

790 - AVALIAÇÃO DOS COEFICIENTES DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA DE H₂S EM EXPERIMENTOS COM MICROCÂMARA

Laíze Nalli de Freitas⁽¹⁾

Engenheira Sanitária e Ambiental (Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Espírito Santo), mestre em Engenharia Ambiental (Universidade Federal do Espírito Santo) e doutoranda em Engenharia Ambiental (Universidade Federal do Espírito Santo).

Thais Nunes Guerrero⁽²⁾

Engenheira Ambiental (Universidade Federal do Espírito Santo) e doutoranda em Engenharia Ambiental (University of New South Wales).

Bruno Furieri⁽³⁾

Engenheiro Ambiental (Universidade Federal do Espírito Santo), doutor em Engenharia Mecânica (IMT Nord Europe) e professor titular do Departamento de Engenharia Ambiental (Universidade Federal do Espírito Santo).

Ademir Abdala Prata Júnior⁽⁴⁾

Engenheiro Ambiental (UFES), doutor em Engenharia Ambiental (University of New South Wales) e professor titular do Departamento de Engenharia Ambiental (Universidade Estadual Paulista).

Ruth Margareth Fisher⁽⁵⁾

Engenheira Química (University of Sydney), doutora em Engenharia Ambiental (University of New South Wales) e professora Titular na Escola de Engenharia Civil e Ambiental (University of New South Wales).

Richard Stuetz⁽⁶⁾

Engenheiro de Alimentos (University of New South Wales), doutor em Engenharia Ambiental (University of New South Wales) e professor e vice-Diretor da Escola de Engenharia Civil e Ambiental (University of New South Wales).

Endereço⁽¹⁾: Av. Fernando Ferrari, 514 - Goiabeiras, Vitória - ES, 29075-910.

RESUMO

A quantificação de emissões de compostos odorantes em fontes de emissão líquidas, como lagoas de Estações de Tratamento de Esgoto é essencial para o monitoramento ambiental e o controle de impactos em áreas urbanas. Este estudo avaliou o uso de uma microcâmara (Micro-Chamber/Thermal Extractor™ – M-CTE250I) na determinação do coeficiente global de transferência de massa (K_L) do sulfeto de hidrogênio (H₂S) sob diferentes temperaturas (21 °C, 25 °C e 30 °C). As soluções testadas apresentaram concentração inicial de 5 mg/L, e as análises foram conduzidas com vazão de 50 mL/min, utilizando nitrogênio como gás de arraste. A temperatura da fase líquida não atingiu os valores programados na microcâmara, indicando ausência de equilíbrio térmico entre as fases, o que impacta nos cálculos de K_L . Os dados de concentração mostraram bom ajuste exponencial na fase líquida ($R^2 > 0,9$), e maior variabilidade na fase gasosa, especialmente a 25 °C. Os valores médios de K_L encontrados foram de $3,95 \times 10^{-6}$ m/s (21 °C), $5,29 \times 10^{-6}$ m/s (25 °C) e $6,59 \times 10^{-6}$ m/s (30 °C), evidenciando uma tendência de aumento com a elevação da temperatura. A análise de variância (ANOVA) demonstrou diferença estatisticamente significativa entre os grupos ($F = 38,43$; $p = 0,00038$), confirmando a influência da temperatura nas taxas de emissão. Os resultados reforçam o potencial da microcâmara como ferramenta prática para avaliação de emissões de poluentes atmosféricos.

PALAVRAS-CHAVE: Emissão. Sulfeto de Hidrogênio. Microcâmara. Compostos odorantes.

INTRODUÇÃO

As fontes emissoras de compostos odorantes localizadas em áreas urbanas podem causar significativos impactos socioambientais devido às emissões e à proximidade com residências (ZHANG et al., 2021). Assim, a classificação, caracterização e monitoramento dessas emissões, com o objetivo de subsidiar ações eficazes de mitigação de impactos, é importante para uma melhor qualidade do ar. Para isso, várias metodologias são usadas, com destaque para as medições diretas, que utilizam um aparato enclausurante posicionado diretamente sobre a fonte emissora (BOKOWA et al., 2021). A quantificação é realizada com base na concentração emitida durante um intervalo de tempo específico, considerando a área recoberta pelo dispositivo.

Os equipamentos mais amplamente utilizados para esse propósito incluem câmaras de fluxo e túneis de vento portáteis (CAPELLI; SIRONI; ROSSO, 2024). Recentemente, as microcâmaras têm ganhado destaque como uma tecnologia promissora para a quantificação de emissões, oferecendo vantagens significativas em termos de praticidade em comparação às câmaras de fluxo e túneis de vento (PHAM; WOJNOWSKI; BEAUCHAMP, 2022). Entre essas vantagens, destacam-se o menor tempo de amostragem e a redução na quantidade de amostras necessárias para análise. Contudo, ainda se faz necessária a validação rigorosa dessa tecnologia para garantir a confiabilidade e a precisão dos resultados obtidos em diferentes condições experimentais.

Um modelo de microcâmara é a Micro-Chamber/Thermal Extractor™ (M-CTE250I). Compacto (41,5 cm de altura, 16 cm de largura, 52 cm), ela é projetada para a amostragem de emissões provenientes de materiais ou produtos. O sistema é composto por quatro câmaras cilíndricas pequenas, revestidas internamente com aço inoxidável, permitindo a análise simultânea de até quatro amostras sob condições controladas. O equipamento opera a temperaturas que variam de ambiente até 250°C, com ajustes em incrementos de 1°C. A microcâmara utiliza fluxos de gases como ar limpo, nitrogênio ou hélio, com taxas ajustáveis entre 10 e 500 mL/min por câmara, mantendo pressões próximas ao ambiente, o que elimina a necessidade de bombas ou controladores de fluxo adicionais. Durante a operação, um coletor de gás de precisão assegura um fluxo uniforme através de todas as câmaras (AGILENT, 2019).

Apesar do seu potencial, ainda se faz necessária a validação rigorosa dessa tecnologia, considerando a diversidade de compostos analisados, os diferentes tipos de superfícies emissoras e as condições ambientais em que os dispositivos podem ser aplicados (Schmitt et al., 2024). Além disso, há uma lacuna na normatização do uso das microcâmaras para medições ambientais, sendo essencial que estudos futuros contribuam com dados comparativos e consistentes, capazes de estabelecer parâmetros de confiabilidade que viabilizem sua aceitação em regulamentos técnicos e legais.

Diante desse cenário, torna-se essencial investigar a aplicabilidade de tecnologias emergentes, como as microcâmaras, para a quantificação precisa de emissões odorantes, especialmente em superfícies líquidas quiescentes. A compreensão detalhada dos fatores que influenciam a volatilização de compostos, como o sulfeto de hidrogênio, e a validação de metodologias mais práticas e eficientes podem contribuir significativamente para o aprimoramento de estratégias de monitoramento ambiental. Assim, o presente estudo propõe a avaliação da Micro-Chamber/Thermal Extractor™ como ferramenta para estimar a taxa de emissão de H₂S, considerando a influência da temperatura no processo de transferência de massa e buscando estabelecer bases metodológicas para futuras aplicações em contextos ambientais reais.

OBJETIVOS

OBJETIVO GERAL

O objetivo geral deste estudo é propor uma metodologia para o uso de microcâmaras na quantificação da

emissão do sulfeto de hidrogênio, um gás odorante, emitido por uma superfície quiescente.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Os objetivos específicos são:

- Quantificar os valores do coeficiente global de transferência de massa do sulfeto de hidrogênio
- Avaliar a influência de diferentes temperaturas da microcâmara nos valores do coeficiente global de transferência de massa;
- Realizar a ANOVA para garantir a confiabilidade dos dados obtidos;
- Comparar os resultados obtidos com os resultados de tecnologias já consolidadas.

METODOLOGIA UTILIZADA

Para os experimentos, foram preparadas soluções de sulfeto de hidrogênio com concentração inicial de 1000 mg/L. Para isso, pesou-se precisamente 0,704 g de sulfeto de sódio nonahidratado, que foi dissolvido em 100 mL de água Milli-Q. A partir dessa solução-mãe, retirou-se 0,5 mL e diluiu-se em 100 mL de água Milli-Q. Em seguida, foram adicionadas 3 gotas de ácido sulfúrico concentrado (98%), ajustando o pH da solução para valores inferiores a 4. Após o ajuste, os 100 mL da solução resultante foram distribuídos em quatro frascos (vials) da microcâmara, com cada unidade recebendo 15 mL de solução a uma concentração final de 5 mg/L. Antes de cada experimento, a microcâmara foi acondicionada a 90 C por 2 horas, com uma vazão de 200 mL/min, utilizando nitrogênio como gás de arraste. Após esse processo, a vazão foi reduzida para 50 mL/min, e a temperatura foi programada para as condições experimentais de 21, 25 e 30 C. Os experimentos foram realizados em triplicata para cada temperatura, garantindo reprodutibilidade e controle das condições experimentais. Para cada condição de temperatura, foi realizada uma curva de calibração a fim de garantir a precisão das medições, verificando-se a linearidade e a confiabilidade dos valores obtidos. As análises foram conduzidas utilizando a microcâmara modelo Micro-Chamber/Thermal Extractor da Markes International (Figura 1), cujas características e parâmetros operacionais estão apresentados na Tabela 1.



Figura 1. Micro-Chamber/Thermal Extractor da Markes International.

Tabela 1. Parâmetros e características da microcâmara.

Parâmetro	Valor	Parâmetro	Valor
Diâmetro	0,057 m	Volume da doma	2,07E-05 m ³
Área	0,0026 m ²	Vazão de entrada	8,33E-07 m ³ /s
Altura	0,014 m	Tempo de residência	24.9 s
Volume da câmara	3,57E-05 m ³	Tempo de estabilização	300 s
Volume de líquido	1,5E-05 m ³	Intervalo de amostragem	450s
		Volume da bag	1,5E-03 m ³

As concentrações das fases líquida e gasosa de cada vial foram analisadas separadamente, com intervalos de coleta de 450 segundos, totalizando um tempo de amostragem de 1800 segundos (30 minutos). Para a análise da fase líquida, utilizou-se espectrofotometria a um comprimento de onda de 210 nm, sendo cada medição realizada em triplicata. Já para a análise da fase gasosa, foram utilizados bags de Nalophan para coleta, e as concentrações foram medidas por meio de um analisador de gases modelo JEROME. Os valores do coeficiente global de transferência de massa (K_L) foram calculados utilizando a relação entre os coeficientes de transferência de massa das fases líquida (k_L) e gasosa (k_g), juntamente com o número adimensional da constante de Henry (K_H), como mostrado na Equação 1. O fluxo de massa (J) [kg.s/m²] foi determinada pela Equação 2 e 3, onde C_L é concentração na fase líquida [kg/m³], C_G é concentração na fase gasosa [kg/m³], Q é a vazão volumétrica [m³/s] e A é a área da superfície [m²].

$$\frac{1}{K_L} = \frac{1}{k_L} + \frac{1}{k_g K_H} \quad \text{Equação 1}$$

$$J = K_L \left(C_L - \frac{C_G}{K_H} \right) \quad \text{Equação 2}$$

$$J = \left(\frac{QC_G}{A} \right) \quad \text{Equação 3}$$

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os dados coletados nos experimentos mostram os valores de concentração de sulfeto de hidrogênio nas diferentes temperaturas usadas. A Tabela 2 mostra os resultados das médias dos experimentos. Vale salientar que os valores de temperatura na fase líquida não atingiram os valores usadas na microcâmara. Este fator é importante uma vez que impacta no cálculo do valor de K_L . Ou seja, não se pode assumir o equilíbrio térmico entre as fases gasosas e líquidas do sistema.

Tabela 1. Valores médios de concentração e temperatura obtidos pelos experimentos com a microcâmara.

Tempo de experimento (s)	Concentração da fase líquida (C/C0)	Concentração da fase gasosa (C/C0)	Temperatura microcâmara (°C)	Temperatura fase líquida (°C)
0	1.00	0.00	21	19.83
900	0.37	1.00	21	19.67
1800	0.32	1.04	21	19.67
0	1.00	0.00	25	22.30
900	0.30	1.00	25	23.57
1800	0.25	1.34	25	23.63
0	1.00	0.00	30	22.77
900	0.30	1.00	30	24.90
1800	0.25	1.34	30	25.37

O gráfico da Figura 2 mostra os valores da concentração com os ajustes exponenciais utilizados. Como pode ser visto, os ajustes mostram-se satisfatórios, uma vez que em todos os casos os valores ultrapassaram 0,9. Outro

ponto importante que pode ser visto é nas diferenças dos valores, sugerindo que as diferentes temperaturas impactam no decaimento, ou seja, temperaturas mais elevadas aceleram o processo de volatilização.

O gráfico da Figura 3 que mostra os valores de concentração da fase gasosa. Diferentemente do que ocorre nos ajustes da fase líquida, os ajustes da fase gasosa mostram-se não muito adequados, principalmente como mostrado para a temperatura de 25°C. Isto pode sugerir uma instabilidade do sistema nesta temperatura.

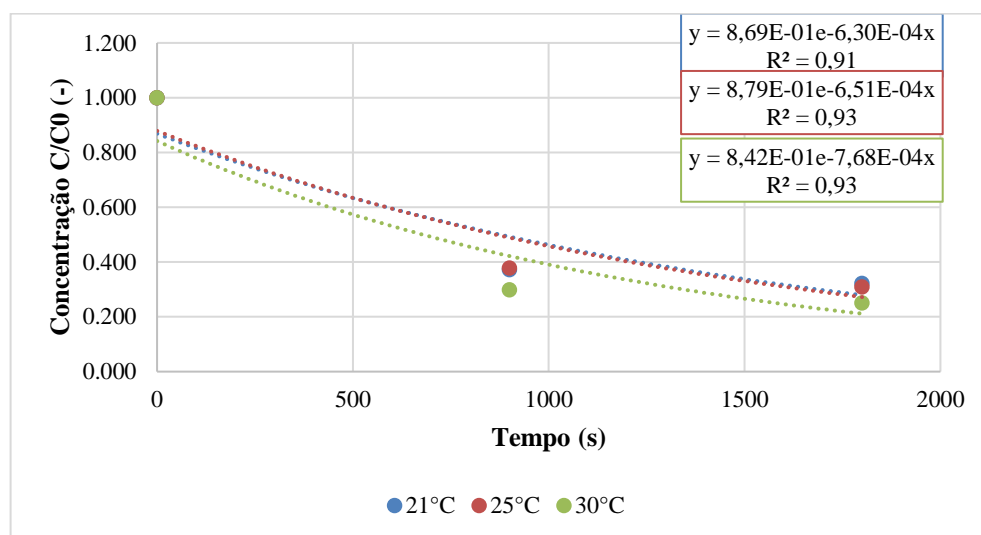


Figura 2. Gráfico do decaimento médio das concentrações de sulfeto de hidrogênio com as equações do ajuste exponencial e o ajuste.

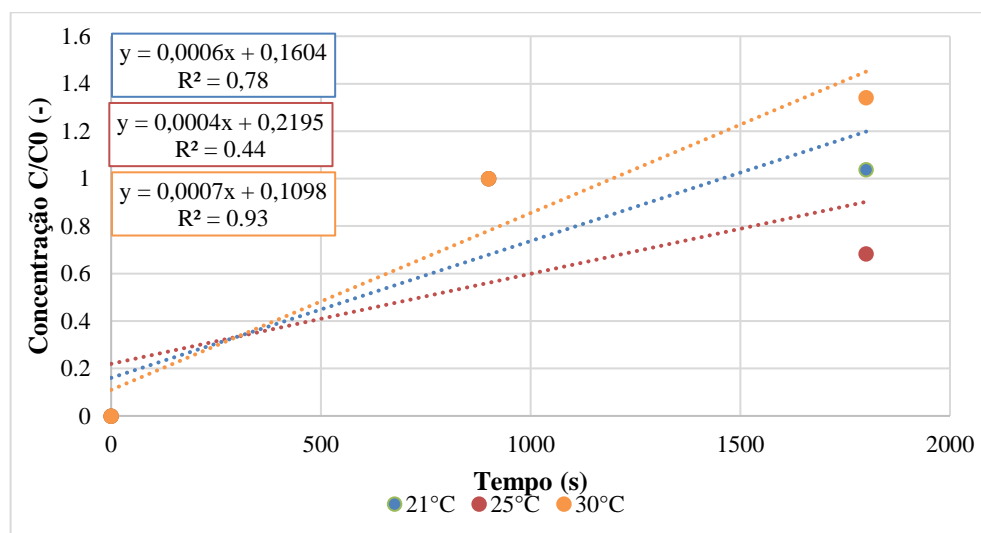


Figura 3. Valores médios da concentração de sulfeto de hidrogênio da fase gasosa.

Os dados obtidos permitiram a estimativa dos valores do coeficiente global de transferência de massa para cada temperatura. Percebe-se uma tendência direta no aumento dos valores de K_L com o aumento da temperatura, o que se é esperado nestes casos, devido ao aumento da energia cinética e, consequentemente, na redução da viscosidade do fluido, facilitando a volatilização do composto (METCALF E EDDY, 2016). Isto corrobora com a influência da temperatura na volatilização e emissão de compostos dissolvidos na fase líquida. Esta questão da temperatura é importante para a quantificação desejada, uma vez que o fabricante recomenda

seu valor de acordo com os valores da fonte cuja amostra fora coletada e analisada.

Tabela 2. Valores do K_L (m/s) de acordo com a temperatura da microcâmara.

Repetição	21°C	25°C	30°C
1	4,01E-06	5,07E-06	6,19E-06
2	3,71E-06	5,72E-06	7,10E-06
3	4	5,07E-06	6,48E-06
	4,12E-06		
Média	3,95E-06	5,29E-06	6,59E-06

Graficamente, a Figura mostra o gráfico de caixa das configurações de temperaturas e os valores de K_L . É possível observar a baixa dispersão na temperatura de 21°C, o que sugere maior estabilidade experimental em condições mais frias. O oposto ocorre com as temperaturas mais altas, o que pode indicar que outros fatores envolvidos no processo, como turbulência e gradientes de concentração, tornam-se mais relevantes em temperaturas mais altas. No entanto, vale ressaltar que a temperatura utilizada em casos reais deve ser compatível com aquelas obtidas em campo, na coleta das amostras. Em países tropicais, como o Brasil, grande parte do território apresenta temperaturas médias anuais maiores 21°C, sendo essencial considerar configurações experimentais que reflitam melhor essas condições.

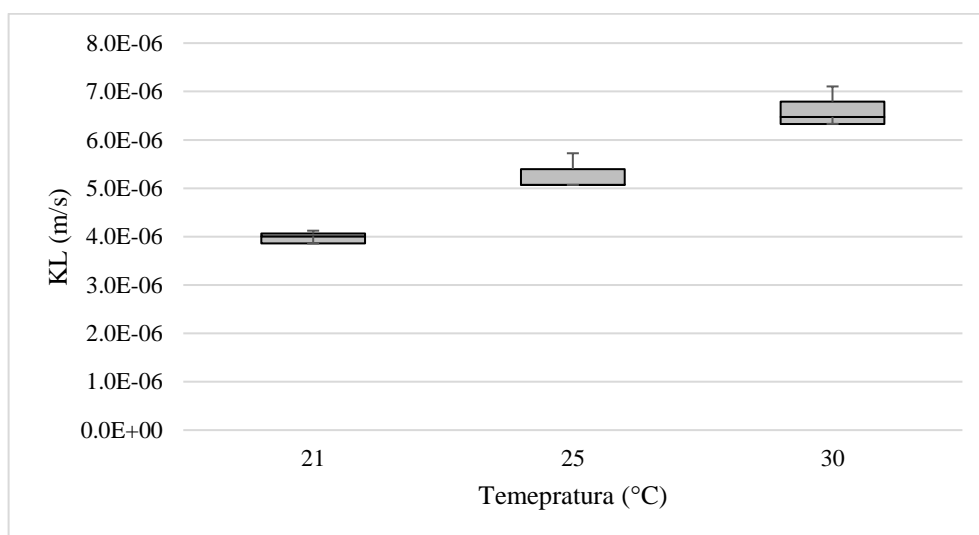


Figura 4. Boxplot ilustrando os valores do coeficiente de transferência de massa (K_L) em diferentes temperaturas (21°C, 25°C e 30°C).

Embora seja perceptível este impacto, optou-se pela análise de variância entre os grupos para se ter uma base estatística relevante na análise da influência da temperatura. Assim, a Tabela 3 mostra a ANOVA aplicada para as temperaturas. O valor de F calculado (38,43) é muito maior do que o F crítico (5,14), indicando que existe uma diferença significativa entre as médias dos grupos. O p-valor (0,00038) é menor do que o nível de significância típico (como 0,05), o que confirma que a hipótese nula (de que as médias dos grupos são iguais) pode ser rejeitada. Desta forma, pode-se inferir que a temperatura escolhida para as análises impacta diretamente nos valores de K_L e, conseqüentemente, na emissão estimada do composto.

Tabela 3. ANOVA

Fonte da variação	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	1,05E-11	2	5,24E-12	38,43	3.80E-04	5,14
Dentro dos grupos	8,17E-13	6	1,36E-13			
Total	1,13E-11	8				

CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

Os resultados obtidos pelos experimentos realizados com a microcâmara possuem importantes implicações práticas para o controle de emissões odorantes e emprego de tecnologias alternativas para a quantificação. A influência da temperatura ambiente sobre as taxas de emissão foi evidenciada através da análise de variância (ANOVA). A compreensão detalhada dessas interações pode auxiliar na otimização de estratégias de mitigação, contribuindo para a redução de impactos ambientais e de incômodos à saúde pública relacionados aos odores.

Além disso, é fundamental expandir os estudos para abranger outros compostos voláteis, permitindo uma validação mais ampla do uso da microcâmara em diferentes contextos. O aprofundamento das análises de transferência de massa no interior da microcâmara, utilizando ferramentas de Dinâmica de Fluidos Computacional (CFD), pode ser uma importante etapa para compreender os fenômenos físicos envolvidos e aprimorar os modelos de predição das emissões. Isto pode subsidiar o desenvolvimento de soluções tecnológicas mais eficientes no monitoramento e controle de emissões atmosféricas em fontes de área.

Diante dos resultados obtidos neste estudo, recomenda-se:

- Realizar análises adicionais com outros compostos odorantes para ampliar a aplicabilidade da microcâmara;
- Estudar os mecanismos internos de transferência de massa dentro da microcâmara, através da Dinâmica de Fluidos Computacional (CFD).
- Desenvolver protocolos operacionais padronizados (POPs) para uso da microcâmara, incluindo: tempo mínimo de estabilização, vazão ideal de gás de arraste, volume e profundidade do líquido, número ideal de repetições.
- Realizar estudos que cruzem os dados obtidos na microcâmara com avaliações sensoriais (olfatometria).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGILENT. MARKES INTERNATIONAL. *Micro-Chamber/Thermal Extractor User Guide*. Llantrisant: Markes International, 2019.

BOKOWA, Anna; DIAZ, Carlos; KOZIEL, Jacek A.; MCGINLEY, Michael; BARCLAY, Jennifer; SCHAUBERGER, Günther; GUILLOT, Jean-Michel; SNEATH, Robert; CAPELLI, Laura; ZORICH, Vania. Summary and Overview of the Odour Regulations Worldwide. **Atmosphere**, [S.L.], v. 12, n. 2, p. 206, 3 fev. 2021. MDPI AG. <http://dx.doi.org/10.3390/atmos12020206>.

CAPELLI, Laura; SIRONI, Selena; ROSSO, Renato del. Odour emission factors: fundamental tools for air quality management. **Chemical Engineering Transactions**, [S.L.], v. 40, p. 193-198, 2014. AIDIC: Italian Association of Chemical Engineering. <http://dx.doi.org/10.3303/CET1440033>.

METCALF AND EDDY INC. **Tratamento de efluentes e recuperação de recursos**. 5. Porto Alegre AMGH 2016 1 recurso online ISBN 9788580555240. Disponível em: <https://integrada.minhabiblioteca.com.br/books/9788580555240>

PHAM, Y Lan; WOJNOWSKI, Wojciech; BEAUCHAMP, Jonathan. Online Volatile Compound Emissions Analysis Using a Microchamber/Thermal Extractor Coupled to Proton Transfer Reaction-Mass Spectrometry. **Analytical Chemistry**, [S.L.], v. 94, n. 50, p. 17354-17359, 8 dez. 2022. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/acs.analchem.2c03454>.

SCHMITT B., et al.. Experimental characterization of SVOC cotton/air partitioning in Micro-Chamber/Thermal Extractor. ISES 2024 Annual Meeting - Exposures that Impact Health in Vulnerable Populations, Oct 2024, Montréal, Canada. <hal-04753141>

ZHANG, Yan *et al.* Impact assessment of odor nuisance, health risk and variation originating from the landfill surface. **Waste Management**, [S.L.], v. 126, p. 771-780, maio 2021. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.wasman.2021.03.055>.