

Mariana Mota Godke

**PROPOSTA DE METODOLOGIA PARA PRÉ-SELEÇÃO DE
JURADOS PARA CERTIFICAÇÃO OLFATOMÉTRICA**

Dissertação submetida ao
Programa de Pós-graduação da
Universidade Federal de Santa
Catarina para a obtenção do Grau de
mestre em Engenharia Sanitária e
Ambiental

Orientador: Prof. Dr. Henrique de
Melo Lisboa

Coorientador: Prof. Dr. Davide
Franco

Florianópolis

2014

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

Godke, Mariana Mota

Proposta de metodologia para pré-seleção de jurados para
certificação olfatométrica / Mariana Mota Godke ;
orientador, Henrique de Melo Lisboa ; coorientador, Davide
Franco. - Florianópolis, SC, 2014.

103 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa
Catarina, Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Ambiental.

Inclui referências

1. Engenharia Ambiental. 2. Olfatometria. 3.
Certificação olfatométrica. 4. Pré-seleção de jurados. I.
Lisboa, Henrique de Melo. II. Franco, Davide. III.
Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-
Graduação em Engenharia Ambiental. IV. Título.

Mariana Mota Godke

PROPOSTA DE METODOLOGIA PARA PRÉ-SELEÇÃO DE JURADOS PARA CERTIFICAÇÃO OLFATOMÉTRICA

Esta Dissertação foi julgada adequada para obtenção do Título de “mestre”, e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-graduação em Engenharia Sanitária e Ambiental.

Florianópolis, 15 de agosto de 2014.

Prof. William Gerson Matias, Dr.
Coordenador do Curso

Banca Examinadora:

Prof. Henrique de Melo Lisboa, Dr.
Orientador
Universidade Federal de Santa
Catarina

Prof. Davide Franco, Dr.^a
Coorientador
Universidade Federal de Santa
Catarina

Prof. Paulo Belli, Dr.
Universidade Federal de Santa
Catarina

Prof. Cátia Regina Silva De
Carvalho Pinto, Dr.
Universidade Federal de Santa
Catarina

Andreas Friedrich Grauer, Dr.
Membro externo

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador, professor Henrique, que sempre apoiou e valorizou o potencial de cada um de nós, respeitando as diferenças e dando liberdade para que desenvolvêssemos nossos trabalhos da melhor forma.

Ao meu coorientador, Davide Franco, que contribuiu com ideias muito interessantes para o andamento e finalização do trabalho.

Aos membros da banca, que aceitaram prontamente ao meu convite.

À Universidade Federal de Santa Catarina, por possibilitar tantas formas de enriquecimento de conhecimento, e onde passei os últimos oito anos da minha vida (muito bem vividos).

Ao Laboratório de Controle de Qualidade do Ar, onde pude desenvolver o meu trabalho desde a graduação e que me abriu tantas portas. Será eternamente uma boa lembrança da minha carreira.

Ao pessoal do laboratório, pela colaboração e ajuda nos momentos mais complicados. Em especial ao Leonardo, Vicente e Diogo, que foram minhas mãos nesses experimentos e me acalmaram quando mais precisava.

Ao laboratório da UNSW, *Water Research*, através dos profissionais Xing e Richard pela participação colaborativa nos experimentos.

Aos meus pais, que sempre tiveram a paciência e sabedoria para entender e aconselhar as escolhas profissionais de cada uma de nós. Obrigada por nunca medirem esforços pela nossa felicidade, serei eternamente grata e espero poder retribuir em dobro.

Às minhas irmãs, Ana Luísa e Larissa, que sempre me fazem refletir e renovar as minhas atitudes. São as minhas melhores amigas.

Ao Vinícius, por ser o amor da minha vida e estar sempre ao meu lado, mesmo que longe.

Aos meus amigos, que tornam os momentos de descanso mais felizes e cheios de histórias. Obrigada especial às Lulus, que se mantiveram sempre unidas apesar das distâncias impostas pela vida.

RESUMO

Uma das formas de se avaliar o impacto odorante causado por emissões atmosféricas é através da determinação da concentração odorante. Para tal, uma amostra do odor é coletada em campo e é analisada em laboratório por jurados olfatométricos certificados. Para certificar esses jurados, os laboratórios aplicam normalmente a metodologia recomendada pela norma CEN 13.725/2003, um processo oneroso, trabalhoso e que demanda bastante tempo. Na rotina laboratorial do Laboratório de Controle da Qualidade do Ar – LCQAr pertencente à Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC, foi detectado que a eficiência de seleção de jurados era insatisfatória, despendendo muitos recursos e tempo para a aprovação de poucos candidatos. Este trabalho teve como objetivo geral a proposição de um teste a ser aplicado previamente ao processo de certificação, visando aumentar a eficiência de aprovação de candidatos ao descartar primariamente pessoas menos aptas a serem certificadas. Para tal, foram utilizados de forma combinada conceitos contidos nas normas CEN 13.725 (CEN, 2003), ASTM 679 (2011) e ASTM 544 (2010) para a criação de uma nova metodologia. Ao todo 31 candidatos voluntários passaram pelo teste de pré-seleção e pela certificação. Como resultado principal, verificou-se um ganho de eficiência de aprovação de até 46% ao aplicar a nova metodologia de pré-teste em relação ao processo de certificação sem o uso da pré-seleção de candidatos. Os experimentos foram realizados no Laboratório de Controle da Qualidade do Ar – LCQAr, na Universidade Federal de Santa Catarina, com a contribuição do *Water Research Centre* da Universidade de *New South Wales* – UNSW da Austrália.

Palavras-chave: olfatometria, certificação, pré-seleção, jurados olfatométricos.

ABSTRACT

One way to assess the impact of odorous air emissions, is through the determination of odor concentration. To do this, an odor sample is collected in the field and is analyzed by a certified olfactometric jury at the laboratory. To have this certified jury, laboratories typically apply the methodology recommended by CEN 13 725/2003, which demands a lot of resources and time. For routine monitoring of the Laboratório de Controle da Qualidade do Ar - LCQAr of Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC, it was found that the efficiency of selection of olfactometric jury was unsatisfactory, spending a lot of resources and time to the approval of a few candidates. This work has as main objective to propose a test to be applied before the certification process, to enhance the efficiency of the approval of candidates through the discard of people that are less able to be certified. To this end, were used in combination concepts of CEN 13,725 (CEN, 2003), ASTM 679 (2011) and ASTM 544 (2010) for the creation of a new methodology. Altogether 31 volunteers participated of the test of pre-selection and certification. As main result, there was an efficiency gain of up to 46% in approval of candidates when the new methodology of pre-selection was applied. The experiments were performed at the Laboratório de Controle da Qualidade do Ar - LCQAr, Universidade Federal de Santa Catarina, with the contribution of the Water Research Centre, University of New South Wales - UNSW Australia.

Keywords: olfactometry, certification, preselection, olfactometric jury

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Odorante x odor.	5
Figura 2: Constituição da cavidade nasal.	7
Figura 3: Células do epitélio olfativo.	7
Figura 4: Exemplo da determinação da concentração odorante.	9
Figura 5: Intensidade odorante versus concentração para vários odorantes.	11
Figura 6: Roda de odor.	12
Figura 7: Métodos sensoriais e analíticos para medição de odor.	13
Figura 8: Condução do ar puro até o saco de amostragem.	35
Figura 9: Saídas de ar do olfatômetro.	39
Figura 10: Organização das amostras do Teste de Pré-seleção.	46
Figura 11: Distribuição da idade dos participantes.	51
Figura 12: Resultados de LPI na certificação pela norma europeia.	52
Figura 13: Avaliação do Critério 1 em função da idade dos candidatos.	55
Figura 14: Avaliação do Critério 1 em função da idade dos candidatos.	55
Figura 15: Avaliação dos LPI em função da idade dos candidatos - Critério 2.	58
Figura 16: Dados sem os <i>outliers</i> para o Critério 2 - Idade dos candidatos.	58
Figura 17: Avaliação dos resultados na certificação em função da idade dos candidatos.	61
Figura 18: Resultado da regressão logística.	62
Figura 19: Aplicação do Teste de Pré-seleção.	62
Figura 20: Resultados de LPI (frasco) de todos candidatos no teste de pré- seleção.	63
Figura 21: LPI pré-seleção x LPI certificação.	64

Figura 22: Resultado dos LPI (frasco) na pré-seleção, considerando a certificação.	65
Figura 23: Resultados de LPI na certificação.....	67
Figura 24: Resultados dos candidatos com LPI pré-seleção no Frasco 5.	68
Figura 25: LPI Pré-seleção = frascos 4, 5 ou 6.	69

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Resultados de testes preliminares da geração de atmosfera de referência com n-butanol na UNSW.	36
Tabela 2: Valores da escala odorante calculada para n-butanol.	44
Tabela 3: Resumo das respostas ao Critério 1.	53
Tabela 4: Correlação Idade x Critério 1.	56
Tabela 5: Resumo dos dados do Critério 2.	56
Tabela 6: Correlação para Idade x Critério 2.	59
Tabela 7: Resumo dos dados do Critério 2.	59
Tabela 8: Resultado da correlação LPI pré-seleção x LPI Certificação.	65
Tabela 9: Comparação entre as condições de teste de resultados.	70
Tabela 10: Perfil dos participantes.	81
Tabela 11: Resultados da Certificação pela norma europeia.	82
Tabela 12: Resultados da Pré-seleção.	83

LISTA DE QUADROS

Quadro 1: Critérios das legislações de odores em diferentes locais.	18
Quadro 2: Plano de Certificação.	21
Quadro 3: Exemplo de avaliação de respostas – método escolha forçada.	22
Quadro 4: Normas, aplicações e adaptações na metodologia.....	29
Quadro 5: Diluições inseridas no programa ODILE.	37
Quadro 6: Diluições inseridas no programa ODILE e concentrações limites de n-butanol.	38
Quadro 7: Descrição dos materiais utilizados.	41

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ASTM	American Society for Testing and Materials
atm	Atmosfera
CEN	Comitê Europeu de Normatização
h	Hora
K	Kelvin
LCQAr	Laboratório de Controle da Qualidade do Ar
LPI -ITE	Limite de percepção individual
LPO	Limite de percepção odorante
m	Metro
mL	Mililitro
ppb	Partes por bilhão
ppm	Partes por milhão
s	Segundo
SC	Santa Catarina
SEMA	Secretaria do Meio Ambiente e Recursos Hídricos
S_{ite}	Antilogaritmo do desvio padrão dos seus LPI
UFSC	Universidade Federal de Santa Catarina
UNSW	Universidade de New South Wales
UO	Unidade de odor
μg	Micrograma
μL	Micro litro

SUMÁRIO

SUMÁRIO 43

1	INTRODUÇÃO.....	1
1.1	JUSTIFICATIVA.....	2
1.2	OBJETIVOS.....	4
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
2.1	ODORES.....	5
2.1.1	<i>Fisiologia dos odores.....</i>	<i>6</i>
2.1.2	<i>Dimensões dos odores.....</i>	<i>8</i>
2.2	MEDIÇÃO DOS ODORES.....	13
2.2.1	<i>Medições analíticas.....</i>	<i>13</i>
2.2.2	<i>Medições sensoriais.....</i>	<i>14</i>
2.2.3	<i>Métodos senso-instrumentais (Nariz eletrônico).....</i>	<i>14</i>
2.3	LEGISLAÇÃO AMBIENTAL APLICADA AOS ODORES.....	15
2.3.1	<i>Legislação Brasileira.....</i>	<i>16</i>
2.3.2	<i>Legislação Internacional.....</i>	<i>17</i>
2.4	NORMATIZAÇÃO DAS AVALIAÇÕES OLFATOMÉTRICAS	18
2.4.1	<i>Norma CEN 13.725/2003.....</i>	<i>19</i>
2.4.2	<i>Norma ASTM E679/2011.....</i>	<i>24</i>
2.4.3	<i>Norma ASTM E544/2010.....</i>	<i>25</i>
2.5	SEGURANÇA NO USO DO N-BUTANOL.....	27
3	MATERIAIS E MÉTODO.....	29
3.1	PROCESSO DE CERTIFICAÇÃO.....	30
3.1.1	<i>Convocação dos jurados.....</i>	<i>31</i>
3.1.2	<i>Organização das sessões.....</i>	<i>31</i>
3.1.3	<i>Preparação do gás de referência.....</i>	<i>32</i>
3.1.4	<i>Determinação das diluições de entrada no programa Odile ..</i>	<i>36</i>

3.1.5	<i>Avaliação olfatométrica da Certificação</i>	39
3.2	PROPOSTA DE TESTE DE PRÉ-SELEÇÃO	40
3.3	AVALIAÇÃO ESTATÍSTICA DOS RESULTADOS.....	46
3.3.1	<i>Avaliação do perfil dos candidatos</i>	46
3.3.2	<i>Avaliação da interação dos testes de pré-seleção e certificação</i>	48
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	51
4.1	PROCESSO DE CERTIFICAÇÃO	52
4.1.1	<i>Branco laboratorial</i>	52
4.1.2	<i>Avaliação do resultado da Certificação pela norma europeia</i>	52
4.2	TESTE DE PRÉ-SELEÇÃO	62
4.2.1	<i>Comparação entre os LPI na Certificação e LPI na Pré-seleção</i>	64
4.2.2	<i>Avaliação dos resultados da pré-seleção considerando a certificação</i>	65
4.2.3	<i>Levantamento de condições de teste</i>	66
4.2.4	<i>Comparação entre as condições</i>	69
5	CONCLUSÃO	71
6	RECOMENDAÇÕES	73
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	75
	APÊNDICE 1 – TERMO DE ACORDO DE PARTICIPAÇÃO EM TESTES OLFATOMÉTRICOS.	79
	APÊNDICE 2 – DADOS BRUTOS DE LIMITES DE PERCEPÇÃO NOS TESTES OLFATOMÉTRICOS.	81

1 INTRODUÇÃO

O ar puro é uma parte importante de um ambiente saudável e sustentável. A qualidade do ar não se refere apenas à proteção da saúde da população contra poluentes, como partículas finas e monóxido de carbono, mas também contra o mal-estar causado por odores ofensivos (MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE NOVA ZELÂNDIA, 2003).

Os efeitos para a saúde advindos de grandes exposições às substâncias odorantes, variam de acordo com o tipo de substância. Como os compostos odorantes são naturalmente inalados, podem ser absorvidos pela corrente sanguínea e causar diversos males dependendo da sua origem.

Mesmo os compostos puramente odorantes, que não causam intoxicação ao homem, podem ser a causa de incômodos em relação à saúde geral, afetando a qualidade de vida dos indivíduos e podendo desencadear estresse psicológico, insônia, perda de apetite e mau humor (QUADROS, 2004).

Atualmente, o parâmetro olfatométrico mais utilizado em legislações e avaliações de impacto é a concentração odorante. Ela é definida como o valor da detectabilidade humana do odor através de diferentes diluições. Por ser um critério objetivo e mensurável (em unidade de odor por metro cúbico - UO.m⁻³), é facilmente aplicável em todo tipo de fonte odorante (GOSTELOW *et al.*, 2001).

Historicamente, normas como a americana ASTM E679 recomendam o uso de jurados com sensibilidade olfativa adequada para representarem a população geral nos testes de determinação da concentração odorante. Nas décadas de 80 e 90, uma série de pesquisas foram realizadas na Europa buscando um padrão universal para olfatometria (MCGINLEY et MCGINLEY, 2010). Estudos interlaboratoriais realizados à época mostraram que seria impossível representar a população e atender aos critérios de replicabilidade utilizando uma amostra pequena, como é a dos painéis de jurados. Com isso, determinou-se que os sensores envolvidos no teste de odor, isto é, os narizes humanos, devem ser padronizados (MCGINLEY et MCGINLEY, 2010). Neste contexto, em 2003 foi publicada a norma europeia CEN 13.725, estabelecendo critérios para a olfatometria. Dentre eles, procedimentos para certificação de jurados olfatométricos, tais como: utilização da substância n-butanol como odorante de referência e que os jurados certificados devem possuir sensibilidade ao n-butanol entre 20 a

80 ppb, com um desvio no log dos valores de limite de percepção menor de 2,3. A seleção de jurados, baseando-se nesses critérios, criou uma padronização de sensores (narizes humanos). Esse fato permite que os jurados possam ser substituídos sem prejuízo das análises.

Apesar de um jurado certificado poder ser um pouco mais sensível ou insensível do que o outro, a média de valores de sensibilidade ao n-butanol utilizados no processo de certificação, garante que o painel de jurados responda às análises dentro de uma grandeza esperada. Tendo isso posto, fica claro que o processo de certificação é essencial para a adequada avaliação da concentração odorante de uma amostra. Porém, é uma metodologia longa, cara e nem sempre produtiva, tendo muitos dos candidatos reprovados. Além disso, poucas pessoas podem participar simultaneamente do teste, tendo muitas vezes que submeter uma pessoa por vez, no caso de olfatômetros individuais.

A proposta fundamental deste trabalho é apresentar um teste olfatométrico simplificado que permita levantar indícios das pessoas com a percepção olfatométrica adequada a serem escolhidas para processos de certificação. Espera-se que deste modo o procedimento de certificação tenha a sua eficiência de aprovação otimizada, permitindo um maior número de jurados certificados a cada realização do processo.

A pesquisa foi custeada pelo Laboratório de Controle da Qualidade do Ar- LCQAR da Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC, localizada em Florianópolis/SC.

Dentre as linhas de pesquisa do LCQAR, a olfatometria é a mais tradicional e consolidada, com o desenvolvimento de diversos trabalhos envolvendo o tema ao longo dos anos. O laboratório é reconhecido nacionalmente pela sua importância no estudo dessa ciência, ainda pouco explorada no país. Nesse viés, esse estudo busca uma nova metodologia para facilitar a seleção de jurados olfatométricos, podendo ter os seus resultados aplicados diretamente em laboratórios de olfatometria, bem como em novas pesquisas acadêmicas da área.

1.1 JUSTIFICATIVA

Na realização de análises olfatométricas é necessária a participação de pessoas que possuam uma sensibilidade olfativa adequada para a função, não sendo essas nem muito nem pouco sensíveis aos estímulos odorantes. Para garantir esse perfil de jurado olfatométrico, os candidatos a compor o painel de jurados devem passar por um processo

de certificação, que segue a norma CEN 13.725/2003. Segundo a bibliografia, fatores como o sexo e a idade podem influenciar no desempenho olfativo dos candidatos. Dessa forma, um dos pontos avaliados nesse trabalho é a influência do sexo e da idade dos candidatos em seus resultados na certificação. A identificação de um perfil mais apto à aprovação na certificação olfatométrica pode se tornar uma ferramenta auxiliar no acréscimo de eficiência nos processos de seleção de jurados.

No olfatômetro utilizado neste trabalho existem 6 baias de teste, ou seja, permite que no máximo 6 candidatos se submetam ao teste por vez. Cada candidato que visa a certificação, participa de três dias de testes, e ao final, pode ser aprovado ou reprovado em função dos seus resultados. A realização da certificação seguiu a norma CEN 13.725. Essa norma recomenda o uso de um cilindro padronizado a base de n-butanol e nitrogênio para realização do teste de certificação. Até o momento da realização dos testes de certificação deste trabalho, o LCQAr não dispunha do cilindro padronizado de n-butanol, pois não era comercializado no Brasil. Como forma alternativa da realização do teste, esse trabalho contempla a metodologia de formação de atmosfera de n-butanol a partir da vaporização de n-butanol líquido em um saco com ar puro. A metodologia foi inicialmente proposta pela empresa fabricante do olfatômetro, Odotech, e testada com auxílio da UNSW. Essa metodologia é a que vem sendo aplicada nos últimos 4 anos no LCQAr.

Em processos de certificação anteriores a este trabalho, observou-se que a eficiência do processo não era satisfatória, tendo muitas vezes poucas pessoas aprovadas. Nesse contexto, há um grande investimento de tempo, verba e mão-de-obra, que nem sempre se justifica com o resultado obtido em número de aprovados. A existência de um teste preliminar que permita uma seleção mais eficiente de jurados é de fundamental importância para otimização do processo, com ganho de tempo e de formação de banco de jurados.

Neste trabalho é apresentada uma nova metodologia de teste olfatométrico, que pode ser interpretada como uma forma simplificada da metodologia tradicional proposta pela CEN 13.725/2003. O objetivo inicial não é a substituição da metodologia normatizada, e sim, auxiliar que esta seja otimizada. O novo teste é uma ferramenta rápida, barata e simples para a seleção de candidatos ao processo de certificação, permitindo detectar previamente os narizes muito ou pouco sensíveis, que provavelmente seriam reprovados na etapa de certificação. Será apresentada uma comparação dos resultados do novo teste e do teste

tradicional da certificação visando identificar se existe alguma relação direta entre eles que permitiria uma substituição do processo tradicional. Ainda que seja identificado que o novo teste não possa substituir o tradicional, serão avaliadas diferentes condições de combinações entre os testes, de forma a utilizar a melhor delas para aumento da eficiência de aprovação de candidatos.

1.2 OBJETIVOS

Objetivo Geral

Este projeto tem como objetivo geral o desenvolvimento de uma metodologia simplificada que otimize a aprovação de jurados olfatométricos no processo de certificação por meio da pré-seleção dos candidatos.

Objetivos Específicos

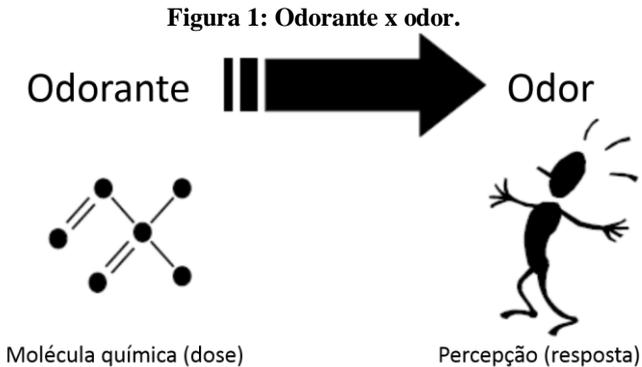
- Determinação da escala olfatométrica de diluições de n-butanol em água aplicável para testes de pré-seleção de jurados olfatométricos;
- Avaliação da influência do sexo e idade dos candidatos nos resultados na certificação;
- Identificar a melhor condição de uso do teste de pré-seleção de forma a maximizar o número de aprovados na certificação;
- Verificar o uso do teste de pré-seleção como método alternativo à certificação para determinação de limites de percepção ao n-butanol.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Este capítulo aborda os principais conceitos relacionados aos odores, tais como suas características; formas de medição; legislações para mensurar e controlar os impactos ambientais decorrentes de emissões odorantes, e as principais normas associadas (CEN 13.725, ASTM 679 e ASTM 544). Essas normas são apresentadas sob a ótica do processo de certificação de jurados, identificando os principais fundamentos que posteriormente subsidiarão a proposta de metodologia a ser apresentada no Capítulo “Materiais e Método”.

2.1 ODORES

O odor pode ser definido como a sensação resultante da recepção de um estímulo pelo sistema sensorial olfativo. As substâncias que despertam este sentido são chamadas de odorantes (Figura 1) (WEF; ASCE, 1995).



As moléculas odorantes são tipicamente orgânicas, podendo variar em tamanho, forma, grupo funcional e carga. Incluem uma série de álcoois; ácidos alifáticos; aldeídos, cetonas e ésteres; químicos com estruturas de anéis aromáticos, alicíclicos, policíclicos ou heterocíclicos; etc. Diferenças sutis na estrutura de um odorante podem desencadear mudanças pronunciadas na qualidade do odor (GAILLARD; ROUQUIER; GIORGI, 2004).

Nos humanos, o odor apresenta um caráter mais estético do que funcional. Em geral, os animais utilizam o olfato para detectar comida, predadores e parceiros sexuais. Apesar de menos desenvolvido, o olfato

humano ainda é um sistema que percebe um vasto número de químicos voláteis: das milhões de espécies moleculares voláteis catalogadas, centenas de milhares podem ser detectadas pelo homem (GAILLARD; ROUQUIER; GIORGI, 2004).

Os odores, quando detectados, podem causar impactos importantes na qualidade de vida (desde alterações de humor até problemas fisiológicos). As pessoas associam os odores às experiências passadas, e de acordo com essas experiências, o classificam como algo agradável, desagradável ou indiferente. Os efeitos e interpretações individuais de um mesmo odor podem variar de uma pessoa para outra. Isso se deve em parte à idade, hábito de fumar, sexo e problemas respiratórios (POWERS, 2004).

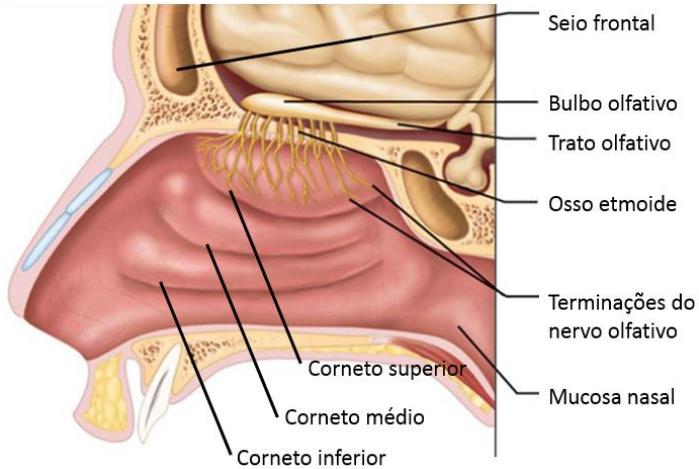
Pessoas não fumantes, acima de 15 anos, mostram melhor acuidade olfativa que os fumantes em geral. As mulheres tendem a ter um senso olfativo mais aguçado que os homens. De forma geral, os nervos do sistema olfativo atrofiam ao longo dos anos. Aos 20 anos, possui-se apenas 82% da acuidade olfativa original, aos 60 anos, 38% e aos 80 anos apenas 28%. Conseqüentemente, a percepção e valores extremos de agrada ou desagradabilidade de um odor, decrescem com a idade (POWERS, 2004).

2.1.1 Fisiologia dos odores

O sistema olfativo humano é composto por um nariz externo e pelas fossas nasais, que são duas cavidades nasais separadas pelo septo nasal. Cada fossa nasal é constituída por três cornetos nasais: inferior, médio e superior, conforme Figura 2 (SANKARAN; KHOT; PANIGRAHI, 2012).

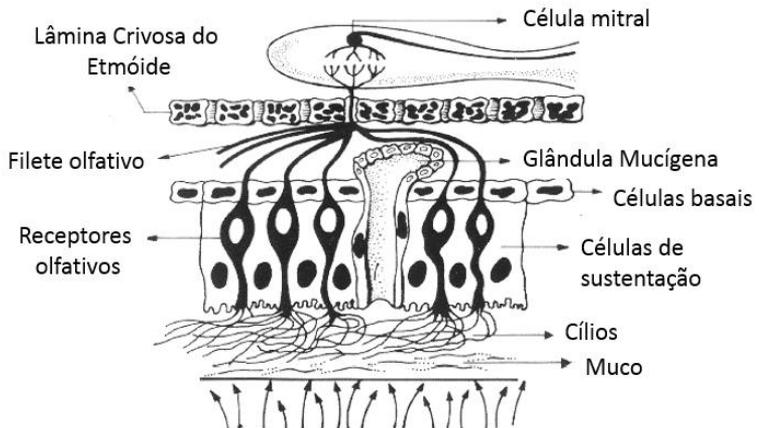
Toda a cavidade nasal é coberta por uma membrana de mucosa, e pode ser dividida em duas partes: a região olfativa (acima do corneto superior) e a região respiratória (o restante da cavidade nasal). A membrana de mucosa que permeia a região olfativa é chamada de epitélio olfativo, e é constituído basicamente por três tipos de células: células basais olfativas, células de sustentação e células receptoras (receptores olfativos) (Figura 3) (FIGUEIREDO, 2007).

Figura 2: Constituição da cavidade nasal.



Fonte: Enciclopédia multimídia do corpo humano, (2007)

Figura 3: Células do epitélio olfativo.



Fonte: Figueiredo, (2007)

Figueiredo (2007) descreve as características e funções de cada uma dessas células da seguinte forma:

Células de sustentação – ocupam toda a altura do epitélio e envolvem a base das células sensoriais. Apresenta função secretora, de limpeza dos cílios, ação fagocitária e auxílio na produção do muco;

Células receptoras (receptores olfativos) – localizadas na parte superior da cavidade nasal, envolvidas pelas células de sustentação. Apresenta projeções semelhantes a cílios, que se conectam ao bulbo olfativo e têm em sua extremidade um axônio não-mielinizado. O conjunto desses axônios forma o nervo olfativo.

Células basais – localizadas na parte basal do epitélio, são células tronco que originam novas células olfativas para substituição das células mortas.

Segundo Powers (2004) para que uma substância seja detectada como um odor pelas células receptoras, vários critérios devem ser seguidos:

- A substância deve ser volátil o suficiente para penetrar o ar próximo à área sensorial;
- A substância deve ser ao menos um pouco solúvel em água para passar pela membrana mucosa e pelas células olfativas;
- A substância deve ser lipossolúvel, devido ao fato dos cílios olfativos serem compostos primariamente por material lipídico;
- Um número mínimo de moléculas odorantes deve estar em contato com os receptores por um certo período de tempo, permitindo as interações necessárias à percepção.

2.1.2 Dimensões dos odores

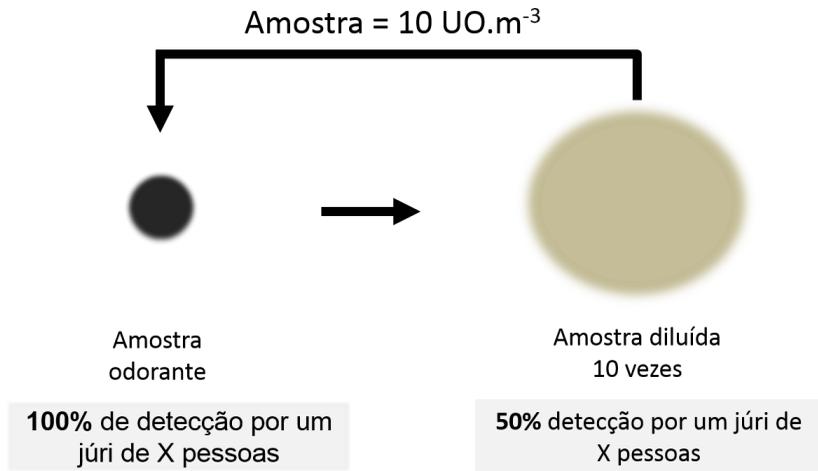
As dimensões dos odores se referem aos parâmetros que medem e identificam um odor. Geralmente são consideradas dimensões de um odor: a concentração, a intensidade, o caráter, o tom hedônico e a persistência. O efeito combinado dessas propriedades está relacionado ao poder de incômodo que pode ser gerado por um odor (GOSTELOW *et al.*, 2001; WEF; ASCE, 1995). A definição de cada uma das dimensões é dada a seguir.

Concentração:

Atualmente, a concentração odorante é o parâmetro olfatométrico mais utilizado em legislações e avaliações de impacto, podendo ser medido analiticamente ou por meios sensoriais.

A concentração é definida pela *American Society for Testing and Materials* - ASTM E679 (2011) como o número de diluições (ou a concentração) em que 50% do painel de jurados olfatométricos começam a sentir algum odor. O resultado da análise de concentração odorante, usualmente realizada em olfatometria dinâmica, é dado em unidades de odor por metro cúbico (UO.m^{-3}) - Figura 4.

Figura 4: Exemplo da determinação da concentração odorante.



Intensidade:

A intensidade é a medida da força da sensação odorante e está relacionada à concentração do odor. Apesar disso, não é necessário conhecer a concentração odorante para determinar a intensidade de uma amostra. A intensidade do odor é diretamente percebida pelo receptor (WEF; ASCE, 1995).

Uma equação tradicionalmente utilizada para relacionar intensidade (I) e concentração (C) é a lei de Stevens e Lei de Weber-Fechner, apresentadas pelas equações 1 e 2, respectivamente.

$$I (\text{percebida}) = k(C)^n \quad (1)$$

$$\log I = \log K + n \log(C) \quad (2)$$

Onde,

k, é uma constante;

n, é o expoente.

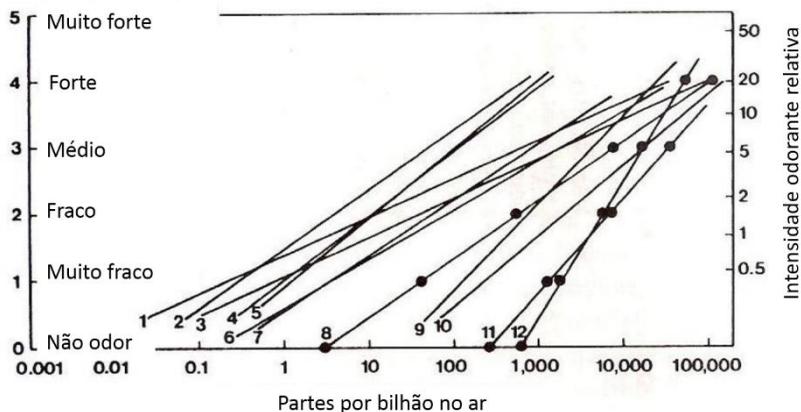
Para odores, o valor de n varia de 0,2 a 0,8, dependendo do odorante. Para um odorante com n igual a 0,2, uma redução de dez vezes na concentração reduzirá a percepção da intensidade em um fator de apenas 1,6; enquanto que para um odorante com n igual a 0,8, uma redução de dez vezes na concentração, diminuirá a percepção da intensidade em um fator de 6,3 (WEF; ASCE, 1995).

Persistência:

A persistência de um odor é a medida da sua mudança relativa em função do número de diluições. É um termo utilizado em conjunto com a intensidade. A intensidade de um odor mudará conforme se altera a concentração, porém a taxa de mudança da intensidade *versus* a concentração não é a mesma para todos os odores. Essa taxa de mudança é a persistência do odor (MCGINLEY; MCGINLEY; ASSOCIATES, 1998).

A Figura 5 mostra dados de diferentes compostos, plotados em gráfico log-log, onde a concentração odorante, expressada na forma de proporção, em partes por bilhão (ppb), na abscissa, varia com a ordenada à direita, que mostra a intensidade odorante relativa. A inclinação da reta é igual a n. Na observação do gráfico, fica evidente o efeito da diluição sobre a intensidade: no metil sulfeto (reta 6) é menor que sobre o sulfeto de hidrogênio (reta 9), por exemplo.

Figura 5: Intensidade odorante versus concentração para vários odorantes.



Fonte: Adaptado de WEF e ASCE, (1995). Pontos individuais foram inseridos para as retas 8, 11 e 12, para ilustrar a linearidade (1= tiofenol; 2= etil selenomercaptana; 3= sulfeto de etila; 4= fenil isocianida; 5= etil selenida; 6= metil sulfeto; 7= cumarina; 8= metilmercaptana; 9= sulfeto de hidrogênio; 10=piridina; 11= álcool alílico; 12= nitrobenzeno)

Tom hedônico:

O tom hedônico é a medida da agradabilidade e desagradabilidade de um odor. A expressão tom hedônico é derivada do termo grego “hedone”, que significa prazer. O valor hedônico é uma categoria de julgamento quanto à característica do odor de ser ou não agradável ou prazeroso. A polaridade prazer/desprazer é acompanhada de forte regularidade na sensação olfativa. Certos autores consideram que a tonalidade hedônica dos odores é o resultado de uma aprendizagem associada à infância (STUETZ e FRENCHEN, 2001).

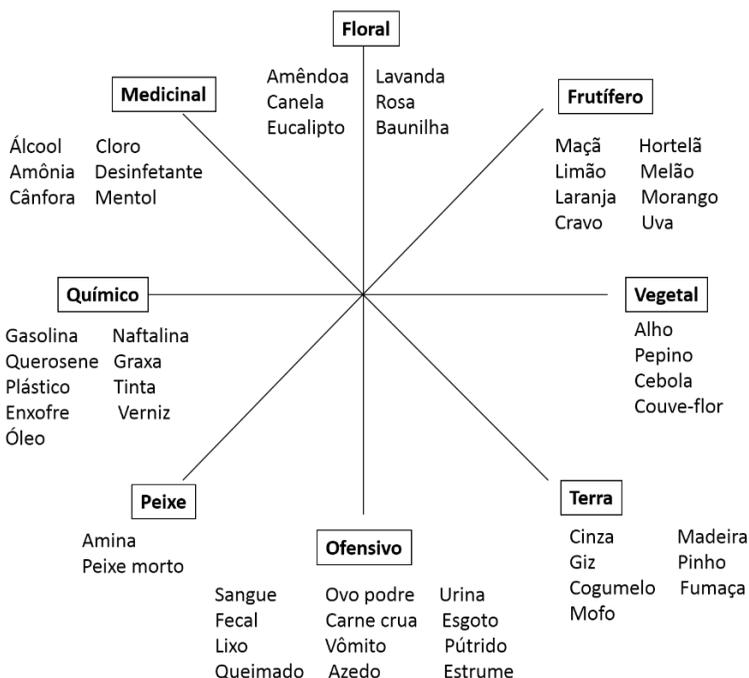
O tom hedônico é um parâmetro interessante de ser analisado juntamente à concentração odorante aceitável na vizinhança de empreendimentos emissores. Quando o odor emitido é prazeroso, as reclamações e incômodos relatados pela população costumam ser inferiores quando comparados a emissões de odores desagradáveis (NIMMERMARK, 2011).

Caráter:

O caráter de um odor o distingue de um outro odor com igual intensidade. A linguagem olfativa é baseada na comparação da percepção a um odor fundamental frequentemente encontrado, sendo assim reconhecido pelo indivíduo que o sente.

O odor é caracterizado utilizando-se um vocabulário de referência que traduza em palavras as subjetividades que o identificam (gosto e sensações associadas, por exemplo). McGinley e McGinley, (2002) apresentam oito categorias reconhecidas da descrição de um odor através da ilustração da “roda de odor”. As categorias são: vegetal, frutífero, floral, medicinal, químico, peixe, ofensivo e terra. A Figura 6 ilustra alguns exemplos de odores específicos de cada categoria.

Figura 6: Roda de odor.

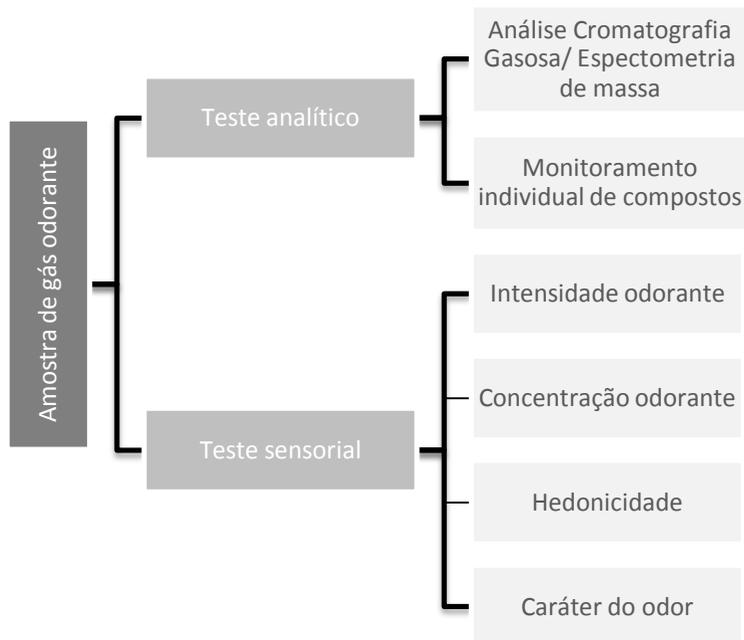


Fonte: Adaptado de McGinley e McGinley, (2002)

2.2 MEDIÇÃO DOS ODORES

Para definir o grau de impacto de um odor são utilizadas medidas analíticas e medidas subjetivas que visam descrever e quantificar os odores (Figura 7). Na sequência deste trabalho são descritas genericamente as características destes dois tipos de medições.

Figura 7: Métodos sensoriais e analíticos para medição de odor.



Fonte: Adaptado de WEF e ASCE, (1995).

2.2.1 Medições analíticas

As medições analíticas têm como base as características físicas ou químicas dos compostos odorantes, tendo a concentração destes como o parâmetro mais utilizado. Esse tipo de medição tem como vantagens a objetividade, replicabilidade e precisão, permitindo relacionar modelos teóricos a emissões odorantes efetivas. Algumas características associadas a esse tipo de medição são (GOSTELOW *et al.*, 2001):

- Vários odores são resultado de uma mistura complexa de uma dezena de compostos. Em medições analíticas ocorre a separação

dos compostos para uma análise adequada e individual dos componentes que geram o odor;

- Odorantes podem estar presentes em concentrações muito baixas, não sendo detectados analiticamente, mesmo quando geram incômodos à população;
- É difícil relacionar medidas analíticas da intensidade de um odor ao valor percebido por um humano. Especialmente em odores derivados de misturas de compostos, onde a interação entre eles pode ter efeitos antagônicos ou sinérgicos.

2.2.2 Medições sensoriais

As medições sensoriais utilizam o nariz humano como um detector de odores, relacionando diretamente as propriedades dos odores com a sensação olfativa experimentada pelas pessoas. Diferentemente das medições analíticas, as medições sensoriais não apresentam problemas em analisar odores resultantes de misturas complexas ou odores em baixas concentrações (GOSTELOW *et al.*, 2001).

Há diversas outras propriedades que não estão contidas nas amostras de odores e podem influenciar na sua percepção. Uma dessas variáveis é a diferença de percepção odorante entre os jurados (pessoas que analisam os odores). Para diminuir esse efeito, as análises olfatométricas devem ser realizadas por jurados certificados, pois esses possuem características semelhantes para identificação de compostos e não são excessivamente sensíveis ou insensíveis aos odores.

2.2.3 Métodos senso-instrumentais (Nariz eletrônico)

Outro método para análise e medição de odores é através do nariz eletrônico. O nome vem da analogia com o sistema olfativo dos mamíferos. Conforme apresentado no Item 2.1.1, o reconhecimento dos odores ocorre a partir da inalação de compostos odorantes que são reconhecidos pelos neurônios olfativos. Esses transmitem estímulos elétricos ao cérebro, permitindo a identificação do odor através do reconhecimento de padrões assistido pela memória. De forma paralela, os narizes eletrônicos se baseiam na análise da reatividade de uma matriz de sensores a um composto odorante. Compostos com aromas similares geralmente resultam em padrões de respostas semelhantes. A interação de substâncias voláteis com a matriz de sensores, provoca uma série de sinais

que são processados via computador por meio de um programa de reconhecimento de padrões (AMPUERO; BOSSET, 2003)

Os narizes eletrônicos são aplicáveis em diversas áreas, tais como: indústrias; para controle de processos e detecção de vazamento de gases; em monitoramento ambiental; diagnósticos médicos; segurança; etc. (WILSON; BAIETTO, 2009)

As vantagens na utilização dos narizes eletrônicos residem no curto tempo de análise e facilidade de uso, o que resulta em repostas rápidas (em segundos). No entanto, este método possui alguns pontos inconvenientes, tais como: baixa sensibilidade dos sensores, fraca seletividade, detecção de compostos não odorantes, sensibilidade à umidade e temperatura, necessidade de constante calibração, etc. Apesar de possuir alguns casos de sucesso, suas desvantagens limitam sua aplicação (CARMO JR., 2005; MUÑOZ *et al.*, 2010).

2.3 LEGISLAÇÃO AMBIENTAL APLICADA AOS ODORES

Muitos fatores têm contribuído para o aumento da necessidade de uma regulamentação sobre a emissão de odores, tais como: expansão urbana; proximidade das fontes emissoras às áreas residenciais; crescimento da indústria agrícola; aumento da consciência ambiental e crítica da sociedade (requer maior qualidade de vida).

Legislações sobre odores vêm sendo discutidas e gradualmente implantadas em todo o mundo. Alguns países e regiões possuem leis detalhadas e específicas sobre o assunto, porém, em muitos lugares ainda não existe detalhamento técnico na tratativa dos odores, ou até mesmo a legislação é inexistente (LORIATO *et al.*, 2012).

Segundo Loriato *et al.* (2012) uma das maiores dificuldades em legislar sobre odores é o fato da percepção dos indivíduos ser qualitativa, e isso é algo difícil de se quantificar. Nesse contexto, vários locais adotam diversos critérios para gerenciar o incômodo causado pelos odores, tais como:

- *Concentração odorante*: adoção de uma concentração limite de percepção do odor;
- *Concentração individual de substâncias*: utiliza valores quantitativos da concentração ambiental de uma substância nas áreas próximas ao empreendimento emissor;

- *Distância mínima*: estabelece uma distância mínima, fixa ou variável, ou zonas de amortecimento. Há localidades que utilizam esse critério para uma série de empreendimentos. Porém, o mais comum é o seu uso em fontes odorantes agrícolas, ETE e compostagem;
- *Duração e frequência do odor*: avalia se o desconforto causado pelo odor é significativo, levando em consideração, além da intensidade, a frequência e duração do odor;
- *Escala de intensidade*: adota uma escala semi-quantitativa de intensidade odorante para guiar na investigação em campo de denúncias de emissões;
- *Índice de odor*: Aprovada no Japão, é uma fórmula matemática com base no resultado do método triangular. Ela difere de uma escala de intensidade de odor, por ser um valor calculado numericamente;
- *Prevenção do incômodo*: Este critério é baseado em padrões narrativos de "incômodo" ou "qualidade de vida". A formulação exata varia conforme a região, mas essencialmente requer que o odor de uma fonte potencialmente odorante não resulte em um incômodo à população de seu entorno;
- *Emissão quantitativa*: especifica valores quantitativos de emissão de qualquer odor ou de substâncias químicas específicas. Este critério varia por localidade;
- *Alertas de reclamações*: consiste em um sistema baseado em responder às reclamações de odor. As formas de lidar com as reclamações variam de um país/região para outro(a);
- *Melhor tecnologia disponível*: tende a exigir o uso de melhores práticas e tecnologias, em termos de emissões e controle de odor, para novas instalações ou expansão das existentes.

A seguir, são apresentadas algumas das legislações existentes no panorama nacional e internacional.

2.3.1 Legislação Brasileira

A Lei Federal do Brasil não trata diretamente de impactos gerados pelos odores. Apesar disso, a Lei 6.938/81 se refere às atividades que

afetam o bem estar da população, o que inclui indiretamente o incômodo causado pelos odores. O Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) estabelece na Resolução 382/2006, os limites de emissão para compostos reduzidos de enxofre em processos de fabricação de celulose. Esta medida foi tomada devido ao alto número de reclamações associadas aos odores emitidos por esse tipo de indústria. Alguns estados brasileiros têm leis específicas para controle dos odores gerados por algumas atividades industriais e terciárias.

O estado do Paraná é o único que, em sua legislação específica para atividades geradoras de emissões odorantes, utiliza para avaliação de impacto a medida da concentração, em unidades de odor por hora (UO.h⁻¹). A resolução SEMA 054 (2006) da Secretaria do Meio Ambiente e Recursos Hídricos (SEMA) do estado do Paraná estabelece os limites das taxas individuais de emissão de odores em 5×10^6 UO.h⁻¹. Atividades que emitam odores acima desta taxa devem promover a instalação de equipamento de remoção de odores com eficiência mínima comprovada de 85%. No entanto, nem mesmo esta resolução define os padrões e limites de concentração de odores no ambiente.

2.3.2 Legislação Internacional

No panorama internacional, cada país/região, adota diferentes critérios na regulamentação das emissões odorantes. Assim como no Brasil, em que há estados como o Paraná com uma legislação mais restritiva que a federal, alguns países como os Estados Unidos (EUA) permitem que cada estado tenha a sua própria metodologia para controle do impacto odorante.

Schulz e Harreveld (1996) afirmam que a grande tendência mundial para avaliação de impacto odorante seria o uso da olfatométrica dinâmica com o método de escolha forçada. Isso fica evidenciado nas normas olfatométricas atualmente aplicadas na Europa e nos EUA, a CEN13.725 (2003) e a ASTM E679 (2011), respectivamente, que utilizam esse método como referência. O

Quadro 1 cita os principais critérios adotados nas legislações de odores em diferentes países e regiões. A descrição desses critérios foi apresentada na introdução desse item.

Quadro 1: Critérios das legislações de odores em diferentes locais.

Critério	Países/Regiões
Concentração odorante	Japão, Austrália, Califórnia, Washington
Concentração de substâncias	Minnesota, Califórnia, Austrália, Brasil
Distância mínima	Alemanha, Austrália, Ontário, Nova Zelândia
Duração e frequência	Alemanha, Nova Zelândia
Intensidade odorante	Alemanha, Holanda, Nova Zelândia
Índice de odor	Japão
Prevenção do incômodo	Alemanha, Holanda, EUA (em 42 estados), Brasil
Emissão quantitativa	Alemanha, França, Dinamarca, Holanda, Suíça, Califórnia, Japão e Brasil
Reclamações	Suíça, Nova Zelândia, Califórnia, Austrália
Melhor tecnologia	Alemanha, Austrália, Washington, Escócia

Fonte: Adaptado de Loreto et al. (2012)

2.4 NORMATIZAÇÃO DAS AVALIAÇÕES OLFATOMÉTRICAS

As normas atualmente mais importantes para padronização de medições de concentração odorante são:

- CEN 13.725/2003: *Air quality- Determination of odour concentration by dynamic olfactometry*; da Comunidade Europeia;
- ASTM E679/2011: *Determination of Odor and Taste Thresholds By a Forced-Choice Ascending Concentration Series Method of Limits* da American Society for Testing and Materials.

Em relação à intensidade odorante, a norma utilizada é a ASTM E544/2010: *Standard Practices for Referencing Suprathreshold Odor Intensity*.

A seguir, as normas serão abordadas em linhas gerais, detalhando essencialmente os pontos de interesse deste trabalho.

2.4.1 Norma CEN 13.725/2003

A norma CEN 13.725/2003 especifica métodos e condições em que as análises olfatométricas devem ser conduzidas. Tem como finalidade padronizar a medida da concentração de odor de substâncias puras ou de misturas de compostos odorantes gasosos no ar ou em nitrogênio, usando como ferramenta a olfatometria dinâmica.

A norma CEN 13.725/2003 obriga que todos os países da União Europeia adotem seus padrões como critérios nacionais, excluindo qualquer norma interna que trate dos mesmos assuntos. Os países incluídos são: Áustria, Alemanha, Bélgica, Dinamarca, Espanha, Eslováquia, Finlândia, França, Grécia, Hungria, Holanda, Islândia, Irlanda, Itália, Luxemburgo, Malta, Noruega, Portugal, República Tcheca, Reino Unido Suíça e Suécia (CEN 13.735, 2003). Além destes países, o padrão da CEN 13.725 é utilizado como base na Austrália, Nova Zelândia e muitos dos países do Círculo de fogo do Pacífico. Apesar de ser uma norma europeia, é aplicada internacionalmente como guia de padronização para testes odorantes.

No Brasil, não existe ainda uma normatização na tratativa dos odores, sendo de praxe a utilização da norma europeia como referência. A seguir, são apresentados alguns dos conceitos importantes constantes nessa norma.

Certificação de jurados:

O Item 6.7.2 da norma CEN 13.725/2003 define critérios de seleção baseados na variabilidade e sensibilidade dos jurados olfatométricos.

Para que se garanta a replicabilidade das respostas dos jurados, é preciso que essas sejam consistentes no passar dos dias, e dentro de um mesmo dia de análise. Para isso, a sensibilidade olfativa individual dos candidatos deve se enquadrar em uma faixa muito mais estreita de variabilidade que a da população em geral. Para identificar e selecionar esses jurados com nível de sensibilidade específica para realização das análises, é utilizada uma substância odorante de referência, o n-butanol.

Assume-se na norma europeia que a sensibilidade ao n-butanol guiará a sensibilidade a outras substâncias odorantes, misturas odorantes e odores ambientais. Segundo a norma, a escolha dessa substância foi

derivada de seu histórico de aplicação para essa função, e por deixar um traço nas medições olfatométricas, permitindo a sua detecção.

Código de conduta do júri:

A norma lista uma série de recomendações que os candidatos à certificação devem seguir no dia da avaliação olfatométrica, conforme segue:

- Cada membro do júri deverá estar disponível para as três (ou mais) sessões de Certificação. A certificação será realizada com um intervalo de pelo menos um dia entre uma sessão e outra;
- A partir de 30 minutos, antes e durante a medição olfatométrica, não é permitido aos jurados fumar, comer, beber (exceto água), mascar chicletes ou comer doces;
- Os jurados devem tomar muito cuidado para não causar qualquer interferência em suas próprias percepções ou, nas dos outros jurados da análise, por motivos como falta de higiene pessoal ou com o uso de perfumes, desodorantes, loções ou qualquer outro tipo de cosmético;
- Os jurados que estiverem resfriados ou com qualquer outra doença que afete a sua percepção de odor (por exemplo, ataques de alergia ou sinusite) devem ser excluídos da participação na análise;
- Os jurados devem estar presentes ao laboratório de análise odores ou em um ambiente com condições semelhantes, 15 minutos antes do início da análise, a fim de se adaptarem ao odor do ambiente da sala de medição;
- Durante as medições os membros do júri não devem se comunicar uns com os outros sobre os resultados das suas escolhas.

A aplicação do código de conduta tem influência direta sobre os resultados do teste, e, portanto, é de grande importância.

Organização das sessões olfatométricas:

A norma europeia (Item 6.7.2) descreve que cada jurado deve passar por três sessões de avaliação, em dias separados, com uma pausa de pelo menos um dia entre as sessões.

Nas sessões, cada série de respostas dos jurados às concentrações crescentes apresentadas é chamada de “*round*”. A primeira série de respostas (*round*) dos jurados de cada dia é descartada, considerando que neste primeiro momento os jurados ainda estão se habituando à análise.

O Quadro 2 apresenta um exemplo de plano de Certificação, realizado em três diferentes dias da semana, com os grupos A, B, e C.

Quadro 2: Plano de Certificação.

Datas	Grupos	Número da seção	Nº de rounds
2ª feira	A	1	5 no total, 4 válidos
	B	1	
	C	1	
4ª feira	A	2	4 no total, 3 válidos
	B	2	
	C	2	
6ª feira	A	3	4 no total, 3 válidos
	B	3	
	C	3	

Apresentação dos odorantes aos jurados:

Em seu Item 8.1, a norma CEN 13.725/2003 descreve diferentes métodos para apresentação e escolha dos jurados durante uma análise olfatométrica. Todos os métodos apresentam um resultado comum: a estimativa de um Limite de Percepção Individual (LPI). Os métodos são apresentados a seguir.

a) Método sim/não

O jurado avalia o gás que sai de um tubo específico do olfatômetro e indica se percebe ou não algum odor. Deve ser avisado ao jurado que são apresentadas tanto amostras odorantes quanto amostras de ar puro. Um segundo tubo, contendo sempre uma vazão de ar puro, deve ser disponibilizado como referência.

b) Método da escolha forçada

São apresentados ao jurado dois ou mais tubos de saída de ar, onde apenas um contém o gás odorante e os demais apenas ar puro. A

localização do gás odorante é distribuída de forma aleatória entre os tubos.

O jurado deve indicar qual dos tubos é aquele onde ele percebe o gás odorante. Quando o jurado não tem certeza da resposta, deve votar de modo aleatório em alguma das opções. Para distinguir respostas falsas de verdadeiras, os jurados devem indicar o grau de certeza do voto que deram: se trata de uma suposição aleatória, uma suspeita ou uma certeza da percepção do odorante.

O cruzamento das respostas de grau de certeza e de acerto/erro da escolha do tubo com gás odorante, permite avaliar a resposta do jurado como verdadeira ou falsa. O Quadro 3 traz exemplos da interpretação das respostas ao teste.

Quadro 3: Exemplo de avaliação de respostas – método escolha forçada.

Resultado da escolha	Grau de certeza	Resposta
Incorreta	Suposição aleatória	Falsa
Correta	Suposição aleatória	Falsa
Incorreta	Suspeita	Falsa
Correta	Suspeita	Falsa
Incorreta	Certeza	Falsa
Correta	Certeza	Verdadeira

Fonte: Adaptado de CEN 13.725 (2003)

A norma também aborda a questão do tempo de contato do jurado com a amostra. O julgamento de um estímulo odorante não deve ultrapassar 15s, e o intervalo entre as diluições deve ser de no mínimo 30s (Item 8.2 da norma europeia).

Além disso, o número de apresentações em uma série de diluição (*round*) deve ser de no mínimo 3 e preferencialmente 5 ou 6. Para um *round* ser considerado válido, os seguintes critérios devem ser alcançados (Item 8.3 da norma CEN 13.725/2003):

- A série de diluições deve produzir uma estimativa do Limite de Percepção Individual - LPI;
- A série de diluições deve conter pelo menos duas respostas corretas consecutivas para as maiores concentrações odorantes.

Critérios para certificação de jurados:

Os critérios para certificação de um jurado são: o cálculo do antilogaritmo do desvio padrão das estimativas de LPI (Critério 1); e a determinação da sensibilidade olfativa, i.e., do LPI (Critério 2). Os limites individuais devem ser avaliados nos três dias da certificação.

Critério 1: Cálculo do antilogaritmo do desvio padrão dos LPI

O resultado para este cálculo é obtido a partir das respostas de Limites de Percepção Individuais do júri. Para ser certificado, o antilogaritmo do desvio padrão (Equação 3) de cada jurado deverá ser inferior ou igual a 2,3 (CEN 13725, Item 6.7.2).

$$10^S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2}{(n-1)}} \quad (3)$$

Onde,

- 10^S : Antilogaritmo do desvio padrão;
- n: número de estimativas dos limites individuais (mínimo 10 válidas);
- y_i : percepção individual;
- \bar{y} : média logarítmica da percepção individual.

$$10^{\bar{y}} = \frac{\sum_{i=1}^n \log_{10}(y_i)}{n} \quad (4)$$

Esse critério permite avaliar a regularidade das respostas individuais no decorrer das análises e dos dias. O jurado deve ser minimamente estável para ser aprovado, de forma a garantir que suas respostas em testes olfatométricos não sofram grandes desvios no decorrer do tempo.

Critério 2: Sensibilidade olfativa

A sensibilidade olfativa é calculada através do antilog da média logarítmica da percepção individual ($10^{\bar{y}}$). Para que o candidato obedeça a esse critério, sua sensibilidade olfativa deve estar compreendida

entre 0,020 e 0,080 $\mu\text{mol/mol}$, ou 20 a 80 ppbv – conforme CEN 13.725/2003- Item 6.7.2.

A faixa de limite de percepção estabelecida como aceitável no Critério 2 permite a seleção de indivíduos nem muito nem pouco sensíveis. Isso visa tornar o resultado de avaliações olfatométricas mais confiável, através de um júri padronizado.

2.4.2 Norma ASTM E679/2011

Esta norma é utilizada nos EUA para determinação de limites de percepção de substâncias odorantes. A norma se baseia no método triangular de escolha forçada para determinação da concentração odorante de uma amostra. Esse método consiste na apresentação aos jurados de uma amostra odorante em meio a duas amostras de branco (sem odor), forçando-o a identificar qual das três é odorante. O conceito é análogo ao Método da Escolha Forçada da CEN 13.725 apresentado no item anterior.

A prática adotada pela ASTM E679 se baseia em escalas preparadas através da diluição em um determinado meio de interesse (ar puro ou água) de uma substância odorante cujo limite de percepção deseja-se determinar. Os níveis de diluições que formam a escala devem permitir que as concentrações das amostras cresçam com incrementos geométricos. Desta forma, diluições adjacentes devem estar separadas por um fator constante.

A cada nível de diluição são apresentadas três amostras: duas de branco (sem odor), contendo apenas do meio de diluição escolhido (água, por exemplo); e uma com a substância odorante diluída nesse meio. As amostras não podem se diferenciar entre si de forma visual, auditiva, tátil ou termal, impedindo qualquer outro tipo de identificação sensorial da amostra odorante que não seja pelo olfato.

Os jurados devem começar o teste pela menor concentração da escala, a qual deve ser duas ou três vezes inferior ao Limite de Percepção Odorante – LPO estimado da substância avaliada. Cada fileira de nível de diluição deve conter três amostras, que devem ser comparadas entre si.

Em cada nível, o jurado deve indicar qual das três amostras é diferente das outras duas. Uma escolha deve ser feita obrigatoriamente, mesmo que não se note diferenças, permitindo ao avaliador obter o máximo de dados a serem utilizados no resultado do teste.

2.4.3 Norma ASTM E544/2010

Esta norma versa sobre a metodologia para confecção de escala de referência para determinação da intensidade de um odor. Essa escala pode ser aplicada em campo (para avaliação da intensidade de um odor ambiental), ou para determinar a intensidade do odor de uma amostra olfatométrica. Para tal, o jurado deve sentir a graduação da escala de referência, que normalmente varia de neutro a muito forte, e comparar com a intensidade do odor sob análise.

Assim como a norma europeia, a ASTM E544, utiliza o n-butanol¹ como odorante de referência. O procedimento recomendado consiste em produzir uma escala com diluições de n-butanol, em que diluições adjacentes se difiram por um fator 2. A ASTM E544, pontua as seguintes vantagens para o uso do n-butanol:

- É uma substância química simples de ser encontrada, inclusive com pureza de 99+%;
- Não é tóxico, exceto em doses altas;
- Possui boa estabilidade na presença de ar ou água;
- É um odor incomum, podendo ser ignorado quando comparado a odores com outras características;
- A maioria das pessoas não se incomodam em cheirar esse odor repetidas vezes em testes de intensidade;
- A percepção de intensidade se altera rapidamente a medida que altera-se a concentração da amostra;
- Uma vez que o limite odorante é relativamente alto (2 a 6 ppm (vol/vol) em vazão de ar entre 100 a 200 mL/min), uma emissão constante de vapor de n-butanol, não resultará em um nível de odor perceptível dentro de uma sala normalmente ventilada;

¹ **n-butanol (C₄H₁₀O)**, também conhecido como álcool butílico e n-butanol, é um solvente orgânico, miscível em quase todos os solventes orgânicos, e com relativa solubilidade em água (ELEKEIROZ, 2013).

- Sua concentração no ar, abaixo do nível de percepção, pode ser monitorada por detectores de ionização de chama de hidrogênio, sem a necessidade de pré-concentração;
- O butanol não é uma substância listada como carcinogênica e não causa danos consideráveis no caso de superexposição acidental moderada. Porém, pode ser irritante para os olhos, pele e trato respiratório.

Diferentemente da CEN 13.735 que utiliza apenas o n-butanol diluído em ar nos testes de certificação de jurados olfatométricos, a ASTM E544/2010 considera também uma escala estática, i.e., diluições de n-butanol em água.

São descritos dois métodos nesta norma (A e B), que se diferem na preparação da amostra de n-butanol. O método A, refere-se à escala dinâmica, onde um aparelho dinâmico de diluição (olfatômetro) é utilizado permitindo vazões constantes de n-butanol através de tubos.

O método B, utiliza-se da escala estática, onde uma série de *Erlenmeyers* contendo concentrações conhecidas de n-butanol em água são utilizados. Algumas especificações descritas pela norma para esse método são:

- Preparação de soluções de n-butanol em água em *Erlenmeyers* de boca larga de 500 mL. O volume da solução deve ser de 200 mL;
- Novas soluções devem ser confeccionadas após um período de duas horas;
- Após cheirar a solução, o jurado deve cobrir o frasco para garantir o equilíbrio entre a solução e o espaço preenchido por ar com n-butanol na fase gasosa;
- Os frascos devem ser gentilmente mexidos por cada jurado antes de cheirar seu conteúdo;
- A temperatura das soluções de referência durante o teste deve ser a ambiente, e devem permanecer constantes até o final do mesmo;
- O Limite de Percepção Odorante - LPO para n-butanol em água é de 2,5 ppm a 21°C. A gama útil de concentrações para a escala estática é acima deste valor, sem ultrapassar o limite de solubilidade do n-butanol em água (7,08% a 30°C → 70.800 ppm).

Para obter os resultados, é então realizada a média geométrica das respostas individuais dos jurados com relação aos valores escolhidos da escala de n-butanol. Os resultados são dados em partes por milhão de n-butanol em ar (Método A) ou água (Método B), na escala de referência de intensidade da ASTM.

De forma genérica, ambos métodos avaliam uma amostra odorante qualquer através da comparação à escala de referência de n-butanol, ignorando diferenças na qualidade do odor, tais como tom hedônico e caráter.

2.5 SEGURANÇA NO USO DO N-BUTANOL

Em seu Anexo 1, a ASTM E544 comenta sobre a segurança no uso do n-butanol como substância de referência. A inalação prolongada ou ingestão do n-butanol podem causar vertigem e narcose. O tempo de contato e as concentrações de exposição dos jurados ao teste não devem, sob circunstância alguma, ultrapassar a aplicação do método. Jurados que apresentarem sintomas de mal estar durante o teste, devem ser orientados a não continuarem.

Segundo documento oficial da Austrália de 2013 “*Workplace exposure standards for airborne contaminants*”, o limite de exposição diária de uma pessoa ao n-butanol é de **50 partes por milhão** para 8 horas/dia, considerando uma exposição de 5 dias por semana.

No decorrer das análises olfatométricas efetuadas nesse trabalho, o valor máximo possível de concentração de n-butanol nas amostras foi de **320 partes por bilhão**, por um período de apenas 15 segundos. Esse é um valor muito inferior (na ordem de mil vezes menor) ao limite máximo de exposição diária considerado. Foi ainda solicitado aos candidatos que assinassem um termo de acordo da participação nos testes olfatométricos, disponível no Apêndice 1.

3 MATERIAIS E MÉTODO

Este capítulo aborda as metodologias aplicadas neste trabalho baseadas nas normas apresentadas no capítulo anterior (CEN 13.725/2003; ASTM E679/2011 e ASTM E544/2010). Foram feitas adaptações em algumas das aplicações das normas para criação de um novo conceito de teste de avaliação olfatométrica. O Quadro 4 traz um resumo das aplicações e contribuições das normas no presente trabalho, relacionando a adaptação aplicada à norma para a confecção da nova metodologia de teste.

Quadro 4: Normas, aplicações e adaptações na metodologia.

Norma	Aplicação no trabalho	Adaptação em relação a norma
CEN 13.725	Certificação de jurados e uso do n-butanol como substância de referência.	Formação de atmosfera gasosa a partir da diluição de n-butanol líquido em ar contra uso de cilindro gasoso padronizado de n-butanol (norma).
ASTM E679	Organização do teste de pré-seleção.	Aplicação do <i>layout</i> do teste para pré-seleção de jurados com n-butanol contra determinação do limite de percepção de substâncias odorantes (norma).
ASTM E544	Escala olfatométrica de n-butanol em água.	Uso do limite de percepção odorante de n-butanol para criação de escala de pré-seleção de jurados contra uso em teste de intensidade odorante (norma).

A metodologia aplicada neste trabalho seguiu basicamente os seguintes passos:

- Cálculos para determinação do volume de n-butanol líquido a ser evaporado em sacos específicos para amostragem de gases preenchidos com ar comprimido purificado, para formação da atmosfera gasosa utilizada na certificação;
- Teste em cromatografia gasosa, pela UNSW, para verificação da concentração final de n-butanol no saco de amostragem;

- Cálculos para determinação das diluições a serem inseridas no programa ODILE, referente ao olfatômetro;
- Cálculos para determinação da concentração em ar da escala do teste de pré-seleção;
- Agendamento e convocação de voluntários para o processo de certificação;
- Confecção das amostras gasosas para a certificação através da diluição de n-butanol líquido em ar puro;
- Realização das análises olfatométricas no LCQAr – UFSC, com todos os voluntários inscritos, que compreenderam: teste de pré-seleção (nova metodologia) e processo de certificação.
- Levantamento de equações estatísticas para avaliação dos resultados brutos;
- Determinação de formato do estudo comparativo dos resultados dos testes de pré-seleção e certificação.

Todo o material citado na metodologia é de propriedade do Laboratório de Controle da Qualidade do Ar (LCQAr), pertencente ao Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), tais como *Erlenmeyers*, reagentes, sacos, olfatômetro, etc.

Primeiramente será apresentada a metodologia de certificação, adaptada da CEN 13.725. Posteriormente, é apresentada a metodologia do teste de pré-seleção, em que se aplicam conceitos contidos principalmente na ASTM E679 e ASTM E544.

3.1 PROCESSO DE CERTIFICAÇÃO

O processo de certificação foi realizado na Unidade de Olfatometria do Laboratório de Controle da Qualidade do Ar (LCQAr), pertencente ao Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC).

Para a realização dos testes foi utilizado um equipamento chamado olfatômetro, que permite a diluição de uma amostra de ar odorante com ar puro, apresentando esta amostra diluída a um painel de jurados. O ar puro é resultante de um conjunto de equipamentos, sendo eles um

compressor, um desumidificador e um filtro de carvão ativado para retenção de partículas odorantes.

No estudo aqui apresentado foi utilizado o olfatômetro ODILE 3500, fabricado pela empresa canadense ODOTTECH. Ele é composto por: sistema de ar comprimido purificado; unidade de pressurização; unidade de diluição; mesa olfatométrica com seis baias, e programa de operação em computador com o mesmo nome (ODILE 3500). Esse programa é composto por uma interface que permite a entrada de dados de diluição para as análises da certificação.

Anteriormente às análises de certificação foi realizado um branco laboratorial, que representa a concentração odorante de fundo do sistema de ar puro e do próprio olfatômetro. O valor do branco laboratorial serve para verificar e atestar que o olfatômetro e o sistema como um todo estão isentos de contaminação. Sendo assim, seu valor deve ser o menor possível, de modo a evitar alguma interferência nas análises.

Após a confecção das amostras – ver sub item 3.1.3 “preparação do gás de referência”, os sacos foram colocados no vaso pressurizado e foi dado início ao processo de certificação. Cada análise contou com a participação de no máximo 6 jurados (capacidade máxima do olfatômetro), podendo ser inferior, no caso de jurados faltantes.

3.1.1 Convocação dos jurados

Os jurados participantes do processo foram voluntários, não implicando em custos. Para recrutamento dos candidatos, foi divulgado nas listas eletrônicas da universidade a necessidade de voluntários para a realização do experimento. Efetuou-se um cadastro de cada candidato contendo nome, idade, sexo, e-mail e telefone. Disponibilizou-se uma planilha online no site *Doodle* para agendamento dos testes de pré-seleção e certificação. Na véspera de ambos os testes, foi enviado para cada candidato, via e-mail, o código de conduta, conforme descrito no Item 2.4.1.

3.1.2 Organização das sessões

Os candidatos foram divididos em grupos de 6 pessoas, uma vez que esta é a capacidade máxima de trabalho em grupo no olfatômetro utilizado. A certificação de cada grupo foi realizada em 3 dias, sendo 5 *rounds* no primeiro dia, 4 no segundo dia e 4 no terceiro dia (total de 13

rounds. O primeiro *round* de cada sessão foi descartado, resultando em 10 *rounds* válidos). O *round* é uma rodada de medições olfatométricas na escala determinada para a certificação. Estes procedimentos seguem o prescrito na norma europeia.

3.1.3 Preparação do gás de referência

O procedimento de certificação de jurados proposto pela norma CEN 13.725/2003 utiliza como gás de referência um cilindro padronizado de n-butanol em nitrogênio à concentração de 59,8 ppmv. No Brasil não foi encontrada nenhuma distribuidora de gases que trabalhasse com essa mistura à época do experimento. Devido a isso, foi utilizada uma metodologia alternativa para geração do gás de referência, recomendada pela empresa canadense fabricante do olfatômetro, ODOTECH. Esse procedimento vem sendo utilizado no LCQAr há 4 anos.

Inicialmente, é calculado o volume de n-butanol líquido necessário para gerar uma amostra gasosa à concentração de 10 ppmv de n-butanol. A escolha dessa concentração foi uma recomendação da empresa fabricante do olfatômetro e leva em consideração a capacidade de diluição do aparelho, bem como os instrumentos disponíveis no laboratório para realização da amostra (microseringas, sacos e n-butanol). Também pesou o fato de que a vaporização de menores quantidades de n-butanol em ar puro nas condições ambientais é mais segura – minimiza perdas pela evaporação parcial do produto e eventual adsorção junto às paredes do saco amostral.

O cálculo para determinação do volume de n-butanol adicionado para criação do gás de referência é apresentado a seguir.

Determinação de volume líquido injetado do padrão de n-butanol para criação do gás de referência utilizado na certificação de jurados.

Dados:

Propriedades n-butanol	Propriedades do ar
Massa molar (M_B) = 74,12 g.mol ⁻¹	Massa molar (M_A) = 29 g.mol ⁻¹
Massa específica (ρ_B) = 809.500 µg.mL ⁻¹ (líquido)	Densidade (ρ_A) = varia de acordo com umidade (U) e temperatura d_A (20°C; 0%U) = 1.204 g.m ⁻³

Equações:

Equação 5	Equação 6	Equação 7
Concentração de n-butanol no ar	Massa de n-butanol na amostra	Volume de n-butanol na amostra
$C_B = C_{B-ppmv} \cdot \frac{M_B}{M_A} \cdot \rho_A$	$m_B = C_B \cdot V_A$	$V_B = \frac{m_B}{d_B}$

Onde,

C_B , é a concentração de n-butanol em ar, em $\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$

C_{B-ppmv} , é a concentração de n-butanol em ar, em ppmv

M_A , é a massa molar do ar, em $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$

M_B , é a massa molar de n-butanol, em $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$

d_A , é a densidade do ar, em $\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$

d_B , é a densidade do n-butanol, em $\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$

m_B , é a massa de n-butanol, em μg

V_A , é o volume de ar no saco de amostragem, em m^3

V_B , é o volume de n-butanol na amostra, em mL

a) Concentração de n-butanol no ar (C_B)

Utilizando a Equação 5:

$$C_B = 10[\text{ppmv}] \times \frac{74,12[\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}]}{29[\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}]} \times 1.204[\text{g} \cdot \text{m}^{-3}]$$

$$C_B = 30.723 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$$

b) Massa de n-butanol na amostra

Utilizando a Equação 6:

$$m_B = 30.723 [\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}] \cdot 0,06 [\text{m}^3]$$

$$m_B = 1.843 \mu\text{g}$$

c) *Volume de n-butanol na amostra*

Utilizando a Equação 7:

$$V_B = \frac{1.843 [\mu g]}{809.500 [\mu g. mL^{-1}]}$$

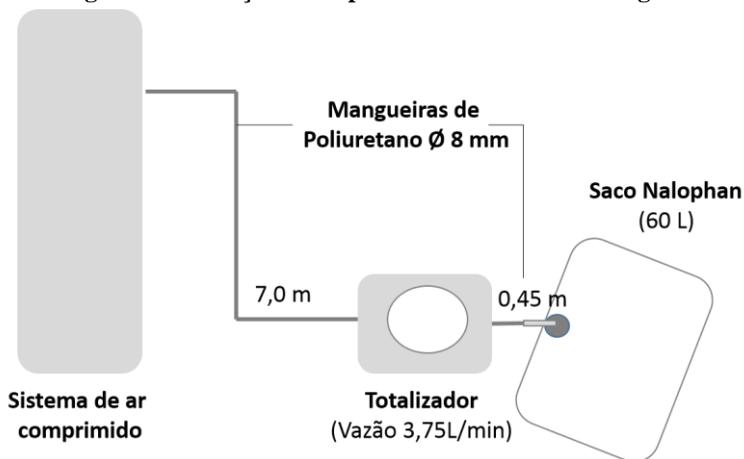
$$V_B = 2,28 \mu L$$

Para a confecção da atmosfera teórica de 10 ppmv de n-butanol, foram seguidos os seguintes passos:

- Encheu-se metade do saco Nalophan com 30L de ar puro, a vazão de 3,75L/min;
- Injetou-se 2,3 μ L de n-butanol líquido de alta pureza, marca VETEC, Código 245, PM =74,12mg/L, com o auxílio de uma microseringa de 5 μ L, marca HAMILTON, através do orifício da válvula conectada ao saco de amostragem;
- Preencheu-se o saco com mais 30L de ar puro, totalizando os 60L da amostra (atmosfera de referência). Ao introduzir o ar de forma fracionada, ocorre a volatilização e homogeneização do n-butanol líquido no interior do saco.

O ar purificado foi conduzido até o saco Nalophan, conforme Figura 8. Toda a condução de ar foi realizada através de mangueiras de poliuretano 8 mm novas, mantidas livres de odores. Para medição do volume de ar puro inserido nos sacos utilizou-se de um totalizador de 10L, marca Ritter, tipo BG4, Serial/Ano 0.539.F1A/2009, a vazão de 3,75 L/min (capacidade de medição do aparelho 40 a 6.000L/h, com erro de +/- 2%).

Figura 8: Condução do ar puro até o saco de amostragem.



Para verificação da concentração final prática de n-butanol no saco (ou concentração real) foram efetuados alguns testes em parceria com o Laboratório australiano *Water Research Center* da UNSW, localizado em Sydney. Para tal, foram confeccionados 3 sacos com 10 ppmv teóricos de n-butanol (mesma atmosfera criada no LCQAr), inserindo o volume de 1,14 mL em 30L de ar. O volume de n-butanol líquido foi calculado obedecendo aos mesmos cálculos apresentados nesse trabalho. Desses sacos foram coletadas amostras para análise em cromatografia gasosa. A vazão utilizada para coleta com bomba SKC AirChek 2000 foi de 50 mL.min⁻¹, durante 10 minutos, ajustada com o calibrador de vazão BIO Defender. No total foram coletados 0,5L de amostras em tubos absorventes Tenax TA, que foram avaliadas através do Cromatógrafo GC7890A, marca Agilent Technologies.

Os resultados das análises das amostras são apresentados na Tabela 1. Apesar de ser um resultado, essa avaliação faz parte da metodologia do trabalho, uma vez que o valor resultante dessa análise embasa os cálculos de diluição de entrada no programa Odile, que serão apresentados na sequência (Item 3.1.4).

Tabela 1: Resultados de testes preliminares da geração de atmosfera de referência com n-butanol na UNSW.

Saco	Material do saco de amostragem	Aparelho utilizado na medição	Concentração média de n-butanol medida no saco (ppmv)
1	Nalophan	Cromatógrafo gasoso GC7890A	7,95
2			8,18
3			8,19
Média			8,11

Os experimentos indicaram que a concentração real no saco de amostragem era inferior à calculada. Mesmo que se questionassem os coeficientes escolhidos para o cálculo em função da temperatura e umidade, a diferença do valor teórico seria muito pequena, não justificando essa discrepância com o valor experimental. Portanto, esse fato pode ser decorrente de uma possível impregnação ou adsorção de parte do n-butanol nas paredes do saco Nalophan, não ficando disponível na forma gasosa. A interferência dessa constatação na determinação dos valores de diluição a serem inseridos no programa do olfatômetro, é apresentada a seguir.

3.1.4 Determinação das diluições de entrada no programa Odile

O Quadro 5 ilustra os valores de entrada de diluição no programa Odile para o teste de certificação, na condição de concentração experimental (8,11 ppmv) e teórica (10 ppmv). O cálculo para as duas condições visa determinar se as diferenças observadas para as diluições de entrada no programa podem influenciar de forma determinante no resultado dos candidatos. Um exemplo de cálculo para obtenção desses valores é apresentado na sequência.

Quadro 5: Diluições inseridas no programa ODILE.

Diluição	Concentração de n-butanol (ppbv)	Volume necessário do gás de referência (mL)	Diluição necessária (8,11 ppmv)	Diluição necessária (10 ppmv)
1	5	30	1.622	2.000
2	10	60	811	1.000
3	20	120	405	500
4	40	240	203	250
5	80	480	101	125
6	160	960	51	62,25

Cálculo da diluição de entrada no ODILE

Exemplo de cálculo de diluição para dado de entrada do programa ODILE no processo de Certificação para concentração de 5ppbv de n-butanol.

O gás de referência é o padrão gasoso contido na amostra inicial do processo de certificação. No caso aqui apresentado, foram verificadas a concentração experimental de 8,11 ppmv e teórica de 10 ppmv.

Diluição necessária (D)

$$D = \frac{C_S}{C_B} \quad (8)$$

Onde,

D, é a diluição necessária a ser inserida no programa ODILE;

C_B, é a concentração de n-butanol apresentada ao jurado = 5 ppbv = 5.10⁻³ ppmv;

C_S, é a concentração de n-butanol no saco = 8,11 ppmv e 10 ppmv.

Cálculo condição experimental (8,11 ppmv):

$$D = \frac{8,11 \text{ [ppmv]}}{5 \times 10^{-3} \text{ [ppmv]}}$$

$$D = 1.622$$

Cálculo condição teórica (10 ppmv):

$$D = \frac{10 \text{ [ppmv]}}{5 \times 10^{-3} \text{ [ppmv]}}$$

$$D = 2.000$$

A diferença entre os valores de diluição calculados a partir da amostra teórica e experimental é de 18,9%. Durante o processo de diluição realizado pelo olfâmetro ocorrem variações entre o valor apresentado aos jurados e o valor inserido como dado de entrada do programa. Segundo a norma CEN 13.725, é tolerável uma variação de até 20% em relação ao valor sentido pelos jurados e o inserido como entrada no programa.

O valor escolhido como referência para o cálculo da diluição foi o experimental (8,11ppmv), que explica melhor a realidade da amostra. Visando obedecer a norma CEN 13.725, durante a realização dos testes foi monitorado que o valor de concentração de n-butanol apresentado aos jurados não ultrapassasse a diferença entre os valores teóricos e práticos, conforme segue (Quadro 6).

Quadro 6: Diluições inseridas no programa ODILE e concentrações limites de n-butanol.

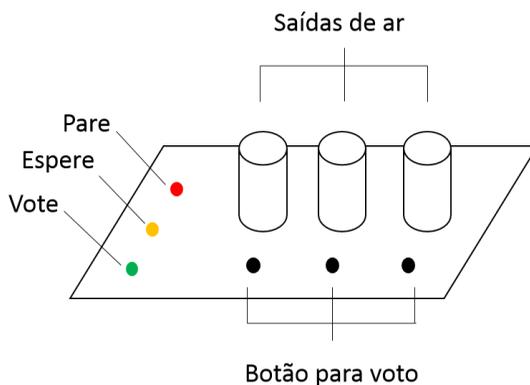
Diluição	Diluição necessária	Concentração de n-butanol (8,11 ppmv)	Concentração de n-butanol (10 ppmv)
1	1.622	5	6,16
2	811	10	12,33
3	405	20	24,66
4	203	40	49,32
5	101	80	98,64
6	51	160	197,28

Portanto, a diferença entre a amostra teórica e prática foi considerada aceitável e com grandeza que não compromete de forma determinante o resultado dos candidatos.

3.1.5 Avaliação olfatométrica da Certificação

No processo de certificação, os resultados dos jurados são obtidos através de seus votos de percepção odorante à cada diluição inserida no olfatômetro. Para proceder com essa votação, as baias da mesa olfatométrica são providas de um painel com três saídas de ar, das quais apenas uma sai a mistura de ar odorante com ar purificado (atmosfera de n-butanol, no caso da certificação), e as demais saídas recebem somente ar purificado (Figura 9).

Figura 9: Saídas de ar do olfatômetro.



No momento da votação, o jurado tem 15 segundos para cheirar as três saídas. Percebendo o odor, apertava o botão correspondente abaixo do tubo de saída do odor e o voto era registrado pelo *software*. Optou-se pelo método da escolha forçada, então caso o jurado não tenha percebido nenhum odor, ainda assim escolhia uma das três opções de saída de ar.

Ao votar em uma das saídas, pode-se optar pela escolha com certeza (apertando-se duas vezes o botão correspondente à saída de odor), quando o jurado não tem dúvidas sobre qual tubo sai o odor; ou incerto (apertando uma vez o botão), quando o jurado desconfia que a origem está naquela saída mas não pode afirmar com certeza.

Para a realização do teste de certificação, foram obedecidas as recomendações da norma CEN 13.725, conforme segue:

- Arbitrou-se o fator de diluição de 2 (deve estar entre 1,4 e 2,4) mantendo-o até a última diluição;
- Aceitou-se um fator de diluição real (realizado pelo programa no momento da análise) que variava no máximo em 20% em relação ao valor esperado;
- Utilizou-se do método de escolha forçada;
- Foram realizadas 6 diluições em cada análise (recomenda-se 5 ou 6).

3.2 PROPOSTA DE TESTE DE PRÉ-SELEÇÃO

O fundamento do teste é definir a concentração de n-butanol em água a partir da qual o odor é perceptível para cada candidato, procurando encontrar, deste modo, o seu Limite de Percepção Individual (LPI). Espera-se, desta forma, detectar aqueles candidatos extremamente sensíveis ou insensíveis ao odor de referência, eliminando-os do processo tradicional de certificação (que busca painelistas representativos da percepção odorante média de uma população, eliminando os extremos). Com isso, reproduz-se, de forma aproximada, o procedimento realizado em olfatomетria dinâmica definido pela norma europeia (certificação).

Para criar a metodologia do teste de pré-seleção, foram utilizados fundamentos da norma ASTM E544 e ASTM E679. Em conjunto a isso, os resultados da certificação foram utilizados na validação da escala e no estabelecimento de limites de eliminação/aprovação dos jurados.

Determinação da escala de n-butanol

De acordo com a norma ASTM E544/2010, o Limite de Percepção Odorante (LPO) para n-butanol diluído em água, a 21 °C, é de 2,5 ppmv no líquido. O LPO corresponde à menor concentração de um composto em que seu odor é perceptível pelo olfato humano, em geral. Estabeleceu-se uma escala de 10 soluções de n-butanol, centrando o valor correspondente ao LPO (quinto frasco, dentre os 10).

Para o crescimento de concentração da escala, utilizou-se uma razão 2 de diluição, i.e., a concentração do frasco seguinte corresponde ao dobro daquela do frasco atual. Os materiais utilizados no procedimento constam no Quadro 7.

Quadro 7: Descrição dos materiais utilizados.

Material	Marca	Especificações
01 Micropipeta	HTL Lab Solutions	5 – 50 μL
01 Microseringa	HAMILTON	0 - 5 μL
1,0 L de n-butanol	Vetec	Código 245, PM =74,12mg/L
30 Erlenmeyers boca estreita	PLENA	500 mL
30 Placa de Petri de vidro (tampa erlenmeyer)	PERFECTA	60x15
Água destilada	-	200 mL por frasco

Os cálculos utilizados para determinação do volume de n-butanol introduzido em cada amostra e da concentração em fase aérea do n-butanol dentro dos frascos, foram realizados conforme apresentado a seguir:

Exemplo de cálculo da transformação de 2,5 ppmv do n-butanol em fase líquida, para a concentração de equilíbrio em fase gasosa.

a) *Concentração de n-butanol em água (C_B):*

$$C_B = 2,5 \text{ ppmv} = 2,5 \text{ mL}/10^6 \text{ mL.}$$

b) *Volume de n-butanol (V_B) a ser inserido em 200 mL de água destilada:*

$$V_B = V_A \cdot C_B \quad (9)$$

Onde,

V_B , é o volume de n-butanol;

V_A , é o volume de água destilada = 200 mL;

C_B , é a concentração de n-butanol, em ppmv em fase líquida.

Cálculo:

$$V_B = 200 [\text{mL}] \cdot \frac{2,5}{10^6} [\text{ppmv}] = 0,0005 \text{ mL} = 0,5 \mu\text{L}$$

Ou seja, a diluição de 0,5 μL de n-butanol em 200mL de água destilada resulta numa concentração (ou teor) de 2,5 ppmv.

c) *Volume total da amostra (V_T):*

$$V_T = V_A + V_B$$

$$V_T = 200 + 0,0005 = 200,0005 \text{ mL}$$

$$V_T \cong 200 \text{ mL}$$

d) *Massa de n-butanol (m_B) em 200 mL de água destilada:*

$$m_B = V_B \cdot d_B \quad (10)$$

Onde,

m_B , é a massa de n-butanol na água, em g;

V_B , é o volume de n-butanol em 200 mL de água destilada, em mL;

d_B , é a densidade de n-butanol na água = $0,81 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$ (20°C), fonte VETEC (fabricante do n-butanol utilizado).

Cálculo:

$$m_B = 0,0005 \text{ [mL]} \cdot 0,81 \text{ [g}\cdot\text{mL}^{-1}]$$

$$m_B = 4,05 \cdot 10^{-4} \text{ g}$$

e) *Número de moles de n-butanol (n_B) em 200 mL de água destilada:*

$$n_B = \frac{m_B}{M_B} \quad (11)$$

Onde,

n_B , é o número de moles de n-butanol;

m_B , é a massa de n-butanol, em g;

M_B , é a massa molar de n-butanol = $74,12 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Cálculo:

$$n_B = \frac{4,05 \cdot 10^{-4} \text{ [g]}}{74,12 \text{ [g}\cdot\text{mol}^{-1}]}$$

$$n_B = 5,464 \cdot 10^{-6} \text{ moles}$$

Conversão da concentração de n-butanol em água para mol.m⁻³

$$C_B \text{ em mol.m}^{-3} = \frac{n_B}{V_T}$$

$$C_B = \frac{5,464 \cdot 10^{-6} [\text{mol}]}{200 \cdot 10^{-6} [\text{m}^3]}$$

$$C_B = 0,0273 \text{ mol.m}^{-3}$$

f) *Concentração de n-butanol em ar (C_{B/ar}):*

O cálculo da concentração do n-butanol em fase gasosa, a partir da sua concentração na fase líquida é realizado mediante a aplicação da Lei de Henry.

$$P_B = K_H \cdot C_B \quad (12)$$

Onde,

P_B, Pressão parcial de n-butanol no ar, em atm;

C_B, Concentração de butanol em água, em mol.m⁻³,

K_H, Constante de Henry para n-butanol, a 25°C = 8,81.10⁻⁶ atm.m³.mol⁻¹ (BUTTERY et al, 1969; AMOORE; BUTTERY, 1978; CHEMFATE, 1994).

Cálculo:

$$P_B = 8,81 \cdot 10^{-6} [\text{atm.m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}] \cdot 0,0273 [\text{mol.m}^{-3}]$$

$$P_B = 2,405 \cdot 10^{-7} \text{ atm}$$

Conhecendo-se a pressão parcial de um gás, pode-se determinar a sua concentração no ar, mediante a aplicação da Equação 13.

$$C_{ppb} = (P_B \cdot P_{atm}) \times 10^9 \quad (13)$$

Onde,

C_{ppb}, é a concentração de n-butanol no ar, em atm;

P_B, Pressão parcial de n-butanol no ar, em atm;

Patm, é a Pressão atmosférica, em atm

Cálculo:

$$C_{ppb} = (2,405 \cdot 10^{-7} \text{ atm} / 1 \text{ atm}) \times 10^9$$

$$C_{ppb} = 240,5 \text{ ppb}$$

Na Tabela 2 é apresentada a escala proposta para as diluições do n-butanol em água, em ppmv; o volume inserido de n-butanol em cada frasco; e a concentração de n-butanol calculada na fase gasosa correspondente.

Tabela 2: Valores da escala odorante calculada para n-butanol.

Frascos	Concentração de n-butanol (ppmv fase líquida)	Volume de n-butanol (µl)	Concentração de n-butanol (ppbv fase gasosa)
1	0,16	0,03	15
2	0,31	0,06	30
3	0,62	0,12	60
4	1,25	0,25	120
5	2,50	0,50	240
6	5,00	1,00	480
7	10,00	2,00	960
8	20,00	4,00	1.920
9	40,00	8,00	3.840
10	80,00	16,00	7.680

Um dado interessante a ser observado é que a grandeza da concentração para n-butanol no ar, apresentada aos jurados no teste de pré-seleção, é bastante diferente da estabelecida para o teste de certificação preconizado pela norma europeia.

Observa-se que um jurado que possua seu LPI no teste de pré-seleção no frasco 5, aspira uma atmosfera teórica de n-butanol de 240 ppbv, sendo esse o valor indicado pela norma ASTM E544/2010 como o de Limite de Percepção Odorante para n-butanol, quando diluído em água destilada. No entanto, pessoas com o LPI acima de 80 ppbv são reprovadas na certificação regida pela norma CEN 13.725. Logo, as referências adotadas pelas normas para medir a sensibilidade de um

jurado a n-butanol obedecem a grandezas diferentes, provavelmente como consequência de fatores experimentais, uma vez que um experimento é realizado a base de água e outro em base puramente gasosa.

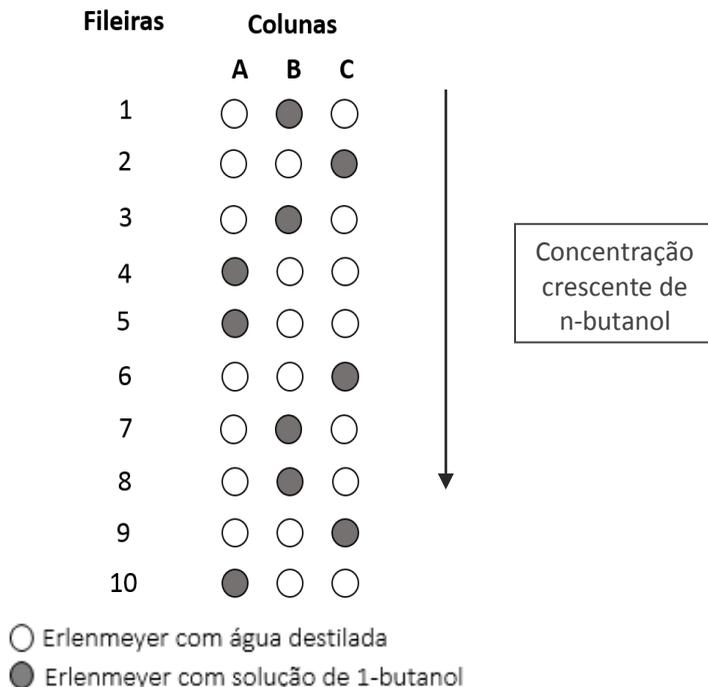
No procedimento da diluição em fase líquida (teste de pré-seleção) fatores internos e externos durante a realização do teste podem influenciar na geração da atmosfera de n-butanol aspirada pelos candidatos. No momento em que os jurados abrem os frascos para cheirá-los, a atmosfera de n-butanol aprisionada entra em contato com o ar ambiente, diminuindo muito provavelmente a concentração efetiva submetida ao jurado. Como os valores da escala de pré-seleção foram obtidos de forma teórica, existe a possibilidade de que na prática, a atmosfera gerada na diluição dos frascos seja inferior à calculada.

A apresentação do teste se deu da seguinte forma: 10 fileiras de 3 *Erlenmeyers* de 500 mL. Cada uma das fileiras continha 2 *Erlenmeyers* com 200 mL de água destilada (inodora) e um *Erlenmeyer* contendo uma solução de n-butanol com água destilada, também com 200 mL. Os *Erlenmeyers* contendo n-butanol são conhecidos apenas pelo operador do teste de pré-seleção (Figura 10). Foram disponibilizados copos de referência com água destilada e com n-butanol, no começo do experimento, de forma a facilitar a identificação pelos jurados dessas substâncias no teste.

No momento da aplicação do teste, que foi realizado anteriormente à certificação, houve apenas a coleta dos dados, sem julgamento de aprovação ou reprovação dos candidatos. Ou seja, todos os candidatos que fizeram o teste de pré-seleção foram conduzidos ao teste de certificação, sem mecanismos de exclusão.

Nos resultados será apresentado o cruzamento de dados entre as aprovações da certificação e as respostas da pré-seleção, permitindo assim o estabelecimento de limites de aprovação para o teste de pré-seleção.

Figura 10: Organização das amostras do Teste de Pré-seleção.



3.3 AVALIAÇÃO ESTATÍSTICA DOS RESULTADOS

Para a avaliação estatística dos dados foi utilizado o programa STATISTICA. Inicialmente foram compilados os resultados dos candidatos no processo de certificação em função do sexo, idade e performance nos critérios 1 e 2 de aprovação, apresentados na página 23. A representatividade dos resultados foi estudada através de testes de significância, correlação e regressão logística.

3.3.1 Avaliação do perfil dos candidatos

Nessa etapa, foi avaliada a influência no desempenho dos candidatos em cada um dos 2 critérios de aprovação e no resultado final da certificação, considerando o seu perfil (sexo e idade).

Perfil: Homens x Mulheres

Para avaliação estatística dos resultados aos critérios 1 e 2 da certificação, no que se refere ao sexo dos candidatos, foi aplicado o chamado teste de hipóteses. Esse consiste em um teste de significância que avalia uma hipótese nula e uma hipótese alternativa. A hipótese nula (H_0) é a hipótese aceita como verdadeira até prova estatística em contrário. É o ponto de partida para a análise dos dados, representando em geral, o contrário do que deseja-se provar. Quando os dados mostrarem evidência suficiente de que a hipótese nula (H_0) é falsa, o teste rejeita-a, aceitando em seu lugar a chamada hipótese alternativa (H_1), que normalmente é aquela hipótese que corresponde ao que deseja-se provar.

A aplicação do teste de significância é útil na verificação da evidência dos dados para que, ao se aceitar a hipótese alternativa (H_1) como verdadeira, haja a precaução de que provavelmente as diferenças observadas nos dados não sejam meramente casuais.

Para o presente trabalho, foi utilizado o teste de hipótese para diferentes proporções, uma vez que as amostras não são uniformes entre homens e mulheres. Utiliza-se a Distribuição t de Student quando o desvio-padrão **da amostra** for conhecido e não **o da população**. O uso da Distribuição de Student (t_c) leva em conta se as variâncias populacionais são equivalentes ou diferentes (Equação 14).

$$t_c = \frac{\hat{p}_H - \hat{p}_M}{\sqrt{\hat{p}(1 - \hat{p}) \left(\frac{1}{n_H} + \frac{1}{n_M} \right)}} \quad (14)$$

Onde,

\hat{p}_H , é a proporção total de homens em determinada condição;

\hat{p}_M , é a proporção total de mulheres em determinada condição;

\hat{p} , é a proporção total de indivíduos em determinada condição;

n_H , é o número total de homens;

n_M , é o número total de mulheres.

Estabeleceu-se o grau de liberdade como: $gl = n_M + n_H - 2$

Perfil: Idade

As idades dos candidatos da amostra estudada variam entre 18 e 55 anos, em diferentes proporções. Para avaliar essa característica foram

levantados dados de correlação linear tendo a idade como variável independente e os resultados numéricos do Critério 1 e Critério 2 como variáveis dependentes. Avaliou-se os seguintes parâmetros: coeficiente de correlação (r), coeficiente angular da reta ($\Delta y/\Delta x$) e o p -value da interação das variáveis.

O p -value representa a probabilidade de erro envolvida em aceitar o resultado observado como válido, isto é, como "representativo da população". Um p -value de 0,05 (1/20) indica que há 5% de probabilidade de que a relação entre as variáveis encontrada na amostra seja apenas um "acaso feliz". O p -value de 0,05 é costumeiramente tratado como um "limite aceitável" de erro e foi o valor crítico considerado nesse trabalho (STATISTICA, 2014).

No caso específico da avaliação da idade com o resultado final da certificação (aprovado ou reprovado) aplicou-se um teste de regressão logística, indicado para dados binários.

3.3.2 Avaliação da interação dos testes de pré-seleção e certificação

Para avaliar a efetividade do teste de pré-seleção, como forma de identificar candidatos mais aptos à aprovação no teste de certificação, foram elaboradas três hipóteses que foram aplicadas aos resultados globais, sendo elas:

Condição 1:

O teste de pré-seleção não influencia no resultado da certificação realizada conforme a norma europeia.

Condição 2:

*A maior eficiência de aprovação na certificação acontecerá se os aprovados no teste de pré-seleção tiverem seu Limite de Percepção Individual identificado exclusivamente no frasco 5 da escala de diluição do *n*-butanol em água, equivalente ao LPO, segundo a norma americana ASTM E544/2010.*

Condição 3:

A maior eficiência de aprovação na certificação acontecerá se os aprovados no teste de pré-seleção tiverem seu Limite de Percepção Individual identificados exclusivamente nos frascos 4, 5 ou 6, da escala

de diluição do n-butanol em água, segundo a norma americana ASTM E544/2010.

O objetivo do levantamento dessas condições é testar quais seriam os limites ideais para exclusão dos candidatos muito ou pouco sensíveis para passarem para o teste de certificação da norma europeia. Dessa forma, determina-se um critério seletivo ideal para a metodologia de pré-seleção, que aumentaria a eficiência de aprovação na certificação. Para cada condição foram exploradas as seguintes vantagens:

Vantagem 1: Aproveitamento de candidatos certificáveis (a)

Como as condições 2 e 3 envolvem a exclusão de candidatos na pré-seleção, essa avaliação visa determinar quantos dos jurados certificáveis foram preservados para o teste de certificação em cada condição. Para a Condição 1, que não envolve a exclusão de candidatos, 100% dos jurados certificáveis participariam da certificação.

Vantagem 2: Eficiência da Certificação (ef)

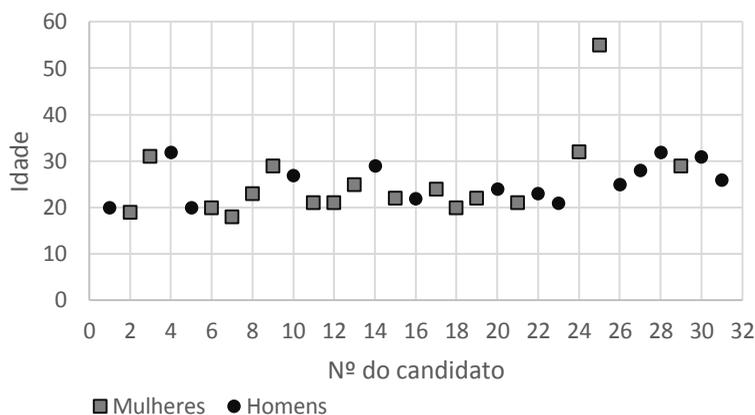
O objetivo maior da aplicação do teste de pré-seleção é o aumento da eficiência do processo natural de seleção de candidatos quando do uso do procedimento de certificação prescrito pela norma europeia. A Vantagem 2 avalia para cada condição a proporção de candidatos, dentre os pré-selecionados, que foram posteriormente aprovados na certificação.

Conforme o interesse do laboratório, pode-se priorizar uma das vantagens. Através da avaliação desses números foi possível levantar os pontos fortes e fracos de cada condição e julgar a melhor forma de aplicação ao teste de pré-seleção.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos nos testes de pré-seleção e certificação. Ao todo, 31 voluntários participaram dos testes de certificação e pré-seleção. Destes, 18 eram do sexo feminino (56%) e 14 do sexo masculino (44%). As idades variaram entre 18 a 55 anos (Figura 11), sendo a média etária de 25 anos. No Apêndice 2 está disponível uma tabela com os dados brutos de idade, sexo e resultado na certificação.

Figura 11: Distribuição da idade dos participantes.



Ao observar os dados da Figura 11, nota-se a presença de um *outlier*² representado pela candidata nº 25, com idade de 55 anos, bem afastada da faixa comum aos demais candidatos (20 a 30 anos). As respostas referentes a essa candidata não serão excluídas nesse momento, para averiguação da sua sensibilidade nos testes.

² *Outliers* são observações atípicas que não seguem as características de distribuição do restante dos dados da amostra. Tipicamente representam um erro aleatório na série de dados.

4.1 PROCESSO DE CERTIFICAÇÃO

4.1.1 Branco laboratorial

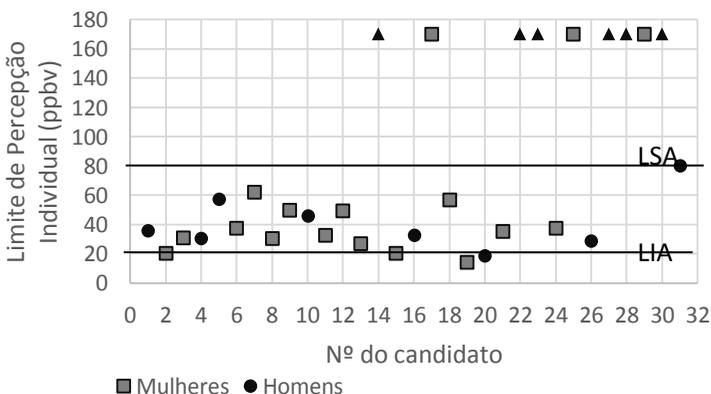
O teste do branco laboratorial visou determinar se o sistema do olfatômetro estava livre de odores de fundo que pudessem comprometer o resultado das análises. Foi realizado anteriormente às análises de Certificação, e obteve-se como resultado o valor de 24 UO.m³, considerado ótimo para o sistema.

4.1.2 Avaliação do resultado da Certificação pela norma europeia

As análises foram realizadas no período de 17 a 24 de abril de 2014. Os critérios que definiram a aprovação dos candidatos foram os estabelecidos pela norma europeia CEN 13.725. Como resposta, dos 31 participantes, 19 foram certificados. A tabela com os dados brutos da certificação encontra-se no Apêndice 2.

Os resultados do teste de certificação serão avaliados inicialmente, de acordo com os critérios de seleção 1 e 2 apresentados na metodologia, sendo eles, respectivamente, o antilogaritmo do desvio padrão dos Limites de Percepção Individuais (LPI) e a sensibilidade olfativa, representada pelo valor do Limite de Percepção Individual (LPI). A Figura 12 apresenta os resultados de LPI de todos os candidatos.

Figura 12: Resultados de LPI na certificação pela norma europeia.



Onde LSA = Limite superior de aprovação; LIA= Limite inferior de aprovação; ▲ = homem com LPI indefinido, superior a 160ppbv; ◆ = mulher com LPI indefinido, superior a 160ppbv.

O LPI é o parâmetro fundamental para avaliação da Certificação, pois tanto o Critério 1 quanto o Critério 2 são fundamentados em suas respostas.

Observa-se no gráfico que alguns candidatos foram marcados com o símbolo ▲ (homem *outlier*) e ◆ (mulher *outlier*). Devido a uma limitação técnica do olfatómetro no momento da realização das análises, não foi possível conduzir testes que necessitassem apresentar aos jurados uma atmosfera de n-butanol superior a 160 ppbv. Portanto, para os candidatos que possuíam um LPI acima de 160 ppbv, não foi possível a determinação de sua sensibilidade olfativa, e conseqüentemente, do antilogaritmo do desvio padrão dos LPI. Sabe-se apenas que nesse caso o jurado encontra-se além da faixa de percepção e de certificação esperada, já que o limite máximo para que um candidato seja certificado é de 80 ppbv. Ao todo, 9 jurados apresentaram-se nessa condição (29% dos candidatos).

Na sequência, são apresentados os resultados por critério e com os critérios combinados (resultado da Certificação).

Critério 1: Antilogaritmo do desvio padrão dos LPI

Esse critério visa avaliar a estabilidade da sensibilidade olfativa dos jurados no decorrer das análises e dias. Para ser aprovado o candidato deve ter o antilogaritmo do desvio padrão dos seus LPI (S_{ite}) menor ou igual a 2,3. Para avaliação do Critério 1 foi considerada a situação de reprovação, ou seja, proporções que avaliem os candidatos acima do limite certificável ($10^{S_{ite}} > 2,3$). A Tabela 3 apresenta o resumo das respostas obtidas para o Critério 1.

Tabela 3: Resumo das respostas ao Critério 1.

Parâmetro	Resultado	
	Proporção	%
Total de inscritos	31/31	100%
Total de candidatos acima do limite no Critério 1 (\hat{p}) - reprovados	10/31	32%
Total de mulheres acima do limite no critério 1 (\hat{p}_{M1}) - reprovados	4/17	24%
Total de homens acima do limite no Critério 1 (\hat{p}_{H1}) - reprovados	6/14	43%

A seguir, serão apresentadas as interpretações estatísticas das respostas ao Critério 1, considerando o sexo e a idade dos participantes.

a) *Sexo*

Ficou evidenciado o maior desvio nos resultados dos homens, com 43% dos candidatos acima do limite aceitável, contra 24% do sexo feminino. Para avaliar a significância desse resultado foi realizado o teste de hipótese para diferentes proporções, conforme segue:

- **Hipótese nula (H_0): $\hat{p}_{H1} = \hat{p}_{M1}$:**
Proporção de homens acima do limite certificável para o critério 1 (\hat{p}_{H1}) é igual à proporção de mulheres acima do limite certificável para o critério 1 (\hat{p}_{M1});
- **Hipótese alternativa (H_1): $\hat{p}_{H1} > \hat{p}_{M1}$**
Proporção de homens acima do limite certificável para o critério 1 é superior à proporção de mulheres acima do limite certificável para o critério 1.

Aplicando a Equação 14:

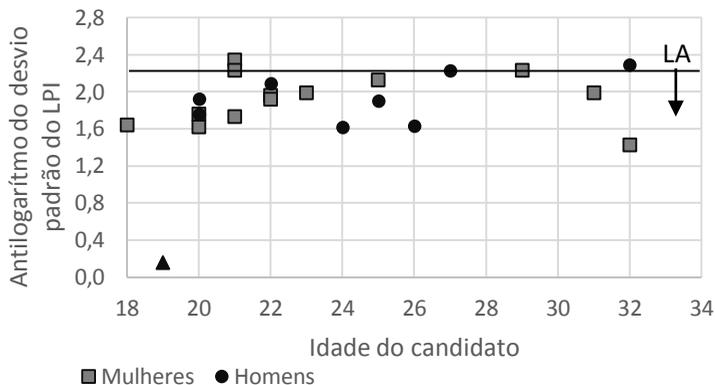
$$t_c = \frac{0,43 - 0,24}{\sqrt{0,32(1 - 0,32) \left(\frac{1}{14} + \frac{1}{17} \right)}} = 1,126$$

Considerando teste bilateral ao nível de significância de 5%, verifica-se que para 29 graus de liberdade ($gl = 14 + 17 - 2 = 29$), o valor absoluto mínimo para considerar que a proporção de homens acima do limite certificável para o Critério 1 é superior à proporção de mulheres acima do limite certificável para este mesmo critério, é 2,045. Como o valor de t_c (1,126) é inferior a 2,045, conclui-se que não existem evidências suficientes para rejeitar a Hipótese Nula e validar a Hipótese Alternativa. Portanto, considerando a amostra em estudo, não pode-se afirmar que a proporção de homens reprovados no Critério 1 é de fato superior a de mulheres.

b) *Idade*

A Figura 13 apresenta os resultados ao Critério 1 em função da idade dos candidatos. As respostas dos jurados que apresentaram LPI indefinido não puderam ser calculadas, conforme explicação na introdução desse item.

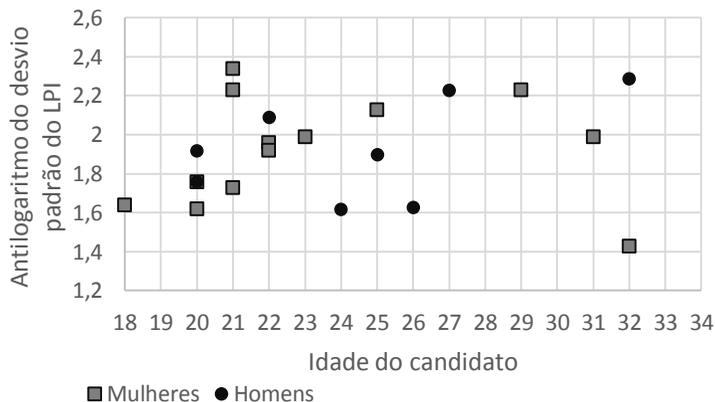
Figura 13: Avaliação do Critério 1 em função da idade dos candidatos.



Onde LA= Limite de aprovação; ▲ = *outlier*.

Para avaliar estatisticamente as respostas efetivas do Critério 1, foi feita a regressão linear excluindo o dado *outlier* observado na Figura 13, referente à Candidata n° 19 (Figura 14).

Figura 14: Avaliação do Critério 1 em função da idade dos candidatos.



Como resultado, obteve-se as seguintes respostas de correlação entre as variáveis idade e resultado do Critério 1 (Tabela 4):

Tabela 4: Correlação Idade x Critério 1.

Parâmetro	Coefficiente de correlação (r)	Coefficiente angular da reta ($\Delta y/\Delta x$)	<i>p-value</i>
Amostra	0,167	0,010	0,468
Homem	0,494	0,032	0,214
Mulher	-0,245	-0,015	0,420

A correlação apresentada para a amostra e para as mulheres é fraca e pouco significativa, não apresentando indícios da relação das respostas ao Critério 1 com a idade dos candidatos para a amostra avaliada.

Critério 2: Sensibilidade Olfativa

A sensibilidade olfativa visa determinar o limite de percepção de cada jurado à substância de referência (n-butanol). A percepção de um jurado certificado deve encontrar-se na faixa de 20 a 80 ppbv. Para avaliação do Critério 2 foi considerada a situação de aprovação dos candidatos, ou seja, candidatos dentro do limite certificável: $20 \leq LPI \leq 80$ ppbv. A Tabela 5 apresenta um resumo das porcentagens e proporções obtidas para o Critério 2.

Tabela 5: Resumo dos dados do Critério 2.

Parâmetro	Resultado	
	Proporção	%
Total de inscritos	31/31	100%
Total de aprovados pelo Critério 2 (\hat{p})	20/31	65%
Total de mulheres aprovadas pelo Critério 2 (\hat{p}_{M2})	10/17	59%
Total de homens aprovados pelo Critério 2 (\hat{p}_{H2})	10/14	71%

a) *Sexo*

Ao contrário do Critério 1, os homens apresentaram uma melhor performance em relação às mulheres, tendo uma porcentagem de aprovação no Critério 2 de 71% contra 59% das candidatas do sexo feminino. Para avaliar a significância desse resultado foi realizado o teste de hipótese para diferentes proporções, conforme segue:

- **Hipótese nula (H_0): $\hat{p}_{H2} = \hat{p}_{M2}$:**
Proporção de homens dentro do limite certificável para o Critério 2 (\hat{p}_{H2}) é igual à proporção de mulheres dentro do limite certificável para este mesmo critério (\hat{p}_{M2});
- **Hipótese alternativa (H_1): $\hat{p}_{H2} > \hat{p}_{M2}$**
Proporção de homens dentro do limite certificável para o Critério 2 é superior à proporção de mulheres dentro do limite certificável para este mesmo critério.

Aplicando a Equação 14:

$$t_c = \frac{0,71 - 0,59}{\sqrt{0,65(1 - 0,65) \left(\frac{1}{14} + \frac{1}{17} \right)}} = 0,697$$

Considerando teste bilateral ao nível de significância de 5%, verifica-se que para 29 graus de liberdade ($gl = 14 + 17 - 2 = 29$), o valor absoluto mínimo para considerar que a proporção de homens dentro do limite certificável para o Critério 2 é superior à proporção de mulheres dentro do limite certificável para este mesmo critério, é 2,045. Como o valor de t_c (0,697) é inferior a 2,045, conclui-se que não existem evidências suficientes para rejeitar a Hipótese Nula e validar a Hipótese Alternativa. Portanto, considerando a amostra em estudo, não pode-se afirmar que a proporção de homens dentro do limite certificável no Critério 2 é de fato superior a de mulheres.

b) *Idade*

A Figura 15 apresenta os resultados ao Critério 2 em função da idade dos candidatos.

Tabela 6: Correlação para Idade x Critério 2.

Parâmetro	Coefficiente de correlação (r)	Coefficiente angular da reta ($\Delta y/\Delta x$)	<i>p-value</i>
Amostra	-0,155	-0,477	0,504
Homem	-0,308	-0,905	0,501
Mulher	-0,095	-0,301	0,748

Os coeficientes de correlação obtidos não são significativos.

Certificação: Aprovação no Critério 1 + Critério 2

Uma vez avaliados os perfis dos aprovados em cada critério isoladamente, pode-se avaliar o resultado final da certificação. Para ser certificado, o jurado deve ser aprovado em ambos critérios.

Na avaliação dos critérios de forma isolada, os homens apresentaram um maior desvio nos valores de LPI, porém foram melhores enquadrados na escala certificável para a sensibilidade olfativa. No entanto, quando avaliados os dois critérios em conjunto, as mulheres obtiveram uma eficiência de aprovação superior, com 71% contra 50% dos candidatos do sexo masculino. A Tabela 7 apresenta o resumo dos dados da certificação pela norma europeia.

Tabela 7: Resumo dos dados do Critério 2.

Parâmetro	Resultado	
	Proporção	%
Total de inscritos	31/31	100%
Total de aprovados na certificação (\hat{p})	19/31	61%
Total de mulheres aprovadas na certificação (\hat{p}_{Mc})	12/17	71%
Total de homens aprovados na certificação (\hat{p}_{Hc})	7/14	50%

Assim como realizado para cada critério isoladamente, verificou-se através do teste de hipóteses a representatividade dos resultados considerando o sexo dos candidatos.

a) *Sexo*

Conforme Tabela 7, as mulheres tiveram uma porcentagem de aprovação na certificação de 71% contra 50% dos homens. Para avaliar a significância desse resultado foi realizado o teste de hipótese para diferentes proporções, conforme segue:

- **Hipótese nula (H_0): $\hat{p}_{Hc} = \hat{p}_{Mc}$:**
Proporção de homens aprovados na certificação (\hat{p}_{Hc}) é igual à proporção de mulheres aprovadas na certificação (\hat{p}_{Mc});
- **Hipótese alternativa (H_1): $\hat{p}_{Mc} > \hat{p}_{Hc}$**
Proporção de mulheres aprovadas na certificação é superior à proporção de homens aprovados na certificação.

Aplicando a Equação 14:

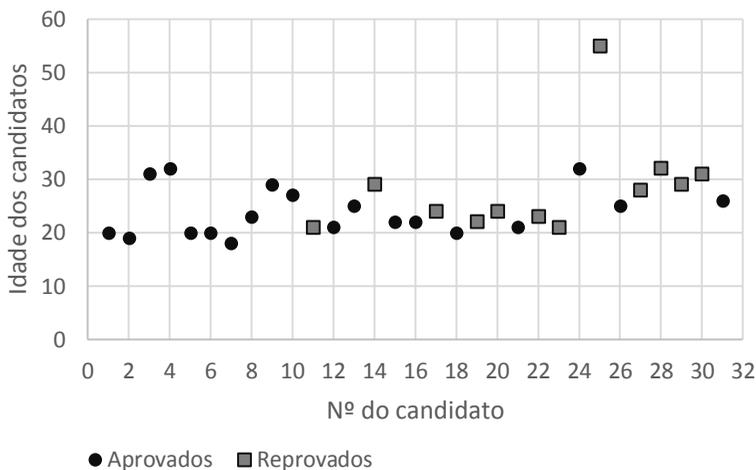
$$t_c = \frac{0,71 - 0,50}{\sqrt{0,61(1 - 0,61) \left(\frac{1}{14} + \frac{1}{17} \right)}} = 1,193$$

Considerando teste bilateral ao nível de significância de 5%, verifica-se que para 29 graus de liberdade ($gl = 14 + 17 - 2 = 29$), o valor absoluto mínimo para considerar que a proporção de mulheres aprovadas na certificação é superior à proporção de homens aprovados na certificação, é 2,045. Como o valor de t_c (1,193) é inferior a 2,045, conclui-se que não existem evidências suficientes para rejeitar a Hipótese Nula e validar a Hipótese Alternativa.

b) *Idade*

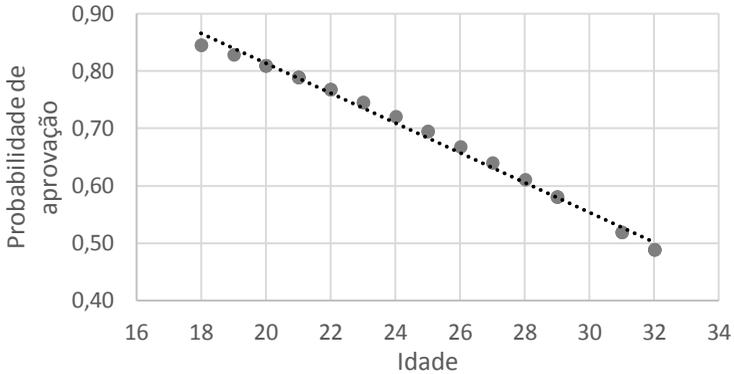
A Figura 17 apresenta o resultado de cada candidato ao teste de certificação considerando a sua idade.

Figura 17: Avaliação dos resultados na certificação em função da idade dos candidatos.



Para avaliar estatisticamente a relação entre o resultado do candidato na certificação e a sua idade aplicou-se o modelo de regressão logística, em que o resultado do candidato é a variável dependente binária (0- reprovado e 1- aprovado) e a idade é a variável independente. O dado referente à candidata nº25 foi considerado um *outlier* e foi retirado da avaliação estatística. Devido aos poucos dados disponíveis para a regressão foi avaliada apenas a amostra completa, sem a segregação de sexo.

O *p-value* obtido para a regressão foi de 0,1731, o que indica que o modelo não representa com um nível de significância adequado a realidade dos dados. Em outras palavras, existe a chance de cerca de 17% das respostas obtidas pelo modelo serem devido ao acaso e não por estarem de fato relacionadas. Isso se deve em grande parte ao pequeno tamanho da amostra e sua distribuição desuniforme. Ainda que com significância relativamente baixa, confeccionou-se o gráfico de probabilidade de aprovação gerado a partir das respostas do modelo para observação da tendência dos dados (Figura 18).

Figura 18: Resultado da regressão logística.

Na Figura 18 verifica-se uma tendência da diminuição da chance de aprovação na Certificação conforme maior for a idade do candidato. Na sequência, serão avaliados os resultados do teste de pré-seleção. Para determinar os limites de aprovação nesse teste foram utilizados os resultados apresentados e discutidos até o momento.

4.2 TESTE DE PRÉ-SELEÇÃO

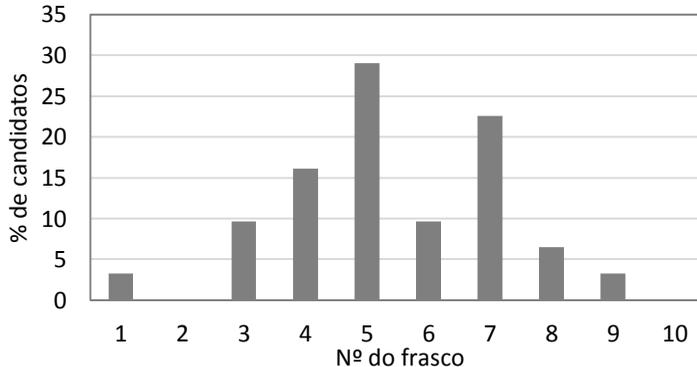
O teste foi aplicado no dia 12 de abril de 2014. Conforme descrito na metodologia, o teste é composto pela diluição de n-butanol em água, em diferentes concentrações (Figura 19).

Figura 19: Aplicação do Teste de Pré-seleção.

Como o teste de pré-seleção é uma metodologia nova, para determinar os critérios de aprovação dos candidatos para este teste, foram utilizados os resultados da certificação pela norma europeia, apresentados no sub-item anterior. Esperava-se a priori que, como a norma americana ASTM E544/2010 atribui o Limite de Percepção Odorante (LPO) do n-butanol em água como sendo a concentração constante no quinto frasco (2,5ppmv de n-butanol em água = 240ppbv teórico, em fase gasosa), a maioria das pessoas aprovadas na certificação tivessem seu LPI por volta desse limite.

Observou-se dentre os candidatos certificados qual foi o seu LPI no teste de pré-seleção, i.e., a partir de qual frasco o candidato havia acertado as respostas sequencialmente. A Figura 20 apresenta a distribuição dos resultados de todos os candidatos nessa etapa, em porcentagem, considerando todos os LPI (representados através dos frascos de 1 a 10).

Figura 20: Resultados de LPI (frasco) de todos candidatos no teste de pré-seleção.



É possível visualizar que a maior parte dos candidatos possui seu LPI entre os frascos 4 e 7. Nessa etapa foram considerados todos os candidatos, sem diferenciar os que foram aprovados ou reprovados na certificação. A interpretação dos dados da Figura 20 permite levantar alguns pontos:

- A moda (valor mais observado) foi o frasco 5, com 29% dos resultados. Esse é um bom indicativo, pois o valor indicado pela norma ASTM E544/2010 como sendo o Limite de Percepção

Odorante para o n-butanol diluído em água (frasco 5) foi o que obteve a maior parte das respostas dos candidatos.

- O segundo valor mais observado foi o frasco 7, com 23% dos resultados. Isso indica uma parcela considerável de jurados menos sensíveis ao odor de n-butanol.

Os tópicos abordados na sequência avaliam os resultados do teste de pré-seleção em função das performances dos voluntários no processo de certificação.

4.2.1 Comparação entre os LPI na Certificação e LPI na Pré-seleção

Conforme levantado na metodologia, os testes de pré-seleção e de certificação trabalham com grandezas diferentes de concentrações na atmosfera de n-butanol. Visando identificar se, no que diz respeito à determinação do Limite de Percepção Individual (LPI), o teste de pré-seleção possui alguma proporcionalidade de resposta em relação ao teste de certificação, realizou-se a correlação dos LPI nos dois testes. Essa avaliação permite identificar se o teste de pré-seleção poderia ser utilizado também como forma de determinação simplificada de valores de LPI.

A Figura 21 apresenta os dados após a retirada dos *outliers*, e a Tabela 8, os resultados da correlação. Além da ausência dos *outliers* da amostra, deve-se observar a existência de dados faltantes para os LPI superiores a 160 ppbv na certificação, uma vez que não foram passíveis de determinação nas diluições do olfatômetro. A inexistência desses dados influencia no valor do coeficiente de correlação entre as variáveis.

Figura 21: LPI pré-seleção x LPI certificação.

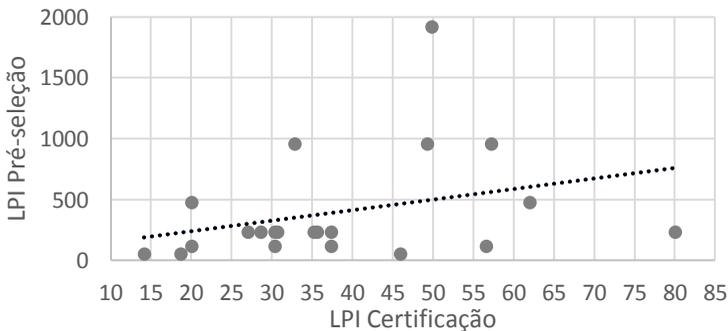


Tabela 8: Resultado da correlação LPI pré-seleção x LPI Certificação.

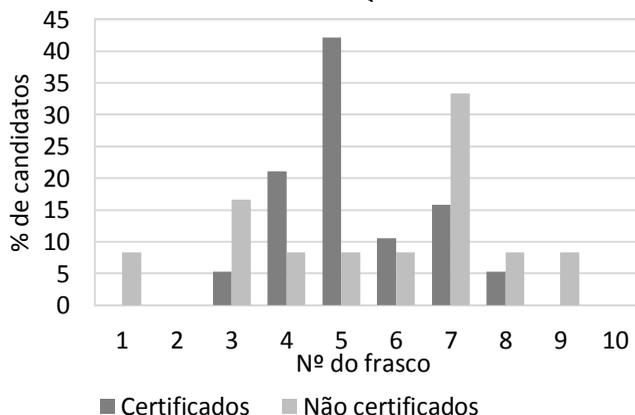
Coefficiente de correlação (r)	Coefficiente angular da reta ($\Delta y/\Delta x$)	<i>p-value</i>
0,312	8,636	0,168

Conforme interpretação do resultado da correlação, pode-se afirmar que para a amostra estudada não há um coeficiente forte, tampouco significativo, que permita traduzir a relação entre as variáveis.

Portanto, o uso do teste de pré-seleção como método alternativo à certificação para determinação de limites de percepção ao n-butanol não é recomendado, pois não reflete a grandeza correta da sensibilidade olfativa dos candidatos.

4.2.2 Avaliação dos resultados da pré-seleção considerando a certificação

Essa etapa tem como objetivo o estabelecimento de critérios de aprovação, de forma a tentar validar a metodologia proposta para pré-seleção dos candidatos a jurados para a olfatométrica. A Figura 22 apresenta os resultados dos LPI dos voluntários, em função dos frascos na pré-seleção, considerando os desempenhos na certificação.

Figura 22: Resultado dos LPI (frasco) na pré-seleção, considerando a certificação.

No gráfico anterior fica nítida a diferença de percepção olfativa entre os candidatos certificados e não certificados. Algumas leituras

estatísticas provenientes dos dados permitem reforçar o que é ilustrado na Figura 22, conforme segue:

- A moda (valor mais observado) dos candidatos certificados foi o frasco 5, com 42% dos candidatos certificados tendo esse resultado;
- A moda dos candidatos não certificados foi o Frasco 7, com 33% dos candidatos não certificados tendo esse resultado;
- Os picos de porcentagens de candidatos não certificados estão nos frascos 3 e 7. As concentrações de n-butanol nesses frascos estão em uma ordem duas vezes inferior (Frasco 3) ou superior (Frasco 7) ao Limite de Percepção Odorante estabelecido pela norma ASTM E544/2010, de 2,5ppmv (Frasco 5). Isso indica que a maior parte dos jurados não certificados se apresentou muito insensível no teste de pré-seleção (50% sentiram o odor acima do frasco 6, ou seja, a partir do Frasco 7).

Para avaliar a combinação dos resultados entre ambos testes olfatométricos, foram estipuladas três condições de teste dos resultados. Espera-se com isto definir os critérios para seleção de jurados mais aptos no pré teste para encaminhamento ao processo de certificação olfatométrica.

4.2.3 Levantamento de condições de teste

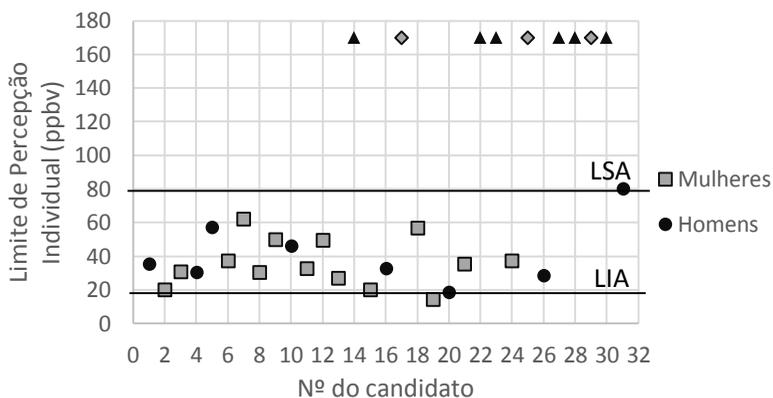
O objetivo dessas condições é testar quais seriam os limites ideais para exclusão dos candidatos muito ou pouco sensíveis para análises olfatométricas, selecionando assim, de forma mais eficiente, os candidatos mais aptos a serem certificados. Foram utilizados os dados resultantes dos testes de certificação e de pré-seleção. Segue a representação das condições com os gráficos associados dos resultados para as condições testadas:

Condição 1:

O Teste de pré-seleção não influencia no resultado da certificação realizada conforme a norma europeia.

A Figura 23 apresenta o resultado da seleção natural do processo, uma vez que a Condição de teste 1 não considera a aplicação do teste de pré-seleção.

Figura 23: Resultados de LPI na certificação.



Onde LSA = Limite superior de aprovação; LIA= Limite inferior de aprovação; ▲= homem com LPI indefinido, superior a 160ppbv; ◆ = mulher com LPI indefinido, superior a 160ppbv.

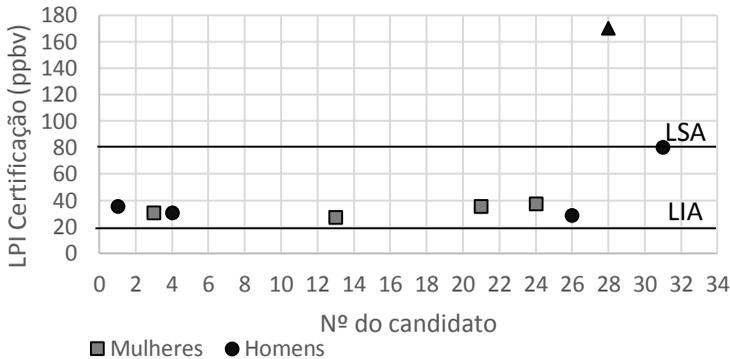
O gráfico apresenta todas as respostas dos candidatos na certificação. Nessa condição, a seleção natural teve como eficiência 61% de aprovação de jurados, e não excluiu previamente nenhum candidato, permitindo o máximo aproveitamento de pessoas certificáveis.

Condição 2:

A maior eficiência de aprovação na certificação acontecerá se os aprovados no teste de pré-seleção tiverem seu Limite de Percepção Individual identificado exclusivamente no Frasco 5 da escala de diluição do n-butanol em água, equivalente ao LPO, segundo a norma americana ASTM E544/2010.

Para verificação da Condição 2, foram selecionados apenas os jurados que apresentaram seu LPI no teste de pré-seleção igual ao Frasco 5. A Figura 24 exhibe os resultados de LPI obtidos na certificação para esses jurados.

Figura 24: Resultados dos candidatos com LPI pré-seleção no Frasco 5.



Onde: LSA = Limite superior de aprovação na Certificação; LIA= Limite inferior de aprovação na Certificação; ▲ = homem com LPI indefinido, superior a 160ppbv.

Fica visível no gráfico da Condição 2 que o número de candidatos reduziu drasticamente em relação à Condição 1. Isso se deve à pré-seleção altamente restritiva, que permitiu uma eficiência de aprovação de 89%, contra os 61% da Condição 1.

Condição 3:

A maior eficiência de aprovação na certificação acontecerá se os aprovados no teste de pré-seleção tiverem seu Limite de Percepção Individual identificados exclusivamente nos frascos 4, 5 ou 6, da escala de diluição do n-butanol em água.

A Figura 25 exhibe exclusivamente os resultados de LPI certificação dos jurados que tiveram seu LPI pré-seleção igual aos frascos 4, 5 ou 6.

Figura 25: LPI Pré-seleção = frascos 4, 5 ou 6.



Onde: LSA = Limite superior de aprovação na Certificação; LIA= Limite inferior de aprovação na Certificação; ▲= pessoa com LPI indefinido, superior a 160ppbv.

Uma vez que a Condição 2 excluiu uma gama considerável de candidatos certificáveis, por impor um limite preliminar muito restritivo, a Condição 3 busca avaliar a eficiência na certificação se for considerada uma faixa maior para aprovação no teste de pré-seleção. Pelo gráfico é possível identificar que um número maior de jurados certificáveis foi aproveitado nessa condição. Apesar disso, a eficiência obtida foi de 82%, inferior aos 89% da Condição 2, mais restritiva.

4.2.4 Comparação entre as condições

As aplicações das condições de teste propostas resultam em diferentes vantagens na pré-seleção de candidatos, conforme apresentado na metodologia. A Tabela 9 apresenta os valores compilados para cada condição, de acordo com os resultados dos testes de pré-seleção e certificação.

Tabela 9: Comparação entre as condições de teste de resultados.

Vantagem	Condição 1		Condição 2		Condição 3	
	Proporção	%	Proporção	%	Proporção	%
Aproveitamento de candidatos certificáveis (a)	19/19	100	9/19	47	17/19	89
Eficiência da certificação (ef)	19/31	61	8/9	89	14/17	82

As melhores performances entre as condições foram destacadas na tabela para cada vantagem. A Condição 1 apresenta a maior porcentagem de aproveitamento de candidatos certificáveis, uma vez que permite que todos os participantes inscritos passem para a certificação. A eficiência da certificação foi a natural do processo, com 61%.

A Condição 2 mostrou um ótimo índice de eficiência, com 89% dos jurados selecionados pelo teste de pré-seleção tendo sido aprovados na etapa de certificação. Isso indica um ganho de eficiência de 46% em relação à Condição 1. Porém, houve um corte inicial de candidatos muito alto, aproveitando apenas 47% das pessoas certificáveis. É uma limitação não tão preocupante desde que o número de candidatos ao teste seja muito elevado, o que dificilmente ocorre na olfatométria.

A Condição 3 apresenta uma eficiência de 82% de aprovação na certificação, um ganho de 34% em relação à Condição 1. Comparando com a eficiência da Condição 2, houve uma queda no índice de eficiência de cerca de 8%. No entanto, a vantagem da manutenção de jurados certificáveis no processo foi de 89%, contra os 47% da Condição 2.

Apesar da Condição 3 apontar para a possibilidade de uma menor eficiência em relação à Condição 2, essa não é significativamente menor perante à quantidade de jurados certificáveis que são mantidos para o processo de certificação. No caso de haver uma grande amostra de candidatos (cerca de 100) e se almejar certificar entre 20 e 30 candidatos, a aplicação da Condição 2 pode ser viável por ser mais eficiente. Porém, dificilmente essa condição será observada na rotina laboratorial.

5 CONCLUSÃO

Quanto à relação entre o perfil do candidato e seu desempenho na certificação:

Observou-se que para os dados disponíveis, os candidatos do sexo masculino apresentaram melhores resultados em relação ao Critério 1 da certificação, apresentando menores desvios em suas respostas em relação às mulheres. Porém, quando observado o Critério 2, que mede a sensibilidade olfativa, as candidatas do sexo feminino foram a maioria entre os aprovados. Esse fato se repetiu quando avaliados os Critérios 1 e 2 conjuntamente, resultando em uma proporção maior de mulheres aprovadas na certificação em relação aos homens. Quanto à idade, os candidatos mais jovens (18 a 25 anos) apresentaram um desempenho superior às demais faixas etárias.

As avaliações estatísticas dos dados não permitiram afirmar que os perfis dos candidatos retratam a realidade da sensibilidade de homens e mulheres em diferentes faixas etárias, uma vez que o estudo não selecionou o mesmo número de pessoas de cada característica para poder fazer uma comparação estatística mais adequada. Como o objetivo do estudo não era a avaliação de perfis de candidatos e sim do método proposto, esses resultados apontaram apenas possíveis tendências.

Quanto ao teste de pré-seleção:

O valor mais observado de resposta ao Limite de Percepção Individual no teste de pré-seleção foi o Frasco 5. Isso indica que a afirmação da norma ASTM E544/2010 quanto ao Limite de Percepção Odorante ao n-butanol é coerente, uma vez que a concentração recomendada pela norma encontrava-se no Frasco 5.

A observação acima foi reforçada na avaliação dos resultados, considerando a aprovação dos candidatos na certificação. Constatou-se que a maioria dos jurados certificados perceberam o odor no centro da escala (próximo ou igual ao Frasco 5). Jurados não certificados, em sua maioria por serem muito insensíveis ao odor de referência, possuíam o LPI no Frasco 7, i.e., duas vezes acima ao LPO indicado pela norma.

A avaliação dos resultados do teste de pré-seleção, através do levantamento de condições de teste, apontou para diferentes cenários de vantagens. A Condição 1, indicou apenas a eficiência natural do processo,

ou seja, não contabilizou o teste de pré-seleção e resultou em 61% de aprovação dos candidatos.

A Condição 2, a mais restritiva, foi a que apresentou o melhor índice de eficiência, ao considerar pré-selecionável apenas os candidatos com LPI igual ao frasco 5 (89% de eficiência). Porém, essa alternativa invalidou a participação de uma gama importante de jurados certificáveis (58% dos jurados certificáveis foram eliminados). Esse fato não é interessante do ponto de vista prático, uma vez que para pré-selecionar um número viável de jurados para a certificação seria necessária uma amostra muito grande de candidatos a jurados.

A Condição 3 mostrou-se a mais coerente do ponto de vista de aplicação na rotina laboratorial. Apesar da menor eficiência em relação à Condição 2, com 82% de aprovação, houve um ganho considerável de eficiência em relação à Condição 1. Além disso, a exclusão de jurados certificáveis foi muito menor (apenas 26% dos jurados certificáveis foram eliminados), permitindo a aplicação do teste em menores populações de candidatos.

O histórico de aprovações em testes de certificação realizados no LCQAr varia entre 40 e 60%. A possibilidade da aplicação de um teste simples que possa elevar essa eficiência para cerca de 80% é uma ferramenta muito importante. O teste de pré-seleção representa uma grande economia de tempo e de recursos financeiros aos laboratórios de odores. Além disso, ao aplicar o teste de pré-seleção evita-se que candidatos com poucas possibilidades de serem aprovados no processo de certificação utilizem o tempo exigido para este procedimento em vão.

Quanto ao uso do teste de pré-seleção em substituição ao método tradicional:

Constatou-se que não é viável o uso do teste de pré-seleção como método alternativo à certificação para determinação de limites de percepção ao n-butanol, pois o pré-teste não reflete a grandeza correta da sensibilidade olfativa dos candidatos

6 RECOMENDAÇÕES

- Realização de experimento comparativo entre o método de geração de atmosfera de n-butanol utilizado no LCQAr (injeção de n-butanol em fase líquida em saco Nalophan com ar puro) com a metodologia tradicional da norma utilizando cilindro de nitrogênio com n-butanol padronizado;
- Realizar novos testes combinados de certificação e pré-seleção de modo a aumentar o banco de dados de resultados, permitindo avaliações estatísticas mais robustas e representativas das relações entre os testes e de perfis de candidatos a jurados. Essa avaliação permitiria inferir se existe um perfil ideal de candidato, ou seja, qual faixa etária e sexo estariam mais propensos à aprovação no teste de certificação;
- Realização da certificação com uma atmosfera mais concentrada de n-butanol (acima de 8,11 ppmv) de forma a permitir que o olfatômetro tenha capacidade para determinar os Limites de Percepção Individual de todos os candidatos, mesmo os mais insensíveis;
- Averiguação com cromatografia gasosa da concentração de n-butanol disponível em fase gasosa nos frascos da pré-seleção, avaliando a sua estabilidade e disponibilidade durante a realização do teste. Essa avaliação permitiria inferir sobre a possibilidade do uso do teste de pré-seleção em substituição ao processo de certificação tradicional (olfatometria dinâmica), desde que os resultados apresentassem uma boa correlação entre as variáveis.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

American Society for Testing and Materials (ASTM) E 679-2011: **Determination of Odor and Taste Thresholds by a Forced-Choice Ascending Concentration Series Method of Limits**, Filadélfia, 2011.

American Society for Testing and Materials (ASTM) E544-2010. **Standart practices for referencing suprathreshold odor intensity**. American National Standard.

AMOORE, J.E.; Buttery, R.G. Partition coefficients and comparative olfactometry. **Chem. Senses Flavor** 1978,5,57-71.

AMPUERO, S.; BOSSET, J. O. The electronic nose applied to dairy products: a review. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 94, n. 1, p. 1-12, ago. 2003.

BRASIL, Lei 6.938/81: Dispõe sobre a Política Nacional do Meio Ambiente, seus fins e mecanismos de formulação e aplicação, e dá outras providências" - Data da legislação: 31/08/1981

BUTTERY, R.G.; Ling, L.C.; Guadagni, D.G. Volatilities of aldehydes, ketones, and esters in dilute water solution. **J. Agric. Food Chem.** 1969,17, 385-389.

CARMO Jr. G. N. R. Otimização e aplicação de metodologias para análises olfatométricas integradas ao saneamento ambiental. 2005. 174f. Tese (Doutorado em Eng. Ambiental) - Pós-graduação em Engenharia Sanitária e Ambiental, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2005.

CHEMFATE. 1994. Syracuse Research Corporation's Environmental Fate Data Bases. Syracuse Research Corporation, Syracuse, NY. Retrieved 8/15/94.

CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução CONAMA 382 de 2006. Estabelece padrões de emissões atmosféricas. Brasília, 2006.

EUROPEAN COMMITTEE FOR STANDARDIZATION (CEN). EN: 13.725 Air quality – **Determination of odour concentration by**

dynamic olfactometry (english version). European Standard. Bruxelas. 2003

ENCICLOPÉDIA Multimídia do corpo humano. São Paulo: Planeta DeAgostini, [2007]. 6 CD-ROM.

ELEKEIROZ (Brasil). **N-Butanol**. Disponível em: <<http://www.elekeiroz.com.br/PT/produtos/boletins/n-butanol.pdf>>. Acesso em: 20 out. 2013.

FIGUEIREDO, A. V. P. **Comparação Estatística de Performance de Métodos de Redes Neurais para Sistema de Olfacção Biológica**. [s.l.] Universidade Federal de Pernambuco, 2007.

GAILLARD, I.; ROUQUIER, S.; GIORGI, D. Olfactory receptors. **Cellular and molecular life sciences : CMLS**, v. 61, n. 4, p. 456–69, fev. 2004.

GOSTELOW, P.; PARSONS, S. A.; STUETZ, R. M. REVIEW PAPER ODOUR MEASUREMENTS FOR SEWAGE TREATMENT. v. 35, n. 3, p. 579–597, 2001.

LORIATO, A. G. et al. Odour - A Vision On The Existing Regulation. v. 30, p. 25–30, 2012.

MCGINLEY, C. M.; MCGINLEY, M. A.; ASSOCIATES, M. Odor Quantification Methods & Practices at MSW Landfills Authored by: 1998.

MCGINLEY C.; MCGINLEY M. Odor testing biosolids for decision making. Apresented at: Water Environment Federation Specialty Conference: Residuals and Biosolids Management Conference. Austin, TX: 3-6 March, 2002.

MCGINLEY, Michael A.; MCGINLEY, Charles M.. Odor Assessor Performance to Reference and Non-Reference Odorants. 2010 Odors And Air Pollutants Conference, Charlotte, mar. 2010. Disponível em: <http://www.fivesenses.com/Research_Publications.cfm>. Acesso em: 05 jun. 2013.

NEW ZEALAND MINISTRY FOR THE ENVIRONMENT. **Good Practice Guide for Assessing and Managing Odour in New Zealand**. Ministry for the Environment. Air Quality Report 36. Wellington, June 2003. 67 p.

NIMMERMARK, S. Influence of odour concentration and individual odour thresholds on the hedonic tone of odour from animal production. **Biosystems Engineering**, v. 108, n. 3, p. 211–219, mar. 2011.

POWERS, Wendy. The Science of Smell Part 1: Odor perception and physiological response. **Iowa State University: University extension**, Ames, maio 2004.

QUADROS, M. E. Avaliação de odores em aterros sanitários e Certificação de um júri à olfatométria. (Trabalho de Conclusão de Curso). Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental Universidade Federal de Santa Catarina. 69 p., Florianópolis, 2004.

SAFE WORK AUSTRALIA: Workplace Exposure Standards For Airborne Contaminants. Canberra: Whs Regulations, 2013. 43 p.

SANKARAN, S.; KHOT, L. R.; PANIGRAHI, S. Biology and applications of olfactory sensing system - A review.pdf. **Sensors and Actuators B: Chemical**, 2012.

Schulz T. J. and van Harreveld A. P. International moves towards standardisation of odour measurement using olfactometry. *Water Sci. Technol.* 34, p. 541-547, 1996.

STUETZ, R. & FRENCHEN, F.B. **Odours in Wastewater Treatment**. Cornwall: IWA Publishing, 2001.

STATISTICA Eletronic Manual, Software STATISTICA 12, 2014.

SECRETARIA DE ESTADO DE MEIO AMBIENTE E RECURSOS HÍDRICOS (SEMA). *Resolução N ° 054/06*. GOVERNO DO PARANÁ 2006.

VDI 3883 part 2 - VDI –RICHTLINIEN – Verein Deutscher Ingenieure. (1993) Effects and Assessment of Odours - Determination of Annoyance Parameters by Questioning - Repeated Brief Questioning of Neighbour

Panellists. 96pp.

WEF/ASCE. Odor control in wastewater treatment plants, Water Environmental Federation (WEF) manual of practice n.22 and American Society of Civil Engineers (ASCE) manuals and reports on engineering practice n.82, 1995.

WILSON, A. D.; BAIETTO, M. Applications and advances in electronic-nose technologies. **Sensors (Basel, Switzerland)**, v. 9, n. 7, p. 5099–148, jan. 2009.

APÊNDICE 1 – Termo de acordo de participação em testes olfatométricos.

ATESTADO DE CONHECIMENTO DO TESTE DE PRÉ-SELEÇÃO E CERTIFICAÇÃO COM n-butanol

A substância que você vai cheirar durante os testes olfatométricos é o n-butanol (também conhecido como n-butanol CAS nº 71-36-3). O n-butanol é a substância de referência recomendada pela norma europeia, australiana e americana para testes olfatométricos com humanos, principalmente no que diz respeito a testes de Certificação e de intensidade odorante. Não existe hoje uma norma brasileira que trate o assunto.

Segundo documento oficial da Austrália de 2013 “*Workplace exposure standards for airborne contaminants*”, o limite de exposição diária de uma pessoa ao n-butanol é de **50 partes por milhão** para 8 horas/dia, considerando uma exposição de 5 dias por semana.

No decorrer das análises, tanto do Teste de Pré-seleção, quanto na Certificação, o valor máximo possível de concentração de n-butanol nas amostras é de **320 partes por bilhão**, por um período de apenas 15 segundos, sendo este um valor muito inferior (na ordem de mil vezes menor) ao limite máximo de exposição diária considerado.

Ao assinar esse atestado, você mostra ter ciência do conteúdo das análises e se responsabiliza por sua participação. As normas que fundamentam esses testes estão disponíveis para consulta no laboratório. Favor assinar apenas caso sinta-se à vontade para participar do teste. No caso da participação, é obrigatória a assinatura do atestado.

Operadores:

Eng^a e mestranda Mariana Mota Godke

Eng e mestrando Vicente Francisco Camara

Graduando e bolsista LCQAr Diogo Camaño

Supervisor do LCQAr:

Prof. Henrique de Melo Lisboa

APÊNDICE 2 – Dados brutos de Limites de Percepção nos testes olfatométricos.

Tabela 10: Perfil dos participantes.

Candidato	Sexo	Idade	Resultado Geral
1	M	20	Aprovado
2	F	19	Aprovado
3	F	31	Aprovado
4	M	32	Aprovado
5	M	20	Aprovado
6	F	20	Aprovado
7	F	18	Aprovado
8	F	23	Aprovado
9	F	29	Aprovado
10	M	27	Aprovado
11	F	21	Reprovado
12	F	21	Aprovado
13	F	25	Aprovado
14	M	29	Reprovado
15	F	22	Aprovado
16	M	22	Aprovado
17	F	24	Reprovado
18	F	20	Aprovado
19	F	22	Reprovado
20	M	24	Reprovado
21	F	21	Aprovado
22	M	23	Reprovado
23	M	21	Reprovado
24	F	32	Aprovado
25	F	55	Reprovado
26	M	25	Aprovado
27	M	28	Reprovado
28	M	32	Reprovado
29	F	29	Reprovado
30	M	31	Reprovado
31	M	26	Aprovado

Tabela 11: Resultados da Certificação pela norma europeia.

Candidato	Critérios ³		Resultado Geral
	1: Antilogarítimo do Desvio Padrão	2: Sensibilidade olfativa (ppbv)	
1	1,76	35,61	Aprovado
2	0,16	20,00	Aprovado
3	1,99	30,65	Aprovado
4	2,29	30,31	Aprovado
5	1,92	57,19	Aprovado
6	1,62	37,32	Aprovado
7	1,64	61,98	Aprovado
8	1,99	30,31	Aprovado
9	2,23	49,77	Aprovado
10	2,23	45,95	Aprovado
11	2,34	32,49	Reprovado
12	1,73	49,25	Aprovado
13	2,13	26,99	Aprovado
14	INDEFINIDO	INDEFINIDO	Reprovado
15	1,96	20,00	Aprovado
16	2,09	32,84	Aprovado
17	INDEFINIDO	INDEFINIDO	Reprovado
18	1,76	56,57	Aprovado
19	1,92	14,14	Reprovado
20	1,62	18,66	Reprovado
21	2,23	35,21	Aprovado
22	INDEFINIDO	INDEFINIDO	Reprovado
23	INDEFINIDO	INDEFINIDO	Reprovado
24	1,43	37,32	Aprovado
25	INDEFINIDO	INDEFINIDO	Reprovado
26	1,90	28,61	Aprovado
27	INDEFINIDO	INDEFINIDO	Reprovado
28	INDEFINIDO	INDEFINIDO	Reprovado
29	INDEFINIDO	INDEFINIDO	Reprovado
30	INDEFINIDO	INDEFINIDO	Reprovado
31	1,63	80,00	Aprovado

³ A resposta “INDEFINIDO” refere-se a incapacidade de determinar o Limite de Percepção Individual do candidato por este encontrar-se além da capacidade de detecção do teste da Certificação aplicado.

Tabela 12: Resultados da Pré-seleção.

Candidato	Limite de percepção		Resultado ⁴	
	Frasco	LPI teórico	Hipótese 2	Hipótese 3
1	5	240	Aprovado	Aprovado
2	6	480	Reprovado	Aprovado
3	5	240	Aprovado	Aprovado
4	5	240	Aprovado	Aprovado
5	7	960	Reprovado	Reprovado
6	4	120	Reprovado	Aprovado
7	6	480	Reprovado	Aprovado
8	4	120	Reprovado	Aprovado
9	8	1920	Reprovado	Reprovado
10	3	60	Reprovado	Reprovado
11	9	3840	Reprovado	Reprovado
12	7	960	Reprovado	Reprovado
13	5	240	Aprovado	Aprovado
14	4	120	Reprovado	Aprovado
15	4	120	Reprovado	Aprovado
16	7	960	Reprovado	Reprovado
17	8	1920	Reprovado	Reprovado
18	4	120	Reprovado	Aprovado
19	3	60	Reprovado	Reprovado
20	3	60	Reprovado	Reprovado
21	5	240	Aprovado	Aprovado
22	7	960	Reprovado	Reprovado
23	7	960	Reprovado	Reprovado
24	5	240	Aprovado	Aprovado
25	1	15	Reprovado	Reprovado
26	5	240	Aprovado	Aprovado
27	7	960	Reprovado	Reprovado
28	5	240	Aprovado	Aprovado
29	7	960	Reprovado	Reprovado
30	6	480	Reprovado	Aprovado
31	5	240	Aprovado	Aprovado

⁴ Os resultados referentes à Condição 1 não são listados pois desconsideram o uso do Teste de Pré-seleção.