Tanque de aeração, zona anaeróbia/aeróbia	304,23%	34,70%	144,54%	267,15%	130,68%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%
	4 Tanque de aeração, zona aeróbia	195,96%	34,28%	141,45%	262,51%	127,76%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%

<b>Young</b>	1	Lagoa de estabilização	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%
	2	Tanque IDEA – min <sup>a</sup>	190,62%	33,64%	137,09%	255,96%	123,65%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%
	3	Tanque IDEA – max <sup>b</sup>	201,03%	34,85%	145,59%	268,72%	131,66%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%
	4	Lagoa de equalização	-10,26%	0,00%	-10,26%	-10,26%	-10,26%	16,24%	0,00%	16,24%	16,24%	16,24%

<sup>a</sup>min – refere-se ao nível mínimo de água na unidade.

<sup>b</sup>max – refere-se ao nível máximo de água na unidade.

<sup>c</sup>Refere-se ao valor ao qual 90% dos desvios relativos são superiores.

A 5. Desvios relativos para os valores de  $k_L$  para o composto Acetaldeído.

Unidades		Vento no sentido do comprimento do tanque					Vento no sentido da largura do tanque				
N.º	Nome	Média	Desvio Padrão	Percentil 10 <sup>c</sup>	Máximo	Mínimo	Média	Desvio Padrão	Percentil 10 <sup>c</sup>	Máximo	Mínimo
<b>Bathurst</b>	1 Câmara anaeróbia	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%
	2 Tanque IDEA 1 – min <sup>a</sup>	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%
	3 Tanque IDEA 2 – min <sup>a</sup>	-7,26%	0,00%	-7,26%	-7,26%	-7,26%	-44,86%	6,19%	-37,36%	-55,46%	-33,78%
	4 Tanque IDEA 2 – max <sup>b</sup>	84,48%	21,08%	60,33%	125,48%	51,66%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%
	5 Lagoa de equalização, seção rasa – max <sup>b</sup>	-7,54%	0,00%	-7,54%	-7,54%	-7,54%	17,96%	0,00%	17,96%	17,96%	17,96%
<b>Kincumber</b>	1 Tanque de sedimentação primário	-10,25%	0,00%	-10,25%	-10,25%	-10,25%	-45,00%	6,17%	-37,53%	-55,58%	-33,95%
	2 Tanque de aeração, zona anaeróbia	88,83%	21,58%	64,11%	130,80%	55,23%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%
	3 Tanque de aeração, zona anaeróbia/aeróbia	258,61%	21,25%	61,62%	127,29%	52,88%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%
	4 Tanque de aeração, zona aeróbia	83,61%	20,99%	59,58%	124,42%	50,94%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%

<b>Young</b>	1	Lagoa de estabilização	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%
	2	Tanque IDEA – min <sup>a</sup>	80,30%	20,61%	56,70%	120,37%	48,22%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%
	3	Tanque IDEA – max <sup>b</sup>	86,76%	21,34%	62,31%	128,27%	53,53%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%
	4	Lagoa de equalização	-10,26%	0,00%	-10,26%	-10,26%	-10,26%	16,24%	0,00%	16,24%	16,24%	16,24%

<sup>a</sup>min – refere-se ao nível mínimo de água na unidade.

<sup>b</sup>max – refere-se ao nível máximo de água na unidade.

<sup>c</sup>Refere-se ao valor ao qual 90% dos desvios relativos são superiores.

A 6. Desvios relativos para os valores de  $k_L$  para o composto Amônia.

Unidades		Vento no sentido do comprimento do tanque					Vento no sentido da largura do tanque					
N.º	Nome	Média	Desvio Padrão	Percentil 10 <sup>c</sup>	Máximo	Mínimo	Média	Desvio Padrão	Percentil 10 <sup>c</sup>	Máximo	Mínimo	
<b>Bathurst</b>	1	Câmara anaeróbia	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	
	2	Tanque IDEA 1 – min <sup>a</sup>	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	
	3	Tanque IDEA 2 – min <sup>a</sup>	-7,26%	0,00%	-7,26%	-7,26%	-7,26%	-42,49%	6,57%	-33,73%	-53,67%	-31,20%
	4	Tanque IDEA 2 – max <sup>b</sup>	76,96%	20,56%	51,54%	116,76%	45,97%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%
	5	Lagoa de equalização, seção rasa - max <sup>b</sup>	-7,54%	0,00%	-7,54%	-7,54%	-7,54%	17,96%	0,00%	17,96%	17,96%	17,96%
<b>Kincumber</b>	1	Tanque de sedimentação primário	-10,25%	0,00%	-10,25%	-10,25%	-10,25%	-42,64%	6,55%	-33,90%	-53,79%	-31,38%
	2	Tanque de aeração, zona anaeróbia	81,13%	21,04%	55,11%	121,87%	49,41%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%
	3	Tanque de aeração, zona anaeróbia/aeróbia	268,31%	20,72%	52,75%	118,50%	47,14%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%
	4	Tanque de aeração, zona aeróbia	76,12%	20,47%	50,82%	115,74%	45,28%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%

<b>Young</b>	1	Lagoa de estabilização	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%
	2	Tanque IDEA – min <sup>a</sup>	72,94%	20,09%	48,10%	111,84%	42,65%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%
	3	Tanque IDEA – max <sup>b</sup>	79,14%	20,81%	53,41%	119,43%	47,77%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%
	4	Lagoa de equalização	-10,26%	0,00%	-10,26%	-10,26%	-10,26%	16,24%	0,00%	16,24%	16,24%	16,24%

<sup>a</sup>min – refere-se ao nível mínimo de água na unidade.

<sup>b</sup>max – refere-se ao nível máximo de água na unidade.

<sup>c</sup>Refere-se ao valor ao qual 90% dos desvios relativos são superiores.

## APÊNDICE B

Tabelas com valores dos desvios relativos para os seis compostos de relevância ambiental, referentes ao coeficiente de transferência de massa na fase gasosa ( $k_G$ ).

**B 1.** Desvios relativos para os valores de  $k_G$  para o composto Benzeno.

Unidades		Vento no sentido do comprimento do tanque					Vento no sentido da largura do tanque				
N.º	Nome	Média	Desvio Padrão	Percentil 10 <sup>c</sup>	Máximo	Mínimo	Média	Desvio Padrão	Percentil 10 <sup>c</sup>	Máximo	Mínimo
<b>Bathurst</b>	1 Câmara anaeróbia	-0,10%	0,00%	0%	0%	0%	-2,52%	0,00%	-3%	-3%	-3%
	2 Tanque IDEA 1 – min <sup>a</sup>	4,83%	0,00%	5%	5%	5%	-7,11%	0,00%	-7%	-7%	-7%
	3 Tanque IDEA 2 – min <sup>a</sup>	3,03%	0,00%	3%	3%	3%	-5,49%	0,00%	-5%	-5%	-5%
	4 Tanque IDEA 2 – max <sup>b</sup>	3,03%	0,00%	3%	3%	3%	-5,49%	0,00%	-5%	-5%	-5%
	5 Lagoa de equalização, seção rasa - max <sup>b</sup>	1,83%	0,00%	2%	2%	2%	-4,37%	0,00%	-4%	-4%	-4%
<b>Kincumber</b>	1 Tanque de sedimentação primário	4,24%	0,00%	4%	4%	4%	-6,58%	0,00%	-7%	-7%	-7%
	2 Tanque de aeração, zona anaeróbia	13,03%	0,00%	13%	13%	13%	-13,85%	0,00%	-14%	-14%	-14%
	3 Tanque de aeração, zona anaeróbia/aeróbia	259,55%	0,00%	13%	13%	13%	-14,09%	0,00%	-14%	-14%	-14%
	4 Tanque de aeração, zona aeróbia	8,73%	0,00%	9%	9%	9%	-10,44%	0,00%	-10%	-10%	-10%

<b>Young</b>	1	Lagoa de estabilização	0,50%	0,00%	0%	0,50%	0%	-3,10%	0,00%	-3%	-3%	-3%
	2	Tanque IDEA – min <sup>a</sup>	3,88%	0,00%	4%	3,88%	4%	-6,26%	0,00%	-6%	-6%	-6%
	3	Tanque IDEA – max <sup>b</sup>	3,88%	0,00%	4%	3,88%	4%	-6,26%	0,00%	-6%	-6%	-6%
	4	Lagoa de equalização	3,25%	0,00%	3%	3,25%	3%	-5,69%	0,00%	-6%	-6%	-6%

<sup>a</sup>min – refere-se ao nível mínimo de água na unidade.

<sup>b</sup>max – refere-se ao nível máximo de água na unidade.

<sup>c</sup>Refere-se ao valor ao qual 90% dos desvios relativos são superiores.

**B 2.** Desvios relativos para os valores de  $k_G$  para o composto Sulfeto de Hidrogênio.

Unidades		Vento no sentido do comprimento do tanque					Vento no sentido da largura do tanque				
N.º	Nome	Média	Desvio Padrão	Percentil 10 <sup>c</sup>	Máximo	Mínimo	Média	Desvio Padrão	Percentil 10 <sup>c</sup>	Máximo	Mínimo
<b>Bathurst</b>	1 Câmara anaeróbia	-0,10%	0,00%	0%	0%	0%	-2,52%	0,00%	-3%	-3%	-3%
	2 Tanque IDEA 1 – min <sup>a</sup>	4,83%	0,00%	5%	5%	5%	-7,11%	0,00%	-7%	-7%	-7%
	3 Tanque IDEA 2 – min <sup>a</sup>	3,03%	0,00%	3%	3%	3%	-5,49%	0,00%	-5%	-5%	-5%
	4 Tanque IDEA 2 – max <sup>b</sup>	3,03%	0,00%	3%	3%	3%	-5,49%	0,00%	-5%	-5%	-5%
	5 Lagoa de equalização, seção rasa - max <sup>b</sup>	1,83%	0,00%	2%	2%	2%	-4,37%	0,00%	-4%	-4%	-4%
<b>Kincumber</b>	1 Tanque de sedimentação primário	4,24%	0,00%	4%	4%	4%	-6,58%	0,00%	-7%	-7%	-7%
	2 Tanque de aeração, zona anaeróbia	13,03%	0,00%	13%	13%	13%	-13,85%	0,00%	-14%	-14%	-14%
	3 Tanque de aeração, zona anaeróbia/aeróbia	270,79%	0,00%	13%	13%	13%	-14,09%	0,00%	-14%	-14%	-14%
	4 Tanque de aeração, zona aeróbia	8,73%	0,00%	9%	9%	9%	-10,44%	0,00%	-10%	-10%	-10%

<b>Young</b>	1	Lagoa de estabilização	0,50%	0,00%	0%	0,50%	0%	-3,10%	0,00%	-3%	-3%	-3%
	2	Tanque IDEA – min <sup>a</sup>	3,88%	0,00%	4%	3,88%	4%	-6,26%	0,00%	-6%	-6%	-6%
	3	Tanque IDEA – max <sup>b</sup>	3,88%	0,00%	4%	3,88%	4%	-6,26%	0,00%	-6%	-6%	-6%
	4	Lagoa de equalização	3,25%	0,00%	3%	3,25%	3%	-5,69%	0,00%	-6%	-6%	-6%

<sup>a</sup>min – refere-se ao nível mínimo de água na unidade.

<sup>b</sup>max – refere-se ao nível máximo de água na unidade.

<sup>c</sup>Refere-se ao valor ao qual 90% dos desvios relativos são superiores.

**B 3.** Desvios relativos para os valores de  $k_G$  para o composto Ácido Acético.

Unidades		Vento no sentido do comprimento do tanque					Vento no sentido da largura do tanque				
N.º	Nome	Média	Desvio Padrão	Percentil 10 <sup>c</sup>	Máximo	Mínimo	Média	Desvio Padrão	Percentil 10 <sup>c</sup>	Máximo	Mínimo
<b>Bathurst</b>	1 Câmara anaeróbia	-0,10%	0,00%	-0,10%	-0,10%	-0,10%	-2,52%	0,00%	-2,52%	-2,52%	-2,52%
	2 Tanque IDEA 1 – min <sup>a</sup>	4,83%	0,00%	4,83%	4,83%	4,83%	-7,11%	0,00%	-7,11%	-7,11%	-7,11%
	3 Tanque IDEA 2 – min <sup>a</sup>	3,03%	0,00%	3,03%	3,03%	3,03%	-5,49%	0,00%	-5,49%	-5,49%	-5,49%
	4 Tanque IDEA 2 – max <sup>b</sup>	3,03%	0,00%	3,03%	3,03%	3,03%	-5,49%	0,00%	-5,49%	-5,49%	-5,49%
	5 Lagoa de equalização, seção rasa - max <sup>b</sup>	1,83%	0,00%	1,83%	1,83%	1,83%	-4,37%	0,00%	-4,37%	-4,37%	-4,37%
<b>Kincumber</b>	1 Tanque de sedimentação primário	4,24%	0,00%	4,24%	4,24%	4,24%	-6,58%	0,00%	-6,58%	-6,58%	-6,58%
	2 Tanque de aeração, zona anaeróbia	13,03%	0,00%	13,03%	13,03%	13,03%	-13,85%	0,00%	-13,85%	-13,85%	-13,85%
	3 Tanque de aeração, zona anaeróbia/aeróbia	304,03%	0,00%	13,35%	13,35%	13,35%	-14,09%	0,00%	-14,09%	-14,09%	-14,09%
	4 Tanque de aeração, zona aeróbia	8,73%	0,00%	8,73%	8,73%	8,73%	-10,44%	0,00%	-10,44%	-10,44%	-10,44%

<b>Young</b>	1	Lagoa de estabilização	0,50%	0,00%	0,50%	0,50%	0,50%	-3,10%	0,00%	-3,10%	-3,10%	-3,10%
	2	Tanque IDEA – min <sup>a</sup>	3,88%	0,00%	3,88%	3,88%	3,88%	-6,26%	0,00%	-6,26%	-6,26%	-6,26%
	3	Tanque IDEA – max <sup>b</sup>	3,88%	0,00%	3,88%	3,88%	3,88%	-6,26%	0,00%	-6,26%	-6,26%	-6,26%
	4	Lagoa de equalização	3,25%	0,00%	3,25%	3,25%	3,25%	-5,69%	0,00%	-5,69%	-5,69%	-5,69%

<sup>a</sup>min – refere-se ao nível mínimo de água na unidade.

<sup>b</sup>max – refere-se ao nível máximo de água na unidade.

<sup>c</sup>Refere-se ao valor ao qual 90% dos desvios relativos são superiores.

**B 4.** Desvios relativos para os valores de  $k_G$  para o composto Ácido Fórmico.

Unidades		Vento no sentido do comprimento do tanque					Vento no sentido da largura do tanque				
N.º	Nome	Média	Desvio Padrão	Percentil 10 <sup>c</sup>	Máximo	Mínimo	Média	Desvio Padrão	Percentil 10 <sup>c</sup>	Máximo	Mínimo
<b>Bathurst</b>	1 Câmara anaeróbia	-0,10%	0,00%	-0,10%	-0,10%	-0,10%	-2,52%	0,00%	-3%	-3%	-3%
	2 Tanque IDEA 1 – min <sup>a</sup>	4,83%	0,00%	4,83%	4,83%	4,83%	-7,11%	0,00%	-7%	-7%	-7%
	3 Tanque IDEA 2 – min <sup>a</sup>	3,03%	0,00%	3,03%	3,03%	3,03%	-5,49%	0,00%	-5%	-5%	-5%
	4 Tanque IDEA 2 – max <sup>b</sup>	3,03%	0,00%	3,03%	3,03%	3,03%	-5,49%	0,00%	-5%	-5%	-5%
	5 Lagoa de equalização, seção rasa - max <sup>b</sup>	1,83%	0,00%	1,83%	1,83%	1,83%	-4,37%	0,00%	-4%	-4%	-4%
<b>Kincumber</b>	1 Tanque de sedimentação primário	4,24%	0,00%	4,24%	4,24%	4,24%	-6,58%	0,00%	-7%	-7%	-7%
	2 Tanque de aeração, zona anaeróbia	13,03%	0,00%	13,03%	13,03%	13,03%	-13,85%	0,00%	-14%	-14%	-14%
	3 Tanque de aeração, zona anaeróbia/aeróbia	326,20%	0,00%	13,35%	13,35%	13,35%	-14,09%	0,00%	-14%	-14%	-14%
	4 Tanque de aeração, zona aeróbia	8,73%	0,00%	8,73%	8,73%	8,73%	-10,44%	0,00%	-10%	-10%	-10%

<b>Young</b>	1	Lagoa de estabilização	0,50%	0,00%	0,50%	0,50%	0,50%	-3,10%	0,00%	-3%	-3%	-3%
	2	Tanque IDEA – min <sup>a</sup>	3,88%	0,00%	3,88%	3,88%	3,88%	-6,26%	0,00%	-6%	-6%	-6%
	3	Tanque IDEA – max <sup>b</sup>	3,88%	0,00%	3,88%	3,88%	3,88%	-6,26%	0,00%	-6%	-6%	-6%
	4	Lagoa de equalização	3,25%	0,00%	3,25%	3,25%	3,25%	-5,69%	0,00%	-6%	-6%	-6%

<sup>a</sup>min – refere-se ao nível mínimo de água na unidade.

<sup>b</sup>max – refere-se ao nível máximo de água na unidade.

<sup>c</sup>Refere-se ao valor ao qual 90% dos desvios relativos são superiores.

**B 5.** Desvios relativos para os valores de  $k_G$  para o composto Acetaldeído.

Unidades		Vento no sentido do comprimento do tanque					Vento no sentido da largura do tanque				
N.º	Nome	Média	Desvio Padrão	Percentil 10 <sup>c</sup>	Máximo	Mínimo	Média	Desvio Padrão	Percentil 10 <sup>c</sup>	Máximo	Mínimo
<b>Bathurst</b>	1 Câmara anaeróbia	-0,10%	0,00%	-0,10%	-0,10%	-0,10%	-2,52%	0,00%	-2,52%	-2,52%	-2,52%
	2 Tanque IDEA 1 – min <sup>a</sup>	4,83%	0,00%	4,83%	4,83%	4,83%	-7,11%	0,00%	-7,11%	-7,11%	-7,11%
	3 Tanque IDEA 2 – min <sup>a</sup>	3,03%	0,00%	3,03%	3,03%	3,03%	-5,49%	0,00%	-5,49%	-5,49%	-5,49%
	4 Tanque IDEA 2 – max <sup>b</sup>	3,03%	0,00%	3,03%	3,03%	3,03%	-5,49%	0,00%	-5,49%	-5,49%	-5,49%
	5 Lagoa de equalização, seção rasa - max <sup>b</sup>	1,83%	0,00%	1,83%	1,83%	1,83%	-4,37%	0,00%	-4,37%	-4,37%	-4,37%
<b>Kincumber</b>	1 Tanque de sedimentação primário	4,24%	0,00%	4,24%	4,24%	4,24%	-6,58%	0,00%	-6,58%	-6,58%	-6,58%
	2 Tanque de aeração, zona anaeróbia	13,03%	0,00%	13,03%	13,03%	13,03%	-13,85%	0,00%	-13,85%	-13,85%	-13,85%
	3 Tanque de aeração, zona anaeróbia/aeróbia	281,83%	0,00%	13,35%	13,35%	13,35%	-14,09%	0,00%	-14,09%	-14,09%	-14,09%
	4 Tanque de aeração, zona aeróbia	8,73%	0,00%	8,73%	8,73%	8,73%	-10,44%	0,00%	-10,44%	-10,44%	-10,44%

<b>Young</b>	1	Lagoa de estabilização	0,50%	0,00%	0,50%	0,50%	0,50%	-3,10%	0,00%	-3,10%	-3,10%	-3,10%
	2	Tanque IDEA – min <sup>a</sup>	3,88%	0,00%	3,88%	3,88%	3,88%	-6,26%	0,00%	-6,26%	-6,26%	-6,26%
	3	Tanque IDEA – max <sup>b</sup>	3,88%	0,00%	3,88%	3,88%	3,88%	-6,26%	0,00%	-6,26%	-6,26%	-6,26%
	4	Lagoa de equalização	3,25%	0,00%	3,25%	3,25%	3,25%	-5,69%	0,00%	-5,69%	-5,69%	-5,69%

<sup>a</sup>min – refere-se ao nível mínimo de água na unidade.

<sup>b</sup>max – refere-se ao nível máximo de água na unidade.

<sup>c</sup>Refere-se ao valor ao qual 90% dos desvios relativos são superiores.

**B 6.** Desvios relativos para os valores de  $k_G$  para o composto Amônia.

Unidades		Vento no sentido do comprimento do tanque					Vento no sentido da largura do tanque				
N.º	Nome	Média	Desvio Padrão	Percentil 10 <sup>c</sup>	Máximo	Mínimo	Média	Desvio Padrão	Percentil 10 <sup>c</sup>	Máximo	Mínimo
<b>Bathurst</b>	1 Câmara anaeróbia	-0,10%	0,00%	0%	0%	0%	-2,52%	0,00%	-3%	-3%	-3%
	2 Tanque IDEA 1 – min <sup>a</sup>	4,83%	0,00%	5%	5%	5%	-7,11%	0,00%	-7%	-7%	-7%
	3 Tanque IDEA 2 – min <sup>a</sup>	3,03%	0,00%	3%	3%	3%	-5,49%	0,00%	-5%	-5%	-5%
	4 Tanque IDEA 2 – max <sup>b</sup>	3,03%	0,00%	3%	3%	3%	-5,49%	0,00%	-5%	-5%	-5%
	5 Lagoa de equalização, seção rasa - max <sup>b</sup>	1,83%	0,00%	2%	2%	2%	-4,37%	0,00%	-4%	-4%	-4%
<b>Kincumber</b>	1 Tanque de sedimentação primário	4,24%	0,00%	4%	4%	4%	-6,58%	0,00%	-7%	-7%	-7%
	2 Tanque de aeração, zona anaeróbia	13,03%	0,00%	13%	13%	13%	-13,85%	0,00%	-14%	-14%	-14%
	3 Tanque de aeração, zona anaeróbia/aeróbia	293,03%	0,00%	13%	13%	13%	-14,09%	0,00%	-14%	-14%	-14%
	4 Tanque de aeração, zona aeróbia	8,73%	0,00%	9%	9%	9%	-10,44%	0,00%	-10%	-10%	-10%

<b>Young</b>	1	Lagoa de estabilização	0,50%	0,00%	0%	0,50%	0%	-3,10%	0,00%	-3%	-3%	-3%
	2	Tanque IDEA – min <sup>a</sup>	3,88%	0,00%	4%	3,88%	4%	-6,26%	0,00%	-6%	-6%	-6%
	3	Tanque IDEA – max <sup>b</sup>	3,88%	0,00%	4%	3,88%	4%	-6,26%	0,00%	-6%	-6%	-6%
	4	Lagoa de equalização	3,25%	0,00%	3%	3,25%	3%	-5,69%	0,00%	-6%	-6%	-6%

<sup>a</sup>min – refere-se ao nível mínimo de água na unidade.

<sup>b</sup>max – refere-se ao nível máximo de água na unidade.

<sup>c</sup>Refere-se ao valor ao qual 90% dos desvios relativos são superiores.

## ANEXO A

```

%{
Reads input data in a Excel file.
Calculates kL and kG for liquid surfaces using
the WATER9 model.
Prints the results in a Excel file.
%}

%Inputs:

%from Excel

    inputname =
'inputEmission0_Bathurst_1000.xlsx';

        %Basic information (SHEET 1)

            %Information ranges

[~,txt,~] = xlsread(inputname,1,'B4:B6')
compoundRange = char(txt(1,1))
unitRange = char(txt(2,1))
windRange = char(txt(3,1))

        %Parameters and properties:

k = xlsread(inputname,1,'B9') %Von Karman
constant

viscG = xlsread(inputname,1,'B11') %kinematic
viscosity of air (gas phase)

viscL = xlsread(inputname,1,'B12') %kinematic
viscosity of water (liq phase)

DL_e = xlsread(inputname,1,'B13') %diffusivity
of ether in water

        %Input arrays

compound = xlsread(inputname,2,compoundRange);

```

```

[Nc,~] = size(compound) %number of different
compounds
unit = xlsread(inputname,3,unitRange);
[Nu,~] = size(unit) %number of units
wind = xlsread(inputname,1,windRange);
[~,Nw] = size(wind) %number of different wind
speeds

% Monte Carlo method

wmin = 3.25; % Velocidade mínima do vento
wmax = 15; % Velocidade máxima do vento
nal = 1000; % Número de valores aleatórios

wind = [ones(1,nal)*10; wmin + (wmax-
wmin)*rand(1,nal)];

    %other inputs

    g = 9.81; %gravity acceleration (m s-2)

%preallocating the arrays

m = Nc*Nu*Nw;
n = 3;

ID_info = zeros(m,4); %Basic ID information for
linking results to inputs

WATER9_res = zeros(m,n); %WATER9 results

WATER9_meth = cell(m+1,1); %WATER9 report -
method used for kL calculation

WATER9_meth(1,1) = {'kL calculation method'};
%Title of column

% Calculating u*

    ustarmeth = {'u* - Smith (1980)'};

```

```

    for j = 1:Nw

ustar (1,j) =
wind(2,j)*0.01*(6.1+0.63*wind(2,j))^0.5;

    end

% CALCULATING kL AND kG

    %Global counter - initialization

    Ig = 0;

for ic = 1:Nc

    ScG = viscG/compound(ic,4); %Schmidt number
in the gas phase

    ScL = viscL/compound(ic,5); %Schmidt number
in the liquid phase

    DLfc = (compound(ic,5)/DL_e)^(2/3); %Factor
(DL/DL_ether)^(2/3) for use in Springer et al.
(1984)

    for iu = 1:Nu

        %Calculating the fetch-related
parameters for WATER9

        X = (4*unit(iu,2)*unit(iu,3)/pi())^0.5;
%Effective diameter
        %X = unit(iu,3) % largura
        %X = unit(iu,2) % comprimento
        XDrt = X/unit(iu,4); %Fetch-to-depth
ratio

        for jw = 1:Nw

```

```

%Global counter

Ig = Ig+1;

%Saving ID information for linking
results to input
ID_info(Ig,1) = compound(ic,1);
%Compound ID number

ID_info(Ig,2) = unit(iu,1); %Unit ID
number

ID_info(Ig,3) = wind(1,jw); %Reference
height for wind speed

ID_info(Ig,4) = wind(2,jw); %Wind
speed at reference height

%WATER9

%Calculating kG

kG = 4.82*10^-3*wind(2,jw)^0.78*ScG^-0.67*X^-
0.11; %Mackay and Matsugu (1973)

%Calculating kL

if wind(2,jw) < 3.25

    kL = 2.78*10^-6*DLfc; %Springer et al.
(1984)

    kLmeth = {'Springer et al. (1984), U<3.25 m
s-1'};

elseif XDrt > 51.2

    kL = 2.61*10^-7*wind(2,jw)^2*DLfc;
%Springer et al. (1984)

```

```

    kLmeth = {'Springer et al. (1984), U>3.25 m
s-1, X/D>51.2'};

```

```

    elseif XDrt >= 14

```

```

        kL = 10^-
9*(2.605*XDrt+127.7)*wind(2,jw)^2*DLfc;
        %Springer et al. (1984)

```

```

    kLmeth = {'Springer et al. (1984), U>3.25 m
s-1, 14<X/D<51.2'};

```

```

        elseif ustar(1,jw) > 0.3

```

```

            kL = 10^-6+34.1*10^-4*ustar(1,jw)*ScL^-0.5;
            %Mackay and Yeun (1983)

```

```

            kLmeth = {'Mackay and Yeun (1983), U>3.25 m
s-1, X/D<14, u*>0.3'};

```

```

        else

```

```

            kL = 10^-6+144*10^-4*ustar(1,jw)^2.2*ScL^-
0.5; %Mackay and Yeun (1983)

```

```

            kLmeth = {'Mackay and Yeun (1983), U>3.25 m
s-1, X/D<14, u*<0.3'};

```

```

    end

```

```

        %Calculating overall mass transfer
coefficient KoL

```

```

        KoL = 1/(1/kL+1/(kG*compound(ic,3)));

```

```

        %Saving results

```

```

        WATER9_res(Ig,1) = kG;
        WATER9_res(Ig,2) = kL;
        WATER9_res(Ig,3) = KoL;

```

```

WATER9_meth(Ig+1,1) = kLmeth;

end

% Exporting

filename = 'C:\Users\TCC\water9_ed.xlsx'

% Results

headings = {'Compound number','Unit
number','Z (m)','U_Z (m s-1)',...
'kG (m s-1)','kL (m s-1)','KoL (m s-1)'};

%Spreadsheet 1 - WATER9

xlswrite(filename,{'WATER9'},1,'A1')
xlswrite(filename,ustarmeth,1,'A3')
xlswrite(filename,headings,1,'A5')
xlswrite(filename,ID_info,1,'A6');
xlswrite(filename,WATER9_res,1,'E6');
xlswrite(filename,WATER9_meth,1,'H5');

% Conditions

conditions_names = {'Parameters and
properties';'Von Karman constant =';...
'Kinematic visc of air (m2 s-1) =';...
'Kinematic visc of water (m2 s-1) =';...
'Diffusivity of ether in water (m2 s-1)
=';'Wind speed information';...
'Z (m)';'U_Z (m s-1)'}

conditions = [k,viscG,viscL,DL_e]

xlswrite(filename,conditions_names,4,'A1')
xlswrite(filename,ustarmeth,4,'A9')
xlswrite(filename,conditions',4,'B2')
xlswrite(filename,wind,4,'B7')
xlswrite(filename,ustar,4,'B9')

```