

AVALIAÇÃO DOS IMPACTOS DOS GASES SULFÍDRICO E METIL MERCAPTANA EMITIDOS PELO RIO BELÉM EM CURITIBA-PR

IRENE ANDRADE DE ALMEIDA BARBOSA

E-mail: ire_roneida@yahoo.com.br

AKEMI KAN

E-mail: akemi.kan@hotmail.com

RESUMO

A presença de odores na atmosfera é incômodo constante para a população exposta a eles, fato que ocorre na redondeza do Rio Belém, no município de Curitiba, Estado do Paraná. Possíveis causadores desse mau cheiro são os gases sulfídrico (H_2S) e metil mercaptana (CH_3SH). Esse estudo foi conduzido para verificar a concentração e a capacidade de monitoramento contínuo desses gases por meio do sensor CairClip, da cromatografia gasosa e da olfatométrica. Uma estimativa de possibilidade de efeito nocivo à saúde dos frequentadores da região foi feita a fim de mostrar quanto a concentração desses gases pode prejudicar a população. Também foi calculado o índice de incômodo causado pelo odor. Ao final do estudo constatou-se que, mesmo com a variação de sensibilidade ao odor de pessoa para pessoa, a emissão dos gases pelo Rio Belém é prejudicial à população exposta, mesmo sendo em baixa concentração.

Palavras-chave: Rio Belém. CairClip. Monitoramento contínuo de gás sulfídrico. Análise de risco à saúde.

1 INTRODUÇÃO

Com a evolução da tecnologia, mesmo havendo aquelas consideradas limpas, os resíduos produzidos foram se alterando e muitas vezes poluindo o meio ambiente. Gases causadores de diversos problemas ambientais, como os de efeito estufa, de odores indesejáveis e de efeitos tóxicos, causam incômodos e prejuízos à população impactada.

A preocupação com questões ambientais se intensificou a partir da Declaração do Meio Ambiente, realizada na Conferência de Estocolmo na década de 1970, a qual mostrou a importância de um desenvolvimento relacionado à proteção ambiental. Porém, a década de 1930 é considerada como ponto de partida, principalmente devido Código das Águas (Decreto nº 24.643, de 10 de julho de 1934), que relata que o uso das águas



no Brasil está regulamentado por leis obsoletas (BRASIL, 1934). Com a Constituição de 1988 o meio ambiente passou a existir como um direito fundamental dos seres humanos (DIAS, 2009), assim como mostrado no parágrafo único do artigo primeiro do Estatuto da Cidade, o qual estabelece normas de ordem pública e interesse social que regem o uso da propriedade urbana em prol do coletivo, da segurança e do bem estar dos cidadãos e do equilíbrio ambiental (BRASIL, 2002).

Intersecção de áreas industriais com áreas urbanas tem sido objeto de preocupação da sociedade, sendo que um dos problemas resultantes desse conflito de zoneamento é o impacto na saúde da população e na qualidade de vida no entorno causado pelos poluentes industriais (BATISTELA, 2007).

O crescimento das cidades, acompanhado da expansão imobiliária, fez com que muitos cursos d'água fossem canalizados e seus cursos encobertos por edificações e arruamentos. A inexistência de registro de obras já realizadas e da situação real das águas faz com que o planejamento urbano e de revitalização nos grandes centros, tal como o de Curitiba, seja prejudicado.

Um exemplo de rio maltratado pela sociedade curitibana é o Rio Belém, que corre pela região central e ao longo de seu curso recebe e transporta inúmeros contaminantes, principalmente efluente doméstico, levando-os até o Rio Iguaçu, onde deságua. No trecho canalizado, o material carregado não é visível, o que esconde a situação, fazendo com que se tenha a ilusão que o problema só existe após o rio voltar à vista. A aparência do rio e o odor por ele exalado revelam que é quase um esgoto a céu aberto.

A população impactada declara que esta situação afeta significativamente seus cotidianos. Além de moradores, o entorno também é frequentado por trabalhadores e estudantes.

Sendo os gases sulfídrico e metil mercaptana os principais odoríferos emitidos por efluentes provenientes de esgotos sanitários (BELLI FILHO, 1998), este estudo tem o foco na qualidade do ar, com base nas medições de concentrações desses gases emitidos pelo Rio Belém.

Essas medições fornecem informações sobre os níveis de emissão de gases pelo rio e a avaliação da sensibilidade das pessoas às diferentes concentrações, tendo em



vista quanto a saúde da população pode estar afetada pelos gases, considerando a concentração e o tempo de exposição.

Assim, torna-se possível melhorar a gestão ambiental e provocar ações que objetivem impedir a deterioração do rio e da qualidade do ar atmosférico, bem como mostrar e conscientizar a população em relação à necessidade de se agir com urgência, exigindo da Administração Pública ações de recuperação e preservação do Rio Belém, facilitando a implantação de medidas mitigatórias e impulsionando uma reflexão do nosso modo de vida.

Este estudo pretende contribuir para amenizar e talvez solucionar esta situação que a cada dia se torna mais intolerável.

2 OBJETIVOS

Avaliar o impacto dos gases H_2S (gás sulfídrico) e CH_4S (metil mercaptana) emitidos pelo Rio Belém, no grau de incômodo da população.

2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Monitorar os gases odoríferos (H_2S e CH_4S) na região do Rio Belém através do CairClip, cromatografia gasosa e olfatométrica;
- Quantificar e analisar estatisticamente os gases monitorados na região do Rio Belém;
- Mostrar os possíveis efeitos das concentrações de gases na saúde da população atingida;
- Analisar a sensibilidade das pessoas em relação à concentração medida.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Indisposições, mal-estar e incômodos podem ser resultantes de odores provocados por gases e são indícios das condições de poluição atmosférica (SCHIFFMAN E WILLIAMS, 2005).



No ambiente, as substâncias causadoras de maus odores, na maioria das vezes, estão em estado gasoso ou apresentam alta volatilidade.

O odor é definido por detecção, intensidade, qualidade e aceitabilidade. A detecção é a menor concentração que estimula o olfato de uma parte da população (geralmente 50%). A intensidade é a magnitude da sensação e aumenta em função da concentração do gás. A qualidade é expressa em palavras descrevendo o odor. Já a aceitabilidade, que é uma característica individual, é uma categoria relativa, como gostar ou não gostar, ser agradável ou desagradável, podendo ter grande amplitude, desde muito agradável até insuportável (EPA, 2001).

Como a percepção dos odores é subjetiva, cada um reage diferentemente a cada composto químico e também pode apresentar reação fisiológica adversa para cada concentração. Alguns fatores, tais como: idade, sexo, tabagismo, saúde debilitada, baixa higiene bucal, hormônios de reprodução, aspectos psicofísicos e condições de exposição influenciam na sensibilidade dos indivíduos (DOTY E CAMERON, 2009; GOSTELOW *et al.*, 2001; SHERIDAN *et al.*, 2004).

Esses gases podem acarretar inúmeras reações sobre os indivíduos, como dores de cabeça, enjoos, insônias e irritações na pele, no sistema respiratório e nos olhos e, dependendo da concentração, causar a síndrome do desconforto respiratório, danos neurológicos e até óbito (SCHIFFMAN *et al.*, 2001).

Os compostos odorantes são determinados por análises químicas, que são capazes de identificar e quantificar os compostos, e por análise olfatométrica, que qualifica, apresenta a magnitude do odor e o nível de incômodo, baseando-se no olfato humano e considerando a variação da sensibilidade individual diferente para cada composto.

Cada substância apresenta um odor característico na percepção dos seres humanos. O cérebro relaciona a substância odorífera à memória olfativa dos indivíduos (PROKOP, 1986). Belli Filho *et al.* (2001) mostram que o limite olfativo de cada substância varia para cada pessoa (Tabela 1).

Nome	Fórmula	Característica do odor	Limite olfativo [mg/m ³]
Acetaldeído	CH ₃ CHO	Maçã	0,04 a 1,8
Ácido acético	CH ₃ COOH	Vinagre	0,0025 a 6,5
Ácido butírico	C ₃ H ₇ COOH	Manteiga	0,0004 a 3
Ácido sulfídrico	H ₂ S	Ovo podre	0,0001 a 0,03
Amônia	NH ₃	Picante e irritante	0,5 a 37
Dimetil sulfeto	(CH ₃) ₂ S	Legumes deteriorados	0,0025 a 0,65
Escatol	C ₉ H ₈ NH	Fecal, nauseante	0,008 a 0,10
Etanol	CH ₃ CH ₂ OH	---	0,2
Metil mercaptana	CH ₃ SH	Repolho, alho	0,0005 a 0,08
Sulfeto	(C ₂ H ₅) ₂ S	Etéreo	0,0045 a 0,31

Tabela 1: Principais compostos odorantes e suas características

FONTE: Belli Filho et al., (2001)

Um estudo de Zaouak *et al.* (2013) verificou que 13 a 20% da população europeia sente irritação com odores no ambiente, o que acarretou na quantidade crescente de estudos e legislações para controle de odor.

Após um longo período de exposição a uma determinada substância odorante, os indivíduos podem desenvolver fadiga olfativa, ou seja, uma adaptação ao odor. Isso ocorre quando se demonstra um decréscimo na percepção da intensidade após estímulo contínuo (ASCE e WEF, 1995).

Compostos com enxofre, além de serem os principais responsáveis pelos maus odores, apresentam as maiores faixas de percepção pelo olfato humano, como por exemplo, o H₂S.

A Organização Mundial de Saúde (OMS) estipulou concentrações toleráveis de sulfeto de hidrogênio no ar, sendo de 100 µg/m³ a 20 µg/m³, respectivamente, para curto tempo (1 a 14 dias) e médio tempo (até 90 dias) de exposição e considera que não há concentração tolerável para longos períodos (WHO, 2003).



3.1 SULFETO DE HIDROGÊNIO (H₂S) E METIL MERCAPTANA (CH₃SH)

Sulfeto de hidrogênio, também conhecido com gás sulfídrico, tem suas principais características apresentadas na Tabela 2. É solúvel em água e óleo e pode ser liberado quando esses líquidos são aquecidos, despressurizados ou agitados. Entra em combustão e explode com facilidade, emitindo dióxido de enxofre, que é outro gás tóxico de cheiro forte e irritante (Azevedo *et al.*, 1999).

Fórmula Molecular	H ₂ S
Massa Molar	34,08
Pressão de Vapor	15,600 mmHg a 25°C
Densidade	1,5392 g/L a 0°C, 760 mmHg
Ponto de Ebulição	-60,33°C
Ponto de Fusão	-85,7 °C
Solubilidade na Água	3980 mg/L a 20°C

Tabela 2: características físicas e químicas do H₂S

Fonte: USEPA (2003)

O gás sulfídrico tem efeitos prejudiciais ao ser humano, afeta mucosas respiratórias e oculares, causa irritações e, dependendo da concentração, pode ser letal (MAINIER *et al.*, 2005), sendo considerado mais letal que o Ácido Cianídrico por seu odor só ser percebido em pequenas concentrações, enquanto ainda está abaixo dos níveis perigosos, já que, a partir de 100 ppm (cerca de 10.000 vezes o limiar de percepção médio), o sistema olfativo perde a sensibilidade e concentrações letais deixam de ser percebidas pelo odor (AMOORE, 1983).

Os efeitos causados pelo H₂S nos seres humanos dependem da concentração e do tempo de exposição. Os limites de percepção variam muito entre as literaturas, e essa variação é atribuída pelas diferenças entre os sistemas olfativos individuais e a sensibilidade de cada um (EPA, 2014).

A Figura 1 mostra os limites de início de percepção estabelecidos por alguns autores.



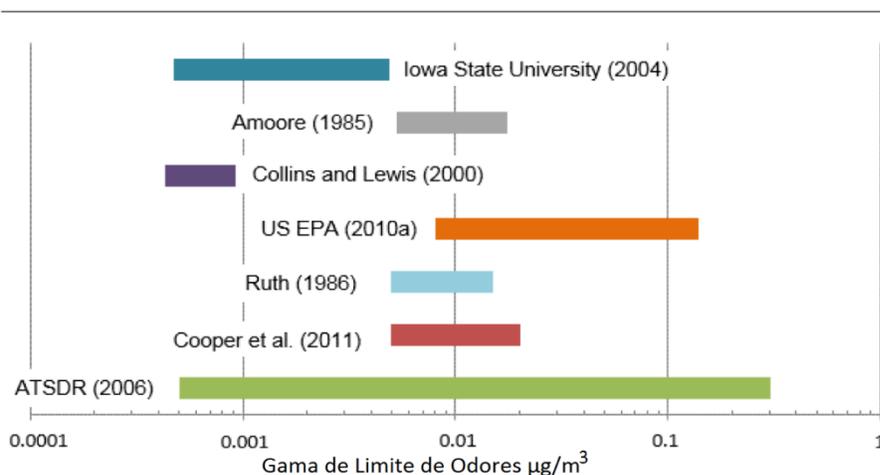


Figura 1: Limite olfativo, para H_2S , estabelecido por diversas literaturas.

Fonte: EPA, 2014

O perigo causado por altas concentrações de sulfeto de hidrogênio é bastante conhecido, mas ainda há escassez de informações sobre a exposição humana por um longo período a baixas concentrações, apesar de bem comum. Sua ação tóxica é conhecida há muitos anos, mas ainda ocorrem casos de intoxicação e mortes (WHO, 2000; SIMONTON, 2007).

Assim como o H_2S , a metil mercaptana é extremamente mal cheirosa, mesmo que em baixas concentrações (RECH, 2007). Esses dois compostos costumam aparecer em misturas mal cheirosas, com predominância do H_2S , que também apresenta toxicidade muito maior (SCHWAB, 2003), sendo a inalação a rota mais comum da exposição com absorção rápida através do pulmão ou pelo trato gastrointestinal (WHO, 2003).

Beauchamp (1984) observou trabalhadores com irritação nos olhos e constatou que isso se deu após 6 horas de exposição de H_2S a 10ppm ($\approx 14 \text{ mg.m}^{-3}$) ou após 4 horas a 13 ppm ($\approx 18 \text{ mg.m}^{-3}$).

A intoxicação letal por sulfeto de hidrogênio ocorre em concentrações de 1000 a 2000 ppm (\approx de 1390 a 2785 mg.m^{-3}), devido à paralisia do centro respiratório e à parada cardio-respiratória (ACGIH, 1991). A maioria dos casos fatais ocorre em espaços

confinados, onde as vítimas perdem a consciência lentamente após a inalação do gás, após uma ou duas respirações (WHO, 2003).

Mas nem somente exposição à alta concentração é danosa aos seres humanos. Jaakkola *et al.* (1990) registraram que pessoas expostas a sulfeto de hidrogênio tiveram 12 vezes mais irritação nos olhos que pessoas não expostas (concentração média anual de $6 \mu\text{g.m}^{-3}$). Operários observados normalmente se queixavam de náuseas, vômitos, dores de cabeça e depressão e, quando comparados com outros residentes da região não expostos, apresentaram distúrbios na coordenação motora e na discriminação de cores, além de apresentarem anormalidades neurofisiológicas associadas à exposição de 10 ppb ($\approx 13 \mu\text{g.m}^{-3}$) com picos de 100 ppb ($\approx 130 \mu\text{g.m}^{-3}$) (KILBURN E WARSHAW, 1991; KILBURN E WARSHAW, 1995).

Collins e Lewis (2000) avaliaram efeitos sobre crianças e descobriram que elas não podem ficar expostas por 1 hora a 30 ppb e que a exposição constante a 8 ppb ($\approx 10 \mu\text{g.m}^{-3}$) causa efeitos sobre os tecidos sensíveis do corpo. Em resposta ao artigo sobre os perigos da poluição atmosférica causado por H_2S , escrito por Jackson (2009), Carman *et al.* (2009) argumentaram que crianças em crescimento são mais vulneráveis por respirarem mais rapidamente, acumulando mais poluição por massa corporal que os adultos, e concluíram ser inaceitável que as comunidades continuem sofrendo os efeitos nocivos do gás quando o controle dessas emissões está disponível e acessível.

Além de todos os problemas já citados, a desvalorização imobiliária das áreas contaminadas é um problema recorrente que afeta os moradores das regiões vizinhas às fontes de emissão. Além disso, Wimberry (1985) explana que o mau odor pode diminuir o orgulho pessoal e da comunidade, acarretando prejuízo à reputação da comunidade.

Contudo, o efeito do H_2S não se reduz às implicações causadas aos seres humanos, pois há também danos causados em materiais, como a corrosão.

Pela maneira como é formado, facilmente é encontrado em rios poluídos e estações de tratamento de esgoto. Segundo Who (2000), somente 10% da emissão global de gás sulfídrico tem origem antropogênica. Então, a área urbana no entorno de um rio pode ter a presença de materiais orgânicos no seu corpo hídrico.

Em relação ao Rio Belém, Gabriel (2013) afirma que a tendência de ocupação ao longo de seu curso é diversa e decisiva para entender as transformações na área verde e conseqüentemente os problemas ambientais ali existentes. Porém, a má qualidade da água e do entorno do rio não estão relacionados ao perfil sócio-econômico da população, mas a outros fatores de recuperação e de preservação do rio e de seu entorno (BILBÃO, 2007).

A legislação brasileira somente possui limite de emissão de H₂S e CH₃SH estabelecidos para ambientes de trabalho, não existindo nenhum limite para ambientes abertos.

4 DESCRIÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO - RIO BELÉM

A Bacia do Rio Belém banha o centro da cidade de Curitiba, Estado do Paraná, possuindo área de 87,85 km², aproximadamente 20% da área do município. Desde sua nascente, localizada no bairro Cachoeira, até a foz, no Rio Iguaçu, seu curso principal estende-se por 21 km, percorrendo 37 bairros da cidade (FEDRICH, 2002). O rio é um dos seis principais rios que cruzam Curitiba, juntamente com os Rios Atuba, Barigui, Iguaçu, Passaúna e Ribeirão dos Padilha, e tem como tributários os rios Ivo, Parolin, Água Verde e Fany.

A Figura 2 mostra a localização do Município de Curitiba e da bacia hidrográfica do Rio Belém, juntamente com três pontos de coleta de amostras de qualidade da água existentes no curso principal do rio. Esses pontos são monitorados pelo IAP (Instituto Ambiental do Paraná) desde 1992 e os resultados mostram um rio classificado como "poluído" a "muito poluído" (IAP, 1995).

O rio corre pelos canais do subsolo por boa parte de seu percurso no centro da cidade, mas logo após o rio voltar a céu aberto, percebe-se facilmente a má qualidade da água e do odor que dele exala.



Estima-se que cerca de 90% da poluição das águas do Rio Belém é originária de esgotos domésticos e os outros 10% originários de efluentes industriais, mesmo sem realizações de levantamentos ou estimativas sobre a poluição (SUDERHSA, 1998).

Ide *et al.* (2012) confirmam a grande influência que o rio sofre de efluentes domésticos, indicando a possibilidade de as águas conterem outros compostos tóxicos, como hormônios ou produtos farmacêuticos.

Em outro estudo, feito por Kramer *et al.* (2013) sobre matéria orgânica, todas as amostragens feitas no Rio Belém apresentaram predomínio de carbono orgânico dissolvido (COD) lábil, provavelmente, de origem de esgoto doméstico.

Knoppi (2008) relata que, ao longo do trecho percorrido pelo Rio Belém, a distribuição de renda não é igualitária e que a região específica desse estudo, bairro Prado Velho, apresenta uma das menores rendas e é composta por várias ocupações irregulares. O Programa de Despoluição Ambiental (PDA) analisou a região entre 2010 e 2012 e revelou que somente 57,44% das propriedades na Bacia de Belém estão corretamente ligadas à rede coletora de esgoto (LARA, 2014).

Em 1877, o Presidente da Província do Paraná, Adolfo Lamenha Lins, solicitou estudo sobre as águas Rio Belém a fim de abastecimento da cidade e comprovou-se que esse rio seria o mais indicado. Infelizmente o projeto não teve continuidade. Existe registro que em 1888 ocorreu a primeira epidemia (febre tifoide) relacionada às más condições das águas do Rio Belém, conforme assegura (CASA DA MEMÓRIA, 2009). Ou seja, num lapso de 11 anos, o rio, antes considerado próprio para abastecimento da cidade, passou a apresentar qualidade de água compatível com o surgimento de doenças, mostrando que a degradação do rio vem acontecendo há muito tempo.

O Parque Nascente do Rio Belém, com mais de 40 mil metros quadrados, é um dos projetos de revitalização da bacia (IAP, 2009).

Conforme regulamenta a Constituição Federal Brasileira, o domínio sobre o Rio Belém é do Estado, pois o inciso III de seu art. 20, que discrimina taxativamente os bens de propriedade da União, não contemplou os rios com as mesmas características do Rio Belém como propriedades do ente federal.

Art. 20. São bens da União:



III - os lagos, rios e quaisquer correntes de água em terrenos de seu domínio, ou que banhem mais de um Estado, sirvam de limites com outros países, ou se estendam a território estrangeiro ou dele provenham, bem como os terrenos marginais e as praias fluviais.

Então, a conclusão de que o Rio Belém pertence ao Estado é retirada a partir do que dispõe o art. 26 do mesmo diploma legal.

Art. 26: Incluem-se entre os bens dos Estados:

I – as águas superficiais ou subterrâneas, fluentes, emergentes e em depósito, ressalvadas, neste caso, na forma da lei, as decorrentes de obras da União.

A região específica escolhida para coleta e análise do material para análise do ar e do odor exalado é no entorno do rio na região da Avenida das Torres. Na Figura 3 está uma das pontes sobre rio, a qual foi escolhida como ponto exato para as coletas de amostragem.

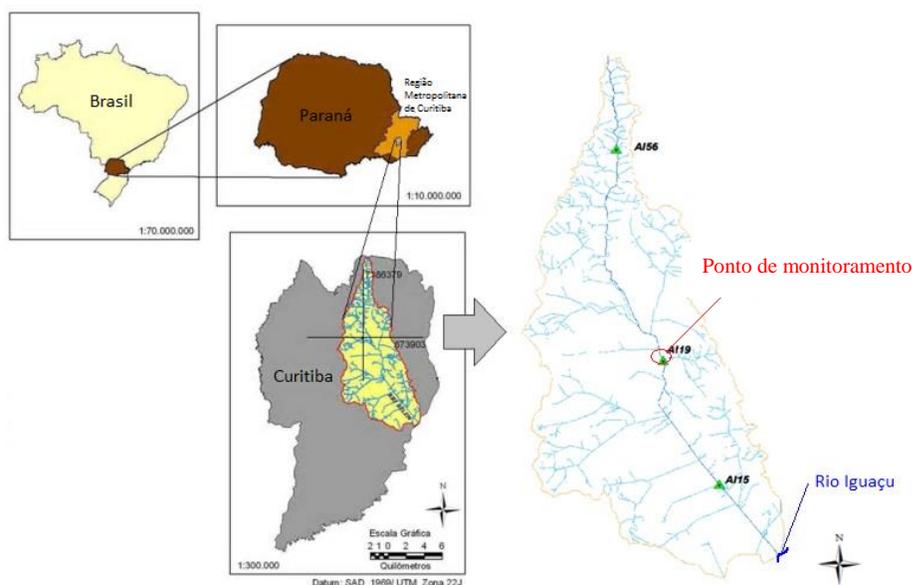


Figura 2: Macro localização do município de Curitiba e da bacia do Rio Belém e pontos amostrais de qualidade da água AI56, AI19 E AI15

Fonte: Adaptado de IAP(2009)

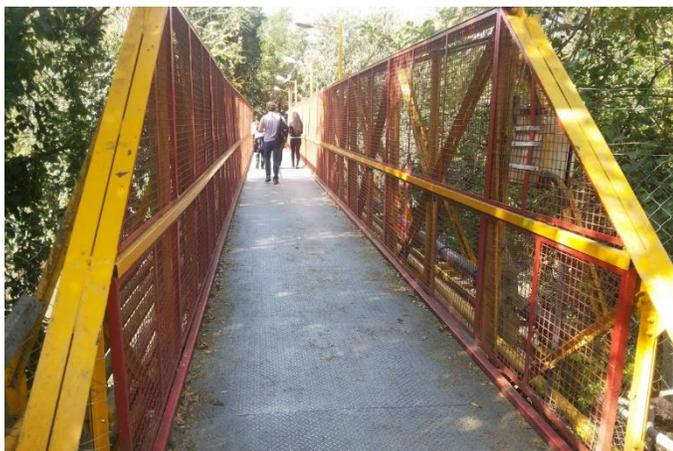


Figura 3: Ponte sobre o Rio Belém, escolhida como local de coleta de material

Fonte: A Autora.

Observando a água e o entorno do rio, facilmente se verifica a existência de lixo acumulado e que a água apresenta coloração escurecida, característica de águas que perderam sua naturalidade.

5 METODOLOGIA

A metodologia utilizada nesse estudo inicia pela seleção do ponto de monitoramento para posterior levantamento dos dados junto ao SIMEPAR (Sistema Meteorológico do Paraná) e ao IAP (Instituto Ambiental do Paraná), e medição da temperatura da superfície da água.

Três métodos de medição de H_2S e CH_3SH foram utilizados: CairClip, cromatografia e olfatosmetria. Todos os dados foram analisados e avaliados para se obter o impacto causado pela emissão desses gases.

Nos itens que se seguem encontram-se as descrições de cada uma das etapas.

5.1 Levantamento de dados ambientais

5.1.1 Temperatura da superfície da água



A temperatura da superfície da água foi medida no início e fim de cada campanha com a finalidade de conferir alguma correlação com a concentração de H_2S e CH_3SH emitida pelo rio. Para isso, utilizou-se o termômetro da marca Fluke, modelo 62 mini, que é um aparelho portátil de apenas 200g, incluindo a bateria interna, que faz a medição de temperatura por meio de infravermelho. Características do termômetro: intervalos de medição entre $-30^{\circ}C$ e $500^{\circ}C$, precisão de $\pm 1,5\%$, temperatura do ar entre $0^{\circ}C$ e $50^{\circ}C$.

5.1.2 Dados meteorológicos

Alguns dados meteorológicos (temperatura, pressão atmosférica, precipitação, umidade relativa e direção e velocidade do vento), de 15 minutos, para os períodos de fevereiro e março de 2014, fevereiro a maio de 2015, foram fornecidos pelo SIMEPAR e utilizados para avaliar a existência de correlações entre a condição do tempo e a emissão dos gases analisados. A estação, chamada Estação Curitiba, fica localizada no Centro Politécnico da Universidade Federal do Paraná, distante 1920 m do ponto de monitoramento, sendo esta a única estação localizada na cidade de Curitiba.

5.1.3 Dados de qualidade da água

Os rios são classificados conforme a qualidade da sua água, sendo o Rio Belém considerado como classe 03. Esta avaliação é feita pelo método AIQA (Avaliação Integrada da Qualidade da Água), que é um cálculo baseado no método MPC (Programação por compromisso). Para isso, o IAP possui estações de monitoramento do rio, de montante para jusante, que estão localizadas conforme mostram a Tabela 3 e a Figura 2.

Estação	Localização	Classe Conama	Coordenadas Geográficas
AI 56	Montante Parque São Lourenço	2	674388 7191940
AI 19	Prado Velho	3	676030 7184089



Tabela 3: Localização dos pontos de monitoramento do IAP no Rio Belém

Fonte: IAP, 2009

5.1.4 Sensor CairClip

O equipamento usado para medição de H_2S/CH_3SH é da marca CAIRPOL, nominado CairClip (Figura 4). Há versões disponíveis para a medição de O_3/NO_2 , H_2S/CH_3SH , e NH_3 . Apresenta diâmetro de 32 mm, comprimento de 62 mm e massa de 55 g, a cor externa varia em função do gás que é sensível.



Figura 4: Sensor Cairclip, Cairpol

Fonte: A Autora

O sistema mede continuamente e em tempo real os poluentes e pode ser preso a um cinto ou capacete. Para o uso não é necessário nenhum tipo de ajuste prévio, já que o sensor vem calibrado e não requer calibração nem manutenção, informações essas disponíveis no manual do equipamento. O sistema funciona por meio de medição por corrente elétrica e todos os registros de dados são armazenados em sua memória interna e podem ser facilmente exportadas para um computador através da conexão USB. A visão expandida do equipamento está na Figura 5.

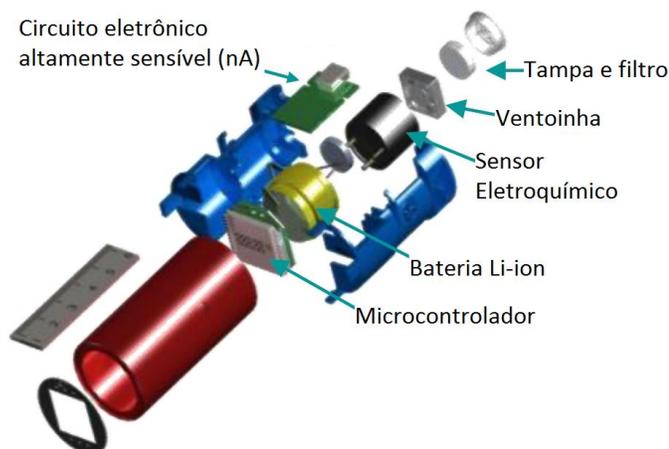


Figura 5: esquema do sistema integrado do micro sensor da marca Cairpol

Fonte: CAIRPOL, (2014)

O fabricante informa que o sensor funciona entre temperaturas de -20°C e 45°C , umidade relativa de 10 a 90% e pressão ambiente de $1013 \text{ mbar} \pm 200 \text{ mbar}$ e que possui intervalo de sensibilidade de 0 a 1000 ppb para $\text{H}_2\text{S}/\text{CH}_3\text{SH}$.

Os sensores Cairpol são pouco sensíveis à temperatura e à umidade relativa do ambiente e apresentam baixo custo para aquisição (EPA, 2014). Segundo estudo realizado por Zaouaka *et al.* (2012), o sensor CairClip apresenta bom funcionamento para a monitorização de níveis baixos de concentração de $\text{H}_2\text{S}/\text{CH}_3\text{SH}$, além de o considerar uma ferramenta promissora em pesquisas relacionadas com o gás.

Outros gases podem estar contribuindo para o odor, mas a falta de sensores capazes de identificar e quantificar a composição química da atmosfera impossibilita obter resultados contundentes.

A Figura 6 mostra o sensor em posição durante as campanhas, que foram configuradas para medições a cada 1 minuto.



Figura 6: Posicionamento do sensor CAIRCLIP em uso

Fonte: A Autora

5.1.5 Cromatografia

Outro modo de análise utilizado foi a cromatografia gasosa, por meio do cromatógrafo da marca Thermo Finnigan, modelo trace GC Ultra, do laboratório de cromatografia dos Institutos Lactec.

Ao finalizar o monitoramento com o CairClip, 15 amostras de ar foram coletadas nas seringas para análise cromatográfica. As primeiras 5 amostras foram utilizadas para saturação do sistema interno do cromatógrafo para certificação de que não houvesse interferência de outros gases que eventualmente pudessem estar presente nas tubulações.

A estimativa de tempo de trajeto do local de coleta ao local da análise cromatográfica é de aproximadamente 7 minutos.

O *software* TRACE fornecido com esse equipamento foi utilizado para definição dos parâmetros utilizados durante a análise e para gerar os cromatogramas, tanto do padrão como das amostras, para posterior diagnóstico. Os parâmetros, definidos via *software*, são mostrados na Tabela 4.

Parâmetro	Valor
Temperatura inicial do forno	70°C



Tempo total de análise	3 minutos
Temperatura FPD (detector auxiliar)	150°C
Temperatura base (detector auxiliar)	200°C
Temperatura do injetor	200°C
Modo injetor	Splitless (sem mistura de gás de arraste com o gás analisado) e purga constante.
Pressão	300 kPa (constante)

Tabela 4: Parâmetros utilizados no cromatógrafo

FONTE: A Autora

A coluna utilizada para as análises foi a específica para compostos de enxofre, a TracePLOT TG-BOND Q, que possui as seguintes especificações (Tabela 5).

Dimensões	Valor
Comprimento	30m
Diâmetro do fio	0,53mm
Espessura do fio	2µm

Tabela 5: Características da coluna TRACEPLOT TG-BOND Q utilizada junto ao cromatógrafo

FONTE: A Autora

O gás padrão utilizado para a comparação foi de 1% de H₂S e possui o cromatograma mostrado na Figura 7. Nesse cromatograma, nomeado de padrão é possível visualizar que o gás H₂S forma um pico com 0,373 minutos após o início da análise.

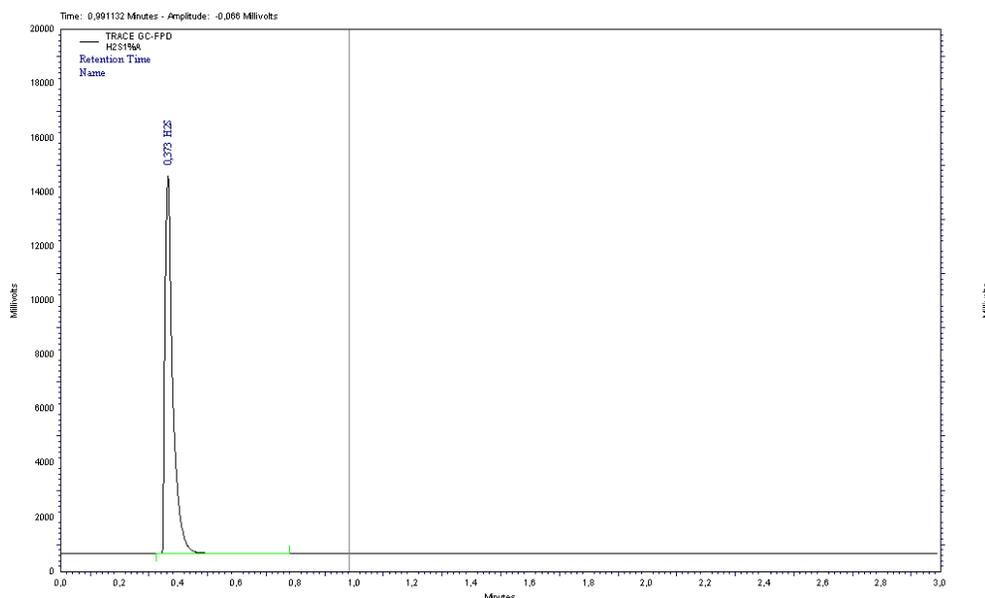


Figura 7: Cromatogramra padrão 1% H₂S

Fonte: A Autora

5.2 OLFATOMETRIA

A análise olfatométrica se deu por meio de um questionário e posterior cálculo de índice de incômodo aos impactados. O questionário avalia a sensibilidade da população e é composto por quatorze perguntas que foram respondidas por voluntários abordados para tanto. As perguntas aplicadas foram:

1. Em média, quantos dias por semana você está presente nesta região? De 0 a 7.
2. Você é morador da região? Sim ou Não
3. Você conhece ou já ouviu falar do Rio Belém? Sim ou Não
4. De alguma maneira o Rio Belém faz parte do seu cotidiano? Sim ou Não
5. O odor emitido pelo Rio Belém o incomoda? Sim ou Não
6. Numa escala de 0 a 10, em que 0 significa nenhum tipo de incômodo e 10 significa incômodo total, quanto o odor o incomoda?
7. No dia de hoje, quanto o odor está o incomodando? 0 significa nenhum tipo de incômodo e 10, incômodo total.
8. Em qual situação o odor o incomoda mais? Dias quentes ou dias frios?

9. Na sua opinião, em dias chuvosos o odor se intensifica? Sim ou Não
10. Depois de um certo tempo exposto ao odor emitido pelo Rio Belém, você continua tendo a mesma sensação de quando chega às proximidades desse rio? Sim ou Não
11. Numa escala de 0 a 10, em que 0 significa nenhum tipo de incômodo e 10, incômodo total, quanto a aparência geral do Rio Belém o incomoda?
12. A impressão geral que teve do Rio Belém durante a primeira vez que o viu piorou em relação à impressão que tem hoje? Sim ou Não
13. Você já fez algo para melhorar o Rio Belém? Sim ou Não
14. Se houvesse algum tipo de projeto para melhoria do Rio Belém, você estaria disposto a ajudar? Sim ou Não

5.2.1 Amostragem

A amostragem de entrevistados foi definida a partir do número estimado de habitantes na cidade de Curitiba, que segundo IPPUC (2010) é de 1.864.416 para o ano de 2014 e do cálculo amostral, para entrevistados escolhidos aleatoriamente (TRIOLA, 1999), sendo realizado da seguinte maneira.

$$n = \frac{N \cdot Z^2 \cdot p \cdot (1 - p)}{(N - 1) \cdot e^2 \cdot z^2 \cdot p \cdot (1 - p)} \quad 1$$

onde:

n = tamanho da amostra

N = universo (número de habitantes da cidade de Curitiba em 2014)

Z = grau de confiança desejado. Usar 1,645 para 90% de confiança, 1,96 para 95% de confiança e 2,575 para 99% de confiança.

e = margem de erro

p = prevalência esperada

Utilizando grau de confiança de 95%, margem de erro de 10% e prevalência de 50%, encontrou-se uma amostragem mínima de 96 entrevistados.



5.2.2 Índice de incômodo

Os odores são quantificados pela determinação do índice de incômodo (I) alcançado por meio da Equação 2 juntamente com a Tabela 6 (BELLI FILHO *et al.*, 2007).

$$I = \frac{1}{N} * \sum_{i=0}^5 W_i * N_i \quad 2$$

onde,

N = número total de observadores

i = categoria de incômodo odorante

W_i = fator de odor por categoria odorante i

N_i = número de respostas da categoria i

Caráter Hedônico	i	W_i	Resposta de:
Sem odor	0	0	0
Odor sem ofensividade	1	0	1 e 2
Odor pouco ofensivo	2	25	3 e 4
Odor ofensivo	3	50	5 e 6
Odor muito ofensivo	4	75	7 e 8
Odor extremamente ofensivo	5	100	9 e 10

Tabela 6: *Categorias de incômodos (i) e pesos dos fatores de odores (Wi) estabelecidos pela autora em consideração a escala de respostas adotada, com os seus respectivos pesos de influências sobre elas, conforme a norma VDI 3883 (1993)*

Fonte: A Autora

5.3 ANÁLISE DE RISCO

A análise de risco é obtida pela calculadora de risco disponibilizada online pela Universidade de Tennessee (RAIS, 2014). Risco total abaixo de 1 denota que dificilmente



o indivíduo sofrerá efeito com a exposição e, quanto maior o risco total, maior a possibilidade de sofrer efeito decorrente da exposição.

A Tabela 7 mostra os três tipos de indivíduos simulados na análise.

Individuo	Expectativa de vida, em anos	Dias, por ano, de exposição	Anos em exposição	Horas, por dia, de exposição
Residente	70	350	26	20
Estudante	70	240	4	4
Trabalhador	70	240	10	8

Tabela 7: Característica de exposição de cada indivíduo analisado

Fonte: A Autora

Com base nisso e nas concentrações encontradas é analisado a possível variação de risco a saúde da população.

5.4 ANÁLISE DE CORRELAÇÕES

Os valores de concentração encontrados foram relacionados com os dados meteorológicos do período e também com as campanhas em horários coincidentes, a fim de averiguar se há algum tipo de correlação.

6 RESULTADOS

As campanhas realizadas para coleta de dados com o sensor CairClip, amostras de ar para cromatografia e aplicação do questionário para olfatométrica, foram realizadas nas datas e períodos conforme apresenta a Figura 8.

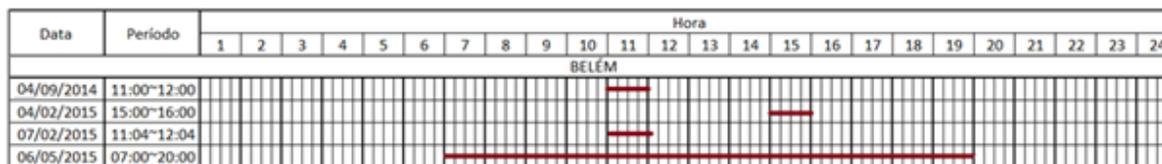


Figura 8: Data e período de campanhas realizadas no Rio Belém

Fonte: A Autora

6.1 LEVANTAMENTO DE DADOS AMBIENTAIS

As temperaturas da superfície da água no início (T_i), fim (T_f) e média (T_M) das campanhas estão na Tabela 8.

Data e período	T_i (°C)	T_f (°C)	T_M (°C)
04/09/2014 11:00~12:00	17,4	18,1	17,75
04/02/2015 15:00~16:00	16,8	17,1	16,95
07/02/2015 11:04~12:04	22,3	22,5	22,4
06/05/2015 07:00~20:00	11,9	18,4	15,15

Tabela 8: Temperatura da superfície da água

Fonte: A Autora

A Tabela 9 mostra as estatísticas dos dados metrológicos, em que \bar{x} é a média, σ o desvio padrão, T_{ar} é a temperatura ambiente, UR é a umidade relativa, V é a velocidade do vento, DIR é a direção do vento, P é a pressão atmosférica e PP é a precipitação.

Data e período	Estatística	T_{ar} (°C)	UR (%)	V (m/s)	DIR (°)	P (atm)	PP (mm)
04/09/2014 11:00~12:00	\bar{x}	13,7	87	1,50	NE	0,900	0
	σ	0,1	0	0,00	---	0,00000	---

04/02/2015 15:00~16:00	\bar{x}	22,9	72	0,93	NEE	0,896	0,6
	σ	0,7	5	0,30	---	0,00024	---
07/02/2015 11:04~12:04	\bar{x}	18,3	80	2,08	NE	0,896	0
	σ	0,1	0	0,36	---	0,00017	---
06/05/2015 07:00~20:00	\bar{x}	17,2	70	1,39	NEE	0,903	0
	σ	3,3	15	0,54	---	0,00113	---

Tabela 9: Estatísticas dos dados meteorológicos

Fonte: A Autora

Os resultados do levantamento de AIQA no monitoramento da qualidade da água do Rio Belém, no período de abril de 2005 a fevereiro de 2009, podem ser visualizados na Tabela 10. O valor do AIQA estabelece a classe da amostra, a qual pode variar de muito boa a extremamente poluída.

	AI 56		AI 19		AI 15	
	AIQA	Classe	AIQA	Classe	AIQA	Classe
Abril/2005	0,95	Poluída	1,12	Muito Poluída	Não coletada	Não coletada
Jun/2005	1,12	Muito Poluída	1,12	Extre Poluída	1,22	Extre Poluída
Set/2005	0,95	Poluída	0,95	Poluída	1,06	Muito Poluída
Fev/2006	0,95	Poluída	0,95	Poluída	0,95	Poluída
Abril/2006	0,95	Poluída	1,22	Extre Poluída	1,22	Extre Poluída
Out/2006	0,95	Poluída	1,22	Extre Poluída	1,12	Muito Poluída
Dez/2006	0,95	Poluída	1,07	Extre Poluída	1,12	Muito Poluída
Abril/2007	0,95	Poluída	1,12	Muito Poluída	0,95	Poluída
Jul/2007	0,95	Poluída	1,12	Muito Poluída	1,22	Extre Poluída
Out/2007	1,12	Muito Poluída	1,12	Muito Poluída	1,12	Muito Poluída
Mar/2008	0,95	Poluída	1,22	Extre Poluída	1,12	Muito Poluída
Set/2008	0,95	Poluída	1,12	Muito Poluída	0,95	Poluída
Fev/2009	0,74	Med Poluída	0,99	Poluída	0,99	Poluída
Percentil do AIQA	0,95	Poluída	1,22	Extre Poluída	1,22	Extre Poluída

Tabela 10: Resultados do AIQA no monitoramento da qualidade da água do Rio Belém



no período de abril de 2005 a fevereiro de 2009

Fonte: IAP, 2009

6.1.1 Sensor CairClip e cromatografia

As concentrações de H_2S e CH_3SH encontradas nas campanhas com o sensor CairClip constam na Tabela 11 e Figura 9, na qual é possível visualizar a flutuação dos valores de concentração.

As medidas das médias de concentração (C_M), desvio padrão (σ), temperatura média do ar (T_{ArM}) e temperatura média da superfície da água (T_M) das campanhas também estão mostradas na Tabela 11.

Dia	Período	C_M $\mu g.m^{-3}$	σ $\mu g.m^{-3}$	T_{ArM} $^{\circ}C$	T_M $^{\circ}C$
04/09/2014	11 – 12h	12,45	8,30	17,7	17,75
04/02/2015	15 – 16h	11,44	10,21	22,9	16,95
07/02/2015	11 – 12h	11,21	8,80	18,3	22,4
06/05/2015	7 - 20h	12,34	9,05	17,2	15,15

Tabela 11: Campanhas realizadas no Rio Belém

Fonte: A Autora

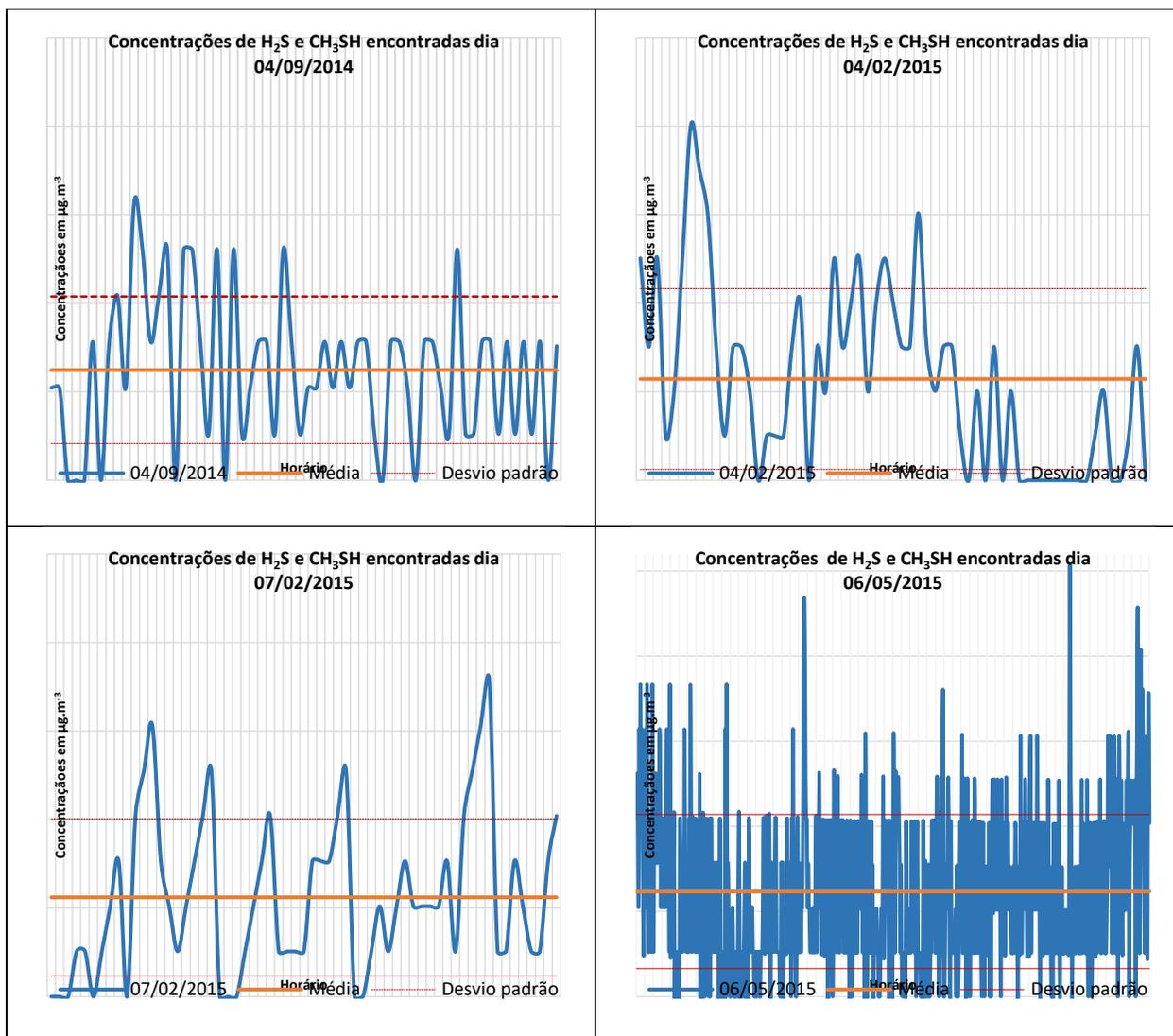


Figura 9: Flutuação da concentração de encontrada durante as campanhas

Fonte: A Autora

Conforme mostrado na Figura 1, a partir de $0,3 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ de concentração, o odor característico dos gases é perceptível por todos. Então, com a concentração média encontrada no entorno do Rio Belém, a totalidade dos indivíduos percebe a presença dos gases pelo olfato.

Os resultados da cromatografia não foram conclusivos, pois o nível de H₂S detectado se equiparou ao ruído do equipamento, mas há uma quantidade mínima de

H₂S, não possibilitando definição de início e fim do pico para que se possa mensurar a concentração do gás analisado (Figura 10).

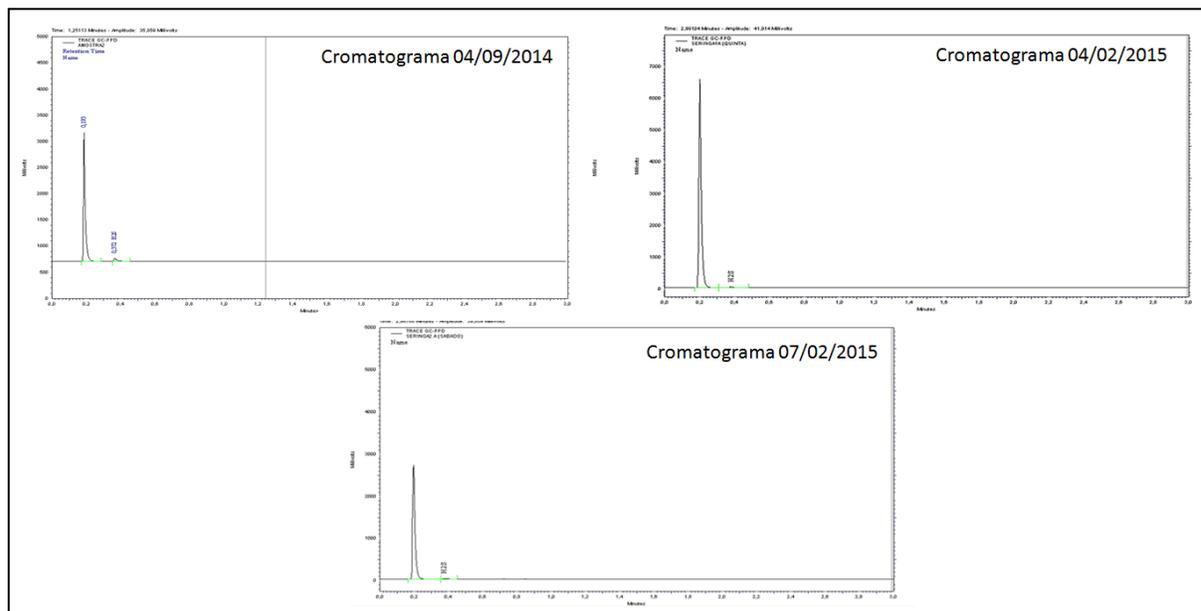


Figura 10: Cromatogramas

Fonte: A Autora

A Figura 10 também mostra que há outro composto não identificado presente no ar coletado, esse em concentração elevada, encontrado com tempo de 0,193 minutos de diagnóstico, o qual deverá ser investigado em outro estudo posterior.

Devido à alta variação na concentração minuto a minuto, para a campanha de 06/05/2015 foi calculada a média horária e aplicado o Teste Tukey usando uma ferramenta disponibilizada pela UFSCAR, 2011, para verificar se há homogeneidade entre essas médias. Com o resultado verificou-se que apenas 3 das 13 não são homogêneas, sendo essas os valores iniciais e finais junto com a média das 9h às 10h. E para o averiguação com as 16 horas totais de campanha, ainda as mesmas 3 médias não homogêneas (Figura 11).

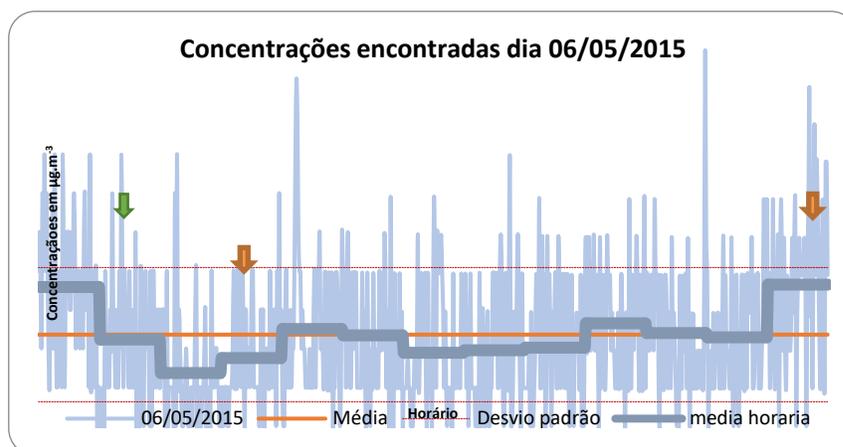


Figura 11: Análise das médias de concentração de H_2S e CH_4S , com indicação das não homogêneas, segundo Teste Tukey

Fonte: A Autora

Segundo Jaakkola *et al.* (1990) com a concentração média em torno de $12 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, a chance de a população exposta ter irritações nos olhos é maior que 12 vezes.

Como estudaram Kilburn e Warshaw (1995), indivíduos expostos a essa concentração média podem sofrer anormalidades, além de relatos de dor de cabeça, náusea e irritação dos olhos e garganta.

Crianças expostas a estas concentrações estão mais vulneráveis (COLLINS E LEWIS, 2000; CARMAN, 2009). Nessa região existem escolas de ensino infantil onde os alunos podem estar sendo afetados por H_2S presente no ar em concentrações prejudiciais.

6.2 OLFATOMETRIA

6.2.1 Questionário e índice de incômodo

Foram 100 entrevistados, o que definiu o erro da pesquisa em 9,8% com índice de confiabilidade de 95%.

Os resultados do questionário estão apresentados na Tabela 12.

Resultados (população entrevistada 100 pessoas)

1.Média de dias na semana presente na região	5,1 dias
2.Moradores da região	34%
3.Conhece o Rio Belém	99%
4.O Rio Belém faz parte do cotidiano	75%
5.Sente-se incomodado pelo odor emitido pelo rio	99%
6.Grau de incômodo referente ao odor (0 a 10, 0 nenhum incômodo e 10 incômodo total)	$\bar{x} = 7,8; \sigma = 1,8$
7.Grau de incômodo referente ao odor no momento da entrevista (0 a 10, 0 nenhum incômodo e 10 incômodo total)	$\bar{x} = 5,9; \sigma = 2,5$
8.Maior incômodo	87% em dias quentes; 13% frios
9.Influência da chuva no odor	47% piora com chuva; 53% mantem
10.Fadiga Olfativa	68% habitua-se com o odor
11.Grau de incômodo referente à aparência do rio (0 a 10, 0 nenhum incômodo e 10 incômodo total)	$\bar{x} = 7,4; \sigma = 2,1$
12.Degradação da aparência do rio	75% piorou; 25% manteve
13.Realização de ação proativa	18%
14.Interesse em participação de ação proativa	100%

Tabela 12: Resultados do questionário

Fonte: A Autora

O índice de incômodo calculado (Equação 2) é igual a 76,75%, baseado nas respostas referentes à questão 06.

6.3 ANÁLISE DE RISCO

Conforme mencionado anteriormente (Tabela 7), a análise de risco foi feita com três tipos de população: residente, estudante e trabalhador, expostas à concentração média emitida pelo rio ($12,22 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$).

A Tabela 13 mostra o risco total a que a população está sujeita se exposta a esse nível de concentração. A população residente é a mais atingida, já que o risco aumenta em quase 500% em relação à população não exposta, os trabalhadores sofrem aumento de 34% e os estudantes não sofrem risco devido ao risco total ser inferior a 1.



Indivíduo	Concentração média encontrada nas campanhas, em $\mu\text{g.m}^{-3}$	Risco de Mutação	Risco de Câncer	Risco Total
Residente	12,22	Não	0,0001%	4,88
Estudante	12,22	Não	0,0001%	0,67
Trabalhador	12,22	Não	0,0001%	1,34

Tabela 13: Risco total, segundo RAIS (2014), de cada indivíduo exposto às concentrações encontradas nas margens do Rio Belém

Fonte: A Autora.

Como influência sociológica, de acordo com Wimberry (1985), esse mau cheiro pode interferir na sociabilidade e na reputação da comunidade do entorno, além de serem afetadas esteticamente.

6.4 ANÁLISE DE CORRELAÇÕES

Fatores ambientais têm grande influência na produção e na dispersão do H_2S (BRUNO *et al.*, 2007), então foi analisado se a concentração tende a apresentar valores semelhantes durante os mesmos horários do dia e se variam conforme as condições ambientais. A Figura 12 e a Figura 13 mostram a flutuação de concentração em horários coincidentes durante as campanhas, sendo possível constatar que não há relação da concentração de H_2S e CH_3SH com o horário.

Uma análise de variância mostrou que as médias são estatisticamente homogêneas, ou seja, não há variação da média entre os períodos, podendo-se assim afirmar que as médias são iguais.

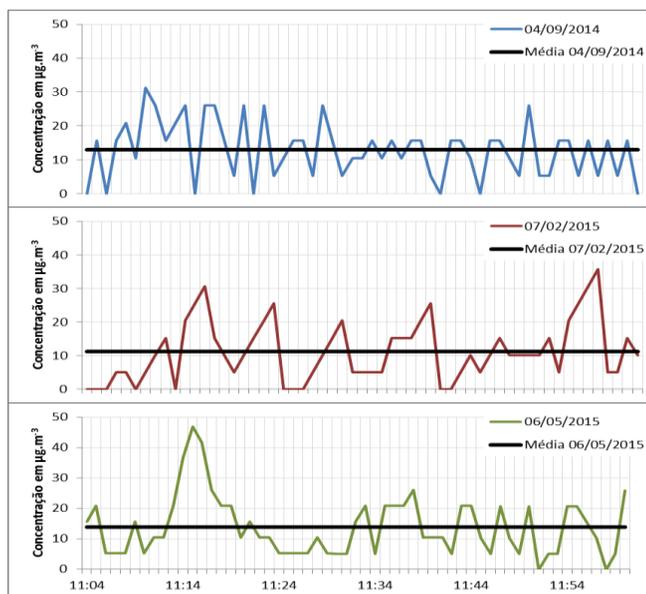


Figura 12: Concentrações encontradas no Rio Belém, das 11h e 04 minutos às 12 horas, nos dias 04/09/2014, 07/02/2015 e 06/05/2015

Fonte: A Autora

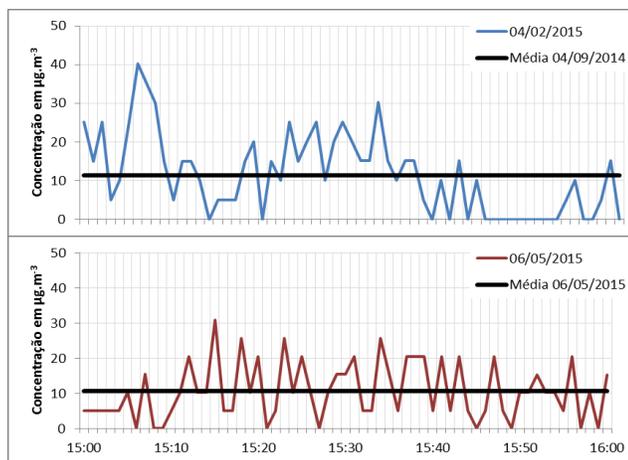
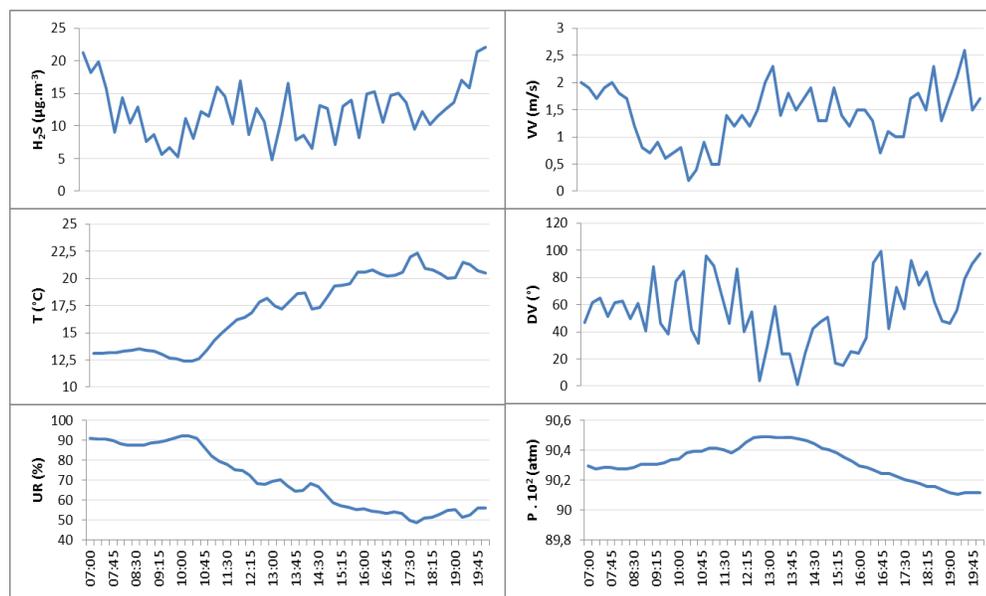


Figura 13: Concentrações encontradas no Rio Belém, das 15h às 16horas, nos dias 04/02/2015 e 06/05/2015

Fonte: A Autora

Por ser a campanha de maior duração, as concentrações encontradas no dia 06/05/2015 foram comparadas à situação meteorológica do mesmo período (Figura 14). A precipitação durante todo o período foi de 0mm. Os dados foram analisados com as

médias de concentração a cada 15 minutos, já que os dados meteorológicos fornecidos pelo SIMEPAR estão com essa variação.



VV - velocidade do vento; T - temperatura; DV - direção do vento; UR - umidade relativa; P - pressão atmosférica.

Figura 14: Concentração encontrada no Rio Belém juntamente com os dados meteorológicos do período

Fonte: A Autora

Nota-se que a velocidade e a direção do vento podem influenciar no valor da concentração média, não sendo possível afirmar nenhum tipo de correlação com esses dados. Verifica-se a importância de monitoramento meteorológico em conjunto com as emissões, pois as distâncias entre os pontos de medições de variáveis podem mascarar importantes correlações.

7 CONCLUSÕES

O CairClip apresentou bom desempenho no monitoramento contínuo de concentrações de H_2S e CH_3SH , conseguindo capturar a flutuação das concentrações de um local, mostrando os picos e momentos sem a presença dos gases.



Os níveis de concentração encontrados no Rio Belém confirmaram que o odor emitido pelo rio é sim proveniente de gás sulfídrico com presença de metil mercaptana, pois as concentrações encontradas (média de aproximadamente $12 \mu\text{g.m}^{-3}$) estão dentro do limite olfativo dos seres humanos.

Essa concentração é prejudicial à saúde dos seres humanos e acarreta aumento do risco total a quem a ela frequentemente está exposto. O risco de um residente sofrer alguma influência em sua saúde aumenta em quase 500%, sendo agravado em crianças. Para um trabalhador o aumento do risco é de 34%. Todos aqueles que moram ou frequentam o entorno do rio ao longo de seu trajeto e não somente na região estudada podem ser incluídos nesse grau de risco total, pois, mesmo estando canalizado, a emissão de gases existe e prejudica a população. Isso pode ser percebido na região central da cidade de Curitiba, onde bueiros exalam o odor característico do gás.

A cromatografia gasosa não conseguiu mensurar a concentração de H_2S , mas mostrou sua presença em baixas concentrações junto a um gás não identificado que precisará ser investigado.

A aplicação do questionário, junto aos transeuntes na região do Rio Belém, confirma sensibilidade diferente de cada indivíduo à mesma exposição a odores. E diante do mau cheiro avaliado, praticamente todos se sentiram incomodados, ainda que em grau diferente.

Os resultados mostraram que a concentração média de H_2S e CH_3SH no ar no entorno do Rio Belém é da mesma ordem de grandeza da região de uma estação de tratamento de esgoto. Isso leva a concluir que a característica do rio está realmente próxima a de um esgoto sanitário, comprovado com o AIQA extremamente poluído e com os estudos que caracterizaram o rio com presença de esgoto doméstico.

Esse estudo não somente mostrou quão importante é avaliar o odor, mas a importância de buscar soluções para a poluição do Rio Belém, mostrando a necessidade da implantação de medidas mitigatórias. Uma reflexão da nossa qualidade de vida e dos impactos causados pelo nosso modo de vida sobre o meio ambiente deverá fomentar ações efetivas, aliadas a fiscalização rigorosa para a recuperação e preservação do rio.



REFERÊNCIAS

ACGIH. (AMERICAN CONFERENCE OF GOVERNMENTAL INDUSTRIAL HYGIENISTS) In Hydrogen sulfide. Documentation of the threshold limits values and biological exposure indices. American Conference of Governmental Industrial Hygienists Inc. 6th ed. Cincinnati: c., 1991: p.786-788.

AMOORE, J.; HAUTALA, E. Odor as an Aid to Chemical Safety: Odor thresholds compared with Threshold Limit values and Volatilities for 214 industrial chemicals in Air and Water Dilution. Journal of Applied Toxicology, Vol 3, n °6, 1983

AZEVEDO, A.D.P.; Simões, J.C.; Ferreira, R.; Lameu, D.; Elias, W.F. Eliminação de H₂S (sulfeto) dos esgotos de Pereira Barreto – SP. Anais do 20º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental. Rio de Janeiro-RJ, Brasil, 1999

BATISTELA, S. T. O zoneamento ambiental e o desafio da construção da gestão ambiental urbana. Dissertação (Mestrado), Programa de Arquitetura e Urbanismo, Universidade de Brasília, 2007.

BEAUCHAMP RO Jr, Bus JS, Popp JA, Boreiko CJ, Andjelkovich DA A critical review of the literature on hydrogen sulfide toxicity. Critical Reviews in Toxicology, 1984

BELLI FILHO, P. & LISBOA, H. Avaliação de Emissões Odorantes. Engenharia Sanitária e Ambiental. vol.3, N° 3 , pp 101-106. 1998.

BELLI FILHO, P., WOLFF, D.B., COSTA, R.H., CARVALHO, C.M., RIBEIRO, L.G.R. Odor e Biodesodorização em Reatores Anaeróbios in IX SILUBESA, Porto Seguro, 2001.

BELLI FILHO, P. et al. Avaliação de impactos de odores em bacias hidrográficas com produções de suínos. Engenharia Sanitária Ambiental, vol.12, n.3, p. 252-258, 2007.

BILBAO, D.B. BOLLMANN, H.A. Relação entre estratificação sócio-econômica da população residente e qualidade das águas na Bacia do Rio Belém. 2007.103f.TCC (Engenharia Ambiental) - Pontifícia Universidade Católica do Paraná, Curitiba, 2007

BRASIL. Lei nº 10.257, de 10 de julho de 2001: regulamenta os arts. 182 e 183 da Constituição Federal, estabelece diretrizes gerais da política urbana e dá outras providências. Lex: ACQUAVIVA, Marcus Cláudio. *Vademecum universitário de direito*.5ª. ed. rev. ampl. São Paulo: Editora Jurídica Brasileira 2002.

Brasil. Decreto nº 24.643, de 10 de julho de 1934: Decreta o Código de Águas. Lex: Coletânea de Legislação de Direito Ambiental. 2.ed. São Paulo: Editora Revista dos Tribunais,2003.



BRUNO, P.; Caselli, M.; Gennaro, G.; Solito, M.; Tutino, M. Monitoring of odor compounds produced by solid waste treatment plants with diffusive samplers. *Waste Management*, vol. 27, 2007.

CARMAN, N. RE: Hydrogen sulfide needs Hazardous Air Pollutant listing under CAA Title III, 2009.

CASA DA MEMÓRIA. História de Curitiba. Disponível em: <http://www.casadamemoria.org.br/index_historiadecuritiba.html>. Acesso em: 02/03/2014

Cairpol: Disponível em: <<http://www.cairpol.com/images/pdf/p058c-ml-l-instruction-manual-CairClip-210512>>. Acesso em 19/04/2014.

COLLINS AND LEWIS, COEHHA, Hydrogen Sulfide: Evaluation of Current California Air Quality Standards With Respect to Protection of Children, September 1, 2000

DIAS, R. MARKETING AMBIENTAL - Ética, responsabilidade Social e Competitividade nos negócios. 2009.

DOTY, L. R.; CAMERON, L. E. Sex differences and reproductive hormone influences on human odor perception. *Physiology & Behavior* 97, 213 - 228 p, 2009.

EPA - Environmental Protection Agency. Odour impacts and Odour emission control measures for intensive agriculture. R&D Report Series nº 14, 2001.

EPA - Environmental Protection Agency. Design Manual – Sensor Technology-State of the Science. Air Climate e Energy research program, 2014.

FEDRICH, R. Diagnóstico dos recursos hídricos da Bacia Hidrográfica do Rio Belém. Curitiba - Assembléia Legislativa do Paraná, 2002

GABRIEL, B. A mídia e a Formação da Agenda Política sobre Rios Urbanos: Análise do Jornal Gazeta do Povo sobre o Rio Belém, Curitiba, entre 1992-2012. ,2013.

GOSTELOW, P, PARSONS, S.A. COBB. J. Development of an odorant emission model for sewage treatment works. *Water Science and Technology*, v.44, nº 9, p. 181–188, 2001.

IAP. Monitoramento da qualidade das águas na região metropolitana de Curitiba. Instituto Ambiental do Paraná. Curitiba, 1995.

IDE, J., M. CHIWA, N. HIGASHI, R. MARUNO, Y. MORI, AND K. OTSUKI. Determining storm sampling requirements for improving precision of annual load estimates of nutrients from a small forested watershed. 2012

IPPUC: Disponível em: <http://ippucweb.ippuc.org.br/ippucweb/sasi/home/visualizar.php?doc=../arquivos/documentos/D86/D86_020_BR.pdf>. Acesso em 02/03/2014.



JAAKKOLA, J. J.; VIKKA, V.; MARTTILA, O.; JAPPINEN, P.; HAAHTELA, T. The South Karelia Air Pollution Study: the effects of malodorous sulfur compounds from pulp mills on respiratory and other symptoms. *American Review of Respiratory Diseases*, 142:1344 - 1350, 1990.

KILBURN, K. H. & WARSHAW, R. H. Neurobehavioral impairment from H₂S, University of Southern California School of Medicine, Environmental Sciences Laboratory: Los Angeles, CA, 1991.

KILBURN K.H, WARSHAW R.H. Hydrogen sulfide and reduced-sulfur gases adversely affect neurophysiological functions., 1995.

KNOPKI, P.B. Avaliação da qualidade de vida dos moradores da bacia hidrográfica do Rio Belém, Curitiba-Pr, e suas relações com variáveis ambientais. 2008.89f.TCC (Engenharia Ambiental) – Pontifícia Universidade Católica do Paraná, Curitiba, 2008

KRAMER R. S., WEGER U. W., SHARMA D. The effect of mindfulness meditation on time perception. *Conscious*.2013

LARA, M. V. R. Análise crítica de programas de revitalização de rios urbanos na bacia hidrográfica do Rio Belém em Curitiba-Pr. Curitiba, 2014.

Manual dos equipamentos, disponível em: <<http://www.cairpol.com/images/pdf/p058c-mll-instruction-manual-CairClip-210512>>. Acesso em 19/04/2014

MAINIER, F. B.; FLUMINENSE, U. F.; DELAIDI, E.; et al. O SULFETO DE HIDROGÊNIO (H₂S) E O MEIO AMBIENTE. II Simpósio de Excelência em Gestão e Tecnologia, p. 612–618, 2005.

MAINIER, FERNANDO B; SANDRES, GISELE C.; TAVARES, S. S. M. CORROSÃO POR SULFETO DE HIDROGÊNIO (H₂S) E SUAS IMPLICAÇÕES NO MEIO AMBIENTE E NA SEGURANÇA INDUSTRIAL. ,2007.

POLITICA NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/leis/l6938.htm>. Acesso em: 27/01/2015.

PROKOP, W. Air Pollution Engineering Manual EUA: Air & WasteManagement Association. 1ª Ed. 1986.

RAIS - Risk assessment information system. Contaminated media (Risk) calculator. 2014. Disponível em: <http://rais.ornl.gov/cgi-bin/prg/RISK_search>. Acesso em 22/06/2015

RECH, P.G. Identificação Dos Compostos Reduzidos De Enxofre Gerados Na Produção De Celulose Kraft. Porto Alegre, 2007.

SCHWAB, Francisco Carlos Coelho. Odores Incômodos Em Emissões Industriais: Aspectos Teóricos, Práticas Atuais E Um Estudo De Caso Em Fábrica Agroquímica. Rio de Janeiro, 2003

SCHIFFMAN, S., BENNETT, J., RAYMER, J. Quantification of odors and odorants from swine operations in North Carolina. *Agricultural and Forest Meteorology*. V. 108, P. 213 – 240, 2001.



SCHIFFMAN, S. S.; WILLIAMS, C. M. Science of Odor as a Potential Health Issue. J. Environ. Qual. n.34, 2005.

SHERIDAN, B. A.; et al. A dispersion modelling approach to determining the odour impact of intensive units in Ireland. Bioresource technology v. 91, p. 145 – 152. 2004.

SIMTONON, Scott. Human Health Effects from Exposure to Low-Level Concentrations of Hydrogen Sulfide, 2007.

SUDERHSA. Cadastro de usuários de recursos hídricos da região metropolitana de Curitiba. Superintendência de Desenvolvimento dos Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental. Curitiba, 1998

TESTE TURKEY. Disponível em : <<http://www.cca.ufscar.br/wp-content/uploads/2011/09/Tukey.xls>> Acesso em 06/08/2015

TRIOLA, Mário F. Introdução à Estatística. 7a. Ed. Rio de Janeiro: LTC, 1999

WATER ENVIRONMENT FEDERATION (WEF) Manual of Practice N0 22 and American Society of Civil Engineers (ASCE) Manuals and Reports on Engineering Practice N0 82 - Odor control in wastewater treatment plants. 1995

WHO - World Health Organization. Hydrogen Sulfide. Air Quality Guidelines, ed. 2ª, Copenhagen, 2000.

WHO - World Health Organization. Hydrogen Sulfide: Human Health Aspects. Concise International Chemical Assessment Document 53. Geneva, 2003.

WIMBERRY, W. T. Technical assistance document for monitoring total reduced sulphur (TRS) from kraft pulp mills. Washington: Environmental Protection Agency, 1985.

ZAOUAK, O.; DAOUD, A.; FAGES, M.; FANLO, J.; AUBERT, B. High Performance Cost Effective Miniature Sensor for Continuous Network Monitoring of H₂S. 2012

ZAOUAK, O.; AUBERT, B.; MÉJANNES-LES-ALÈS, A. E. A. Odorant Dispersion and Emissions Monitoring System (ODEMS). Air & Waste Management - 106th Annual Conference & Exhibition. Anais... v. 33, p.1–12, 2013.

