



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA - UFSC
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA AMBIENTAL-PPGEA
CENTRO TECNOLÓGICO – CTC**



ANA CRISTINA SILVA MUNIZ

**INVESTIGAÇÃO DO LIMITE DE PERCEPÇÃO OLFATIVA POR
OLFATOMETRIA E POR CROMATOLOGRAFIA GASOSA-ESPECTROMETRIA DE
MASSA**

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de
Pós-Graduação em Engenharia Ambiental –
PPGEA, do Centro Tecnológico da Universidade
Federal de Santa Catarina. Área de Concentração:
Engenharia Ambiental.

**Prof. Henrique de Melo Lisboa, Dr.
Orientador**

**Prof. Paulo Belli Filho, Dr.
Co- Orientador**

**Florianópolis, SC - Brasil
Fevereiro 2007**

M963p Muniz, Ana Cristina Silva.

Investigação do limite de percepção olfativa olfatometria e por cromatografia gasosa-espectrometria de massa. Ana Cristina Silva Muniz / Florianópolis, SC. UFSC, 2007, 156p. Henrique de Melo Lisboa, Dr. (Orientador)

Tese (Doutorado em Engenharia Ambiental)
Universidade Federal de Santa Catarina

Compostos Odorantes, Odor, Olfatometria, Cromatografia Gasosa.
I. Título

CDD 363.728 5



**“INVESTIGAÇÃO DO LIMITE DE PERCEPÇÃO OLFATIVA POR
OLFATOMETRIA E POR CROMATOGRAFIA GASOSA-ESPECTROMETRIA DE
MASSA”**

Por

ANA CRISTINA SILVA MUNIZ

BANCA EXAMINADORA

PRESIDENTE:

Prof. Dr. Henrique de Melo Lisboa - Orientador, UFSC

MODERADOR

Prof. Dr. Henry Xavier Corseuil - UFSC

MEMBRO INTERNO:

Prof. Dr. Paulo Belli Filho – Co-Orientador, UFSC

MEMBRO INTERNO:

Prof. Dr. Davide Franco - UFSC

MEMBRO EXTERNO:

(Relatora)

Prof^a. Dr^a. Gersina Nobre da Rocha Carmo Junior - UNIR

MEMBRO EXTERNO:

Prof. Dr. Edson Tomaz - UNICAMP

**COORDENADOR
PPGEA:**

Prof. Dr. Sebastião Roberto Soares

Florianópolis, SC - Brasil

Fevereiro de 2007.

À

Ana de Castro Silva, minha avó (in memoriam), por ter me ensinado a virtude da paciência e perseverança;

Nadir, minha mãe, por sempre acreditar em mim e na vida;

André Fiquene, meu marido, pelo seu companheirismo, sobretudo nos momentos difíceis e silenciosos;

Arella e André, meus filhos, por terem me ensinado a enxergar a vida de maneira mais tolerante.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Henrique de Melo Lisboa, pela orientação, confiança, compreensão e pela convivência de aprendizagem e amizade durante o desenvolvimento deste trabalho. Aprendi muito, suas qualidades como profissional são, para mim, inquestionáveis.

Ao Prof. Dr. Paulo Belli Filho, pela co-orientação, atenção, confiança, e pelo auxílio na discussão da tese. Obrigada pela sinceridade e atenção ao trabalho.

À Prof^a. Dr^a. Gersina Nobre da Rocha Carmo Junior, grande colega de olfatometria, mas principalmente minha amiga. Foram muitos momentos de aprendizagem sobre odores e manipulação do olfatômetro durante o nosso curto tempo de convivência, saiba que sempre terá o meu maior respeito e consideração.

Ao Prof. Dr. Edson Tomaz, pela atenção e cordialidade. Agradeço as inestimáveis contribuições na execução final do presente trabalho.

Aos Profs. Drs. Davide Franco e Henry Xavier Corseuil, por terem aceito participar da minha banca e por suas valiosas considerações ao presente trabalho.

Ao Prof. Dr. Paulo Ogliari, pela atenção e simpatia com a qual sempre me atendeu, assim como pelas valiosas sugestões ao desenvolvimento dessa tese.

Ao Técnico do Laboratório de Máquinas Térmicas, Edevaldo Brandílio Reinaldo, pelo apoio atribuído no estudo e na realização da medição dos volumes no sistema de geração de atmosferas.

À Equipe do Laboratório de Controle da Qualidade do Ar (LCQAr), em especial aos companheiros, Waldir Nagel Schirmer, Marcel Piovezan, Marina Boldo Lisboa, Marina Eller, Gilson Miranda e Marcos Lopes, valeu o trabalho compartilhado e tomara que cada um de nós possa sempre desenvolver as experiências aprendidas nestes dias, continuando os nossos trabalhos de pesquisas, em nossos futuros ambientes de trabalho.

À Equipe do Laboratório de Remediação de Águas Subterrâneas (Remas), Marilda, Gerly, Rafael e Ana Hilda, sempre muito solícitos, tornando assim possível a realização deste trabalho em ambiente bastante agradável e de ótima convivência.

Ao Paulo Piceli, colega e amigo. Foram muitos momentos divididos, obrigada pela amizade e troca de experiências no nosso convívio na Pós-Graduação.

Ao Prof. Thompson Mariz, Magnífico Reitor da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG), pelo incentivo a capacitação docente.

Ao Prof. Dr. Michel François Fossy, Pró-Reitor de Pesquisa da UFCG, pela atenção.

A CAPES, pela concessão da Bolsa de Doutorado.

Aos Professores e Funcionários do Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da Universidade Federal de Santa Catarina, em especial ao funcionário Maurício Paiva, a todos agradeço pela constante cordialidade e convívio harmonioso.

À Unidade Acadêmica de Engenharia Química, da UFCG, especialmente aos Prof. Vicemário Simões, Romildo Brito, Luiz Vasconcelos, Jailson Nicácio e Eudésio Vilar, pela chance, confiança e apoio para realização do Curso de Doutorado.

Aos colegas José Amauri e Egídio Furlaneto, por assumirem as disciplinas na minha ausência.

À Selma Maria Barbosa de Lima Araújo, pelo auxílio, disponibilidade, amizade e resolução das questões junto a UFCG.

Ao Prof. Dr. Valderi Duarte Leite, Universidade Estadual da Paraíba, por confiar e despertar em mim o gosto pela pesquisa.

A Deus, energia cósmica positiva, fonte inesgotável de equilíbrio, força e determinação.

À sociedade brasileira que por meio de seus impostos sustenta a universidade pública. Assim como, aos companheiros que trabalham com meio ambiente, especialmente com qualidade do ar, meu respeito pela coragem e determinação.

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS.....	5
SUMÁRIO.....	7
LISTA DE ILUSTRAÇÕES.....	9
LISTA DE QUADROS E TABELAS	11
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS	14
LISTA DE SÍMBOLOS.....	16
RESUMO	18
ABSTRACT	19
1. INTRODUÇÃO.....	20
1.1. Objetivos	25
1.1.1. Geral.....	25
1.1.2. Específicos	25
1.2. Estrutura do Trabalho.....	26
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	28
2.1. Odores: Considerações Gerais	28
2.2 Determinação de Compostos Odorantes por Métodos Instrumentais.....	32
2.2.1. Determinação Físico-Química de Compostos Odorantes	33
2.2.1.1. Amostragem e Análise Instrumental de Compostos Odorantes	34
2.2.2. Determinação Olfatométrica do Limite de Percepção Olfativa	44
2.2.3. A Determinação do LPO e as Normas Olfatométricas Internacionais	51
2.2.4. Investigação da Concentração Odorante no Limite de Percepção Olfativa Determinado por Olfatometria e por Cromatografia	58
2.2.5. Estudo dos Compostos Odorantes e dos Odores no Brasil	67
3. MATERIAIS E MÉTODOS	73
3.1. Etapa 1: Desenvolvimento de Curvas Analíticas para os Compostos Orgânicos Voláteis: Tolueno, Etilbenzeno e Xilenos	76
3.1.1. Preparo dos Cartuchos Adsorventes	76
3.1.2. Condicionamento dos Cartuchos Adsorventes.....	77
3.1.3. Curva Analítica	78
3.2. Etapa 2: Determinação do Limite de Percepção Olfativa dos Compostos Tolueno, Etilbenzeno e Xilenos por Olfatometria.....	83
3.2.1. Metodologia do Sistema de Geração de Atmosferas.....	83
3.2.2. Procedimentos Operacionais Olfatométricos	86
3.2.3. Seleção do Painel de Jurados	88

3.2.4. Análise do Limite de Percepção Olfativa.....	89
3.3. Etapa 3: Determinação da CONCENTRAÇÃO CROMATOGRÁFICA No Limite de Percepção Olfativa dos Compostos Tolueno, Etilbenzeno e Xilenos	92
3.3.1. Amostragem Ativa dos Compostos TEX	92
3.3.2. Análise Instrumental	94
3.4. Etapa 4: Emprego da ANÁLISE DE VARIÂNCIA DOS RESULTADOS OBTIDOS por Olfatometria e Cromatografia Gasosa - Espectrometria de Massa.....	97
3.4.1. Teste F	98
3.5. Etapa 5: Comparação entre as Normas Olfatométricas: ASTM, CEN e O MODELO <i>PROBIT</i>	100
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	102
4.1. Curva Analítica, Análise de Regressão e de Variância dos Compostos Tolueno, Etilbenzeno e Xilenos	103
4.2. Determinação do Limite de Percepção Olfativa dos Compostos Tolueno, Etilbenzeno e Xilenos por Olfatometria	114
4.3. Determinação da CONCENTRAÇÃO CROMATOGRÁFICA NO Limite de Percepção Olfativa dos Compostos Tolueno, Etilbenzeno e Xilenos.....	124
4.4. EMPREGO DA ANÁLISE DE VARIÂNCIA DOS RESULTADOS OBTIDOS por olfatometria E POR Cromatografia Gasosa-Espectrometria de Massa	133
4.5. Comparação entre as Normas Olfatométricas da ASTM e CEN, e do Modelo de Probabilidade Unitária (<i>PROBIT</i>).....	140
5. CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES	144
REFERENCIAS.....	147
ANEXO A – Distribuição F de <i>Snedecor</i> ($\alpha = 0,05$)	155
ANEXO B – Distribuição F de <i>Snedecor</i> ($\alpha = 0,01$)	156

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

FIGURA 1 - Detalhes do sistema da região olfativa humana.	31
FIGURA 2 – Diagrama de Blocos de Amostragem e Análise Instrumental de Compostos Odorantes.	35
FIGURA 3 – Diagrama de blocos das etapas metodológicas realizadas.	75
FIGURA 4 - Desenho esquemático de um cartucho adsorvente.	76
FIGURA 5 - Injeção de alíquota de solução-filha no cartucho adsorvente.	83
FIGURA 6 - Injeção dos compostos TEX nos sacos de <i>Tedlar</i> [®]	84
FIGURA 7 - Foto do gasômetro utilizado.....	85
FIGURA 8 - Vista Superior do Olfatômetro de diluição dinâmica <i>ODILE</i> ^{MC}	90
FIGURA 9 - Amostragem ativa dos compostos TEX no olfatômetro <i>ODILE</i> ^{MC} 2000.	93
FIGURA 10 - Foto do sistema DTA-CG-EM do LCQAr.....	94
FIGURA 11 - Modelo de fluxograma para investigação do LPO de compostos odorantes a partir de um sistema de geração de atmosferas.	138
GRÁFICO 1 - Gráfico de dose-resposta representando os logs da intensidade em relação a concentração.	46
GRÁFICO 2 - Curva Gaussiana (distribuição normal) de dose-resposta.	48
GRÁFICO 3 - Relação entre percentagem e o Modelo <i>PROBIT</i>	50
GRÁFICO 4 - Diagrama de dispersão e a reta de regressão da massa (ng) versus a área (%) para o Tolueno.	103
GRÁFICO 5 - Diagrama de dispersão e a reta de regressão da massa (ng) versus a área (%) para o Etilbenzeno.	104
GRÁFICO 6 - Diagrama de dispersão e a reta de regressão da massa (ng) versus a área (%) para os Xilenos.	104
GRÁFICO 7 - Gráfico de dose-resposta para o Tolueno, segundo Modelo <i>PROBIT</i> , estabelecido por <i>D. J. Finney</i>	121
GRÁFICO 8 - Gráfico de dose-resposta para o Etilbenzeno, segundo Modelo <i>PROBIT</i> , estabelecido por <i>D. J. Finney</i>	121
GRÁFICO 9 - Gráfico de dose-resposta para os Xilenos, segundo Modelo <i>PROBIT</i> , estabelecido por <i>D. J. Finney</i>	122

GRÁFICO 10 - Cromatograma típico do Tolueno obtido através da cromatografia gasosa, demonstrando os sinais gerados por cada constituinte presente no sistema de olfatométrico.125

GRÁFICO 11 - Cromatograma típico do Etilbenzeno obtido através da cromatografia gasosa, demonstrando os sinais gerados por cada constituinte presente no sistema de olfatométrico.125

GRÁFICO 12 - Cromatograma típico dos Xilenos obtido através da cromatografia gasosa, demonstrando os sinais gerados por cada constituinte presente no sistema de olfatométrico.125

GRÁFICO 13 - Cromatograma do *cold trap* sujo, antes da limpeza..... 126

GRÁFICO 14 - Cromatograma do *cold trap* após limpeza. 127

GRÁFICO 15 - Cromatograma de um saco de *Tedlar*[®] após limpeza. 127

GRÁFICO 16 - Cromatograma do ar comprimido do olfatômetro *ODILE*^{MC} 128

LISTA DE QUADROS E TABELAS

QUADRO 1 - Trabalhos de pesquisa que foram realizados no LCQAr e no Laboratório de Efluentes (LABEFLU), do Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental.....	21
TABELA 1 - COV identificados e quantificados no centro da cidade de Porto Alegre/RS...	39
TABELA 2 - Níveis de COV na América Latina e Ásia	40
TABELA 3 - Concentrações de COV medidas no ar ambiente de Teerã, Irã.....	41
TABELA 4 - COV identificados e quantificados em Paulínia/SP via DTA-CG-EM e FID. .	42
TABELA 5 - Tabela para transformação de percentagem para PROBIT.....	50
TABELA 6 - Resultados da medida de concentração de odor de entrada e saída duma ETE.	52
TABELA 7 - Diferenças das principais normas internacionais com relação ao procedimento olfatométrico para medida da concentração de odor.	54
TABELA 8 - Limites de odor no ar (ppm _v).	60
TABELA 9 - Medida do LPO do odor de criação de suínos e galinhas.	62
TABELA 10 - Saída do <i>Minitab</i> para a análise de regressão.....	80
TABELA 11 - Análise de Variância para testar a significância da regressão.....	81
TABELA 12 - Condições analíticas de operação para determinação individual de TEX.	96
TABELA 13 - Dados para um experimento com um único fator	99
TABELA 14 - Resultado da Análise de Variância.....	99
TABELA 15 - Dados para o experimento com um único fator	101
TABELA 16 - Resultado da Análise de Variância.....	101
TABELA 17 - Análise de Regressão: modelo $y = \beta_0 + \beta_1 x + \varepsilon$ aos dados do Tolueno.....	106
TABELA 18 - Análise de Regressão: modelo $y = \beta_0 + \beta_1 x + \varepsilon$ aos dados do Etilbenzeno	106
TABELA 19 - Análise de Regressão: modelo $y = \beta_0 + \beta_1 x + \varepsilon$ aos dados dos Xilenos	106
TABELA 20 - Magnitudes de concentrações determinadas a partir do preparo das soluções padrões para o modelo $\bar{Y} = 171,62x - 13,30$, relativo ao composto Tolueno.....	109
TABELA 21 - Magnitudes de concentrações determinadas a partir do preparo das soluções padrões para o modelo $\bar{Y} = 165,52x - 26,65$, relativo ao composto Etilbenzeno.....	110

TABELA 22 - Magnitudes de concentrações determinadas a partir do preparo das soluções padrões para o modelo $\bar{Y} = 167,30x + 1,84$, relativo aos compostos Xilenos.	111
TABELA 23 - Limiares analíticos do método para os compostos TEX.....	112
TABELA 24 - Magnitudes do LPO para o Tolueno, segundo a Norma EN 13.725.	115
TABELA 25 - Magnitudes do LPO para o Etilbenzeno, segundo a Norma EN 13.725.	115
TABELA 26 - Magnitudes do LPO para os Xilenos, segundo a Norma EN 13.725.	116
TABELA 27 - Comparação das magnitudes dos LPO dos compostos TEX determinados por LEONARDOS <i>et al.</i> (1969), NAGATA (1990) e no presente trabalho.....	118
TABELA 28 - Comparação das magnitudes dos LPO de algumas substâncias determinadas por LEONARDOS <i>et al.</i> (1969), NAGATA (1990).....	123
TABELA 29 - Compostos identificados na amostragem ativa em tubos de percepção olfatométrica, com o respectivo tempo de retenção e % de probabilidade no CG-EM.....	124
TABELA 30 - Magnitudes da concentração cromatográfica no LPO para o Tolueno.....	128
TABELA 31 - Magnitudes da concentração cromatográfica no LPO para o Etilbenzeno ...	129
TABELA 32 - Magnitudes da concentração cromatográfica no LPO para o Xilenos.	129
TABELA 33 – Média dos resultados obtidos por olfatometria e por cromatografia gasosa-espectrometria de massa para o Tolueno.	133
TABELA 34 - Média dos resultados obtidos por olfatometria e por cromatografia gasosa-espectrometria de massa para o Etilbenzeno.....	134
TABELA 35 - Média dos resultados obtidos por olfatometria e por cromatografia gasosa-espectrometria de massa para os Xilenos.....	134
TABELA 36 - ANOVA do planejamento <i>One-way</i> para os resultados obtidos por olfatometria e cromatografia gasosa-espectrometria de massa para o Tolueno.....	135
TABELA 37 - ANOVA do planejamento <i>One-way</i> para os resultados obtidos por olfatometria e cromatografia gasosa-espectrometria de massa para o Etilbenzeno.	135
TABELA 38 - ANOVA do planejamento <i>One-way</i> para os resultados obtidos por olfatometria e cromatografia gasosa-espectrometria de massa para os Xilenos.	135
TABELA 39 - Médias do LPO para o Composto Tolueno, segundo as normas EN 13.725, E679-91 e Modelo <i>PROBIT</i>	140
TABELA 40 - Médias do LPO para o Composto Etilbenzeno, segundo as normas EN 13.725, E-679-91 e Modelo <i>PROBIT</i>	140
TABELA 41 - Médias do LPO para os Compostos Xilenos, segundo as normas EN 13.725, E-679-91 e Modelo <i>PROBIT</i>	141

TABELA 42 - ANOVA do planejamento *One-way* para as Normas EN 13.725, E-679-91 e o *PROBIT* dos resultados do LPO determinado por via olfatométrica para o Tolueno..... 141

TABELA 43 - ANOVA do planejamento *One-way* para as Normas EN 13.725, E-679-91 e o *PROBIT* dos resultados do LPO determinado por via olfatométrica para Etilbenzeno..... 142

TABELA 44 - ANOVA do planejamento *One-way* para as Normas EN 13.725, E-679-91 e o *PROBIT* dos resultados do LPO determinado por via olfatométrica para Xilenos. 142

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AFNOR	Associação Francesa de Normas Técnicas
ANOVA	Análise de Variância
ASTM	Sociedade Americana para Testes de Materiais
AWMA	Associação de Controle de Resíduos e Ar
BTEX	Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e Xilenos
CAS	Número de Registro de Substâncias Químicas
CC	Concentração Cromatográfica
CEN	Comissão Européia de Normalização
CG	Cromatografia Gasosa
CIVO	Instituto Central de Pesquisas em Alimentos e Nutrição
CNTP	Condições Normais de Temperatura e Pressão
CO	Concentração Olfatométrica
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
COV	Compostos Orgânicos Voláteis
CTC	Centro Tecnológico
CTI	Instituto Técnico Central
DLAP	Determinação do Limite de Detecção do Procedimento Analítico
DMS	Dimetilsulfeto
dms	Diferença Mínima Significativa
DT	Dessorção Térmica
DTA	Dessorção Térmica Automática
EM	Espectrometria de Massa
EN	Norma Européia
ENS	Engenharia Sanitária e Ambiental
ERG	Grupo de Pesquisa do Leste
EROM	Massa de Odor de Referência Européia
ETE	Estação de Tratamento de Esgotos
ETEI	Estação de Tratamento de Efluentes Industriais
EUA	Estados Unidos da América
FID	Detector de Ionização de Chama
FPD	Detector Fotométrico de Chama
FTD	Detector Termoiônico de Chama
GL	Graus de Liberdade
GNV	Gás Natural Veicular
HC	Hidrocarbonetos
HSE	Administração em Segurança e Saúde
IAP	Instituto Ambiental do Paraná
ICO	Comparação Internacional de Olfatometria
ID	Diâmetro Interno
ILC	Comparação Interlaboratorial
IMAG	Instituto de Engenharia Agrícola
IPA	Álcool Isopropil
IRTC	Registro Internacional de Substâncias Químicas Potencialmente Tóxicas
ITE	Estimativa do Limite Individual
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada
LABEFLU	Laboratório de Efluentes
LABTERMO	Laboratório de Máquinas Térmicas
LCQAr	Laboratório de Controle da Qualidade do Ar
LD	Limite de Detecção de Odor
LPO	Limite de Percepção Olfativa
MQ	Média Quadrática
MQ_E	Média Quadrática do Erro

MQ_{EP}	Média Quadrática do Erro Puro
MQ_{faj}	Média Quadrática da Falta de Ajuste
MQ_M	Média Quadrática do Modelo
MQ_R	Média Quadrática da Regressão
MQ_r	Média Quadrática do Resíduo
MRI	Instituto de Pesquisa do Meio-Oeste
NASA	Agência Americana de Pesquisa Espacial
NBR	Norma Brasileira
NCAR	Centro Nacional de Pesquisa Atmosférica
NE	Nariz Eletrônico
NIST	Instituto Nacional de Padronização e Tecnologia
NR	Norma Regulamentadora
OMS	Organização Mundial da Saúde
OSHA	Administração em Saúde e Segurança Ocupacional
PGMEA	Éter Metil Acetato de Propileno Glicol
ppb_v	Partes por Bilhão em Volume
ppm_v	Partes por Milhão em Volume
ppt_v	Partes por Trilhão em Volume
PROBIT	Probabilidade Unitária
QSAR	Relação Quantitativa entre Estrutura e Atividade
REV	Probabilidade Reversa
SEMA	Secretária do Meio Ambiente e Recursos Hídricos
SQ	Soma dos Quadrados
SQ_E	Soma dos Quadrados do Erro
SQ_{EP}	Soma dos Quadrados do Erro Puro
SQ_{faj}	Soma dos Quadrados da Falta de Ajuste
SQ_M	Soma dos Quadrados do Modelo
SQ_R	Soma dos Quadrados da Regressão
SQ_r	Soma dos Quadrados do Resíduo
SQ_{TT}	Soma dos Quadrados Totais
TC	Comitê Técnico
TEX	Tolueno, Etilbenzeno e Xilenos
TON	Número do Limite de Odor
UFSC	Universidade Federal de Santa Catarina
USEPA	Agência Americana de Proteção Ambiental
VDI	Associação Alemã de Engenharia
VFG	Restos de Verduras, Frutas e Jardinagem
VLT	Valor Limite de Tolerância

LISTA DE SÍMBOLOS

μ	Coeficiente Indicativo de Média Aritmética
Σ	Coeficiente Indicativo de Somatório das Variáveis
α	Coeficiente Indicativo da Probabilidade
ρ	Estimador do Coeficiente de Correlação
σ	Coeficiente Indicativo de Desvio Padrão
β	Coeficiente de Determinação da Variável Dependente
ε	Coeficiente Indicativo do Erro
σ^2	Coeficiente Indicativo de Variância
μ	Micro
μL	Microlitros
μm	Micrometro
μg	Micrograma
A	Acurácia
A_w	Fator de Acurácia
Atm	Atmosfera
$\bar{C}$	Concentração
$\bar{C}$	Limite de Percepção Olfativa
C_A	Concentração do Analito
C_{ag}	Concentração da amostra Gerada
C_{as}	Concentração da Amostra Sentida
C_m	Concentração Mássica
cm^3	Centímetros Cúbicos
C_{od}	Concentração Odorante
CV	Coeficiente de Variação
$^{\circ}\text{C}$	Graus Celsius
d	Densidade em g.mL^{-1}
d_w	Estimador de Tendência
E_{250}	Limite de Percepção Olfativa do Júri
G	Gramas
H_a	Hipótese Alternativa do Ajuste do Modelo
H_1	Hipótese Alternativa da Análise de Regressão Simples
He	Hélio
H_o	Hipótese de Nulidade
I	Coeficiente Indicativo da Intensidade do Odor
K	Constante de Stevens
K	Kelvin
L	Litro
LD	Limite de Detecção
LQ	Limite de Quantificação
M	Massa em g.mol^{-1}
m	Metros
m^3	Metros Cúbicos
mg	Miligramas
min	Minutos
mL	Mililitros
mL.min^{-1}	Mililitros por minuto
mm	Milímetros
mmHg	Milímetros de Mercúrio
Mol	Mol
m	Número de Níveis Distintos da Variável

n	Número de Amostras
N	Número Total de Observações
Ng	Nanograma
P	Probabilidade
p	Número de Parâmetros do Modelo
P	Pressão
P_a	Pressão Ambiente
Q_A	Vazão Média da Amostra
Q_{MÁX}	Taxa Média de Vazão
r	Precisão Expressa como Repetibilidade
R²	Coefficiente de Determinação
s	Segundos
s_i	Desvio Padrão da Média
s	Desvio Padrão do Coeficiente Angular
S	Coefficiente Angular da Curva Analítica
t_a	Temperatura Ambiente
t	Fator t de Student
T	Temperatura
t	Tempo em Minutos
Torr	Torricele
t_R	Tempo de Retenção em Minutos
UO	Unidade de Odor
UO.h⁻¹	Unidade de Odor por Hora
UO.m⁻³	Unidade de Odor por Metro Cúbico
V_a	Volume de Gás Inodoro
V_o	Volume Odorante
V_b	Volume Seguro
V_M	Volume Total Médio
V_{MÁX}	Volume Total Máximo
V_s	Volume Total Amostrado
W	Massa em Grama de Adsorvente no Cartucho
X_A	Massa do Analito em Nanogramas
X	Variável Independente
$\bar{x}$	Média
Y	Variável Dependente
$\bar{y}_i$	Valor Médio dos Valores Medidos y _{i,j} em um Ponto i
y_{i,j}	Valor Medido de uma Medida Individual em um Ponto i
y_{i,j;extr}	Valor Medido da Maior Diferença de Médias
$\bar{Y}_w$	Média dos Logaritmos dos Resultados do Teste Olfatométrico
Z	Fator de Diluição

MUNIZ, Ana Cristina Silva. **Investigação do Limite de Percepção Olfativa por Olfatometria e por Cromatografia Gasosa-Espectrometria de Massa**. 2007. 156p. Tese (Doutorado Engenharia Ambiental) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2007.

RESUMO

Esse trabalho tem como objetivo contribuir para a elaboração de uma metodologia de análise da concentração odorante no Limite de Percepção Olfativa de compostos odorantes por via olfatométrica e por cromatografia gasosa. Também objetiva o estudo da análise de variância entre o Limite de Percepção Olfativa determinado com olfátômetro de diluição dinâmica e a concentração cromatográfica determinada nesse limite, usando para isso o sistema de dessorção térmica automática acoplada a cromatografia gasosa, tendo como detector um espectrômetro de massa. Apesar do uso de técnicas consagradas como a olfatometria de diluição dinâmica e o uso da dessorção térmica automática acoplada ao sistema cromatógrafo gasoso e espectrômetro de massa, a aplicação deste trabalho busca o desenvolvimento de uma nova metodologia para investigação do Limite de Percepção Olfativa, haja vista, até o presente momento, esse tipo de limite ter sido determinado por outros procedimentos metodológicos, como por exemplo, em sala de odor. O outro diferencial metodológico consiste no emprego da análise de variância dos resultados obtidos por olfatometria e por cromatografia gasosa-espectrometria de massa, já que os trabalhos de pesquisas que têm sido realizados procuraram investigar técnicas de medidas para odores, e não para compostos odorantes. No emprego da metodologia proposta foram analisados os limites de percepção olfativa dos compostos Tolueno, Etilbenzeno e Xilenos, os quais serviram de instrumento para se alcançar os resultados almejados. Após aplicação da metodologia com relação a investigação do Limite de Percepção Olfativa olfatométrico, com um intervalo de confiança de 95%, para o Tolueno foi obtido um limite médio de 37,86 ($\pm 9,29$) ppb_v e a normalização dos dados com um *Log* médio de 1,57 ($\pm 0,10$) ppb_v. Com relação ao Etilbenzeno foi encontrado um limite médio de 9,21 ($\pm 1,12$) ppb_v, e um *Log* médio de 0,96 ($\pm 0,05$) ppb_v. Também, para os Xilenos foram obtidos valores médios de 20,63 ($\pm 2,48$) ppb_v, e *Log* médio de 1,31 ($\pm 0,05$) ppb_v. Na determinação da concentração cromatográfica no Limite de Percepção Olfativa foram encontrados os valores médios de 47,47 ($\pm 9,10$) ppb_v, para o Tolueno; 9,76 ($\pm 1,75$) ppb_v para o Etilbenzeno e para os Xilenos de 20,22 ($\pm 2,88$) ppb_v. Com a aplicação da análise de variância entre a técnica olfatométrica e a cromatográfica no Limite de Percepção Olfativo foram encontrados valores de *p* de 0,020 (Tolueno); 0,375 (Etilbenzeno) e 0,710 (Xilenos), valores maiores que 0,01. Portanto, não significativos ao nível de 1% de probabilidade. Os resultados obtidos com o desenvolvimento desse trabalho demonstram que a realização do mesmo veio a contribuir com a investigação do Limite de Percepção Olfativa dos compostos odorantes, sobretudo com relação as legislações ambientais brasileira e internacional que estabelecem parâmetros de Limite de Percepção Olfativa a serem mantidos por diversas atividades industriais e comerciais.

Palavras-chaves: Compostos Odorantes, Odor, Olfatometria, Cromatografia Gasosa.

MUNIZ, Ana Cristina Silva. **Investigation of the Olfactory Perception Threshold by Olfactometry and Chromatography with Mass Spectrometry**. 2007. 156p. Tese (Doutorado Engenharia Ambiental) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2007.

ABSTRACT

This work aims at contributing to the elaboration of a analytical methodology for the odorous concentration at the olfactory perception threshold of odorous compounds through olfactometry and gas chromatography, and studying the variance analysis between the olfactory perception threshold determined by a dynamic dilution olfactometer and the chromatographic concentration determined at that threshold by using an automatic thermal desorption system coupled to a gas chromatographer with a mass spectrometer. Despite the well-used techniques, such as the dynamic dilution olfactometry and the use of an automatic thermal desorption system coupled to a gas chromatographer and a mass spectrometer, the application of this work sought for developing of a new methodology for investigating the olfactory perception threshold since, until the present moment, this kind of threshold has been determined by other methodological procedures such as in an odor room. The other methodological innovation consists in employing the variance analysis of the results from olfactometry and gas chromatography with mass spectrometry, considering that researchers have so far investigated techniques for measuring odors, but not odorous compounds. When applying the proposed methodology, the olfactory perception thresholds were analyzed for toluene, ethylbenzene and xylenes, which served as an instrument for reaching the desired results. After applying the methodology for investigating the olfactory perception threshold, with a confidence interval of 95%, an average threshold of 37.86 (± 9.29) ppb_v was obtained for toluene, and the data normalization with an average *Log* of 1.57 (± 0.10) ppb_v. For ethylbenzene, an average threshold of 9.21 (± 1.12) ppb_v was found, and an average *Log* of 0.96 (± 0.05) ppb_v. For xylenes, average values of 20.63 (± 2.48) ppb_v were obtained, and an average *Log* of 1.31 (± 0.05) ppb_v. When determining the olfactory perception threshold by chromatography, average values of 47.47 (± 9.10) ppb_v were found for toluene; 9.76 (± 1.75) ppb_v for ethylbenzene, and 20.22 (± 2.88) ppb_v for xylenes. With the application of the variance analysis between the olfactometric and chromatographic techniques at the olfactory perception threshold, the following *p* values were found: 0.020 (toluene), 0.375 (ethylbenzene), and 0.710 (xylenes). Since these values are greater than 0.01, they are not significant at 1% probability. The strong coefficients for toluene, ethylbenzene e xylenes prove the positive correlation between the olfactory perception thresholds determined by the two methods. The results from this work demonstrate that its development contributed to the investigation of the olfactory perception threshold of odorous compounds, especially with regard to the Brazilian and international environmental laws which establish parameters for the olfactory perception threshold to be observed by several industrial and commercial activities.

Key words: odorous compounds, odor, olfactometry, gas chromatography.

CAPÍTULO 1

1. INTRODUÇÃO

Em grande parte do mundo os odores figuram como uma das três reclamações mais relevantes com relação à qualidade do ar em uma comunidade. Do total das reclamações sobre a poluição atmosférica, 70% estão relacionadas a diversos tipos de odores (McGINLEY, McGINLEY e MANN, 2000).

Na América Latina diversas são as reclamações relacionadas à incômodos causados por odor, ou por algum composto odorante, incluindo-se nesse quadro o Brasil. No âmbito da engenharia ambiental, destaca-se o Estado de Santa Catarina no estudo do odor e de seus incômodos. Basicamente, esse estudo foi iniciado e desenvolvido a partir dos anos de 1995 e 1996, no Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental (ENS), na Universidade Federal da Santa Catarina (UFSC), em Florianópolis, pelos professores BELLI FILHO (1995) e DE MELO LISBOA (1996), que desenvolveram trabalhos de pesquisa relacionados a odor de suinocultura e odor originado de compostos orgânicos voláteis.

A consolidação dessa linha de pesquisa ocorreu no ano de 2002, com a instalação, no Laboratório de Controle da Qualidade do Ar (LCQAr), do primeiro olfatômetro da América Latina, equipamento específico para medir odores de fontes de odor e de compostos odorantes.

O LCQAr divide-se em duas unidades de análises: a olfatometria e a físico-química, objetivando investigar odores e compostos odorantes pelos métodos sensorial e instrumental, ou seja, por vias olfatométrica e cromatográfica.

A tese intitulada “*Otimização e avaliação de metodologias olfatométricas voltadas ao saneamento ambiental*”, apresentada em 2005, é a primeira tese brasileira aprovada acerca de determinação de odor fazendo uso de um olfatômetro de diluição dinâmica.

No QUADRO 1 estão apresentados trabalhos que foram desenvolvidos na linha de pesquisa “gestão de odores e compostos orgânicos voláteis (COV) integrados ao saneamento ambiental”, conduzidos no Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental desta Universidade.

QUADRO 1 - Trabalhos de pesquisa que foram realizados no LCQAr e no Laboratório de Efluentes (LABEFLU), do Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental.

Título	Autor	Ano
Odor de biodesodorização em reatores anaeróbios	CARVALHO, M. C.	2001
Avaliação de incômodos olfativos emitidos pela suinocultura – estudos na bacia hidrográfica do Rio dos Fragosos e na região urbana do município de Concórdia.	SILVA, G. P.	2002
Biofiltração para desodorização de reatores anaeróbios	CABRAL, F. A. S.	2003
Amostragem, análise e proposta de tratamento de compostos orgânicos voláteis (COV) e odorantes em estação de despejos industriais de refinaria de petróleo.	SCHIRMER, W. N.	2004
Otimização e aplicação de metodologias para análises olfatométricas integradas ao saneamento ambiental.	CARMO JR., G. N.	2005
Quantificação de benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos no ar de ambientes ocupacionais.	PICELI, P.C.	2005

Portanto, a partir do QUADRO 1, observa-se que a linha de pesquisa de odor relacionada a olfatometria e análise físico-química na avaliação de incômodos olfativos e desodorização é uma área da engenharia sanitária e ambiental que vem se desenvolvendo positivamente no Brasil.

O estudo do incômodo relacionado ao odor, refere-se aos efeitos correlacionados a saúde, tais como dores de cabeça, irritação dos olhos e garganta, náuseas e até mesmo estresse. Esses e outros incômodos despertaram em diversos pesquisadores o interesse em estudar o fenômeno do odor e dos compostos odorantes. O odor se refere à percepção experimentada quando uma ou mais substâncias químicas entram em contato com os receptores dos nervos olfativos. Já o termo odorante, se refere a alguma substância química no ar que é parte da percepção do odor.

De acordo com LEWIS *et al.* (2004), a origem de um odor pode ser bastante complexa, e uma estratégia efetiva para determinação do odor requer conhecimento dos odorantes individuais nos fluxos de emissões gasosas, bem como da contribuição individual de cada composto na percepção global do odor. Se, por exemplo, um ou dois componentes com elevada concentração contribuem para elevação de um odor, um único sistema de controle deve ser suficiente para minimizar o mesmo.

Entretanto, se o odor global é devido a contribuição de muitos compostos odorantes presentes naquele odor, mas que estão em baixas concentrações, outra estratégia de minimização deve ser usada. Para essas complexas questões, apenas uma técnica de determinação não é capaz de identificar e medir a força do odor, portanto o uso de mais de uma técnica se faz necessário: a análise instrumental, que usa a cromatografia gasosa

acoplada a espectrometria de massa (CG-EM), e a análise sensorial por meio da olfatometria, que faz uso de um equipamento denominado de olfatômetro de diluição dinâmica. Esses equipamentos juntos, podem ser a solução para esses problemas, haja vista, o CG-EM ser capaz de separar, identificar e quantificar diversos compostos odorantes que fazem parte do odor, enquanto que o olfatômetro é capaz de determinar o Limite de Percepção Olfativa (LPO) ou Limite de Odor (LD) de um composto odorante ou de um odor.

Frente a essas considerações, deve ser dito que numerosas pesquisas têm sido desenvolvidas, com o objetivo de estabelecer esclarecimentos entre a determinação instrumental de compostos odorantes e a sua detecção olfativa. Dados de vários estudos acerca do LPO de compostos odorantes abrangem vários campos da literatura científica. No entanto, na presente pesquisa será dada ênfase a investigação do LPO por meio da técnica físico-química, usando a cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massa (CG-EM), e do teste sensorial, fazendo uso da olfatometria de diluição dinâmica (olfatômetro).

O desenvolvimento desse trabalho ocorreu por meio da pesquisa bibliográfica acerca do Limite de Percepção Olfativa e dos meios disponíveis para a investigação do mesmo. A pesquisa bibliográfica gerou conhecimento para a operacionalização dos objetivos estabelecidos. A operacionalização ocorreu através da aplicação de técnicas metodológicas consolidadas, assim como da adaptação e desenvolvimento de novas metodologias. Os objetivos dessa pesquisa foram traçados a partir de dois princípios. O primeiro foi a preocupação com relação aos LPO para alguns compostos odorantes que são impostos pela Legislação de alguns Estados Brasileiros. O segundo princípio é uma decorrência do primeiro, ou seja, os LPO são estabelecidos para 53 compostos odorantes a partir de um artigo publicado nos Estados Unidos da América, em 1969, por Leonardos e colaboradores. Esses LPO foram estabelecidos por meio do teste sensorial (em presença de um corpo de jurados) em sala de odor, e por análise cromatográfica.

LEONARDOS *et al.* (1969) publicaram um artigo intitulado: “*Odor threshold determinations of 53 odorant chemicals*”, nessa pesquisa, os estudiosos tinham como missão determinar até que ponto a concentração, bem como o processo de fabricação, influenciavam no LPO de 53 compostos odorantes, de indústrias químicas. A pesquisa surgiu do princípio de que o efeito da pureza das substâncias químicas influencia no limite de odor. Todavia, a medida que os anos se passaram, as técnicas, normas e metodologias evoluíram, tanto com relação as técnicas físico-químicas, como com relação aos testes olfatométricos.

Contudo, apesar da evolução das técnicas para qualificar e quantificar os odores e compostos odorantes, ainda é necessário um estudo profundo no que foi estabelecido por LEONARDOS *et al.* em 1969, haja vista, muitos pesquisadores e países, ainda estarem usando e estabelecendo LPO sugeridos por esses autores. Por conseguinte, há a necessidade de rever os seguintes pontos: o primeiro está relacionado as técnicas instrumentais utilizadas, já que em 1969, Leonardos *et al.* utilizaram uma sala de odor para determinar sensorialmente o odor. Hoje, o olfatômetro é o instrumento de referência na medida de odor. O segundo ponto diz respeito à confusão de conceitos, já que LEONARDOS *et al.* (1969) estabelecem tabela de LPO, todavia no corpo do artigo os autores tratam de limite de detecção ou de reconhecimento. Portanto, observa-se uma carência de uniformidade quanto aos conceitos.

Esses aspectos carecem de uma revisão, sobretudo de conceitos, pois vários países, inclusive o Brasil, têm copiado os limites de odor estabelecidos por Leonardos e colaboradores para as 53 substanciais, como por exemplo, os Estados de Santa Catarina e São Paulo. Atualmente, tem sido constatado que não ocorreu nenhum tipo de questionamento com relação a esses limites, os quais ainda continuam a serem estabelecidos para cumprimento da lei. Devendo ser levada em consideração que existem diversas normas internacionais, por exemplo, a EN 13.725 da Comissão Europeia de Normalização (CEN), aprovada em 2003, a qual faz a diferenciação entre o Limite de Detecção (*Detection Threshold*) ou LPO, que resumidamente é aquele que tem uma probabilidade de 0,5 de ser detectado sob as condições de teste. Enquanto que para o Limite de Identificação (*Identification Threshold*) ou Limite de Reconhecimento (*Recognition Threshold*), a norma da CEN define como a concentração de odor que tem a probabilidade de 0,5 de ser reconhecida sob as condições de teste.

Por conseguinte, o que motivou o desenvolvimento desse trabalho foi o avanço no campo das medidas olfatométricas e cromatográficas. Para as medidas olfatométricas foi usado o olfatômetro de diluição dinâmica, contendo precisos contadores mássicos, que permitem a diluição do ar inodoro numa amplitude de 3.000.000 a 2.000.000 vezes o volume da amostra gasosa, avançada tecnologia aliada ao sensível sistema olfativo humano. Para as medições cromatográficas existem cromatógrafos gasosos acoplados a sistema de dessorção térmica das amostras e a detectores extremamente sensíveis, permitindo a medição de amostras em até mesmo partes por trilhão (ppt). Consequentemente, é imperativa a necessidade de revisão desses conceitos de limites, fazendo uso de técnicas modernas, tanto com relação a métodos físico-químicos, como com relação aos métodos sensórios.

Dentro desse perfil o presente trabalho se insere e se desenvolve, buscando contribuir com alternativas metodológicas inovadoras e tecnicamente viáveis para investigação do LPO de compostos odorantes. Para isso, fazendo uso da investigação do LPO de compostos odorantes gerados em um sistema de geração de atmosferas em sacos de *Tedlar*[®] e subsequente análise olfatométrica em olfatômetro de diluição dinâmica, e, posterior, amostragem ativa com cartuchos adsorventes e análise instrumental em um sistema de dessorção térmica automática (DTA) acoplado a um CG-EM. Esse trabalho também objetiva observar se há diferença significativa entre os resultados da concentração olfatométrica (LPO) determinada por olfatometria de diluição dinâmica e a concentração encontrada por cromatografia gasosa-espectrometria de massa.

Inúmeros têm sido os pesquisadores que têm realizados pesquisas relacionadas a investigação do LPO de odores, fazendo o uso da cromatografia gasosa. HOBBS *et al.* (1995) fizeram determinação de odores oriundos de aviários e suínocultura, comparando diversos métodos, destacando-se entre eles a cromatografia gasosa usando o sistema de detecção por ionização de chama (FID) e por espectrometria de massa (EM).

Entretanto, a maioria das pesquisas atuais relacionadas a investigação do LPO por via cromatográfica e olfatométrica são mais voltadas para as emissões de odores por determinado ramo de atividade econômica ou decorrente do tratamento de esgotos. Poucas são as pesquisas voltadas aos questionamentos do LPO para os compostos odorantes puros ou diluídos, fato que torna LEONARDOS *et al.* (1969) referência para inúmeros pesquisadores atuais, apesar da falta de clareza quanto ao tratamento do limite de odor, se de percepção ou de reconhecimento.

Frente a abordagem realizada, o presente trabalho se inclui na busca de esclarecimento acerca da investigação do LPO por Olfatometria e por CG-EM para compostos odorantes como os COV. Considerando, que na família dos COV, existem hidrocarbonetos aromáticos, como o tolueno, etilbenzeno, meta, orto e para xilenos (TEX), que são considerados tóxicos à saúde humana, esta proposta de tese, se insere, no desenvolvimento e no estudo na área de qualidade do ar, objetivando o conhecimento acerca de compostos odorantes e odor, voltadas às questões dos impactos causados ao meio ambiente pelas atividades que geram os TEX. Por conseguinte, esse trabalho é relevante seja globalmente, por contribuir na busca do entendimento da influência da concentração química na concentração odorante e, por

cooperar para a normatização da questão, seja pelo fato de contribuir em um tema que não foi abordado em pesquisas desenvolvidas no Brasil.

1.1. OBJETIVOS

1.1.1. Geral

O presente trabalho tem como objetivo propor a elaboração de uma metodologia de análise da concentração odorante no Limite de Percepção Olfativa de compostos odorantes por meio da olfatometria de diluição dinâmica e da cromatografia gasosa-espectrometria de massa.

1.1.2. Específicos

- Revisar as legislações ambientais brasileiras que utilizam dados do artigo técnico de LEONARDOS *et al.* (1969) na determinação do limite de percepção olfativa;
- Gerar sistemas de atmosferas artificiais em sacos de *Tedlar*[®], afim de desenvolver uma nova metodologia para investigação do LPO de compostos odorantes, considerando-se para efeito deste desenvolvimento metodológico os compostos tolueno, etilbenzeno e os xilenos (TEX);
- Determinar a concentração odorante no LPO dos compostos odorantes por dois meios de análise: a olfatométrica, usando o olfatômetro de diluição dinâmica, com escolha triangular forçada. E por cromatografia gasosa e espectrometria de massa, acoplada a dessorção térmica automática;
- Observar a possibilidade de diferença significativa dos resultados alcançados por meio das técnicas olfatométrica e cromatográfica, usando para isso a análise de variância (ANOVA) com um único fator;

- Avaliar por meio da ANOVA se há diferença significativa dos resultados obtidos entre as normas olfatométricas: EN 13.725 da Comissão Européia de Normatização (CEN, 2003), E-679-91 (ASTM, 1997) e o modelo de probabilidade unitária (*PROBIT*);

1.2. ESTRUTURA DO TRABALHO

O presente trabalho está estruturado em capítulos e seções. Nesse capítulo foi apresentada a introdução desta tese, na qual está dado destaque a problemática e a justificativa para realização do trabalho, bem como os objetivos geral e específico.

A seguir estão apresentadas a forma de estruturação deste trabalho:

- Capítulo 2: Neste Capítulo estão apresentados o estudo e a análise sobre determinação cromatográfica e olfatométrica de compostos odorantes e odores, além de aspectos da legislação brasileira acerca do LPO dos compostos odorantes, assim como apresentação das normas e procedimentos aplicados a esses dois tipos de determinações;
- Capítulo 3: A partir da revisão bibliográfica mostrada no Capítulo anterior o Capítulo 3 apresenta a metodologia realizada no desenvolvimento deste trabalho. Constando das seguintes etapas:
 - Etapa 1: Desenvolvimento de Curvas Analíticas para os Compostos Orgânicos Voláteis: Tolueno, Etilbenzeno e Xilenos (TEX);
 - Etapa 2: Determinação do Limite de Percepção Olfativa dos Compostos Tolueno, Etilbenzeno e Xilenos por Olfatometria;
 - Etapa 3: Determinação da Concentração Cromatográfica no Limite de Percepção Olfativa dos Compostos TEX;
 - Etapa 4: Emprego da Análise de Variância dos Resultados Obtidos por Olfatometria e por Cromatografia Gasosa-Espectrometria de Massa;
 - Etapa 5: Comparação entre as Normas Olfatométricas: ASTM, CEN e do Modelo *PROBIT*.
- Capítulo 4: Estão apresentados resultados e discussões referentes ao desenvolvimento das etapas metodológicas desenvolvidas. Portanto, os resultados e discussões constam dos seguintes itens:

- Curva analítica, análise de regressão e de variância dos compostos TEX;
 - Determinação do LPO dos compostos TEX por Olfatometria;
 - Determinação da Concentração Cromatográfica no LPO dos Compostos TEX;
 - Emprego da Análise de Variância dos Resultados Obtidos por Olfatometria e por Cromatografia Gasosa-Espectrometria de Massa;
 - Comparação entre as Normas Olfatométricas da ASTM e CEN, e do Modelo de Probabilidade Unitária (*PROBIT*).
- Capítulo 5: Estão apresentadas as conclusões e recomendações;

Para formatar esta proposta de tese foi seguida a recomendação da ABNT (FRANÇA *et al.*, 2003) destacando:

- NBR 6.023 – Referências, publicada em agosto de 2002;
- NBR 6.029 – Tabelas e Quadros, publicada em setembro de 2002;
- NBR 10.520 – Citações, publicada em agosto de 2002;
- NBR 14.724 – Trabalhos Acadêmicos, publicada em agosto de 2002.

CAPÍTULO 2

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo são apresentados os conceitos básicos acerca de compostos odorantes, odores e o sentido do olfato humano. Também serão apresentadas teorias mais específicas acerca da determinação instrumental cromatográfica e olfatométrica dos compostos odorantes, além da discussão acerca da investigação do Limite de Percepção Olfativa e da sua possível correlação investigada por via olfatométrica e cromatográfica de compostos odorantes.

2.1. ODORES: CONSIDERAÇÕES GERAIS

Os odores são causados por odorantes contidos no ar. Dependendo do tipo de sua origem, são misturas complexas de várias substâncias individuais (GUIDELINE VDI 3788, 2000). Contudo antes de prosseguir é necessário fazer distinção entre odor e odorante, haja vista, os termos odor e odorante serem usados, na maioria das vezes, indistintamente. Há uma diferença entre esses dois termos, que são fundamentais à discussão do incômodo do odor e seus efeitos à saúde. O termo odor (*odour*, segundo a ortografia inglesa internacional) se refere à percepção experimentada quando uma ou mais substâncias químicas entram em contato com os receptores dos nervos olfativos. Já o termo odorante se refere a alguma substância química (composto odorante) no ar que é parte da percepção do odor (McGINLEY e McGINLEY, 1999).

Segundo SHUSTERMAN (1992), uma variedade de atividades municipais, agrícolas e industriais origina os compostos odorantes e os odores no ar ambiente. Com relação às origens municipais podem ser destacados os odores de Estações de Tratamento de Esgotos (ETE), sistemas de drenagem e aterros sanitários. Já com respeito às fontes agrícolas destacam-se tudo que é relacionado à criação de animais, aviários, compostagem e outras operações que geram biomassa, além de operações com pesticidas. O autor ainda destaca as origens industriais dos odores, incluindo nessa esfera as indústrias que processam polpa de frutas, moinhos de refinamento de grãos, refinarias de petróleo, plantas de vapor geotermal, fundições, queimadores, frigoríficos, operações de pinturas e polimento de peças, locais com resíduos perigosos, além de outros.

Nos Estados Unidos da América (EUA) e nos demais países do mundo os odores figuram como uma das três reclamações mais relevantes com relação à qualidade do ar em uma comunidade. A maioria de todas as reclamações da poluição do ar (cerca de 70%) segundo a Agência Americana de Proteção Ambiental (USEPA) é relacionada a odores (McGINLEY, McGINLEY e MANN, 2000).

No Brasil, o Estado de Santa Catarina é um dos estados da federação que apresenta preocupação com relação a odores, sobretudo com relação a odores emanados da atividade de suinocultura. BELLI FILHO (1995) o pesquisador apresentou um repertório de compostos odorantes relacionados a suinocultura, uma das principais fontes de incômodo odorante no sul do Brasil.

SILVA (2002) desenvolveu pesquisa objetivando avaliar os incômodos olfativos decorrentes da produção intensiva de suínos na área rural da Bacia do Rio Frágoso, e na área urbana do município de Concórdia, no Estado de Santa Catarina. Foram entrevistadas 506 pessoas no período de abril a agosto de 2001. Os resultados mostraram que no meio rural, 64,7% das pessoas apresentam algum sintoma de mal estar de forma esporádica, em consequência dos odores. No meio urbano, 35,9% concordaram que os sintomas ocorreram com frequência e 57,9% esporadicamente tiveram sintomas relacionados aos sintomas de mal estar.

Portanto, há a necessidade premente de ampla discussão por parte da sociedade e dos órgãos governamentais acerca dos odores emanados pelos diversos ramos das atividades humanas, bem como por parte dos pesquisadores na busca do entendimento da geração de odores e a sua minimização. Um dos caminhos para o entendimento é o estudo dos mecanismos que envolvem o fenômeno do odor no organismo humano.

De acordo com SASKIA (2001) e SHUSTERMAN (1992), a percepção de odor pode ser considerada a resposta para o odor de compostos voláteis ativos que atravessam a narina, constituindo-se em um fenômeno ortonasal. Durante a respiração normal, moléculas químicas passam na parte superior dos receptores olfativos, atrás da cavidade nasal. Os nervos olfativos sinalizam para o cérebro, que cria uma resposta psicofísica, devido ao fato dos odores invadirem o corpo e após se instalarem na memória e permanecerem arquivados nela (McGINLEY, McGINLEY e MANN, 2000; VENTUROLI, 2004).

O fenômeno olfativo é realizado por dois nervos principais: o nervo olfatório (primeiro nervo craniano) responsável por processos de percepção dos odorantes químicos, haja vista esse ser o nervo responsável pela sensibilidade especial; enquanto o nervo trigêmio (quinto nervo craniano) é responsável por processos de irritação ou pungência de um odorante químico, e pela sensibilidade olfativa geral (McGINLEY, McGINLEY e MANN, 2000).

A sensibilidade olfativa geral dada pelo nervo trigêmio, acontece através de seus ramos maxilar e oftálmico. O ramo maxilar do nervo trigêmio emite para o nervo infra-orbitário, que inerva a pirâmide nasal. Já com relação ao nervo olfatório, a origem do mesmo se dar a partir do estreito teto do nariz e estendendo-se um pouco para os lados medial e lateral, onde está a fina membrana mucosa da região olfatória, donde se origina o nervo olfatório (SHUSTERMAN, 1992).

O odor, por meio das moléculas odorantes, é detectado na região superior do nariz, o epitélio olfativo, onde é dissolvido (transferido) no muco a uma taxa dependente da sua solubilidade em água e outros fatores dependentes da transferência de massa, isto é, a substância mais solúvel em água é a mais facilmente dissolvida na camada do muco. Nessa área, moléculas de odor ligam-se a receptores presentes nos cílios da mucosa. Os receptores estão presentes nos neurônios que podem estender-se por 3 a 4 cm, e vão da parte interna do nariz ao cérebro (McGINLEY, McGINLEY e MANN, 2000; SOUZA, 2002; AXEL, 2005).

Segundo SHUSTERMAN (1992) existem diversas justificativas ligadas as características físico-químicas dos odorantes. Citando, por exemplo, CAIN (1998) que assegurou que muita da variabilidade observada em um odor potencial de diferentes compostos é juntamente relatada pelas propriedades físico-químicas que dirigem a influência molecular para o local receptor, como por exemplo, a pressão de vapor e a solubilidade a lipídeos. Cita também que já outros pesquisadores acreditam que a flexibilidade de uma dada estrutura molecular ou a presença de seletos grupos funcionais são os maiores determinantes do potencial de odor.

Já para McGINLEY e McGINLEY (1999), a resposta criada pela recepção do odorante químico depende da concentração de massa ou do número de moléculas presentes. Cada recepção cria uma resposta elétrica nos nervos olfativos. Uma adição desta leva a sinais elétricos para uma elevada amplitude (um limite potencial), então o sinal é propagado ao longo do nervo pelo osso etmoidal, entre a cavidade nasal e o compartimento do cérebro onde

ele entra em sinapse com o bulbo. Na FIG. 1 apresenta-se um esquema geral do sistema olfativo humano.

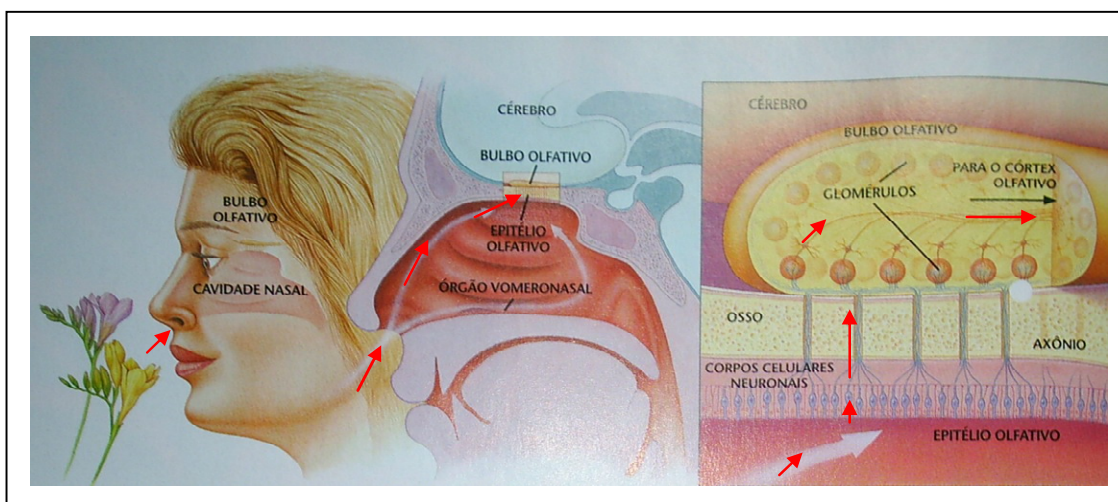


FIGURA 1 - Detalhes do sistema da região olfativa humana.

Fonte: AXEL (2005).

A FIG.1 está apresentando o sistema olfativo humano e como se dá o processo de aspiração do odor. As células receptoras do epitélio convergem seus axônios em filetes para os glomérulos do bulbo, esses por sua vez, conectam-se com o córtex olfativo (córtex piriforme) por meio do trato olfatório lateral. As setas presentes na FIGURA 1 indicam a direção do fluxo de corrente. Os neurônios olfativos possuem morfologia bipolar e são os principais responsáveis pela recepção e transdução da informação odorífera (SOUZA, 2002).

Todos os sinais olfativos se encontram no bulbo olfativo, onde a informação é distribuída a duas partes diferentes do cérebro. Um caminho principal de informação é para o sistema límbico em que se processam as emoções e a resposta de memória do corpo. Esta área também influencia os sinais do hipotálamo e da glândula pituitária, os dois centros principais de controle de hormônio do corpo humano (McGINLEY, McGINLEY e MANN, 2000).

O segundo caminho de informação principal é o córtex frontal. Nele é onde as sensações conscientes acontecem como informação e são processadas com outras sensações e também são comparadas com experiências de vida acumulada para possibilitar ao indivíduo o reconhecimento do odor do qual ele pode tomar alguma decisão acerca da experiência. (SHUSTERMAN, 1992; McGINLEY, McGINLEY e MANN, 2000).

Portanto, são inúmeras as explicações acerca da percepção olfativa do odor. Além da via bioquímica, que trata da pesquisa segundo características das reações do organismo humano frente ao odor, também devem ser levadas em consideração pesquisas da área médica, com especial atenção para os pesquisadores Linda Buck, do Centro de Pesquisa do Câncer *Fred Hutchinson*, em *Seattle, Washington*, e Richard Axel, pesquisador do Instituto Médico *Howard Hughes*, e professor na Universidade de Columbia, Nova York, nos EUA (McGINLEY, McGINLEY e MANN, 2000). Esses pesquisadores descobriram que mais de 1000 genes (no homem, eles são 350 genes) codificam cerca de mil diferentes receptores de odor. Este vasto número de genes, quase 1% do total dos genes humano, permitem aos humanos perceberem mais de 10 000 odores diferentes. Esse trabalho pioneiro rendeu a esses pesquisadores o Prêmio Nobel de Fisiologia ou Medicina do ano de 2004 (VENTUROLI, 2004; AXEL, 2005).

A localização do sistema olfativo e a conexão direta dos nervos com o cérebro criam um caminho para os contaminantes (poluentes) ambientais, causarem efeitos potencialmente adversos à saúde (McGINLEY e McGINLEY, 1999). Devido a essa extrema sensibilidade do olfato humano aos odores, quando odores são gerados de forma intermitente em elevadas quantidades, acabam causando prejuízos como os incômodos as comunidades atingidas pelos mesmos, e segundo diversos especialistas trazendo sérios sintomas à saúde humana.

Enfim, os prejuízos relacionados aos impactos de percepção do odor pela população de maneira em geral são bastantes difíceis de entender. Eles são difíceis por si mesmos e devido a subjetividade e dificuldade de estabelecimento dos pontos de odor, haja vista, serem comumente liberados de origens localizadas espacialmente (emissão) e posteriormente transportados pelo ar ambiente (transmissão) (GUIDELINE VDI 3788, 2000; ZOLGHADR *et al.*, 2004). Reciprocamente, pesquisas futuras podem encontrar outros mecanismos que expliquem os sintomas dos efeitos adversos à saúde relacionados aos odores e/ou odorantes.

2.2 DETERMINAÇÃO DE COMPOSTOS ODORANTES POR MÉTODOS INSTRUMENTAIS

A determinação de compostos odorantes por métodos instrumentais é critério importante na busca de soluções para os incômodos causados por odores. De acordo com

SHUSTERMAN (1992) a exposição ambiental aos odorantes e consequentemente aos odores pode ser determinada por métodos instrumentais, objetivando a identificação qualitativa e quantitativa de moléculas odorantes aerotransportadas. ROSSITER (1996) também salienta a importância da caracterização físico-química dos compostos odorantes, pois para que um composto odorante seja sentido pelo sistema respiratório dos mamíferos é necessário ser volátil em temperatura ambiente, e como consequência, odorantes são compostos não iônicos, com peso molecular menor que 300. Eles são comumente compostos orgânicos hidrofóbicos, contendo um número limitado de grupos funcionais.

Certas famílias de moléculas orgânicas são fortemente odorantes, especialmente aquelas que causam uma sensação característica ao nível da mucosa nasal, por exemplo, as aminas ($R - NH_2$ e $R-NH-R'$), moléculas sulfurosas (mercaptanas $R-SH$), metilmercaptanas (CH_3-SH), estes causam uma sensação odorífera de podridão, felizmente são instáveis no ar e se oxidam rapidamente. Já outros compostos químicos se destacam pelo seu odor agradável: aldeídos ($R-CHO$) e cetonas ($R-CO-R'$), os quais são bastante usados na área de perfumaria (SHUSTERMAN, 1992; ROSSITER, 1996). Ainda de acordo com ROSSITER (1996) são diversas as teorias químicas para o odor, como também são inúmeras as objeções para as mesmas, mas deixa claro que a objeção mais corrente é que há muitos exemplos de compostos químicos que têm configurações similares, mas, em contrapartida possuem odores diferentes devido a diferença nos grupos funcionais desses compostos.

São inúmeras as teorias para a determinação da metodologia adequada a ser empregada para identificar, medir e controlar os compostos odorantes e os odores. Todavia, cabe ao pesquisador avaliar quais são as vantagens e desvantagens do método ou métodos dos quais o mesmo se propõe a desenvolver (MORTON e TUDMAN, 2002).

2.2.1. Determinação Físico-Química de Compostos Odorantes

As análises físico-químicas identificam e quantificam compostos responsáveis pelos odores. As fases das análises físico-químicas são basicamente as seguintes:

- Amostragem dos compostos;
- Identificação e Quantificação dos compostos;
- Apresentação dos resultados obtidos.

Segundo DEVI *et al.* (1994) os odores são freqüentemente indicativos da presença de compostos orgânicos voláteis (COV), que são de difícil determinação. A dificuldade de determinação está relacionada às características subjetivas associadas ao aparelho olfativo do ser humano. Daí a necessidade do uso das técnicas analíticas instrumentais. Conseqüentemente, desenvolver técnicas de análises de substâncias odoríferas para os COV e outros compostos odorantes torna-se requisito imperativo na busca do esclarecimento do limite de percepção olfativa (LPO) ou limite de detecção do odor (LD) e no quanto esse é afetado por variáveis como a concentração química dos compostos odorantes.

Segundo a Norma Européia, EN 13.725 (CEN, 2003), LD ou LPO para um composto odorante é a concentração odorante que tem a probabilidade de 0,5 de ser detectada sob as condições de teste. Enquanto que para uma amostra ambiental que contenha odor o LPO é definido como o fator de diluição em que a amostra tem uma probabilidade de 0,5 de ser detectada sob as condições de teste.

A seguir são apresentadas as técnicas de análises instrumentais relacionadas a determinação físico-química de compostos odorantes.

2.2.1.1. Amostragem e Análise Instrumental de Compostos Odorantes

Basicamente para que seja realizada uma pesquisa de compostos odorantes é necessário que sejam realizadas etapas como a amostragem e a análise instrumental propriamente dita. Na primeira ocorrerá a captura e acumulação do composto ou compostos a serem analisados, enquanto que na segunda será feita a liberação, separação, identificação e quantificação dos mesmos. Inúmeras são as técnicas existentes, todavia, há aquelas que são mais adequadas e específicas à compostos odorantes como os COV. Na FIG. 2 é apresentado um diagrama de blocos com as principais etapas da amostragem e da análise instrumental de compostos odorantes, especificadamente COV, a partir do uso de cartuchos adsorventes.

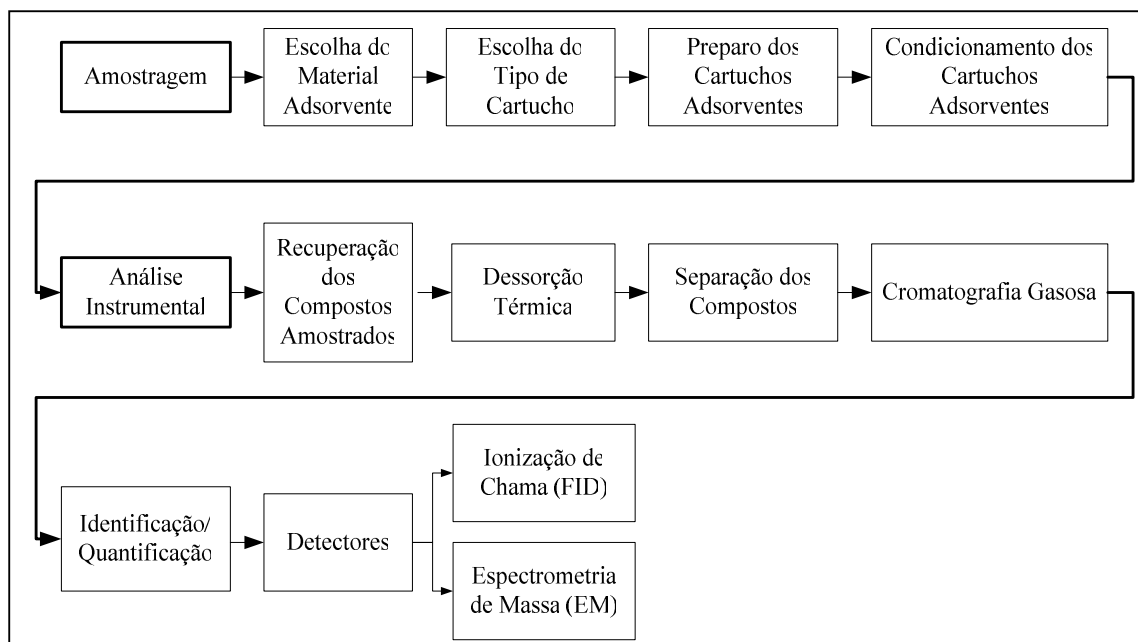


FIGURA 2 – Diagrama de Blocos de Amostragem e Análise Instrumental de Compostos Odorantes.

De acordo com a sequência de etapas apresentada na FIG. 2 primeiramente tem-se a amostragem. Portanto, a amostragem de compostos odorantes é uma técnica de coleta desses compostos, tendo como objetivo coletar os compostos provenientes de emissões atmosféricas ou produzidos em sistemas de geração de atmosferas a fim de realizar uma análise posterior.

Em relação a amostragem são diversos os métodos, os quais são projetados para coletar um único composto ou uma classe de compostos. O importante na variação do método de amostragem é o seu princípio de funcionamento, onde devem ser levadas em consideração as propriedades particulares de cada composto, tais como: massa molecular, função química, concentrações variáveis, nível de odor e grau de volatilidade. Destas propriedades, a concentração tem grande importância, haja vista, a análise ser direta quando a concentração do composto odorante é elevada, não sendo preciso fazer a concentração das amostras. Caso ocorra concentração muito baixa, os métodos analíticos tradicionais não serão capazes de detectar, sendo necessário proceder com uma pré-concentração das amostras (LE CLOIREC, 1991; CRUMP, 1995; DE MELO LISBOA, 1996; JIANG, 1996; QUEIROZ *et al.*, 2002).

No caso particular da amostragem de COV com cartuchos, para que seja realizada uma amostragem adequada é necessário prestar atenção a três variáveis importantes: o material

adsorvente; tipos de cartuchos de amostragem; e a amostragem ativa ou passiva. Os adsorventes são materiais sólidos capazes de adsorver compostos odorantes, eles podem ser de carvão ativado, sílica gel, poliméricos orgânicos sintéticos (p.e., 2,6 difenil p-fenilenóxido – *Tenax*[®]) e óxido de alumínio (CRUZ e CAMPOS, 2002). Os cartuchos de amostragem disponíveis no mercado, podem ser: vazios ou empacotados e pré-condicionados. Eles são específicos para o uso em equipamentos de dessorção térmica automática.

O processo de amostragem comumente utilizado para compostos odorantes é denominado de amostragem ativa. A amostragem ativa é realizada por meio do bombeamento do ar através de um tubo (cartucho) preenchido com adsorvente. A amostragem ativa é regida pelo Método TO-17 (USEPA, 1999).

O Método TO-17 é apresentado no “*Compendium of Methods for the Determination of Toxic Organic Compounds in Ambient Air, Second Edition*” (EPA/625/R-96/010b), que descreve a determinação de COV em amostras de ar ambiente usando amostragem ativa com cartuchos adsorventes e subsequente dessorção térmica dos compostos com posterior eluição dos mesmos por cromatografia gasosa e identificação por espectrometria de massa, em níveis inferiores de até 0,5 – 25 partes por bilhão (ppb) de concentração (USEPA, 1999). Entretanto, para que seja realizada a análise posterior é necessário recuperar as amostras coletadas. Essa recuperação pode ser realizada por dessorção térmica (DT). A DT é uma técnica que consiste na dessorção dos compostos odorantes (por exemplo, COV) de uma matriz não volátil, pelo aquecimento da matriz e da amostra através do fluxo de um gás inerte. Os compostos extraídos são então capturados dentro de uma armadilha fria (*cold trap*) para análise posterior (GODISH, 1991; MANUAL *TURBOMATRIX*, 2000; YAMAMOTO *et al.* 2003).

A eficiência da DT, em diferentes etapas do processo, depende da característica físico-química de volatilidade do composto/analito e da capacidade de adsorção do adsorvente. É indicado sempre utilizar a menor temperatura possível na dessorção, evitando uma decomposição térmica dos compostos retidos no adsorvente (CAO e HEWITT, 1993). A dessorção ocorre em duas etapas: na primeira o cartucho de amostragem é pressurizado e purgado em temperatura ambiente para retirada de oxigênio e água. Posteriormente é então aquecido a uma temperatura pré-selecionada durante um tempo pré-definido. Um fluxo de gás carreador (tipo; Hélio e Nitrogênio com pureza de 99,996%) leva os analitos desprendidos para a concentração no *trap* frio, resfriado por um sistema *Peltier*. Após a transferência total da amostra é iniciado o seu aquecimento rápido, onde os analitos são mais uma vez

dessorvidos e transferidos para a coluna cromatográfica. A passagem da amostra do dessorvedor térmico para a coluna é feita através da linha de transferência aquecida (SOUSA, 2002). Na Dessorção Térmica Automática (DTA), certos modelos têm a capacidade de dessorver seqüencialmente até 50 amostras. O sistema automático pode ser programado para correr uma série de cartuchos com amostras de acordo com o método a ser escolhido (MANUAL *TURBOMATRIX*, 2000; BRIAND *et al.*, 2002).

Seguindo o diagrama de blocos de amostragem e análise instrumental de compostos odorantes (FIG. 2) tem-se a cromatografia gasosa (CG), a espectrometria de massa (EM) e a ionização de chama (FID). A CG é uma importante técnica de análise instrumental para os compostos odorantes, haja vista, dentre os métodos modernos de análises químicas instrumentais, a cromatografia ocupar lugar de destaque no que se refere à separação, identificação e quantificação de espécies químicas (GOBATO e LANÇAS, 2001).

Diversos são os pesquisadores que têm realizado pesquisas relacionadas a compostos odorantes e odores fazendo o uso da cromatografia gasosa. HOBBS *et al.* (1995) fizeram determinação de odores oriundos de aviários e suinocultura comparando diversos métodos, destacando-se entre eles a cromatografia gasosa, usando o sistema de detecção por ionização de chama (FID) e espectrometria de massa (EM), além de também aplicarem a olfatometria.

A EM é uma técnica de análise na qual, de um modo geral, íons são analisados de acordo com sua razão massa/carga (m/z) e o número de íons é determinado eletronicamente. Consiste basicamente de uma fonte de íons, que pode ser de impacto eletrônico (*electron ionization* – EI) ou ionização química (*chemical ionization* – CI), um analisador de massa e um detector. O uso da EM acoplada a CG permite uma identificação positiva de quase todos os compostos orgânicos, pois une as propriedades de separação do CG com as de determinação da estrutura do composto obtida pela EM (SOUSA, 2002).

Inúmeros são os pesquisadores que usam ou usaram a amostragem ativa e o sistema CG-EM, DTA-CG-EM ou DT-CG-EM para separar, identificar e quantificar compostos odorantes como os COV. Exemplos são os pesquisadores HOBBS *et al.* (1995) que realizaram ensaios para analisar quimicamente o odor por injeção direta de amostras de ar no sistema GC-EM. Adsorventes de sílica e carbono foram usados para concentrar 21 litros (L) de odor de suínos e 30 L de odor de galinhas para análise por GC-EM, com 2 microlitros (μL)

a 1 mililitro (mL) de metanol como dessorvente para a sílica adsorvente, e 2 μL a 1 mL de hexano como dessorvente de carbono.

De acordo com HOBBS *et al.* (1995) o EM do sistema CG tinha um detector seletivo de massa (MSD II). As condições do forno do CG foram as seguintes: temperatura inicial do forno de 27 $^{\circ}\text{C}$, em uma taxa de 15 $^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ até atingir 220 $^{\circ}\text{C}$ por 1 minuto. O *scan* do espectro de massa foi realizado de 35 para 350 unidades de massas em um tempo de 0-2 segundos. Os COV detectados pelo espectro de massa foram identificados usando uma probabilidade baseada em algoritmos semelhantes e biblioteca NIST do EM.

Os autores encontraram maior concentração de 4-metil fenol e 3-metil-indol, tipos de COV relacionados a odores emanados de suínos. A concentração individual dos COV foi de 0,5 – 5 $\text{mg}.\text{m}^{-3}$, enquanto que para o odor de galinha ocorreu variação de 1 para 10 $\text{mg}.\text{m}^{-3}$ de 1-butanol e cerca de 0,5 $\text{mg}.\text{m}^{-3}$ para dimetil dissulfito e dimetil trissulfito.

ZAHN *et al.* (1997) que em sua pesquisa de COV originados de criações de suínos, empregaram o método de amostragem ativa. A amostragem ativa foi realizada usando três bombas de amostragem, acopladas a cartuchos com adsorvente, cada uma com vazão de 0,70 $\text{L}.\text{min}^{-1}$ por um tempo total de 3 horas. Posteriormente, as amostras foram conduzidas para análise. Foi utilizado o sistema de DT como instrumento para dessorção de COV. O modelo de DT utilizado foi *Dynatherm* 890. Após termodessorção os compostos foram determinados por CG, por comparação do seu tempo de retenção e foram confirmados por EM pela ionização do impacto de elétrons.

GROSJEAN *et al.* (1998) desenvolveram trabalho de pesquisa de COV no centro da cidade de Porto Alegre, Estado do Rio Grande do Sul, Brasil. As determinações dos COV foram realizadas por CG-FID e CG-EM, todavia não foi realizada a DTA, visto que os autores usaram *canisters* acoplados a uma bomba FC 1121. Na TAB. 1 são mostrados os compostos identificados e quantificados por CG-FID e CG-EM.

TABELA 1 - COV identificados e quantificados no centro da cidade de Porto Alegre/RS.

Compostos	Concentração ($\mu\text{g.m}^{-3}$)	Compostos	Concentração ($\mu\text{g.m}^{-3}$)	Compostos	Concentração ($\mu\text{g.m}^{-3}$)
Metano	3,5	<i>n</i> -Heptano	14,2 ^a	Benzeno	24,9 ^a
Etano (c)	3,5	Metilciclohexano	10,3 ^a	Tolueno	43,1 ^a
Propano	99,4 ^a	1-butanol	c	Etilbenzeno	13,7 ^a
2-Metilpropano	13,7 ^a	2-etil-hexanol	c	m + p – xileno	28,0 ^a
<i>n</i> -Butano	23,5 ^a	Fenol	c	Estireno	5,9 ^b
2-Metilbutano	37,4 ^a	1 metil naftaleno	c	o-xileno	11,0 ^a
<i>n</i> -Pentano	20,4 ^a	2-Metilheptano	5,0 ^a	i-propilbenzeno	1,8 ^a
2, 2-Dimetilbutano	1,8 ^a	3-Etilhexano	5,3	<i>n</i> -propilbenzeno	4,8 ^a
Ciclopentano	6,7 ^a	<i>n</i> -Octano	8,0 ^a	<i>p</i> -etiltolueno	12,6 ^a
2, 3-Dimetilbutano	4,9 ^a	<i>n</i> -Nonano	7,5 ^a	<i>m</i> -etiltolueno	6,4 ^a
2-Metilpentano	28,1 ^a	<i>n</i> -Decano	11,0 ^a	1,3,5-	8,8 ^a
3-Metilpentano	19,5 ^a	Undecano	16,6 ^b	trimetilbenzeno	4,8 ^b
<i>n</i> -Hexano	26,9 ^a	Dodecano	8,3 ^b	Benzaldeído	19,4 ^b
Metilciclopentano	16,2 ^a	Nitrometano	10,0 ^b	Etanol	c
2, 4-Dimetilpentano	2,7 ^a	2, 3-Dimetilpentano	4,2 ^a	Acetaldeído	12,6 ^b
Ciclohexano	5,3 ^a	3-Metilhexano	13,2 ^a	Acetona	11,4 ^b
2-Metilhexano	11,7 ^a	2, 4, 4-Trimetilpentano	5,3 ^a	Propanal	-
				-	-

Nota: ^a - compostos identificados por CG-EM e quantificados por CG-FID; ^b - compostos com concentração medida por CG-EM; ^c - compostos apenas identificados por CG-EM.

Fonte: Adaptado de GROSJEAN *et al.* (1998).

GEE e SOLLARS (1998) fizeram pesquisa de monitoramento de COV durante um curto período de tempo em quatro cidades da América Latina: Caracas (Venezuela), Quito (Equador), Santiago (Chile), São Paulo (Brasil) e em cidades da Ásia: Bangcoc (Tailândia) e Manila (Filipinas), objetivando medir os níveis desses compostos na atmosfera das cidades citadas. Os pesquisadores realizaram amostragem ativa de COV. A bomba estava conectada a dois cartuchos de amostragem, onde o primeiro continha 250 mg de *Carbopack B*[®], e o segundo cartucho continha *Carboseive SIII*[®]. O uso dos dois adsorventes permitiu a adsorção de uma ampla gama de COV. A TAB. 2 apresenta os níveis de COV encontrados nessas cidades da América Latina e Ásia.

TABELA 2 - Níveis de COV na América Latina e Ásia

Poluentes	Cidades	Média ($\mu\text{g.m}^{-3}$)	Poluentes	Cidades	Média ($\mu\text{g.m}^{-3}$)
n - Hexano	Caracas	18,8	Etilbenzeno	Caracas	5,0
	Santiago	23		Quito	2,2
				Santiago	6,5
				São Paulo	6,0
				Bangcoc	36,6
				Manila	21,9
n - Heptano	Bangcoc	29,7	m, p - xileno	Caracas	16,4
	Manila	9,5		Quito	6,4
	Caracas	10,5		Santiago	25,2
	Quito	3,3		São Paulo	18,5
	Santiago	13,3		Bangcoc	81,0
	São Paulo	11,1		Manila	55,8
	Bangcoc	34,9			
	Manila	8,4			
Benzeno	Caracas	14,2	o - xileno	Caracas	5,7
	Quito	5,0		Quito	2,0
	Santiago	14,8		Santiago	8,9
	São Paulo	16,7		São Paulo	6,2
	Bangcoc	18,2		Bangcoc	28,9
	Manila	12,6		Manila	16,8
Tolueno	Caracas	28,9	1,3,5 trimetilbenzeno	Caracas	3,3
	Quito	15,2		Santiago	4,7
	Santiago	29,8		São Paulo	3,0
	São Paulo	28,1		Bangcoc	6,6
	Bangcoc	186		Manila	9,2
	Manila	168			

Fonte: Adaptado de GEE e SOLLARS (1998).

Segundo GEE e SOLLARS (1998) os níveis de COV medidos foram relativamente elevados em comparação com aqueles encontrados na Europa e Estados Unidos da América (EUA). Comumente nos EUA e Reino Unido os níveis de COV estão em torno de $5 \mu\text{g.m}^{-3}$, atribuído ao fato de que praticamente todos os carros da Europa e EUA possuem catalisadores, os quais minimizam a emissão de COV para atmosfera, especificadamente benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos (BTEX), que são emitidos por veículos.

BALLACH *et al.* (1999) conduziram amostragem ativa e passiva de benzeno em *Freiburg* e *Hinterzarten*, na Alemanha. A amostragem ativa foi conduzida por bomba de amostragem marca *Deha Haan e Wittmer*, modelo S 205. Em seguida fizeram análise do benzeno amostrado pelo sistema DTA-CG-FID. O método utilizado, bem como suas variáveis permitiram determinar um limite de detecção de $0,3 \mu\text{g.m}^{-3}$ (0,094 ppb) para o benzeno.

No ano de 2001, BAHRAMI pesquisou os níveis de COV no ar ambiente da cidade de Teerã, no Irã. A pesquisa foi conduzida por amostragem ativa, utilizando uma bomba

Negretti, modelo NR 700, a qual foi conectada a cartuchos contendo o adsorvente *Carbotrap 300*[®].

BAHRAMI (2001) utilizou com sucesso o sistema DT, modelo 890/891 da marca *Supelco*, usando dois estágios de dessorção para transferir os COV dos cartuchos para o sistema instrumental. O método instrumental foi o CG com o EM e o FID. No sistema CG-EM, os COV foram identificados e no sistema FID os COV foram quantificados. O CG-EM usado foi o modelo *Fisons MD800* e o CG-FID foi o *Varian 3700*. O sistema CG-EM permitiu a identificação de 54 COV, entre os quais, propano, isobutano, butano, isopentano, 2-metil butano, 2-metil pentano, 3-metil pentano, etanol, hexano, benzeno, tolueno, etilbenzeno, *m, p* xilenos, *o*-xileno, 2,4-dimetil hexano, 3,4-dimetil hexano e *n*-octano.

A TAB. 3 mostra os COV, especificadamente BTEX, que foram quantificados pelo método CG-FID.

TABELA 3 - Concentrações de COV medidas no ar ambiente de Teerã, Irã.

Localização	Concentrações ($\mu\text{g.m}^{-3}$)				
	Benzeno	Tolueno	Etilbenzeno	<i>m + p</i> - xilenos	<i>o</i> -xileno
Sul de Teerã					
Média	155,5	236,5	62,4	122,9	66,4
Desvio-padrão	14,1	27,3	4,8	9,3	2,3
Norte de Teerã					
Média	98,6	147,1	52,8	95,9	46,9
Desvio-padrão	9,0	13,9	6,3	7,4	5,9

Fonte: Adaptado de BAHRAMI (2001).

SOUSA (2002) realizou estudo de COV presentes na atmosfera da cidade de Paulínia, Estado de São Paulo (SP), Brasil, utilizando o sistema de DTA, modelo ATD 400 da *Perkin Elmer* para dessorver COV de cartuchos empacotados com *Tenax TA*[®], nas seguintes condições: vazão do He de 60 mL.min^{-1} , e ciclo de dessorção de 300°C numa velocidade de $40^{\circ}\text{C.s}^{-1}$. Posteriormente os COV foram separados por um CG (Modelo *Perkin Elmer AutoSystem XL*) acoplado, via linha aquecida, a um EM (*Perkin Elmer TurboMass* - para identificação) e um detector por ionização de chama (FID) para quantificação dos compostos. SOUSA (2002) conseguiu identificar (via amostragem passiva) e quantificar (via amostragem ativa) diversos COV no ar ambiente da cidade de Paulínia/SP. Na TAB. 4 são apresentados os COV que foram identificados e quantificados.

TABELA 4 - COV identificados e quantificados em Paulínia/SP via DTA-CG-EM e FID.

Compostos	Concentrações ($\mu\text{g.m}^{-3}$)
Benzeno	3,2-29
Tolueno	0,9-38
Etilbenzeno	0,3-3,4
p, m xileno	0,9-49
Isopropilbenzeno	0,3-25,3
Trimetilbenzeno	0,3-1,7

Fonte: SOUSA (2002).

Na TAB. 4 é observado que os valores variam bastante em muitas ordens de grandeza, segundo a pesquisadora esse fato se deu devido a variações do período do dia, do local de amostragem e das variações climáticas.

DEFOER *et al.* (2002) realizaram análise de COV de emissões originadas de compostos vegetais resultantes de compostagem aeróbia e, também, de esterco animal. Os pesquisadores realizaram amostragem ativa com cartuchos empacotados com 750 mg de *Tenax*[®] TA (60 – 80 mesh). O sistema para identificação dos COV utilizados por DEFOER *et al.* (2002) foi o sistema CG-EM e CG-FID. Com a metodologia empregada obtiveram boa separação dos compostos eluídos. Os cromatogramas obtidos contiveram um amplo número de COV, com aproximadamente 90% do total de massa nos cromatogramas podendo ser identificadas. Com a quantificação foi obtido limite de detecção (LD) variando de 0,2 para 5,4 ng.L^{-1} . Os COV identificados foram: hidrocarbonetos aromáticos, cetonas, álcoois, aldeídos, ésteres e terpenos, entre outros. As concentrações totais de COV variaram entre 0,09 e 23,6 mg.m^{-3} com um valor médio de 7,6 mg.m^{-3} e uma média relativa de desvio-padrão de 12% ($n = 19$).

WU *et al.* (2004) efetuaram determinação de COV em ar de ambientes de trabalho do ramo de telas de cristais líquidos, realizando amostragem ativa. A amostragem foi realizada usando amostrador seqüencial de cartuchos. A vazão foi regulada pelo regulador de vazão e calibrada com um rotâmetro. Após amostragem ativa recuperaram os COV para análise instrumental por meio da DTA. De acordo com esses pesquisadores, o ótimo desempenho da DTA foi determinante para a análise ser completada em um tempo de 44 minutos.

WU *et al.* (2004) identificaram e quantificaram COV pelo sistema CG-EM. Os COV identificados foram: acetona, álcool isopropil (IPA), benzeno, tolueno, acetato de butil, eter metil acetato de propileno glicol (PGMEA) e meta, para e orto xileno. As condições de trabalho foram obtidas com uma coluna capilar de sílica fundida, nas dimensões de 60 m de

comprimento, 0,32 mm de ID e 0,5 µm de espessura. O gás de arraste utilizado foi o Hélio (He) com uma pureza maior que 99,9995% e uma pressão de 0,36 bar.

SCHIRMER (2004) também fez uso da amostragem ativa e do sistema DTA-CG-EM em sua pesquisa de COV em emissões atmosférica de refinarias de petróleo. Na amostragem ativa foram utilizados os adsorventes *Carbotrap TM*[®] e *Tenax TA*[®]. A identificação dos compostos foi realizada pelo sistema DTA-CG-EM.

PICELI (2005) também realizou pesquisa de COV, precisamente BTEX, fez a dessorção térmica dos compostos amostrados em campo. A determinação quantitativa dos BTEX utilizou o sistema CG-EM, marca *Perkin Elmer*, e a pesquisa foi direcionada para ambiente interno ocupacional. Vale salientar as condições dos parâmetros operacionais usado por este para separação, identificação e quantificação dos BTEX. No CG a coluna usada foi de caráter apolar de 30 metros de 0,5 µm de espessura da fase estacionária e de 0,25 mm de ID, da marca *Cromacon Ciola* do modelo Ciola – 5 (equivalente a 5 – MS).

Diante do exposto observa-se que a amostragem ativa juntamente com o sistema de análise instrumental via DTA, CG e EM são sistemas eficientes e bastante usados para amostrar, identificar e quantificar de forma específica compostos odorantes como os BTEX e COV em geral. Estes equipamentos são instrumentos que permitem estabelecer parâmetros precisos de análises, mostrando-se eficazes para análise físico-química de COV odorantes. Estes compostos emitem odores característicos tóxicos, e alguns apresentam características de carcinogenicidade estabelecida para o homem e fauna em geral.

LEWIS *et al.* (2004) afirmam que um método para determinação de odor deve ser preciso e eficiente para separar compostos presentes em amostras de ar atmosférico, permitindo que os compostos sejam identificados, mesmo que sejam em misturas de vários compostos e que estejam em concentrações de partes por trilhões (ppt_v). Esses autores afirmam que o sistema de análise CG-EM é eficaz para identificar e quantificar os compostos odorantes presentes em amostras atmosféricas, mas não é capaz de determinar o impacto odorante em uma determinada região.

Em suma, a determinação qualitativa, objetivando identificar compostos, e quantitativa são na realidade análises físico-químicas que identificam e quantificam as moléculas odorantes presentes num composto químico ou no ar que contenha essas moléculas. A análise pode tornar-se complexa caso o efluente gasoso contenha vários compostos com propriedades

diferentes, tais como massa molecular, função química, concentrações variáveis, e volatilidade diferente. As técnicas mais empregadas para análises físico-químicas de compostos odorantes são apresentadas no “*Método TO-1*” (USEPA, 1984) e “*Método TO-17*” (USEPA, 1999).

2.2.2. Determinação Olfatométrica do Limite de Percepção Olfativa

A olfatometria é considerada o método sensório mais comum para medir concentração de odor. Basicamente, a olfatometria consiste na apresentação de diferentes concentrações de odores que são apresentadas para um painel de pessoas, denominadas de jurados, usando um equipamento chamado de olfatômetro, no qual o odor é diluído com ar inodoro ou ar de referência. A padronização da olfatometria tem sido examinada intensivamente atualmente e está tentando caminhar para a consolidação (DEFOER *et al.*, 2002).

De acordo com HOBBS *et al.* (1995) um aspecto bastante relevante com relação a olfatometria diz respeito a concentração do odor/odores. A concentração de odor¹⁸ é definida como o número de diluições em que 50% dos membros do painel de jurados podem apenas detectar um odor, e é expressa em Unidades de Odor por metro cúbico(UO.m⁻³).

Uma UO é a medida do LPO de um odor, que pode ser entendida como o número de unidades de volumes de gás inodoro (V_a) requerido para diluir um volume unitário de gás odorante (V_o) até alcançar o LPO (BOOSE e REUSING, 2002). A expressão (1) apresenta o cálculo da concentração de odor:

$$UO = \frac{(V_a + V_o)}{V_o} \quad (1)$$

A UO em uma amostra representa o número de vezes que o gás odorante deve ser diluído com ar inodoro até encontrar o ponto onde é obtida uma resposta de 50% do corpo de jurados. Então, quando um odor está presente em um nível de 1 UO, a concentração é igual aquela do LPO (NICELL, 2003). Dessa forma a expressão (1) pode ser reescrita da seguinte forma:

¹⁸ Por definição a concentração odorante no LPO é 1 OU.m⁻³, ou seja, $C_{od} = 1 \text{ UO.m}^{-3}$, logo a concentração odorante possui um valor absoluto igual ao fator de diluição (Z), isto é, $C_{od} = Z$ (VDI 3788:1, 1999).

$$\text{Fator de diluição} = \frac{(V_a + V_o)}{V_o} = Z \quad (2)$$

Onde o fator de diluição (Z) é usado em homenagem a H. Zwaardemaker, um cientista holandês, o primeiro responsável pela investigação olfatométrica (McGINLEY e McGINLEY 2000). A relação de diluição, ou seja, a apresentação do volume total dividido pelo volume da amostra - expressão (1), é usada a cada nível de apresentação da amostra para calcular a concentração da amostra avaliada.

Como resultado, pesquisas têm sido desenvolvidas, objetivando, identificar, medir e controlar os odores. O mais importante a ser levado em consideração é que o odor não se relaciona apenas ao LPO, mas também a outras medidas, como a intensidade do odor e a hedonicidade do odor (agradabilidade ou desagradabilidade). A intensidade e a hedonicidade do odor atualmente são consideradas medidas subjetivas, entretanto no futuro poderão ser medidas de forma mais objetiva. A intensidade do odor é baseada na relação entre o LPO e a sua sensação, geralmente descrita por uma relação logarítmica de força. Hedonicidade é uma categoria de aceitabilidade do odor, variando de extremamente agradável para extremamente ofensivo (HOBBS *et al.*, 1995).

Os odores, sejam eles originados, ou não, de COV são descritos pelos parâmetros: intensidade, detectabilidade, caráter e hedonicidade. Segundo MORTON e TUDMAN (2002) a resposta para um odor é descrita pelo parâmetro concentração, também referenciado como a força do odor e intensidade. A relação entre intensidade e concentração (LPO) é definida pela expressão (3):

$$\text{Log}(I) = b \log(C) + \log(a) \quad (3)$$

A expressão (3) é conhecida como Lei de *Stevens*, onde (I) é a intensidade do odor (força); (a) é a constante de Stevens; (C) é a concentração de massa do odorante (mg.m^{-3}) e (b) representa o crescimento da intensidade do odorante em função da constante.

Essa relação entre intensidade e concentração pode ser apresentada graficamente na forma logarítmica, com a linha da abscissa indicando a variação de concentração (em $\log$), e a ordenada indicando a variação de intensidade (em $\log$). Essa relação é referenciada como

função da dose-resposta. O coeficiente b descreve a inclinação da curva destas duas variáveis (McGINLEY, McGINLEY e McGINLEY, 2000; MORTON e TUDMAN, 2002).

No GRAF. 1 é apresentada a dose-resposta da relação entre intensidade e concentração.

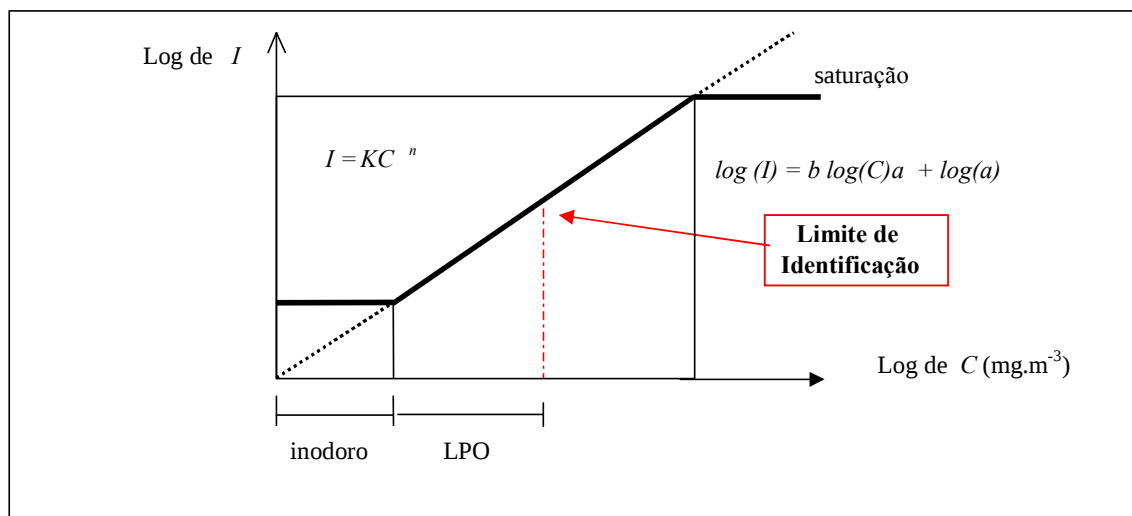


GRÁFICO 1 - Gráfico de dose-resposta representando os logs da intensidade em relação a concentração.

Fonte: McGINLEY, McGINLEY e McGINLEY (2000).

Conforme “MINISTERE DE L'ENVIRONNEMENT” (1984), ou seja, o Ministério do Meio Ambiente Francês, a inclinação da curva de intensidade indica a sensibilidade do odorante à variação da concentração do composto odorante. Ela depende do valor do coeficiente b da curva de Stevens. Se b está baixo (aproximadamente 0,2) a diluição da substância pouco afeta a sua percepção de odor, neste caso o odor é dito persistente. Se b está forte, por exemplo, maior que 0,8 a diluição reduz grandemente a intensidade da percepção, nesse caso o odor é dito fraco. Se a medida de intensidade (I) do odor persiste em função da concentração (C) de um composto odorante, obtém-se uma curva do tipo dose-resposta, com relação a intensidade e a concentração, ou seja, log da intensidade e log da concentração.

O processo de determinação do LPO ocorre por meio da escolha triangular forçada. Aos jurados são apresentados três fluxos de ar para cada diluição. Dois dos fluxos são de ar inodoro e apenas um com a amostra de odor diluída. Durante a determinação cada jurado cheira as três apresentações dos fluxos de ar, e seleciona aquela em que percebe o odor. O

teste olfatométrico continua até que 50% dos jurados percebam o odor (McGINLEY e McGINLEY, 1998).

As apresentações seguem a escolha triangular forçada, ou seja, a aproximação estatística de níveis crescentes de apresentações de amostras, chamada de série de concentração ascendente. A série de concentração ascendente seguida durante o teste olfatométrico é uma progressão geométrica, isto é, cada nível de diluição é duas vezes o nível prévio, desde que cada relação de diluição seja a metade da apresentação anterior (duas vezes a quantia do odor), com a escala não tendo uma expansão igual entre os valores, haja vista, aplicando uma base de logaritmo 10 a transformação força a escala de apresentação a ter uma expansão igual entre os níveis de diluição ou, conforme DRAVNIEKS (1986) variância igual a escala de logaritmo, já que a escala de concentração não tem uma expansão igual entre valores, então, cálculos estatísticos têm que usar valores transformados de logaritmo de base 10, para que os dados sigam uma distribuição normal (McGINLEY e McGINLEY, 2002; McGINLEY, McGINLEY e MANN, 2000).

Também vale salientar que para que a resposta de cada jurado seja considerada na progressão geométrica é necessário que ele dê duas respostas consecutivas verdadeiras, pois a média geométrica dos fatores de diluição da última resposta falsa e da primeira resposta das respostas verdadeiras determinam a estimativa do limite individual (ITE) para cada membro do painel de jurados (SNEATH e CLARKSON, 2000).

Com relação a distribuição normal deve ficar claro que é extremamente necessário que os dados sejam transformados para a mesma, haja vista, a olfatometria ser um teste que utiliza determinadas doses de concentração de odores para serem analisadas por jurados. Os jurados são pessoas, portanto, organismos biológicos, e os organismos biológicos respondem de formas diferentes conforme a dose recebida, no caso particular da olfatometria, o odor diluído em diversas concentrações. Seguindo esse princípio, conforme preconizado por CROWL e LOUVAR (1990), quando valores são plotados, uma curva Gaussiana ou distribuição normal representa a resposta biológica para a exposição dos organismos biológicos a dose de determinado composto químico. No GRAF. 2 está apresentado o comportamento da curva de distribuição normal (Z) associada a probabilidade.

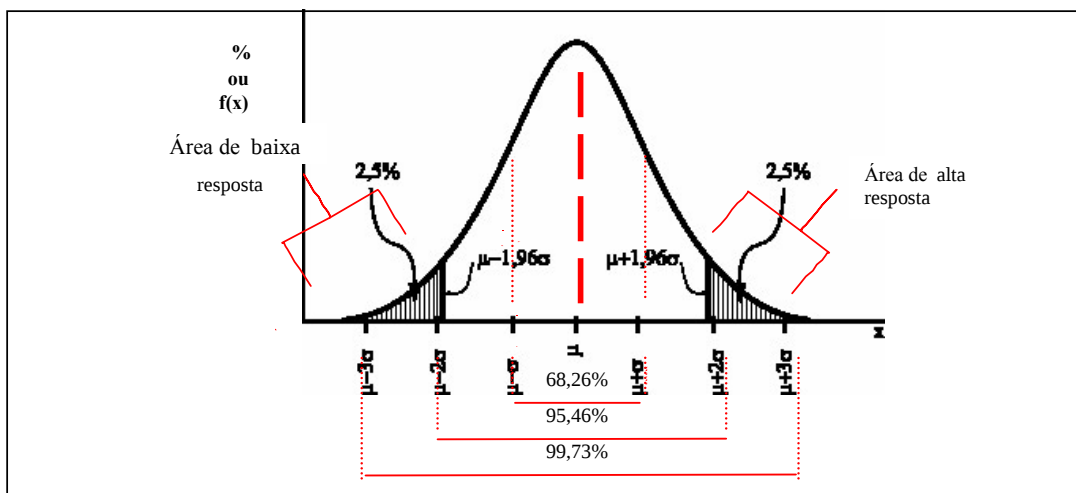


GRÁFICO 2 - Curva Gaussiana (distribuição normal) de dose-resposta.

Fonte: Adaptado de MONTGOMERY (1996).

A curva apresentada no GRAF. 2 representa a distribuição normal e é obtida a partir da expressão (4):

$$f(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} e^{-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}} \quad (4)$$

Onde para $-\infty < x < \infty$, $f(X)$ é a probabilidade ou fração de indivíduos que sentiram o odor; (x) é a resposta dos jurados; (σ) é o desvio padrão e (μ) é a média. É importante observar a média e o desvio padrão, pois os mesmos caracterizam o formato e a posição na curva de distribuição normal (MONTGOMERY, 1996). A média e o desvio padrão são dados pelas expressões (5) e (6), respectivamente:

$$\mu = \frac{\sum_{i=1}^n x_i f(x_i)}{\sum_{i=1}^n f(x_i)} \quad (5)$$

$$\sigma^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \mu)^2 f(x_i)}{\sum_{i=1}^n f(x_i)} \quad (6)$$

Em que σ^2 é a variância em torno da média. Segundo CROWL e LOUVAR (1990) em particular, deve ser observado o intervalo de resposta com relação ao desvio padrão, já que o mesmo representa dados úteis com relação a distribuição normal:

$$\begin{aligned} \blacksquare p(\mu - \sigma < X < \mu + \sigma) &= 0,6826 = 68,26\% \\ \blacksquare p(\mu - 2\sigma < X < \mu + 2\sigma) &= 0,9546 = 95,46\% \\ \blacksquare p(\mu - 3\sigma < X < \mu + 3\sigma) &= 0,9973 = 99,73\% \end{aligned}$$

A área embaixo da curva representa a percentagem acumulada de respostas dos jurados à determinada faixa de concentração de odores. Segundo GÉRIN *et al.* (2003) na abscissa é representada a concentração de odor e no eixo da ordenada a porcentagem da população. Comumente a maioria da população de uma comunidade se enquadra nos 95,46% dos cidadãos que têm um senso de olfato normal, enquanto que 2,26% são hipersensíveis e 2,28% não possuem sensibilidade alguma.

A atenção especial dada a curva de distribuição normal se deve ao fato da curva de dose-resposta ser justamente a representação da reação dos jurados, no caso da olfatometria, a determinado estímulo de concentração de odor. Contudo, é válido salientar que existem diversos métodos para representar uma curva de dose-resposta. Geralmente a olfatometria faz uso da probabilidade unitária (*PROBIT*), pois a mesma é particularmente adequada para simples exposição, contanto que exista linha reta equivalente para a curva dose-resposta.

O *PROBIT* estabelece a relação entre a probabilidade P e a variável *PROBIT* Y , e é dada pela expressão (7):

$$P = \frac{1}{(2\pi)^{1/2}} \int_{-\infty}^{Y-5} \exp\left(-\frac{\mu^2}{2}\right) du \quad (7)$$

Essa relação apresentada na expressão (7) é representada no GRAF. 3 e na TAB.5.

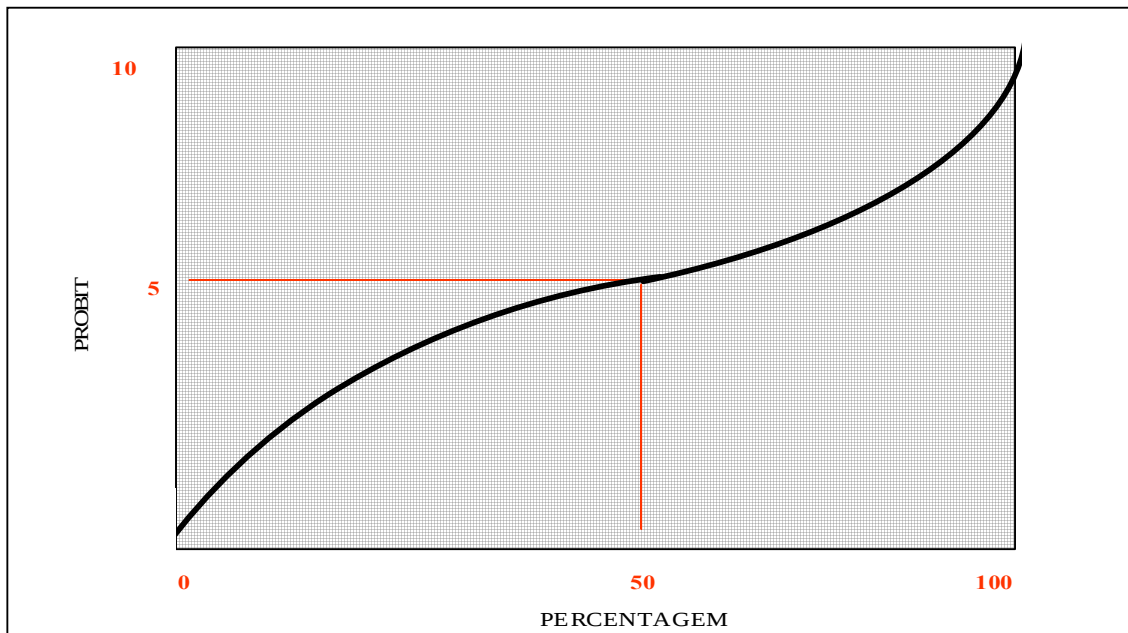


GRÁFICO 3 - Relação entre percentagem e o Modelo *PROBIT*.

Fonte: FINNEY (1971) *apud* CROWL e LOUVAR (1990).

TABELA 5 - Tabela para transformação de percentagem para *PROBIT*

%	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0	-	2,67	2,67	3,12	3,25	3,36	3,45	3,52	3,59	3,66
10	3,72	3,77	3,82	3,87	3,92	3,96	4,01	4,05	4,08	4,12
20	4,16	4,19	4,23	4,26	4,29	4,33	4,36	4,39	4,42	4,45
30	4,48	4,50	4,53	4,56	4,59	4,61	4,64	4,67	4,69	4,72
40	4,75	4,77	4,80	4,82	4,85	4,87	4,90	4,92	4,95	4,97
50	5,00	5,03	5,05	5,08	5,10	5,13	5,15	5,18	5,20	5,23
60	5,25	5,28	5,31	5,33	5,36	5,39	5,41	5,44	5,47	5,50
70	5,52	5,55	5,58	5,61	5,64	5,67	5,71	5,74	5,77	5,81
80	5,84	5,88	5,92	5,95	5,99	6,04	6,08	6,13	6,18	6,23
90	6,28	6,34	6,41	6,48	6,55	6,64	6,75	6,88	7,05	7,33
%	0,0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
99	7,33	7,37	7,41	7,46	7,51	7,58	7,65	7,75	7,88	8,09

Fonte: FINNEY (1971) *apud* CROWL e LOUVAR (1990).

A probabilidade unitária (*PROBIT*), relacionada anteriormente, transforma a curva sigmoide normal (resposta x *log* da dose) numa linha reta quando plotada ou ajustada usando a escala *PROBIT* linear. O ajuste é uma técnica de ajustamento de curva padrão, que é usada para determinar o melhor ajuste da linha reta (FINNEY, 1971 *apud* CROWL e LOUVAR, 1990).

Segundo CROWL e LOUVAR (1990) o mais baixo valor na curva dose *versus* resposta é chamado de limite da dose. Abaixo dessa dose o organismo biológico é hábil para

eliminar o agente em estudo sem detectar efeitos. Na realidade a resposta é apenas idêntica a zero quando a dose é zero mas para pequenas doses a resposta é não-detectável. Trazendo o estudo do efeito dose-resposta para o universo do estudo do odor, através da olfatometria, esse estudo representa o limite da concentração de odor ou limite de percepção olfativa (LPO).

A concentração de odor é uma grandeza quantitativa, pois ela é baseada no limite de percepção olfativa de uma molécula odorante. Todavia, a concentração do odor é independente da qualidade dele, já que essa última é uma característica do odor. A concentração de odor é uma medida importante na engenharia sanitária e ambiental, haja vista, ela ter as mesmas vantagens da concentração química: quantifica com uma precisão dependente da metodologia analítica utilizada. Ela é proporcional à diluição do ar inodoro, justamente contrária à intensidade de odor (McGINLEY e McGINLEY, 1999).

Em suma, quando se deseja determinar o LPO de odor via de regra utiliza-se o gráfico de dose-resposta e o *PROBIT*, os quais têm sua origem na proposta de modelo na distribuição Gaussiana, devida ao alemão Johan K. F. Gauss e o *PROBIT* como conversor de transformação da resposta sigmoïdal *versus log* da curva de dose em uma escala linear a D. J.Finney, respectivamente. Desse modo, quando se objetiva estudar a concentração de odor, a olfatometria, bem como o gráfico de dose-resposta apresentam-se como principais ferramentas de aplicação desse estudo. Os limites variam de jurado para jurado (cidadão para cidadão), bem como de odorante para odorante, visto que a concentração de odor é um número obtido a partir das respostas de um painel de jurados a determinada amostra de odor ou de um composto odorante submetido a diversas diluições em laboratório com um olfatômetro de diluição dinâmica.

2.2.3. A Determinação do LPO e as Normas Olfatométricas Internacionais

SNEATH e CLARKSON (2000) afirmam que na realidade a pesquisa relacionada a odor, seja ele ligado a COV ou não, é relativamente nova, apesar dos seus incômodos serem sentidos desde os primórdios da história humana. Também afirmam que qualquer trajetória de minimização de odor, passa primeiro pelo aspecto de quantificação do odor de determinada fonte, e sugerem que haja um padrão de medida da concentração do odor. Esses limites, segundo os autores, têm sido referenciados como Número do Limite de Odor (TON), limite

de diluições, força do odor, limite de odor, LPO ou mesmo outras palavras que dêem a idéia do binômio limite-odor.

SNEATH e CLARKSON (2000) desenvolveram trabalho de pesquisa visando aplicação de metodologia olfatométrica para determinar a concentração de odor numa ETE. A metodologia escolhida pelos mesmos foi a prEN 13.725 (proposta Padrão de Normalização Européia). A partir da metodologia escolhida foi realizada amostragem de odor próxima a uma ETE, na entrada e na saída do sistema. Na TAB. 6 são apresentadas as concentrações de odor medidas na entrada e na saída do sistema.

TABELA 6 - Resultados da medida de concentração de odor de entrada e saída duma ETE.

Pontos de amostragem	Concentração de odor na entrada (OU_E.m⁻³)	Concentração de odor na saída (OU_E.m⁻³)
1	99.542	7.248
2	107.269	12.680
3	103.249	9.437
4	75.325	5.345
Média	95.461	8.251

Fonte: SNEATH e CLARKSON (2000).

A prEN 13.725 foi uma proposta de normalização da comunidade européia, surgida em setembro de 1999, intitulada “*Air Quality – Determination of Odour Concentration by Dinamic Olfactrometry*” (Qualidade do Ar – Determinação da Concentração de Odor por Olfatometria Dinâmica). O pr indicava que a norma era uma proposta, e foi removido após revisão, incorporação de comentários e aceitação, com ratificação e regulamentação em abril de 2003, passando a ser denominada de EN 13.725 (VAN HARREVELD, 2004).

A prEN 13.725, enquanto proposta, objetivou prover uma base comum para avaliação de emissões odorantes nos Estados membros da União Européia. Os países integrantes dessa proposta são: Áustria, Bélgica, Dinamarca, Finlândia, França, Grécia, Islândia, Itália, Luxemburgo, Holanda, Noruega, Portugal, Espanha, Suécia, Suíça e o Reino Unido. Entretanto, ela pode vir a ser adotada e adaptada por países como: Austrália, Canadá e Nova Zelândia.

A EN 13.725 é também praticada nos EUA por instituições como a Universidade de *Duke*, Universidade do Estado de *Iowa*, Universidade de *Minnesota*, Universidade de *Purdue*, entre outros, apesar de nesse país existir a Norma ASTM E-679-91 (McGINLEY e MANN, 1998; SNEATH e CLARKSON, 2000).

A norma EN 13.725 tem a finalidade de padronizar a medida da concentração de odor de substâncias puras ou de misturas definidas ou indefinidas de compostos odorantes gasosos no ar ou nitrogênio, usando como ferramenta a olfatometria dinâmica. A concentração de odor é medida pela determinação do fator de diluição requerido para pesquisar o limite de detecção. A medida de odor é a unidade de odor européia por metro cúbico ($\text{UO}_E \cdot \text{m}^{-3}$). A concentração de odor no limite de detecção é definida por $1 \text{ UO}_E \cdot \text{m}^{-3}$ (prEN 13.725, 1999; SNEATH e CLARKSON, 2000).

A unidade européia de odor diz respeito aquela amostra de odor ou de composto odorante que quando evaporado no limite de 1 m^3 de gás inodoro extrai uma resposta fisiológica de um jurado (LPO), que é equivalente a massa de odor da União Européia (EROM). Um EROM equivale a $123 \mu\text{g}$ de n-butanol (CAS nº 71.36-3), evaporado em 1 m^3 de gás neutro, produzindo uma concentração de $0,040 \mu\text{mol} \cdot \text{mol}^{-1}$ ou 40 ppb_v (prEN 13.725, 1999).

Também deve ser salientado que não é apenas a norma EN 13.725 que determina a concentração do odor ou do composto odorante, há também, a norma da *American Society for Testing and Materials* (ASTM), *Standard Practice E679-91*, intitulada “*Determination of Odor and Taste Thresholds by a Forced-Choice Ascending Concentration Series Method of Limits*” (Determinação de Odor e o Método do Limite de Séries de Concentração por Escolha Forçada Ascendente), publicado originalmente como E679-79, no ano de 1979, aprovado em 15 de agosto de 1991 e publicado em outubro de 1991, como ASTM E679-91. Essa norma apresenta dois conceitos estatísticos básicos que têm sido incorporado dentro da prática olfatométrica atual e que têm sido aceitos internacionalmente: método da escolha forçada e método das séries de concentração ascendente (McGINLEY *et al.*, 2000).

A necessidade de normalização começou no ano de 1970, com o aumento global de regulamentações ambientais. O desenvolvimento dos regulamentos de odor iniciou-se em países da Europa, Austrália e EUA. Com as regulamentações foram criados os padrões necessários à regulação dos métodos para medir odor. Alguns exemplos destes padrões incluem: US-ASTM-1391 (1978), ASTM E679-91 (1991), Alemanha – VDI 3881 (1980), França – AFNOR X-43-101 (1986), NVN 2820 (1996). Em 1990 o Comitê Europeu para Padronização (Comitê Europeu de Normalização – CEN) formou um comitê técnico (TC264) e finalmente em 1999 criou a já comentada prEN 13.725 (VAN HARREVELD, 2001).

McGINLEY *et al.* (2000) destacam também a “*Air & Waste Management Association*” (AWMA), com o Comitê de Odor - EE-6, que formou o sub-comitê para a Padronização da Medida de Odor e desenvolveu a seguinte proposta: “*Guidelines for Odor Sampling and Measurement by Dynamic Dilution Olfactometry*” (A&WMA EE-6, Segunda Revisão, Novembro de 1995). O relatório final irá ser submetido a ASTM para revisão ou suplementação da ASTM E679-91.

Fazendo um comparativo entre as normas americanas, a EN 13.725 e outras como a VDI (Alemã) e a NVN 2820 (Holanda), tem-se diversas diferenças básicas, as quais são apresentadas na TAB. 7 de forma sistematizada.

TABELA 7 - Diferenças das principais normas internacionais com relação ao procedimento olfatométrico para medida da concentração de odor.

Parâmetros	ASTM E679-91 (EUA)	VDI 3881 (Alemanha)	NVN 2820 (Holanda)	A&WMA- EE-6 (EUA)	EN 13725 (CEN)
Diluição dinâmica	x	x	x	x	x
Diluição estática			x		
Método da Escolha Triangular Forçada	x	x	x	x	x
Método da Escolha Binária Forçada		x	x		x
Método Sim/Não		x			x
Série de Concentração Ascendente	x	x	x	x	x
Ar diluído integralmente livre de odor	x	x	x	x	x
Ar diluído integralmente seco		x	x		x
Taxa de apresentação do fluxo (LPM)	--	20	20	10	20
Velocidade da face de apresentação ($m.s^{-1}$)	--	--	0,09-0,26	0,02-0,05	0,2-0,5
Diâmetro mínimo da face perceptiva (cm)	--	--	4 -7	6 -10	3 - 5
Taxa mínima de diluição	--	2 ³	--	2 ³	2 ⁷
Taxa máxima de diluição	--	--	2 ¹⁴	2 ¹³	2 ¹⁴
Taxa da escala de diluição	--	--	--	--	2 ¹³
Aumento do fator de diluição	2-3	2	1,4 -3,0	2	1,4 - 2,4

Fonte: Adaptado de MCGINLEY e MANN (1998); BOCKREIS e STEINBERG (2003).

Observando-se a TAB. 7, percebe-se que inúmeras são as diferenças existentes entre os diversos parâmetros estabelecidos pelas normas olfatométricas. Partindo-se do intento da criação de uma norma global de padronização da medida da concentração de odor de fontes de emissão e de compostos odorantes, vê-se que há a necessidade de que as diferenças entre normas sejam reconciliadas para realização efetiva de uma padronização global da medida olfatométrica de odor. Por conseguinte, deve ser feito um estudo acurado para minimizar essas diferenças, já que cada norma deve ter seus motivos pelos quais consideram um ou outro parâmetro.

Estes parâmetros diferentes podem levar a resultados de medidas olfatométricas diferentes entre as normas aqui apresentadas. Os parâmetros e resultados devem ser

minuciosamente levados em consideração pelos comitês para que os resultados sejam reproduzíveis nas diversas normas em qualquer lugar do mundo. Todos os envolvidos com o odor devem pesquisar, teoricamente e experimentalmente, essas diferenças e trabalhar em direção de uma norma unificada, levando em consideração: o método padrão, o valor de referência aceito, seleção do painel de jurados, e a qualidade dos ensaios realizados. Isto permitirá maior comparabilidade e reprodutibilidade das medidas olfatométricas, visto que, para que ocorra um controle ambiental de odor efetivo é necessário o requerimento de ferramentas padrões para quantificação, regulação e imposição de limites para emissão de odores.

Todavia, não deve ser omitido que os esforços são imensos para que as medidas olfatométricas sejam eficientes, já que a EN 13.725 surgiu da necessidade de uniformização dos padrões olfatométricos, e é fruto da preocupação de países como Suíça, Dinamarca, Reino Unido, Alemanha, Holanda e França. O surgimento da prEN 13.725 conduziu, no ano de 1996, em escala internacional, à comparação interlaboratorial olfatométrica (ILC) usando o *n*-butanol (VAN HARREVELD *et al.*, 1999).

Segundo VAN HARREVELD *et al.* (1999) o “*embrião*” que tornou possível essa comparação foi Dravnieks e Jarke (1980), que analisaram os parâmetros operacionais mais relevantes para determinação de odor e propuseram uma série de medidas para melhoria da reprodutibilidade dos resultados interlaboratoriais. Alguns parâmetros foram reconhecidos como sendo de grande importância para a análise olfatométrica. O primeiro país a conduzir o ILC foi a Alemanha, em meados dos anos 80. Em seguida foi a Holanda, e em 1996 ocorreu em toda União Européia. Todas as ILC foram designadas para determinar se os critérios formulados poderiam levar a um nível de acuracidade aceitável e observar se os mesmos eram adequados e efetivos para regulação da imposição de limites de odor.

De acordo com VAN HARREVELD *et al.* (1999), basicamente a diferença crítica entre a norma holandesa e alemã diz respeito a definição do critério de execução quantitativa para seleção dos jurados, bem como o critério de execução do instrumental do olfatômetro e a determinação para padronizar o material de referência, ou seja, o *n*-butanol, mas que posteriormente foi acordado para 40 ppb_v para as duas normas, respectivamente.

Com a execução da ILC pelos dois países foi possível a concordância e a validade entre as normas. Tal fato possibilitou, no ano de 1996, a Comparação Internacional da

Olfatometria (ICO) pela CEN, com a participação de 19 laboratórios de quatro países: Finlândia, Dinamarca, Irlanda e Reino Unido, com a Holanda, Alemanha, Bélgica, França, Suíça e Áustria contribuindo ativamente. Com isso foi possível o surgimento, em 1999, da prEN 13.725, possibilitando maior comparabilidade e reprodutibilidade dos resultados obtidos por olfatometria (VAN HARREVELD, 2002; BOCKREIS e STEINBERG (2003).

Do exposto, observa-se que para o país ou países que não seguem nenhuma norma cabe a eles o livre arbítrio de escolher e operacionalizar uma das três normas, ou seja, a ASTM E679-91 ou a EE-6 ou a EN 13.725, podendo levar em consideração os prós e os contra aqui apresentados, ou mesmo criar, operacionalizar e regular suas próprias normas acerca de odor, e mais precisamente limite de odor.

Exemplo de país que criou sua própria norma com relação a LPO de odor foi o Japão. O início da regulamentação no Japão surgiu em 1972 com a Lei de Controle aos Odores Ofensivos, a qual recebeu emendas nos anos de 1995, 1997 e 1999. No ano de 1991 havia 12 compostos odorantes com os LPO controlados, já em 1995 o número aumentou para 22 compostos odorantes (MAHIN, 2001; MASUDA *et al.*, 2004). No Japão, o programa regulador para odores é baseado no método: “*Measurement of Odor Threshold by Triangle Odor Bag Method*”. No ano de 2000, foi selecionado o acetato de etil como composto de referência para o teste, enquanto que quatro métodos de preparação foram verificados e confirmados para serem aplicados para processos de qualidade de compostos odorantes. Posteriormente, em dezembro de 2002, foi publicado o manual de qualidade para esse Método Japonês (JIANG, 2001; VAN HARREVELD, 2004).

Inúmeros pesquisadores têm desenvolvido trabalhos fazendo comparações entre o EN 13.725 e o Método Japonês. Segundo este estudo os resultados são similares em suas médias e possuem baixo desvios-padrões. Conforme VAN HARREVELD (2002) apesar do grande diferencial técnico com relação ao nível instrumental, os resultados obtidos no método japonês aproximam-se dos resultados alcançados pelo método da EN 13.725 e NVN 2820.

Observa-se que há inúmeras normas relacionadas a medida do LPO de emissões atmosféricas e de compostos odorantes. Nessas normas estão contidos inúmeros conceitos, como exemplo, o da distribuição normal, o do modelo *PROBIT*, o da escolha triangular forçada, os quais são comuns a todas as normas. A exceção é a norma japonesa, que no seu corpo parece excluir determinados conceitos.

Há proposta para resolução das disparidades entre as normas, sobretudo das relacionadas ao uso do olfatômetro? Cronologicamente percebe-se que os países, sobretudo os da CEN, têm tido a preocupação com relação a reprodutibilidade e comparabilidade dos resultados medidos, onde a EN 13.725 surge como proposta definitiva para sanar os problemas de disparidades de resultados, mas e quanto a ASTM E679-61 e EE-6? Como em um mesmo país há duas normas? Por que não unificar em apenas uma? Há nestas diversidades de normas interesses escusos?

Dentro desse quadro desalentador, surge a necessidade do desenvolvimento de pesquisas e de entendimento entre as normas na busca de uniformização de parâmetros entre elas, tais como velocidade de fluxo na face de saída do ar inodoro ou com odor. Todavia, se cada país ou continente deseja ter sua própria norma, que seja feito um fator de equivalência ou conversão, para que os resultados possam ser comparáveis.

Talvez o emprego de medidas simples como a análise de variância entre grupos (*“Analysis of Variance Between Groups” – ANOVA*) seja uma alternativa viável, haja vista a ANOVA ajudar a comparar os resultados experimentais, pois é um método que permite determinar a margem de erro associada as conclusões, com base no conhecimento da variabilidade observada nos resultados obtidos.

Entretanto, a maneira mais eficiente de realizar um experimento é utilizar uma abordagem científica denominada Planejamento Estatístico de Experimentos. Nele, todas as variáveis são modificadas ao mesmo tempo, de forma cuidadosamente planejada, através de um planejamento experimental. A razão para isso é que as variáveis podem se influenciar mutuamente e o valor ideal para uma delas pode depender do valor da outra. Desta forma, dados apropriados são coletados em tempo e a custos mínimos (BARROS NETO *et al.*, 2005).

Por conseguinte, anseia-se que os responsáveis pelas normas, ou mesmos os pesquisadores proponham algum tipo de planejamento estatístico, ANOVA ou mesmo algum fator de conversão ou de paridade para que os resultados das medidas obtidos pela olfatometria sejam comparáveis e reprodutíveis em qualquer laboratório que se proponha a realizar teste de odor. Acredita-se que seja apenas uma questão de evolução, mas deseja-se que o nível de qualidade das normas para o desenvolvimento da olfatometria seja o mesmo de muitas normas existentes no mundo.

2.2.4. Investigação da Concentração Odorante no Limite de Percepção Olfativa Determinado por Olfatometria e por Cromatografia

As características odoríferas de certos compostos odorantes são bem conhecidas, como exemplo, o H_2S que tem o odor semelhante a ovo podre. Estas características têm sido comumente usadas por indústrias diferentes como um sinal de vazamento de gases ou de acidentes. É comum os compostos químicos em geral terem uma ficha com dados de segurança, na qual está especificado o odor para aquele composto. Outra importante área para o estudo de odores está relacionada ao incômodo potencial que os odores podem causar no ambiente. Como o nariz humano é extremamente sensível para certos compostos odorantes, incômodos podem acontecer em concentrações extremamente baixas de determinado composto odorante presente no ar ambiente (por exemplo, da ordem de ppb_v para o H_2S) (HAU e CONNEL, 1998).

Numerosas pesquisas têm sido desenvolvidas com o objetivo de estabelecer correlação entre a concentração do odor e a sua detecção pelo olfato humano. Diversas são as pesquisas científicas que têm sido desenvolvidas acerca do LPO como meio para determinar o limite de odor. Eles são expressos em vários formatos e cobrem mais de um século. Inúmeros são os ramos da ciência que estudam os diversos aspectos relacionados ao odor. Ciências como a química, a medicina, a bioquímica, assim como as engenharias, e até mesmo a matemática, por meio de modelos matemáticos e probabilísticos têm contribuído para o entendimento desse fenômeno. Em relação a essas ciências pode-se destacar a química, que tem contribuído de forma efetiva no entendimento do fenômeno do odor. Nesse ramo da ciência o foco tem sido dado às características como a influência, ou não, do peso molecular dos compostos, ao grupo funcional, a saturação e insaturação, assim como a relação quantitativa entre estrutura e atividade (QSAR).

Portanto, nota-se que são diversas as pesquisas relacionadas ao limite de odor, seja ele, LPO ou mesmo limite de reconhecimento. No entanto, na presente pesquisa será dada ênfase ao estudo do LPO por via cromatografia gasosa-espectrometria de massa e por via olfatométrica.

Estas duas técnicas são importantes e se completam, visto que, de acordo com LEWIS *et al.* (2004), a origem de um odor pode ser bastante complexa, e uma estratégia efetiva de

minimização do odor requer conhecimento dos odorantes individuais em fluxos de emissões gasosas, bem como da contribuição individual de cada composto na percepção global do odor. Se, por exemplo, um ou dois componentes com elevada concentração contribuem para elevação de um odor, um único sistema de controle deve ser suficiente para minimizar o mesmo. Entretanto, se o odor global é devido a contribuição de muitos compostos odorantes presentes naquele odor, mas que estão em baixas concentrações, outra estratégia de minimização deve ser usada. Para essas complexas questões acerca do odor, apenas um método não é capaz de identificar e medir a força do odor, portanto o sistema CG-EM e a olfatometria podem ser a solução para esses problemas.

A CG-EM e olfatometria podem juntas ser efetivas na estratégia de determinação dos odores e dos compostos odorantes, já que com o sistema CG-EM tem-se a possibilidade de identificação e quantificação dos compostos odorantes presentes em um odor, enquanto que com a olfatometria pode ser encontrado o LPO.

A preocupação em investigar concentração química e a concentração do odor já ocorreu no final da década de 60, com Leonardos e colaboradores, que publicaram um artigo no ano de 1969, intitulado: *“Odor threshold determinations of 53 odorant chemicals”*. Nessa pesquisa os estudiosos tinham como missão determinar o limite de odor de 53 compostos odorantes de indústrias químicas. A pesquisa surgiu do princípio que o efeito da pureza das substâncias químicas afeta o limite de odor. Por meio da evolução do limite de odor de uma mesma substância química originada de diferentes materiais iniciais, bem como de diferentes métodos de produção, e até mesmo pela adição de estabilizadores nessas substâncias. O procedimento experimental consistiu na determinação da concentração das amostras por cromatografia gasosa e subsequente análise do odor dessas substâncias em concentrações aleatórias aos jurados. O teste sensorio ocorreu em uma sala de odor. Os níveis de concentração foram transformados em escalas logarítmicas

Na TAB. 8 são apresentadas os limites de odor dos 53 compostos odorantes pesquisados por LEONARDOS *et al.* (1969).

TABELA 8 - Limites de odor no ar (ppm_v).

Substâncias químicas	Limite de Odor	Substâncias químicas	Limite de Odor
Acetaldeído	0,21	Formaldeído	1,0
Ácido acético	1,0	Ácido clorídrico gasoso	10,0
Acetona	100,0	Sulfeto de hidrogênio	0,0047
Acroleína	0,21	Sulfeto de hidrogênio gasoso	0,00047
Acrilonitrila	21,4	Metanol	100,0
Cloreto de alila	0,47	Cloreto de metila	>10,0 ppm
Dimetil amina	0,047	Cloreto de metileno	214,0
Monometil amina	0,021	Metil etil cetona	10,0
Trimetil amina	0,00021	Metilisobutil cetona	0,47
Amônia	46,8	Metil mercaptana	0,0021
Anilina	1,0	Metacrilato de metila	0,21
Benzeno	4,68	Monoclorobenzeno	0,21
Cloreto de benzila	0,047	Nitrobenzeno	0,0047
Sulfeto de benzila	0,0021	Paracresol	0,001
Bromo	0,047	p-xileno	0,47
Ácido butírico	0,001	Percloroetileno	4,68
Dissulfeto de carbono	0,21	Fenol	0,047
Tetracloroeto de carbono	21,4	Fosfogênio	1,0
Tetracloroeto de carbono	100,0	Fosfina	0,021
Cloro	0,047	Piridina	0,021
Cloreto de alila	0,314	Estireno (inibido)	0,1
Dimetilacetamida	46,8	Estireno (não-inibido)	0,047
Dimetilformamida	100,0	Dicloreto de enxofre	0,001
Dimetilsulfeto	0,001	Dióxido de enxofre	0,47
Éter difenilico	0,1	Tolueno (coque)	4,68
Sulfeto difenilico	0,0047	Tolueno (petróleo)	2,14
Etanol (sintético)	10,0	Tolileno diisocianato	2,14
Acrilato etil	0,00047	Tricoloetileno	21,4
Etil mercaptana	0,001	-	-

Fonte: Adaptado de LEONARDOS *et al.* (1969).

A partir dos dados de limites de odor obtidos LEONARDOS *et al.* (1969) destaca-se a seguinte consideração: o efeito da substituição no anel benzênico produz uma ampla variação no limite de odor. Uma simples metalção do anel benzênico (tolueno) baixa o limite de odor. Levando-se a crer que com os materiais benzênicos a substituição no anel reduz o limite de odor por mais do dobro de milésimos dependendo da natureza do grupo adicionado.

Contudo, apesar do avanço que foi esse trabalho para sua época e para os dias atuais, haja vista, a maioria dos trabalhos de pesquisas e de muitas legislações atuais levarem em considerações os limites padrões propostos por Leonardos e colaboradores, devem ser levados em consideração certos aspectos:

- Os limites de odor dos compostos odorantes foram medidos em sala de odor, e não em métodos mais modernos, ou seja, fazendo uso do olfatômetro;
- No artigo inteiro os autores se referem ao limite de odor de forma dualista, isto é, em momentos como sendo o limite de reconhecimento ou de identificação e em outros momentos como sendo o LPO. Também trata do assunto como sendo apenas limite de odor, sobretudo quando expõe os parâmetros em tabelas;

- Apesar do grande número de dados não foi considerado nenhum tipo de correlação entre limite de odor e concentração do odor;
- Também não foi apresentado o desvio padrão dos resultados obtidos.

Todavia, apesar das observações acima, não deve ser desmerecido o referido trabalho, dado o pioneirismo do mesmo, bem como o número de compostos odorantes analisados, dada a sua amplitude amostral. Também, não deve ser esquecido que os limites de odor propostos nesse trabalho servem até hoje como fonte de referência para pesquisas relacionadas a odor de substâncias químicas.

Em 1973 se deu início a uma investigação pelo *Central Institute for Nutrition and Food Research* (CIVO-TNO) juntamente com a *Central Technical Institute* (CTI-TNO) e o *Institute of Agricultural Engineering, Wageningen* (IMAG), todos na Holanda, com a finalidade de desenvolver um método instrumental para medir os maus odores emitidos por criação de suínos em confinamento.

Os odores pesquisados eram originados de: esterco, ração, corpos dos animais e de palhas, sendo o esterco considerado como a principal origem do odor, motivo pelo qual foi escolhido para ser realizada a pesquisa de identificação dos componentes responsáveis pelos maus odores dos suínos em confinamento. Basicamente a pesquisa foi realizada com extração dos compostos do esterco com solventes orgânicos, em seguida os compostos foram identificados por CG-EM e CG-FID. Os compostos identificados foram: indol, escatol, fenol, *p*-cresol, os ácidos acético, propiônico, *i* e *n* butirico, *i* e *n* valérico, amônia, sulfeto de hidrogênio, metanotiol, diacetil, acetaldeído, propionaldeído, butiraldeído, metilmercaptana, etil mercaptana, dimetil sulfito, acroleína (SCHAEFER, 1977).

Após a identificação dos compostos foi dado início ao estudo de correlação entre medida sensorial do odor (olfatômetro – número de UO.m⁻³) e a medida instrumental (CG-EM e CG-FID) de fenol, indol, escatol, trietilamina, amina e ácidos carboxílicos. Para estes componentes o coeficiente de correlação com o UO foram calculados. Das correlações observadas, a mais significativa foi a do *p*-cresol com 0,28 de significância e um coeficiente de correlação (*r*) de 0,71 e a equação de regressão encontrada para o *p*-cresol foi: $\text{UO.m}^{-3} = 20,0 + 2,4 \mu\text{g.m}^{-3}$. Durante as medidas ocorreram flutuações na concentração de *p*-cresol, com a concentração variando entre 2,5 a 25 $\mu\text{g.m}^{-3}$ em 8 horas de observação. Outro composto que obteve um *r* razoável foi o cresol (*r* = 0,61), e o *i*-valérico com *r* = 0,60. Todavia, o *p*-cresol e o cresol foram os compostos com mais alta correlação, apesar dos outros compostos

identificados contribuírem com o odor da suinocultura, mas com os mesmos não foram obtidos coeficientes de correlação significantes (SCHAEFER, 1977).

HOBBS *et al.* (1995) também realizaram pesquisa tentando determinar qual o tipo de medida mais adequada para determinar a concentração de odores originados de suinocultura e de aviários de galinhas. A olfatometria, assim como a CG por FID e EM, e o nariz eletrônico (N.E) foram utilizados. Com relação a olfatometria foram realizadas 7 medidas do LPO com o olfatômetro de diluição dinâmica. Valores limite de odor (50%) foram determinados e o LPO do odor era expresso como UO.m^{-3} no ar. Uma escala de seis diluições era apresentada para os jurados em intervalos de concentrações ascendentes, cada intervalo sendo apresentado três vezes. Medidas de sensibilidade ao odor eram realizadas com 1-butanol, afim de observar se estavam ocorrendo perda de sensibilidade por parte dos jurados. Para cada acionamento de medidas de LPO era executada uma avaliação dos jurados com $198,2 \text{ mg.m}^{-3}$ (60 ppm_v) de 1-butanol em nitrogênio. Na TAB. 9 são apresentadas as medidas olfatométricas do LPO de odores de criação de suínos e galinhas.

TABELA 9 - Medida do LPO do odor de criação de suínos e galinhas.

Suínos		Galinhas	
Grau de diluição do odor original	LPO (UO.m^{-3})	Grau de diluição do odor original	LPO (UO.m^{-3})
100	8.810	10	8.113
500	2.246	20	2.012
715	1.152	50	570
1.000	1.195	80	212
2.000	519	100	573
5.000	213	500	170
10.000	83	1.000	160

Fonte: HOBBS *et al.* (1995).

Em seu comentário acerca dos valores apresentados na TAB. 9 HOBBS *et al.* (1995) afirmam que o LPO para cada tipo de odor em diferentes diluições, apresentam uma grande variação, que deve ser devido a instabilidade natural dos componentes do odor em exposição no ar durante a diluição.

POWERS *et al.* (1999) pesquisaram o LPO de compostos odorantes e de odores oriundos de criação de gado e de digestão anaeróbia por meio de medidas sensoriais e análises químicas. O método utilizado foi de escolha triangular forçada, conforme ASTM (1968), usando jurados treinados para a identificação dos recipientes contendo as amostras de odor.

Segundo POWERS *et al.* (1999) as sessões de medidas sensoriais foram conduzidas em 38 dias, na qual participaram 100 jurados, com uma média diária de 18 participações. Cada amostra com odor era medida, no mínimo, duas vezes, perfazendo um total de 326 amostras medidas. Os resultados foram analisados usando o “*General Linear Model*” produzido por SAS, versão 6,04, ano 1989. O modelo usou os efeitos fixos, incluindo dia e tratamento, usados para determinar os efeitos nas medidas químicas e na intensidade do odor (medidas flutuantes). A análise química do LPO do odor foi realizada por CG, onde os picos dos compostos injetados no cromatógrafo eram analisados por integração e ajustados por equação de regressão para cada composto odorante ou cada odor.

Entre os resultados obtidos por POWERS *et al.* (1999) está a correlação entre composto odorante e a intensidade de odor. Dentre os compostos pesquisados o fenol foi o que apresentou a maior correlação com intensidade de odor ($r = 0,62$; $n = 326$), enquanto que outros compostos demonstraram correlação menor que 0,50. De qualquer forma, devido ao número relativamente limitado de compostos medidos e comparado-os ao elevado número de odorantes presentes no tipo de material analisado, o fenol não deve servir sempre como o melhor indicador da intensidade de odor.

GRALAPP *et al.* (2000) desenvolveram pesquisa comparando os métodos instrumentais olfatométrico, cromatográfico gasoso e nariz eletrônico (N.E) na medida do ar interno em ambientes de criação de suínos. Os suínos foram submetidos a três tipos de dietas diferentes. A pesquisa foi desenvolvida na “*Iowa State University Swine Nutrition and Management Research Center*”, em um período de 24 dias. O ar interno de ambientes de criação de suínos foi coletado em sacos de Tedlar® e posteriormente encaminhado para determinação das medidas. Especificadamente os objetivos do trabalho foram:

- Analisar o ar interno de ambientes de criação de suínos por meio do olfatômetro e do nariz eletrônico;
- Identificar e quantificar os compostos presentes no ar interno dos ambientes de suinoculturas por meio de CG-EM;
- Comparar os três métodos instrumentais e usar a resposta do CG-EM para prever resposta olfatométrica e do nariz eletrônico.

Em relação aos testes olfatométricos, amostras de 11 L foram coletadas de dois ambientes da criação de suínos e posteriormente encaminhadas para o Laboratório de Qualidade do Ar, no *Iowa State University Campus*. O método de diluição dinâmica e escolha

triangular forçada com série de concentração ascendente foi usado para determinar o LPO do odor. Com respeito ao sistema CG-EM, esse foi usado para identificar e quantificar compostos odorantes presentes no ambiente interno em estudo. Uma solução padrão foi preparada baseada nos possíveis compostos a serem quantificados, cuja preparação gerou uma curva analítica. No olfatômetro foi medida a diluição do odor. Os dados foram medidos em escala exponencial e posteriormente normalizados em escala logarítmica. Nos resultados medidos foi observado que a diluição do odor foi afetada pelo ambiente (probabilidade (p) < 0,01), dia (p < 0,01), e jurados (p < 0,01). O ambiente teve efeito devido a diferenças nos sistemas de ventilação. Com relação ao dia de amostragem e aos jurados, no primeiro caso a diferença se deve ao fato de variações de ventilação em dias diferentes, e no segundo caso, a diferença é atribuída as particularidades de cada cidadão envolvido na pesquisa (GRALAPP *et al.*, 2000).

Com o sistema CG-EM foram analisadas as concentrações químicas de 16 analitos, os quais foram individualmente correlacionados com o *log* da concentração de odor, pelo uso da correlação simples. Esta correlação foi realizada antes e após remoção de 7 jurados com desvios padrões maiores que 0,70. Todas as correlações foram bastante baixas e a remoção de jurados com elevado desvio padrão não melhorou os resultados obtidos. Segundo os autores, os analitos melhores correlacionados com a concentração de odor foram 3-metilfenol ($r = 0,23$), 2,6-bis 1,1-dimetiletil-fenol ($r = 0,14$), 4-metilfenol ($r = 0,12$) e indol ($r = 0,11$). A melhor correlação ocorreu entre os resultados do sistema CG-EM e o N.E. A equação gerada da análise do sistema CG-EM com a resposta do N.E deu um $r = 0,90$. Então, os dois métodos instrumentais de análise de odor foram extremamente compatíveis, mas estes dois métodos instrumentais não são altamente relacionados as análises organolépticas, apesar da calibração do N.E ser feita por olfatômetro (GRALAPP *et al.*, 2000).

FAKHOURY *et al.*(2000) também investigaram a correlação do LPO de odor com concentração química de sulfeto de hidrogênio, amônia e gases traços emitidos de esterco suíno. O odor foi coletado de um ambiente climatizado a 20 °C contendo 39 reatores, onde foram retiradas amostras de cada reator e de um reator central para medidas olfatométricas e cromatográficas. A amostragem de gases traços para análise olfatométrica foram tomadas com sacos de Tedlar® com capacidade de 10 L. O LPO foi medido com olfatômetro de diluição dinâmica segundo o método ASTM (1986).

As amostras de gases traços para análise cromatográfica foram coletadas em *traps* adsorventes consistindo de um tubo de 15,2 cm de comprimento de *Silcosteel*[®] e 3,2 mm de diâmetro externo, empacotado com 0,1 g de *Tenax TA*[®] (*mesh 60/80* – Supelco). O tubo foi anexado ao *headspace* contido dentro do reator por um tempo de 2 a 3 horas. As amostras de gases traços após amostragem foram determinadas por CG-FID. Compostos como amônia (NH₃) foi medida com analisador de amônia, enquanto que o sulfeto de hidrogênio foi convertido para dióxido de enxofre com um conversor e em seguida medido usando um método de pulso fluorescente. Os resultados obtidos nas análises foram bastantes satisfatórios. O LPO médio de odor de 152 amostras foi 378 UO.m⁻³, em uma escala variando de 71 para 1.426 UO.m⁻³. Com relação *n*-butanol o LPO médio foi de 148 ppb em uma variação de 90 a 215 ppb (FAKHOURY *et al.*, 2000).

SCHIFFMAN *et al.* (2001) investigaram a quantificação de odor e odorantes de suinocultura e de ETEs desse ramo de atividade na Carolina do Norte. A investigação resultou em 311 COV e gases fixos identificados por CG-EM, FID, FPD e também por um sistema acoplado de CG-FID-OLF (OLF – detector olfativo). Os compostos identificados foram: ácidos, álcoois, aldeídos, amidas, aminas, aromáticos, ésteres, éteres, gases fixos, hidrocarbonetos halogenados, hidrocarbonetos, cetonas, nitrilas, fenois e outros. A medida sensorial foi realizada por olfatometria, seguindo a norma da ASTM (1991).

O objetivo do trabalho foi identificar e quantificar maior número possível de compostos presentes nos gases emitidos por ETE e suinoculturas da Carolina do Norte. A pesquisa demonstrou a possibilidade da medida de odor por meio cromatográfico e olfatométrico. Onde o interesse maior do presente trabalho foi o de associar essas grandezas aos incômodos à saúde dos cidadãos que são afetados por diversos tipos de odor, sobretudo de suinoculturas.

DEFOER *et al.* (2002) estudaram a relação entre concentração química determinada por via CG-EM e a concentração de odor por via olfatométrica de efluentes gasosos de biofiltros, de emissões de compostos bioestabilizados originados de restos vegetais, frutas e de jardinagem (*vegetables, fruit, garden* -VFG), e também de compostos de animais bioestabilizados. Para amostragem olfatométrica foram utilizados sacos de 60 L de “*nalophane*”. A amostragem ocorreu durante 20 minutos. O LPO foi determinado conforme a EN 13.725 com olfatômetro de diluição dinâmica, marca “*Olfaktomat-n, Projetct Research Amsterdam BV*”. A interpretação estatística foi realizada fazendo uso do programa estatístico SPSS, versão 10.

Um modelo linear foi construído entre a variável dependente (LPO) e variáveis independentes (diversas classes de compostos químicos, p.e., cetonas). Com o programa SPSS foi desenvolvida uma sequência de modelos de regressão, iniciando com o modelo com uma variável independente. O critério utilizado para adição ou eliminação da variável foi expresso em termos do Teste t ou F . Por efeito da metodologia empregada foram encontradas concentrações de COV total variando de 0,09 a 23,6 mg.m⁻³, com um valor médio de 7,6 mg.m⁻³ e um desvio padrão médio de 12% para $n = 19$. O LPO olfatométrico dos gases do biofiltro variou entre 390 e 13.050 UO_E.m⁻³, com o valor médio de 4.570 UO_E.m⁻³ e um desvio padrão relativo de 20%.

Os maiores grupos de compostos identificados foram os terpenos (65% do COV total), seguido por cetonas (8%), hidrocarbonetos – HC (8%), álcoois (7%), ésteres (5%), aldeídos (3%) e compostos sulfurosos (3%). Com relação ao estudo de correlação, antes de iniciar a análise de regressão, foi calculada uma matriz para diferentes variáveis usadas na construção do modelo de regressão. Nela coeficientes de correlação de *Pearson* são dados como uma medida de linearidade entre duas variáveis mútuas (DEFOER *et al.*, 2002).

NAGATA (1990) determinou o LPO de 223 compostos odorantes por meio do método japonês, ou seja, o “*Method of odor threshold by triangle odor bag method*”. Os dados para comparação de resultados foi baseado em LEONARDOS *et al.* (1969). Como resultado da pesquisa, o LPO variou numa ampla escala de concentração, dependendo do odor das substâncias. A metodologia empregada utilizou compostos gasosos, líquidos e sólidos, todos injetados em sacos de poliéster usando microsseringas *Gas tight*, tendo como gás diluente o nitrogênio. Os compostos sólidos (p.e. escatol) foram coletados por sublimação do gás desses compostos.

Entre os resultados obtidos se destacam a isoamil mercaptana que mostrou o mais baixo LPO (0,77 partes por trilhão – ppt), e o propano que mostrou o mais alto LPO (1.500 ppm). A distribuição dos limites foi expressa como distribuição normal. Os compostos sulfurosos com exceção do dióxido de enxofre e dissulfeto de carbono comparativamente apresentaram baixo LPO. Na pesquisa também foi investigado o LPO para os compostos Tolueno, Etilbenzeno e Xilenos, onde foram encontrados os valores de 330 ppb_v para o Tolueno, 170 ppb_v para o Etilbenzeno e 479 ppb_v para os Xilenos, numa escala de diluição variando de 10 até 1000. Com relação a dispersão do limite de odor para uma mesma substância foi apresentada uma razão do maior para o menor limite de odor testado, com uma

dispersão de aproximadamente 5, no máximo. O limite das 223 substâncias medidas pelo método japonês foi considerado um valor médio com pequenas variações de inclinações.

NAGATA (1990) mediu a concentração dos compostos odorantes de acordo com suas características físico-químicas. A amônia foi medida pelo método indofenol, o diosmin, escatol e indol foram medidos por CG-EM. Os outros compostos odorantes foram medidos por CG-FID, CG-FPD e CG-FTD, de acordo com suas respectivas particularidades.

Do exposto até o presente momento nota-se que são muitas as propostas metodológicas para determinação do LPO de emissões de odores ou de compostos odorantes. A variação ocorre desde a ampla gama de compostos odorantes de diversas origens industriais onde existem diversas fontes de emissões de odores. Diversas metodologias também são aplicadas para a medição das grandezas odorantes. Por exemplo, a olfatometria dinâmica, onde essa possui os métodos ASTM E679 e EE-6 em um mesmo país, isto é, EUA. A Europa utiliza a EN 13.725 da CEN. As três possuem variações que vão desde apresentação do fluxo de odor e de ar inodoro, até mesmo com relação ao diâmetro da abertura de saída do ar. Essas e outras diferenças resultam em medidas diferentes, que não podem ser comparadas entre si. Isso é bastante contraditório, sobretudo quando se compara, por exemplo, a norma EN 13.725 com o Método Japonês, que segundo os autores pesquisados, com ambos os métodos não são obtidas diferenças significativas.

Assim sendo, é necessário ao pesquisador de odores, ou mesmo de compostos odorantes, tentar seguir uma linha que seja factível com a realidade, no mínimo com a que estar ao seu alcance, para que ocorra o menor desvio possível de procedimentos e resultados. Deve-se buscar sempre o rigor, a precisão e a repetibilidade dos seus resultados para os parâmetros estabelecidos.

2.2.5. Estudo dos Compostos Odorantes e dos Odores no Brasil

As preocupações com relação a odor e compostos odorantes são diversas no mundo inteiro, seja no que tange as implementações de leis ou regras, normatização, planejamentos e projetos que venham a serem executados e cumpridos. Como foi visto até o momento, essa preocupação é norte americana, européia e asiática. Os trabalhos publicados apontam na direção de evolução de conceitos, normas e procedimentos metodológicos. Dentro deste

contexto, pode-se fazer o seguinte questionamento: Qual a situação do estudo de compostos odorantes e dos odores no Brasil? A resposta pode ser respondida em relação a dois aspectos: primeiro, o legislativo; segundo, a pesquisa científica. No aspecto legislativo é necessário buscar alguns indícios na Carta Magna do Brasil, ou seja, a Constituição Brasileira, no que tange aos aspectos das questões ambientais, e quem sabe aí encontrar alguma menção a odores.

Segundo ANTUNES (1998) a Constituição Brasileira de 1988 é dotada de um capítulo próprio para as questões ambientais. Além disto, ao longo de diversos outros artigos, trata das obrigações da sociedade e do Estado Brasileiro para o meio ambiente. Do ponto de vista puramente legislativo, a legislação brasileira para questões ambientais é considerada uma das mais avançadas do mundo, estando à frente de nações desenvolvidas como França, Alemanha, Itália e Espanha.

Entretanto, o país não está deixando de destruir o meio ambiente e ferir impunemente as leis. O Brasil possui uma base legal mínima capaz de assegurar a proteção legal ao meio ambiente. Todavia, o problema não é falta de leis que estabeleça regras rígidas e penas pesadas para os criminosos ambientais, o grande problema é a falta de estrutura para fiscalizar e punir os que não cumprem a lei, haja vista, o Direito não se restringir às normas, mas, antes de tudo, o Direito é a aplicação das normas de forma concreta (ANTUNES, 1998; CONFEA, 2002).

Conforme ANTUNES (1998) o Artigo 225 da Lei Fundamental de 1988 determina que:

“Todos têm direito ao meio ambiente ecologicamente equilibrado, bem de uso comum do povo e essencial à sadia qualidade de vida, impondo-se ao Poder Público e à coletividade o dever de defendê-lo e preservá-lo para as presentes e futuras gerações”

Ao comentar o Artigo 225 o autor afirma que o mesmo é bastante complexo, pois possui além de envolvimento jurídicos, envolvimento político, econômico e social, configurando, dessa forma a interdisciplinaridade do meio ambiente.

Além do aspecto jurídico, no Brasil há o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), que no uso das atribuições que lhes são conferidas pela Lei nº 6.938 de 31 de agosto de 1981, e alterada pela Lei nº 8.028, de 12 de abril de 1990, regulamentadas pelo

Decreto Nº 99.274, de 06 de junho de 1990, possui competência para estabelecer padrões e métodos ambientais, dentre os quais os padrões da qualidade do ar (DIÁRIO OFICIAL DA UNIÃO, 1990; SILVA, 1997). Portanto, em 15 de junho de 1989, considerando o previsto na Resolução nº 05 o CONAMA instituiu o Programa Nacional de Controle da Qualidade do Ar (PRONAR), o qual a nível nacional, se constitui no mais eficaz instrumento de controle da poluição atmosférica (DIÁRIO OFICIAL DA UNIÃO, 1990).

Todavia, visto a necessidade de aumentar o número de poluentes atmosféricos a serem controlados, foi feito o Decreto Nº 3.942/01, o qual regulamenta a resolução CONAMA nº 03 de 28 de junho de 1990. Nesta resolução são estabelecidos os padrões de qualidade do ar, além de instituir o conceito de poluente atmosférico, conceituado como forma de matéria ou energia, que em quantidade, intensidade, concentração, tempo ou características em desacordo com os níveis estabelecidos possam vir a tornar o ar: impróprio, nocivo ou ofensivo à saúde, bem como inconveniente ao bem-estar público e danoso aos materiais, à fauna e flora, além de prejudicial à segurança, bem como ao uso e gozo da propriedade e às atividades normais da comunidade (ANTUNES, 1998).

Conseqüentemente, a medida que se faz uma leitura desta resolução percebe-se que a mesma sugere que fica a cargo dos estados brasileiros a instituição dos seus padrões de lançamento ou emissões, enquanto ela institui o controle dos poluentes (padrões de qualidade), por meio da concentração que causa efeitos diversos, tanto os poluentes primários como os poluentes secundários (ANTUNES, 1998; CONFEA, 2002). Não é feita nenhuma menção a odor ou odorantes de forma direta, embora seja feita menção indireta quando é dito que o poluente atmosférico não pode vir a causar inconveniente ao bem-estar público, e como já abordado anteriormente um dos problemas associados ao odor é justamente o incômodo e o aborrecimento. Portanto, um ambiente ecologicamente equilibrado pode ser interpretado como isento de maus odores.

Apesar do Brasil não possuir uma legislação geral sobre odor que cubra todo o território nacional, deve ser salientado, conforme DE MELO LISBOA *et al.* (1995), que cada estado brasileiro desenvolveu sua própria legislação a respeito do controle da poluição ambiental, embora os limites impostos pela legislação ambiental federal devam ser respeitados. Esses limites estão de acordo com as diretrizes da Organização Mundial da Saúde (OMS). Porém, são poucos os Estados brasileiros que em sua legislação dão especial atenção ao tema odor. Dentro desse quadro está inserido o Estado de Santa Catarina, com o Decreto nº

14.250 de 05 de junho de 1981, que regulamenta dispositivos da Lei nº 5.793 de 15/10/1980. No Capítulo II, Seção III, na Subseção III, que trata dos padrões de emissão, encontra-se o Artigo 31 que proíbe a emissão de odores de substâncias dentro da atmosfera em quantidades que possam ser detectadas fora dos limites da área de propriedade da fonte onde as emissões são lançadas (LEGISLAÇÃO AMBIENTAL DO ESTADO DE SANTA CATARINA, 1981).

A legislação apenas prevê LPO para apenas 53 produtos químicos, fato que está aquém da realidade, já que apenas no ano de 1985 o Registro Internacional de Substâncias Químicas Potencialmente Tóxicas (IRTC), fez menção ao registro pelo *Chemical Abstracts Service* (CAS) de 7 milhões de substâncias químicas. Anualmente, 420 mil novas substâncias são referenciadas na literatura mundial. Destas, apenas 136 são contadas pela legislação brasileira com valores limites de tolerância estabelecidos (VLT) para a higiene e segurança industrial. Salienta-se também que os LPO dos compostos odorantes estabelecidos pela legislação catarinense são similares em gênero e número aos tabelados por LEONARDOS *et al.* (1969), não sendo resultante de uma pesquisa experimental.

Outro estado que possui legislação acerca de odores é o Paraná, que ocorre por meio da Resolução 041/02 da Secretaria do Meio Ambiente e Recursos Hídricos (SEMA) mediante atribuições conferidas pelas Leis nº 10.066, de 27 de julho de 1992, Lei nº 11.362, de 13 de fevereiro de 1996, Lei nº 8.485, de 03 de junho de 1987, Decreto nº 4.514, de 23 de julho de 2001. O Artigo 11 define o seguinte critério para o controle de odores: “*As atividades geradoras de substâncias odoríferas, com uma taxa de emissão acima de 5.000.000 UO.h⁻¹ (Unidades de Odor por Hora), deverão promover a instalação de equipamento previamente analisado pelo Instituto Ambiental do Paraná (IAP), visando a captação e remoção do odor.*” Os equipamentos instalados para redução e captação do odor devem possuir uma eficiência maior que 80%.

Nestes dois estados observa-se a diferença de abordagem legislativa a respeito do mesmo tema. Na legislação do Estado de Santa Catarina há preocupação com relação ao estabelecimento de limites de odor para 53 substâncias, enquanto que a legislação do Estado do Paraná apresenta preocupação com relação a taxa de emissão de odor por determinado tempo, não fazendo menção a substâncias em particular.

Outro estado que faz menção a questão do odor em sua legislação é São Paulo, cuja importância se destaca a nível nacional, pois é o estado economicamente mais desenvolvido.

O Estado de São Paulo em seu Anexo A do Decreto Estadual Nº 8.468, de 08/09/1976 aprova o Regulamento da Lei Nº 997, de 31/05/1976, que dispõe sobre a Prevenção e o Controle da Poluição do Meio Ambiente, em seu Título III, da Poluição do Ar, Capítulo II, dos Padrões de Emissão na Seção II, Artigo 33, afirma o seguinte: “*fica proibida a emissão de substâncias odoríferas na atmosfera, em quantidades que possam ser perceptíveis fora dos limites da área de propriedade da fonte emissora*”. E em seu Parágrafo refere-se a CETESB como órgão responsável pela constatação da emissão de que trata o Art. 33 (LEGISLAÇÃO AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO, 1976).

Também deve ser destacado que o Estado de São Paulo tem LPO para as mesmas 53 substâncias químicas que são mostradas na legislação catarinense, e que seu Art. 33 coincide com o Art. 31 do Estado de Santa Catarina. Contudo em sua legislação o estado de São Paulo vai mais adiante, mais precisamente na Seção III, que diz respeito aos Padrões de Condicionamento e Projeto para Fontes Estacionárias, Artigo 38, com a seguinte afirmação:

“As substâncias odoríferas resultantes das fontes a seguir enumeradas deverão ser incineradas em pós queimadores, operando a uma temperatura mínima de 750 °C, em tempo de residência mínima de 0,5 segundos, ou por outro sistema de controle de poluentes, de eficiência igual ou superior.”

Nesse sentido há um avanço da legislação de São Paulo, pois a mesma manda que, no mínimo, as substâncias odoríferas sejam queimadas, evitando, assim, a emanção de odores para alguma comunidade circunvizinha à área de emissão.

No Estado de Goiás, a Lei Nº 8.544, de 17 de outubro de 1978, dispõe sobre a prevenção e controle da poluição do meio ambiente, no capítulo II da seção III, e assim como o estado de Santa Catarina e São Paulo proíbe a emissão de substâncias odoríferas na atmosfera em quantidades que possam ser perceptíveis fora dos limites da área de propriedade da fonte emissora. Também apresenta a mesma tabela com o LPO para as 53 substâncias (CARMO JUNIOR, 2005).

Também há o Estado de Rondônia, com o Decreto Estadual Nº 79.03 de 01/07/1997 que em seu Anexo III apresenta os mesmos LPO para as mesmas 53 substâncias que são apresentadas pelos Estados de Santa Catarina, São Paulo e Goiás.

No geral, estes são os estados brasileiros que em sua legislação dão atenção à questão da poluição do ar, especificando o tema odor. Considerando o Brasil um país com 26 estados

e um Distrito Federal, é bastante insatisfatório o universo legislativo brasileiro no que tange o parâmetro odor, apesar do Brasil possuir uma Legislação Federal tão avançada a nível mundial. Isso é pouco, considerando a importância do odor, sobretudo os incômodos que os mesmos causam às comunidades atingidas por esse tipo de emissão. Além de também considerar que o Brasil é um país que não possui muitos distritos industriais, como forma de amenizar os impactos causados pelas atividades industriais.

No que diz respeito ao aspecto da pesquisa científica são inúmeros os órgãos que realizam pesquisa com relação a poluição atmosférica. E nesse universo da poluição atmosférica podem ser citadas pesquisas de COV, relacionadas aos aspectos físico-químicos desses compostos. Entretanto, pesquisas voltadas aos odores de COV ou outros compostos odorantes por meio olfatométrico, apresenta-se Universidade Federal de Santa Catarina, representada pelo Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, com o seu Laboratório de Controle da Qualidade do Ar (LCQAr).

O LCQAr dividi-se em duas unidades de análises: a físico-química e olfatométrica. A unidade físico-química é composta de um sistema de DTA-CG-EM e a unidade de olfatometria é composta de olfatômetro. Juntos esses dois equipamentos permitem a determinação cromatográfica e olfatométrica de odores e de compostos odorantes. Um dos frutos desse aparato tecnológico é em 2005 a aprovação da primeira tese acerca de olfatometria no Brasil, intitulada: *“Otimização e avaliação de metodologias olfatométricas voltadas ao saneamento ambiental”*.

Na tese citada acima CARMO JÚNIOR (2005) realizou trabalho de pesquisa voltada a adequação e avaliação de metodologias olfatométricas, em fontes odorantes, por meio de estudos de casos em locais com diferentes atividades, todos tendo em comum os incômodos relacionados a odores. A pesquisa foi desenvolvida conforme as normas americana e européia, fazendo uso de olfatômetro e sacos de *Tedlar*[®]. Os estudos de casos abrangeram ETE, Estações de Tratamento de Efluentes Industriais (ETEI) de refinaria de petróleo, indústria de papel e um autoposto de abastecimento de álcool, gasolina, diesel e gás natural veicular (GNV). É nessa linha de estudos que se enquadra o trabalho aqui apresentado, na busca de contribuir para uma maior compreensão acerca dos questionamentos aqui levantados.

CAPÍTULO 3

3. MATERIAIS E MÉTODOS

O presente trabalho foi realizado nas Unidades de Análises Físico-Químicas e de Olfatometria, ambas pertencentes ao Laboratório de Controle da Qualidade do Ar (LCQAr).

O LCQAr está localizado no Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental (ENS), inserido no Centro Tecnológico (CTC), da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), na cidade de Florianópolis, no Estado de Santa Catarina, Brasil. O LCQAr é uma estrutura para atividades de ensino, pesquisa e extensão na área de poluição atmosférica, no qual se encontram os equipamentos para:

- Determinação físico-química de compostos odorantes;
- Medição de compostos odorantes e de odores.

Na unidade de análises físico-químicas foi possível fazer a separação, identificação e quantificação dos compostos odorantes, por meio do sistema de DTA-CG-EM, enquanto que na unidade de olfatometria foram realizadas as medições de odores dos compostos odorantes, através de olfatômetro de diluição dinâmica.

O presente trabalho buscou o desenvolvimento de uma nova metodologia na investigação do LPO, pois apesar da aplicação de técnicas consagradas como a olfatometria de diluição dinâmica e o uso da dessorção térmica automática acoplada a cromatografia gasosa – espectrometria de massa. O trabalho buscou o desenvolvimento de um novo caminho metodológico na investigação do LPO, haja vista, até o presente momento, esse tipo de limite ser determinado em sala de odor ou pelo Método Triangular Japonês, ambos em presença de um corpo de jurados. A sala de jurado é um ambiente climatizado (temperatura ambiente de aproximadamente 25 °C), na qual o odor dos compostos odorantes é gerado por meio de um sistema de ventilação diluidora. Em seguida, o LPO no qual os jurados sentem o odor é determinado por cromatografia gasosa. Enquanto que, no Método Japonês o odor dos compostos odorantes é gerado em recipientes de poliéster e posteriormente avaliados pelo corpo de jurados, pelo sistema de diluição estática. Em seguida, a determinação do odor é realizada por cromatografia gasosa.

O diferencial aqui proposto está no fato de que a investigação do LPO dos compostos odorantes foi determinada a partir de um sistema de geração de atmosferas, onde foram criadas atmosferas padrões em sacos de *Tedlar*[®]. Em seguida, os sacos foram encaminhados para uma caixa de pressurização, afim de acionar o olfatômetro e determinar o LPO em presença do corpo de jurados. Após estabelecimento do LPO pelos jurados, novamente o olfatômetro foi acionado no LPO encontrado pelos jurados, objetivando realização da amostragem ativa dos compostos odorantes em cartuchos adsorventes. Na sequência, os cartuchos foram encaminhados para análise físico-química no sistema DTA-CG-EM.

Também vale salientar que a opção pela escolha dos compostos odorantes: tolueno, etilbenzeno e xilenos, não consiste em um objetivo em si, e sim como instrumento para alcançar os resultados almejados. Todavia, a escolha destes, e não de outros, se deu pela importância econômica dos mesmos. Visto que, os mesmos estão presentes nos combustíveis usados diariamente em veículos automotivos, e serem responsáveis por grande parte da poluição atmosférica nas grandes cidades. Além de possuírem odor desagradável e possuírem efeito toxicológico para a população em geral.

A seguir, na FIG. 3, no diagrama de blocos, estão apresentadas as etapas que foram desenvolvidas no presente trabalho:

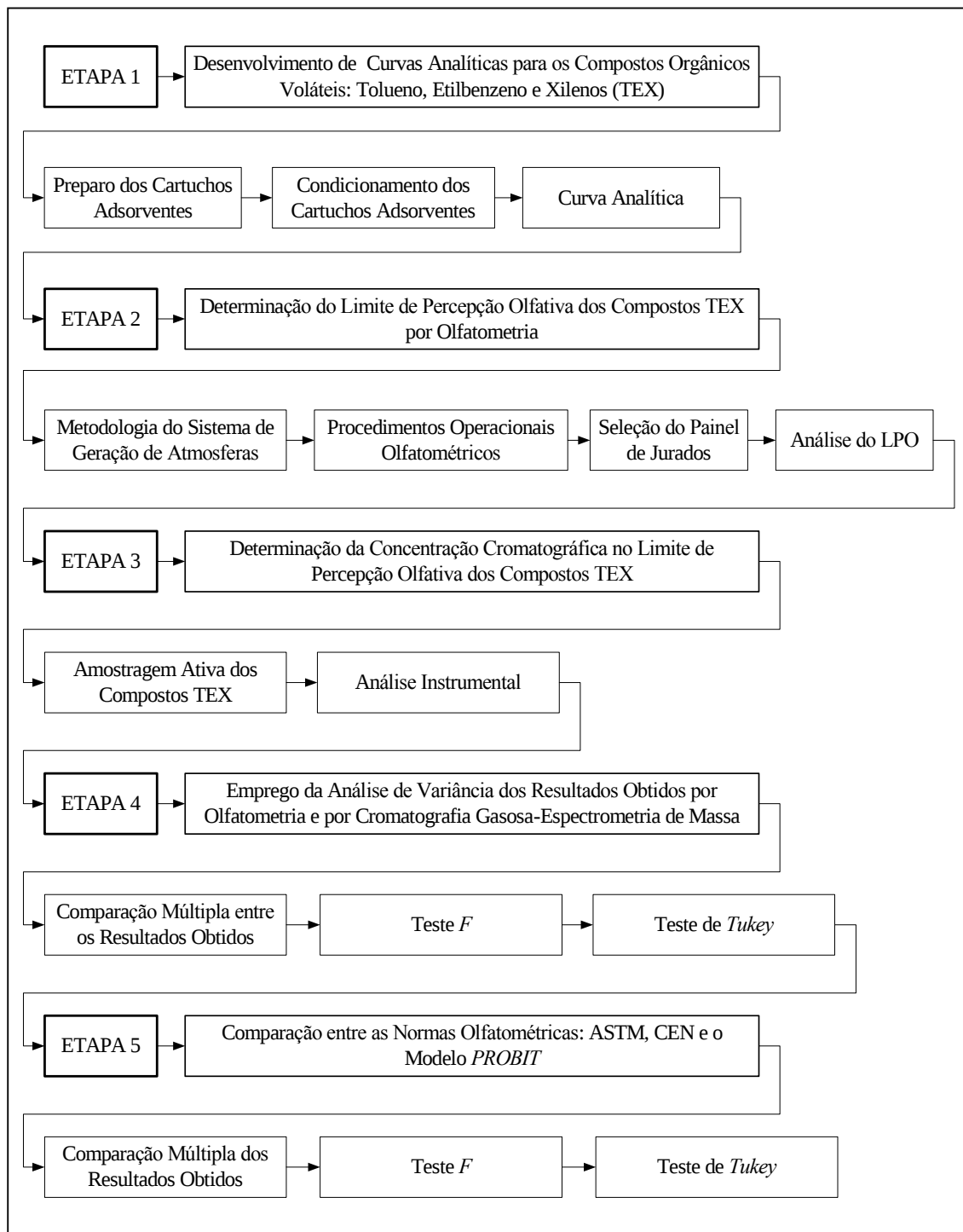


FIGURA 3 – Diagrama de blocos das etapas metodológicas realizadas.

3.1. ETAPA 1: DESENVOLVIMENTO DE CURVAS ANALÍTICAS PARA OS COMPOSTOS ORGÂNICOS VOLÁTEIS: TOLUENO, ETILBENZENO E XILENOS

Nesta etapa, está apresentada a preparação e o desenvolvimento das curvas analíticas dos compostos TEX, mostrando o preparo dos cartuchos adsorventes, condicionamentos dos cartuchos e da curva de calibração.

3.1.1. Preparo dos Cartuchos Adsorventes

Os cartuchos utilizados foram os de vidro, Marca *Perkin Elmer*. O preparo dos cartuchos adsorventes ocorreu conforme recomendado pelo *PERKIN ELMER THERMAL DESORPTION DATA SHEET* Nº 17 e pelo Método TO-1 (USEPA, 1984). Nas referidas referências é recomendado que o adsorvente deve formar um leito de 60 mm dentro do cartucho de vidro de 89 mm de comprimento, de modo que o material adsorvente não seja comprimido, afim de evitar o empacotamento do leito. Após a adição da massa do adsorvente, aproximadamente, 200 mg de *Tenax TA*® (60-80 mesh), área superficial de $35 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, Marca *Perkin Elmer*, esse adsorvente foi preso entre duas lâs de vidro para não ocorrer perda de material adsorvente. A FIG. 4 apresenta o desenho esquemático dos cartuchos de vidro.

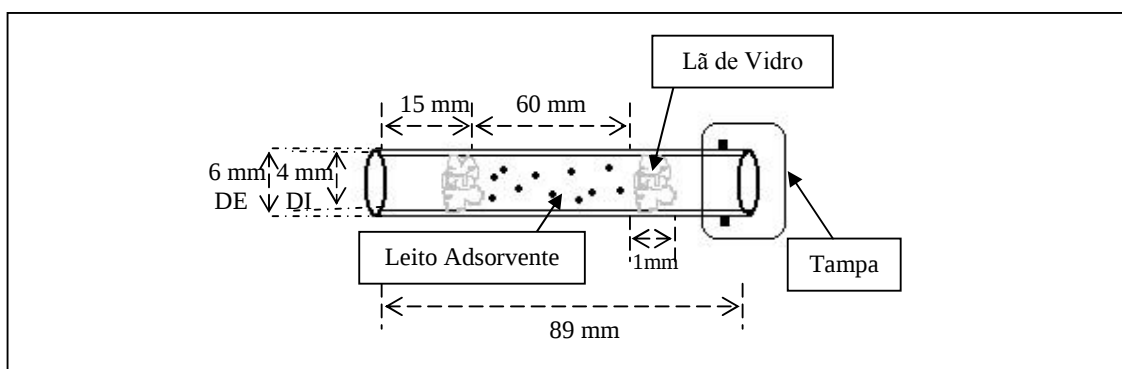


FIGURA 4 - Desenho esquemático de um cartucho adsorvente.

O MÉTODO TO-1 também serviu como referência para determinações da estimação do volume de retenção dos compostos TEX no adsorvente *TENAX*®. A partir dele cálculo-se o volume total máximo (V_{MAX}) em litro (L) de ar que pôde ser amostrado, conforme expressão (8), e calculou-se a vazão máxima (Q_{MAX}), em mililitros por minuto ($\text{mL}.\text{min}^{-1}$), a ser usada segundo a expressão (9):

$$V_{MAX} = \frac{V_b \cdot W}{1,5} \quad (8)$$

$$Q_{MAX} = \frac{V_{MAX}}{t} \cdot 10^3 \quad (9)$$

Onde, na expressão (8), V_b é o volume seguro do composto de interesse a ser retido, em litros por grama de *TENAX*[®]. W é a massa (g) do *TENAX*[®] no cartucho. O 1,5 é um fator de segurança adimensional que leva em conta a variabilidade das condições atmosféricas. Na expressão (9), t é o tempo (*minuto - min*) de amostragem desejado. Na expressão (9), foi observado se a vazão máxima foi adequada à manutenção de um fluxo linear de 50 – 500 cm.min⁻¹ de velocidade.

O *TENAX TA*[®] foi escolhido por ser indicado para compostos aromáticos e componentes apolares, com ponto de ebulição maior que 100 °C, como os hidrocarbonetos alifáticos ($nC_7 - nC_{26}$), especificadamente os compostos Tolueno (CAS nº 108.883), Etilbenzeno (CAS nº 100.414), os Xilenos (CAS nº 1330-20-7), conforme o *TURBOMATRIX THERMAL DESORBER* (2000).

3.1.2. Condicionamento dos Cartuchos Adsorventes

Após preparo do adsorvente *TENAX TA*[®] nos cartuchos, estes foram levados para condicionamento. Os cartuchos foram condicionados no modo *Tube Conditioning* no DTA, com quatro dessorções sucessivas de temperaturas máximas de 250, 300, 330 e 350 °C, com vazão de 100 mL.min⁻¹ de He (com pureza de 99,999%) fornecido pela *White Martins*, durante um período de 15 minutos para cada temperatura, perfazendo um período total de 1 hora, de acordo com o estabelecido pelo *TURBOMATRIX THERMAL DESORBER* (2000). As divisões de *split* não foram acionadas no modo condicionamento, mas a divisão antes do coletor (*split in*) foi ajustada para 80 mL.min⁻¹, para permitir que após a dessorção o sistema fosse purgado por essa saída, segundo Método TO-17 (USEPA, 1999; SOUSA, 2002).

Uma vez que os cartuchos foram condicionados da forma descrita acima, os condicionamentos posteriores foram realizados em 15 minutos na temperatura de 330 °C antes

de serem utilizados, vazão de dessorção de 100 mL.min⁻¹ e purga de 1 mL.min⁻¹ (*TURBOMATRIX THERMAL DESORBER*, 2000).

3.1.3. Curva Analítica²

Para o desenvolvimento das curvas analíticas dos compostos TEX, foi realizada a escolha dos níveis de concentração para os quais as respostas foram medidas em testes preliminares, de modo a fornecer uma curva analítica com precisão ótima e ainda, permitir a verificação do modelo proposto³, caso a variância seja considerada constante, segundo recomendado por PIMENTEL e BARROS NETO (1996).

Neste item pretendeu-se a realização de um correto desenvolvimento de todas as etapas da curva analítica, desde o planejamento experimental⁴ até a previsão da concentração de uma amostra de interesse, e da estimativa da incerteza dessa previsão. Embora, os conceitos sejam baseados na estatística, eles não podem ser excluídos da curva analítica, visto que, os procedimentos matemáticos e estatísticos são indispensáveis a uma abordagem correta do processo de construção dessa curva analítica.

A verificação do modelo proposto da regressão linear simples⁵ foi feita segundo recomendado por MONTGOMERY e RUNGER (2003), por meio do teste estatístico de hipóteses em relação aos parâmetros do modelo:

- Hipótese de Nulidade (H_0): $\beta_1 = 0$
- Hipótese Alternativa (H_a): $\beta_1 \neq 0$

² Curva Analítica: é o nome sugerido pela IUPAC para substituir o termo Curva de Calibração (VALENTE *et al.* 2003).

³ Modelo Proposto: especificação de um forma funcional, com estimativa e validação de seus parâmetros. Ex: Modelos lineares ($y = \beta_0 + \beta_1 + \varepsilon$) (PIMENTEL e BARROS NETO, 1996).

⁴ Planejamento Experimental: plano de pesquisa no qual o pesquisador manipula ou controla diretamente uma ou mais variáveis preditoras e avalia seus efeitos sobre as variáveis dependentes.

⁵ Modelo de Regressão Linear Simples: a maneira apropriada de generalizar é citar o modelo linear probabilístico, considerando que o valor esperado de Y seja uma função linear de x , mas que, para um valor fixo de x , o valor real de Y seja determinado pela função do valor médio (modelo linear) mais um termo de erro aleatório ($y = \beta_0 + \beta_1 + \varepsilon$), sendo ε o termo de erro aleatório. Portanto, esse é o modelo de regressão linear simples, porque ele tem apenas uma variável independente ou regressor (PIMENTEL e BARROS NETO, 1996; MONTGOMERY e RUNGER, 2003).

Com uma probabilidade de $\alpha = 0,05$, foram observadas essas hipóteses quanto à significância da regressão, onde a hipótese de nulidade ($H_0: \beta_I = 0$) é equivalente a concluir que não ocorre relação linear entre x e Y . Enquanto que a hipótese alternativa ($H_I: \beta_I \neq 0$) equivale afirmar que ocorre relação linear entre x e Y , ou seja, o valor esperado de Y é afetado pelos valores de x .

A construção da curva analítica ocorreu por meio do método dos mínimos quadrados (é um método para estimar os parâmetros nos modelos de regressão), conforme preconizado por PIMENTEL e BARROS NETO (1996), pois, segundo esses pesquisadores, o método dos mínimos quadrados fornece resultados não tendenciosos e com variância mínima. Deste modo, a relação linear entre a variável aleatória (y – *variável dependente*) e a variável não aleatória (x – *variável independente*) é descrita pela equação (1):

$$y = \beta_0 + \beta_I x + \varepsilon \quad (1)$$

Onde β_0 e β_I são os parâmetros do modelo e (ε) é o erro aleatório associado à determinação de y . O y foi associado à resposta dada pelo sistema CG-EM, enquanto que x é a concentração do composto odorante que se determinou no sistema. Então, para cada sinal y_i associado a uma concentração (x_i), o modelo linear irá fornecer uma estimativa $(y_e)_i$, dada pela equação (2):

$$(Y_e)_i = b_0 + b_I x_i \quad (2)$$

Em que b_0 e b_I são as estimativas dos parâmetros β_0 e β_I , obtidas nas etapas descritivas da calibração. As diferenças entre os valores observados e os valores estimados são os resíduos ou erros (e_i) e são dados pela equação (3):

$$e_i = y_i - (y_e)_i = y_i - b_0 - b_I x_i \quad (3)$$

Neste trabalho, foi usado o Programa Computacional *Minitab* – Versão 13.20 e as recomendações para análise de regressão simples, conforme PIMENTEL e BARROS NETO (1996), MONTGOMERY e RUNGER (2003) e *MINITAB* (1998).

A TAB. 10 mostra a saída computacional do *Minitab*, para a análise de regressão realizada.

TABELA 10 - Saída do *Minitab* para a análise de regressão.

Equação de Regressão: $y = \beta_0 + \beta_1 x + \varepsilon$					
Preditor	Coeficiente				
Constante	β_0				
x	β_1				
R^2	$1 - SQ_E/SQ_T$				
Fontes de Variação	Graus de Liberdade (G.L.)	Soma dos Quadrados (SQ)	Média dos Quadrados (MQ)	F^6	Valor $p^{(1 \text{ e } 2)}$
Regressão	1	SQ_R	MQ_R	MQ_R/MQ_E	-
Erro	$n - 2$	SQ_E	MQ_E	-	-
Total	$n - 1$	SQ_T	-	-	-

Nota: 1 – Significativamente diferente ($p < 0,05$); 2 – Não significativo ($p \geq 0,05$)

Fonte: Adaptado do *MINITAB* (1998).

A grandeza R^2 é denominada de coeficiente de determinação e é a razão entre a soma quadrática explicada pela regressão e a soma quadrática total. O somatório SQ_T (Soma do Quadrado Total) representa a variação total dos sinais analíticos em torno de sua própria média, ou seja, é a soma quadrática total corrigida de y , sendo dada por $\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2$. O termo SQ_E (Soma do Quadrado do Erro) é a parcela dessa variação que o modelo encontrado consegue descrever. A SQ_E trata dos desvios dos valores observados em relação aos valores dados pelo modelo, e é dada por $SQ_E = \sum_{i=1}^n [(y_i - \hat{y})/\sigma_i]^2$, onde σ_i é o desvio padrão no ponto i e m é o número de medidas da calibração (PIMENTEL e BARROS NETO, 1996; BARROS NETO *et al.*, 2005).

Ainda com relação a TAB. 12 tem-se os Graus de Liberdade (G.L), que tem seu valor calculado a partir do número total de observações (n) menos o número de parâmetros estimados. A Média dos Quadrados (MQ) que, em geral, é sempre calculada dividindo uma soma dos quadrados por seu número de graus de liberdade.

O Valor F que é baseado na soma dos quadrados dividida por seus graus de liberdade, ou seja, simplesmente a variância dos erros de previsão (HAIR *et al.*, 2006). Já o valor P é definido como o menor nível de significância (α) que conduz a rejeitar a hipótese que as

⁶ Valor F : de maneira em geral, o F é uma homenagem a Sir Ronald A. Fisher, um estatístico que trabalhou na Estação Experimental de Agricultura de Rothamstead, na Inglaterra. É a origem agrícola da experimentação que explica o uso de vários termos técnicos na estatística (VIEIRA e HOFFMANN, 1989). Todavia, no presente contexto o teste F é a razão entre a Média do Quadrado da Regressão (MQ_R) e a Média do Quadrado do Erro (MQ_E), ou seja, $F = \frac{MQ_R}{MQ_E}$. Após encontrado o valor do F , este é comparado com o seu valor Tabelado, onde é observado o significado (ou não) da regressão a um determinado nível de significância.

médias são iguais a partir de um conjunto de dados fornecidos (MONTGOMERY e RUNGER, 2003).

Para testar a significância da regressão, foi aplicado o método de análise de variância, em que o método divide a variância total na variável de resposta em componentes significantes como base para o teste. A TAB. 11 mostra a análise de variância que foi usada para testar a significância da regressão.

TABELA 11 - Análise de Variância⁷ para testar a significância da regressão.

Fontes de Variação	Graus de Liberdade (G.L.)	Soma dos Quadrados (SQ)	Média dos Quadrados (MQ)	F
Regressão	$p - 1$	SQ_R	MQ_R	MQ_R/MQ_r
Resíduo ⁸	$n - p$	SQ_r	MQ_r	-
Falta de Ajuste	$m - p$	SQ_{faj}	MQ_{faj}	MQ_{faj}/MQ_{ep}
Erro Puro	$n - m$	SQ_{ep}	MQ_{ep}	
Total	$n - 1$	SQ_T	-	-

Nota: p - número de parâmetros do modelo; n - número total de medidas; m - número de níveis da variável x .

Fonte: Adaptado de PIMENTEL e BARROS NETO (1996); MONTGOMERY e RUNGER (2003); MINITAB (1998).

Após testada a significância da regressão através da ANOVA, foram testadas as seguintes hipóteses para a falta de ajuste ou não:

- H_0^9 : o modelo de regressão linear simples está correto;
- H_1^{10} : o modelo de regressão linear simples não está correto.

⁷ Análise de Variância: técnica estatística para determinar, com base em uma medida dependente, se várias amostras são oriundas de populações com médias iguais. No presente contexto, a análise de variância é usada para testar a significância da regressão. O procedimento divide a variância total na variável de resposta em componentes significantes como base para o teste. A análise de variância é dada por $\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2 = \sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - \bar{y})^2 + \sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2$, em que os dois componente do lado direito medem, respectivamente, a quantidade de variabilidade em y_i , devida à linha de regressão, e a variação residual deixada sem explicação pela linha de regressão (MONTGOMERY e RUNGER, 2003; HAIR *et al.*, 2006).

⁸ Resíduo (erro): medida de ajuste preditivo para uma única observação, calculada como a diferença entre os valores reais e previstos da variável dependente.

⁹ Hipótese Nula: é a hipótese aceita como verdadeira até prova estatística em contrário. É o ponto de partida para a análise de dados. A Hipótese Nula é a hipótese de que as amostras surgem de populações com médias iguais para uma variável dependente. A hipótese nula pode ser aceita ou rejeitada, dependendo dos resultados de um teste de significância estatística (HAIR *et al.*, 2006).

¹⁰ Hipótese Alternativa: é aceita quando a hipótese nula é falsa. A hipótese alternativa é formulada em termos de desigualdades ($\neq$, $<$ ou $>$). (BARBETTA *et al.* 2004).

Caso a primeira hipótese (H_0) venha a se confirmar, a curva analítica servirá de parâmetro para a quantificação dos compostos investigados. No caso da rejeição da hipótese (H_0), então novas curvas analíticas serão feitas.

Se o modelo estiver bem ajustado, a razão das duas médias quadráticas (Mq_{faj}/MQ_{ep}) será inferior ao valor do F tabelado da Distribuição de *Snedecor*. Portanto, o ajuste do modelo pode ser considerado satisfatório, ao nível de $\alpha = 0,05$.

Com relação à calibração instrumental, os dados para a produção da linha reta (regressão linear) foram determinados dos padrões analíticos (p.a.), preparando-se uma solução-mãe com 6 μL da solução padrão de cada composto, em um balão volumétrico de 50 mL, de modo a ser obtida uma concentração de 104 mg.L^{-1} (Tolueno e Etilbenzeno) e 103 mg.L^{-1} (Xilenos), utilizando-se como solvente o Metanol p.a. Em seguida, foi retirada uma alíquota de 2 mL da solução-mãe e diluída em um balão de 25 mL, obtendo-se uma solução-filha com uma concentração de 8,35 mg.L^{-1} (Tolueno e Etilbenzeno) e 8,26 mg.L^{-1} (Xilenos). Este procedimento seguiu os preceitos da química analítica preconizado por OHLWEILER (1981). Seguiu-se também a preparação dos analitos menos voláteis aos mais voláteis em Metanol (PICELI, 2005).

Todas as soluções-padrões foram preparadas com reagentes da marca *Merck*[®]. O preparo das soluções-padrões seguiu as recomendações da HSE (1997), consistindo na preparação de soluções-padrão líquidas para injeção direta de diferentes alíquotas da solução-padrão nos tubos adsorventes. Para o preparo da curva analítica foram injetadas triplicatas de alíquotas de 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0 e 6,0 μL da solução-filha em cartuchos adsorventes (previamente condicionados) utilizando para isto o método denominado de injeção direta, conforme definido por HSE (1997) e indicado por SOUSA (2002) e PICELI (2005). A FIG. 5 apresenta a injeção das alíquotas da solução-filha no cartucho adsorvente.

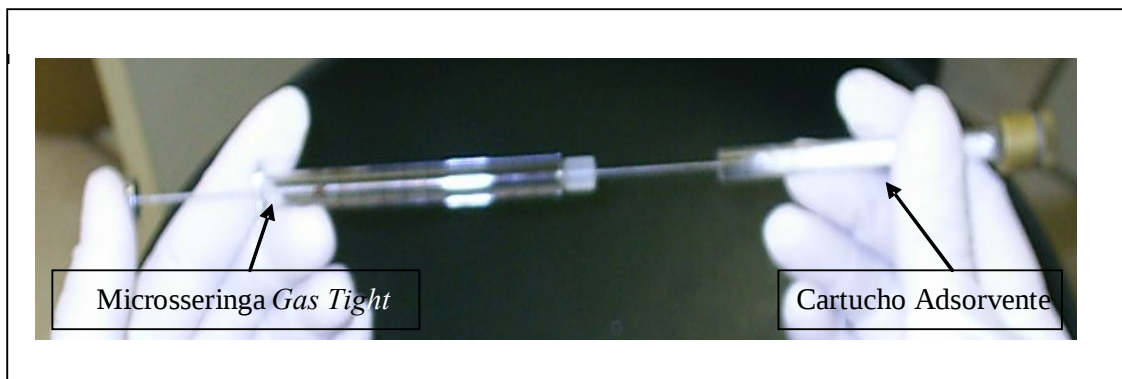


FIGURA 5 - Injeção de alíquota de solução-filha no cartucho adsorvente.

As alíquotas da solução-filha foram introduzidas numa das extremidades do cartucho por meio de uma micro-seringa *gas-tight* de 5 μL , à temperatura ambiente. Após, foi passado um fluxo de aproximadamente 400 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ (± 10) de ar comprimido tratado com um sistema de filtro de carvão ativado, por aproximadamente 15 segundos (0,25 minutos), para que o solvente fosse vaporizados dentro do leito adsorvente. Em seguida foi aguardado 5 minutos para que ocorresse a estabilização dos analitos no leito adsorvente (Adaptado de SOUSA, 2002). O ensaio ocorreu nas condições laboratoriais de 767,6 mmHg de pressão atmosférica e 294,15 K de temperatura.

3.2. ETAPA 2: DETERMINAÇÃO DO LIMITE DE PERCEPÇÃO OLFATIVA DOS COMPOSTOS TOLUENO, ETILBENZENO E XILENOS POR OLFATOMETRIA

Nesta etapa são apresentados o sistema de geração de atmosferas, sacos de diluição das amostras dos compostos TEX, os aspectos operacionais olfatométricos e análise sensorial do LPO.

3.2.1. Metodologia do Sistema de Geração de Atmosferas

Segundo FERNANDEZ (1997), a preparação de uma atmosfera padrão é uma operação bastante delicada, pois implica em tênues quantidades de compostos, acarretando a utilização de procedimentos extremamente precisos, os quais aumentam a precisão da análise cromatográfica, pois permitem a medida de substâncias em até partes por trilhão (ppt).

Nesse trabalho foi utilizado o método de diluição estática em câmaras flexíveis. As câmaras flexíveis usadas são sacos de *Tedlar*[®] (76 cm x 76 cm, com volume máximo de aproximadamente 80 L). A forma de injetar as amostras foi realizada com microseringa gas *tight*, como apresentada na FIG.6.

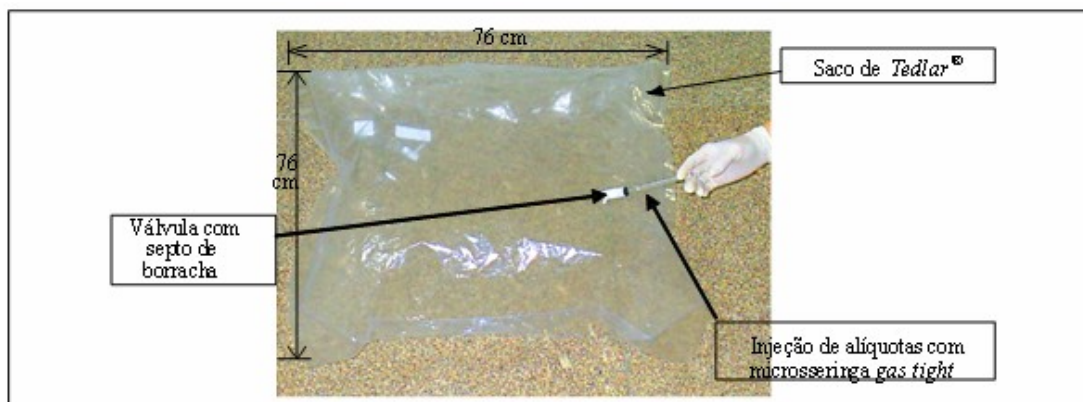


FIGURA 6 - Injeção dos compostos TEX nos sacos de *Tedlar*[®].

A injeção das alíquotas dos compostos TEX nos sacos foi realizada conforme cálculo relacionado à expressão (10):

$$C_{ppm_v} = 22,4 \times 10^{-6} \left(\frac{dV_l}{MV} \right) \left(\frac{T}{273} \right) \left(\frac{760}{P} \right) \quad (10)$$

Onde (C_{ppm_v}) é a concentração de TEX em ppm_v; 22,4 é o volume de gás nas CNTP (L.mol⁻¹); (d) é a densidade dos TEX injetados em g.mL⁻¹; (V_l) é o volume líquido dos TEX em mL; (M) é o peso molecular do analito (g.mol⁻¹); (V) é o volume total do ar puro e inodoro em L; (T) a temperatura em graus Kelvin (K); e (P) a pressão em Torriceli (Torr) (WU *et al.*, 2004).

Todos os parâmetros apresentados na expressão (10) foram rigorosamente estabelecidos. O volume dos sacos foi medido conforme o Método Triangular Japonês (IWASAKI, 2001), o instrumento usado para medir foi um gasômetro acoplado a um manômetro de coluna d'água. A pressão e a temperatura ambiente foram medidas por meio de um barômetro e termômetro acoplados e que possuem hastes de coluna de mercúrio e são da marca *Wilh. Lambrecht KG Göttingen*. O gasômetro, juntamente com o barômetro e o termômetro, fazem parte do Laboratório de Ciências Térmicas (LabTermo) pertencente ao

Departamento de Engenharia Mecânica, CTC, UFSC. A FIG. 7 mostra o gasômetro usado na pesquisa.



FIGURA 7 - Foto do gasômetro utilizado

Para todos os compostos TEX foi usada uma concentração (C_{ppmv}) de 60 ppm_v, abaixo do Valor Limite de Tolerância (VLT) de 78 ppm_v estabelecido pela Norma Regulamentadora NR-15 do Ministério do Trabalho. O objetivo de se trabalhar com uma concentração abaixo do VLT foi o de evitar qualquer dano toxicológico aos jurados na análise olfatométrica. Para cada composto TEX foram feitas 12 repetições do sistema de geração de atmosferas, com a finalidade de obedecer ao critério estabelecido pela Norma Olfatométrica EN 13.725 (CEN, 2003), que sugere, no mínimo, um número amostral (n) de 10 repetições.

Deve ser salientado que todos esses compostos são padrões analíticos líquidos com 99,00% de grau de pureza. Depois da adição dos compostos TEX nos sacos, estes foram agitados, afim de homogeneizar os compostos com o ar puro e inodoro. A injeção das alíquotas foi feita com microsseringa *gas tight*, de acordo com a técnica sugerida por WU *et al.* (2004). Após a injeção e homogeneização dos compostos, estes permaneceram por 30 minutos em repouso para completa difusão deles dentro dos sacos de *Tedlar*[®], conforme preconizado por IWASAKI (2001).

Os sacos em que as amostras dos compostos TEX foram injetadas, são confeccionados em *Tedlar*[®], material indicado para uso por ser inerte, isto é, não reage com os compostos a serem injetados, além de apresentarem adsorção mínima e preservarem os odores dos compostos. A injeção das alíquotas de TEX ocorreram com uma microsseringa *gas tight*, por intermédio de uma válvula que é fixa ao saco, segundo apresentado na FIG 6.

Antes da realização da análise os sacos foram limpos com água destilada e deionizada (aquecidas a temperatura de 60 °C), secos com fluxo de ar contínuo e, posteriormente colocados na estufa a uma temperatura de 80 °C (± 5). Em seguida, os sacos foram preenchidos com um volume de ar inodoro (ar filtrado com carvão ativado e desumidificado com sílica gel).

Depois da limpeza foi escolhido um saco de forma aleatória, a fim de verificar a eficiência de limpeza dos sacos. A avaliação da eficiência de limpeza foi feita por meio do sistema de DTA-CG-EM (Ver item 3.3.1 Análise Instrumental), através da amostragem ativa do ar inodoro com cartuchos condicionados contendo o adsorvente *TENAX TA*[®] (60 – 80 mesh).

3.2.2. Procedimentos Operacionais Olfatométricos

Os aspectos operacionais olfatométricos dizem respeito ao funcionamento específico do olfatômetro modelo *ODILE*^{MC} 2000, Marca *ODOTECH*. O olfatômetro *ODILE*^{MC} 2000 é um olfatômetro de diluição dinâmica. Nele, a diluição se dá até o limite de percepção olfativa por meio da escolha triangular forçada, permitindo avaliar a concentração do odor (LPO¹¹) de um composto odorante ou de um odor desconhecido de uma fonte de emissão qualquer (MANUEL TECHNIQUE ET D'OPÉRATION, 2002).

A determinação do LPO consiste na avaliação do número de diluições da amostra odorante (composto odorante ou odor/odores) necessárias, afim de obter o limite de percepção dos jurados. O *ODILE*^{MC} 2000 dispõe de 04 razões de diluição para apresentação aos jurados: 1,58; 2; 3 e 5. Todavia, o manual do usuário recomenda que seja estabelecido no *software* do

¹¹ O LPO é definido pela concentração odorante, que conduz a percepção do odor com uma probabilidade de 0,5; ou seja; a probabilidade em que o corpo de jurados respondem positivamente a determinada concentração de odor com uma taxa de 50% de resposta positiva.

equipamento uma diluição menor ou igual a 2, para que as Normas E-679-91 (ASTM, 1997) e a EN 13.724 (CEN, 2003) sejam contempladas para a base de cálculo.

Os cálculos de determinação do LPO realizados pelo *ODILE^{MC}* iniciam com a razão das diluições (Z), dada pelo volume de gás inodoro (V_a) requerido para diluir um determinado volume de gás odorante (V_o). Então, o *ODILE^{MC}* usa os valores das diluições para calcular os LPO (MANUEL TECHNIQUE ET D'OPÉRATION, 2002). Após um determinado momento, os parâmetros da lei da normalidade determinam o limite de percepção olfativa do júri (E_{z50}^{12}), que corresponde a diluição da concentração odorante para a qual 50% dos jurados sentiram o odor (MANUEL TECHNIQUE ET D'OPÉRATION, 2002).

A concentração odorante é determinada pela diluição com ar neutro até o limite de percepção olfativa ser determinado. Em que o valor numérico da concentração odorante resulta do volume do fluxo do composto amostrado e do ar neutro no momento em que o LPO é pesquisado (VDI 3881:1, 1999). De acordo com a VDI 3881:1 (1999), para um composto odorante definido (ou mistura de compostos odorantes) a concentração de substâncias é proporcional a concentração odorante, ou seja, a concentração mássica (g.m^{-3}) ou a concentração de substâncias (mol.m^{-3}) são proporcionais a concentração odorante.

Segundo a VDI 3881:1 (1999) e a EN 13.725 (CEN, 2003), após determinada a razão de diluição é encontrado o LPO (concentração odorante - C_{od}^{13}) em UO.m^{-3} , pois independente do tipo de dimensão da concentração aplicada (a dimensão da concentração aplicada pode ser em massa, número de partículas ou concentração odorante) existe uma relação geral entre a concentração da amostra sentida (C_{as}) na saída do olfatômetro e a concentração da amostra gerada ou coletada (C_{ag}) sob investigação:

$$C_{ag} = Z.C_{as} \quad (11)$$

Também, de acordo com a VDI 3881:1 (1999) e a EN 13.725 (CEN, 2003), quando amostras quimicamente definidas de um composto odorante (ou misturas de compostos odorantes) são investigadas, a concentração odorante pode ser transformada para a concentração formal (ppm, ppb, g.m^{-3}):

¹² E_{z50} : número de diluição definido como a média (percentil 50) na distribuição dos resultados.

¹³ Por definição a concentração odorante no LPO é 1 UO.m^{-3} , isto é, $C_{od,as} = C_{od} = 1 \text{ UO.m}^{-3}$ (VDI 3881:1, 1999).

$$C = \frac{C_{od,ag}}{C_{od}} \cdot \hat{C} \quad (12)$$

Onde C é a concentração inicial do composto odorante gerado; $C_{od,ag}$ é a concentração odorante da amostra gerada; C_{od} concentração odorante da amostra sentida; $\hat{C}$ a concentração encontrada no LPO. A C_{od} é calculada usando o logaritmo decimal do número de diluição, a partir da distribuição do logaritmo do LPO individual do corpo de jurados.

No olfatômetro *ODILE^{MC}* 2000 os resultados também são apresentados segundo o Modelo Unitário de Probabilidade, o *PROBIT*, o qual estima o limite de percepção de odor. E como já comentado anteriormente, o *PROBIT* é um método estatístico que estima a dose-resposta. Ensaio de *PROBIT* no *ODILE^{MC}* são aqueles em que um determinado odor é apresentado em (K) diferentes diluições, ($d_1, d_2, \dots, d_k$), a respectivamente, ($m_1, m_2, \dots, m_k$) indivíduos que passam a perceber o odor, atribuindo valores binários (1 ou 0) para o odor que cada indivíduo sente ou não sente. Desse modo, dados resultantes desse tipo de ensaio podem ser considerados como provenientes de uma distribuição binomial com probabilidade (π_i) de ocorrência de sucesso do evento sob estudo, ou seja, ($Y_i \sim Bin(m_i, \pi_i)$). Desse modo, objetiva modelar a probabilidade de sucesso de (π_i) como função de variáveis explanatórias e, então, determinar limites de percepção olfativa ou concentração de odor efetivo (MANUEL TECHNIQUE ET D'OPÉRATION, 2002).

3.2.3. Seleção do Painel de Jurados

A seleção do painel de jurados para determinação do LPO ocorreu segundo o recomendado por BELLI FILHO (1995) e pela EN 13.725 (CEN, 2003), isto é, foram escolhidas pessoas de ambos os sexos com uma faixa etária compreendida entre 18 e 60 anos. A escolha se deu por meio de duas etapas: na primeira foi feita uma entrevista baseada em um questionário, no qual foram criadas perguntas de dados gerais (nome, idade, peso, altura, etc), perguntas acerca do hábito do tabagismo (se eram ou não fumantes) e do estado de saúde (se possuíam algum tipo de doença relacionada ao trato respiratório superior – rinite, faringite, alergias, etc). Após seleção na primeira etapa, os classificados foram submetidos à segunda etapa da seleção, na qual os candidatos fizeram o teste sensorial da escala de referência do *n*-butanol. Nessa escala, o *n*-butanol (padrão analítico – p.a) foi preparado em várias diluições,

tendo água destilada como solvente nas soluções. As soluções variam da mais fraca (menor concentração do *n*-butanol – solução 1), passando a fraca (2), média (3), forte (4) até a mais forte (maior concentração - 5) .

A apresentação aos jurados foi realizada duas vezes, de forma aleatória, até o nível 3, para que eles pusessem as soluções em ordem crescente ou decrescente, sem ter conhecimento da concentração do *n*-butanol. Após a ordenação, em ordem crescente, das soluções, então foram apresentadas as soluções 4 e 5 aos jurados, haja vista, serem mais concentradas, portanto, se apresentadas primeiro poderiam vir a saturar o sistema olfativo dos candidatos. Foram classificados os candidatos que não possuíam problemas olfativos, não fumavam e que obtiveram um bom desempenho no teste da escala de *n*-butanol. Foram escolhidos 6 jurados efetivos e mais 6 jurados reservas, esses últimos objetivando alguma substituição eventual.

3.2.4. Análise do Limite de Percepção Olfativa¹⁴

Após a escolha dos jurados e o preparo das amostras, foi dado início à determinação do LPO dos compostos TEX. A medida do LPO ocorreu com o Olfatômetro *ODILE^{MC}*, versão 2000, marca *ODOTECH*, o qual conta com um sistema de ar inodoro, uma caixa de pressurização, uma caixa de diluição, uma mesa olfatométrica constituída de seis baias com três tubos de percepção e teclado para votação dos jurados, além do *software* (MANUEL TECHNIQUE ET D'OPERATION, 2000). Segundo CARMO JUNIOR (2005), no *ODILE^{MC}* há uma unidade de diluição contendo reguladores de vazões mássicas, os quais permitem a diluição do ar inodoro numa amplitude de 3 a 2.000.000 vezes o volume da amostra gasosa.

A FIG 8. apresenta o sistema *ODILE^{MC}* instalado na Unidade de Olfatometria do LCQAr.

¹⁴ Antes da Análise do LPO foi realizado experimento com o padrão de referência *n*-butanol, afim de observar a coerência dos dados gerados. Esse trabalho foi realizado por BOLDO LISBOA (2005).

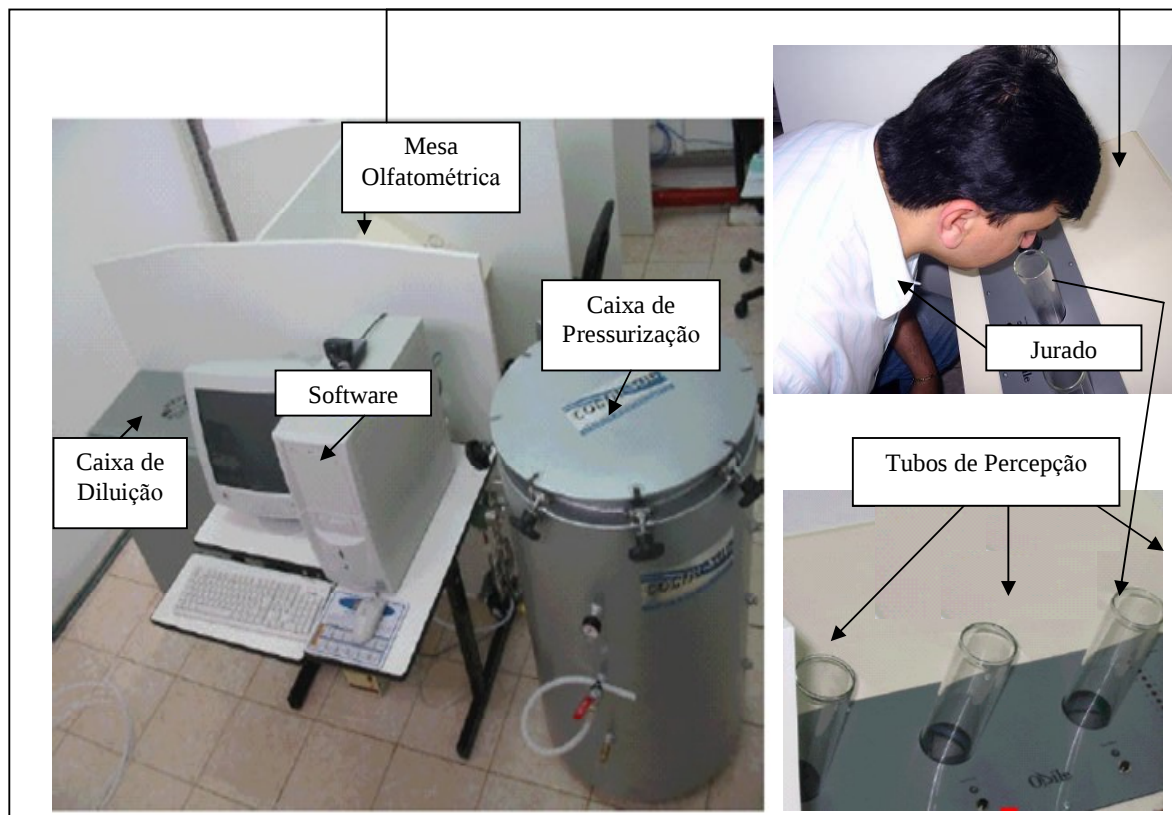


FIGURA 8 - Vista Superior do Olfatômetro de diluição dinâmica *ODILE*^{MC}.

Fonte: Adaptado de CARMO JUNIOR (2005).

Na caixa de pressurização foi posto o saco de *Tedlar*[®], afim de que a amostra do composto odorante fosse encaminhada para a caixa de diluição. As diluições com ar inodoro acontecem em ordem decrescente e logarítmica. A média logarítmica é realizada através de cada um dos jurados e após com todos os jurados. As diluições são realizadas pelo *software*, mas a primeira diluição é sempre indicada pelo operador do equipamento.

O Olfatômetro tem seu funcionamento conforme estabelecido pelas Normas E-679-91 (ASTM, 1997) e EN 13.725 (CEN, 2003), além de também gerar os resultados pelo *PROBIT*. Na mesa olfatométrica, foram apresentados os odores por meio dos tubos de percepção, nos quais os jurados tiveram um tempo de 15 segundos para perceberem o odor, votando naquele tubo em que foi sentido o odor. Quando os jurados não sentiram o odor, votaram na tecla “*nenhum odor*”, conforme recomendado pelo MANUEL TECHNIQUE ET D’OPÉRATION (2002).

As avaliações olfatométricas chegam ao final quando todos os jurados acertam a saída da amostra de odor diluída por 2 vezes consecutivas. Em seguida, foram calculados os *K*₅₀,

isto é, a diluição para a qual 50% dos jurados sentiram o odor (MANUEL TECHNIQUE ET D'OPÉRATION, 2002).

Para cada análise olfatométrica foram realizadas três rodadas de diluição. A primeira avaliação é descartada pelo *software*, pois é utilizada para a adaptação dos jurados, segundo afirmado por CARMO JUNIOR (2005).

Sempre que se desejou comparar os LPO encontrados foram usados os obtidos segundo a Norma EN 13.725 (CEN, 2003), por esta apresentar mais possibilidades para cálculos de precisão, expressos como repetibilidade e de acuracidade. Para determinação da precisão (expressa como repetibilidade) foi usada a expressão (13):

$$r = t \cdot \sqrt{2} \cdot s \quad (13)$$

Em que t é a distribuição do t de *Student* para amostras com graus de liberdade (G.L) $n-1$, e $t_{\alpha/2; n-1}$, com $\alpha = 0,05$; s é o desvio padrão do LPO encontrado. Após cálculo, o valor de r deve ser comparado com o critério de precisão (expresso como repetibilidade), devendo ser de $r \leq 0,477$.

Para o cálculo da acuracidade dos resultados foram usadas as seguintes expressões:

$$d_W = \bar{Y}_W - \mu \quad (14)$$

$$A_W = \sqrt{\frac{1}{2n}} \quad (15)$$

Onde d_w é a estimação da tendência (δ_w), $\bar{Y}_W$ é a média dos logaritmos dos resultados do teste olfatométrico, μ é a média do logaritmo do valor de referência aceito. O A_w é um fator estatístico para calculo da acurácia para $\alpha = 0,05$. A estimação da tendência para os resultados gerados é dada pela expressão (16):

$$dw - Aw \cdot r \leq \delta_w \leq dw + Aw \cdot r \quad (16)$$

O teste de acurácia é dado pela expressão (17):

$$A = |d_W| + (A_W \cdot r) \quad (17)$$

Segundo a Norma EN 13.725, para satisfazer o requisito de acurácia o A deve ser menor ou igual a 0,217.

3.3. ETAPA 3: DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO CROMATOGRÁFICA NO LIMITE DE PERCEPÇÃO OLFATIVA DOS COMPOSTOS TOLUENO, ETILBENZENO E XILENOS

3.3.1. Amostragem Ativa dos Compostos TEX

A amostragem ativa dos compostos TEX foi realizada após a análise olfatométrica. A amostragem foi feita com a bomba “*Universal Sample Pump 224-PCXR8*” da marca *SKC*, previamente calibrada com o calibrador *DC-Lite – DryCal*. Este calibrador tem pistão com o mínimo de fricção e sensor foto óptico primário, e foi desenhado para obter velocidade e exatidão nas leituras de fluxo (QUEIROZ *et al.*, 2002).

A amostragem ativa basicamente aconteceu com a bomba sendo acoplada aos cartuchos e, em seguida, os cartuchos sendo introduzidos dentro dos tubos de percepção olfativa do olfatômetro *ODILE^{MC} 2000* (conforme mostra a FIG. 9).

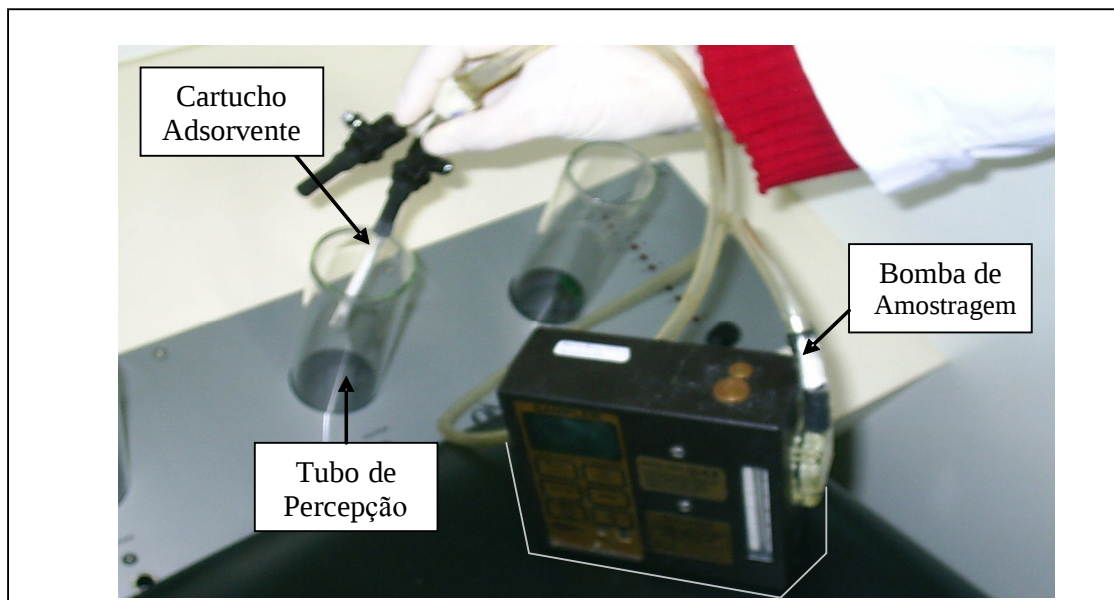


FIGURA 9 - Amostragem ativa dos compostos TEX no olfatômetro *ODILE^{MC}* 2000.

Com a amostragem ativa os compostos TEX foram adsorvidos nos cartuchos durante um tempo de 15 segundos (0,25 min), tempo máximo no qual o olfatômetro gera o odor para os tubos de percepção olfativa. Para este tempo máximo de amostragem possível, foi usada uma vazão média de amostragem (Q_A) de $444 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$, obtendo-se um volume médio de amostragem de 0,1096 L, ambos calculados levando-se em consideração a estimativa do volume de retenção dos compostos TEX no adsorvente *TENAX[®]*, conforme recomendado pelo Método TO-1 (USEPA, 1984) e apresentado nas expressões (18), (19) e (20):

$$Q_A = \frac{Q_1 + Q_2 + \dots + Q_N}{N} \quad (18)$$

$$V_M = \frac{t \cdot Q_A}{1000} \quad (19)$$

$$V_S = V_M \cdot \frac{P_a}{760} \cdot \frac{298}{273 + t_a} \quad (20)$$

Onde, na expressão (18), $Q_1, Q_2, \dots, Q_N$ são as vazões determinadas durante a amostragem. N o número total de amostras tomadas (no trabalho em estudo $n = 12$ repetições). Na expressão (19), V_M é o volume em litros (L) total médio amostrado para uma determinada temperatura e

pressão. t é o tempo em minutos (min) médio de amostragem, e 1000 fator de conversão para mililitro (mL). Enquanto que, na expressão (20), V_s é o volume total amostrado em condições padrão, ou seja, temperatura de $294,15\ K$ e pressão de $767,00\ mmHg$. P_a e t_a são pressão ($mmHg$) barométrica média e temperatura ($^{\circ}C$) ambiente média, respectivamente. Na realização da amostragem ativa também foram levadas em consideração recomendações do MÉTODO TO-17 (USEPA, 1999), *EVALUATION GUIDELINES FOR AIR SAMPLING METHODS UTILIZING CHROMATOGRAPHIC ANALYSIS* (OSHA, 1997).

3.3.2. Análise Instrumental

A análise instrumental ocorreu no sistema conjunto de DTA-CG-EM, todos da Marca *Perkin Elmer*, o qual é alimentado pelo gás He (pureza de 99,999% - *White Martins*) como gás de arraste. Na FIG. 10 é apresentado o sistema. O DTA é modelo *TurboMatrix*, CG é modelo *PE AutoSystem XL*, enquanto o EM é denominado modelo *PE TurboMass*. A coluna cromatográfica é da Marca *Cromacon Ciola*, modelo 5 (5MS) e tem as seguintes características: 5% de fenil e 95% de metilpolisiloxano, com 30 metros de comprimento, 0,25 mm de diâmetro interno e 0,5 μm de espessura de filme.

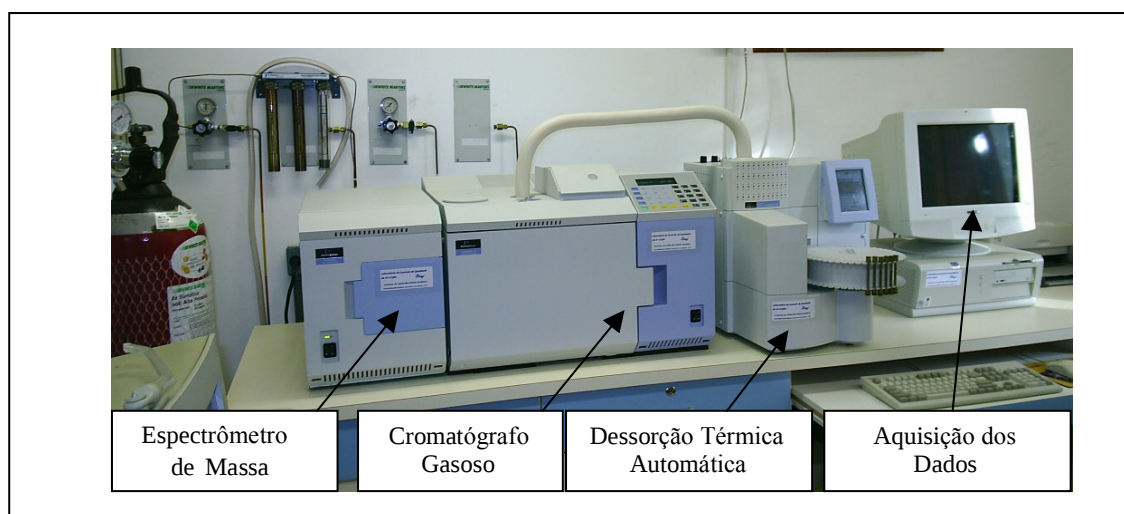


FIGURA 10 - Foto do sistema DTA-CG-EM do LCQAr.

As determinações analíticas dos TEX nas atmosferas geradas foram realizadas sob condições experimentais específicas. Na escolha do método de dessorção térmica automática,

cromatografia gasosa e espectrometria de massa foram considerados os parâmetros tempo total decorrido de identificação, separação e quantificação. Na identificação dos compostos foi levado em consideração o tempo de retenção (t_R) e o banco de dados da biblioteca *NIST 98 Mass Spectral* – Versão 2.1 associada ao *software TurboMass*, versão 4.1.1, a uma probabilidade REV¹⁵ acima de 90%, à adequada separação dos picos eluídos.

A metodologia empregada para separação, identificação e quantificação dos compostos TEX foi a recomendada pelos Métodos TO-1(USEPA, 1984) e TO-17(USEPA, 1999). O Método TO-1 é específico para determinação de COV no ar ambiente, usando *TENAX*[®] como adsorvente e a cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massa. E o Método TO-17 é um compêndio de métodos para determinação de compostos orgânicos no ar ambiente.

Para operacionalização do DTA e determinação da metodologia de recuperação dos compostos amostrados foram seguidas recomendações estabelecidas no *TURBOMATRIX – THERMAL DESORBER INSTRUMENT MANUAL* (2000). Estabelecendo-se os parâmetros de temperatura, vazão do gás de arraste e *splits*, objetivando-se alcançar 100% de eluição na dessorção primária, bem como boa eficiência de captura dos compostos e posteriormente boa transferência para a coluna analítica. Portanto, com a finalidade de obter o maior percentual possível de amostra na coluna analítica, foi utilizado o mínimo de *splits* no DTA, usando-se a opção de *inlet split* com uma vazão de 25 ml.min⁻¹, o valor mínimo recomendado pelo manual do equipamento, enquanto o *outlet split* permaneceu fechado e uma vazão de 100 ml.min⁻¹ no *dessorb*, alcançando-se um percentual de 80% da amostra na coluna, conforme cálculo realizado segundo a expressão (21):

$$\%_{\text{compostocoluna}} = \left(\frac{\text{fluxocoluna} \cdot \text{fluxodessorção}}{(\text{fluxodivisão de saída} + \text{fluxocoluna})(\text{fluxodessorção} + \text{fluxodivisão de entrada})} \right) 10^2 \quad (21)$$

As condições analíticas para separação, identificação e quantificação dos compostos TEX amostrados nos tubos de percepção do olfatômetro foram as mesmas para determinação da curva analítica e estão apresentadas na TAB. 12.

¹⁵ **Probabilidade Reversa (REV):** a identificação utilizando a biblioteca *NIST* é feita pela comparação do espectro obtido na análise, com os espectros de compostos puros contidos no banco de dados da biblioteca. Essa comparação resulta em uma listagem com o percentual de probabilidade dos compostos mais prováveis, isto é, os que mais se aproximam do composto desconhecido. A probabilidade (REV) mostra o valor de ajuste reverso do espectro obtido está contido na biblioteca *NIST*. Qualquer pico presente no espectro da biblioteca, mas não presente no espectro pesquisado, decresce esse valor, embora o contrário não altere esse valor (SOUZA, 2002).

TABELA 12 - Condições analíticas de operação para determinação individual de TEX.

Especificações	Condições de Operação
Gás carreador	Hélio em vazão de 1,5 mL.min ⁻¹ para o processo analítico; Hélio em vazão de 100 mL.min ⁻¹ para a dessorção térmica
Dessorção Térmica	330 °C numa velocidade de 40 °C.s ⁻¹
Programação da Temperatura da Coluna	Temperatura inicial de 40 °C mantida por 2 minutos, em seguida aquecimento a uma taxa de 5 °C.min ⁻¹ até atingir 120 °C mantida por 1 minuto.
Detector	EM em modo <i>full scan</i> entre m/z de 45-200
Tempo Total de Análise	40 minutos

Vale salientar que essas condições foram escolhidas levando-se em consideração ensaios prévios, condições operacionais do sistema DTA-CG-EM, máxima eficiência, menor tempo e os parâmetros sugeridos pelos Métodos TO-1 (USEPA, 1984) e TO-17 (USEPA, 1999) e pelo *TURBOMASS/GC MASS SPECTROMETER* (PERKIN ELMER, 1998).

Após detecção dos compostos pelo espectrômetro de massa, foram determinadas as concentrações dos analitos amostrados nos cartuchos, segundo a expressão (22):

$$C_A = \frac{X_A}{V_s} \quad (22)$$

Onde C_A é a concentração do analito em nanogramas por litro ($ng.L^{-1}$), V_s é o volume total amostrado e X_A massa do analito em ng . Depois foram feitas as determinações do Limite de Detecção (LD) e do Limite de Quantificação (LQ) para o Tolueno, Etilbenzeno e Xilenos, de acordo com o recomendado por RIBANI *et al.* (2004) e apresentado na expressões (23) e (24):

$$LD = 3,3 \cdot \frac{s}{S} \quad (23)$$

$$LQ = 10 \cdot \frac{s}{S} \quad (24)$$

Em que s é a estimativa do desvio padrão do coeficiente linear e S é o coeficiente angular da curva analítica, ambos determinados na equação do modelo linear da equação (1), quando do preparo da curva analítica.

Na expressão (25) foi determinado o coeficiente de variação (CV), calculado de acordo com RIBANI *et al.* (2004):

$$CV(\%) = \frac{s}{\bar{x}} \cdot 100 \quad (25)$$

O coeficiente de variação foi usado para avaliar a precisão da metodologia empregada. Onde s é o desvio padrão da resposta e o $\bar{x}$ a média das respostas.

Além das técnicas de estatística básicas, como média, mediana, variância e desvio-padrão, também foi usado o teste de *Anderson-Darling*¹⁶ ($\alpha = 0,05$), com a finalidade de observar se os resultados obtidos possuíam, ou não, distribuição normal. O teste foi aplicado usando-se o *SOFTWARE MINITAB* (1998).

3.4. ETAPA 4: EMPREGO DA ANÁLISE DE VARIÂNCIA DOS RESULTADOS OBTIDOS POR OLFATOMETRIA E CROMATOGRAFIA GASOSA - ESPECTROMETRIA DE MASSA

Após realização das etapas anteriores, foi realizada a análise de variância para os compostos TEX, objetivando observar a possibilidade de existência de diferença significativa entre os resultados obtidos pela olfatometria de diluição dinâmica e a cromatografia gasosa-espectrometria de massa.

Para decidir a existência, ou não, da diferença significativa entre os resultados do teste sensorial (olfatometria) e da análise cromatográfica foi realizada a comparação entre as médias. Sendo adotado o planejamento experimental completamente aleatório com um único fator (*One-way*¹⁷) utilizando o *SOFTWARE MINITAB* (1998). A finalidade de aplicar o teste estatístico deve-se ao fato de terem sido usadas duas técnicas diferentes de análise da

¹⁶ Teste de Anderson-Darling: teste estatístico que avalia a normalidade dos dados.

¹⁷ Aleatório com um único fator (One-way): é o experimento no qual o experimentalista está interessado em comparar condições diferentes de grupos em uma única variável dependente métrica, com o objetivo de determinar se cada condição produz um efeito significativo na resposta que está sendo observada (MONTGOMERY e RUNGER, 2003; BARBETTA *et al.*, 2004; HAIR *et al.*, 2005).

concentração odorante, a olfatométrica, que determinou a concentração odorante a partir do LPO, e a cromatográfica, que identificou e quantificou o composto odorante amostrado no LPO olfatométrico.

A norma escolhida para o planejamento experimental foi a EN 13.725 da CEN (2003), por esta ser a única norma olfatométrica que permite realizar o cálculo de precisão (expresso como repetibilidade) e de acuracidade.

Para comparar os resultados obtidos entre as duas técnicas optou-se pelo planejamento experimental aleatório, em que a variabilidade dentro de cada técnica é explicada pelo acaso, ou seja, pela soma dos efeitos de diversos fatores (procedimento metodológico, parâmetros de análise, etc) que variam ao acaso. Portanto, o objetivo foi observar até que ponto as diferenças observadas entre as médias obtidas pelas olfatometria e cromatografia são suficientemente grandes para serem tomadas como evidência de que os resultados apresentados são estatisticamente diferentes? A resposta para esta pergunta foi buscada na análise de variância.

3.4.1. Teste F

Na TAB. 13 está apresentado o esquema para o experimento do tipo *One-way*. Os dados observados aparecem na TAB. 13, sendo que Y_{ij} ¹⁸, representa a j -ésima observação sujeita ao i -ésimo tratamento (Técnica Analítica). Para o fator técnica analítica, foram feitos níveis (N) de 12 observações de um único fator (técnica analítica) que se desejou comparar. Cada nível de um fator é chamado um tratamento, denominado aqui de técnica analítica em comparação. A resposta, para cada um dos a ¹⁹ tratamentos é uma variável aleatória (MONTGOMERY e RUNGER, 2003; MONTGOMERY, 1996).

¹⁸ Y_{ij} : pode ser representado pelo modelo estatístico com um único fator: $Y_{ij} = \mu + \tau_i + \varepsilon_{ij}$ ($i = 1, 2, \dots, a; j = 1, 2, \dots, n$). Onde: μ é um parâmetro comum a todos os tratamentos (aqui denominado norma), sendo chamado de média global da resposta; τ é o parâmetro associado com o i -ésimo tratamento, ou seja, efeito do i -ésimo tratamento e ε_{ij} é o efeito aleatório ou erro experimental, o qual é suposto com distribuição aproximadamente normal, média zero e variância constante (MONTGOMERY e RUNGER, 2003; BARBETTA *et al.*, 2004).

¹⁹ a : representa os níveis da variável independente não-métrica, chamada fator ou tratamento (norma). Na situação em estudo, deseja-se testar a hipótese acerca da igualdade (ou não) das médias das normas consideradas (MONTGOMERY e RUNGER, 2003).

TABELA 13 - Dados para um experimento com um único fator

Técnica Analítica	Observações				Totais	Médias
1	Y_{11}	Y_{12}	...	Y_{1n}	$Y_{1.}$	$Y_{1.}$
2	Y_{21}	Y_{22}	...	Y_{2n}	$Y_{2.}$	$Y_{2.}$
.	.	.	...	.	.	.
.	.	.	...	.	.	.
.	.	.	...	.	.	.
A	Y_{a1}	Y_{a2}	...	Y_{an}	$Y_{a.}$	$Y_{a.}$

A TAB. 14 mostra o resultado da análise de variância (ANOVA) para o experimento com um único fator.

TABELA 14 - Resultado da Análise de Variância

Fontes de Variação	Graus de Liberdade (G.L.)	Soma dos Quadrados (SQ)	Média dos Quadrados (MQ)	F	Valor p^{1e2}
Técnica					
Analítica	N-1	SQ Técnica Analítica	MQ Técnica Analítica	MQ Técnica Analítica / MQ _E	-
Erro	N (n-1)	SQ _E	MQ _E	-	-
Total	Nn - 1	SQ _T	-	-	-

Nota: 1 – Significativamente diferente ($p < 0,01$); 2 – Não significativo ($p \geq 0,01$).

Fonte: MONTGOMERY e RUNGER (2003); MINITAB (1998).

A TAB. 14 mostra que se pode encontrar um valor de p (probabilidade com $\alpha = 0,01$) para a estatística de teste conforme critério de decisão:

- Se $p < 0,01$ as médias foram significativamente diferentes a 1%, ou seja, as médias são desiguais (H_0 não é verdadeira);
- Se $p \geq 0,01$ as médias não foram significativamente diferentes a 1%, ou seja, as médias são iguais (H_0 é verdadeira).

Para $p < 0,01$ as médias são diferentes, então é necessário realizar a comparação de médias. A comparação de médias pode ser feita por meio do teste de *Tukey*²⁰, afim de determinar quais médias são estatisticamente diferentes ao nível de 1% de probabilidade. O teste de *Tukey* é aplicado para obter o valor da diferença mínima significativa (d.m.s) entre duas médias. Enquanto que para $p \geq 0,01$ não há necessidade de aplicar o teste de *Tukey*, haja vista, não haver diferença significativa entre as médias encontradas.

²⁰ Teste de Tukey: o teste de *Tukey* é um dos muitos teste para comparação de médias. É usado quando a análise de variância de um experimento mostra que as médias de tratamento não são estatisticamente iguais, afim de determinar quais são as médias que diferem entre si, com um nível de diferença mínima significativa (d.m.s).

Portanto, pelo teste de *Tukey* a d.m.s é dada por $d.m.s = q \sqrt{\frac{MQ_E}{r}}$, onde q é o valor dado na tabela ao nível de significância estabelecido; MQ_E é a média do quadrado do erro da análise de variância e r é o número de repetições de cada um dos tratamentos. De acordo com o teste, duas médias são estatisticamente diferentes toda vez que o valor absoluto da diferença entre elas for igual ou maior do que a d.m.s (VIEIRA e HOFFMAN, 1989).

3.5. ETAPA 5: COMPARAÇÃO ENTRE AS NORMAS OLFATOMÉTRICAS: ASTM, CEN E O MODELO *PROBIT*

Com relação às Normas Olfatométricas, foram comparadas entre si a norma americana E-679-91 (ASTM,1997), e a norma EN 13.725, da CEN (2003) e o Modelo de Probabilidade Unitária (*PROBIT*). Apesar da existência de outras normas, elas não foram investigadas, haja vista, o olfatômetro *ODILE^{MC} 2000*, no qual foram realizadas as medidas do LPO, apresentar os resultados da medida de odor por meio destas duas normas mais a norma Canadense, denominada de CUM, além de também apresentar o resultado segundo o modelo de dose-resposta *PROBIT*. Portanto, foram analisados os detalhes dos cálculos das Normas ASTM, CEN e do modelo *PROBIT* e quais os motivos que levam aos mesmos apresentarem resultados aparentemente diferentes entre si. Nessa comparação de médias não foram incluídos os resultados da Norma CUM, devido ao pequeno uso desta, até mesmo no Canadá.

Para critério de decisão da comparação de diferença significativa (PROBABILIDADE 5%) entre as médias das normas E-679-91 (ASTM, 1997) e EN 13.725, da CER (2003) e o Modelo de Probabilidade Unitária (*PROBIT*), optou-se pelo planejamento experimental completamente aleatorizado, tipo *One way*, operacionalizado através do *SOFTWARE MINITAB* (1998).

A intenção de realizar esse tipo de planejamento deu-se a partir da aparente variação quase sempre presente entre os resultados obtidos para as Normas ASTM, CEN e do modelo *PROBIT*. Com o planejamento experimental objetivou-se observar até que ponto as diferenças observadas entre as médias obtidas pela Norma ASTM, CEN e o modelo *PROBIT* são suficientemente diferentes para sejam tomadas como evidência de que os resultados mostrados sejam diferentes estatisticamente. Portanto, utilizou-se a análise de variância para comparar a variação devida aos tratamentos²¹ (normas ASTM, CEN e modelo *PROBIT*) com a variação devida ao acaso (resíduo/erro).

Na TAB. 15 é apresentado o modelo para o planejamento *One-way*, Y_{ij} , j -ésima observação sujeita ao i -ésimo tratamento (norma). Onde fator norma, foi feito em níveis (N)

²¹ Tratamento: variável independente que um pesquisador manipula para ver o efeito (se houver) sobre as variáveis dependentes.

de 12 observações para um único fator (norma) que se desejou comparar. Cada nível de um fator foi chamado de um tratamento, denominado de norma em comparação.

TABELA 15 - Dados para o experimento com um único fator

Normas	Observações				Totais	Médias
1	Y_{11}	Y_{12}	...	Y_{1n}	$Y_{1.}$	$\bar{Y}_{1.}$
2	Y_{21}	Y_{22}	...	Y_{2n}	$Y_{2.}$	$\bar{Y}_{2.}$
.	.	.	...	.	.	.
.	.	.	...	.	.	.
.	.	.	...	.	.	.
A	Y_{a1}	Y_{a2}	...	Y_{an}	$Y_{a.}$	$\bar{Y}_{a.}$

Em que na TAB. 16 é apresentado o resultado da ANOVA para o experimento.

TABELA 16 - Resultado da Análise de Variância

Fontes de Variação	Graus de Liberdade (G.L.)	Soma dos Quadrados (SQ)	Média dos Quadrados (MQ)	F	Valor p ^{1 e 2}
Norma	N-1	SQ_{norma}	MQ_{norma}	MQ_{norma}/MQ_E	-
Erro	N (n-1)	SQ_E	MQ_E	-	-
Total	Nn - 1	SQ_T	-	-	-

Nota: 1 – Significativamente diferente ($p < 0,01$); 2 – Não significativo ($p \geq 0,01$)

Fonte: MONTGOMERY e RUNGER (2003); MINITAB (1998).

Em que para critério de decisão foram observadas as seguintes hipóteses:

- Se $p < 0,01$ as médias foram significativamente diferentes a 1%, ou seja, as médias são desiguais;
- Se $p \geq 0,01$ as médias não foram significativamente diferentes a 1%, ou seja, as médias são iguais.

Para $p < 0,01$ a comparação das médias estatisticamente diferentes (1% de probabilidade) é realizado o teste de *Tukey*, por meio da diferença mínima significativa (d.m.s).

CAPÍTULO 4

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo, estão apresentados e discutidos os seguintes resultados:

- Curva analítica, análise de regressão e de variância dos compostos TEX;
- Determinação do LPO dos compostos TEX por Olfatometria;
- Determinação da Concentração Cromatográfica no LPO dos Compostos TEX;
- Emprego da Análise de Variância dos Resultados Obtidos por Olfatometria e por Cromatografia Gasosa-Espectrometria de Massa;
- Comparação entre as Normas Olfatométricas da ASTM e CEN, e do Modelo de Probabilidade Unitária (*PROBIT*).

Estão apresentados e discutidos os gráficos da curva analítica dos compostos TEX. Também, na sequência, são apresentados, em Tabelas, os resultados da análise de regressão e de variância dos compostos TEX e, posteriormente, discutidos, levando-se em consideração as peculiaridades relacionadas as variáveis químicas e estatísticas analisadas.

Os dados resultantes da determinação do LPO dos compostos TEX, obtidos a partir do sistema de geração de atmosferas por diluição estática, são apresentados e discutidos, sob dois aspectos, o da coerência estatística e o do âmbito experimental da metodologia adotada, utilizando-se para tal os resultados obtidos com o ensaio olfatométrico e cromatográfico.

Com relação ao estudo do emprego da análise de variância para comparação entre as técnicas olfatométrica e cromatográfica e, também, entre as normas olfatométricas, são apresentados e discutidos os resultados a partir do planejamento com um único fator (*One-Way*) ao nível de 1% de probabilidade.

4.1. CURVA ANALÍTICA, ANÁLISE DE REGRESSÃO E DE VARIÂNCIA DOS COMPOSTOS TOLUENO, ETILBENZENO E XILENOS

A curva analítica foi obtida a partir da regressão linear simples aos dados de massa em nanogramas (*ng*) dos compostos TEX e a área cromatográfica obtida por meio da injeção direta desses compostos nos cartuchos adsorventes. Com os valores das variáveis massa e área foi realizada a análise de regressão na análise de variância dos dados obtidos, assim como o cálculo para a adequação do modelo de regressão.

Foram obtidas três curvas analíticas. Para construção das curvas analíticas foi considerado um único preditor (variável independente – x) e uma variável resposta (variável dependente – y), haja vista, o y normalmente ser a resposta (em área) dada pelo sistema CG-EM e x ser a massa em nanograma (*ng*) dos compostos injetados nos cartuchos adsorventes e transferida para a coluna cromatográfica. Nos GRAF. 4, 5 e 6, respectivamente, estão apresentados os diagramas de dispersão dos dados obtidos no ensaio, onde cada par (x_i e y_i) está representado como um ponto plotado em um sistema bidimensional de coordenadas. Juntamente com os pontos plotados no diagrama de dispersão apresenta-se as retas estimadas de regressão para os valores y observados, conforme o *soft* STATISTICA 6.0 (2001).

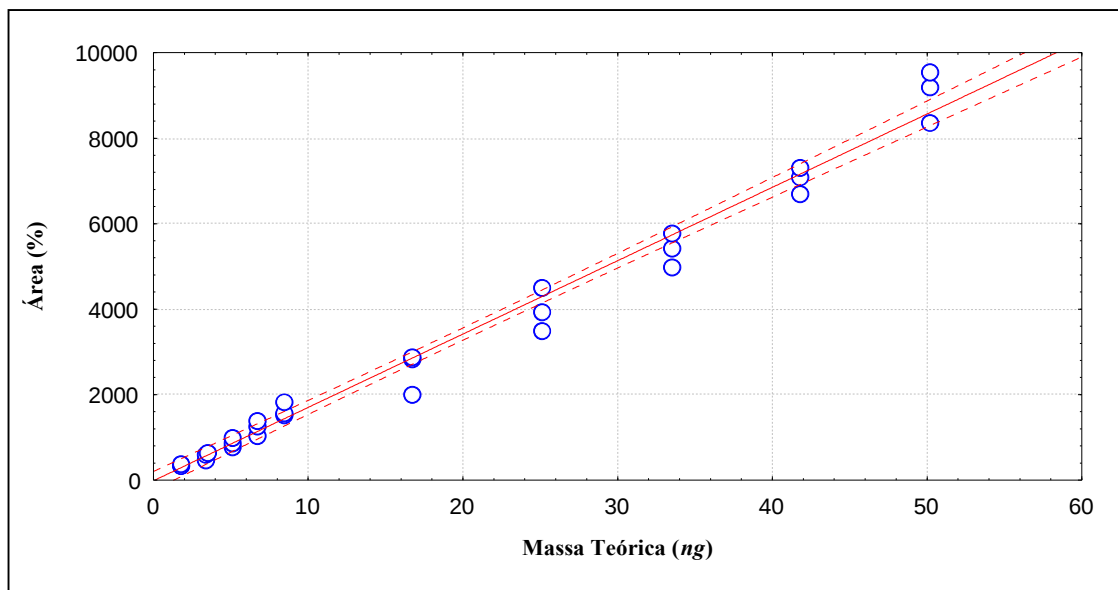


GRÁFICO 4 - Diagrama de dispersão e a reta de regressão da massa (*ng*) versus a área (%) para o Tolueno.

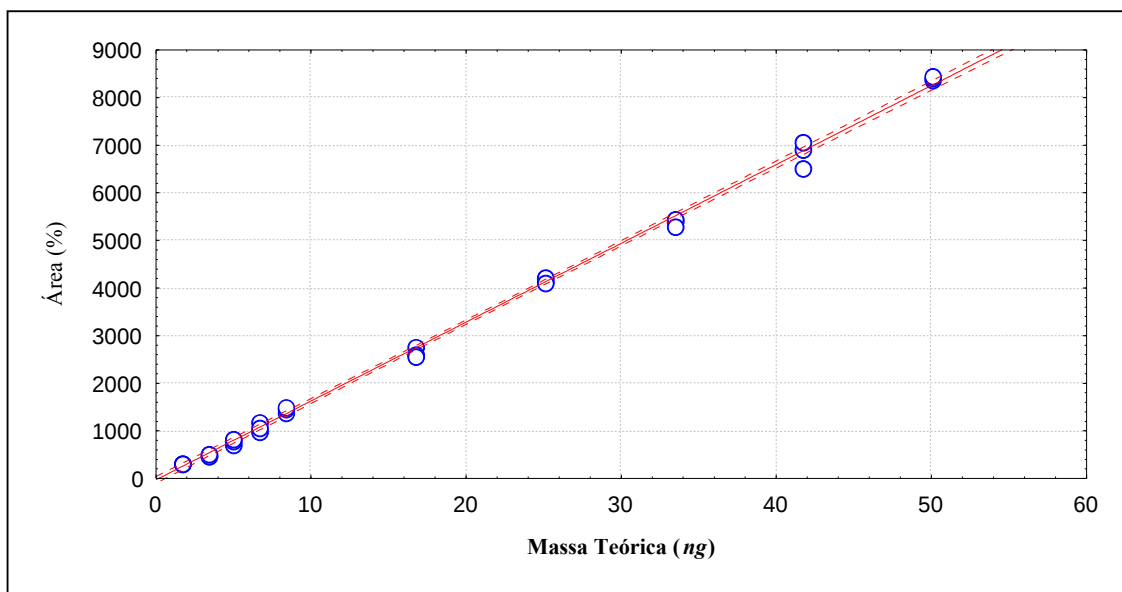


GRÁFICO 5 - Diagrama de dispersão e a reta de regressão da massa (ng) *versus* a área (%) para o Etilbenzeno.

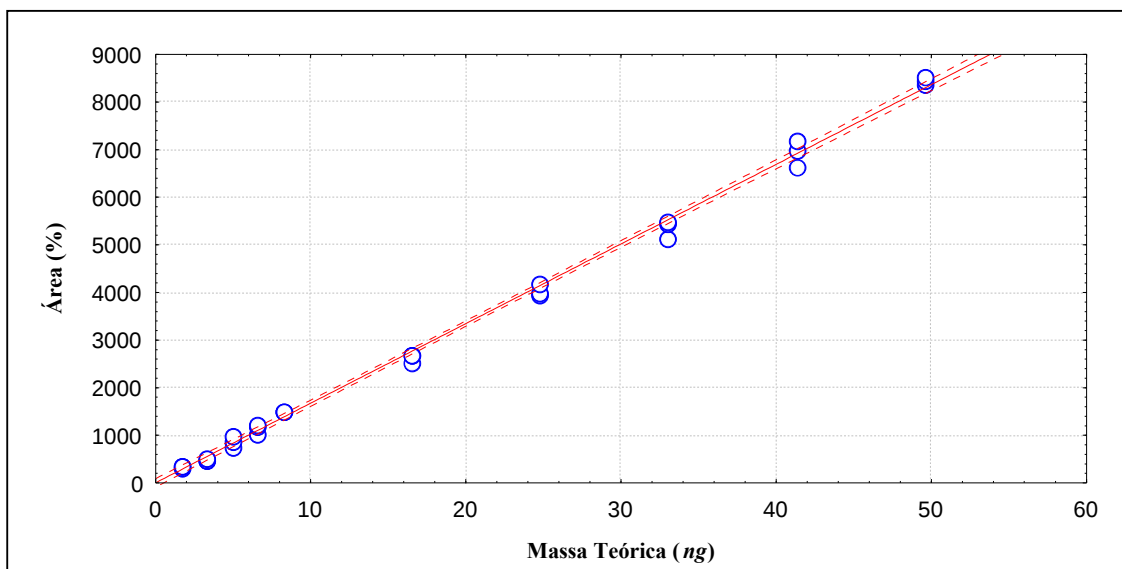


GRÁFICO 6 - Diagrama de dispersão e a reta de regressão da massa (ng) *versus* a área (%) para os Xilenos.

A inspeção dos diagramas de dispersão nos GRAF. 4, 5 e 6 indica que os pontos distribuem-se dispersos aleatoriamente em torno das suas respectivas retas de regressão. As retas de regressão para os compostos TEX representam a síntese gráfica do conhecimento que se tem da relação entre as massas e as áreas cromatográficas. Estas retas de regressão são

inerentes ao ajustamento do modelo de regressão linear simples para os compostos TEX, onde foram obtidas as seguintes equações:

$$\bar{Y} = 171,62x - 13,30 \quad (4)$$

$$\bar{Y} = 165,52x - 26,65 \quad (5)$$

$$\bar{Y} = 167,30x + 1,84 \quad (6)$$

De modo que, os modelos apresentados nas equações (4), (5) e (6), correspondem às curvas analíticas dos compostos Tolueno, Etilbenzeno e Xilenos, respectivamente. Isto, segundo PIMENTEL e BARROS NETO (1996), significa que para chegar ao valor da concentração, cuja determinação é o objetivo final da análise, o analista precisa antes encontrar uma função que relacione as medidas efetivamente realizadas com a concentração procurada. Portanto, a curva analítica consistiu de duas etapas – a descritiva e a preditiva. A etapa descritiva consistiu de medidas feitas numa série de padrões analíticos (p.a.) de concentrações conhecidas, usadas na construção do modelo que relacionou a grandeza medida com a concentração dos compostos de interesse. Na preditiva, usou-se os modelos [equações (4), (5) e (6)] para prever concentrações de novas amostras, a partir dos sinais analíticos medidos para elas.

Todavia, para PIMENTEL e BARROS NETO (1996) só faz sentido calcular as estimativas e seus intervalos de confiança, se o modelo empregado estiver correto, ou seja, se ele se mostrar apto de descrever satisfatoriamente o comportamento dos valores experimentais. Logo, para validar o modelo foi realizada a análise de variância para testar o ajuste do modelo e a significância da regressão, cujos dados estão reunidos nas TAB. 17, 18 e 19 correspondentes aos compostos TEX.

TABELA 17 - Análise de Regressão: modelo $y = \beta_0 + \beta_1 x + \varepsilon$ aos dados do Tolueno

ANÁLISE DE REGRESSÃO					
Preditor	Coeficiente	Desvio Padrão	t	P	
Constante	-13,3	107,6	-0,13	0,903	
$X(\beta_i)$	171,623	4,242	40,47	0,000	
S = 384,7	R ² = 98,3%	R ² (ajustado) = 98,3%			
ANÁLISE DE VARIÂNCIA					
Fonte	G.L.	SQ	M Q	F	P
Regressão	1	242.255.174	242.255.174	1.637,05	0,000
Resíduo	28	4.143.509	147.982		
(Falta de Ajuste)	8	1.734.708	216.838	1,80	0,137
(Erro Puro)	20	2.408.801	120.440		
Total	29	246.398.683			

TABELA 18 - Análise de Regressão: modelo $y = \beta_0 + \beta_1 x + \varepsilon$ aos dados do Etilbenzeno

ANÁLISE DE REGRESSÃO					
Preditor	Coeficiente	Desvio Padrão	t	p	
Constante	-26,65	35,03	-0,76	0,453	
$x(\beta_l)$	165,522	1,381	119,84	0,000	
S = 125,3	R ² = 99,8%	R ² (ajustado) = 99,8%			
ANÁLISE DE VARIÂNCIA					
Fonte	G.L.	SQ	MQ	F	p
Regressão	1	225.336.883	225.336.883	14.360,83	0,000
Resíduo	28	439.350	15.691		
(Falta de Ajuste)	8	183.647	22.956	1,80	0,138
(Erro Puro)	20	255.703	12.785		
Total	29	225.776.233			

TABELA 19 - Análise de Regressão: modelo $y = \beta_0 + \beta_1 x + \varepsilon$ aos dados dos Xilenos

ANÁLISE DE REGRESSÃO					
Preditor	Coeficiente	Desvio Padrão	t	p	
Constante	1,84	43,94	0,04	0,967	
$x(\beta_{1l})$	167,305	1,753	95,45	0,000	
S = 157,1	R ² = 99,7%	R ² (ajustado) = 99,7%			
ANÁLISE DE VARIÂNCIA					
Fonte	G.L.	SQ	MQ	F	p
Regressão	1	224.977.399	224.977.399	9.111,10	0,000
Resíduo	28	691.394	24.693		
(Falta de Ajuste)	8	318.144	39.760	2,13	0,081
(Erro Puro)	20	373.251	18.663		
Total	29	225.668.793			

Baseado nos resultados apresentados nas TAB. 17, 18 e 19 foi possível observar se os modelos lineares encontrados nas equações (4), (5) e (6) ficaram bem ajustados aos dados coletados. Portanto, se dispõe dos seguintes valores da estatística F (MQ_{faj}/MQ_{ep}) para se verificar se há ou não falta de ajuste para os compostos TEX:

- $F = 1,80$ tem-se $0,137 > 0,05$ da probabilidade p (Tolueno);

- $F = 1,80$ tem-se $0,138 > 0,05$ da probabilidade p (Etilbenzeno);
- $F = 2,13$ tem-se $0,081 > 0,05$ da probabilidade p (Xilenos).

Esses valores comparados ao valor da distribuição F de *Snedecor* [Conforme TAB. 6 apresentada em BARBETTA *et al.* (2004) e anexada no ANEXO A] para 8 e 20 graus de liberdade é 2,45 para uma significância de 95% de confiança. Dessa forma, não pode ser rejeitada a hipótese de que os modelos propostos descrevem adequadamente os dados, ou seja, os modelos lineares das equações (4), (5) e (6) estão bem ajustados.

Com os resultados do teste F , eliminando a falta de ajuste, pode-se analisar os resultados de significância da regressão. Onde os valores da razão MQ_{reg}/MQ_r para os três compostos são apresentados a seguir:

- $F = 1.637,05$ (Tolueno);
- $F = 14.360,83$ (Etilbenzeno);
- $F = 9.111,10$ (Xilenos).

Esses valores da razão MQ_{reg}/MQ_r são bastante altos para o ponto da distribuição F com 1 e 28 graus de liberdade, no nível de 95% de confiança, que é de apenas 4,20, segundo a Tabela de Distribuição de *Snedecor* (ANEXO A). Assim, como a razão calculada (para os três compostos) é muitas vezes maior que o valor do F tabelado, pode-se concluir que a regressão é altamente significativa para os compostos TEX, ou seja, há regressão linear entre as variáveis x e y , isto é, $\beta_1 \neq 0$.

Outro aspecto a ser estudado na análise de regressão é o coeficiente de determinação (R^2) apresentado nas TAB. 17, 18 e 19. Portanto, da análise regressão foram obtidos os seguintes coeficientes de determinação:

- $R^2 = 98,3\%$ (Tolueno);
- $R^2 = 99,8\%$ (Etilbenzeno);
- $R^2 = 99,7\%$ (Xilenos).

Logo, os modelos apresentados nas equações (4), (5) e (6) conseguem explicar 98,3%, 99,8% e 99,7% da variância máxima aplicável, o que são aparentemente satisfatórios. Mas deve-se ter cuidado ao se fazer uma interpretação de (R^2). Pois, segundo PIMENTEL e BARROS NETO (1996) e MONTGOMERY e RUNGER (2003), em geral, (R^2) não mede a magnitude da inclinação da linha de regressão. Um grande valor do coeficiente de determinação não implica numa inclinação pronunciada, haja vista, mesmo se x e y estiverem

relacionados de uma maneira não linear, (R^2) será freqüentemente grande. Por fim, um (R^2) muito grande não implica, necessariamente, que o modelo de regressão forneça previsões exatas de futuras observações. Dessa forma, os três coeficientes de determinação R^2 apresentados anteriormente demonstram estar bem ajustados na descrição dos modelos dos compostos TEX.

Tendo-se verificado que os modelos lineares descrevem adequadamente a relação entre a área cromatográfica e a massa dos compostos injetados nos cartuchos, pode-se utilizar as equações (4), (5) e (6) para calcular as massas reais das diferentes alíquotas dos compostos padrões injetados diretamente nos cartuchos adsorventes e que foram introduzidos na coluna cromatográfica. Pode-se, portanto, usar a curva analítica para fazer previsões a um nível de 95% de confiança da concentração dos compostos amostrados, segundo indicado pelo Método TO-1 (USEPA, 1984) e TO-17 (USEPA, 1999).

A partir da constatação do ajuste dos modelos de regressão para os compostos TEX, as TAB. 20, 21 e 22 apresentam as concentrações determinadas para esses compostos, partindo do preparo das soluções padrões nas seguintes condições laboratoriais:

- *Vazão de purga no cartucho*(Q_v) = $400 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ (± 10);
- *Tempo de purga*: $0,25 \text{ min}$ ($\pm 0,5$);
- *Pressão atmosférica*: $767,6 \text{ mmHg}$ ($1,0101 \text{ atm}$);
- *Temperatura*: $294,15 \text{ K}$ (21°C);
- *Volume* = $0,1023 \text{ L}$;

TABELA 20 - Magnitudes de concentrações determinadas a partir do preparo das soluções padrões para o modelo $\bar{Y} = 171,62x - 13,30$, relativo ao composto Tolueno.

Alíquotas ¹ (μL)	Massa Teórica ² (ng)	Repetições	Áreas ³ (%)	Massa Prática ⁴ (ng)	Massa Coluna ⁵ (ng)	Concentração ⁶ (ppb _v)
0,2	1,67	1	330	2,00	1,60	4,21
0,2	1,67	2	347	2,10	1,68	4,41
0,2	1,67	3	400	2,41	1,93	5,07
0,4	3,34	1	500	2,99	2,39	6,28
0,4	3,34	2	620	3,69	2,95	7,76
0,4	3,34	3	644	3,83	3,06	8,04
0,6	5,01	1	788	4,67	3,74	9,83
0,6	5,01	2	886	5,24	4,19	11,01
0,6	5,01	3	1.032	6,09	4,87	12,80
0,8	6,68	1	1.054	6,22	4,98	13,09
0,8	6,68	2	1.293	7,61	6,09	16,01
0,8	6,68	3	1.389	8,17	6,54	17,19
1,0	8,35	1	1.531	9,00	7,20	18,92
1,0	8,35	2	1.598	9,39	7,51	19,74
1,0	8,35	3	1.852	10,87	8,70	22,87
2,0	16,70	1	2.000	11,73	9,38	24,66
2,0	16,70	2	2.830	16,57	13,26	34,85
2,0	16,70	3	2.900	16,97	13,58	35,70
3,0	25,06	1	3.500	20,47	16,38	43,06
3,0	25,06	2	3.938	23,02	18,42	48,42
3,0	25,06	3	4.500	26,30	21,04	55,31
4,0	33,41	1	5.000	29,21	23,37	61,44
4,0	33,41	2	5.460	31,89	25,51	67,06
4,0	33,41	3	5.800	33,87	27,10	71,24
5,0	41,76	1	6.716	39,21	31,37	82,47
5,0	41,76	2	7.098	41,44	33,15	87,15
5,0	41,76	3	7.320	42,73	34,18	89,85
6,0	50,11	1	8.395	48,99	39,19	103,03
6,0	50,11	2	9.200	53,68	42,94	112,88
6,0	50,11	3	9.582	55,91	44,73	117,59

Nota:

¹ Alíquotas: volumes em microlitros (μL) dos padrões analíticos injetados nos cartuchos.

² Massa Teórica: conforme apresentado no item 3.1; subitem 3.1.3 Curva Analítica, a massa teórica foi obtida a partir do preparo da solução-mãe com 6 μL da solução padrão do composto, em um balão volumétrico de 50 mL, de modo que foi obtida uma concentração de 104 mg.L^{-1} . Após, foi retirada uma alíquota de 2 mL da solução-mãe e diluída em um balão de 25 mL, obtendo-se uma solução-filha com uma concentração de 8,35 mg.L^{-1} .

³ Áreas: áreas dos picos cromatográficos.

⁴ Massa Prática: é a massa real, obtida do modelo $\bar{Y} = 171,62x - 13,30$. É obtida medindo-se as áreas cromatográficas estabelecidas a partir das alíquotas dos compostos injetados nos cartuchos.

⁵ Massa Coluna: massa efetiva introduzida na coluna cromatográfica, segundo a expressão (21), item 3.3; subitem 3.3.2 Análise Instrumental.

⁶ Concentração: é a concentração do analito convertida da unidade de massa por volume para ppb_v segundo dados de conversão, levando em consideração a lei dos gases ($PV = nRT$) e as condições de trabalho.

TABELA 21 - Magnitudes de concentrações determinadas a partir do preparo das soluções padrões para o modelo $\bar{Y} = 165,52x - 26,65$, relativo ao composto Etilbenzeno.

Aliquotas ¹ (μL)	Massa Teórica ² (ng)	Repetições	Áreas ³ (%)	Massa Prática ⁴ (ng)	Massa Coluna ⁵ (ng)	Concentração ⁶ (ppb _v)
0,2	1,67	1	328	2,14	1,71	3,90
0,2	1,67	2	330	2,15	1,72	3,92
0,2	1,67	3	300	1,97	1,58	3,60
0,4	3,34	1	466	2,98	2,38	5,43
0,4	3,34	2	471	3,01	2,41	5,50
0,4	3,34	3	520	3,30	2,64	6,02
0,6	5,01	1	727	4,55	3,64	8,31
0,6	5,01	2	800	4,99	3,99	9,10
0,6	5,01	3	820	5,11	4,09	9,33
0,8	6,68	1	986	6,12	4,90	11,18
0,8	6,68	2	1.200	7,41	5,93	13,53
0,8	6,68	3	1.075	6,66	5,33	12,16
1,0	8,35	1	1.400	8,62	6,90	15,74
1,0	8,35	2	1.460	8,98	7,18	16,38
1,0	8,35	3	1.485	9,13	7,30	16,66
2,0	16,70	1	2.780	16,96	13,57	30,96
2,0	16,70	2	2.600	15,87	12,70	28,98
2,0	16,70	3	2.559	15,62	12,50	28,52
3,0	25,06	1	4.155	25,26	20,21	46,11
3,0	25,06	2	4.210	25,60	20,48	46,73
3,0	25,06	3	4.100	24,93	19,94	45,50
4,0	33,41	1	5.400	32,78	26,22	59,82
4,0	33,41	2	5.432	32,98	26,38	60,19
4,0	33,41	3	5.300	32,18	25,74	58,73
5,0	41,76	1	6.500	39,43	31,54	71,97
5,0	41,76	2	6.912	41,92	33,54	76,53
5,0	41,76	3	7.075	42,90	34,32	78,31
6,0	50,11	1	8.360	50,67	40,54	92,59
6,0	50,11	2	8.400	50,91	40,73	92,93
6,0	50,11	3	8.435	51,12	40,90	93,32

Nota:

¹ Aliquotas: volumes em microlitros (μL) dos padrões analíticos injetados nos cartuchos.

² Massa Teórica: conforme apresentado no item 3.1; subitem 3.1.3 Curva Analítica, a massa teórica foi obtida a partir do preparo da solução-mãe com 6 μL da solução padrão do composto, em um balão volumétrico de 50 mL, de modo que foi obtida uma concentração de 104 mg.L^{-1} . Após, foi retirada uma alíquota de 2 mL da solução-mãe e diluída em um balão de 25 mL, obtendo-se uma solução-filha com uma concentração de 8,35 mg.L^{-1} .

³ Áreas: áreas dos picos cromatográficos.

⁴ Massa Prática: é a massa real, obtida do modelo $\bar{Y} = 165,52x - 26,65$. É obtida medindo-se as áreas cromatográficas estabelecidas a partir das alíquotas dos compostos injetados nos cartuchos.

⁵ Massa Coluna: massa efetiva introduzida na coluna cromatográfica, segundo a expressão (21), item 3.3; subitem 3.3.2 Análise Instrumental.

⁶ Concentração: é a concentração do analito convertida da unidade de massa por volume para ppb_v segundo dados de conversão, levando em consideração a lei dos gases ($PV = nRT$) e as condições de trabalho.

TABELA 22 - Magnitudes de concentrações determinadas a partir do preparo das soluções padrões para o modelo $\bar{Y} = 167,30x + 1,84$, relativo aos compostos Xilenos.

Aliquotas ¹ (μL)	Massa Teórica ² (ng)	Repetições	Áreas ³ (%)	Massa Prática ⁴ (ng)	Massa Coluna ⁵ (ng)	Concentração ⁶ (ppb _v)
0,2	1,65	1	335	1,99	1,59	3,63
0,2	1,65	2	340	2,02	1,62	3,70
0,2	1,65	3	350	2,08	1,67	3,80
0,4	3,30	1	488	2,90	2,32	5,29
0,4	3,30	2	494	2,94	2,35	5,36
0,4	3,30	3	500	2,98	2,38	5,43
0,6	4,95	1	766	4,57	3,66	8,35
0,6	4,95	2	856	5,10	4,08	9,31
0,6	4,95	3	997	5,95	4,76	10,86
0,8	6,60	1	1.034	6,17	4,94	11,27
0,8	6,60	2	1.200	7,16	5,73	13,07
0,8	6,60	3	1.209	7,21	5,77	13,16
1,0	8,26	1	1.495	8,92	7,14	16,29
1,0	8,26	2	1.520	9,07	7,26	16,57
1,0	8,26	3	1.517	9,06	7,25	16,54
2,0	16,51	1	2.520	15,05	12,04	27,47
2,0	16,51	2	2.700	16,13	12,90	29,43
2,0	16,51	3	2.690	16,07	12,86	29,34
3,0	24,77	1	3.950	23,57	18,86	43,03
3,0	24,77	2	3.990	23,84	19,07	43,51
3,0	24,77	3	4.200	25,09	20,07	45,79
4,0	33,02	1	5.120	30,59	24,47	55,83
4,0	33,02	2	5.448	32,55	26,04	59,42
4,0	33,02	3	5.500	32,86	26,29	59,99
5,0	41,28	1	6.620	39,56	31,65	72,22
5,0	41,28	2	6.998	41,82	33,46	76,35
5,0	41,28	3	7.200	43,02	34,42	78,54
6,0	49,54	1	8.370	50,02	40,02	91,31
6,0	49,54	2	8.432	50,39	40,31	91,98
6,0	49,54	3	8.520	50,91	40,73	92,93

Nota:

¹ Aliquotas: volumes em microlitros (μL) dos padrões analíticos injetados nos cartuchos.

² Massa Teórica: conforme apresentado no item 3.1; subitem 3.1.3 Curva Analítica, a massa teórica foi obtida a partir do preparo da solução-mãe com 6 μL da solução padrão do composto, em um balão volumétrico de 50 mL, de modo que foi obtida uma concentração de 103 mg.L^{-1} . Após, foi retirada uma alíquota de 2 mL da solução-mãe e diluída em um balão de 25 mL, obtendo-se uma solução-filha com uma concentração de 8,26 mg.L^{-1} .

³ Áreas: áreas dos picos cromatográficos.

⁴ Massa Prática: é a massa real, obtida do modelo $\bar{Y} = 167,30x + 1,84$. É obtida medindo-se as áreas cromatográficas estabelecidas a partir das alíquotas dos compostos injetados nos cartuchos.

⁵ Massa Coluna: massa efetiva introduzida na coluna cromatográfica, segundo a expressão (21), item 3.3; subitem 3.3.2 Análise Instrumental.

⁶ Concentração: é a concentração do analito convertida da unidade de massa por volume para ppb_v segundo dados de conversão, levando em consideração a lei dos gases ($PV = nRT$) e as condições de trabalho.

Ao final da determinação das concentrações dos compostos TEX, chegou-se ao estabelecimento dos intervalos de 4,21 a 117,59 ppb_v, 3,90 a 93,32 ppb_v e 3,63 a 92,93 ppb_v que para o Tolueno, Etilbenzeno e Xilenos, respectivamente, utilizando variações de alíquotas de volumes conforme apresentadas nas TAB. 20, 21 e 22.

Após determinadas as concentrações, com os dados obtidos por área, foram calculados os limites de detecção, quantificação e o coeficiente de variação do método para os compostos TEX, conforme indicado por RIBANI *et al.* (2004), e os resultados obtidos encontram-se na TAB. 23.

TABELA 23 - Limiares analíticos do método para os compostos TEX.

Parâmetros	Tolueno	Etilbenzeno	Xilenos
LD ¹ (ng)	2,07	0,70	0,87
LQ ² (ng)	6,27	2,12	2,63
CV ³ (%)	10,50	3,94	5,06

Nota:

¹ LD (Limite de Detecção): representa a menor concentração do composto em exame que pode ser detectado. É obtido a partir da expressão (23): $LD = 3,3.s/S$; item 3.3.; subitem 3.3.2 Análise Instrumental.

² LQ (Limite de Quantificação): representa a menor concentração do composto em exame que pode ser quantificado. É obtido a partir da expressão (24): $LD = 10.s/S$; subitem 3.3.2 Análise Instrumental.

³ CV (Coeficiente de Variação): é empregado para avaliar a precisão da método empregado. É obtido a partir da expressão (25): $CV_{(\%) } = 100.s/\bar{x}$; subitem 3.3.2 Análise Instrumental.

Os resultados da TAB. 23 demonstram que o método realizado é suficientemente sensível para detectar e quantificar amostras que estejam dentro dos parâmetros experimentais propostos. Analisando os resultados que constam na TAB. 23 com relação ao Tolueno, nota-se que o limite de detecção de 2,07 ng corresponde a uma concentração de 5,44 ppb_v, a qual corresponde a 30,69% a mais que a concentração da primeira alíquota injetada (0,2 µL), ou seja, a concentração de 4,21 ppb_v. Já com relação ao limite de quantificação de 6,27 ng, observa-se que, de maneira geral, esse encontra-se acima da concentração da primeira alíquota de padrão injetado, que corresponde a concentração de 16,48 ppb_v, correspondendo 4,31% a mais que a concentração de 17,19 ppb_v equivalente a massa de 6,54 ng. Todavia, estes valores ainda encontram-se dentro dos padrões de qualidade sugeridos pelos Métodos TO-1 (EPA, 1984) e TO-17 (EPA, 1999).

O limite de detecção do Etilbenzeno apresentou-se com uma massa de 0,70 ng correspondendo a uma concentração de 1,60 ppb_v. Enquanto que o limite de quantificação apresentou-se com uma massa de 2,12 ng relativa a 4,84 ppb_v de concentração. Esse valor de

limite de detecção encontra-se próximo da concentração mínima de 3,90 ppb_v, demonstrando um resultado extremamente satisfatório na quantificação do Etilbenzeno.

Em relação aos Xilenos foram encontradas concentrações de 1,98 ppb_v e 6,00 ppb_v relativas as massas de 0,87 ng e 2,63 ng para os limites de detecção e quantificação, respectivamente. Esses valores também se apresentam satisfatórios, pois para a curva analítica estabelecida os valores para detecção são mínimos, enquanto que para quantificação ele se encontra próximo a concentração de 5,43 ppb_v, correspondente a alíquota de 0,4 µL.

Assim sendo, os objetivos da curva analítica foram alcançados, haja vista, a análise de regressão e ANOVA terem demonstrado o ajustamento do modelo por meio da linearidade das equações encontradas. Outros parâmetros que atestam a qualidade das curvas analíticas para os três compostos são o limite de detecção e quantificação, já que os dados permitiram atingir um nível de detecção e quantificação em concentrações bastante baixas, com os modelos podendo detectar e quantificar a presença dos compostos TEX em níveis considerados mínimos, demonstrando, assim, que os resultados alcançados são satisfatórios no que diz respeito aos limiares analíticos.

Os resultados obtidos também demonstraram a importância do número de repetições para cada alíquota tomada da solução padrão, elevando a amplitude do sinal analítico obtido (o que se denota por meio da inclinação da reta obtida) apresentando a boa sensibilidade do método aplicado, tendo como consequência o abaixamento do limite de detecção e de quantificação do método, tornando possível detectar a presença dos compostos TEX nos níveis de concentração abaixo dos valores limites de tolerância e dos limites de percepção olfativa exigidos pela legislação brasileira.

Outro parâmetro a ser salientado é o coeficiente de variação do método, TAB. 23, que foram bastante satisfatórios, permitindo verificar o desempenho da curva analítica. Esse coeficiente de variação deve ser aceito até 20%, portanto para os três compostos ele foi de 10,5%, 3,94% e 5,06% para o Tolueno, Etilbenzeno e Xilenos, respectivamente, confirmando que os números de replicatas utilizadas elevaram a precisão do método aplicado, podendo-se dizer que a finalidade inicialmente proposta para confecção da curva analítica foi alcançada.

4.2. DETERMINAÇÃO DO LIMITE DE PERCEPÇÃO OLFATIVA DOS COMPOSTOS TOLUENO, ETILBENZENO E XILENOS POR OLFATOMETRIA

Nas TAB. 24, 25 e 26 estão apresentados os resultados do LPO dos compostos TEX determinados por olfatometria com o Olfatômetro *ODILE^{MC} 2000*, segundo a Norma EN 13.725 (CEN, 2003), para uma concentração padrão de 60 ppm_v²². Nessas Tabelas são apresentadas as magnitudes do LPO em duas unidades, ou seja, Unidade de Odor²³ por metro cúbico (UO.m⁻³) e em partes por bilhão volumétrico (ppb_v), onde essa última é obtida por transformação, segundo expressão (12), apresentada no Capítulo 3, subitem 3.2.2 Processos Operacionais Olfatométricos. A transformação para ppb_v só foi possível por ter sido realizado um Sistema de Geração de Atmosferas, o qual permite se gerar atmosferas com concentrações conhecidas. Também vale salientar que cada resultado apresentado por linha das tabelas correspondem a um ensaio, totalizando 12 repetições ($n = 12$) para cada composto TEX.

²² 60 ppm_v: concentração escolhida conforme justificativa no item 3.2.1 Metodologia do Sistema de Geração de Atmosferas.

²³ Unidade de Odor (UO): é baseada na definição do limite de odor, 1 UO é a maior quantidade (número de moléculas) de odorantes que apenas induz a uma sensação de odor quando disperso em 1 m³ de ar neutro. Também chamada de Unidade de Odor Européia (UO_E), segundo a Norma EN 13.725.

TABELA 24 - Magnitudes do LPO²⁴ para o Tolueno, segundo a Norma EN 13.725²⁵.

	LPO (UO.m ⁻³)	LPO (ppb _v)
	2.143,00	28,00
	2.138,00	28,06
	2.030,00	29,56
	1.986,00	30,21
	1.796,00	33,41
	1.741,00	34,46
	1.658,00	36,19
	1.579,00	38,00
	1.426,00	42,08
	1.391,00	43,13
	1.102,00	54,45
	1.056,00	56,82
Média	1.671,00 UO.m ⁻³	37,86 ppb _v
Desvio-Padrão	373,99	9,70
Log	3,21	1,58
Desvio-Padrão Log	0,10	0,10

TABELA 25 - Magnitudes do LPO para o Etilbenzeno, segundo a Norma EN 13.725.

	LPO (UO.m ⁻³)	LPO (ppb _v)
	8.477,00	7,08
	7.467,00	8,03
	7.210,00	8,32
	6.980,00	8,60
	6.876,00	8,73
	6.543,00	9,17
	6.347,00	9,45
	6.200,00	9,68
	6.120,00	9,80
	5.829,00	10,29
	5.769,00	10,40
	5.450,00	11,01
Média	6.606,00 UO.m ⁻³	9,21 ppb _v
Desvio-Padrão	849,18	1,12
Log	3,82	0,96
Desvio-Padrão Log	0,05	0,05

²⁴ Limite de Percepção Olfativa (LPO): determinado pelo corpo de jurados e obtido a partir da expressão (1): $Z = (V_a + V_o)/V_o$, no Capítulo 2, subitem 2.2.2 Determinação Olfatométrica do Limite de Percepção Olfativa. Tendo como padrão de referência a escala do n-butanol determinado experimentalmente por BOLDO LISBOA (2005).

²⁵ Norma EN 13.725: A opção pela escolha de se representar o LPO em ppb_v apenas pela Norma EN 13.725 se deve ao fato de que a mesma permite avaliar os resultados com precisão (expresso como repetibilidade) e acuracidade, apresentando-se como a Norma Olfatométrica mais completa. Isso se justifica pelo fato da mesma ser originada de um conjunto normas dos Estados Membros da União Européia. Relembrando que essa norma objetiva padronizar a medida da concentração de odor de substâncias puras ou de misturas definidas ou indefinidas de compostos odorantes gasosos no ar ou nitrogênio, usando como ferramenta o olfâmetro de diluição dinâmica.

TABELA 26 - Magnitudes do LPO para os Xilenos, segundo a Norma EN 13.725.

	LPO (UO.m ⁻³)	LPO (ppb _v)
	3.784,00	15,86
	3.500,00	17,14
	3.243,00	18,50
	2.978,00	20,15
	2.946,00	20,37
	2.927,00	20,50
	2.918,00	20,56
	2.749,00	21,83
	2.649,00	22,65
	2.600,00	23,08
	2.569,00	23,35
	2.543,00	23,59
Média	2.951,00 UO.m ⁻³	20,63 ppb _v
Desvio-Padrão	387,36	2,48
Log	3,47	1,31
Desvio-Padrão Log	0,05	0,05

Analizando as magnitudes da determinação do LPO para os compostos TEX apresentados nas TAB. 24, 25 e 26 de maneira geral, pode-se observar que os resultados obtidos apresentam-se dentro de uma faixa satisfatória de estabilidade, basta avaliar os parâmetros como média e desvio-padrão de cada composto. Além desses parâmetros, pode-se atestar que há uma normalidade dos dados, pois de acordo com o Teste de *Anderson-Darling* (para uma probabilidade de $\alpha = 0,05$) o Tolueno possui um valor de 0,56, para o Etilbenzeno o teste observou um valor de 0,12 de normalidade e para o Xileno o teste de normalidade deu 0,35; valores que, segundo o Teste, denotam a normalidade dos resultados.

Contudo, para uma avaliação desses resultados, de acordo com os padrões estabelecidos pela Norma EN-13.725 (CEN, 2003), faz-se necessário o uso de uma análise segundo padrões sugeridos no item 5, sobre a qualidade na execução das análises olfatométricas, mais precisamente, no subitem 5.2.1.3, objetivando medir a acuracidade e precisão, essa última expressa como repetibilidade, onde os resultados devem estar dentro de um intervalo de confiança de 95%.

Para o Tolueno (TAB. 24) foi obtido um LPO médio de 37,86 ppb_v, com um desvio-padrão de 9,70 e a normalização dos dados com um Log médio de 1,57 ppb_v, bem como um desvio-padrão para esse Log de 0,10. Para avaliar a confiabilidade desses resultados, a norma EN 13.725 recomenda calcular a precisão expressa como valor limite de repetibilidade (r), o qual deve ser menor ou igual a 0,477. Portanto, como foi obtido um r de 0,325 menor que o r de 0,477, a repetibilidade dos resultados está dentro do requerido pela norma. Isto implica que

a razão entre duas medidas individuais, executada com o mesmo composto, em um mesmo laboratório, possui condições de repetibilidade.

Em relação à acuracidade, a EN 13.725 estabelece o critério de um fator estatístico de acurácia (A) menor ou igual a 0,217. Para o Tolueno foi conseguido um valor de 0,081; conseqüentemente, o valor experimental está dentro do parâmetro estabelecido para um intervalo de confiança de 95% com 11 graus de liberdade.

O mesmo princípio de avaliação pode ser estabelecido para o Etilbenzeno (TAB. 25) e os Xilenos (TAB. 26). Com respeito ao Etilbenzeno, foi encontrado um LPO médio de 9,21 ppb_v e desvio-padrão de 1,12, e um $\log$ médio de 0,96 de ppb_v, assim como um desvio-padrão do $\log$ de 0,05. Enquanto que a precisão, para esses resultados foi de $r = 0,169 < 0,477$ e a acurácia foi de $A = 0,039 < 0,217$. Logo, também, para o Etilbenzeno os dados alcançados estão dentro de elevada precisão, para $n = 11$ e $\alpha = 0,05$.

Para os Xilenos foram obtidos valores médios de 20,63 ppb_v para LPO e 2,48 de desvio-padrão, 1,31 ppb_v de $\log$ médio, com desvio-padrão de 0,05. A repetibilidade (r) da precisão foi de $0,170 < 0,477$ e a acurácia (A) foi de $= 0,039 < 0,217$. Dessa forma, os Xilenos também se encontram dentro do estabelecido pelos princípios da Norma EN 13.725.

Outro aspecto importante a ser levado em consideração com relação aos compostos TEX é o LPO encontrado via olfatométrica. O LPO para compostos odorantes é a concentração odorante que tem a probabilidade de 50% de ser detectada pelos jurados sob as condições do teste imposto. O parâmetro de LPO estabelecido para os compostos TEX, tem sua origem em trabalho desenvolvido e publicado por LEONARDOS *et al.* (1969). No Brasil, a Legislação dos Estados de Santa Catarina (DECRETO ESTADUAL N^o 14.250, de 05/06/1981), São Paulo (DECRETO ESTADUAL N^o 8.468, de 08/09/1976), Goiás (LEI ESTADUAL N^o 8.544, de 17/10/1978) e Rondônia (DECRETO ESTADUAL N^o 79.03 de 01/07/1997), estabeleceram o controle de emissões odoríferas em quantidades que possam ser perceptíveis fora dos limites das áreas de propriedades da fonte emissora conforme os limites estabelecidos por Leonardos e colaboradores.

Portanto, de acordo com LEONARDOS *et al.* (1969) os LPO para os compostos TEX, são de 4,68 e 2,14 ppm_v para o Tolueno de coque e de petróleo, respectivamente. Enquanto que para os Xilenos estabelece o LPO de 0,47 ppm_v, não estabelecendo parâmetro para o Etilbenzeno. Também deve ser mencionado o trabalho desenvolvido por NAGATA (1990)

que determinou o LPO de 223 substâncias químicas, dentre elas, os compostos TEX, para os quais encontrou 330 ppb_v para o Tolueno, 170 ppb_v para o Etilbenzeno e 479 ppb_v para os Xilenos.

Neste trabalho, os LPO dos compostos TEX encontrados foram de 37,86 ppb_v, com desvio-padrão de 9,70 para o Tolueno; 9,21 ppb_v, com desvio-padrão de 1,12 para o Etilbenzeno e 20,63 ppb_v e 2,48 de desvio-padrão para os Xilenos. Deve ser salientado que os resultados obtidos foram calculados para um intervalo de confiança de 95%, conforme estabelece a Norma EN 13.725 (CEN, 2003). A TAB. 27 apresenta a comparação dos resultados obtidos por LEONARDOS *et al.* (1969), NAGATA (1990) e no presente trabalho.

TABELA 27 - Comparação das magnitudes dos LPO dos compostos TEX determinados por LEONARDOS *et al.* (1969), NAGATA (1990) e no presente trabalho.

Compostos	I ¹ (ppb _v)	II ² (ppb _v)	III ³ (ppb _v)
Tolueno	2.140 ^a	330	37,86
Etilbenzeno	-	170	9,21
Xilenos	470	479	20,63

Nota:

¹ Magnitudes determinadas pelo método sensório de sala de odor, segundo LEONARDOS *et al.* (1969)

² Magnitudes determinadas pelo Método Japonês, conforme NAGATA (1990)

³ Magnitudes determinadas por olfatomетria no presente trabalho.

^a Tolueno de petróleo. Na Tabela de LEONARDOS *et al.* (1969) o valor é dado em ppm_v, aqui foi transformado para uniformização dos dados.

A apresentação dos resultados médios na TAB. 27 permite, por si só, comparar as diferenças de magnitudes nos trabalhos desenvolvidos. No entanto, a comparação fica mais clara, se a diferença for dada em porcentagem. Dessa forma, calculando-se a diferença dos resultados e dividindo-se essa diferença pela média de menor valor e multiplicando-se por 100, obtém-se as diferenças percentuais. Portanto, partindo desse raciocínio, os valores de LPO de LEONARDOS *et al.* (1969) para o Tolueno é 548, 48% maior do que os valores de NAGATA (1990). Enquanto que a diferença, de LEONARDOS *et al.* (1969) para o presente trabalho é aproximadamente 5.552,40% maior (Tolueno). Para o Etilbenzeno a diferença entre NAGATA (1990) e este trabalho é 1.745,82% maior. Para os Xilenos a diferença entre LEONARDOS *et al.* (1969) e NAGATA (1990) é 1,91% maior e 2.221,86% maior que os valores de NAGATA (1990) e este trabalho. Observa-se que as diferenças são enormes, a única exceção é com relação aos Xilenos determinados por LEONARDOS *et al.* (1969) e NAGATA (1990) que é menor de 5% (1,91%), todas as outras excedem os 100%.

Todavia, deve ser ressaltado que esses valores encontrados podem estar associados a fatores como:

a - Equipamento aqui usado para medir o LPO, haja vista, ter sido empregado um olfatômetro de diluição dinâmica, em que a diluição ocorre até o LPO por meio da escolha triangular forçada, com escala de diluição de fator 2, enquanto que o procedimento experimental usado por LEONARDOS *et al.* (1969) foi uma sala de teste de odor com volume fixo (sistema estático) do composto a ser analisado. A sala de odor possuía um volume de 13.200 L e era constituída de 02 ambientes, uma ante-sala (para aclimação dos jurados) e sala de teste, equipada com 05 ventiladores, dutos e um sistema de carvão-ativado (afim de remover odores no ar e manter o ar inodoro até a análise). As paredes da ante-sala e da sala eram revestidas com alumínio polido (para não absorver odores);

b – Com relação a NAGATA (1990), também existem diversas diferenças, pois apesar do uso de um sistema de geração de atmosfera padrão em sacos de poliéster e injeção dos padrões com microseringas *gas tight*, a metodologia empregada para determinar o LPO foi diferente. Foi empregado o Método Japonês, denominado de “*Measurement of Odor Threshold by Triangle Odor Bag Method*”. Em que as atmosferas padrões preparadas foram sentidas por 06 jurados diretamente nos sacos, em escolha triangular forçada (i.é., um saco com odor e dois outros apenas com ar puro e inodoro), onde as diluições manualmente geradas pelos operadores variaram numa escala de 10 a 3.000 para concentrações iniciais variando de 0,02 a 1.100 ppm_v. O autor, também, não aborda os motivos pelos quais foram escolhidas estas concentrações iniciais dos compostos;

c - O procedimento metodológico aqui empregado utilizou o sistema de geração de atmosfera em saco de *Tedlar*® o qual, posteriormente, foi introduzido na câmara de pressurização do olfatômetro, enquanto LEONARDOS *et al.* (1969) empregaram o sistema de ventilação da sala de teste para diluir os compostos a serem avaliados. Os compostos eram dispersos na sala de teste com microseringas *gas tight*, na alíquota adequada ao volume da sala;

d - A pureza química dos compostos empregados na UFSC, já que não foram utilizados padrões certificados. No entanto, há de se salientar que os padrões usados eram da marca *Merck*® com grau de pureza de 99,00%;

e - O grau de qualificação dos jurados utilizados no experimento, visto que o uso de jurados qualificados permite uma maior confiança na determinação dos dados obtidos para a

determinação do odor. No trabalho de LEONARDOS *et al.* (1969), o limite de odor foi investigado por 04 jurados da *Food and Flavor Section of Arthur D. Little, Inc.* Porém, os autores não descrevem o critério de seleção desses jurados. Com relação a NAGATA (1990), foram selecionados 02 homens e 04 mulheres, perfazendo um total de 06 jurados. Estes jurados foram escolhidos segundo o teste olfatométrico T&T, possuindo uma faixa etária entre 20 e 50 anos. No presente trabalho, foram usados 06 jurados, selecionados a partir da escala de sensibilidade do odorante de referência *n*-butanol, conforme prescrito pela Norma EN 13.725 da Comunidade Européia de Normatização (2003);

f - No experimento de LEONARDOS *et al.* (1969), as concentrações dos compostos odorantes eram geradas previamente por laboratoristas, em 05 concentrações diferentes, posteriormente era realizado o teste olfatométrico. Em seguida, eram feitas as análises cromatográficas para confirmar a concentração do composto odorante. Em relação a NAGATA (1990), foram preparadas várias diluições com concentrações variadas, aquelas em que os jurados sentiam o odor eram retiradas amostras (com seringas *gas tight*), as quais eram encaminhadas para análises cromatográficas. Aqui, neste trabalho, as diluições foram geradas pelo Olfatômetro, conforme as respostas dos jurados e o resultado dado em tempo real, levando em consideração os critérios estatísticos de dose-resposta estabelecido por *D. J. Finney*, conforme preconizado por CROWL e LOUVAR (1990).

Os modelos de gráficos de dose-resposta gerados pelo olfatômetro *ODILE^{MC}* (segundo *D. J. Finney*), estão representados nos GRAF. 7, 8 e 9, onde estão apresentados apenas um gráfico de cada composto TEX, para exemplificação, visto que não foram observadas variações significativas nas análises olfatométricas de cada composto, como mostrado no Teste de Normalidade de *Anderson-Darling*.

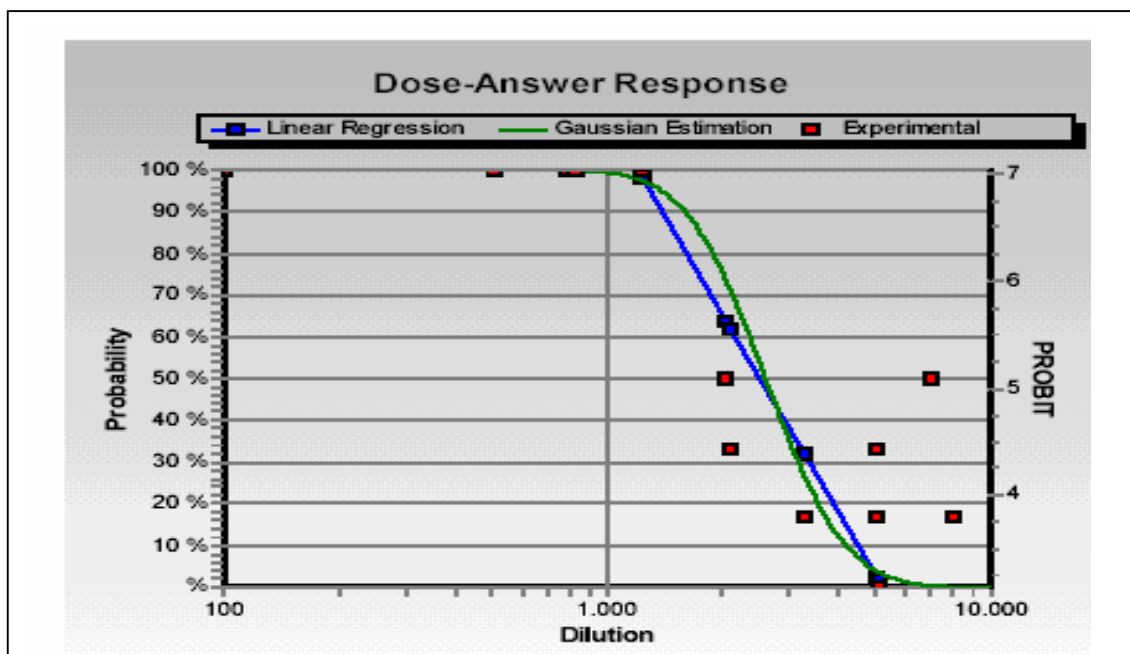


GRÁFICO 7 - Gráfico de dose-resposta para o Tolueno, segundo Modelo *PROBIT*, estabelecido por *D. J. Finney*.

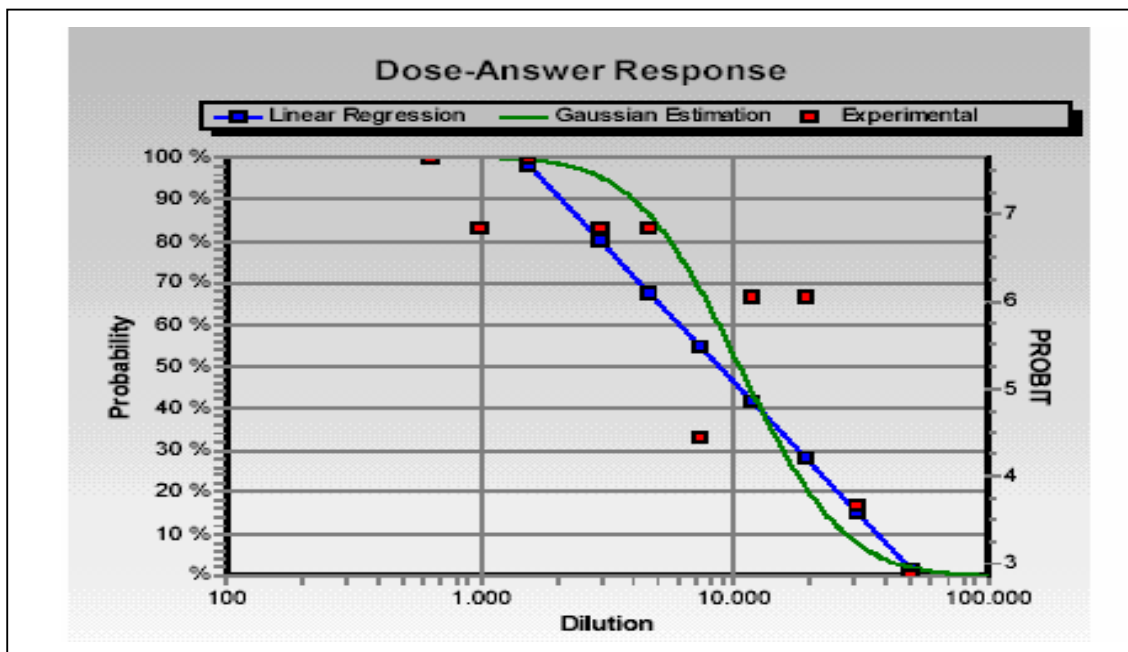


GRÁFICO 8 - Gráfico de dose-resposta para o Etilbenzeno, segundo Modelo *PROBIT*, estabelecido por *D. J. Finney*.

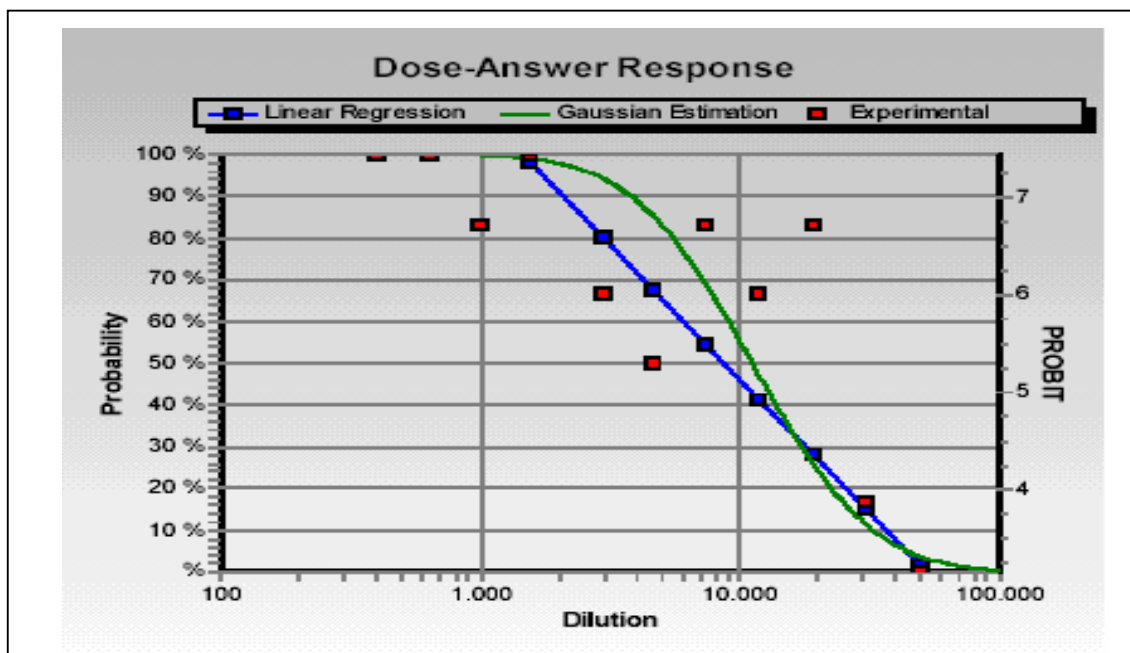


GRÁFICO 9 - Gráfico de dose-resposta para os Xilenos, segundo Modelo *PROBIT*, estabelecido por *D. J. Finney*.

Portanto, após o Olfatômetro *ODILE^{MC}* gerar as diluições (conforme respostas dos jurados), a análise olfatométrica chega ao seu final, onde o *software* do *ODILE^{MC}* registra todos os dados de diluição e LPO, finalizando com a apresentação do gráfico de dose-resposta. Desse modo, o olfatômetro apresenta-se como um equipamento de ponta para determinar o LPO de compostos odorantes. Deve ser ressaltado que de 1969 até 2006 são 37 anos, respectivamente, de avanço em todas as áreas da ciência. Em 2004, foi concedido o Prêmio Nobel da Medicina para médicos que descobriram que aproximadamente 350 (1% do total dos genes humanos) codificam os receptores de olfato, permitindo a percepção de 10.000 odores diferentes.

A área tecnológica foi a que obteve maior avanço, permitindo a evolução de máquinas e equipamentos, inclusive do olfatômetro. Onde, hoje, não se pode mais comparar o primeiro olfatômetro construído no ano de 1886, um instrumento simples, com os olfatômetros atuais que chegam a possuir uma taxa de diluição da amostra variando de 3 a 2.000.000, permitindo, inclusive, a avaliação dos compostos odorantes em tempo real.

Com relação a NAGATA (1990) é importante levar em consideração que o mesmo apresenta o LPO para 223 substâncias. Destacando-se a diferença de magnitudes de seus valores em relação a LEONARDOS *et al.* (1969) não apenas no que diz respeito aos TEX,

mas também com relação as outras substâncias. Na TAB. 28 é apresentada a comparação do LPO de algumas substâncias determinadas por LEONARDOS *et al.* (1969) e por NAGATA (1990).

TABELA 28 - Comparação das magnitudes dos LPO de algumas substâncias determinadas por LEONARDOS *et al.* (1969), NAGATA (1990).

Compostos	LEONARDOS <i>et al.</i> (1969) (ppm_v)	NAGATA (1990) (ppm_v)
Ácido Acético	1,0	0,0060
Acetaldeído	0,21	0,0015
Acrilnitrila	8,8	21,4
Benzeno	2,7	4,68
Etanol	10,0	0,52
Metanol	100,0	33,0

Logo, são muitas diferenças e os meios para determinar o LPO das substâncias químicas. Todavia, não devem ser esquecidas as normas olfatométricas, as quais objetivam justamente unificar os padrões de medidas de odor de compostos odorantes e de amostras ambientais. Essas normas são rigorosas em todos os aspectos, sejam eles operacionais ou de critérios e escolhas. Conseqüentemente, cabe a revisão de parâmetros e conceitos, tanto no âmbito legislativo brasileiro quanto no que diz respeito a conceitos, visto que na publicação de 1969 de Leonardos e colaboradores há também confusão de conceitos com relação a limite de odor; ora o artigo refere-se a esse como limite de detecção, ora como limite de reconhecimento.

Essa dúvida não pode ser apresentada, nem em termos de critério científico, nem como padrão para estabelecimento de parâmetros legislativos, haja vista, segundo a Norma EN 13.725, o limite de detecção (LPO) ser a concentração odorante que tem uma probabilidade de 50% de ser detectada sob as condições de teste. Enquanto que, por outro lado, limite de reconhecimento é a concentração odorante que tem a probabilidade de 50% de ser reconhecida para aquele odorante sob as condições de teste. Assim, é possível que os limites estabelecidos por LEONARDOS *et al.* (1969) sejam limites de reconhecimento e não de limite de detecção ou LPO.

Também, não deve ser esquecida a proposta metodológica de NAGATA (1990), pois a mesma, assim como o presente trabalho, oferecem meios diferentes dos propostos por LEONARDOS *et al.* (1969) para determinação do LPO.

4.3. DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO CROMATOGRÁFICA NO LIMITE DE PERCEPÇÃO OLFATIVA DOS COMPOSTOS TOLUENO, ETILBENZENO E XILENOS

As amostras dos compostos TEX foram coletadas usando amostragem ativa nos tubos de percepção olfativa, em um espaço amostral de $n = 12$. Essa etapa foi realizada concomitantemente com a determinação olfatométrica. As condições de amostragem foram as seguintes:

- *Vazão de Amostragem (Q)* = $444 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ (± 10);
- *Tempo de amostragem*: 0,25 min (15 seg.);
- *Pressão atmosférica*: 767,6 mmHg ($\pm 1,5$);
- *Temperatura*: 294,15 K (± 2);
- *Volume* = 0,1096 L;

Os parâmetros foram adotados de forma que as condições de amostragem fossem similares as da análise olfatométrica no momento que o odor é sentido pelos jurados. Foi ainda levado em consideração o volume de amostragem seguro para os compostos TEX, segundo recomendado no Método TO-1 (USEPA, 1984).

Os resultados alcançados foram avaliados qualitativamente e quantitativamente, afim de identificar e quantificar os compostos TEX coletados. A identificação dos compostos TEX foi realizada pela pesquisa na biblioteca *NIST*, a confirmação ocorreu através da interpretação e análise dos espectros de massa dos compostos em estudo.

Na TAB. 29 são apresentados os compostos TEX nas condições alcançadas a partir da metodologia empregada, demonstrando-se o tempo médio de retenção obtido pelo CG-EM, e a probabilidade indicada pela pesquisa na biblioteca *NIST*.

TABELA 29 - Compostos identificados na amostragem ativa em tubos de percepção olfatométrica, com o respectivo tempo de retenção e % de probabilidade no CG-EM

Número do Sinal	Nome do composto	Tempo Médio de Retenção (min)	Probabilidade (%REV)
1	Tolueno	5,38 ($\pm 0,05$)	97,3
2	Etilbenzeno	8,10 ($\pm 0,05$)	93,2
3	Xilenos	8,30 ($\pm 0,05$)	98,6

Nos GRAF. 10, 11 e 12 estão apresentados apenas um cromatograma de cada composto TEX, para exemplificação, tendo em vista que não foi observada nenhuma variação na presença dos componentes TEX em estudo, variando apenas as concentrações.

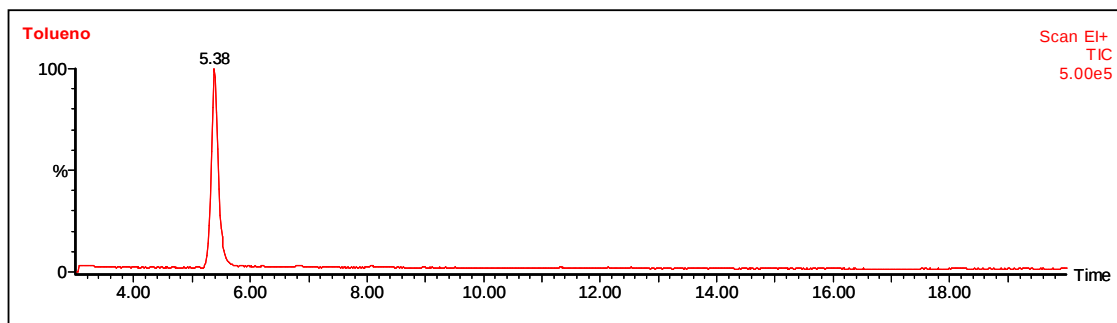


GRÁFICO 10 - Cromatograma típico do Tolueno obtido através da cromatografia gasosa, demonstrando os sinais gerados por cada constituinte presente no sistema de olfatométrico.

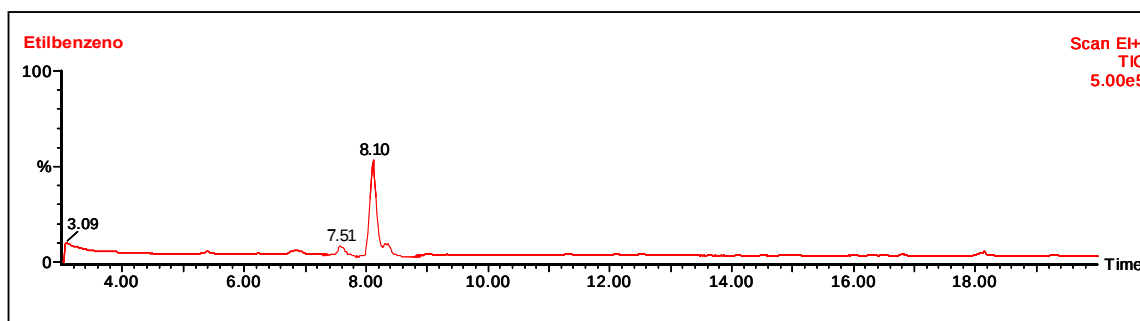


GRÁFICO 11 - Cromatograma típico do Etilbenzeno obtido através da cromatografia gasosa, demonstrando os sinais gerados por cada constituinte presente no sistema de olfatométrico.

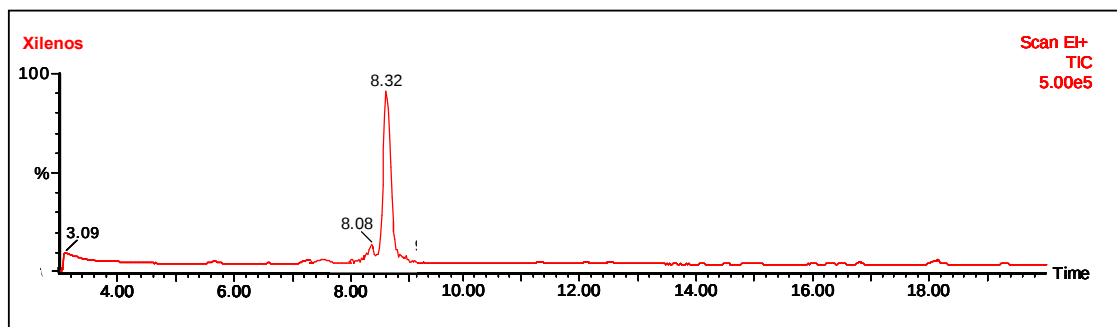


GRÁFICO 12 - Cromatograma típico dos Xilenos obtido através da cromatografia gasosa, demonstrando os sinais gerados por cada constituinte presente no sistema de olfatométrico.

Na identificação dos compostos TEX foi utilizado o estudo da fragmentação pelo impacto de elétrons da substância na fase vapor, formando o íon molecular (M^{+}), em que parte da energia necessária para fragmentação dos compostos é transmitida como resultado do impacto.

Os cromatogramas demonstram que a amostragem ativa foi eficiente na coleta dos compostos TEX a partir do olfatômetro de diluição dinâmica. Os picos dos três compostos apresentaram-se bastante evidentes e com baixo ruído. Todavia, com exceção do Tolueno, os picos do Etilbenzeno e dos Xilenos sempre apresentaram contaminação no sistema do DTA-CG-EM, apesar do pico ter sido cortado, dado que na metodologia foi estabelecido um *solvent delay* de 3 min, fazendo com que o pico do benzeno ($t_R \approx 3,09$ min) não ficasse nítido.

Nos cromatogramas apresentam-se outros compostos, mas a presença dos mesmos não chega a interferir nos picos em estudo. Talvez essa nitidez dos picos seja atribuída a uma limpeza prévia que foi sempre realizada no *cold trap* do DTA, antes do início de qualquer análise, pois no início ocorriam interferências.

Posteriormente, observou-se que uma dessas interferências ocorria por contaminação no *cold trap*, passando-se, rotineiramente, a se fazer a limpeza do mesmo através do seu aquecimento até 330 °C por aproximadamente 20 minutos. Nos GRAF. 13 e 14 são apresentados os cromatogramas do *cold trap* sujo e após limpeza.

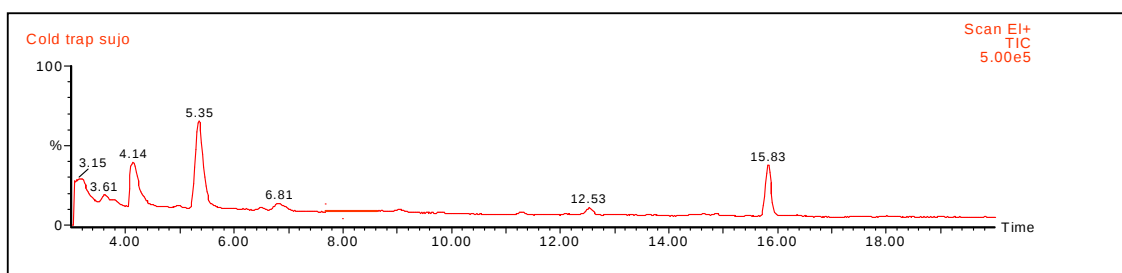


GRÁFICO 13 - Cromatograma do *cold trap* sujo, antes da limpeza.

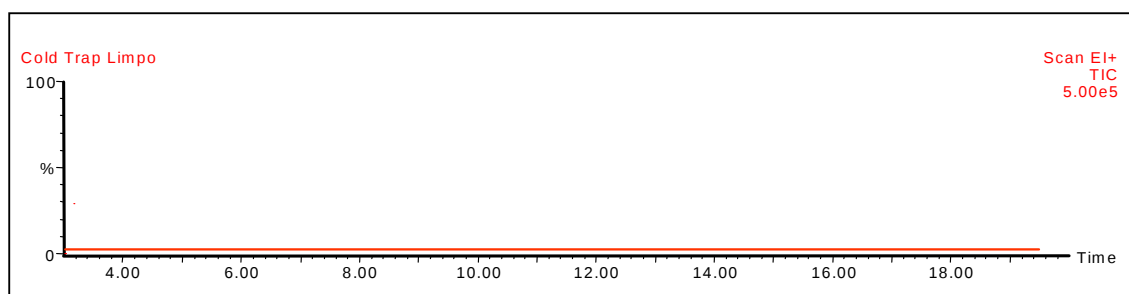


GRÁFICO 14 - Cromatograma do *cold trap* após limpeza.

A limpeza do *cold trap* passou a ser realizada sempre que eram observadas grandes impurezas nos cromatogramas dos compostos em estudo. Esse tipo de impureza do sistema é a mais simples de ser solucionada. Todavia, o certo é fazer manutenção esporádica do sistema, incluindo-se (para o objeto em estudo) a troca do material do *cold trap*, ou seja, do *Tenax* que constitui o mesmo, onde deve ser salientado que o *cold trap* do DTA usado ainda é o mesmo de sua aquisição em aproximadamente 4 anos de uso.

Também foi observado que os sacos de *Tedlar*[®], assim como o sistema de diluição do olfatômetro não apresentam contaminação. Os GRAF. 15 e 16 apresentam cromatogramas de amostragem ativa nos sacos de *Tedlar*[®] e do ar do olfatômetro *ODILE*^{MC}.

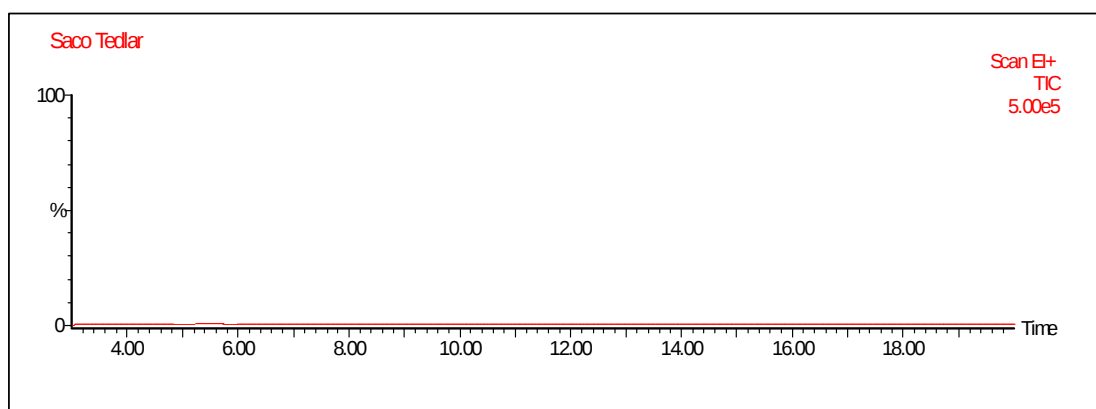


GRÁFICO 15 - Cromatograma de um saco de *Tedlar*[®] após limpeza.

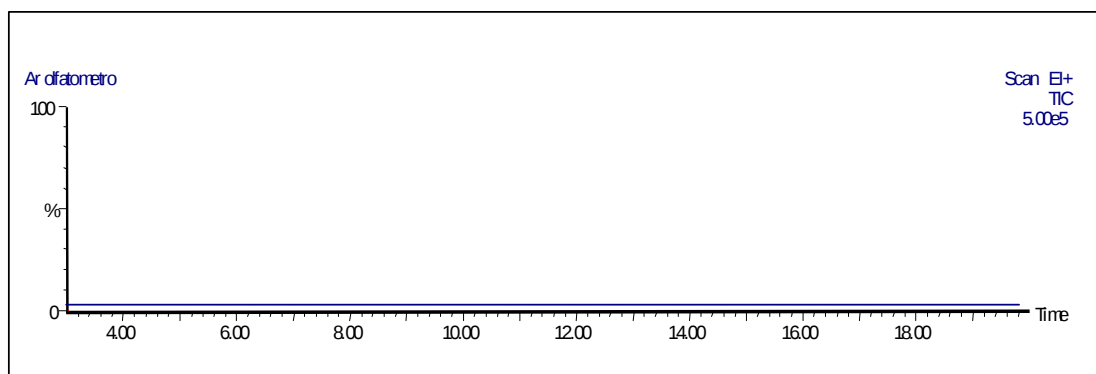


GRÁFICO 16 - Cromatograma do ar comprimido do olfatômetro *ODILE^{MC}*.

Em relação aos sacos, isso pode ser atribuído ao fato de que estes passavam por rigoroso sistema de limpeza, isto é, eram lavados com água destilada e água deionizada a 60 °C. Em seguida, eram secos com fluxo contínuo de ar comprimido e, posteriormente, levados a estufa por 15 minutos a 80 °C. Com respeito ao sistema de diluição do olfatômetro, é ressaltado o sistema de ar comprimido, que possui sistema de filtro de carvão-ativado e de desumidificação para torná-lo puro e inodoro.

Este procedimento de limpeza do *cold trap* e dos sacos *Tedlar[®]*, aliado ao sistema de limpeza do ar comprimido do olfatômetro permitiram maior controle da análise cromatográfica dos compostos TEX. Nas TAB. 30, 31 e 32 são apresentadas as magnitudes da concentração cromatográfica no LPO dos compostos TEX.

TABELA 30 - Magnitudes da concentração cromatográfica no LPO para o Tolueno.

Amostras	Concentração Cromatográfica no LPO (ppb _v)
1	32,45
2	35,80
3	39,12
4	39,84
5	45,45
6	48,84
7	49,02
8	51,25
9	52,20
10	56,39
11	59,23
12	60,07
Média (ppb_v)	47,47
Mediana (ppb_v)	48,93
Variância	82,86
Desvio-Padrão	9,10
Coefficiente de Variação	19,17%

TABELA 31 - Magnitudes da concentração cromatográfica no LPO para o Etilbenzeno

Amostras	Concentração Cromatográfica no LPO (ppb _v)
1	5,97
2	8,17
3	8,32
4	9,06
5	9,21
6	9,80
7	10,00
8	10,61
9	10,79
10	11,60
11	11,22
12	12,33
Média (ppb _v)	9,76
Mediana (ppb _v)	9,90
Variância	3,06
Desvio-Padrão	1,75
Coefficiente de Variação	17,94%

TABELA 32 - Magnitudes da concentração cromatográfica no LPO para o Xilenos.

Amostras	Concentração Cromatográfica no LPO (ppb _v)
1	16,03
2	17,17
3	17,86
4	18,02
5	18,56
6	19,45
7	20,61
8	21,21
9	21,46
10	22,79
11	24,32
12	25,14
Média (ppb _v)	20,22
Mediana (ppb _v)	20,03
Variância	8,27
Desvio-Padrão	2,87
Coefficiente de Variação (CV)	14,22%

De acordo com as TAB. 30, 31 e 32, nota-se que os resultados obtidos alcançaram elevada precisão, haja vista, o coeficiente de variação ter apresentado valores de 19,17% para o Tolueno, 17,94% para o Etilbenzeno e 14,22% para os Xilenos. Esses resultados apresentaram-se bastante satisfatórios, já que RIBANI *et al.* (2004) recomenda que para métodos de análise de traços ou impurezas, sejam aceitos CV de até 20%, visto que, o CV mede a dispersão em relação a média.

Outro resultado significativo foi a mediana, pois a mesma é uma medida do valor central, de forma que ela não sofre influência dos dados anômalos. Que segundo BARBETTA

et al. (2004), a mediana avalia o centro de um conjunto de valores, sob o critério de ser o valor que divide a distribuição em análise ao meio, deixando os 50% menores valores de um lado e os 50% maiores valores do outro lado.

Comparando-se a média com a mediana, para os 03 compostos, observa-se que todas as duas medidas estiveram próximas uma da outra, ou seja, para o Tolueno a média foi de 47,47 ppb_v, enquanto que a mediana foi de 48,93 ppb_v. Para o Etilbenzeno foram 9,76 ppb_v (média) e 9,90 ppb_v (mediana). A média e a mediana para os Xilenos foram de 20,22 ppb_v e 20,03 ppb_v, respectivamente. Em todos os valores observa-se que a diferença entre a média e a mediana é mínima, demonstrando a estabilidade dos resultados.

Desta maneira, para o Tolueno, com um valor médio da concentração cromatográfica no LPO de 47,47 ($\pm 9,10$) ppb_v, tem-se uma normalidade dos dados, ou seja, de acordo com a probabilidade de $\alpha = 0,05$ para o Teste de *Anderson-Darling*, o Tolueno possui um valor de 0,23, possuindo uma distribuição normal dos seus resultados. Esse raciocínio também é válido para o Etilbenzeno (9,76 ppb_v $\pm 1,75$) e os Xilenos (20,22 ppb_v $\pm 2,87$), pois foram obtidos os respectivos valores de 0,18 e 0,21 a um $\alpha = 0,05$

Outro aspecto a ser observado com relação a determinação via CG-EM da concentração dos compostos TEX no LPO diz respeito à diferença de magnitudes com relação às encontradas por LEONARDOS *et al.* (1969) e NAGATA (1990), conforme já apresentado na TAB. 28 e discutido neste Capítulo, no item 4.2, intitulado “*Determinação do Limite de Percepção Olfativa dos Compostos Tolueno, Etilbenzeno e Xilenos por Olfatometria*”. Portanto, estas disparidades de resultados podem estar associadas as seguintes considerações:

a – Considerando LEONARDOS *et al.* (1969), o procedimento para a preparação das amostras, visto que, neste trabalho, a amostra foi preparada via sistema de geração de atmosfera, na qual eram injetadas alíquotas dos compostos a serem estudados, levando-se em consideração variáveis como a densidade e peso molecular de cada composto odorante, a temperatura e pressão ambiental. Além disso, foi dada atenção especial à medida de volume do saco, já que esse é determinante para o cálculo da alíquota a ser injetada;

b - Já com relação NAGATA (1990), podem ser feitas as seguintes considerações: 1) concentração no preparo dos compostos nos sacos, já que esse autor usou concentrações entre 0,02 e 1.100 ppm_v dos compostos usados. Enquanto que, no presente trabalho, o preparo dos

compostos nos sacos de *Tedlar*[®] seguiu o princípio de não serem ultrapassadas as concentrações do TLV dos compostos, afim de não causar nenhum prejuízo à saúde dos jurados; 2) As diluições geradas por NAGATA (1990) foram realizadas manualmente, numa faixa de variação de 10 até 3.000. No presente trabalho as diluições foram geradas em tempo real pelo olfatômetro de diluição dinâmica; 3) As seringas *gas tight* utilizadas por esse autor foram de material plástico e de vidro, com um volume de 100 mL; 4) o volume dos sacos utilizados por NAGATA (1990) foi 3 L e na presente pesquisa foram utilizados sacos com volume máximo de 80 L, sendo usado um volume útil de aproximadamente 60 L;

c - A metodologia de amostragem ativa empregada para coleta dos compostos, onde foi estabelecido o princípio de simular as mesmas condições de detecção dos jurados no olfatômetro, objetivando que fossem coletados compostos nas mesmas concentrações e tempo em que foram sentidos pelos jurados, ou seja, uma metodologia diferente da empregada por LEONARDOS *et al.*(1969) e NAGATA (1990);

d - Ainda com relação a amostragem, deve ser levado em consideração que os compostos TEX foram coletados em leito adsorvente, isto é, em *Tenax TA*[®] e não via microseringas *gas tight*, conforme LEONARDOS *et al.*(1969) e NAGATA (1990);

e - Também devem ser consideradas as diferenças com relação aos equipamentos de análise utilizados, os quais, apesar de serem sistemas de cromatografia, podem vir a ter diferenças. Nos artigos dos referidos autores não há menção acerca das características dos equipamentos, ou seja, tipo de cromatógrafo e de detector, nem especificações acerca da coluna utilizada (fase estacionária, diâmetro interno, comprimento da coluna, vazão do gás de arraste, entre outros);

f - Da mesma forma, deve ser levado em consideração o sistema de DTA, no qual os compostos adsorvidos nos cartuchos são dessorvidos e capturados em um *Trap frio*. Em seguida, são dessorvidos para serem passados à coluna. Desse modo, apesar de não ser mencionado, acredita-se que nos trabalhos de LEONARDOS *et al.*(1969) e NAGATA (1990) os compostos tenha sido injetados diretamente nas colunas cromatográficas;

g - No presente trabalho, deve se voltar a mencionar a pureza dos compostos TEX, os quais não passaram por nenhum processo de purificação, não foi usado padrão certificado e a

grande frequência de uso dos mesmos, a qual, possivelmente, pode vir a alterar o grau de pureza desses compostos em estudo, haja vista, as embalagens serem comercializadas com um volume de 1 L, apesar dos mesmos conterem 99,00% de grau de pureza;

h - Outro questionamento que igualmente pode ser levantado, diz respeito a estatística utilizada, pois LEONARDOS *et al.* (1969) não apresenta a metodologia matemática empregada, apenas menciona que cada composto químico foi examinado em cinco concentrações diferentes pelos jurados. Logo, não se tem uma idéia das flutuações e disparidades dos resultados obtidos;

i – Um outro aspecto importante a ser levado em consideração é o LPO que deve ser um parâmetro único, isto é, ele é um referencial que deve ser independente da concentração e da análise quantitativa a ser realizada, sobretudo no que tange o âmbito legislativo. Dessa forma, quatro pontos são fundamentais à discussão:

i.1 Os compostos odorantes são suficientemente voláteis em condições ambientais normais, além serem capazes de permear a camada de muco das células olfativas;

i.2 O sistema olfativo humano, em condições saudáveis, está apto a sentir o composto odorante no momento em que este atingir as condições do limite de percepção. O fenômeno de percepção do odor é considerado a resposta para o odor dos compostos voláteis ativos que cruzam a narina até atingirem os receptores olfativos; lá chegando, os nervos olfativos sinalizam para o cérebro, criando uma resposta psicofísica. Essa resposta psicofísica fica instalada e permanece arquivada na memória (SHUSTERMAN, 1992; MCGINLEY, MCGINLEY e MANN, 2000; SASKIA, 2001). Por conseguinte, é possível que, para compostos não misturados o LPO deva ser sempre o mesmo, independente do seu grau de diluição;

i.3 A palavra limite no português deve ser a tradução da palavra inglesa *Threshold*, e não da palavra *Limit*. Desse modo é posto um referencial de entendimento. Porque *Threshold* para o português, significa princípio, começo, entrada, enquanto *Limit* é traduzido como limitar, demarcar e restringir. Portanto, o limite de percepção colocado para o caso em estudo significa momento que marca o início da percepção olfativa;

i.4 Por fim, deve ser levantado que a idéia de LPO apresentada por LEONARDOS *et al.* (1969) fica a desejar sob dois aspectos: Primeiro - apesar de se referir à determinação de limite de odor para 53 compostos odorantes, na evolução da leitura do trabalho observa-se que há a preocupação na realização do reconhecimento do odor. Limite de Reconhecimento (*Recognition Threshold*) é a concentração de odor que tem a probabilidade 50% de ser reconhecida sob as condições de teste (Norma EN 13.725:2003). Tecnicamente, reconhecer é identificar (e não detectar) um determinado odor como sendo pertencente a um determinado composto odorante. Segundo – o autor afirma que o limite de odor, para cada composto odorante, é a concentração em que todos os membros do júri reconhecem o odor.

4.4. EMPREGO DA ANÁLISE DE VARIÂNCIA DOS RESULTADOS OBTIDOS POR OLFATOMETRIA E POR CROMATOGRAFIA GASOSA-ESPECTROMETRIA DE MASSA

As TAB. 33, 34 e 35 apresentam os dados para a análise de variância das duas variáveis, ou seja, os resultados do LPO obtido por olfatometria de diluição dinâmica e a concentração cromatográfica determinada no LPO por cromatografia gasosa-espectrometria de massa para os compostos TEX.

TABELA 33 – Média dos resultados obtidos por olfatometria e por cromatografia gasosa-espectrometria de massa para o Tolueno.

Observação (n)	LPO olfatométrico	Concentração cromatográfica
1	28,00	32,45
2	28,06	35,80
3	29,56	39,12
4	30,21	39,84
5	33,41	45,45
6	34,46	48,84
7	36,19	49,02
8	38,00	51,25
9	42,08	52,20
10	43,13	56,39
11	54,45	59,23
12	56,82	60,07
Média (ppb _v)	37,86	47,47

TABELA 34 - Média dos resultados obtidos por olfatometria e por cromatografia gasosa-espectrometria de massa para o Etilbenzeno.

Observação (n)	LPO olfatométrico	Concentração cromatográfica
1	7,08	5,97
2	8,03	8,17
3	8,32	8,32
4	8,60	9,06
5	8,73	9,21
6	9,17	9,80
7	9,45	10,00
8	9,68	10,61
9	9,80	10,79
10	10,29	11,60
11	10,40	11,22
12	11,01	12,33
Média (ppb_v)	9,21	9,76

TABELA 35 - Média dos resultados obtidos por olfatometria e por cromatografia gasosa-espectrometria de massa para os Xilenos.

Observação (n)	LPO olfatométrico	Concentração cromatográfica
1	15,86	16,03
2	17,14	17,17
3	18,50	17,86
4	20,15	18,02
5	20,37	18,56
6	20,50	19,45
7	20,56	20,61
8	21,83	21,21
9	22,65	21,46
10	23,08	22,79
11	23,35	24,32
12	23,59	25,14
Média (ppb_v)	20,63	20,22

Com os dados apresentados nas TAB. 33, 34 e 35 foram obtidas as médias olfatométrica de 37,86 ppb_v e cromatográfica de 47,47 ppb_v para o Tolueno; 9,21 e 9,76 ppb_v para o Etilbenzeno por olfatometria e cromatografia, respectivamente. Para os Xilenos foram determinadas as médias de 20,63 e 20,22 ppb_v para as respectivas técnicas olfatométricas e cromatográficas.

Partindo do princípio de que as médias são medidas descritivas dos resultados obtidos, apenas com as mesmas não é possível analisar diferenças entre as mesmas. Portanto, com uso da análise de variância foi possível comparar as médias, já que no experimento realizado houve mais de dois níveis de um único fator. Dessa forma, os resultados obtidos foram submetidos a um teste de hipótese. Nas TAB. 36, 37 e 38 estão apresentados os resultados da ANOVA, segundo o planejamento experimental *One-way*.

TABELA 36 - ANOVA do planejamento *One-way* para os resultados obtidos por olfatometria e cromatografia gasosa-espectrometria de massa para o Tolueno.

Análise de Variância para o LPO do Tolueno					
Fonte de Variação	G.L.	SQ	MQ	<i>F</i>	Valor <i>p</i>
Técnica Analítica	1	553,8	553,8	6,26	0,020 ns
Erro	22	1.946,5	88,5		
Total	23	2.500,3			

ns: significativo ao nível de 1% de probabilidade ($p \geq 0,01$)

TABELA 37 - ANOVA do planejamento *One-way* para os resultados obtidos por olfatometria e cromatografia gasosa-espectrometria de massa para o Etilbenzeno.

Análise de Variância para o LPO do Etilbenzeno					
Fonte de Variação	G.L.	SQ	MQ	<i>F</i>	Valor <i>p</i>
Técnica Analítica	1	1,77	1,77	0,82	0,375 ns
Erro	22	47,50	2,16		
Total	23	49,27			

ns: não significativo ($p \geq 0,01$)

TABELA 38 - ANOVA do planejamento *One-way* para os resultados obtidos por olfatometria e cromatografia gasosa-espectrometria de massa para os Xilenos.

Análise de Variância para o LPO dos Xilenos					
Fonte de Variação	G.L.	SQ	MQ	<i>F</i>	Valor <i>p</i>
Técnica Analítica	1	1,03	1,03	0,14	0,710 ns
Erro	22	158,38	7,20		
Total	23	158,41			

ns: não significativo ($p \geq 0,01$)

A partir da aplicação da ANOVA foi possível observar se ocorreu diferença significativa ou não dos resultados das técnicas olfatométrica e cromatográfica. Portanto, para os compostos TEX foram encontrados os seguintes valores de *F* para $\alpha = 0,01$ com 1 e 22 graus de liberdade:

- Tolueno: $F = 6,26$;
- Etilbenzeno: $F = 0,82$;
- Xilenos: $F = 0,14$.

Como o *F* tabelado ($\alpha = 0,01$ com 1 e 22 graus de liberdade) é 7,95 [Conforme TAB. 6 apresentada em BARBETTA *et al.* (2004) e anexada no ANEXO B]; foi aceita a hipótese de nulidade (H_0), pois o *F* encontrado é menor que o *F* tabelado. Também pode ser feita a análise por meio do valor de *p* para essa estatística de teste conforme dados a seguir:

- Tolueno: $p = 0,020$, assim $p > 0,01$;
- Etilbenzeno: $p = 0,375$, assim $p > 0,01$;
- Xilenos: $p = 0,710$, assim $p > 0,01$.

Dessa forma, já que o valor de p encontrado foi maior que $\alpha = 0,01$, tem-se a evidência que a hipótese de nulidade (H_0) é verdadeira. Contudo, deve ser observado que o valor de p para o Tolueno foi limítrofe, ou seja, próximo de 0,01. Dessa análise, observa-se que não existe diferença significativa entre as médias para os dois tipos de análise, isto é, a olfatométrica e cromatográfica. Isso implica dizer que a concentração odorante medida por meio do LPO olfatométrico ou pela técnica de cromatografia gasosa-espectrometria de massa, produzem, aproximadamente, a mesma medida média de concentração, a diferença está no fato de que o sistema CG-EM, além de quantificar, é hábil em identificar e separar os compostos odorantes. Entretanto, devem ser levantadas as seguintes considerações:

a - Neste trabalho, deve-se considerar que foi criado um sistema de geração de atmosfera, onde teve-se um domínio sobre as variáveis concentração inicial, volume da alíquota, volume do saco de *Tedlar*[®], além do conhecimento prévio da temperatura e pressão ambiente. Dessas variáveis, a concentração é muito importante na obtenção de resultados confiáveis, visto que, de acordo com pesquisadores como LE CLOIREC (1991), CRUMP (1995), JIANG (1996), DE MELO LISBOA (1996) e QUEIROZ *et al.* (2002), a concentração sendo elevada não haverá necessidade de concentração das amostras;

b - Também deve ser levado em conta o sistema de amostragem, para o qual foi levado em consideração as condições do objeto de pesquisa. Segundo CRUZ e CAMPOS (2002), no caso particular da amostragem ativa com cartuchos, devem ser respeitadas três variáveis importantes: tipo de material adsorvente, o qual deve ser escolhido de acordo com o que se deseja coletar e o volume seguro de amostragem, tipos de cartuchos de amostragem e o tipo de amostragem, isto é, ativa ou passiva. Na amostragem ativa, deve ser dada especial atenção à vazão e tempo de amostragem, afim de que não ocorra perda do material coletado. Deste modo, deve ser levada em consideração a metodologia de amostragem empregada por cada pesquisador. SCHAEFER (1977) usou como sistema de amostragem a extração com solventes orgânicos. Enquanto que DEFOER *et al.* (2002) utilizaram sacos de *nalophane* para amostrar o odor e cartuchos contendo *Tenax TA*[®] para amostragem ativa dos compostos contidos no odor. GRALAPP *et al.* (2000) e FAKHOURY *et al.* (2000) usaram sacos de *Tedlar*[®] para coletar os odores. Após a coleta, as amostras foram encaminhadas para análise olfatométrica e cromatográfica, onde foram usados métodos diferentes de amostragem para análise cromatográfica;

c - Outro aspecto importante a ser considerado é o método de recuperação da amostra. Neste trabalho, foi realizada a recuperação via DTA, um método que, segundo estudiosos, permite recuperar amostras com mínima perda. DEFOER *et al.*(2002) em suas pesquisas usaram a DTA;

d - Do mesmo modo, devem ser levados em conta os equipamentos olfatométricos e cromatográficos utilizados, uma vez que diversas variações experimentais podem vir a ocorrer. Conforme MCGINLEY e MANN (1998) e BOCKREIS e STEINBERG (2003), com respeito a olfatometria, podem ser citadas diferenças com relação ao *design* do equipamento, por exemplo, variação do tamanho do diâmetro mínimo da face de apresentação dos tubos de percepção olfatométrica. Em relação ao aspecto operacional, pode-se citar a taxa de apresentação do fluxo de odor aos jurados. Igualmente, não deve ser esquecido o fator concentração humana no momento da análise, a despeito de todos os cuidados que devem ser tomados conforme as normas olfatométricas.

e - Semelhantes considerações devem ser feitas a respeito da análise cromatográfica, especificadamente com relação ao sistema CG-EM, cuja importância analítica ocupa lugar de destaque. No sistema CG-EM são inúmeras as variáveis que devem ser consideradas, mas pode se destacar a forma de injeção da amostra, o tipo de fase estacionária da coluna cromatográfica, o comprimento da coluna e o seu diâmetro interno, tipo e vazão da fase móvel, entre outros. Além dessas variáveis, há os parâmetros operacionais que influenciam também o desempenho das análises, tais como uso dos *splits* e as condições da programação do forno de aquecimento.

Finalmente, apesar das considerações feitas, é necessário ficar evidente que o objeto de estudo deste trabalho é diferente, haja vista, os autores citados terem pesquisado odores coletados de fontes de emissões odorantes, identificando os principais compostos responsáveis pelo odor. Por outro lado, nesta pesquisa, os odores foram criados a partir de um sistema de geração de atmosfera com a finalidade de investigar o LPO de cada composto específico. Portanto, a partir da análise e discussão dos resultados obtidos no presente trabalho foi desenvolvido um fluxograma do procedimento a ser seguido para futuras investigações do LPO de outros compostos odorantes. Na FIG. 11 é apresentado um modelo de fluxograma para investigação do LPO de compostos odorantes a partir da metodologia e dos resultados encontrados no presente trabalho.

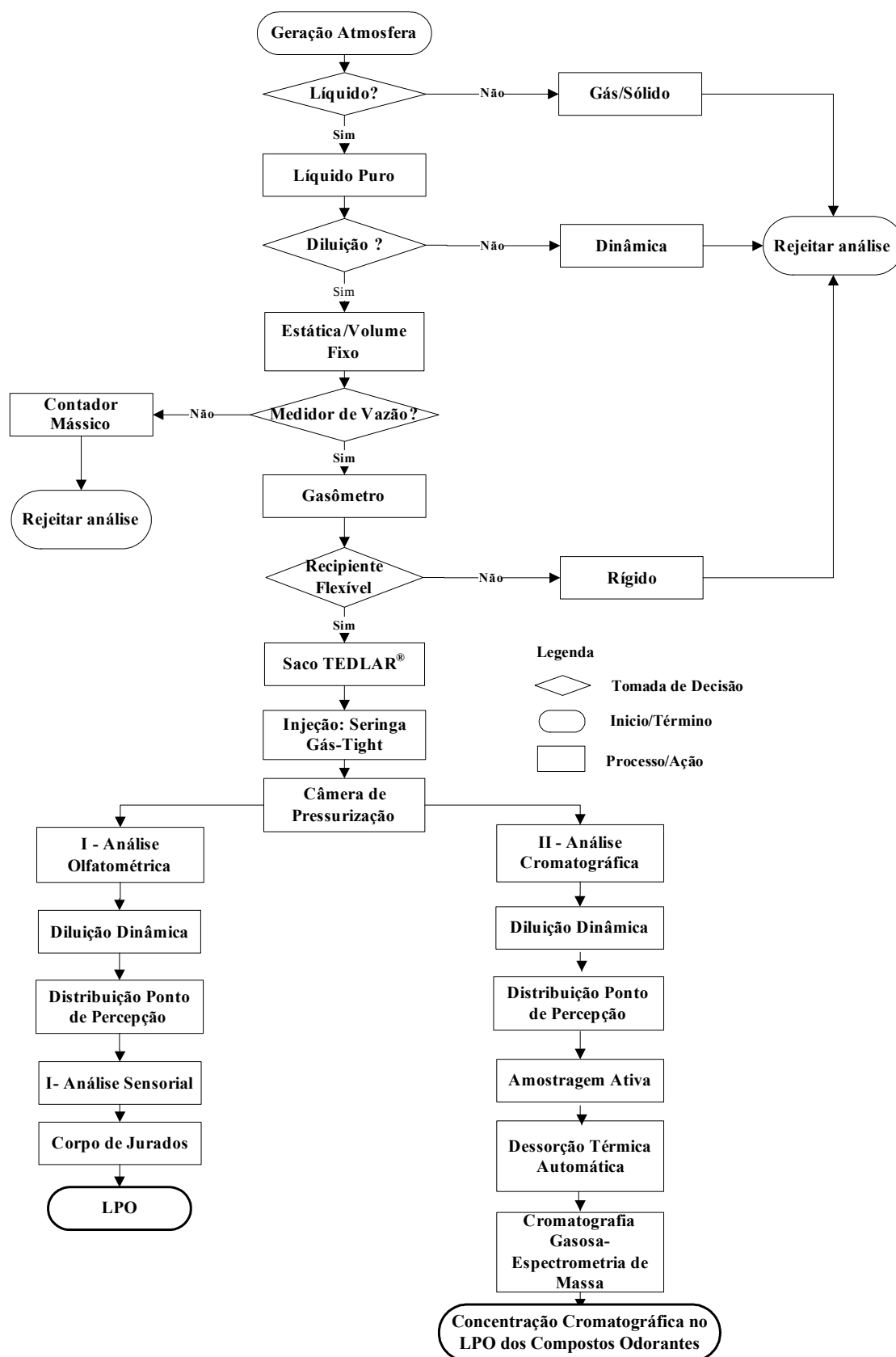


FIGURA 11 - Modelo de fluxograma para investigação do LPO de compostos odorantes a partir de um sistema de geração de atmosferas.

O modelo de fluxograma proposto (apresentado na FIG. 11) para investigação do LPO parte do estabelecimento de um sistema de geração de atmosfera artificial. No topo do fluxograma encontra-se o módulo indicativo do tipo de sistema empregado para determinação do LPO. Nesse sistema é estabelecido um critério de decisão, em que está decidido o uso de líquidos puros (padrões analíticos – p.a), com 99,00% de grau de pureza.

Na sequência, para gerar a atmosfera, o método de diluição estática é o escolhido. A opção deve-se ao fato de que a diluição estática permite um controle maior das variáveis volume da alíquota e volume do gás diluente. O volume do gás diluente a ser injetado nos sacos deve ser medido com gasômetro, pois este equipamento é preciso e possui custo acessível. A decisão de utilização de recipientes flexíveis (sacos de *Tedlar*[®]) se dá devido ao fato da câmara de pressurização do olfatômetro só aceitar esse tipo de material. A injeção da alíquota deve ser feita com microseringas *gas tight*, que possuem elevada precisão e não permitem perdas de líquidos voláteis.

Após a criação do sistema de geração de atmosferas, as amostras de compostos TEX são encaminhadas para análise olfatométrica e cromatográfica. Para a realização das análises, as amostras são introduzidas na câmara de pressurização do olfatômetro. Para investigação do LPO por via olfatométrica, o olfatômetro deve ser acionado, iniciando-se a diluição dinâmica. Gerada a diluição dinâmica, o odor é enviado para os pontos de percepção e, posteriormente é sentido pelos membros do corpo de jurados e, então, é determinado o LPO dos compostos TEX.

Para investigação da concentração cromatográfica no LPO com o cromatógrafo gasoso-espectrômetro de massa, também é acionado o olfatômetro, iniciando-se com a diluição dinâmica. O objetivo é simular as mesmas condições experimentais da determinação do LPO por olfatometria, procurando garantir que a amostragem ativa do odor seja capaz de coletar as amostras no LPO sentido pelo corpo de jurados. Posteriormente, as amostras coletadas devem ser encaminhadas para o sistema de análise físico-química, ou seja, o sistema DTA-CG-EM. Com a identificação e quantificação dos compostos amostrados, é então realizada a ANOVA, objetivando observar o quanto as duas medidas são significativamente iguais ou diferentes entre si.

4.5. COMPARAÇÃO ENTRE AS NORMAS OLFATOMÉTRICAS DA ASTM E CEN, E DO MODELO DE PROBABILIDADE UNITÁRIA (*PROBIT*)

Neste item está apresentada a análise de variância para o experimento *One-way*, ou seja, o experimento de comparação entre as normas olfatométricas E-679-91, da ASTM (1997) e EN 13.725 da CEN (2003), e o Modelo *PROBIT*. Os resultados são avaliados partindo-se do sistema de geração de atmosfera artificial numa concentração básica de 60 ppm_v para os compostos TEX, com número de repetições de $n = 12$ para cada composto. Em cada experimento, foram gerados no olfatômetro três resultados médios. Por exemplo, para a concentração de entrada de 60 ppm_v foram obtidas três médias de LPO, uma relativa à norma da ASTM, outra correspondente à norma da CEN e outra relativa ao Modelo *PROBIT*. Nas TAB. 39, 40 e 41 estão apresentados os resultados médios obtidos.

TABELA 39 - Médias do LPO para o Composto Tolueno, segundo as normas EN 13.725, E679-91 e Modelo *PROBIT*.

EN 13.725 (ppb _v)	E-679-91 (ppb _v)	Modelo <i>PROBIT</i> (ppb _v)
28,00	30,48	22,68
28,06	33,17	23,25
29,56	34,29	24,53
30,21	35,33	27,77
33,41	33,41	27,06
34,46	41,70	26,88
36,19	48,78	22,39
38,00	46,36	32,50
42,08	46,62	40,03
43,13	48,92	40,82
54,45	54,46	50,19
56,82	56,82	53,62

TABELA 40 - Médias do LPO para o Composto Etilbenzeno, segundo as normas EN 13.725, E-679-91 e Modelo *PROBIT*.

EN 13.725 (ppb _v)	E-679-91 (ppb _v)	Modelo <i>PROBIT</i> (ppb _v)
7,08	7,12	5,82
8,03	7,90	5,73
8,32	8,56	6,61
8,60	7,45	6,23
8,73	8,50	6,57
9,17	9,06	7,55
9,45	12,46	8,98
9,68	10,64	9,46
9,80	10,57	8,85
10,29	15,74	11,68
10,40	11,24	9,79
11,01	12,02	10,27

TABELA 41 - Médias do LPO para os Compostos Xilenos, segundo as normas EN 13.725, E-679-91 e Modelo *PROBIT*.

EN 13.725 (ppb _v)	E-679-91 (ppb _v)	Modelo <i>PROBIT</i> (ppb _v)
15,86	14,49	12,41
17,14	16,74	15,50
18,50	18,50	16,77
20,15	19,08	18,79
20,37	20,00	17,05
20,50	19,56	18,79
20,56	21,75	19,99
21,83	18,57	18,78
22,65	20,04	19,67
23,08	19,55	19,55
23,36	21,63	19,34
23,59	23,59	21,68

Para os resultados apresentados nas TAB. 39, 40 e 41, foram obtidas as médias de 37,86 ppb_v (EN 13.725), 42,53 ppb_v (E-679-91) e 32,64 ppb_v (*PROBIT*) para o Tolueno. Para o Etilbenzeno, foram alcançadas as médias de 9,21 ppb_v (EN 13.725), 10,10 ppb_v (E-679-91) e 8,13 ppb_v (*PROBIT*). Já para os Xilenos, foram determinadas as médias de 20,63 ppb_v; 19,46 ppb_v e 18,19 ppb_v para as respectivas normas EN 13.725, E-679-91 e Modelo *PROBIT*.

Contudo, como a média é uma medida descritiva dos resultados obtidos, apenas com ela não é possível determinar se esses resultados são ou não diferentes entre si. Portanto, apenas o fato de se ter médias maiores, em termos de valores absolutos, pode não necessariamente significar que sejam diferentes entre si, e que determinada norma ou ensaio tenha melhor desempenho em relação a outra apenas pela média dos resultados.

Por conseguinte, apenas pelos valores das médias não se pode determinar que com determinada norma foi obtido um maior ou menor LPO por via olfatométrica. Assim, os LPO determinados por via olfatométrica foram submetidos a um teste de hipótese. Nas TAB. 42, 43 e 44 são apresentados os resultados da ANOVA para o planejamento experimental *One-way*, com a finalidade de determinar se existe, ou não, diferença entre as normas e o modelo entre si.

TABELA 42 - ANOVA do planejamento *One-way* para as Normas EN 13.725, E-679-91 e o *PROBIT* dos resultados do LPO determinado por via olfatométrica para o Tolueno.

Análise de Variância para o LPO do Tolueno					
Fonte de Variação	G.L.	SQ	MQ	F	Valor p
Norma	2	586,9	293,4	2,98	0,064
Erro	33	3.245,3	98,3		
Total	35	3.832,2			

TABELA 43 - ANOVA do planejamento *One-way* para as Normas EN 13.725, E-679-91 e o *PROBIT* dos resultados do LPO determinado por via olfatométrica para Etilbenzeno.

Análise de Variância para o LPO do Etilbenzeno					
Fonte de Variação	G.L.	SQ	MQ	<i>F</i>	Valor <i>p</i>
Norma	2	23,52	11,76	3,08	0,060
Erro	33	126,12	3,82		
Total	35	149,64			

TABELA 44 - ANOVA do planejamento *One-way* para as Normas EN 13.725, E-679-91 e o *PROBIT* dos resultados do LPO determinado por via olfatométrica para Xilenos.

Análise de Variância para o LPO do Etilbenzeno					
Fonte de Variação	G.L.	SQ	MQ	<i>F</i>	Valor <i>p</i>
Norma	2	35,71	17,86	3,02	0,062
Erro	33	194,95	5,91		
Total	35	230,67			

Partindo-se dos resultados apresentados nas TAB. 42, 43 e 44 e comparando-os com o critério de decisão estabelecido:

- Se $p < 0,01$ as médias são significativamente diferentes a 1%;
- Se $p > 0,01$ as médias não são significativamente diferentes a 1%.

Tem-se:

- Tolueno: $p = 0,064$, assim $p > 0,01$;
- Etilbenzeno: $p = 0,060$, assim $p > 0,01$;
- Xilenos: $p = 0,062$, assim $p > 0,01$;

Consequentemente, para cada composto TEX, ao nível de significância de 1%, associado a cada LPO, encontra-se a hipótese de nulidade (H_0), ou seja, todas as médias obtidas entre as normas não diferem estatisticamente entre si. Assim, apesar da aparente diferença apresentada entre as médias de cada norma, elas não são significativamente diferentes. Desse modo, não há a necessidade de realização do Teste *Tukey* para estabelecer a diferença mínima significativa, isto é, a menor diferença de médias de amostras que deve ser tomada como estatisticamente significativa, em determinado nível.

Todavia, deve ficar evidenciado que os três compostos apresentaram valores de (p) um pouco próximo de $p = 0,01$. Isso pode ser atribuído às diferenças de cálculos da concentração olfatométrica entre normas na consideração dos *outliers* mínimos e máximos para efetivação do resultado final. Uma vez que, os cálculos para determinação da média final são diferentes na Norma E-679-91 e na EN 13.725, assim como no Modelo *PROBIT*, apesar de todos

levarem em consideração a menor e maior sensibilidade dos jurados a determinado grau de diluição de um odor ou composto odorante. Na Norma E-679-91, para efeito dos cálculos, primeiramente são identificados os jurados que apresentaram pior e melhor desempenho; após, são realizadas correções para ambos. No primeiro caso, o jurado deve ser corrigido até o nível mais alto da concentração em ele tenha cometido erro em seu julgamento. Enquanto que para o jurado que apresenta melhor desempenho a estimativa é baseada em assumir que o erro deve ter ocorrido na mais alta diluição, ou seja, na menor concentração de odor.

Ainda em relação à Norma EN 13.725, o cálculo da concentração de odor é realizado em três intervalos, onde o primeiro intervalo é descartado, e os dois seguintes são levados em consideração na apresentação do resultado final. Para esses dois intervalos, é calculada a média geométrica, em seguida, são identificados os jurados que apresentaram o melhor e o pior limite individual. Na sequência é realizada uma razão entre a média geométrica geral e a média geométrica individual dos jurados com o melhor e o pior resultado, objetivando comparar os resultados das duas razões ao parâmetro de seleção dos resultados, o qual deve se encontrar dentro de um intervalo maior ou igual a -5 e menor ou igual a 5 . Caso os resultados das duas razões não estejam nesse intervalo, os seus limites individuais são descartados e um novo cálculo de média geométrica é realizado, afim de se estabelecer a concentração de odor.

Em relação ao Modelo *PROBIT*, é feito o cálculo da média aritmética, do desvio-padrão e da função de distribuição normal. Após, é feito um gráfico da curva de dose-resposta, pela plotagem dos dados das diluições geradas *versus* as respostas dadas pelos jurados.

Por fim, associada às diferenças de cálculo, deve ser levada em consideração a variável jurados, os quais podem influenciar bastante na apresentação do LPO final, que apesar de todas as restrições e recomendações impostas pelas normas olfatométrica, muitas vezes podem vir a não cumprir o estabelecido, afetando negativamente os resultados.

CAPÍTULO 5

5. CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

A aplicação da metodologia empregada e os resultados obtidos neste trabalho, conduzem as seguintes conclusões e recomendações:

CONCLUSÕES:

1. Ficou evidenciada a viabilidade de se investigar o Limite de Percepção Olfativa de compostos odorantes por meio de olfatômetro de diluição dinâmica e da cromatografia gasosa-espectrometria de massa.
2. A evolução das normas olfatométricas juntamente com a metodologia proposta neste trabalho atestam a necessidade de revisão do Limite de Percepção Olfativa para compostos odorantes previstos pela legislação brasileira.
3. A determinação do Limite de Percepção Olfativa por via olfatométrica demonstra a sensibilidade do sistema olfativo humano em conjunto com a eficácia do olfatômetro de diluição dinâmica, haja vista, o olfato humano ser capaz de responder em 15 segundos aos odores emanados pelos pontos de percepção do olfatômetro, e esse por sua vez é capaz de fornecer resultados matemáticos precisos e estatisticamente satisfatórios em tempo hábil.
4. Os resultados obtidos com a determinação do Limite de Percepção Olfativa por meio do dessorvedor térmico automático acoplado a cromatografia gasosa-espectrometria vem a comprovar a eficiência dessa técnica como determinante na identificação e quantificação de compostos odorantes.
5. A geração de compostos odorantes em sistemas de atmosfera padrão por meio de diluição estática em recipientes flexíveis apresenta-se como técnica viável para investigação do Limite de Percepção Olfativa, haja vista, esta técnica controlar variáveis importantes como, por exemplo, pressão atmosférica, temperatura ambiente e características físico-químicas dos compostos odorantes a serem avaliados.

6. A utilização da análise de variância mostrou não haver diferença no emprego das duas técnicas (olfatométrica e cromatográfica) quanto a investigação da concentração odorante. Contudo, a olfatometria é hábil na determinação, pois uma análise é realizada em tempo bastante curto, enquanto que o sistema DTA-CG-EM é hábil em separar e identificar os compostos presentes em determinado odor, além de quantificar os mesmos.
7. O emprego da análise de variância demonstrou não haver diferença significativa entre as médias das normas olfatométricas analisadas, ou seja, entre as Normas E679-91, EN 13.725 e Modelo *PROBIT*. Demonstrando que apesar de pequenas diferenças quanto ao cálculo do Limite de Percepção Olfativa por cada Norma, essas diferenças metodológicas não levam a diferenças significativas nos resultados.
8. Os resultados alcançados na metodologia empregada e comparados com outras metodologias, por exemplo, Leonardos *et al.* (1969), mostram a necessidade de revisão e uniformização na investigação do Limite de Percepção Olfativa, sobretudo no âmbito da legislação brasileira, já que as técnicas e normas olfatométricas vêm sofrendo grande evolução nos últimos 30 anos.
9. O Brasil precisa desenvolver sua própria norma olfatométrica, visto que, atualmente, para a avaliação de odores e de compostos odorantes é necessário o emprego de normas internacionais, por exemplo, a Norma EN 13.725 da Comissão Européia de Normalização.
10. Os Limites de Percepção Olfativa dos 53 compostos odorantes impostos pela legislação dos Estados de Santa Catarina, São Paulo, Goiás e Rondônia necessitam de revisão no âmbito experimental normativo e da legislação, levando em consideração os novos avanços da ciência, da tecnologia e as implicações das variações das emissões atmosféricas em relação as distâncias entre fonte e comunidade afetada.

RECOMENDAÇÕES:

As principais recomendações são:

1. Usar a metodologia proposta neste trabalho para investigar o Limite de Percepção Odorante de mais compostos odorantes, haja vista, a Legislação brasileira estabelecer limites para 53 compostos odorantes.
2. Elaboração de normas olfatométricas que permitam a quantificação do Limite de Percepção Olfativa dos compostos odorantes industrializados e comercializados no Brasil.
3. Promover um trabalho integrado entre órgãos ambientais, legislativos e instituições de pesquisa objetivando um estudo amplo e eficiente acerca de compostos odorantes e odores.
4. Pesquisar o Limite de Reconhecimento dos compostos odorantes por meio da metodologia proposta, ou seja, usando a olfatometria de diluição dinâmica e o sistema dessorção térmica automática acoplada a cromatografia gasosa – espectrometria de massa.
5. Investigar o poder odorante dos compostos odorantes e verificar a influência do mesmo com relação a fonte de odor e determinar Limites de Percepção de Olfativa de acordo como a menor ou maior distância da fonte odorante, levando em consideração fatores como dispersão atmosférica e velocidade do vento.
6. Recomenda-se a reprodução do experimento de Leonardos *et al.* (1969) em sala de odor, realizando a amostragem do odor com seringa *gas tight* e também por amostragem ativa. Posteriormente, a avaliar os resultados com relação a coerência e precisão.
7. Pesquisar o Limite de Percepção Olfativa de misturas que contenham compostos odorantes, objetivando observar se há influência do efeito sinérgico entre estes compostos.

REFERENCIAS

ANTUNES, P. de B. *Legislação ambiental*. 2 ed. Rio de Janeiro: Lumen Juris. 1998. p. 41-45.

ASTM E 679-91. *Standard practice for determination of odor and taste thresholds by a forced-choice ascending concentration series method of limits*. American Society for Testing and Materials. Philadelphia, PA. 1991. (Reapproved 1997).

AXEL, R. *A lógica molecular do olfato*. Trad. VAZ, M. Revista Le Scienze. São Paulo: Duetto Editorial. 2002. p. 78-83.

BAHRAMI, A. *Distribution of volatile organic compounds in ambient air of Tehran*. Archives of Environmental Health. v.56. n.4. 2001. p.380-383.

BALLACH, J.; GREUTER, B.; SCHULTZ, E.; JAESCHKE, W. *Variations of uptake rates in benzene diffusive sampling as a function of ambient conditions*. The Science of the Total Environment. v.243/244. 1999. p. 203-217. Disponível em: <www.elsevier.com/locate/scitotenv>. [Acesso em 16.maio.2005].

BARBETTA, P.A; REIS, M.M; BORNIA, A.C. estatística para cursos de Engenharia e Informática. São Paulo: ATLAS. 2004, 410p.

BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E.; *Planejamento e otimização de experimentos*. Campinas: Universidade Estadual de Campinas. 2005. 278p.

BELLI FILHO, P. *Stockage et odeurs des dejections animals cas du lisier de porc*. Rennes (France). Tese (Doutorado em Sciences Chimiques) – École Nationale Supérieure de Chimie, Université de Rennes. France, 1995. 210p.

BELLI FILHO, P.; DE MELO LISBOA, H. *Avaliação de emissões odorantes*. Revista de Engenharia Sanitária e Ambiental. Rio de Janeiro: Abes. v3. n.3. jul/set. v4. n.4. out/dez. 1998.

BOCKREIS, A.; STEINBERG, I. *European standards*. Section Waste Management and Waste Technology. Darmstadt University of Technology. 2003. Disponível em: <<http://www.iwar.bauing.tu-darmstadt.de/abft/index.html>> [Acesso em 28 de julho de 2005].

BOLDO LISBOA, M. *Metodologias olfatométricas para avaliação dos odores*. 2005. 26p. Relatório do Programa Institucional Bolsas de Iniciação Científica. Universidade Federal de Santa Catarina: Florianópolis. 2005.

BOOSE, T.; REUSING, G. *Odor assessment methodology for a complex industrial facility*. Odors and Toxic Air Emissions 2002. Water Environment Federation. 2002. Disponível em CD-ROW.

BRIAND, O.; MILLET, M.; BERTRAND, F.; CLÉMENT, M.; SEUX, R. *Assessing the transfer of pesticides to the atmosphere during and after application. Development of a multiresidue method using adsorption on Tenax and thermal desorption-GC/MS*. Anal. Bioanal. Chem. 2002. p. 848-852.

CABRAL, F. A. S. *Biofiltração para desodorização de reatores anaeróbios*. 2003. 81f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental). Pós-Graduação em Engenharia Ambiental. Universidade Federal de Santa Catarina: Florianópolis, 2003.

CAO, X. L.; HEWITT, C. N. *Thermal desorption efficiencies for different adsorbate/adsorbent systems typically used in air monitoring programmes*. Chemosphere: vol. 27, nº 5, p. 695~705, 1993.

CARMO JUNIOR, G. N. da R. *Otimização e aplicação de metodologias para análises olfatométricas integradas ao saneamento ambiental*. 2005. 174f. Tese (Doutorado em Engenharia Ambiental). Pós-Graduação em Engenharia Ambiental. Universidade Federal de Santa Catarina: Florianópolis, 2005.

CONSELHO FEDERAL DE ENGENHARIA, ARQUITETURA E AGRONOMIA. *A guerra verde*. Brasília. Ano VI, n.9. Março/abril 2002.

CROWL, D. A., LOUVAR, J. F. *Chemical Process safety: fundamentals with applications*. New Jersey, 1990.

CRUMP, D. R. *Volatile organic compounds in indoor air*. In: HESTER, R. E.; HARRISON, R. M. (org). *Volatile organic compounds in the atmosphere*. Reino Unido: The Royal Society of Chemistry. v.4. cap. 7. 1995. p.109-124.

CRUZ, L.P.S.; CAMPOS, V.P. *Amostragem Passiva de Poluentes Atmosféricos. Aplicação ao SO₂*. Química Nova: vol.25, nº 3, p. 406-411, 2002.

DE MELO LISBOA, H.; NOGUEIRA PALMA, L.; GUILLOT, J. M.; FANLO, J. L.; LE CLOIREC, P. *The odour problem in Brazil*. In: III CONGRES ODEURS & COV. Paris. Junho, 1995.

DE MELO LISBOA, H. *Contribution a la mise en oeuvre et a la validation de modeles de dispersion atmospherique applicables aux composés odorants*. Tese de Doutorado. Université de Pau et de Pays de L'Adour e Ecole Nationale Supérieure des Mines D'Ales. França. 1996.

DEFOER, N.; DE BO, I.; VAN LANGENHOVE, H.; DEWULF, J.; VAN ELST, T. *Gas chromatography-mass spectrometry as a tool for estimating odour concentrations of biofilter effluents at aerobic composting and rendering plants*. Journal of Chromatography A, 970. 2002. p.259-273. Disponível em: <www.elsevier.com/locate/jchroma> [Acesso em 16.maio.2005].

DEVI, A. P. I.; AXFORD, R. E. F.; FAYEZ, I.; MARAL, M.; OMED, H. *Pollution in Livestock production systems*. Wallingford: CAB International, 1994. 463p.

DIÁRIO OFICIAL DA UNIÃO. Resolução Conama nº 008 de 06 de dezembro de 1990.

EE-6. Guidelines for Odor Sampling and Measurement by Dynamic Dilution Olfactometry. Air & Waste Management Association. EUA, 1995.

EN 13.725. *Determination of odour concentration measurement by dynamic olfactometry*. (English Version). European Committee for Standardization: Brussels, 2003.

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY OF UNITED STATES. *Method for the determination of volatile organic compounds in ambient air using Tenax[®] adsorption and gas chromatography – mass spectrometry (GC-MS): method TO-1*. U.S. Environmental Protection Agency. 1984.

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY OF UNITED STATES. *Compendium of methods for the determination of toxic organic compounds in air: method TO-17*. U.S. Environmental Protection Agency, EPA 600/4 – 89-018. 1999.

FAKHOURY, K. J.; HEBER, A. J.; SHAO, P.; NI, J. Q. *Correlation of odor detection thresholds with concentrations of hydrogen sulfide, ammonia and trace gases emitted from swine manure*. In.: 2000 ASAE ANNUAL INTERNATIONAL MEETING SPONSORED, Wisconsin, 2000.

FERNANDEZ, B. *Contribution a l'elaboration d'une methodologie d'analyse physico-chimique de composés odorants*. Tese de doutorado. Université de Pau et des Pays de l'Adour. Ecole des Mines d'Alès. 165p., 1997.

FRANÇA, J.L.; VASCONCELOS, A.C. de; MAGALHÃES, M.H. de A; BORGES, S.M. *Manual para normalização de publicação técnico-científicas*. 6.ed. Belo Horizonte. Ed. UFMG, 2003. 230 p.

GEE, I. L.; SOLLARS, C. J. *Ambient air levels of volatile organic compounds in latin american and asian cities*. Chemosphere, v.36. n.11, 1998. p.2497-2506. Disponível em: www.elsevier.com/locate/chemosphere. [Acesso em 16.maio.2005].

GÉRIN, M.; GOSSELIN, P.; CORDIER, S.; VIAU, C.; QUÉNEL, P.; DEWAILLY, É. *Environnement et santé publique: fondements et pratiques*. Canada: Edisem, 2003. p.500-515.

GOBATO, E. A. A. F.; LANÇAS, F. M. *Comparação entre injeção na coluna ("on colum") e headspace dinâmico na determinação de benzeno, tolueno e xileno (BTX) em amostras de água*. Química Nova. 24v., n2. São Paulo, 2001. p. 176-179.

GODISH, T. *Air Quality*. 2ª Ed: Lewis Publishers, Inc. 1991.

GRALAPP, A. K.; POWERS, W. J.; BUNDY, D. S. *Comparison of olfactometry, gas chromatography, and electronic nose technology for measurement of indoor air from swine facilities*. Iowa State University: Management and Economics. ASL-R683. v.44, n.5. 2000. p.1283-1290.

GROSJEAN, E.; RASMUSSEN, R.A.; GROSJEAN, D. *Ambient levels of gas phase pollutants in Porto Alegre, Brazil*. Atmospheric Environment. v.32, n.20. 1998. p.3371–3379. Disponível em: www.elsevier.com/locate/atmosenviro. [Acesso em 16.maio.2005.]

GUIDELINE VDI 2449. *Determination of performance characteristics for the measurement of gaseous pollutants*. Part 1. February, 1995. 45p.

GUIDELINE VDI 3788. *Environmental meteorology dispersion of odorants in the atmosphere – fundamentals*. Part 1. July, 2000. 25p.

HAIR JR, J. F.; ANDERSON, R. E.; TATHAM, R. L.; BLACK, W. C. *Análise multivariada de dados*. Trad. SANT'ANNA, A. S.; CHAVES NETO, A. 5 ed. Porto Alegre: Bookman, 2005. 593p.

HAU, K. M.; CONNELL, D. W. *Quantitative structure-activity relationships (QSARs) for odor thresholds of volatile organic compounds (VOCs)*. Indoor Air. 1998. p. 23-33.

HOBBS, P. J.; MISSELBROOK; T. H.; PAIN, B. F. *Assessment of odours from livestock wastes by a photoionization detector, na electronic nose, olfactometry and gas chromatography-mass spectrometry*. J. Agric. Engng. Res. v.60. 1995. p.137-144. Disponível em: www.ipic.iastate.edu/reports/00swinereports/asl-683.pdf. [Acesso em 07.maio.2005].

HEALTH AND SAFETY EXECUTIVE. *Methods for the Determination of Hazardous Substances 33/2 – Sorbent tube standards*. Occupational Medicine and Hygiene Laboratory, 1997.

IWASAKI, Y. *The history of odor measurement in Japan and triangle odor bag method*. Tokyo Metropolitan Research Institute for Environmental Protection, 2001. p.37-41.

JIANG, J. K. *Concentration measurement by dynamic olfactometer*. Water Environment and Technology. June, 1996. p.39-45.

JIANG, J. K. *What area the areas for further research?*. Water Environment and Technology. v. 44. n.9. 2001. 17-25p.

LE CLOIREC, P.; FANLO, J. L.; DEGORGÉ-DUMAS, J. R. *Odeurs et désodorisation industrielles*. Ecole des Mines D'Alès. 1991.

LEGISLAÇÃO AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. Imprensa Oficial do Estado de São Paulo. Brasil. 1976.

LEGISLAÇÃO AMBIENTAL DO ESTADO DE SANTA CATARINA. Imprensa Oficial do Estado de Santa Catarina. Brasil. 1981.

LEGISLAÇÃO AMBIENTAL DO ESTADO DE RONDÔNIA. Imprensa Oficial do Estado de Rondônia. Brasil. 1997.

LEONARDOS, G.; KENDALL, D.; BARNARD, N. *Odor threshold determinations of 53 odorant chemicals*. Journal of the air Pollution Control Association. v.19., n.2. 1969. p.91-95.

LEWIS, R.; MAGERS, K.; SATTLER, A.; KHOURY, J.; MCCAWE, K.; MATHISON, S.; LEE, J. *Detection, identification and quantitation of odorous emissions using whole air sampling, gas chromatography/mass spectrometry and semiquantitative olfactometry*. Water Environment Federation. A&WMA Odors and Air Emissions 2004. Disponível em CD-ROM.

MAHIN, T. D. *Comparison of different approaches used to regulate odours around the world*. Water Environment and Technology. v.44. n.9, 2001. p.87-102.

MANUEL TECHNIQUE ET D'OPERATION. *Odile MC*. Montréal: Odotech. Avril, 2002.

MASUDA, J.; FUKUYAMA, J.; TONOLKE, M.; YAMAGUCHI, M. *Cryogenic trapping for determination of odor concentration*. Water Environment and Technology. v.50. n.4. p.121-124.

McGINLEY, C. M.; McGINLEY, M. A. *Odor quantification methods and practices at MSW landfills*. In.: 91st Annual Meeting and Exhibition San Diego of Air and Waste Management Association. 1998. Disponível em CD-R.O.W.

McGINLEY, M. A.; MANN, J. *European versus United States Odour - Odor Standards of Evaluation*. In.: WATER ENVIRONMENT FEDERATION 71ST ANNUAL CONFERENCE. Orlando. October 1998. p. 3-7.

McGINLEY, C. M.; McGINLEY, M. A. *The Gray Line between odor nuisance and health effects*. In.: 92st ANNUAL MEETING AND EXHIBITION SANT LOUIS OF AIR AND WASTE MANAGEMENT ASSOCIATION. 1999. Disponível em CD-R.O.W.

McGINLEY, C. M.; MAHIN, T. D.; POPE, R. J. *Elements success of odor*. In.: WEF ODOR -VOC 2000 SPECIALTY CONFERENCE. Cincinnati. 2000. Disponível em CD-R.O.W.

McGINLEY, C. M.; McGINLEY, M. A. *Odor intensity scales for enforcement, monitoring, and testing*. In.: AIR AND WASTE MANAGEMENT ASSOCIATION ANNUAL CONFERENCE. ODORS MANAGEMENT AND REGULATION. Hawaii, 2000. Disponível em CD-R.O.W.

McGINLEY, C. M.; McGINLEY, M.; McGINLEY, D. L. *Odor basics, understanding and using odor testing*. In.: XXII ANNUAL HAWAII WATER ENVIRONMENT ASSOCIATION CONFERENCE HONOLULU. 2000. Disponível em CD-R.O.W.

McGINLEY, C. M.; McGINLEY, M. A.; MANN, J. *Olfactomatics: applied mathematics for odor testing*. In.: WATER ENVIRONMENT FEDERATION ODOR -VOC 2000 SPECIALTY CONFERENCE. Cincinnati. 2000. Disponível em CD-R.O.W.

McGINLEY, C. M.; McGINLEY, M. A.; NICOLAI, R. E.; WOLFERT, L.; *Olfactometry flow rate criteria a multiple laboratory study - Part II*. In.: WATER ENVIRONMENT FEDERATION ODOR -VOC 2000 SPECIALTY CONFERENCE. Cincinnati. 2000. Disponível em CD-R.O.W.

McGINLEY, C. M.; McGINLEY, M. A. *Odor testing biosolids for decision making*. In.: WATER ENVIRONMENT FEDERATION SPECIALTY CONFERENCE: RESIDUALS AND BIOSOLIDS MANAGEMENT CONFERENCE. Austin, TX. 2002. Disponível em CD-R.O.W.

MINISTÈRE DE L'ENVIRONNEMENT. *Les odeurs et les nuisances olfactives*. Service de l'Environnement Industriel. Cahier Technnique de la Prévention des Pollutions. n.15. 1984.

MINITAB. *Minitab Statiscal Software*. Version 13.20. State College, Minitab Ins., 1998.

MONTGOMERY, D. C. *Design and analysis of experiments*. 4th ed. New York: John Wiley. 1996. 703p.

MONTGOMERY, D.C; RUNGER, G.C. *Estatística Aplicada e Probabilidade Para Engenheiros*. 2^a ed. LTC editora. São Paulo, 2003, 463p.

MORTON, C. M.; TUDMAN, S.; PIRNIE, M. *Methods for estimationg odor emissions*. Odors and Toxic Air Emissions 2002. Water Environment Federation. 2002. Disponível em CD-ROM.

NAGATA, Y. *Measurement of odor threshold by triangle odor bag method*. News report; Japan Environmental Sanitation Center. 1990. p. 118 – 127. Disponível em: www.env.go.jp/en/ar/odormeasure.pdf. [Acesso 17 de março de 2005].

NICELL, J. A. *Expressions to relate population responses to odor concentration*. Atmospheric Environment. v.37. 2003. p.4955–4964. Disponível em: www.elsevier.com/locate/atmosenviron. [Acesso em 10.dezembro.2004].

NISHIKAWA, J.; UENO, H.; TATSUICHI, H. M. S.; IWASAKI, Y. *Comparative study of two methods for olfactory measurement: triangular odor bag method and dynamic olfactometry*. Water Environment Federation. A&WMA Odors and Air Emissions 2004. Disponível em CD-ROM.

NORMA REGULAMENTADORA N^o 15. *Atividades e operações insalubres*. Portaria n^o 3.751. 23/11/1990. Brasil.

OHLWEILER, O. A. *Química análítica quantitativa*. 3 ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos Editora. 1981. 226p.

OCCUPATIONAL SAFETY AND HEALTH ADMINISTRATION. *Evaluation Guidelines For Air Sampling Methods Utilizing Chromatographic Analysis.*, 1997. 45p.

PIMENTEL, M. F.; BARROS NETO, B. de. *Calibração; uma revisão para químicos analíticos*. Química Nova. v.19. n.3. 1996. p.268 –277.

PERKIN ELMER THERMAL DESORPTION DATA SHEET N^o 17. England: PerkinElmer Co., 1990.

prEN 13.725. *Determination of odour concentration measurement by dynamic olfactometry*. European Committee for Standardization: Brussels. September, 1999.

PICELI, P. C. *Quantificação de benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos no ar de ambientes ocupacionais*. 2005. 131f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental). Pós-Graduação em Engenharia Ambiental. Universidade Federal de Santa Catarina: Florianópolis, 2005.

POWERS, W. J.; VAN HORN, H. H.; WILKIE, A. C.; WILCOX, C. J.; NORDSTEDT, R. A. *Effects of anaerobic digestion and additives to effluent or cattle feed on odor and odorant concentrations*. Journal Animal Science. v. 1999. p. 1411-1421. Disponível em: <http://jas.fass.org/cgi/reprint> [Acesso 07.junho.2005].

QUEIROZ, N.; DE MELO LISBOA, H.; EVANGELHO, M.; GUTIERRES, R. *Método de coleta de compostos orgânicos voláteis em cartuchos adsorventes*. Florianópolis: Universidade Federal de Santa Catarina. Apostila, 2002.

RESOLUÇÃO Nº 041/02. SECRETÁRIA DO MEIO AMBIENTE DO ESTADO DO PARANÁ. 2002.

RIBANI, M.; BOTTLI, C. B. G.; COLLINS, G. H.; JARDIM, I. C. S. F.; MELO, L. F. C. *Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos*. Química Nova. v.27. n.5. 2004. p.771-780. 2004.

ROSSITER, K. J. *Structure – odor relationships*. Chemistry. v.96. 1996. p. 3201-3240.

SASKIA, M. Van R. *Methods for gas chromatography olfactometry: a review*. Biomolecular Engineering. v.17. 2001. p.121-128.

SCHAEFER, J. *Sampling, characterisation and analysis of malodours*. Agriculture and Environment. v.3. Amsterdam: Elsevier Scientific Publishing Company. 1977. p.121-127.

SCHIFFMAN, S. S.; BENNETT, J. L.; RAYMER, J. H. *Quantification of odors and odorants from swine operations in North Carolina*. Agricultural and Forest Meteorology. n.108. 2001. p.213-240. Disponível em: <www.elsevier.com/locate/agrfomet>. [Acesso em 07.maio.2005].

SCHIRMER, W. N. *Amostragem, análise e proposta de tratamento de compostos orgânicos voláteis (COV) e odorantes em estação de despejos industriais de refinaria de petróleo*. 2004. 140f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental). Pós-Graduação em Engenharia Ambiental. Universidade Federal de Santa Catarina: Florianópolis, 2004.

SHUSTERMAN, D. *Critical review: the health significance of environmental odor pollution*. Archives of Environmental Health. v.47. n.1. january/february, 1992. p.76-87.

SILVA, T. S. *A proteção da qualidade do ar*. In.: II CONGRESSO INTERNACIONAL DE DIREITO AMBIENTAL – 5 ANOS APÓS A ECO 92. Anais. São Paulo, 1997. p. 257-276.

SILVA, G. P. A. *Avaliação de incômodos olfativos emitidos pela suinocultura – Estudos na bacia hidrográfica do Rio dos Fragosos e na região urbana do Município de Concórdia*. 2002. 109f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental). Pós-Graduação em Engenharia Ambiental. Universidade Federal de Santa Catarina: Florianópolis, 2002.

SNEATH, R. W.; CLARKSON, C. *Odour measurement: a code of practice*. Water Science and Technology. v.41. n.6. IWA Publishing, 2000. p. 23-31.

SOUSA, K. R. P. *Estudo sobre compostos orgânicos voláteis presentes no ar do município de Paulínia*. 2002. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Pós-Graduação em Engenharia Química. Universidade Estadual de Campinas: Campinas. p. 47-55.

SOUZA, F. M. S. de. *Simulação computacional do sistema olfativo dos vertebrados*. 2002. Dissertação (Mestrado em Ciências). Pós-Graduação em Psicobiologia. Universidade de São Paulo: Ribeirão Preto. 85p.

ST. CROIX SENSORY. *A detailed assessment of the science and technology of odor measurement*. USA, 2003. p.1-37.

STATISTICA. *Statistica Software*. Version 6.0. StatSoft. 2001.

TURBOMASS – GC MASS SPECTROMETER. *User's Tutorial*. United States of America: Perkin-Elmer Corporation, 1998.

TURBOMATRIX – THERMAL DESORBER INSTRUMENT MANUAL. United States of America: Perkin-Elmer Corporation, 2000.

VAN HARREVELD, A. P. *From odorant formation to odour nuisance: new definitions for discussing a complex process*. Water Science and Technology. v.44. n.9. IWA Publishing, 2001. p. 9-15.

VALENTE, A. L. P.; AUGUSTO, F.; RIEDO, C. R. F. *Análise quantitativa por cromatografia*. 2003. Disponível em: www.chemkeys.com. [Acesso em 10.maio.2006].

VAN HARREVELD, A. P. *Odor regulation and history of odor measurement in Europe*. Barcelona: Boletim Técnico OdourNet. 2002. p. 54-61. Disponível em: www.odournet.com/publications.html. [Acesso em 01.06.05].

VAN HARREVELD, A. P. *Odour management tools-filling the gaps*. Water Science and Technology. v.50. n.4. IWA Publishing, 2004. p. 1-8.

VAN HARREVELD, A. P.; HEERS, P.; HARSSEMA, H. *A review of 20 years of standardization of odour concentration measurement by dynamic olfactometry in Europe*, Journal Air & Waste Manage. Assoc. v.49. 1999. p. 705-715.

VENTUROLI, T. *O perfume do sucesso*. Revista Veja. Ano 41. n.37. 2004. p. 76-77.

VIEIRA, S.; HOFFMANN, R. *Estatística aplicada*. São Paulo: Atlas. 1989. 179p.

WU, C. H.; FENG, C.T.; LO, Y. S.; LIN, T. Y.; LO, J. G. *Determination of volatile organic compounds in workplace air by multisorbent adsorption/thermal desorption-GC/MS*. Chemosphere v.56. 2004. p.71–80. Disponível em: www.elsevier.com/locate/chemosphere. [Acesso em 17.abril.2005].

YAMAMOTO, N.; MATSUBASA, T.; KUMAGAI, N.; MORI, S. SUZUKI, K. *A diffusive badge sampler for volatile organic compounds in ambient air and determination using a thermal desorption-CG-MS system*. Analytical Chemistry: n° 74, p. 484-487, 2002.

ZAHN, J. A.; HATFIELD, J. L.; DO, Y. S.; DISPIRITO, A. A.; LAIRD, D. A.; PFEIFFER, R. L. *Characterization of volatile organic emissions and wastes from a swine production facility*. Journal of Environmental Quality. v.26. 1997. p.1687-1696.

ZOLGHADR, M.; RUPKE, M.; RIX, M. *Community involvement & participation – City of Toronto – ash bridges bay treatment plant odor impact assessment & control*. Canada: WEF/A&WMA Odors and Air Emissions. 2004.

ANEXO A – Distribuição F de *Snedecor* ($\alpha = 0,05$)

ANEXO B – DISTRIBUIÇÃO F DE *SNEDECOR* ($\alpha = 0,01$)