

AVALIAÇÃO DA EMISSÃO DE H₂S EM 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

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

Bruno Furieri

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

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

Endereço⁽¹⁾: Av. Fernando Ferrari, 514 - Goiabeiras, Vitória - ES, 29075-910- Brasil – Tel: 27 4009-2066 – e-mail: laize.freitas@edu.ufes.br.

RESUMO

O As fontes urbanas emissoras de compostos odorantes impactam significativamente a qualidade do ar e o bem-estar das populações próximas. Este estudo propõe uma metodologia para quantificação da emissão de sulfeto de hidrogênio (H₂S) proveniente de fontes líquidas, como lagoas de tratamento de esgoto, utilizando a microcâmara Micro-Chamber/Thermal Extractor™ (M-CTE250I) e comparando os resultados com o modelo regulatório USEPA DFC. Soluções de H₂S foram preparadas e analisadas em diferentes temperaturas (21, 25 e 30 °C), com medições separadas nas fases líquida e gasosa, para cálculo do coeficiente global de transferência de massa (K_L). Os valores de emissão foram, então, calculados. Os resultados mostraram aumento significativo de K_L com a elevação da temperatura, confirmado por ANOVA, indicando maior volatilização do H₂S. As medições apresentaram boa concordância com a câmara de fluxo dinâmico da USEPA, demonstrando a viabilidade do uso da microcâmara. Contudo, destaca-se a necessidade de validação rigorosa e consideração do equilíbrio térmico das fases para garantir precisão. Este trabalho contribui para o aprimoramento das estratégias de monitoramento ambiental e controle de emissões urbanas e poluentes atmosféricos.

PALAVRAS-CHAVE: Micro-câmara; Emissões atmosféricas; Fontes difusas emissoras.

1 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).

2 OBJETIVOS

2.1 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.

2.2 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.

3 METODOLOGIA

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, cujas características e parâmetros operacionais estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1. Parâmetros e características da microcâmara.

Parâmetro	Valor
Diâmetro	0,057 m
Área	0,0026 m ²
Altura	0,014 m
Volume da câmara	3,57E-05 m ³
Volume de líquido	1,5E-05 m ³
Volume da dome	2,07E-05 m ³
Vazão de entrada	8,33E-07 m ³ /s
Tempo de residência	24.9 s
Tempo de estabilização	300 s
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 (KL) foram calculados utilizando a relação entre os coeficientes de transferência de massa das fases líquida (kl) e gasosa (kg), juntamente com o número adimensional da constante de Henry (KH), como mostrado na Equação 1. A emissão (E) [kg.s/m²] foi determinada pela Equação 3, onde CL é concentração na fase líquida [kg/m³], A é a área da superfície [m²].

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

$$C_{L(t)} = C_0 e^{-K_L \frac{A}{V} t} \quad \text{Equação 2}$$

$$E = C_L K_L \quad \text{Equação 3}$$

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

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 KL. Ou seja, não se pode assumir o equilíbrio térmico entre as fases gasosas e líquidas do sistema.

Tabela 2. 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 1 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 2 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 1. Gráfico do decaimento médio das concentrações de sulfeto de hidrogênio com as equações do ajuste exponencial e o ajuste.

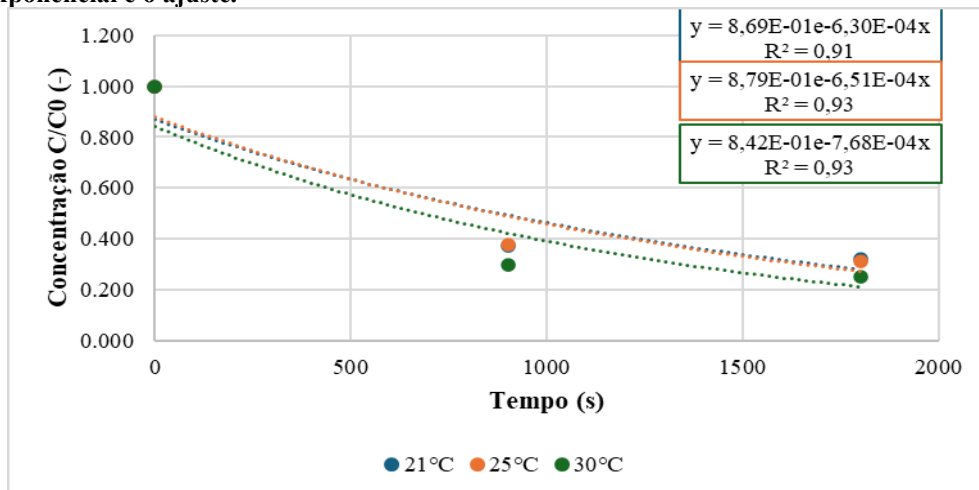
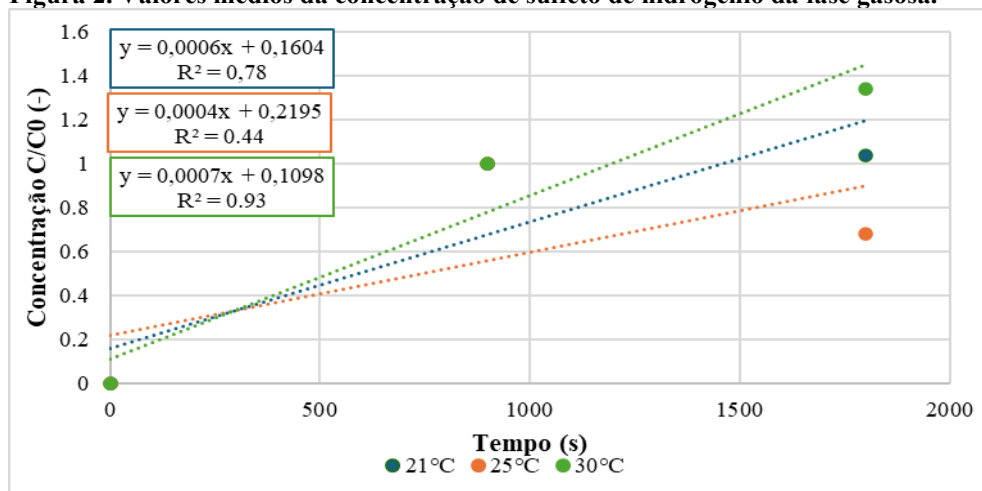


Figura 2. Valores médios da concentração de sulfeto de hidrogênio da fase gasosa.



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 3. 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	4,12E-06	5,07E-06	6,48E-06
Média	3,95E-06	5,29E-06	6,59E-06

Graficamente, a Figura 3 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.

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 4 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, consequentemente, na emissão estimada do composto.

Figura 3. Boxplot ilustrando os valores do coeficiente de transferência de massa (K_L) em diferentes temperaturas (21°C, 25°C e 30°C).

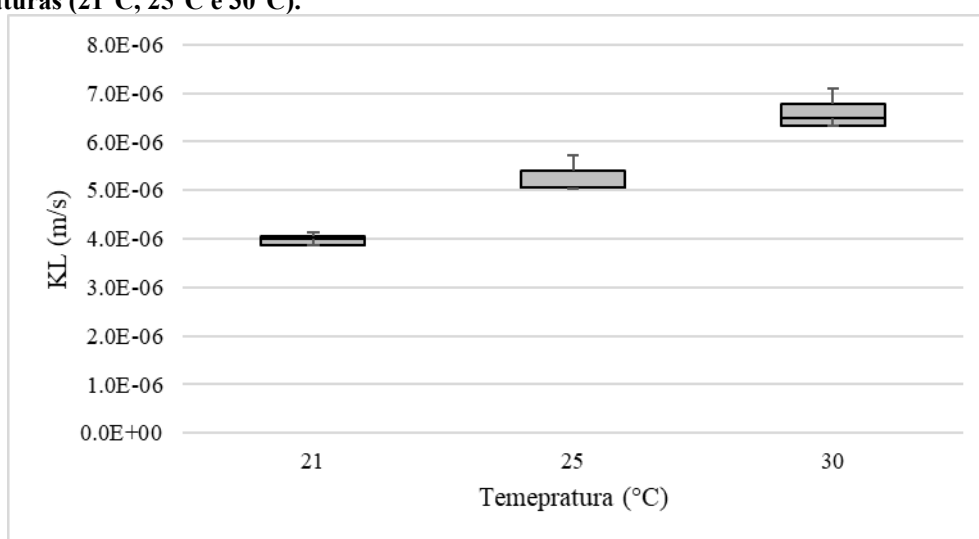


Tabela 4. ANOVA

<i>Fonte da variação</i>	<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				

Por fim, a Tabela 5 apresenta os valores médios do fluxo de massa específico (J) de sulfeto de hidrogênio (H_2S) obtidos com a microcâmara (M-CTE250I) e com a câmara de fluxo dinâmico modelo USEPA (DFC USEPA) em três diferentes temperaturas (21, 25 e 30 °C). Observa-se que, para ambas as metodologias, há um aumento nos valores de emissão com o incremento da temperatura, o que está alinhado com o comportamento esperado do composto, uma vez que temperaturas mais elevadas promovem maior volatilização e transferência de massa. Embora existam pequenas variações entre os valores obtidos com a microcâmara e a DFC USEPA, a concordância geral entre os resultados sugere a viabilidade do uso da microcâmara como alternativa para a quantificação de emissões de H_2S . Ressalta-se que a diferença nas leituras pode ser atribuída a fatores como variações na dinâmica do fluxo interno e condições experimentais específicas de cada equipamento.

Tabela 5. Comparações das emissões entre os aparatos.

<i>Temperatura</i>	<i>Microcâmara</i>	<i>DFC USEPA</i>
21°C	1.92E-08	1.87E-08
25°C	2.01E-08	2.03E-08
30°C	2.20E-08	2.27E-08

5 CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

Os resultados obtidos pelos experimentos realizados com a microcâmara possuem importantes implicações práticas para o controle de emissões odorantes e o 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. Isso pode subsidiar o desenvolvimento de soluções tecnológicas mais eficientes no monitoramento e controle de emissões. Por fim, é importante destacar que o uso da microcâmara representa não apenas um avanço técnico, mas também um passo em direção a práticas mais sustentáveis e conscientes na gestão de emissões urbanas. Ao adotar metodologias mais rápidas, práticas e potencialmente mais precisas, a ciência dá um passo importante para tornar as cidades mais saudáveis e agradáveis para todos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. AGILENT. MARKES INTERNATIONAL. Micro-Chamber/Thermal Extractor User Guide. Llantrisant: Markes International, 2019.
2. 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>.
3. 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>.
4. 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>
5. 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>.
6. 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>. ARORA, M.L., BARTH, E., UMPHRES, M.B.

Technology evaluation of sequencing batch reactors. Journal Water Pollution Control Federation, v.57, n.8, p. 867-875, ago. 1985.