

II-224 - ESTUDO DA CORRELAÇÃO DE ANÁLISE FÍSICO-QUÍMICA E DE TESTE DE INTENSIDADE DE ODOR EM EFLUENTE COM GÁS

Lígia Rafaely Barbosa Sarmento

Engenheira Química pela Universidade Federal de Campina Grande (UFCG). Doutoranda em Engenharia Química na UFCG.

Ana Cristina Silva Muniz ⁽¹⁾

Química pela Universidade Federal da Paraíba (UFPB). Mestre em Meio Ambiente e Desenvolvimento pela UFPB. Doutora em Engenharia Ambiental pela Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC) e Professora da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG).

André Luiz Figueira de Brito

Professor da Universidade Federal de Campina Grande - UFCG. Químico pela UFPB. Mestre em Meio Ambiente e Desenvolvimento pela UFPB/UEPB. Doutor em Engenharia Ambiental pela UFSC.

Endereço ⁽¹⁾: Rua Aprigio Veloso, 882. Bodocongó – Campina Grande - PB - CEP: 58109-970 - Brasil - Tel: (xx) 2101 – 1115 – e-mail: anamuniz@deq.ufcg.edu.br

RESUMO

Os odores são emanados de inúmeras atividades industriais. Dentre estas atividades estão inseridas as refinarias de petróleo, que apesar de ser uma importante fonte de energia e matéria prima disponível para o homem, esse tipo de atividade traz consigo diversos efeitos relacionados aos odores e conseqüentemente a qualidade do ar. Esse trabalho objetivou avaliar, através de equipamentos para tratamento de gases em escala piloto, a aeração como alternativa de tratamento de compostos odorantes gasosos de efluente sintético simulando efluentes de estações de despejos industriais de refinaria de petróleo. Usando como indicador da eficiência de tratamento o ensaio de intensidade de odor. O experimento foi conduzido em 2 reatores piloto de 4 Litros, similar a reatores em batelada, nos quais foram postos 3 Litros do efluente sintético enquanto que 1 Litro foi deixado como “headspace” para a contenção dos gases. A vazão de ar ocorreu com o uso de aerador, com capacidade para vazões de ar de até 20 L_{ar}.min⁻¹. No sistema foram observados os parâmetros tempo, cargas de oxidação e tipos de difusores. A avaliação do tratamento se deu por meio do ensaio da intensidade de odor e análise físico-química. No experimento foram adotadas diferentes cargas de oxidação (numa variação de escala de 36; 48 e 72 L_{ar}.L_{efluente}⁻¹) avaliadas em períodos de tempo de 4 e 8 horas, para dois tipos de difusores (jato de ar e poroso). Dentre os resultados obtidos na aeração, foi observado que a carga de oxidação que apresentou mais eficiência de processo foi a de 72 L_{ar}.L_{efluente}⁻¹ durante o período de 8 horas, haja vista, 75% e 92% do corpo de jurados ter indicado uma escala de intensidade de odor muito fraca para essa carga de oxidação, para os difusores de jato de ar e poroso, respectivamente. Enquanto que com a análise físico-química foi possível determinar o percentual de eficiência do processo proposto, obtendo-se 63,71% e 76,23% para a carga de oxidação de 72 L_{ar}.L_{efluente}⁻¹ para os difusores jato de ar e poroso, respectivamente. Os resultados obtidos com a intensidade de odor, expresso como índice de intensidade e do teor de concentração do teor de gás sulfídrico permitiram montar a matriz de correlação para esses dois parâmetros, alcançando-se os coeficientes de correlação de 0,99 e 0,82 para os distintos tipos de difusores. Portanto, diante dos resultados determinados no presente trabalho, conclui-se que o teste de intensidade de odor e análise físico-química são fundamentais na avaliação da eficiência de tratamento de gás odorante.

PALAVRAS-CHAVE: Odor, aeração, petróleo, intensidade de odor, iodometria, gás sulfídrico.

INTRODUÇÃO

Os odores são emanados de inúmeras atividades industriais. Dentre estas atividades estão inseridas as refinarias de petróleo, que apesar de ser uma importante fonte de energia e matéria prima disponível para o homem, esse tipo de atividade traz consigo diversos efeitos relacionados aos odores e conseqüentemente a qualidade do ar. Tanto durante a sua produção como no seu uso. A emissão de poluentes atmosféricos por refinarias de petróleo (e conseqüentemente a geração de odores) têm sido apontadas como umas das principais causas da atual má condição atmosférica afetando a qualidade do ar, de modo que a preocupação em reduzir ou tratar os odores já se tornou uma constante dentre as principais tarefas de pesquisadores em todo o mundo.

Os odores provenientes das refinarias de petróleo são em sua maioria compostos de origem inorgânica como o sulfeto de hidrogênio (H_2S). As lagoas de tratamento constituem fontes potenciais para emissão de odores. Os compostos de enxofre constituem a maioria das moléculas olfativas encontradas nas estações de tratamento e resultam de processos anaeróbios (BELLI FILHO e DE MELO LISBOA, 1998; MUNIZ 2007).

O gás sulfídrico é o principal produto da redução do sulfato, e é o odorante mais comumente associado a esse processo. O mesmo é gerado nas unidades de polimerização, na etapa de lavagem cáustica, assim como nas unidades de tratamento de gás ácido e recuperação de enxofre. A contaminação das instalações de superfície da planta, tanques e oleodutos por bactérias sulfato redutoras que aliadas as condições favoráveis (a estagnação do meio, anaerobiose, presença de nutrientes) e a temperatura adequada do meio ajudam o desenvolvimento microbiológico. Segundo SCHIRMER (2004), o processo de formação do H_2S pode ser descrito através das equações (1) e (2), onde M.O. representa a matéria orgânica:



As lagoas de tratamento constituem fontes potenciais para emissão de odores, por suas próprias características físicas – elevada área superficial, pH fora da faixa ideal e altas temperaturas, entre outras. Os compostos de enxofre constituem a maioria das moléculas olfativas encontradas nas estações de tratamento, sobretudo o gás sulfídrico (BELLI FILHO e DE MELO LISBOA, 1998).

Consequentemente há a necessidade de tratamento para esse tipo de emissão odorante. Dentre as formas de tratamento figura a aeração. Segundo SCHIRMER (2004) a aeração é uma operação unitária de fundamental importância em um grande número de processos aeróbios de tratamento de esgotos. Mantendo as condições aeróbias, tem-se a inibição das bactérias sulfato-redutoras e a oxidação química/bioquímica dos compostos formados anaerobicamente para compostos menos odorantes, incluindo o ácido sulfúrico (H_2SO_4), nitratos (NO_3^-) e dióxido de carbono (CO_2). A oxidação de sulfetos em efluentes ocorre a uma taxa entre 1,0 e 1,5 $\text{mg.L}^{-1}.\text{h}^{-1}$. A redução de sulfatos por bactérias sulfato-redutoras com a produção de H_2S é considerada a mais importante reação de geração de odor. A injeção de ar faz com que a concentração de O_2 no meio aumente transformando o H_2S (odorante) em forma ionizada como S^{2-} e SO_4^{2-} (não-odorantes), segundo as equações (3) e (4):



De acordo com LE CLOIREC *et al.* (1991), o LPO para o gás sulfídrico é de 0,00047 partes por milhão por volume (ppm_v) e o Valor Limite de Tolerância (VLT) é de 8,0 ppm_v. SCHIRMER (2004) realizou pesquisa objetivando determinar a eficiência do sistema de aeração por meio da análise da intensidade de odor, com um júri composto de oito pessoas previamente selecionadas. Um efluente de refinaria de petróleo foi submetido as condições de aeração de 4 e 8 horas com cargas de 12, 24, 36 e 72 L_{ar} por $\text{L}_{\text{efluente}}$, nos resultados da intensidade odorante o júri apontou intensidade de odor inferior ao efluente não-aerado; no total, 50% do júri apontou intensidade fraca após aeração, 46% média e apenas 4% forte contra 25% fraca, 37,5% média e 37,5% forte no caso do efluente testemunha.

A aeração como sistema de desodorização de efluentes com forte característica odorante, apresenta-se como técnica efetiva a minimização destes. Assim, a determinação da intensidade odorante é recomendada como análise sensorial efetiva para avaliar o incômodo olfativo, haja vista, o sistema olfativo humano ser capaz de responder em 15 segundos aos odores emanados por fontes odorantes (MUNIZ, 2007). A eficiência da aeração como técnica desodorizante de efluentes pode ser analisada por diferentes métodos de medida de um odor ou ainda pela associação das mesmas. Dentre os métodos utilizados destacam-se a análise olfatométrica e a análise físico-química, que associadas constituem uma técnica bastante abrangente, uma vez que, se torna possível unir informações químicas do composto e seu impacto sensorial.

Inúmeras são as técnicas empregadas para análises físico-químicas de compostos odorantes que geram odor em uma amostra de atmosfera contaminada, a escolha da técnica a ser usada depende do tipo de composto odorante a ser identificado e quantificado. Destacando-se, por exemplo, a análise físico-química do H_2S , que pode ser determinado por meio iodométrico, gravimétrico, colorimétrico e cromatografia gasosa acoplada a um detector fotométrico de chama. A escolha do método depende entre outras coisas da disponibilidade

financeira do laboratório que se propõe a fazer a análise e da exatidão e reprodutibilidade dos resultados que se deseja obter.

Dentre esses métodos expostos, a iodometria (titulometria de oxi-redução) figura como um método de análise clássico, no qual se obtém bons resultados a um custo baixo, enquanto que a cromatografia gasosa é um método instrumental com ótimos resultados, porém com custos elevados.

Portanto, segundo CARMO JÚNIOR (2005), a análise físico-química consiste em separar e em identificar os compostos odorantes constituintes no odor, mas não permite estimar o caráter odorante ou identificar os compostos suscetíveis a serem odorantes em uma mistura. É por esta razão que a acoplagem da análise físico-química com o teste sensorial, surge, atualmente, como uma técnica interessante para unir informações químicas dos compostos e seu impacto sensorial.

Por conseguinte, dentro dos aspectos aqui abordados o presente trabalho se insere, na busca de desenvolvimento e aplicação de metodologias capazes de minimizar os incômodos causados por substâncias odorantes, como por exemplo, o sulfeto de hidrogênio. Objetivando avaliar, através de equipamentos para tratamento de gases em escala piloto, a aeração como alternativa de tratamento de compostos odorantes gasosos de efluente sintético, simulando efluentes oriundos de estações de despejos industriais de refinaria de petróleo. Usando como indicador da eficiência de tratamento o ensaio da intensidade de odor. Utilizando como sistema avaliador um corpo de jurados, composto por seis jurados, previamente selecionado. E a análise titulométrica de oxi-redução, mais precisamente a iodometria.

MATERIAIS E MÉTODOS

A metodologia do presente trabalho consistiu em três etapas:

- Etapa 1: Elaboração de um questionário, objetivando a seleção de candidatos para membros do corpo de jurados, com a finalidade de encontrar pessoas aptas à realização do teste de intensidade de odor;
- Etapa 2: Determinação do grau de sensibilidade dos membros selecionados no questionário ao teste de intensidade ao odor, usando como referência a escala estática de n-butanol;
- Etapa 3: Desenvolvimento do experimento, ou seja, montagem e operacionalização do sistema piloto de aeração e avaliação do mesmo, através do teste de intensidade odorante pelo corpo de jurados e a análise físico-química, por meio da titulação de oxi-redução, especificadamente a iodometria.

Após aquisição dos dados coletados nas respectivas Etapas 1; 2 e 3, foram avaliados os dados e realizada a mensuração das variáveis, bem como o estudo matemático, através da estatística descritiva, por meio da distribuição de frequência, construção do coeficiente de correlação das variáveis e representação gráfica das mesmas.

Material

Efluente sintético, preparado com água destilada a partir de uma massa de padrão analítico (p.a.) contendo sulfetos para geração de gás sulfídrico conforme técnicas de química analítica descrita por OHLWEILER (1981). A solução foi preparada em uma concentração de 6 ppm_v como fator de segurança para o corpo de jurados, haja vista, segundo a Norma Regulamentadora 15 (NR-15) o VLT para 8 horas de trabalho diária do H₂S é de 8 ppm_v.

Métodos

Etapas 1 – Elaboração e Aplicação de Questionário para Seleção dos Jurados

Nesta Etapa foi realizada a elaboração e aplicação do questionário para seleção preliminar dos jurados, onde foram observados parâmetros requeridos pelas normas VDI 3883 – parte 2 (1993), E-544-75 (ASTM, 1997) e EN 13.725 (CEN, 2003). Em que foi observado o número de pessoas para compor o painel de jurados, a fim de permitir um teste estatístico elementar sobre as características psicofísicas dos candidatos a jurados.

Etapa 2 – Determinação do Grau de Sensibilidade ao Teste de Intensidade ao Odor

Nesta etapa são apresentados os procedimentos para preparo da escala de referência do n- butanol p.a. e a seleção de jurados por meio da intensidade odorante.

Preparo da Escala de Referência do n-Butanol

Esse procedimento consistiu em preparar soluções em diferentes concentrações de n-butanol p.a. em água destilada e apresentá-las aos membros do corpo de jurados, que classificou o odor de acordo com os padrões estabelecidos pela Norma X 43 - 103 (AFNOR, 1993).

Seleção dos Membros do Painel de Jurados

A parte mais importante para a medida de odor ser precisa, de acordo com a Norma EN 13.725 (CEN, 2003), é a seleção dos jurados. A seleção de jurados para a realização das análises de intensidade odorante deve ser feita com o intuito de que os candidatos a jurados classifiquem corretamente a ordem (crescente/decrescente) da escala de intensidade das soluções de n-butanol (BELLI FILHO, 1995; CEN, 2003; CARMO JÚNIOR, 2005).

Etapa 3 - Desenvolvimento do Experimento

O desenvolvimento experimental utilizado foi um equipamento piloto, consistindo no método “air stripping”, que objetiva separar (oxidar) o composto odorante (gás sulfídrico) do efluente líquido por meio do borbulhamento do efluente com ar, objetivando a agitação do meio líquido e o particionamento dos compostos do meio líquido para o ar, segundo técnica sugerida por VON SPERLING (2001) e SCHIRMER *et al.* (2005).

O experimento foi conduzido com 2 reatores piloto (reator experimental e reator testemunha) com capacidade para 4 Litros (L), similar a um reator em batelada, onde foi posto 3 L do efluente sintético enquanto que 1 L foi deixado como “headspace” para a contenção dos gases.

A aeração foi arranjada de forma a promover agitação do meio, sem a necessidade do uso do agitador característico deste tipo de reator. A vazão de ar ocorreu com o uso de aerador (um compressor pequeno), com capacidade para vazões de ar de até 20 L.min⁻¹. O sistema de tubulação do aerador aos difusores contou com um regulador de vazão (rotâmetro), afim de obter um controle efetivo da vazão desejada para os reatores. A Figura 1 apresenta a foto do sistema piloto de aeração montado.

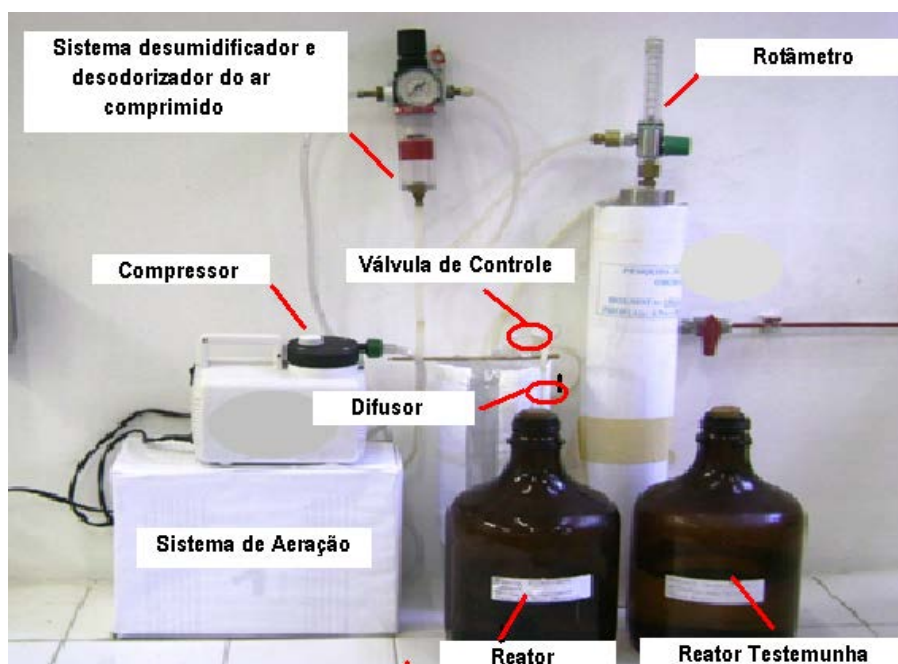


Figura 1. Foto do sistema piloto de aeração.

Os parâmetros do experimento seguiram o recomendado por SCHIRMER (2004), onde foram avaliados os seguintes fatores:

- Tempo de oxidação de 4 e 8 horas;
- Cargas de oxidação por meio da variação da vazão de ar fornecida ao efluente: $36 \text{ L}_{\text{ar}} \cdot \text{L}_{\text{efluente}}^{-1}$, correspondente a vazão de $450 \text{ mL}_{\text{ar}} \cdot \text{min}^{-1}$, respectivamente (4 horas de aeração) e 48 e $72 \text{ L}_{\text{ar}} \cdot \text{L}_{\text{efluente}}^{-1}$, correspondentes as vazões de 300 e $450 \text{ mL}_{\text{ar}} \cdot \text{min}^{-1}$, respectivamente (para 8 de aeração);
- Tipo de difusor (poroso e jato de ar).

Cada uma das condições usadas teve um efluente testemunha, objetivando comparar a eficiência do tratamento. Os resultados foram avaliados, por meio do teste de intensidade odorante, pelo corpo de jurados (imediatamente após cada etapa) e análise físico-química de titulometria.

Monitoramento – Avaliação Olfatométrica por meio do Teste da Intensidade de Odor

O monitoramento, por meio do teste olfatométrico da intensidade de odor, seguiu as determinações da Norma Americana: “*Standard Practices for Referencing Suprathreshold Odor Intensity*: E 544-75 (1997)”. Em que o monitoramento do experimento empregado utilizou o corpo de jurados selecionados, utilizando-se a escala de referência do n-butanol e o reator testemunha. Onde cada reator aerado foi avaliado olfatometricamente em três situações: 15 minutos após iniciada a aeração, imediatamente antes de cessar a aeração (na 4ª e 8ª hora, respectivamente) e ainda 30 minutos depois de cessada a aeração (para todos os casos). O efluente testemunha foi avaliado apenas 15 minutos após o início da corrida e 30 minutos após o seu término. Cabendo, segundo SCHIRMER (2004), ao corpo de jurados, determinar a intensidade do efluente (na variação de escala do n-butanol, isto é, de muito fraco a muito forte) na respectiva etapa do processo.

Para avaliação da intensidade de odor do reator tratado em relação ao reator testemunha foi calculado o índice de intensidade (I) para as cargas de oxidação de $36 \text{ L}_{\text{ar}} \cdot \text{L}_{\text{efluente}}^{-1}$ para um tempo de 4 horas e 48 e $72 \text{ L}_{\text{ar}} \cdot \text{L}_{\text{efluente}}^{-1}$ para um tempo de 8 horas, respectivamente. Todos com relação aos tipos de difusores, isto é, jato de ar e poroso. Conforme CARMO JÚNIOR (2005) o índice de intensidade do odor foi calculado segundo apresentado na equação (5):

$$I = \frac{1}{N} \sum_{i=0}^5 W_i N_i \quad (5)$$

Onde: N é o número total de observadores; i categoria de resposta; W_i é o coeficiente da categoria i e N_i o número de respostas da categoria i . A Tabela 1 apresenta os valores para o número de respostas da categoria $i(N_i)$ e o coeficiente de respostas da categoria $i(W_i)$, conforme as respostas obtidas.

Tabela 1. Categorias de Intensidade e Pesos dos Fatores.

Intensidade	I	W_i
Muito Fraco	1	1
Fraco	2	2
Médio	3	3
Forte	4	4
Muito Forte	5	5

Monitoramento – Determinação Físico-Química do teor de H_2S

A determinação físico-química do teor de sulfeto de hidrogênio no efluente foi realizada conforme preconizado por OHLWEILER (1981) fazendo uso da titulometria de oxi-redução (iodometria). Tal determinação foi feita antes e após tratamento de aeração, ou seja, 15 minutos após iniciado o tratamento e imediatamente antes de cessar a aeração (na 4ª e 8ª hora) e 30 minutos após cessada a mesma.

O método iodométrico usado foi o indireto, que consiste em tratar a espécie oxidante a determinar com um excesso de iodeto de potássio e titular o iodo libertado da solução padrão de tiosulfato de sódio. A reação

básica da iodometria indireta mostrada pela Equação (6) abaixo, acontece em meio neutro ou levemente ácido, onde o íon tiosulfato é quantitativamente oxidado pelo iodo a íon tetrationato (OHLWEILER, 1981):



Análise Estatística

Após a realização das etapas anteriores, foi feita a análise estatística dos resultados obtidos quanto a estatística descritiva e a possibilidade de correlacionar o teste sensorio e o físico-químico, fazendo uso do software MINITAB - Versão 16.0 (2006).

Nesta etapa, foi aplicada a correlação com o intuito de quantificar a associação existente entre as duas variáveis, ou seja, correlacionar o teste sensorio e o físico-químico.

O intuito de aplicar a análise de correlação na presente pesquisa, foi de verificar as correlações em termos exploratórios, ou seja, tal análise tem como objetivo auxiliar na análise da problemática em questão. Para atingir os objetivos pertinentes à correlação entre as variáveis (teste sensorio e físico-químico), foram feitos:

- Construção do coeficiente de correlação das variáveis Teste Sensorio x Teste Físico-Químico;
- Interpretação do coeficiente de correlação (r);

RESULTADOS

Etapa 1 – Elaboração e Aplicação de Questionário para Seleção dos Jurados

Foi obtida uma amostra de 30 candidatos a jurados, sendo 17 do sexo feminino e 13 do sexo masculino, constituindo-se em um número amostral adequado, já que, de acordo com a Norma E-544-75 (ASTM, 1997), o número de candidatos para compor o painel de jurados deve constituir-se de oito ou mais pessoas, com o objetivo de permitir um teste estatístico elementar sobre o julgamento do odor.

Vários aspectos foram avaliados como, a idade dos candidatos, uma vez que esse é um dos parâmetros requeridos pelas normas internacionais. A maioria dos entrevistados teve uma distribuição de frequência de 27 pessoas com idade entre 18 e 24 anos, ou seja, 90%, estando dessa forma enquadrados no perfil solicitado pelas normas internacionais, ou seja possuem idade superior a 16 anos. Variáveis como altura, peso e prática de esportes foram questionadas para os entrevistados objetivando, mais adiante, observar a possível influência destas variáveis com relação a sensibilidade a intensidade do odor.

Etapa 2 – Desenvolvimento do Experimento

A avaliação do desenvolvimento do experimento ocorreu por meio da avaliação olfatométrica e da determinação físico-química do teor de H_2S presente nas amostras analisadas antes e após a aeração dos reatores piloto.

A interpretação dos resultados obtidos se deu por meio da estatística descritiva, utilizando a distribuição de frequência para as respostas do corpo de jurados.

A Tabela 2 apresenta avaliação olfatométrica referente a Parte 1 para 4 horas de aeração com carga de oxidação de 36 L_{efluente}^{-1} com o difusor por jato de ar e poroso, respectivamente.

Tabela 2. Percentagem da avaliação olfatométrica do teste de intensidade do odor para o tempo de oxidação de 4 horas (Difusor Jato de Ar e Difusor Poroso).

Difusor Jato de Ar		
Escala de Intensidade	Carga de 36 $L_{ar} \cdot L_{efluente}^{-1}$ (%)	Testemunha (%)
Muito Forte	0	75
Forte	75	25
Médio	25	0
Fraco	0	0
Muito Fraco	0	0

Difusor Poroso		
Escala de Intensidade	Carga de 36 $L_{ar} \cdot L_{efluente}^{-1}$ (%)	Testemunha (%)
Muito Forte	0	67
Forte	25	33
Médio	75	0
Fraco	0	0
Muito Fraco	0	0

Enquanto que as Tabelas 3 e 4 apresentam avaliação olfatométrica referente a Parte 2 para 8 horas de aeração com cargas de oxidação de 48 e 72 $L_{ar} \cdot L_{efluente}^{-1}$ com o difusor por jato de ar e poroso, respectivamente.

Tabela 3. Percentagem da avaliação olfatométrica do teste de intensidade do odor para o tempo de oxidação de 8 horas (Difusor Jato de Ar).

Escala de Intensidade	Carga de 48 $L_{ar} \cdot L_{efluente}^{-1}$ (%)	Testemunha (%)
Muito Forte	0	50
Forte	25	50
Médio	75	0
Fraco	0	0
Muito Fraco	0	0

Escala de Intensidade	Carga de 72 $L_{ar} \cdot L_{efluente}^{-1}$ (%)	Testemunha (%)
Muito Forte	0	67
Forte	0	33
Médio	25	0
Fraco	75	0
Muito Fraco	0	0

Tabela 4. Percentagem da avaliação olfatométrica do teste de intensidade do odor para o tempo de oxidação de 8 horas (Difusor Poroso).

Escala de Intensidade	Carga de 48 $L_{ar} \cdot L_{efluente}^{-1}$ (%)	Testemunha (%)
Muito Forte	0	75
Forte	0	25
Médio	33	0
Fraco	67	0
Muito Fraco	0	0

Escala de Intensidade	Carga de 72 $L_{ar} \cdot L_{efluente}^{-1}$ (%)	Testemunha (%)
Muito Forte	0	100
Forte	0	0
Médio	0	0
Fraco	8	0
Muito Fraco	92	0

Diante dos resultados apresentados nas Tabelas 2, 3 e 4 observa-se que em todas as etapas do experimento verificou-se um elevado desprendimento dos gases odorantes durante a aeração, que de acordo com SCHIMER (2004), é devido à turbulência gerada no efluente durante o processo.

Portanto, na Tabela 2 pode-se verificar que o emprego do difusor de jato de ar para uma variação de tempo de 4 horas a intensidade odorante esteve sempre na escala forte (de acordo com a avaliação olfatométrica do corpo de jurados), isso pode ser devido ao difusor de jato de ar proporcionar uma maior agitação do meio, sem, entretanto, influenciar necessariamente numa maior desodorização. Todavia, quando se compara a escala de intensidade do reator com a do reator testemunha, nota-se que para a carga de $36 \text{ L}_{\text{ar}} \cdot \text{L}_{\text{efluente}}^{-1}$ (menor carga e menor vazão) apresentou eficácia na diminuição da escala de intensidade de odor em relação ao efluente não-aerado; onde com relação ao difusor jato de ar após 4 horas de aeração 75% dos jurados avaliou a intensidade de odor como forte, enquanto que 25% detectou como intensidade média, contra 75% e 25% intensidade muito forte e forte para o reator testemunha, respectivamente. Com respeito ao difusor poroso foi sentida uma intensidade 25% para a escala de intensidade forte e 75% como uma intensidade média, enquanto que para o reator testemunha foram sentidas uma intensidade 67% para a escala muito forte e 33% para a escala forte.

O desempenho do difusor poroso aparentemente implicou numa desodorização mais eficaz, provavelmente devido a difusão mais homogênea de oxigênio proporcionada pelo mesmo. Com respeito a variação de tempo, carga e vazão maiores, isto é, período de tempo de 8 horas, cargas de 48 e $72 \text{ L}_{\text{ar}} \cdot \text{L}_{\text{efluente}}^{-1}$ e vazões de 300 e $450 \text{ mL}_{\text{ar}} \cdot \text{min}^{-1}$, as Tabelas 2 e 3 apresentam a escala de intensidade de odor para os difusores de jato de ar e poroso. Para essas condições, observa-se que o tempo é parâmetro de fundamental importância em relação a desodorização do odor. Contudo, continua-se a observar a melhor eficiência de aeração dos difusores porosos em relação aos de jato de ar.

As Tabelas 5 e 6 apresentam o percentual de H_2S determinado por titulação de oxi-redução (por iodometria) para a carga de oxidação de $36 \text{ L}_{\text{ar}} \cdot \text{L}_{\text{efluente}}^{-1}$ (tempo de 4 horas) e cargas de 48 e $72 \text{ L}_{\text{ar}} \cdot \text{L}_{\text{efluente}}^{-1}$ (tempo de 8 horas), além de apresentar o percentual de eficiência de redução do teor de gás sulfídrico do reator tratado em relação ao reator testemunha. Onde a eficiência de redução foi calculada segundo apresentado na equação (11):

$$\% \text{Eficiência} = \frac{(\% \text{H}_2\text{S}_{\text{reatortestemunha}} - \% \text{H}_2\text{S}_{\text{reatortratado}})}{\% \text{H}_2\text{S}_{\text{reatortestemunha}}} \cdot 10^2 \quad (11)$$

Tabela 5. Percentual de H_2S determinado por titulação de oxi-redução (iodometria) para o tempo de oxidação de 4 horas (Difusor Jato de Ar e Difusor Poro).

Difusor Jato de Ar			
Determinação Físico-Química	Carga de $36 \text{ L}_{\text{ar}} \cdot \text{L}_{\text{efluente}}^{-1}$	Testemunha	Eficiência (%)
% de H_2S	1,03	1,26	18,25
Difusor Poro			
Determinação Físico-Química	Carga de $36 \text{ L}_{\text{ar}} \cdot \text{L}_{\text{efluente}}^{-1}$	Testemunha	Eficiência (%)
% de H_2S	0,89	1,21	26,45

Tabela 6. Percentual de H_2S determinado por titulação de oxi-redução (iodometria) para cargas 48 e $72 \text{ L}_{\text{ar}} \cdot \text{L}_{\text{efluente}}^{-1}$ e tempo de oxidação de 8 horas (Difusor Jato de Ar e Difusor Poro).

Difusor Jato de Ar			
Determinação Físico-Química	Carga de $48 \text{ L}_{\text{ar}} \cdot \text{L}_{\text{efluente}}^{-1}$	Testemunha	Eficiência (%)
% de H_2S	0,77	1,25	38,40
Determinação Físico-Química	Carga de $72 \text{ L}_{\text{ar}} \cdot \text{L}_{\text{efluente}}^{-1}$	Testemunha	Eficiência (%)
% de H_2S	0,45	1,24	63,71
Difusor Poro			
Determinação Físico-Química	Carga de $48 \text{ L}_{\text{ar}} \cdot \text{L}_{\text{efluente}}^{-1}$	Testemunha	Eficiência (%)
% de H_2S	0,69	1,24	44,35
Determinação Físico-Química	Carga de $72 \text{ L}_{\text{ar}} \cdot \text{L}_{\text{efluente}}^{-1}$	Testemunha	Eficiência (%)
% de H_2S	0,29	1,22	76,23

Nos resultados percentuais apresentados nas Tabelas 5 e 6 observa-se que o processo de aeração de fato promove a oxidação do H_2S . Também é observado que a medida que foi aumentada a carga e o tempo de oxidação ocorreu o aumento do percentual de eficiência do processo, ou seja, a eficiência de oxidação do H_2S por aeração foi diretamente proporcional a essas duas variáveis.

A seguir, a Tabela 7, mostra a frequência de observações dos jurados para o índice de intensidade do odor, segundo a carga de oxidação e o tipo de difusor.

Tabela 7. Resultado do índice de intensidade de odor conforme a frequência de observações do corpo de jurados.

Difusor Jato de Ar		
Intensidade de Odor	% de Frequência (Carga de 36 $L_{ar} \cdot L_{efluente}^{-1}$)	Índice de Intensidade de Odor
Médio	25	3,46
Forte	75	
Intensidade de Odor	% de Frequência (Carga de 48 $L_{ar} \cdot L_{efluente}^{-1}$)	Índice de Intensidade de Odor
Médio	75	2,77
Forte	25	
Intensidade de Odor	% de Frequência (Carga de 72 $L_{ar} \cdot L_{efluente}^{-1}$)	Índice de Intensidade de Odor
Médio	25	2,08
Fraco	75	
Difusor Poroso		
Intensidade de Odor	% de Frequência (Carga de 36 $L_{ar} \cdot L_{efluente}^{-1}$)	Índice de Intensidade de Odor
Médio	75	3,00
Forte	25	
Intensidade de Odor	% de Frequência (Carga de 48 $L_{ar} \cdot L_{efluente}^{-1}$)	Índice de Intensidade de Odor
Médio	33	2,33
Fraco	67	
Intensidade de Odor	% de Frequência (Carga de 72 $L_{ar} \cdot L_{efluente}^{-1}$)	Índice de Intensidade de Odor
Médio	75	2,25
Fraco	25	

De acordo com os dados apresentados na Tabela 7, nota-se que a medida que aumentou-se a carga de oxidação e o seu tempo o índice de intensidade de odor foi decaindo. Com relação ao difusor jato de ar, para uma carga de 36 $L_{ar} \cdot L_{efluente}^{-1}$, o índice de intensidade de odor foi de 3,46, ou seja correspondendo a um odor de intensidade de médio a forte (Md/Ft). Enquanto que para as cargas de oxidação de 48 e 72 $L_{ar} \cdot L_{efluente}^{-1}$, os índices de intensidade de odor foram de 2,77 e 2,08, correspondente a intensidade de fraco a médio (Fr/Md). Para o difusor poroso também observou-se que o aumento da carga de oxidação e do tempo foram inversamente proporcionais ao índice de intensidade, obtendo-se 3,00; 2,33 e 2,25 para as respectivas cargas de 36; 48 e 72 $L_{ar} \cdot L_{efluente}^{-1}$.

Diante dos resultados obtidos com o índice de intensidade do odor e da concentração percentual de gás sulfídrico (análise físico-química) foi possível montar as matrizes de correlação para as variáveis X e Y, apresentadas na Tabela 8.

Tabela 8. Matriz de correlação para as variáveis: análise físico-química (X) e índice de intensidade (Y) do teor de gás sulfídrico.

Difusor Jato de Ar		
Variável	Concentração (X)	Índice de intensidade(Y)
Concentração	1	0,99
Índice de Intensidade	**	1
Difusor Poroso		
Variável	Concentração (X)	Índice de intensidade(Y)
Concentração	1	0,82
Índice de Intensidade	**	1

A partir da observação da Tabela 8 é possível notar que há correlação para os três compostos já que o valor do coeficiente de correlação de *Pearson* (r) para os dois tipos de difusores é de 0,99 (Jato de ar); e 0,82 (Poroso), ou seja, apresentam correlação positiva extremamente forte para o difusor jato de ar e forte para o difusor poroso.

Com a obtenção do valor de r é possível testar a hipótese ao nível de $\alpha = 0,01$, conforme o critério de decisão:

- Hipótese Nula $\rightarrow H_0: \alpha = 0$ (as variáveis X e Y são não correlacionadas);
- Hipótese Alternativa $\rightarrow H_1: \alpha \neq 0$ (as variáveis X e Y são correlacionadas).

Por conseguinte, partindo-se do coeficiente de correlação de *Pearson* e aplicando-se o Teste t com as amostras analisadas, tem-se $t = 16,74$ para o difusor jato de ar e $t = 2,20$ para o difusor poroso. Uma vez que, conforme MONTGOMERY e RUNGER (2003), tem-se $t_{\alpha/2, n-2}$ da Distribuição t considera-se o teste bilateral ao nível de significância de 1% da Distribuição t , obtendo-se $t_{0,005;10} = 3,169$, rejeitando-se H_0 e aceitando-se que o coeficiente de correlação é $\alpha \neq 0$, ou seja, conclui-se que as medidas realizadas para a concentração percentual e o índice de intensidade de odor são realmente correlacionadas linearmente.

CONCLUSÕES

Com base no trabalho realizado, concluiu-se que

O percentual de eficiência do processo de aeração do reator tratado em comparação com o reator testemunha mostra a aeração como forma efetiva de oxidação do gás sulfídrico em efluentes com elevada presença do mesmo;

O teste de intensidade de odor mostrou-se eficaz como indicador do incômodo olfativo, haja vista, o olfato humano ter elevado grau de sensibilidade. Dessa forma, a intensidade de odor é indicada como parâmetro de qualidade do ar, sobretudo para comunidades de baixo poder aquisitivo;

Os índices de intensidade de odor apresentados confirmam o teste sensorial como instrumento essencial à avaliação de aeração como bom tratamento para atenuação do teor de odores em estações de tratamento;

Os resultados encontrados por meio da determinação físico-química do teor de gás sulfídrico, demonstraram a titulação iodométrica como efetiva para quantificar concentração do mesmo em meio aquoso;

Os coeficientes de *Pearson* (r) de 0,99 e 0,82 confirmam a forte correlação do teste de intensidade de odor e a análise titulométrica, mostrando a associação linear entre o teste sensorial e o teste físico-químico.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ASTM Designation: E 544 – 75. Standard practices for referencing suprathreshold odor intensity. American National Standard (Reapproved 1997).
2. BELLI FILHO, P. Stockage et odeurs des dejections animales cas du lisier de porc. Rennes (France). Tese (Doutorado em Sciences Chimiques) – École Nationale Supérieure de Chimie, Université de Rennes. France, 1995. 210p.
3. BELLI FILHO, P.; DE MELO LISBOA, H. Avaliação de emissões odorantes. Revista de Engenharia Sanitária e Ambiental. Rio de Janeiro: Abes. v3. n3. jul./set. v4. n.4 out./dez. 1998..
4. CARMO JÚNIOR, G. N. da R; Otimização e Aplicação de Metodologias para Análises Olfatométricas Integradas ao Saneamento Ambiental. 2005. 174f. Tese (Doutorado em Engenharia Ambiental). Pós Graduação em Engenharia Ambiental. Universidade Federal de Santa Catarina: Florianópolis, 2005.
5. EN 13.725. Determination of odour concentration measurement by dynamic olfactometry. (English Version). European Committee for Standardization: Brussels, 2003.
6. GUIDELINE VDI 3883 part 2. Effects na assessment of odour – Determination of Annoyance Parameters by questioning – Reapted Brief Questionig of Neighbour Panelist. 1993.
7. MINITAB. Minitab Statiscal Software. Version 16.0. State College, Minitab Ins., 2006.

8. MUNIZ, A. C. S. Investigação do limite de percepção olfativa por olfatometria e por cromatografia gasosa – espectrometria de massa. 2007. 156f. Tese (Doutorado em Engenharia Ambiental). Universidade Federal de Santa Catarina: Florianópolis, 2007.
9. NORMA REGULAMENTADORA Nº 15. Atividades e operações insalubres. Portaria nº 3.751. 23/11/1990. Brasil.
10. OHLWEILER, O. A. Química analítica quantitativa. 3 ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos Editora. 1981. 226p.
11. SCHIRMER, W. N. Amostragem, análise e proposta de tratamento de compostos orgânicos voláteis (COV) e odorantes em estação de despejos industriais de refinaria de petróleo. 2004. 140f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Pós-graduação em Engenharia Sanitária e Ambiental, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2004.
12. SCHIRMER, W. N.; DE MELO LISBOA, H.; MUNIZ, A.C. S. Determinação de gases inorgânicos odorantes a partir de superfície líquida: aplicação de câmara de fluxo em lagoas de tratamento de efluentes de refinarias de petróleo. Revista de Ciência e Tecnologia. v13. n25/26. Piracicaba, 2005. p.55-63.
13. VDI 3883 part 2 – VDI –Verein Deutscher Ingenieure. Effects and assessment of odours – Psychometric assessment of odour annoyance – Questionnaires.1997.
14. VON SPERLING, M. Princípios do tratamento biológico de águas residuais – Princípios básicos do tratamento de esgotos. Belo Horizonte: Ed. UFMG, 2001.v.02, 211p.
15. X 43 – 103 – Qualité de l’air Mesurage de l’odeur d’une atmosphère gazeuse. Méthode supraliminaire. Associação Francesa de Normas, 1993.