

# **CARACTERÍSTICAS, NATUREZA E MÉTODOS DE AMOSTRAGEM/ ANÁLISE DE GASES ODORANTES EMITIDOS EM PROCESSOS INDUS- TRIAIS: CASO DAS LAGOAS DE TRATAMENTO DE EFLUENTES**

**Waldir Nagel Schirmer<sup>1</sup>**  
**Marina Eller Quadros Lacey<sup>2</sup>**  
**Henrique de Melo Lisboa<sup>3</sup>**  
**Gilson Rodrigo de Miranda<sup>4</sup>**

## **RESUMO**

Os odores ambientais sempre fazem parte de uma situação ou processo, provocando as mais diversas reações de desconforto ambiental em toda uma população. O maior problema enfrentado, quando se tenta oferecer solução para as reclamações de odor feitas por uma comunidade, é a falta de padrões adequados para orientar as autoridades e administradores ambientais das empresas emissoras de tais poluentes. A legislação brasileira, em âmbito nacional, já há bastante tempo apresenta os odores como uma forma de poluição ambiental, onde o desconforto à população vizinha de potenciais emissores deve ser evitado. Nos processos industriais, várias são as operações relacionadas à emissão de compostos odorantes, independentemente da natureza do processo industrial. As substâncias relacionadas ao odor nessas unidades incluem uma enorme gama de compostos, compreendendo, principalmente, compostos orgânicos voláteis (COV) e inorgânicos como o sulfeto de hidrogênio (H<sub>2</sub>S), mercaptanas, amônia (NH<sub>3</sub>), etc. Além da percepção olfativa, vários destes compostos são altamente tóxicos. Com o aumento da consciência pública, as reclamações aos órgãos municipais tornaram-se freqüentes, fazendo com que hoje o tratamento de odores seja abordado juntamente com o tratamento de esgotos. Entretanto, antes de se buscar alternativas de controle, deve-se primeiramente identificar e quantificar o(s) composto(s) causador(es) do odor, através da adoção de técnicas de amostragem e análises mais adequadas à natureza dos gases em questão. O presente trabalho apresenta um estado da arte sobre a problemática do odor nas emissões industriais, apresentando desde os fundamentos do tema “odores” até a olfatométrica como ferramenta na avaliação das características odorantes.

<sup>1</sup> Universidade Estadual do Centro-oeste, Depto. de Engenharia Ambiental. Campus Irati, Rodovia PR 153, Km 07, Bairro Riozinho, Irati (PR), CEP 84.500-000. Tel.: (42) 34213014 e-mail: wanasch@yahoo.com.br

<sup>2</sup> Universidade Federal de Santa Catarina, Depto. de Engenharia Sanitária e Ambiental. Florianópolis, SC, Brasil.

<sup>3</sup> Universidade Federal de Santa Catarina, Depto. de Engenharia Sanitária e Ambiental. Florianópolis, SC, Brasil.

<sup>4</sup> Universidade Federal de Santa Catarina, Depto. de Engenharia Sanitária e Ambiental. Florianópolis, SC, Brasil.

**Palavras-chave:** emissões gasosas, odor, olfatométrica, lagoas de tratamento, poluição atmosférica.

## ABSTRACT

**Industrial odors: sampling and analytical methods in a wastewater treatment pond case study.** Environmental odors are an inherent part of any given process, and they may cause an array of reactions. In several situations, odors are a source of environmental discomfort for a whole population. When trying to address to complaints by the local population, the biggest problem faced by environmental agencies and industries is the lack of adequate odor standards to guide them. Brazilian regulations, both on federal and state level, are now characterizing odors as a form of air pollution and state that odor discomfort on surrounding populations must be avoided by industries. In any industrial process there are a number of different operations related to odorous compound emissions. These compounds include, mainly, the VOC (volatile organic compounds), and inorganic compounds, such as hydrogen sulfide ( $H_2S$ ), mercaptanes, ammonia ( $NH_3$ ), etc. Besides olfactive perception issues, it is important to notice that many of these compounds are toxic. Along an increase in public awareness, complaints to public offices have become more frequent. Because of this reality, today odor treatment is planned with wastewater treatment processes. But before searching for treatment techniques, it is important to first identify and quantify the main odorous compounds using the sampling and analysis techniques most appropriate according to the nature of the gases in question. This paper presents the state of the art on odor problems due to industrial emissions. The fundamentals of the odor issue are presented along with the olfactometry technique as a tool to evaluate these odorous characteristics.

**Key words:** gaseous emissions, odor, olfactometry, treatment pond, air pollution.

## INTRODUÇÃO

Entre todos os tipos de poluição ambiental, os maus odores estão entre os mais difíceis de regular, isto porque um cheiro desagradável é considerado algo subjetivo e, portanto, legalmente indefinível. Com base neste princípio, as autoridades ficam impedidas de atuar, a não ser que os maus odores causem, simultaneamente, outro tipo de poluição reconhecida por lei. Por isso, são poucos os países onde há legislação para esta forma de poluição.

Historicamente, a percepção de odores na vizinhança de instalações industriais tem sido causa de preocupação para habitantes e autoridades de saneamento ambiental.

Segundo Kaye e Jiang (2000), em nível mundial, as reclamações a respeito de odores já representam mais de 50% das denúncias ambientais encaminhadas pela população aos órgãos de controle ambiental.

Apesar da crescente preocupação em relação a esta questão no Brasil, são poucos os estudos realizados em torno do tema. A maior parte das pesquisas, em Engenharia Sanitária, ainda apóia-se sobre tratamento de resíduos sólidos e líquidos bem como águas de abastecimento. Nos últimos anos, vem-se dando maior importância ao tema, decorrente justamente do aumento da consciência pública em torno dessa questão e do aumento do número de reclamações junto aos órgãos ambientais. A exemplo do que já ocorre em outros países, espera-se também no Brasil a implementação de uma política eficiente de controle e minimização de fontes geradoras de gases odorantes.

## Odores

### 1 Conceitos

Odores são resultantes das sensações de moléculas químicas de naturezas diversas (orgânicas ou minerais voláteis com propriedades físico-químicas distintas) que interagem com o sistema olfativo de um corpo, causando impulsos que são transmitidos ao cérebro (Prokop, 1986; Belli e Lisboa, 1998). O nariz humano é altamente sensível, capaz de detectar os odores em concentrações extremamente baixas. (Hesket e Cross, 1989).

Para a WEF (1995), “os odores referem-se à sensação resultante do estímulo do sistema olfativo, que consiste basicamente de dois subsistemas: o epitélio olfativo e o nervo trigeminal”. Substâncias que ativam este sistema provocando a sensação de odor são denominadas odorantes. A ocasião e a quantidade necessárias a causar um incômodo difere de uma pessoa para outra. Os compostos odoríferos incluem as moléculas orgânicas e inorgânicas. As duas principais moléculas inorgânicas são o ácido sulfídrico e a amônia. Os odores inorgânicos são geralmente resultantes da atividade biológica, as quais decompõem a matéria orgânica e formam uma variedade de gases mal odorantes, tais como: indóis, escatóis, mercaptanas e aminas (WEF, 1995; Carmo Jr., 2005).

### 2 Características dos odores

A sensação provocada pela exposição a uma mistura odorante pode ser avaliada sob três aspectos distintos: qualidade, hedonicidade (agradável ou desagradável) e intensidade (Carmo Jr, 2005).

## 2.1 Qualidade de um odor

A qualidade do odor, também conhecida como “caráter do odor”, é uma escala de medida nominal (categoria). O odor é caracterizado usando um vocabulário de referência para gosto e sensação de odor. A tonalidade afetiva de um odor é imediatamente estimada, podendo ser agradável, aceitável, desagradável ou intolerável. As noções são muito subjetivas já que a sensação olfativa é individualizada, embora os tipos de respostas sejam geralmente análogos a uma população homogênea (Fernandez, 1997).

## 2.2 Intensidade de um odor

A intensidade percebida de um odor é relativa à força do odor acima do limite de reconhecimento (supralimite). A norma ASTM E544-75<sup>5</sup>, “Prática padrão para referência supralimite de intensidade de odor”, apresenta dois métodos referenciando a intensidade de ambientes com odor: Procedimento A - Método da escala dinâmica e Procedimento B - Método da escala estática. O método da escala dinâmica utiliza um olfatômetro, dispositivo com fluxo contínuo de um odorante contínuo padrão (butanol) para apresentação a um júri. O júri compara a intensidade observada de uma amostra de odor a um nível de concentração específico do odor padrão do dispositivo do olfatômetro. A intensidade é usualmente representada usando uma categoria de escala subjetiva (exemplo: fraca-moderada-forte) por magnitude estimada subjetiva (exemplo: odor A é duas vezes tão forte quanto o odor B) ou por referência a um odor específico, do qual a concentração é ajustada até que os odores de referência e do teste tiverem a mesma intensidade percebida. A concentração e a intensidade estão relacionadas, e duas leis são propostas para explicar a relação de intensidade-concentração: a lei de Weber-Fechner [Equação (1)] e a lei de Stevens [Equação (2)] (Gostelow et al., 2001):

$$\text{Lei de Weber-Fechner :} \quad I = a \cdot \log C + b \quad (1)$$

$$\text{Lei de Stevens:} \quad I = KC^n \quad (2)$$

onde I é a intensidade, C a concentração odorante e a, b, K, n são constantes.

A avaliação da intensidade odorante pode ainda ser desenvolvida utilizando-se o método do butanol (ou *método da escala estática*), que permite comparar a amostra a ser analisada com amostras de referenciais de odores. Este método utiliza uma escala de referência, com concentrações diferentes e conhecidas de soluções em água ou diluídas em ar inodoro (Perrin, 1994). A avaliação da intensidade odorante é feita conforme a norma ASTM E544-75 (1997). Essa prática compara a intensidade

<sup>5</sup> ASTM – AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. E 544-75. Standard practices for referencing suprathreshold odor intensity. American National Standard. Philadelphia, 1997.

de odor da fonte com a intensidade de uma série de concentrações de referência odorante, que neste caso é o n-butanol. A série de concentrações de butanol (diluída na água), feita para uma específica referência de diluição, serve como escala de referência. A Tabela 1 apresenta as diluições recomendadas conforme a norma francesa AFNOR (1990a) para piridina e 1-butanol. Segundo a norma VDI 3882-Parte 1 (determinação de intensidade do odor), para avaliar a intensidade de odor da amostra inalada, o júri deve classificar sua impressão de odor de acordo com o conceito especificado seguindo a escala mostrada na Tabela 2.

Tabela 1 - Intensidade dos odores para piridina e 1-butanol.

Concentração (g/L)	Nível	Intensidade do odor
0,001	1	Muito fraco
0,01	2	Fraco
0,1	3	Médio
1	4	Forte
10	5	Muito forte

Fonte: AFNOR apud Belli e Lisboa (1998)

Tabela 2 - Escala de categoria do odor.

Odor	Nível de intensidade
Extremamente forte	5
Muito forte	4
Forte	3
Distinto	2
Fraco	1

Fonte: VDI 3882 – Parte I (1992)

### 2.3 Hedonicidade de um odor

O valor hedônico é uma medida da agradabilidade do odor; uma categoria de julgamento quanto à característica do odor de ser ou não prazeroso. A polaridade prazer/desprazer é acompanhada de forte regularidade na sensação olfativa (Carmo Jr., 2005).

### 3 Natureza dos odores

As substâncias odorantes compreendem uma gama enorme de diferentes produtos químicos. Independente da estrutura ou função química à qual pertencem, as famílias das substâncias odoríferas conferem uma maior ou menor intensidade ao odor percebido e uma característica mais ou menos agradável a esta percepção (Chambolle apud Carvalho, 2001).

Le Cloirec et al. (1991) consideram os compostos odoríferos como uma mistura de gases compreendendo as seguintes famílias de compostos: nitrogenados (amônia, aminas, etc.), sulfurados (ácido sulfídrico, sulfetos, mercaptanas), oxigenados (acrilatos, butiratos, acetatos, éteres, ésteres, ácidos orgânicos, aldeídos, cetonas, álcoois, fenóis), hidrocarbonetos (alcanos, alcenos, aromáticos, etc.).

A Tabela 3 ilustra alguns dos compostos odorantes com seus limites de percepção (limite olfativo), geralmente inferior aos limites de toxicidade.

Tabela 3 - Limites de percepção e toxicidade de alguns compostos odoríferos.

Composto	Limite de toxicidade <sup>6</sup>	Limite de percepção
	<i>ppm</i>	<i>ppm</i>
Acetaldeído	78,0	0,21
Ácido acético	8,0	1
Ácido butírico	-	0,001
Ácido clorídrico	4,0	10
Acetona	780,0	100
Acroleína	0,08	0,21
Amoníaco	20,0	46,8
Anilina	4,0	1
Benzeno	10	4,68
Cloreto de benzila	0,08	0,047
Dimetil amina	8,0	0,047
Dióxido de enxofre	4,0	0,47
Etil mercaptana	0,4	0,001
Formaldeído	1,6	1
Metil etil cetona	155,0	10
Metil isobutil cetona	78,0	0,47
Metil mercaptana	0,4	0,0021
Metil metacrilato	78,0	0,21
Nitrobenzeno	0,08	0,0047
Paracresol	4,0	0,001
Paraxileno	78,0	0,47
Percloroetileno	78,0	4,68
Fenol	4,0	0,047
Piridina	4,0	0,021
Estireno	78,0	0,047
Ácido sulfídrico	8,0	0,00047
Tetracloroeto de carbono	8,0	100
Tolueno	78,0	2,14
Trimetilamina	-	0,00021

Fonte: Adaptado de Le Cloirec et al. (1991).

<sup>6</sup> Limite de exposição para até 48 horas semanais.

#### 4 Fonte de odores

Compostos odorantes, originados naturalmente ou de atividades industriais, são resultantes das reações e das transferências químicas e/ou biológicas (Kowal, 1993).

Le Cloirec et al. (1991) dividem as fontes odorantes em duas categorias:

- odores provenientes da fermentação, ou seja, da transformação de substâncias minerais ou vegetais em moléculas voláteis em meio aeróbio ou anaeróbio. Neste caso, todas as indústrias ligadas a resíduos como ainda demais atividades que requeiram processos biológicos;

- odores da indústria de transformação, como a agroalimentar, química, perfumaria, etc. Neste caso, os odores podem ser provenientes da própria matéria-prima, do produto intermediário ou final, ou ainda de algum subproduto. Essas fontes são de diferentes linhas de produção: armazenamento, síntese, secagem, manutenção, etc.

Muitos compostos odorantes resultam de atividades biológicas ou estão presentes no processo de emissão de substâncias químicas. A maior parte das substâncias odorantes deriva da decomposição anaeróbia da matéria orgânica que contém enxofre e nitrogênio; grande parte é gasosa ou, no mínimo, tem volatilização significativa. O peso molecular dessas substâncias geralmente é da ordem de 30 a 150 g. Substâncias com elevado peso molecular são menos voláteis e assim têm menos impacto nas questões relativas a odor (Prokop, 1986).

Numa refinaria de petróleo, por exemplo, vários são os odorantes oriundos das mais diversas etapas de refino. De modo geral, tais emissões incluem material particulado, hidrocarbonetos e outros compostos gasosos, principalmente óxidos de enxofre e nitrogênio, aldeídos, ácidos orgânicos, amônia, gás sulfídrico, etc. (Schirmer, 2004).

#### 5 Odores x Saúde

Os sintomas mais frequentemente atribuídos aos odores incluem irritação da garganta, olhos e nariz; dor de cabeça, náuseas, diarreia, rouquidão, inflamação na garganta, tosse, dores no peito, congestão nasal, palpitação, estresse, sonolência e alteração do humor. Geralmente, estes sintomas já aparecem logo nos primeiros contatos com os odores e diminuem (ou desaparecem) após cessada a exposição. Entretanto, indivíduos mais suscetíveis, como asmáticos ou alérgicos, tendem a permanecer com os sintomas ainda por um longo período além de, muitas vezes, ter seu quadro clínico agravado por essa exposição (Schiffman et al., 2001).

Para um grande número de moléculas odorantes, a irritação só é gerada a concentrações de 3 a 10 vezes superior à concentração necessária à detecção deste odor. Compostos sulfurados ou ainda aminados, podem gerar sintomas pela simples percepção, mesmo que estejam bem abaixo dos limites de toxicidade. Muitas vezes,

o limite de percepção não é excedido por um único componente da mistura odorante, mas por grande parte ou ainda todos deles. O sintoma pode ainda ser gerado por um copolvente (pó orgânico, endotoxina, microrganismos, etc.) presente na mistura odorante (Schiffman et al., 2000).

## 6 Odores nas estações de tratamento de águas residuárias

### 6.1 Considerações gerais

O lançamento para o ar de compostos odorantes a partir de estações de tratamento de águas residuárias constitui um fator fundamental para o problema de odores. Os processos biológicos anaeróbios responsáveis pela formação de odor produzem tanto gases inorgânicos quanto COV (Martin e Laffort, 1991; Stuetz e Frenchen, 2001). Para Belli e Lisboa (1998), os principais subprodutos que geram emissão de odores pertencem às famílias de compostos químicos tais como os sulfurados ( $H_2S$ , mercaptanas e outros polienxofres), nitrogenados ( $NH_3$ , aminas cíclicas) e hidrocarbonetos como fenóis, aldeídos, cetonas, álcoois e ácidos graxos voláteis.

Segundo Stuetz e Frenchen (2001), a partição de odorantes da água para a atmosfera depende basicamente dos seguintes fatores:

- pH e temperatura do líquido residual;
- turbulência do líquido;
- ventilação sobre a sua superfície;
- processos químicos e biológicos no interior do líquido.

### 6.2 Gases odorantes oriundos de águas residuárias

A produção de gases é um reflexo da atividade biológica anaeróbia que consome matéria orgânica, enxofre e nitrogênio presente em águas residuárias. Os principais compostos odorantes em ETE são os seguintes e podem ser assim descritos:

- *Sulfeto de hidrogênio*: vulgo gás sulfídrico, o  $H_2S$  é um gás incolor, corrosivo e extremamente tóxico. A produção de  $H_2S$  está ligada às condições de competição entre as bactérias metanogênicas e as sulfato-redutoras (Belli, 1995). O  $H_2S$ , o mais comum dos gases odorantes encontrados no sistema de coleta e tratamento de águas residuárias, tem como característica um odor de ovo podre. Apresenta limite de percepção olfativo extremamente baixo (0,47 ppb). O  $H_2S$  resulta da redução de sulfato pelas bactérias em condições anaeróbias.

- *Amônia*: é um gás incolor, tóxico, corrosivo e altamente reativo. Dissolve-se facilmente em água, onde se transforma em íon amônio. De odor bastante característico (pungente), a amônia é perceptível a concentrações acima de 50 ppm (Busca e

Pistarino, 2003). É produzida pela decomposição enzimática e bacteriológica de compostos nitrogenados (Hartung e Phillips, 1994).

- *Aminas, indol e escatol*: as aminas são compostos orgânicos (radical  $-NH_2$ ) derivados do amoníaco. Assim como a amônia, as aminas têm um odor desagradável aliado a uma alta toxicidade e podem estar relacionadas ao tratamento de águas residuárias (biomassa). O indol e o escatol (3-metilindol) são formados a partir da degradação das proteínas (Belli, 1995). Apresentam odor fecal nauseante e são formados por fermentação anaeróbica a partir do ácido aminotriptofane. O escatol é um poderoso odorante, percebido no ar a uma concentração de aproximadamente  $6,9.10^{-7}$  ppm (Schirmer, 2004).

- *Mercaptanas*: ao lado da amônia e gás sulfídrico, as mercaptanas (grupo com radical  $-SH$ ) estão entre os gases odorantes mais ofensivos em se tratando de emissão de efluentes. Quanto maior o peso molecular da mercaptana, mais intenso é o seu odor. Mesmo em concentrações muito baixas, são fortemente perceptíveis sendo, por isso, muito utilizadas como gases rastreadores de vazamento de outros gases tóxicos ou inflamáveis, como é o caso da terc-butil-mercaptana  $[(CH_3)_3CSH]$  na identificação do metano (gás natural) (Truppel, 2002).

- *Ácidos orgânicos, aldeídos, cetonas, álcoois, ésteres*: neste caso, todos apresentam odor desagradável e baixo limite de detecção olfatométrico (Luduvic et al., 1997). O cheiro característico dos ácidos alifáticos de peso molecular mais baixo passa progressivamente de forte e irritante nos ácidos fórmico e acético a extremamente desagradável nos ácidos butírico, valérico e capróico. Os ácidos de peso molecular mais elevado não têm muito odor por serem pouco voláteis. Os aldeídos também apresentam odores penetrantes e altamente desagradáveis. Com o aumento da massa molecular, esses odores vão diminuindo até se tornarem agradáveis nos termos que contêm de 8 a 14 carbonos (McMurry, 1992). Os álcoois mais elementares (metanol, etanol e propanol) são altamente voláteis e de odor característico, uma vez que o grupo OH constitui importante porção da molécula (Solomons, 1994). Os ésteres com cadeias moleculares menores têm odor agradável, sendo muitos deles utilizados na indústria (por possuírem essência natural de frutas).

- *Hidrocarbonetos (HC)*: são compostos formados essencialmente por carbono e hidrogênio. Os hidrocarbonetos classificam-se em dois grandes grupos: alifáticos e aromáticos (presença do núcleo benzênico). Os HC podem conter substâncias altamente tóxicas como o benzeno, tolueno, xileno, etilbenzeno (os BTEX, estes aromáticos) e os HPA (hidrocarbonetos poliaromáticos), todos largamente encontrados nos derivados do petróleo (Álvares Jr. et al., 2002; Silva et al., 2003). É importante destacar que não apenas os aromáticos apresentam odor, assim como nem todos os

aromáticos apresentam odor característico. O odor está intimamente relacionado à concentração de hidrocarbonetos em um determinado ambiente. Numa ETE, por exemplo, os maiores responsáveis pelo odor são exatamente os compostos desta classe, uma vez que sua elevada concentração acaba muitas vezes se sobrepondo a vários outros compostos individualmente bem mais odorantes. De modo geral, pode-se observar que cadeias lineares de compostos orgânicos alifáticos apresentam maiores níveis de reconhecimento de odor e este nível decresce com o aumento do peso molecular (Bichara, 1997).

## **7 Natureza das emissões atmosféricas gasosas**

Fatores como natureza física da fonte a ser abordada, características e origem dos odores daí emitidos são alguns dos aspectos a serem considerados na caracterização quali/quantitativa dos compostos odorantes. Com o objetivo de facilitar o estudo relativo às emissões atmosféricas, as fontes emissoras de gases a partir de processos industriais foram divididas em 3 categorias: emissões pontuais, emissões fugitivas e emissões evaporativas (Lyra, 2001).

As emissões pontuais, ou primárias, são as chaminés de fornos e caldeiras, unidades de processo como “vents”, flares, colunas de destilação e absorção (Lyra, 2001).

As emissões fugitivas incluem perdas de vapores e gases oriundas de equipamentos como bombas, válvulas, flanges, conexões, etc. A emissão destes equipamentos representa uma parcela significativa das emissões totais de uma planta de processamento de orgânicos, pois apesar de individualmente esses acessórios contribuirão pouco, o seu grande número faz com que o total de emissões seja bastante representativo (Lyra, 2001).

As emissões evaporativas são provenientes de áreas abertas para a atmosfera. Compõem este tipo de emissão as bacias de decantação, lagoas de estabilização, reatores abertos, separadores de água e óleo, redes de drenagem, tanques, ilhas de carregamento e torres de refrigeração (Lyra, 2001). No caso de superfícies aeradas, a taxa de emissão dos gases é maior, devido ao incremento no coeficiente de transferência de massa (aumento da área superficial do líquido) (Eklund, 1992). As fontes evaporativas representam parcela significativa das emissões odorantes de uma planta industrial, dada a sua grande área superficial.

## **8 Técnicas para amostragem de compostos gasosos odorantes**

A análise físico-química tem por objetivo identificar e quantificar as moléculas presentes num gás ou ar com odor. Neste caso, a utilização de um método de amostragem adequado é primordial para a análise destes compostos, uma vez que o

gás a ser avaliado pode conter vários compostos com propriedades diferentes, tais como massa molecular, função química, concentrações variáveis, níveis de odor e volatilidades distintas. A escolha depende principalmente das características das amostras a serem analisadas. Quando a concentração do composto no ar é elevada, a análise direta é possível sem a necessidade de concentrar as amostras. Do contrário, torna-se necessária a pré-concentração da amostra para sua análise (Le Cloirec et al., 1991).

### **8.1 Amostragem sem concentração**

Técnica utilizada quando a concentração dos compostos no ar é suficientemente elevada de modo a permitir sua caracterização. Compreende amostragem em materiais especiais como sacos plásticos, ampolas de vidro ou ainda containeres metálicos.

### **8.2 Amostragem com concentração**

Algumas vezes, a concentração do composto no ar está abaixo dos limites de detecção dos instrumentos analíticos. Assim, torna-se necessária a pré-concentração dos gases, que pode dar-se por absorção ou adsorção dos poluentes. Nos dois casos, tem-se a passagem de um volume de ar suficiente através de uma solução absorvente (no caso da absorção) ou ainda por leito adsorvente (adsorção). Tanto no caso da absorção quanto da adsorção, é necessário conhecer, a uma determinada temperatura e vazão, a capacidade de saturação da solução ou adsorvente. Caso a solução ou leito sejam saturados, a análise quantitativa já não é mais válida, uma vez que os compostos a serem avaliados poderão não ser mais retidos pelos seus respectivos suportes.

#### **a) Amostragem por absorção**

A técnica de absorção consiste na fixação seletiva dos compostos ou família de compostos, dosada sob a forma de uma solução ou precipitado que posteriormente serão analisados (Martin e Laffort, 1991). A absorção química é um método de análise simples, que permite a quantificação global de um gás. O procedimento baseia-se na inserção do gás a ser analisado em meio líquido reativo, que será posteriormente quantificado por análise gravimétrica ou fotométrica. As soluções absorventes devem permitir uma captura rápida e integral dos gases a serem analisados e são escolhidas em função da natureza dos compostos capturados e dos tipos de análise a serem feitas. A Tabela 5 mostra os gases odorantes e as soluções necessárias na sua captura (Le Cloirec et al., 1991).

Tabela 5 - Soluções absorvíveis por compostos odorantes.

<b>Poluentes capturados</b>	<b>Soluções absorventes</b>
SO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
NH <sub>3</sub>	HCl 0,1 N ou H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> 0,5%
Aminas	HCl 0,1 Eqg.L <sup>-1</sup>
Aldeídos e cetonas	NaHSO <sub>3</sub> 4%
H <sub>2</sub> S e mercaptanas	HgCl <sub>2</sub> 4%, Acetato de zinco

Fonte: Le Cloirec et al. (1991).

### b) Amostragem por adsorção

A amostragem sobre adsorventes sólidos é um dos métodos mais utilizados em razão da grande diversidade de suportes adsorventes (cobrindo praticamente todos os compostos), da simplicidade do processo de amostragem e da precisão do processo de análise. Na adsorção, os compostos (adsorvato) são fixados na superfície do sólido adsorvente por adsorção física (fisissorção). Em geral, existem adsorventes específicos para cada família de compostos (Tabela 6) (Le Cloirec et al., 1991).

Tabela 6 – Adsorventes utilizados na amostragem de COV e odorantes em geral.

<b>Adsorvente</b>	<b>Composto ou família</b>
Carbotrap, XAD, Tenax	Ácidos orgânicos
Carvão ativado	COV
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 5% sobre Chromosorb	Amônia
Sílica gel ativada	Aminas
Sílica gel ativada	Álcool
Carbotrap, XAD, Tenax	Ácidos orgânicos
Carvão ativado	COV
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 5% sobre Chromosorb	Amônia

Fonte: Le Cloirec et al. (1991).

O processo de amostragem consiste em passar um volume conhecido do gás a ser avaliado através de tubos (cartuchos) preenchidos com substâncias adsorventes próprias aos produtos amostrados. Este volume é função da concentração do poluente no gás (Le Cloirec, 1998). Pequenas bombas manuais para aspiração de ar garantem os volumes amostrados, sendo que as vazões de aspiração podem ser avaliadas em laboratório (Lisboa, 1996; Schirmer, 2004).

## **9 Métodos para análise quali/quantitativa de gases odorantes**

Uma vez amostrados, os compostos devem ser submetidos à análise para sua identificação e quantificação. A natureza do método de análise é função da natureza química do gás odorante: se orgânico ou inorgânico.

### **9.1 Métodos para análise de compostos orgânicos voláteis (COV)**

Na análise de COV por cromatografia a gás, a escolha da coluna cromatográfica é fator primordial para uma separação eficiente dos compostos. Neste caso, as propriedades da fase estacionária devem ser compatíveis com a natureza dos compostos a serem avaliados (no caso dos COV, a coluna deve ser de baixa polaridade ou mesmo apolar). Detectores convencionalmente utilizados na identificação de COV são o FID (ionização de chama) ou ainda espectrômetro de massas (universal - para todos os compostos). Na etapa de quantificação, após a obtenção do cromatograma, faz-se a integração dos sinais, a fim de transformar a área do sinal emitido pelo detector em uma medida relacionada à quantidade da substância analisada na amostra (Collins et al., 1990).

### **9.2 Métodos para análise de gases inorgânicos**

Compostos como  $H_2S$ , por exemplo, podem perfeitamente ser analisados por cromatografia a gás. Neste caso, cabe uma coluna específica bem como detector apropriado (detector fotométrico de chama - FPD). Alternativamente à análise cromatográfica, existem outras técnicas que podem ser perfeitamente utilizadas na análise/quantificação de gases inorgânicos. Estas técnicas incluem análises volumétricas, gravimétricas e espectrofotométricas e podem ser perfeitamente aplicáveis a certos COV, embora sejam essencialmente utilizadas na análise de poluentes atmosféricos como óxidos de nitrogênio, de enxofre e de carbono, ou ainda amônia, sulfeto de hidrogênio, etc.

## **10 Olfatometria**

Além das técnicas analíticas empregadas para a determinação da concentração dos gases odorantes, existem, atualmente, metodologias de avaliação das respostas de pessoas baseadas unicamente no estímulo de seu sistema olfativo: é a chamada olfatometria. A olfatometria baseia-se na importância das mucosas olfativas como os únicos captadores disponíveis na avaliação dos odores. Nestes estudos, o detector disponível para avaliação dos odores é o sistema olfativo do ser humano, encarregando-se de discriminar e identificar os corpos odorantes (Belli e Lisboa, 1998; Carmo Jr., 2005).

O aparelho utilizado na olfatometria é o olfatômetro. Este aparelho permite a realização da diluição de uma mistura odorante por um gás inodoro e apresentação da mistura diluída a um júri de pessoas, a fim de se determinar limite de percepção e intensidade do ar odorante avaliado. A resposta do olfatômetro é expressa em termos de *concentração odorante*. A norma VDI 3882-Part 1 (1992) estabelece que a concentração de uma dada amostra odorante é determinada pela diluição com ar puro até que o limite de percepção seja atingido. A concentração odorante de uma determinada amostra gasosa é dada em UO.m<sup>-3</sup> (leia-se: unidades de odor por metro cúbico de ar avaliado), onde, em nível de referência, 1 UO.m<sup>-3</sup> equivale à concentração em que 50% dos jurados percebe o odor e 50% não o percebe (limite de percepção odorante) (Carmo Jr., 2005).

## CONCLUSÕES

A questão acerca dos odores no Brasil ainda é bastante incipiente, tanto em nível acadêmico quanto de legislação, tomando-se como exemplo países como Alemanha, França, Holanda e Estados Unidos, que já há alguns anos impõem medidas de minimização do impacto odorante em indústrias potencialmente poluentes. Prova disso é que a maior parte das metodologias de medida e avaliação de odores provém destes países.

No Brasil, alguns estados definem em suas legislações estaduais que é proibida a emissão de substâncias odoríferas na atmosfera em quantidades que possam ser perceptíveis fora dos limites da área de propriedade da fonte emissora. Estas ainda apresentam padrões de qualidade do ar, ou seja, concentrações limites para determinadas substâncias no meio ambiente, não importando qual seja a sua fonte. Nestes regulamentos, os valores limites de concentração coincidem com os LPO (limites de percepção odorante) de 55 compostos cujos valores são conhecidos.

Até o presente momento, a resolução SEMA nº 041/2002, do estado do Paraná, é a única que determina um padrão de emissão em termos de unidades de odor. Esta define que “as atividades geradoras de substâncias odoríferas, com uma taxa de emissão acima de 5.000.000 UO/h (unidades de odor por hora), deverão promover a instalação de equipamento, previamente analisado pelo Instituto Ambiental do Paraná, visando a captação e remoção do odor, com eficiência mínima de 85%”.

Em nível federal, a Resolução CONAMA nº 382/2006, sancionada recentemente pelo presidente Lula, determina que “em função das características locais da área de influência da fonte poluidora sobre a qualidade do ar, o órgão ambiental licenciador poderá estabelecer limites de emissão mais restritivos, inclusive considerando o incômodo causado pelo odor além dos limites do empreendimento”.

Similarmente ao que já vem se observando em âmbito internacional, a expectativa é de que, também no Brasil, ocorra um aumento no controle de fontes industriais, como a adoção de padrões de emissão mais rígidos (específicos para fontes de diferentes naturezas) e a inclusão de um programa de medida e controle/abatimento de odores.

## REFERÊNCIAS

AFNOR – Association Française de Normalisation. 1990a. Mesure olfactométrique-Mesure de l'odeur d'un échantillon gazeux ou d'une atmosphère – intensité supraliminaire (X 43-103), Paris.

AFNOR – Association Française de Normalisation. 1990b. Qualité de l'air - atmosphères odorantes méthodes de prelevement (X 43-104), Paris.

ÁLVARES Jr., O. M.; LACAVA, C. I. V.; FERNANDES, P. S. 2002. **Tecnologias e gestão ambiental – Emissões atmosféricas**. Brasília: Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial (SENAI), 373 p.

ASTM – American Society for Testing and Materials E 544-75. 1997. Standard practices for referencing suprathreshold odor intensity. American National Standard. Philadelphia.

BELLI F°, P. 1995. **Stockage et odeurs des dejections animales cas du Lisier de porc**. Tese - École Nationale Supérieure de Chimie, Rennes (France), 210 p.

BELLI F°, P.; LISBOA, H. M. 1998. Avaliação de emissões odorantes. **Revista Engenharia Sanitária e Ambiental (ABES)**, 03(3/4):101-106.

BICHARA, M. J. 1997. Odores - parte I, aspectos básicos. **Revista Meio Ambiente Industrial**, 06:64-67.

BLISS, P. J.; SCHULZ, T.J.; SENGEL T.; KAYE, R. B. 1996. Odour measurement – Factors affecting olfactometry panel performance. **Wat. Sci. Tech.**, 34(3/4):549-556.

BUSCA, G.; PISTARINO, C. 2003. Abatement of ammonia and amines from waste gases: a summary. **Journal of loss prevention in the process industries**, 16:157-163.

CARMO Jr, G. N. R. 2005. **Otimização e aplicação de metodologias para análises olfatométricas integradas ao saneamento ambiental.** Tese (Doutorado em Engenharia Ambiental – Saneamento Ambiental) - Universidade Federal de Santa Catarina, 186 p.

CARVALHO, C. M. 2001. **Odor e biodesodorização em reatores anaeróbios.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Universidade Federal de Santa Catarina, 85 p.

CHAMBOLLE, T. 1984. **Les odeurs et les nuisances olfactives.** Cahiers Techniques de la direction de la prévention des pollutions. Ministre de l'environnement, n.15. 143 p.

COLLINS, C. H.; BRAGA, G. L.; BONATO, P. 1995. **Introdução a métodos cromatográficos.** 6. ed. Campinas (SP): Editora da Unicamp, 279 p.

EKLUND, B. 1992. Practical guidance for flux chamber measurements of fugitive volatile organic emission rates. **J. Air Waste Management**, **42**:1583-1591.

FERNANDEZ, B. 1997. **Contribution a l'elaboration d'une methodologie d'analyse physico-chimique de composes odorants.** Tese (Doutorado em Química e Microbiologia da Água) - Université de Pau et des Pays de l'Adour (France), 145 p.

GOSTELOW, P.; PARSONS, S. A.; STUETZ, R.M. 2001. Odour measurements for sewage treatment works. **Wat. Research**, **35**(03):579-597.

HARTUNG, J; PHILLIPS, V. R. 1994. Control of gaseous emissions from livestock buildings and manure stores. **Journal Agric. Engng Res.**, **57**:173-189.

HESKET, H. E., CROSS, F. L. 1989. **Odor control including hazardous/Toxic odours.** Lancaster: Technomic Publishing, 315 p.

KAYE, R.; JIANG, K. 1996. Comparison study on portable wind tunnel system and isolation chamber of VOC's from areal sources. **Water Science Technology**, **34**(3/4):583-589.

KORDON, A. K.; DHURJATI, P. S.; BOKRATH, B. J. 1996. On-line expert system for odour complaints in a refinery. **Computers. Chem. Engineering**, **20**:1449-1454.

KOWAL, S. 1993. **Desodorisation sur biofiltre à support consommable. Application du procédé base pour l'élimination de l'hydrogene sulfure.** Thèse (Doctorat Chimie de l'Environnement) – Université de Provence (France), 135 p.

LE CLOIREC, P.; FANLO, J. L.; DEGORGE-DUMAS, J. R.. 1991. **Odeurs et desodorisation industrielles.** Alès: Ecole des Mines D'Áles, 266 p.

LE COIREC, P. **Les composés organiques volatils dans l'environnement.** 1998. Nantes: Ecole de Mines de Nantes, 734 p.

LISBOA, H. M. 1996. **Contribution à la mise en oeuvre et à la validation de modèles de dispersion atmosphérique applicables aux composés odorants.** Tese (Doutorado em Química e Microbiologia da Água) - Université de Pau et des Pays de l'Adour (France), 195 p.

LUDUVICE, M. L.; PINTO, M. A.T. P.; NEDER, K. D. 1997. Controle de odores em estações de tratamento de esgoto. In: 19º CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 1997, Foz do Iguaçu. p. 107-116.

LYRA, D. G. P. 2001. **Caracterização e simulação das emissões atmosféricas de uma estação de tratamento de efluentes.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal das Bahia, 239 p.

MARTIN, G.; LAFFORT, P. 1991. **Odeurs et désodorisation dans l'environnement.** Paris: Tec & Doc Lavoisier, 422 p.

McMURRY, J. 1992. **Organic chemistry.** 3. ed. Pacific Grove: Brooks/Cole, 1212 p.

PERRIN M.L. 1994. L'olfactométrie ou la mesure des odeurs. **L'Environnement**, 38 (4/5):25-36.

PROKOP, W. 1986. **Air Pollution Engineering Manual.** EUA: Air & Waste Management Association. 234p.

SCHIFFMAN, S. S.; WALKER, J.; DALTON, P.; LORIG, T.; RAYMER, J.; SCHUSTERMAN, D.; WILLIAMS, C. 2000. Potencial health effects of odor from animal operations, wastewater treatment and recycling of byproducts. **Journal Agromed**, 07:70-81.

SCHIFFMAN, S. S.; BENNETT, J. L.; RAYMER, J. H. 2001. Quantification of odors and odorants from swine operations in North Carolina. **Agricultural and Forest Meteorology**, **108**:213-240.

SCHIRMER, W. N. 2004. **Amostragem, análise e proposta de tratamento de compostos orgânicos voláteis (COV) e odorantes em estação de despejos industriais de refinaria de petróleo**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Universidade Federal de Santa Catarina, 140 p.

SILVA, P. T. S.; GIOPPO, C. E. L.; SILVA, V. L. 2003. Caracterização e extração de hidrocarbonetos totais de petróleo em solo contaminado. In: 22º CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 2003, Joinville. 1 CD-Rom.

SOLOMONS, T. W. 1994. **Fundamentals of organic chemistry**. 4. ed. New York: J. Wiley, 1047 p.

STUETZ, R.; FRENCHEN, F. B. 2001. **Odours in Wastewater Treatment**. Cornwall (UK): IWA Publishing, 437 p.

TEETAERT, V. 1999. **Etude de materiaux adsorbants pour le prelevement de composes volatils odorants. Application au prelevement d'un effluent industriel**. Tese (Doctorat en Chimie et Microbiologie de l'eau) - Université de Pau et des Pays de l'Adour (France), 213 p.

TRUPPEL, A. 2002. **Redução de odores de uma lagoa de estabilização de esgoto sanitário e avaliação da qualidade de seu efluente**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Universidade Federal de Santa Catarina, 188 p.

VDI – VEREIN DEUTSCHER INGENIEURE – Olfactometry. 1992. VDI 3882 (part 1) - Determination of odour intensity. Berlin.

WATER ENVIRONMENT FEDERATION (WEF). 1995. **Odor Control in Wastewater treatment Plants**: manual of practice n° 2. New York: ASCE Manuals and Reports on Engineering Practice n° 82, 282 p.