

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

ANDERSON MARLON GASEL

DETERMINAÇÃO DE SULFETO DE HIDROGÊNIO NAS PROXIMIDADES DE
ESTAÇÕES DE TRATAMENTO DE ESGOTO EM CURITIBA-PR, BRASIL

CURITIBA
2014

ANDERSON MARLON GASEL

DETERMINAÇÃO DE SULFETO DE HÍDROGÊNIO NAS PROXIMIDADES DE
ESTAÇÕES DE TRATAMENTO DE ESGOTO EM CURITIBA-PR, BRASIL

Dissertação apresentada como requisito parcial à
obtenção do grau de Mestre em Engenharia
Ambiental no Programa de Pós Graduação em
Engenharia Ambiental do Setor de Tecnologia da
Universidade Federal do Paraná.

Orientadora: Prof^a. Dra. Ana Flávia Locateli Godoi
Co-orientador: Prof. Dr. Ricardo Henrique Moreton
Godoi.

CURITIBA
2014

G767d

Grasel, Anderson Marlon

Determinação de sulfeto de hidrogênio nas proximidades de estações de tratamento de esgoto em Curitiba-PR, Brasil / Anderson Marlon Grasel. – Curitiba, 2014.

86f. : il. color. ; 30 cm.

Dissertação - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-graduação em Engenharia Ambiental, 2014.

Orientador: Ana Flávia Locateli Godoi -- Coorientador: Ricardo Henrique Moreton Godoi.

Bibliografia: p. 72-79.

1. Ar - Poluição. 2. Sulfeto de hidrogênio. 3. Águas residuais - Purificação - Tratamento biológico. 4. Saúde pública - Administração de risco. I. Universidade Federal do Paraná. II. Godoi, Ana Flávia Locateli. III. Godoi, Ricardo Henrique Moreton. IV. Título.

CDD: 363.728

TERMO DE APROVAÇÃO

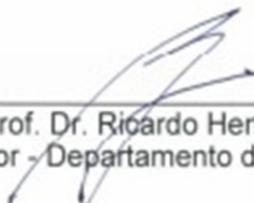
ANDERSON MARLON GASEL

DETERMINAÇÃO DE SULFETO DE HIDROGÊNIO NAS PROXIMIDADES DE ESTAÇÕES DE TRATAMENTO DE ESGOTO EM CURITIBA-PR, BRASIL

Dissertação aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Ambiental no Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, pela seguinte banca examinadora:



Prof. Dra. Ana Flávia Locateli Godoi
Orientadora - Departamento de Engenharia Ambiental, UFPR



Prof. Dr. Ricardo Henrique Moreton Godoi
Co-orientador - Departamento de Engenharia Ambiental, UFPR



Prof. Dr. Judith Johanna Hoelzemann
Centro de Ciências Exatas e da Terra, UFRN



Prof. Dr. André Bellin Mariano
Programa de Pós-Graduação em Engenharia e
Ciência dos Materiais - PIPE, UFPR

Curitiba, 10 de outubro de 2014.

Dedico este trabalho ao meu pai Elário Grasel, a minha mãe Rita Laci Grasel, e a todos os professores que tive até hoje, desde as séries iniciais. Os ensinamentos recebidos em casa e na escola são fundamentais para a formação do homem.

AGRADECIMENTOS

É chegada a hora de agradecer aqueles que colaboraram, mesmo que sem saber, para que eu chegasse até aqui.

A Deus pela vida, saúde e sabedoria.

Aos meus pais, Elário e Rita, e a minha irmã Maria Eduarda pelo apoio incondicional em tudo que precisei até hoje.

A todos os meus familiares, especialmente minhas avós Romilda Grasel e Laci Maria Lunkes pelo exemplo de vida.

À minha namorada Andressa Fernanda Kunz, que sempre me apoiou nas decisões que tive que tomar até aqui e também pelo amor, amizade, cumplicidade, companheirismo e compreensão que sempre teve comigo.

À minha querida Tia Mari e ao Elso, pelo apoio e incentivo nas horas difíceis.

Ao casal mais jovem Arlene e Riva, e a Ana Carolina, pela acolhida e toda a ajuda do mundo que tive quando cheguei e durante minha permanência na capital.

Aos meus cunhados Alfredo, Lucas, Júnior e a minha cunhadinha Carolina pela parceria.

Aos meus amigos, os de infância da minha terra natal Missal e aos novos que fiz na capital, sem citar nomes, pois a lista ficaria imensa, obrigado pelo apoio, pelas farras, festas, risadas e afins.

Aos colegas do Lab-Air pela ajuda, amizade e companheirismo.

Aos professores do PPGA e PPGAHA pelos ensinamentos, conselhos e amizade.

Às colegas da Engenharia Química Suzi e Dani pela ajuda com o espectrofotômetro e ao Professor Zamora pela cedência do equipamento.

Quero agradecer de forma muito especial à minha orientadora Ana Flávia Locateli Godoi e ao meu co-orientador Ricardo Henrique Moreton Godoi, não só pela orientação e acompanhamento, mas também pela amizade e exemplo de vida. Seria injusto não comentar aqui que foram vocês que me deram a oportunidade de trabalho, e quem se ela o meu mestrado teria naufragado. Um abraço também ao Gabriel, ao Matheus e ao Caio. Vocês todos terão sempre o meu respeito e admiração.

Por fim, agradecer a UFPR e ao LACAUT, e todos os seus servidores por possibilitarem esta pesquisa e ao CNPQ pelo auxílio financeiro.

“A natureza pode suprir todas as necessidades do homem,
menos a sua ganância.”

Mahatma Gandhi

RESUMO

O crescimento populacional e o processo de industrialização, embora tragam consigo benefícios para a população, podem também provocar efeitos adversos. Particularmente, a poluição atmosférica representa um dos principais problemas ambientais e vem, ao longo dos anos, acarretando prejuízos ao meio ambiente e à saúde humana. Dentre os poluentes atmosféricos responsáveis por tais danos está o sulfeto de hidrogênio (H_2S), que pode ser detectado pelo olfato humano, mesmo em baixas concentrações, devido ao seu odor característico. O H_2S também é gerado nas estações de tratamento de esgoto durante a decomposição anaeróbia da matéria orgânica. A presença deste poluente no ar causa incômodo aos moradores vizinhos às estações, podendo provocar danos à saúde. Dessa forma, o objetivo deste estudo foi determinar a concentração de H_2S nas imediações de duas estações de tratamento de esgotos de Curitiba/PR e avaliar os possíveis impactos na saúde humana. Foram realizadas 8 campanhas de amostragem, entre agosto de 2013 e março de 2014, com utilização de amostradores passivos sendo que as análises das 84 amostras coletadas foram realizadas por meio de espectrofotometria. A relação entre a concentração interna e externa de residências também foi avaliada e os resultados mostram uma possível acumulação do poluente no interior das mesmas. Os resultados encontrados sugerem que as pessoas expostas a estes níveis de concentração de H_2S podem sofrer diversos efeitos adversos à saúde, uma vez que a faixa de concentração média variou de 0,14 a 32 $\mu g.m^{-3}$. Observou-se que as maiores concentrações de H_2S foram registradas nas residências mais próximas das estações de tratamento de esgoto, conforme esperado, e no período de verão, quando as temperaturas ambientes são mais elevadas.

Palavras-chave: Poluição atmosférica. Odor. Sulfeto de hidrogênio. Tratamento anaeróbio de efluentes. Risco à saúde.

ABSTRACT

Population growth and industrialization process, even bringing benefits to the population, may also cause adverse effects. Particularly, air pollution is one of the main environmental problems and has caused, over the years, damage to the environment and to the human health. Among the pollutants responsible for such damage is hydrogen sulfide (H_2S), which can be detected by the human nose, even at low concentrations, due to its characteristic odor. The H_2S is generated in wastewater treatment plants (WWTP) during the anaerobic decomposition of organic matter. Its presence in the air can cause nuisance to the WWTP's neighborhood, potentially causing damage to health. Thus, the aim of this study was to determine the concentration of H_2S in the vicinity of two WWTP's in Curitiba / PR and evaluate the possible impacts on human health. Eight sampling campaigns were performed, between August 2013 and March 2014, with the use of passive samplers. The 84 collected samples were analyzed by UV-Vis Spectrophotometry. The relationship between internal and external concentration was also assessed and the results show a possible accumulation of pollutants inside the residences. H_2S concentrations ranged from 0.14 to 32 $\mu g.m^{-3}$, which can cause many adverse health effects for the exposed citizens. Higher concentrations of H_2S were recorded in the residences that are closer to the WWTP's, as expected, and during the summer when ambient temperatures are higher.

Key-words: Air pollution. Odor. Hydrogen sulfide. Anaerobic wastewater treatment. Health risk.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	13
2 OBJETIVOS	15
2.1 Objetivo Geral	15
2.2 Objetivos Específicos	15
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
3.1 A poluição atmosférica	16
3.2 O ciclo do enxofre	18
3.3 Características do sulfeto de hidrogênio	19
3.4 A poluição atmosférica e o sulfeto de hidrogênio (H ₂ S)	19
3.4.1 O H ₂ S e a geração de odor em estações de tratamento de esgoto	20
3.4.2 Tratamento de esgotos e reclamações sobre odores	22
3.4.3 Problemas relacionados à poluição por H ₂ S	24
3.5 Poluição do ar em ambientes internos	26
3.6 Avaliação do risco à saúde pela exposição ao H ₂ S	27
3.7 Métodos analíticos de mensuração de H ₂ S na atmosfera	29
3.7.1 Métodos de Amostragem	30
3.7.2 Métodos de Análise	31
3.8 Aspectos legais da poluição atmosférica (odores)	33
4 MATERIAIS E MÉTODOS	35
4.1 Locais de Amostragem	35
4.2 Amostragem	40
4.3 Extração e Análise do H ₂ S	41
4.4 Padrões e Curvas analíticas	43
4.5 Cálculo da concentração	44
4.6 Cálculo da incerteza	46
4.6.1 Incerteza na preparação dos reagentes	47
4.6.2 Incerteza na extração	47
4.6.3 Incerteza do operador	48
4.6.4 Incerteza do espectrofotômetro	48
4.6.5 Incerteza da amostragem	48
4.6.6 Incerteza percentual total	48
4.7 Espacialização da pluma de contaminação do H ₂ S	49
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	50

5.1 ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DE ESGOTOS (ETE) A.....	50
5.2 Relação I/E para a ETE A.....	53
5.3 Avaliação da relação entre distância e a concentração de H ₂ S.....	55
5.4 Relação entre a temperatura e a concentração.....	58
5.5 ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DE ESGOTOS (ETE) B.....	60
5.6 Relação I/E para a ETE B.....	61
5.7 Resultados dos Cálculos do quociente de risco.....	63
5.8 Comparação dos resultados obtidos com outros estudos.....	65
5.9 Alternativas para eliminação de odores.....	66
5.9.1 Biofiltros.....	66
5.9.2 Biolavadores.....	67
5.9.3 Lavadores químicos.....	67
5.9.4 Oxidação térmica.....	67
5.9.5 Oxidação catalítica.....	68
5.9.6 Condensação.....	68
5.9.7 Adsorção.....	68
5.9.8 Considerações sobre a adoção de alternativas para eliminação de odores.....	68
6 CONCLUSÕES.....	70
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	72
APÊNDICES.....	80

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - PRINCIPAIS CARACTERÍSTICAS FÍSICAS E QUÍMICAS DO H ₂ S	19
TABELA 2 - ESTABELECIMENTO DA RELAÇÃO DOSE-EFEITO DO H ₂ S.....	25
TABELA 3 - INCERTEZA DOS EQUIPAMENTOS E VIDRARIAS	47
TABELA 4 - TEMPERATURA MÉDIA DURANTE AS CAMPANHAS DE AMOSTRAGEM NA ETE A	50
TABELA 5 - VALORES DE R _{I/E} PARA AS CONCENTRAÇÕES DE H ₂ S REGISTRADAS NOS PONTOS DE AMOSTRAGEM 1 E 2 DA ETE A	54
TABELA 6 - MÉDIAS DAS CONCENTRAÇÕES E TEMPERATURAS NA ETE A.....	58
TABELA 7 - VALORES DE R _{I/E} PARA AS CONCENTRAÇÕES DE H ₂ S REGISTRADAS NAS IMEDIAÇÕES DA ETE B	62
TABELA 8 - AVALIAÇÃO DO RISCO (RAIS) POR TIPO DE INDIVÍDUO	64
TABELA 9 - ESTUDOS SOBRE SULFETO DE HIDROGÊNIO	66

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DO CICLO DO ENXOFRE	18
FIGURA 2 - REATOR ANAERÓBIO DE FLUXO ASCENDENTE E MANTA DE LODO	21
FIGURA 3 - REAÇÕES DOS GASES NO INTERIOR DA TUBULAÇÃO DE ESGOTO.....	24
FIGURA 4 - MAPA DE LOCALIZAÇÃO DAS ETE'S.....	35
FIGURA 5 - DISTRIBUIÇÃO DE FREQUENCIA DAS VELOCIDADES E DIREÇÕES DO VENTO PARA A ESTAÇÃO INVERNO	36
FIGURA 6 - DISTRIBUIÇÃO DE FREQUENCIA DAS VELOCIDADES E DIREÇÕES DO VENTO PARA A ESTAÇÃO VERÃO.....	37
FIGURA 7 - LOCALIZAÇÃO DOS AMOSTRADORES EM RELAÇÃO À ETE A.....	38
FIGURA 8 - LOCALIZAÇÃO DOS AMOSTRADORES EM RELAÇÃO À ETE B.....	39
FIGURA 9 - CONJUNTO PARA AMOSTRAGEM DE H ₂ S.....	40
FIGURA 10 - CARTUCHO ADSORVENTE PARA H ₂ S.....	40
FIGURA 11 - DIFUSORES AXIAIS E RADIAIS.....	41
FIGURA 12 - REAÇÃO QUÍMICA PARA GERAÇÃO DO AZUL DE METILENO	42
FIGURA 13 - PREPARAÇÃO DOS PADRÕES ANALÍTICOS.	43
FIGURA 14 - CURVA ANALÍTICA PARA AS SOLUÇÕES PADRÃO (A, B, C, D, E, F, G, H).....	44
FIGURA 15 - TERMÔMETRO RADIELLO	45
FIGURA 16 - CONCENTRAÇÕES DE H ₂ S EM DIFERENTES PONTOS NAS PROXIMIDADES DA ETE A (µg.m ⁻³) (PONTOS 1 A 6).....	51
FIGURA 17 - CONCENTRAÇÕES DE H ₂ S EM DIFERENTES PONTOS NAS PROXIMIDADES DA ETE A (µg.m ⁻³) (PONTOS 7 A 13).....	52
FIGURA 18 - CONCENTRAÇÕES INTERNAS E EXTERNAS DE H ₂ S PARA O PONTO DE AMOSTRAGEM 1 NA ETE A	53
FIGURA 19 - CONCENTRAÇÕES INTERNAS E EXTERNAS DE H ₂ S PARA O PONTO DE AMOSTRAGEM 2 NA ETE A	54
FIGURA 20 - ESPACIALIZAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE H ₂ S PARA A CAMPANHA 2 NAS PROXIMIDADES DA ETE A.....	56
FIGURA 21 - ESPACIALIZAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE H ₂ S PARA A CAMPANHA 4 NAS PROXIMIDADES DA ETE A.....	57
FIGURA 22 - CONCENTRAÇÃO X TEMPERATURA - ETE A	59
FIGURA 23 - CONCENTRAÇÃO X TEMPERATURA - ETE A - CAMPANHAS 1, 2 E 4.....	59
FIGURA 24 - CONCENTRAÇÕES DE H ₂ S NOS PONTOS DA ETE B E NO PONTO DE CONTROLE 1 DA ETA A (µg.m ⁻³).....	61

FIGURA 25 - CONCENTRAÇÕES INTERNAS E EXTERNAS DE H ₂ S PARA O PONTO DE AMOSTRAGEM 1 NA ETE B	62
FIGURA 26 - CONCENTRAÇÕES INTERNAS E EXTERNAS DE H ₂ S PARA O PONTO DE AMOSTRAGEM 3 NA ETE B	63

1 INTRODUÇÃO

As alterações do meio ambiente, causadas pelas atividades antrópicas, trazem muitas vezes como consequência a geração de impactos ambientais. A partir da Revolução Industrial, iniciada no final do século 19, essas alterações se intensificaram e com isso a degradação ambiental também. O crescimento populacional mundial, a industrialização, e o consumismo também são fatores que contribuem negativamente para este quadro.

Para atender as demandas da sociedade, utiliza-se e industrializa-se matéria prima, geralmente oriunda de recursos naturais. Este processo gera poluição, que pode ser definida como uma alteração indesejável nas características físicas, químicas ou biológicas da atmosfera, litosfera ou hidrosfera, que cause ou possa causar danos à saúde ou ao meio ambiente e está relacionada à concentração ou quantidade de poluentes presentes na água, no ar ou no solo.

Atualmente buscamos soluções para mitigar os impactos ambientais causados pelas atividades humanas e assim diminuir ou evitar a poluição ambiental. Um exemplo disso é a construção das estações para tratamento de esgotos domésticos, antes lançados diretamente no solo ou nos cursos d'água.

No entanto, a partir do tratamento do esgoto doméstico surgem outros problemas que também devem ser avaliados e mitigados, como a emissão de gases, que além de poluir o ar, ainda causam incomodo e problemas de saúde aos moradores do entorno das estações.

Uma queixa comum dos moradores vizinhos às estações de tratamento de esgoto (ETE's) se refere ao odor, que é provocado pela emissão de gases (geralmente compostos de enxofre ou nitrogênio) resultantes da digestão anaeróbia da matéria orgânica e que podem ser sentidos mesmo em concentrações muito baixas.

Durante os últimos anos, as queixas têm aumentado significativamente devido a conscientização da população acerca de seus direitos, construção de novas estações e as pressões urbanas que forçam a construção de residências em áreas próximas às ETE's.

Um dos gases causadores do odor nas imediações das ETE's é o gás sulfídrico (H_2S). Além do desconforto devido ao forte odor de ovo podre, este gás

pode causar irritação nos olhos, dificuldades respiratórias, e até o óbito, dependendo da concentração inalada.

Adicionalmente, em combinação com o ozônio, o H_2S na atmosfera pode ser oxidado a SO_2 , constituindo assim uma fonte deste poluente, que pode se combinar com moléculas de água, gerando o ácido sulfúrico, que causa sérios danos principalmente à flora e à agricultura.

A necessidade de respirarmos um ar com composição adequada e saudável exige uma vigilância contínua sobre as interferências sofridas pela atmosfera. Essa vigilância e o controle correspondente são exercidos por meio de atividades de identificação e quantificação de substâncias poluentes e pela exigência de instalação e operação de equipamentos antipoluidores nas fontes emissoras.

A quantificação da concentração do H_2S nas imediações das estações de tratamento de esgoto pode servir como ferramenta para avaliar o risco a que a população circunvizinha está exposta. No entanto, nota-se uma carência de estudos que objetivam a quantificação de H_2S com enfoque nos efeitos relacionados ao meio ambiente e à saúde humana, especialmente no Brasil.

Dessa forma, a realização do presente estudo se justifica pela necessidade de determinar a concentração de H_2S nas áreas próximas às ETE's, uma vez que os dados obtidos podem ser usados para: mediar os conflitos entre a população e a empresa de saneamento; servir de parâmetro para avaliação dos riscos à saúde que a população exposta está sujeita; mostrar a necessidade de adoção de medidas para diminuir a emissão de compostos odorantes, especialmente o H_2S ; e promover a adoção de políticas públicas que garantam o planejamento urbano de forma a evitar a urbanização próximo a estas áreas.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Determinar a concentração de sulfeto de hidrogênio (H_2S) nas proximidades de duas estações de tratamento de esgoto em Curitiba.

2.2 Objetivos Específicos

- Determinar as concentrações de H_2S nas imediações das ETE's por meio de amostragem passiva e análise por espectrofotometria;
- Determinar as concentrações de H_2S no interior de residências próximas às ETE's;
- Verificar a influência da temperatura na geração de odores;
- Verificar a variação nas concentrações de H_2S em função da distância das ETE's;
- Identificar os possíveis danos à saúde da população afetada pela presença do H_2S , de acordo com a concentração encontrada, por meio da modelagem de risco;

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 A poluição atmosférica

A atmosfera é uma camada gasosa que envolve a Terra, sendo composta basicamente por 78,05% de N₂, 20,95% de O₂ e 0,93% de Ar, 0,035 de CO₂, sendo o restante composto por vapor de água e outros gases (FELLENBERG, 1980). Mas o lançamento de compostos químicos ou outros materiais no ar causa alteração da composição física e/ou química natural da atmosfera, gerando o processo que conhecemos por poluição (BRAGA, 2005).

A poluição atmosférica pode ser de origem natural ou antrópica. De acordo com Lyra (2008), as principais fontes de emissões naturais são os sprays marinhos, as erupções vulcânicas e os processos biológicos. Dentre as emissões de fontes antrópicas se destacam a queima de combustíveis fósseis e os processos industriais.

Outras atividades e processos também podem resultar em poluição atmosférica. Nos centros urbanos, o tratamento dos resíduos sólidos e do esgoto sanitário doméstico podem gerar poluentes atmosféricos capazes de causar danos à saúde humana e ao meio ambiente.

Podemos considerar como poluente atmosférico qualquer forma de matéria ou energia com intensidade e em quantidade, concentração, tempo ou características em desacordo com os níveis estabelecidos, e que tornem ou possam tornar o ar: impróprio, nocivo ou ofensivo à saúde; inconveniente ao bem-estar público; danoso aos materiais, à fauna e flora; prejudicial à segurança ao uso e gozo da propriedade e às atividades normais da comunidade (CONAMA, 1990).

Os poluentes são classificados em poluentes primários, que são aqueles que atingem o receptor na forma que foram emitidos, e poluentes secundários, que são aqueles formados na atmosfera através da reação química entre poluentes primários e/ou com os constituintes normais da atmosfera, com ou sem foto-ativação (CETESB, 1978).

Segundo Braga (2005), os principais poluentes atmosféricos são monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO₂), óxidos de enxofre (SO₂, SO₃), óxidos de nitrogênio (NO_x), hidrocarbonetos, oxidantes fotoquímicos, material particulado,

asbesto, metais, gás fluorídrico (HF), amônia (NH₃), gás sulfídrico (H₂S), pesticidas e herbicidas, além das substâncias radioativas.

De uma forma mais geral, os poluentes atmosféricos incluem gases de efeito estufa, gases tóxicos, material particulado, e outros compostos que reagem com a água na atmosfera formando ácidos, metais pesados, e ozônio.

Embora existam vários poluentes atmosféricos, o CONAMA (1990), estabeleceu padrões de qualidade do ar apenas para material particulado, fumaça, partículas inaláveis, dióxido de enxofre, monóxido de carbono, ozônio e dióxido de nitrogênio.

A poluição do ar pode causar vários efeitos como a redução da visibilidade, danos em estruturas, perda de produção agrícola, problemas de saúde em seres humanos e animais e danos ao meio ambiente de uma forma geral.

Segundo Duchiate (1992), uma vasta literatura vem comprovando através de numerosos estudos, em diversas partes do mundo, a influência da poluição do ar na mortalidade humana. Ainda, segundo o mesmo autor, apesar de estudos laboratoriais e populacionais já terem demonstrado o papel lesivo da poluição do ar para as vias respiratórias, esta preocupação ainda não se traduz em propostas concretas nas recomendações oficiais.

Entre os problemas relacionados com a poluição da atmosfera está a geração de odores, geralmente próximo das fontes de emissão do poluente.

Os odores são sensações provocadas por moléculas de naturezas diversas que interagem com o sistema olfativo, causando impulsos transmitidos ao cérebro, que uma vez processados, relacionam a substância odorífera à memória olfativa dos indivíduos (RODRIGUES, 2011).

Além do incômodo, os gases odorantes podem causar problemas de saúde e, dependendo da concentração, podem causar a síndrome do desconforto respiratório, danos neurológicos e até óbito nas comunidades no entorno das fontes emissoras (RODRIGUES, 2011).

Os odores são gerados por misturas complexas de moléculas químicas com enxofre (H₂S, mercaptanas), nitrogênio (NH₃ e aminas), fenóis, aldeídos, cetonas, alcoóis, e ácidos orgânicos (BELLI FILHO *et al.*, 2001). Tal poluição pode causar maior impacto na população vizinha às estações de tratamento de esgoto (GOSTELOW, PARSONS E STUETZ, 2001).

3.2 O ciclo do enxofre

O enxofre é um elemento essencial à vida na Terra, sendo alguns de seus compostos de grande importância biológica. Alguns organismos vivos, incluindo plantas, assimilam espécies contendo enxofre, enquanto que ao mesmo tempo, várias formas de enxofre são emitidas como produto final de seus metabolismos (MARTINS *et al.*, 2003).

O ciclo do enxofre (FIGURA 1) pode ser compreendido como um conjunto de transformações entre as espécies de enxofre presentes na litosfera, hidrosfera, biosfera e atmosfera. Pode-se assumir que o planeta Terra é um sistema fechado em termos de fluxo de massa, sem entrada ou saída de material (MARTINS *et al.*, 2003).

O ciclo do enxofre é basicamente sedimentar e seus principais reservatórios são o subsolo, as rochas e os minerais (ASHBY, 2013). As principais espécies gasosas que chegam à atmosfera são o SO_2 , produto principalmente da combustão e erupções vulcânicas, o H_2S , emitido por águas ou regiões úmidas do continente que contêm pouco oxigênio e, dimetilsulfeto emitido por fitoplânctons existentes na superfície dos oceanos. Na água, a forma do enxofre mais comum dissolvida é o sulfato (SO_4^{2-}). No processo de redução de sulfato (SO_4^{2-}) a sulfeto (S^{2-}), parte deste, ao reagir com íons metálicos é fixado na litosfera, na forma de rochas e sedimentos (MARTINS *et al.*, 2003).

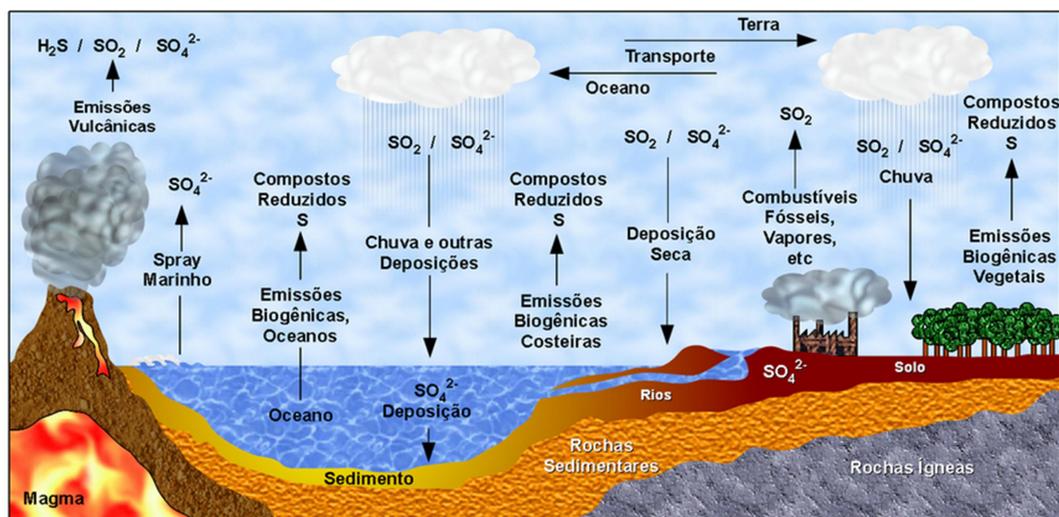


FIGURA 1 - REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DO CICLO DO ENXOFRE
FONTE: Adaptado de Martins e Andrade (2002)

3.3 Características do sulfeto de hidrogênio

O sulfeto de hidrogênio é um contaminante do ar atmosférico de grande importância devido às suas características de toxicidade e corrosividade. As principais propriedades físicas e químicas do sulfeto de hidrogênio são apresentadas na TABELA 1.

Conforme a Agência de Proteção Ambiental Americana, o H₂S é um gás incolor, inflamável com odor característico de “ovo podre”, sendo detectado pela maioria dos indivíduos em concentrações extremamente baixas, da ordem de 2 a 4 ppb (USEPA, 2003).

O H₂S se dissolve em água e óleo, e pode ser liberado quando esses líquidos são aquecidos, despressurizados ou agitados. O H₂S entra em combustão e explode facilmente, e durante a queima ocorre a emissão de dióxido de enxofre, que é outro gás tóxico e de cheiro forte e irritante (Azevedo *et al.*, 1999).

TABELA 1 - PRINCIPAIS CARACTERÍSTICAS FÍSICAS E QUÍMICAS DO H₂S

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

FONTE: USEPA (2003)

3.4 A poluição atmosférica e o sulfeto de hidrogênio (H₂S)

A poluição atmosférica causada pelo sulfeto de hidrogênio pode ter origem na natureza e nos segmentos industriais. Na natureza o H₂S é proveniente dos campos de petróleo e gás natural, das águas subterrâneas, das zonas pantanosas, das jazidas de sal, de carvão, de minérios sulfetados e da erupção de vulcões. Nos segmentos industriais é proveniente de processos de remoção química e/ou lavagem de gases ácidos, de sistemas de tratamento de efluentes, de fermentações, etc. (MAINIER e VIOLA, 2005).

De acordo com Cruz e Campos (2008), outras atividades, como aquelas relacionadas com a agricultura (principalmente pela utilização de fertilizantes) e com os corpos d'água eutrofizados, também contribuem para a emissão de compostos reduzidos de enxofre para a atmosfera.

Resultados encontrados por Kourtidis (2008) na Grécia em seu estudo sobre a influência do tráfego de veículos e a geração de H₂S, bem como os resultados encontrados por Campos *et al.* (2010a) em um estudo realizado num campo de petróleo no Brasil comprovam a emissão de H₂S por estas fontes.

3.4.1 O H₂S e a geração de odor em estações de tratamento de esgoto

De acordo com Antunes (2006), as emissões gasosas das ETE's recebem uma atenção menor se comparadas às emissões do efluente líquido e do lodo, provavelmente pelo fato das emissões gasosas, aparentemente, causarem menores riscos à saúde humana e ao meio ambiente. Porém, a preocupação da população com a emissão de odores pelas ETE's está aumentando, uma vez que, os odores podem causar um grande impacto na população vizinha, afetando sua qualidade de vida, levando a problemas diretos e indiretos e degradando a imagem da companhia de saneamento junto ao público.

A emissão de odor a partir de estações de tratamento de esgoto é considerada a principal causa de perturbação, notado pela população que vive nas imediações (ZARRA, NADDEO e BELGIORNO, 2008). Normalmente estes odores são causados por gases produzidos na decomposição anaeróbia da matéria orgânica (SILVA, 2007).

Para Zarra, Naddeo e Belgiorno (2008), o odor emitido pelas estações de tratamento de esgotos é proveniente da degradação da matéria orgânica por microorganismos em condições anaeróbias e, segundo Belli Filho *et al.* (2001), Cruz e Campos (2008) e Campos *et al.* (2010a), o H₂S é o principal poluente que confere o mau cheiro às áreas próximas à sua fonte de emissão, sendo percebido mesmo em concentrações muito baixas ($\approx 2 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$).

De acordo com Ludovice, Pinto e Neder (1997), nos sistemas de tratamento de esgotos contendo altas concentrações de sulfato, o H₂S é produzido em várias fases do tratamento, como nas estações elevatórias de esgoto, decantadores e reatores anaeróbios (FIGURA 2).

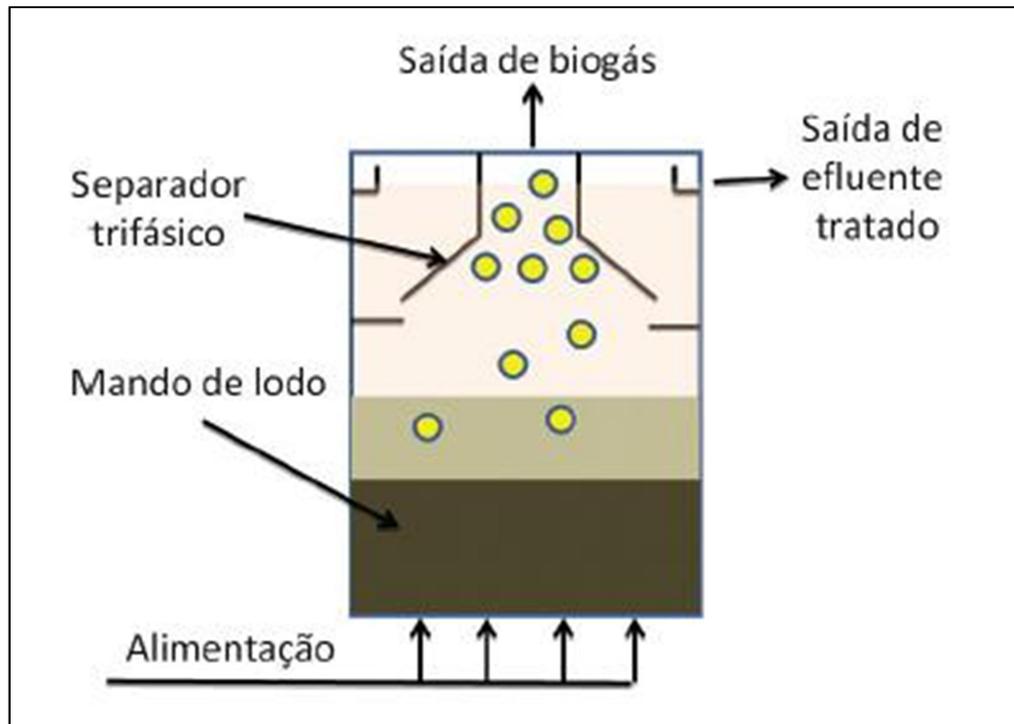


FIGURA 2 - REATOR ANAERÓBIO DE FLUXO ASCENDENTE E MANTA DE LODO
FONTE: Sanepar (2014)

Os sulfetos podem ser produzidos pela redução biológica de sulfatos e outros compostos orgânicos contendo enxofre, presentes nos esgotos sanitários. A presença da forma não dissociada do H_2S está condicionada a parâmetros como temperatura e pH . A quantidade produzida ainda depende de parâmetros como carga orgânica, composição do substrato e do processo de competição entre as bactérias sulforedutoras e metanogênicas (BELLI FILHO *et al.*, 2001).

Antunes (2006) cita que a geração de odores por águas residuais é menos provável quando a temperatura do efluente está entre 10 e 16°C. Da mesma forma, a geração de odores é maior quando a temperatura é superior a 16°C devido ao aumento da atividade microbológica.

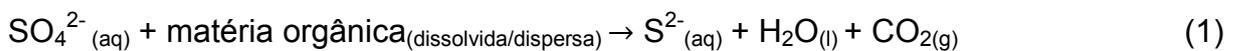
Antunes (2006), também cita que ocorre um aumento de geração de sulfeto de hidrogênio quando o pH do efluente está abaixo de 7,0.

A produção de sulfetos é um processo no qual o sulfato e outros compostos à base de enxofre são utilizados como aceptores de elétrons, durante a oxidação de compostos orgânicos. Neste processo, sulfato, sulfito e outros compostos sulfurados são reduzidos a sulfeto, através da ação de um grupo de bactérias anaeróbias

estritas, denominadas bactérias redutoras de sulfato ou bactérias sulfuredutoras (CHERNICHARO, 2010).

Segundo Szarblewski, Schneider e Machado (2012), o Sulfato (SO_4^{2-}) em solução aquosa contendo matéria orgânica dissolvida é convertido em sulfeto (S^{2-}), água e gás carbônico. O sulfeto então se combina com dois átomos de hidrogênio (H^+) formando o H_2S .

Segundo Szarblewski, Schneider e Machado (2012), as principais reações que ocorrem para a formação do H_2S são as seguintes:



Bruno *et al.* (2007), complementa que condições ambientais tais como pressão, umidade relativa do ar, temperatura, velocidade e direção do vento, também influenciam significativamente na produção e na dispersão do H_2S na atmosfera e conseqüentemente na intensidade do odor.

De acordo com Stuetz, Fenner e Engin (1999), os problemas de odor nas estações de tratamento de esgotos continuaram crescendo significativamente nos últimos anos e, segundo Bruno *et al.* (2007), é considerado o impacto ambiental mais notado da atividade.

3.4.2 Tratamento de esgotos e reclamações sobre odores

Reynolds (2014) elencou as 10 maiores estações de tratamento de esgoto do mundo. Dentre elas, 8 possuem sistema anaeróbio de tratamento e estão localizadas em Boston, Detroit, Los Angeles e Washington nos Estados Unidos, Shangai e Hong Kong na China, Cairo, no Egito, Paris, na França e Tokyo no Japão. Por terem sistemas anaeróbios de tratamento dos esgotos, estas estações podem emitir compostos odorantes como o sulfeto de hidrogênio.

Reportagens publicadas em diversos países sobre reclamações acerca de odores próximos às ETE's comprovam que este impacto ambiental, que pode provocar danos à saúde humana, ocorre em diversas partes do mundo.

Os jornais americanos Post Gazette em 2009 (Michel, 2009), The New York Times, em 2011 (Wall, 2011), Portland Press Herald em 2012 (Billings, 2012), The Press Enterprise em 2012 (Stokley, 2012), Hawaii News Now (Havaí) em 2013 (Daysog, 2013), The Record (Nova Jersey) em 2014 (Olohan, 2014), YumaSun (Arizona) em 2014 (Knaub, 2014), e WFLA em 2014 (Bernard, 2014), publicaram reportagens contendo reclamações de moradores acerca de odores emitidos pelas ETE's da cidade, destacando os números crescentes das reclamações, a ocorrência de reuniões com a comunidade, e as cobranças pela melhoria dos processos e eliminação dos mal odores.

Estas são apenas algumas reportagens sobre reclamações dos americanos com relação aos odores emitidos por estações de tratamento de esgotos em diversas regiões do país.

O jornal espanhol Eroski Consumer, traz uma reportagem sobre os odores que estão afetando a saúde de 25% da população de Madri e Barcelona, e entre 13 e 20% da população européia e cita as estações de tratamento de esgoto e o sulfeto de hidrogênio como os principais responsáveis (Muerza, 2014). O jornal Diário de Avisos de Tenerife também reporta queixas dos moradores de Puerto de La Cruz sobre os odores das ETE's (Febles, 2011). Outro jornal espanhol, o Heraldo, traz a manchete "Zaragoza e dezenas de municípios seguem sofrendo problemas de odores" (Aristu, 2009).

Na Inglaterra, a página Nearly Legal, publicou a reportagem "Not smelling of roses", numa alusão aos problemas relacionados ao odor que a população de Middlesex está sofrendo (Peaker, 2012).

Os moradores de Seul, na Coréia do Sul, criaram inclusive uma página em rede social para reclamações sobre o odor emitido pelas ETE's da cidade.

No Brasil, são frequentes as reclamações, conforme noticiou o Jornal Paraná Online (Pereira, 2013) acerca do odor emitido por ETE's na região metropolitana de Curitiba, PR. O jornal Cruzeiro do Sul, de Sorocaba, SP, também denunciou a reclamação de moradores em virtude do mau cheiro atribuído a ETE Guimarães (Gonçalves Jr., 2013). Notícias como estas são frequentes nos jornais em todas as regiões do Brasil. Em alguns casos as reclamações chegam a virar processos judiciais, ações no Ministério Público ou formação de Comissões de Inquérito, conforme ocorrido em Araucária, PR (Jornal O Popular do Paraná, 2014).

Estas reportagens e informações comprovam que os problemas relacionados ao odor proveniente de ETE's causam impactos na população mesmo em países que a legislação e o controle destas emissões são bastante rígidas.

3.4.3 Problemas relacionados à poluição por H₂S

Sobre os impactos causados pela ação de sulfetos, Azevedo *et al.* (1999) citam ocorrências de corrosão de materiais tais como cobre, concreto, latão, bronze, monel (cobre e níquel) e prata, danos sobre equipamentos elétricos, além da corrosão de pórticos metálicos de sustentação de bombas, escadas de marinho, tampões de poços de inspeção, tubulações forjadas etc. Na FIGURA 3, pode ser observado com o H₂S ataca a tubulação de concreto da rede coletora de esgotos.

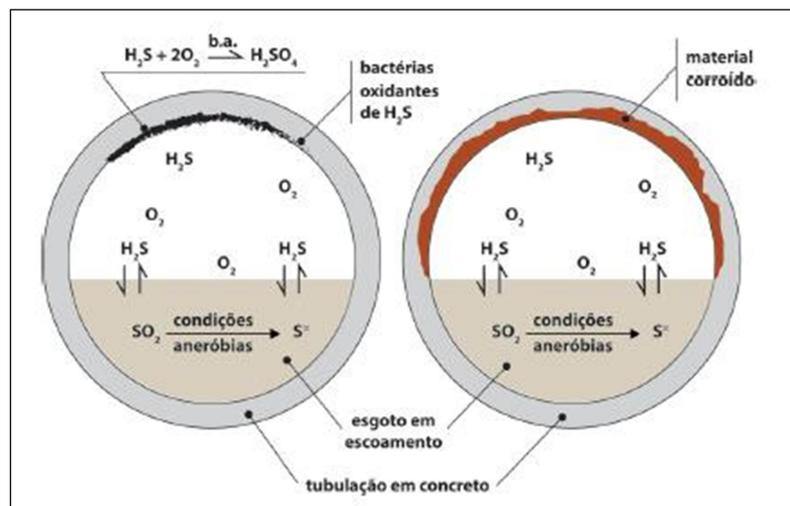


FIGURA 3 - REAÇÕES DOS GASES NO INTERIOR DA TUBULAÇÃO DE ESGOTO

Fonte: Revista TAE (2013)

O H₂S pode provocar danos em áreas agrícolas, reduzindo a produtividade das culturas, e danos ao meio ambiente de uma forma geral. Ainda, pode provocar a deterioração de patrimônios culturais e desvalorização imobiliária (USEPA, 2003).

Gonçalves, Rocha e Cardoso (2009), salientam que o sulfeto, durante o tratamento anaeróbio, pode ocasionar diversos problemas físico-químicos (corrosão, odores, aumento na concentração da demanda química de oxigênio (DQO) no efluente) e/ou biológicos (toxicidade, inibição do metabolismo microbiano), devido à produção de sulfeto de hidrogênio.

A literatura e a mídia têm mostrado que os vazamentos industriais deste gás resultam em mortes ou podem ocasionar lesões irreparáveis nos seres humanos e no meio ambiente, servindo educacionalmente para alertar a necessidade de normas e procedimentos para inibir e/ou impedir tais vazamentos (MAINIER e VIOLA, 2005).

De acordo com Kourtidis, Kelesis e Petrakakis (2008), em relação aos problemas relacionados à saúde, o H₂S pode provocar, além do incômodo pelo mau cheiro, náusea, vômito, dor de cabeça, perda de apetite e distúrbios do sono aos moradores do entorno das instalações geradoras do poluente. Existem também casos de óbitos de pessoas que foram expostas à altas concentrações de H₂S (BRUNO *et al.*, 2007).

Segundo a Organização Mundial da Saúde, o primeiro efeito da presença de H₂S na atmosfera em baixas concentrações é o odor. A relação entre a concentração do H₂S na atmosfera e seu efeito na saúde humana está apresentada na TABELA 2 (WHO, 1981)

TABELA 2 - ESTABELECIMENTO DA RELAÇÃO DOSE-EFEITO DO H₂S

CONCENTRAÇÃO DE H ₂ S (ppmv)	EFEITO NA SAÚDE HUMANA
0,1	Odor detectável
3	Odor ofensivo
10	Dor de cabeça, náusea, garganta e olhos irritados
50	Danos nos olhos
100	Perda de olfato, conjuntivite, dificuldades respiratórias
300	Edema pulmonar
500	Forte estimulação nervosa
500-700	Perda de consciência e possibilidade de morte em 30-60 minutos
700-1000	Perda de consciência rápida
1000-2000	Colapso respiratório imediato, paralisia, morte em alguns minutos

FONTE: Antunes (2006)

A principal via de exposição é a inalação e o gás é rapidamente absorvido pelos pulmões. A absorção através da pele é mínima. No entanto, com a exposição contínua de baixo nível, ou em altas concentrações, uma pessoa perde a sua capacidade de sentir o cheiro do gás, mesmo que ele ainda esteja presente (fadiga olfatória). Isto pode acontecer muito rapidamente e sob elevadas concentrações, a capacidade de sentir o cheiro do gás pode ser perdida instantaneamente, o que pode se tornar fatal (OSHA, 2005).

3.5 Poluição do ar em ambientes internos

A qualidade do ar em ambientes internos tornou-se um importante tema de pesquisa na área de saúde pública nos últimos 15 anos. Esse interesse iniciou-se após a descoberta de que baixas taxas de troca de ar nestes ambientes ocasionam um aumento considerável na concentração de poluentes (BRICKUS e AQUINO NETO, 1998).

Uma análise muito utilizada nos estudos de poluição atmosférica, conforme apresentaram Stranger, Potgieter-Vermaak e Van Grieken (2008), Avigo Júnior (2008), Borillo (2011), Chen e Zhao (2011), é a relação entre a concentração do poluente no ar interno e externo das edificações. A relação interna/externa ($R_{I/E}$) nos permite avaliar se a fonte do poluente está no interior da edificação estudada ou se provém de uma fonte externa. Segundo Chen e Zhao (2011), a $R_{I/E}$ representa diretamente a relação entre a concentração do poluente no interior e no exterior das residências, que é muito fácil de entender e amplamente utilizado. Assim, os dados da $R_{I/E}$ proporcionam uma impressão geral sobre esta relação e é calculado através da seguinte fórmula:

$$R_{I/E} = \frac{C_I}{C_E}$$

Onde:

$R_{I/E}$ = relação interna/externa;

C_I = concentração do poluente na área interna do local estudado;

C_E = concentração do poluente na área externa do local estudado.

De acordo com Zabiegala (2006), este parâmetro calculado permite-nos, com considerável aproximação, apontar para as causas da má qualidade do ar interior e indica a origem dos poluentes. Assim, $R_{I/E} > 1$ indica que as fontes de emissão internas são as principais responsáveis pela qualidade do ar interior. Com o valor de $R_{I/E} = 1$ indica para o fato de fontes internas e/ou externas influenciarem a qualidade do ar interior com a mesma intensidade e para $R_{I/E} < 1$ é o indicativo que a qualidade do ar exterior determina a qualidade do ar interior, de forma predominante.

Alguns fatores como a possibilidade de acumulação do poluente nos ambientes internos, a falta de ventilação destes ambientes e a alta potencialidade de dispersão dos poluentes em ambientes externos, podem levar a interpretação equivocada dos valores de $R_{I/E}$. O padrão da edificação também é um fator que deve ser considerado, pois casas de alto padrão tendem a ser mais isolantes de fatores externos.

Normalmente, a maneira mais eficaz de melhorar a qualidade do ar interior é controlar as fontes de emissões de poluição. A melhor maneira de fazer isso é eliminar fontes individuais de poluentes ou pelo menos reduzir a sua emissão (ZABIEGALA, 2006).

3.6 Avaliação do risco à saúde pela exposição ao H_2S

De acordo com Brilhante e Caldas (1999), a probabilidade de uma substância produzir efeito adverso está relacionada, primeiramente, com a sua potencialidade intrínseca de produzir efeitos tóxicos e, depois, com a susceptibilidade da população exposta. De maneira geral, os efeitos podem ser de dois tipos: sistêmicos e carcinogênicos. Os poluentes sistêmicos são aqueles que produzem efeitos tóxicos outros, que não sejam câncer ou mutação gênica, como é o caso do H_2S .

Com isso, surge a necessidade de fazer a avaliação do risco de efeito adverso na saúde, e para tal, a Agência de Proteção Ambiental Americana (USEPA) desenvolveu o Sistema de Informação de Avaliação de Risco (RAIS, 2014), que é um sistema baseado na web usado para disseminar ferramentas e fornecer informações para as atividades de avaliação de risco. Aproveitando-se de bases de dados pesquisáveis e executáveis, consultas e downloads de dados utilizando as mais recentes tecnologias, o RAIS oferece ferramentas e informações essenciais para o processo de avaliação de risco e pode ser adaptado para atender às necessidades específicas de cada local.

Segundo a USEPA (2011), o risco não carcinogênico é representado pela equação:

$$QR = \frac{CDI}{RfC}$$

Onde:

QR = quociente de risco;

CDI = quantidade diária inalada do poluente;

RfC = concentração de referência para inalação (concentração para a qual não se observam efeitos adversos, incluindo grupos sensíveis) (IRIS, 2003).

De acordo com o manual de avaliação da saúde humana (Parte A) e o guia de orientação suplementar para avaliação do risco a partir de inalação (Parte F) (USEPA, 2011) o CDI é calculado através da equação a seguir:

$$CDI_{res-air-nc} \left(\frac{mg}{m^3} \right) = \frac{C_{air} \left(\frac{\mu g}{m^3} \right) \times EF_{resa} \left(\frac{350 \text{ days}}{\text{year}} \right) \times ED_{resa} (30 \text{ years}) \times ET_{resa} \left(\frac{24 \text{ hours}}{\text{day}} \right) \times \left(\frac{1 \text{ day}}{24 \text{ hours}} \right)}{AT_{resa} \left(\frac{365 \text{ days}}{\text{year}} \times ED_{resa} (30 \text{ years}) \right) \times \left(\frac{1000 \mu g}{1 \text{ mg}} \right)}$$

Onde:

C = concentração do poluente no ar em $\mu\text{g}/\text{m}^3$;

EF = frequência de exposição (dias/ano);

ED = duração da exposição (anos);

ET = tempo de exposição (horas/dia);

AT = tempo médio de exposição (anos)

Todos estes dados (C, EF, ED, ET e AT) são fornecidos pelo usuário e podem ser feitas simulações com diferentes concentrações e tempo de exposição.

Por sua vez, o valor da RfC representa a concentração de referência de inalação para o poluente e pode ser entendido como um limite, que se ultrapassado pode acarretar riscos para a saúde humana. Os valores da RfC utilizadas pelo RAIS são provenientes do Sistema Integrado de Informação de Risco - IRIS (IRIS, 2003).

A RfC para H_2S foi previamente listada na IRIS como $1 \times 10^{-3} \text{ mg}/\text{m}^3$ com base em um estudo de inalação subcrônica por rato, utilizando a inflamação da mucosa nasal, como o ponto final crítico. Após novos estudos o valor da RfC foi baseada numa NOAEL (dose em que não se observa efeito adverso) de $1 \text{ mg}/\text{m}^3$ e um LOAEL (menor dose em que se observa um efeito adverso) de $2,6 \text{ mg}/\text{m}^3$ (IRIS, 2003).

O IRIS é um programa de avaliação de saúde humana que analisa informações sobre os efeitos na saúde que podem resultar da exposição a contaminantes ambientais. Por meio do Programa IRIS, a USEPA fornece com alta qualidade e base científica avaliações de saúde humana para apoiar as atividades de regulação da Agência. A base de dados IRIS contém informações sobre mais de 550 substâncias químicas e sobre os efeitos na saúde humana que podem resultar da exposição a essas várias substâncias no ambiente. A base de dados IRIS é preparada e mantida pelo Centro Nacional de avaliação ambiental da USEPA no âmbito do Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento americano.

O Quociente de Risco assume que existe um nível de exposição abaixo do qual é improvável, mesmo para populações mais sensíveis, a ocorrência de efeitos adversos à saúde, dessa forma, se o valor de $QR < 1$, indica que não existe risco significativo do indivíduo sofrer os efeitos adversos causados pelo poluente. Se o nível de incorporação exceder este limiar (isto é, se $QR > 1$), estará indicando que o contaminante pode vir a ser importante para efeitos potenciais não-carcinogênicos. Como regra, quanto maior o valor do QR acima da unidade, maior o nível de importância (BRILHANTE E CALDAS, (1999), Hu *et al.*, (2012) e USEPA, 2011).

Segundo Brilhante e Caldas (1999), a avaliação de risco é um processo analítico muito útil que gera valiosas contribuições para a gestão do risco, da saúde pública e para a tomada de decisões de política ambiental.

Diversos estudos foram realizados com a utilização do Sistema de Informação e Avaliação de Risco da USEPA, para uma gama bem variada de poluentes, o que demonstra que esta é uma ferramenta confiável e pode ser utilizada para avaliação de riscos à saúde humana pela exposição a poluentes. Hu, *et al.* (2012), Hu, *et al.* (2011), Taner e Pekey, (2013), Andersen *et al.* (2000), Bogdanffy, *et al.* (2001), Baynes, (2012), Xia, *et al.* (2012), Colman Lerner, *et al.* (2012), Thompson, *et al.* (2014) e Yan Lau, *et al.* (2014), são algumas das pesquisas que utilizaram a calculadora de riscos da USEPA para avaliar o impacto de poluentes, como metais pesados, material particulado, poluentes orgânicos e inorgânicos, na saúde humana.

3.7 Métodos analíticos de mensuração de H₂S na atmosfera

Fatores como a preocupação com a qualidade ambiental, o papel dos poluentes nos ciclos globais e principalmente os problemas de saúde relacionados a exposição aos compostos odorantes, fez a demanda referente a determinação de compostos reduzidos de enxofre (CRE) crescer (CRUZ e CAMPOS, (2008) e CAMPOS *et al.*, (2010b)).

Campos *et al.* (2010b) afirmam que a amostragem e análise de compostos reduzidos de enxofre em diferentes matrizes ambientais ainda é um grande desafio para a química analítica, e muitas pesquisas têm sido desenvolvidas para aperfeiçoar técnicas que possam atender as necessidades de cada caso.

3.7.1 Métodos de Amostragem

A amostragem de componentes atmosféricos a nível de traço é um desafio constante, pois sendo o ar um sistema heterogêneo e multifásico, constituído de gases, partículas líquidas, sólidas e heterogêneas, cuja composição varia espacial e temporalmente, é provavelmente a matriz ambiental mais difícil para se obter amostras representativas. De maneira geral, os métodos de amostragem para componentes do ar atmosférico podem ser divididos em três principais tipos: amostragem passiva, amostragem ativa contínua e descontínua (CRUZ e CAMPOS, 2008).

Na amostragem ativa, o ar é succionado para dentro do dispositivo de amostragem com o auxílio de uma bomba de vácuo, sendo necessária a utilização de medidores de fluxo de ar para a determinação do volume de ar amostrado ou da taxa de amostragem. Além da necessidade de energia elétrica, existe a dificuldade de logística com o equipamento principalmente quando operado em áreas remotas, podendo ser utilizado com mais sucesso quando a concentração instantânea de um determinado analito é requerida (CRUZ e CAMPOS, 2008).

Amostradores passivos, também conhecidos como monitores ou dosímetros passivos são dispositivos capazes de fixar compostos gasosos ou vapores da atmosfera, a uma taxa controlada por processos físicos, tais como difusão e permeação, não envolvendo o movimento ativo do ar através do amostrador, ou seja, não necessitando de bomba de sucção para forçar o ar a ser amostrado (CRUZ e CAMPOS, 2002). A técnica de amostragem passiva é bastante empregada

no monitoramento de poluentes atmosféricos, tanto em ambientes externos quanto em ambientes internos (BRUNO *et al.*, 2007).

A coleta passiva de um dado poluente do ar é alcançada por absorção química ou por adsorção física em um meio que, posteriormente, pode ser examinada por métodos ópticos não-destrutivos, entre outros, para quantificar o poluente de interesse (KRUPA e LEGGE, 2000).

Amostradores passivos permitem a quantificação de exposições de poluentes atmosféricos cumulativos, como o total ou a média das concentrações de poluentes ao longo de um período de amostragem (KRUPA e LEGGE, 2000).

Além de monitorar contaminantes orgânicos e inorgânicos no ar, a amostragem passiva tem sido utilizada com sucesso também para monitorar água, sedimentos e solos (CRUZ e CAMPOS, 2008 e NAMIESNIK *et al.*, 2005).

Campos *et al.* (2010a) destacam que desde a década de 80, os modelos de amostradores passivos vêm sendo otimizados e utilizados para monitorar o ambiente atmosférico externo, onde as concentrações são baixas e as condições meteorológicas têm grande influência. A amostragem passiva provou ser uma alternativa viável para monitorar a atmosfera, devido ao seu baixo custo e possibilidade de monitoramento em grandes escalas de tempo e espaço.

Além da redução dos custos, a amostragem passiva não requer equipamentos eletrônicos nem alimentação com energia elétrica, e devido a sua concepção de utilização de adsorvedores, minimiza a perda e decomposição da amostra durante o transporte e estocagem ou durante a análise (NAMIESNIK *et al.*, 2005).

Com as crescentes exigências de monitoramento ambiental, os amostradores passivos ocupam lugar de destaque, representando uma excelente possibilidade de monitoramento a baixo custo, especialmente para amostragens múltiplas em grandes áreas, remotas ou não, e na determinação da resolução espacial de um gás ou vapor, o que tem grande importância no alcance de diferentes objetivos (CRUZ e CAMPOS, 2002).

3.7.2 Métodos de Análise

Vários métodos analíticos para quantificação de compostos reduzidos de enxofre na atmosfera têm sido desenvolvidos: métodos cromatográficos,

espectrofotométricos e fluorimétricos. A maioria deles, atualmente, emprega etapas de separação e pré-concentração anterior à detecção para obter informações qualitativas e quantitativas (CRUZ e CAMPOS, 2008).

Como os níveis de sulfeto de hidrogênio no ar variam de altamente concentrados (fluxos de gases industriais) a extremamente baixos, numerosos métodos analíticos vêm sendo aplicados para a sua determinação (WHO, 1981).

De acordo com Belli Filho *et al.* (2001) e Zarra, Naddeo e Belgiorno (2008) os compostos odorantes podem ser determinados por meio de análises químicas e olfatométricas. As análises químicas identificam e quantificam os compostos responsáveis pelos odores, enquanto que a olfatometria qualifica e apresenta as intensidades odorantes com seus níveis de incômodos.

Dos vários métodos utilizados para a determinação de sulfeto de hidrogênio, o método azul de metileno é considerado um dos mais sensíveis (WHO, 1981, SHANTHI e BALASUBRAMANIAN, 1996 e BOWLES, ERNSTE e KRAMER, 2003).

O método colorimétrico azul de metileno é reconhecido como um método analítico padrão para determinação de sulfeto de hidrogênio, pois apresenta especificidade, precisão e sensibilidade satisfatória (WHO, 1981).

Neste método, o gás sulfídrico é adsorvido em um cartucho microporoso, impregnado com acetato de zinco a partir da atmosfera e precipitado na forma de sulfeto de zinco. O precipitado é então redissolvido e submetido à reação com *N,N*-dimetil-*p*-fenilenodiamônio, na presença de cloreto férrico. A densidade óptica da solução de azul de metileno resultante é medida no espectrofotômetro com o comprimento de onda a 665 nanômetros, e a quantidade correspondente de sulfeto é lido a partir de uma curva analítica previamente obtida (FOGO e POPOWSKY, 1949).

Ainda existem outros equipamentos para determinação de compostos odoríferos na atmosfera como o olfatômetro eletrônico e detectores portáteis. Em alguns estudos são utilizados questionários sociológicos e até mesmo uma comissão de especialistas para detectar a presença e/ou quantificar estes compostos. No entanto, a escolha da técnica, tanto de amostragem quanto de análise, depende do objetivo do estudo, dos recursos financeiros e dos equipamentos disponíveis.

3.8 Aspectos legais da poluição atmosférica (odores)

A Constituição Federal de 1988 no seu artigo 225 preconiza que todos têm direito ao meio ambiente ecologicamente equilibrado, bem de uso comum do povo e essencial à sadia qualidade de vida, impondo-se ao poder público e à coletividade o dever de defendê-lo e preservá-lo para as presentes e futuras gerações. Neste mesmo artigo, primeiro parágrafo, inciso quinto, o texto diz que cabe ao poder público controlar a produção, a comercialização e o emprego de técnicas, métodos e substâncias que comportem risco para a vida, a qualidade de vida e o meio ambiente (Brasil, 1988).

Já a Lei Federal 9.605 de 1998, no seu Artigo 54, define o crime de poluição: causar poluição de qualquer natureza em níveis tais que resultem ou possam resultar em danos à saúde humana, ou que provoquem a mortandade de animais ou a destruição significativa da flora, pode sofrer pena de reclusão, detenção e multa. Ainda, no mesmo artigo, parágrafo segundo, inciso segundo, a pena é aumentada para cinco anos de reclusão para quem causar poluição atmosférica que provoque a retirada, ainda que momentânea, dos habitantes das áreas afetadas, ou que cause danos diretos à saúde da população (BRASIL, 1998).

A Política Nacional de Meio Ambiente, definida pela Lei Federal 6.938 de 1981, em seu artigo terceiro, faz referencia a atividades que afetam o bem-estar da população (BRASIL, 1981). A Resolução 03/1990 do CONAMA além de outras definições e regulamentações estabelece padrões de qualidade do ar para alguns compostos e define poluente atmosférico como sendo qualquer forma de matéria que torne ou possa tornar o ar impróprio, nocivo ou ofensivo a saúde ou inconveniente ao bem estar público (CONAMA, 1990). Se considerarmos o incomodo gerado e os possíveis danos à saúde causados pelas substâncias odoríferas, indiretamente, a legislação brasileira contempla os casos em que a população ou o meio ambiente é impactado por estas substâncias.

No entanto, não existe nenhuma legislação federal brasileira específica em relação aos compostos que geram odores. Alguns estados como São Paulo, Santa Catarina, Goiás e Paraná, possuem textos legais que versam sobre odores, mas em nenhum deles é observada a presença de limites de emissão de determinados compostos ou mesmo padrões de qualidade do ar referente a odores (SCHIRMER, 2004).

No Paraná, a Resolução 016/2014 da Secretaria Estadual do Meio Ambiente, define alguns critérios para controlar a qualidade do ar. No artigo 12, As atividades geradoras de substâncias odoríferas, como estações de tratamento de efluentes, devem seguir as boas práticas de minimização de odores, devendo ser implantadas a uma distância considerada suficiente para evitar o incômodo aos núcleos populacionais. Quando a adoção das boas práticas não forem suficientes para a minimização dos odores, o órgão ambiental exigirá a instalação de sistemas e/ou equipamentos de captação e remoção do odor e, caso a pluma atinja áreas residenciais, o monitoramento da extensão da pluma de odor, seguindo os procedimentos estabelecidos pela resolução (PARANÁ, 2014).

Apesar da preocupação crescente com as várias fontes de poluição ambiental, a poluição por maus odores ainda é pouco fiscalizada mundialmente. No entanto, países como Estados Unidos, Holanda, Reino Unido, Alemanha, França e Dinamarca já elaboraram normas definindo metodologias que permitam quantificar objetivamente a emissão de odores, relacionando estas emissões com o nível de mal estar que causam às populações (SCHIRMER, 2004).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Locais de Amostragem

As amostragens foram realizadas nas imediações de duas estações de tratamento de esgotos na cidade de Curitiba/PR (FIGURA 4), pois, segundo Mehler (2011), tais atividades são alvo de queixas devido a percepção do odor por parte da comunidade do entorno, de ação do Ministério Público do Paraná além de existirem diversas reportagens jornalísticas sobre os problemas relacionando o odor e as estações.



FIGURA 4 - MAPA DE LOCALIZAÇÃO DAS ETE'S
FONTE: O autor (2014)

Para verificar a influência do clima e da temperatura na concentração do H_2S presente nas imediações das ETE, as campanhas de amostragem foram realizadas

em diferentes estações do ano. A primeira grande campanha de amostragem foi realizada em agosto de 2013 (inverno) e a segunda em fevereiro de 2014 (verão).

Para que os resultados se tornassem mais consistentes, foram realizadas uma amostragem extra no mês de dezembro de 2013 e outras quatro nos meses de fevereiro e março de 2014, para fazer o comparativo entre as duas estações.

Segundo dados do Instituto de Controle do Espaço Aéreo – ICEA (2013), órgão pertencente ao Ministério da Defesa do governo brasileiro, a direção predominante dos ventos na região, nos meses de julho é Nordeste (variando a predominância de 30 a 120° em relação ao Norte), e a temperatura média do mesmo mês é de 13,59°C. A direção predominante dos ventos nos meses de fevereiro é Sudeste (variando a predominância de 60 a 150° em relação ao Norte), e a temperatura média do mesmo mês é de 21,28°C em Curitiba/PR.

Mehler (2011), em sua pesquisa cita que o vetor resultante da predominância dos ventos, no município de Curitiba-PR, no inverno (38%) fica na direção de 37° em relação ao Norte (FIGURA 5), e o vetor resultante da predominância dos ventos no verão (51%) fica na direção de 81° em relação ao Norte (FIGURA 6).

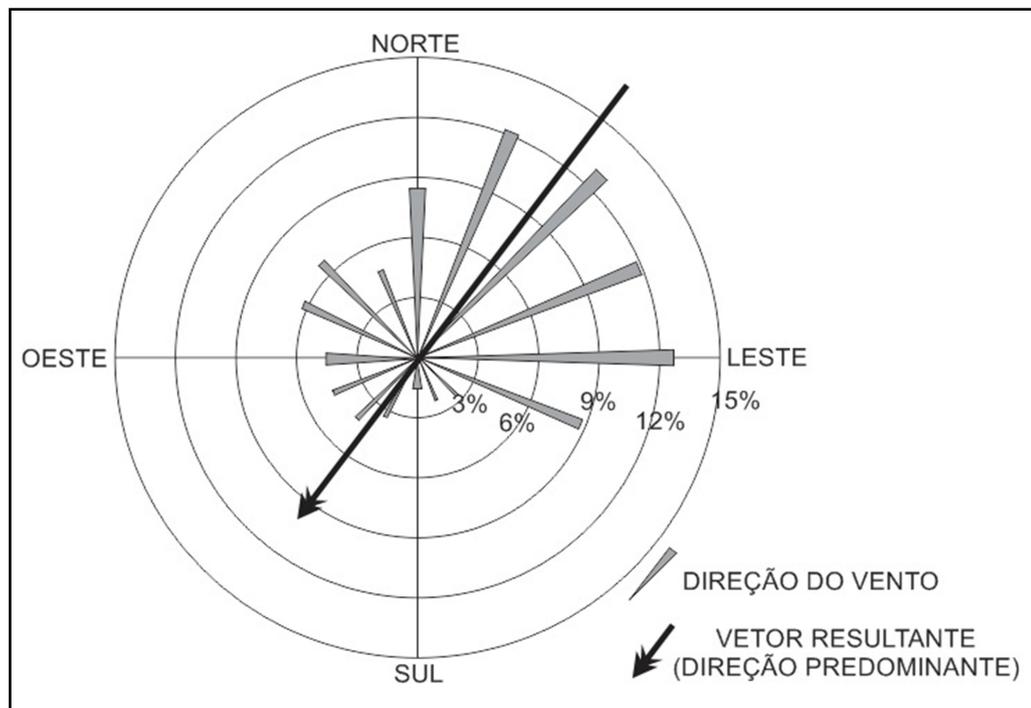


FIGURA 5 - DISTRIBUIÇÃO DE FREQUENCIA DAS VELOCIDADES E DIREÇÕES DO VENTO PARA A ESTAÇÃO INVERNO

FONTE: Adaptado de Mehler (2011) apud Kaskantzis (2011)

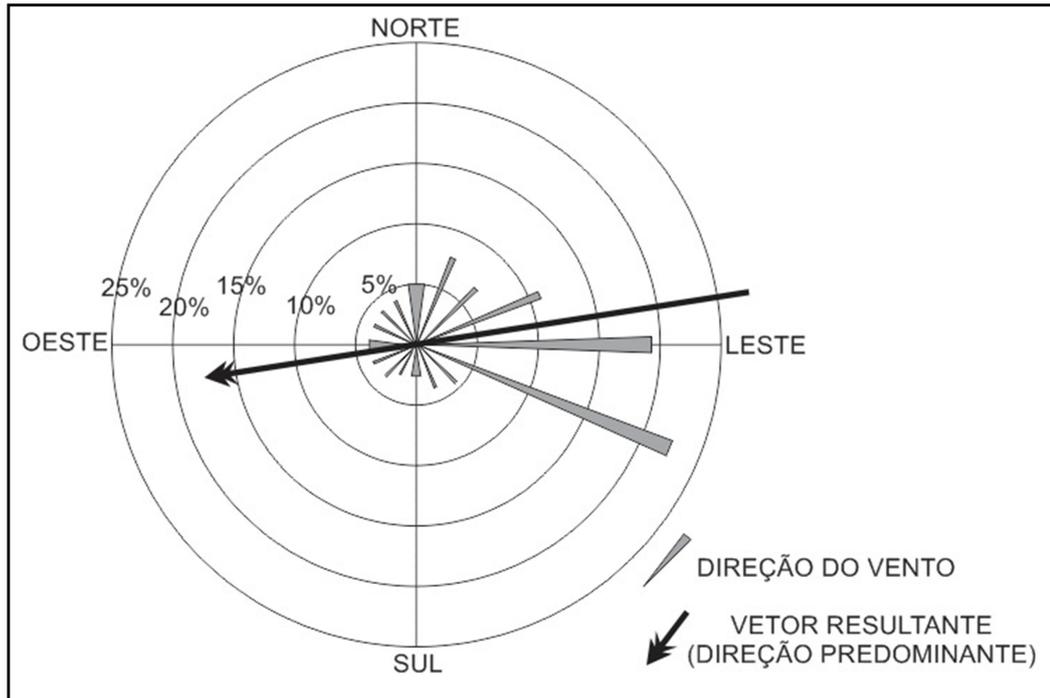


FIGURA 6 - DISTRIBUIÇÃO DE FREQUENCIA DAS VELOCIDADES E DIREÇÕES DO VENTO PARA A ESTAÇÃO VERÃO

FONTE: Adaptado de Mehler (2011) apud Kaskantzis (2011)

Com base tanto nos dados do ICEA (2013), quanto nos dados de Mehler (2011), é que foi definido a localização dos amostradores em relação a ETE.

Os amostradores foram posicionados de acordo com a FIGURA 7 para a ETE A, sendo observada a direção predominante dos ventos, a segurança dos amostradores, o acesso aos locais de amostragem e disponibilidade dos moradores em colaborar com o estudo, os quais assinaram um termo de consentimento (Apêndice 1). Também na FIGURA 7, nota-se a ausência de amostradores justamente na direção predominante dos ventos. Neste local estão edificados vários condomínios de alto padrão, todos foram informados sobre a pesquisa, mas nenhum deles permitiu a instalação dos amostradores no interior dos condomínios.



FIGURA 7 - LOCALIZAÇÃO DOS AMOSTRADORES EM RELAÇÃO À ETE A
FONTE: O autor (2014)

Na ETE A, foram selecionados 13 pontos de amostragem, sendo 3 pontos com amostragem interna e externa (1, 9 e 11), 9 pontos somente com amostragem externa (3 a 10 e 12) e 1 ponto somente com amostragem interna (13).

Na ETE B (FIGURA 8) foram selecionados 5 pontos de amostragem sendo 2 pontos com amostragem interna e externa (1 e 3), 2 pontos somente com amostragem interna (2 e 5) e 1 ponto somente com amostragem externa (4).

Foram realizadas 8 campanhas de amostragem, sendo as 4 primeiras exclusivas na ETE A. As outras 4 campanhas foram realizadas na ETE B e em um ponto de controle na ETE A, no caso, o ponto de amostragem número 1.

No total, foram coletadas 85 amostras durante as campanhas, sendo 57 na ETE A e 28 na ETE B.



FIGURA 8 - LOCALIZAÇÃO DOS AMOSTRADORES EM RELAÇÃO À ETE B
FONTE: O autor (2014)

De uma maneira geral, os locais de amostragem selecionados foram residências, exceto os pontos 6, 9, 11, 13, na ETE A que são respectivamente dois pontos comerciais, uma escola de educação infantil e um hospital que atende pessoas com necessidades especiais.

As residências amostradas, tanto na ETE A quanto na ETE B, são residências de baixo padrão. Uma característica deste tipo de residência é a falta de conforto ambiental, evidenciada pela falta de forro, aberturas improvisadas e paredes com frestas, por exemplo.

Os amostradores quando no interior da residência, foram fixados nos quartos dos moradores a uma altura média ($\approx 1,5$ metros). Na parte externa, eles foram fixados em locais de circulação das pessoas, sempre ao abrigo da chuva, à mesma altura.

4.2 Amostragem

O H_2S foi coletado utilizando-se amostradores passivos da marca Radiello®, que consiste em um conjunto formado pela placa de suporte (código RAD121), etiqueta de identificação da amostra, corpo de difusão branco (código RAD120) (FIGURA 9) e cartucho adsorvente para sulfeto de hidrogênio (código RAD170).



FIGURA 9 - CONJUNTO PARA AMOSTRAGEM DE H_2S
FONTE: RADIELLO® (2014)

Os cartuchos adsorventes (FIGURA 10) são constituídos de polietileno microporoso impregnados com acetato de zinco e possuem 60 mm de comprimento e 5,8 mm de diâmetro. A amostragem se inicia logo após a retirada do cartucho do tubo plástico que o acondiciona. O sulfeto de hidrogênio é adsorvido quimicamente pelo acetato de zinco e transformado em sulfeto de zinco estável para posterior extração e análise espectrofotométrica.



FIGURA 10 - CARTUCHO ADSORVENTE PARA H_2S
FONTE: RADIELLO® (2014)

Para realização da amostragem, o cartucho adsorvente deve ser inserido no corpo de difusão que possui 65 mm de comprimento e 16 mm de diâmetro. A utilização do corpo de difusão tem por objetivos proteger o cartucho adsorvente e proporcionar a passagem do gás de interesse de maneira homogênea por toda a extensão do cartucho. Neste caso a adsorção ocorre de maneira radial, permitindo uma taxa de amostragem maior que os modelos axiais, pois possuem uma superfície de difusão maior (FIGURA 11).

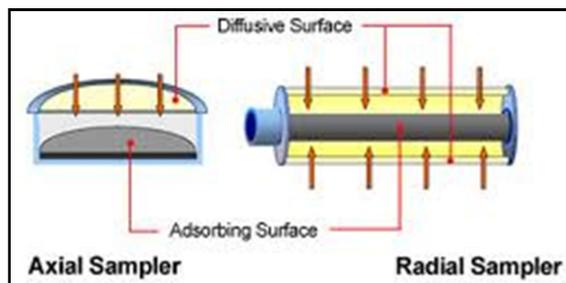


FIGURA 11 - DIFUSORES AXIAIS E RADIAIS
FONTE: RADIELLO® (2014)

O tubo de difusão com o cartucho adsorvente inserido deve ser acoplado na placa de suporte e fixado no local de amostragem, longe de possíveis fontes contaminantes.

A identificação de cada conjunto deve ser feita de maneira correta, com data e horário inicial e final, uma vez que o tempo de exposição do cartucho é determinante para o cálculo da concentração.

O tempo de amostragem foi definido através de testes. Como já era esperado uma concentração significativa de H_2S , a primeira campanha foi dividida em duas etapas, uma onde o amostrador ficou exposto durante duas semanas e outra onde o amostrador ficou exposto por apenas uma semana. Os resultados mostraram que uma semana de amostragem era suficiente para atender aos objetivos desta pesquisa, sendo assim, nas demais campanhas, os amostradores ficaram expostos por uma semana nos locais de amostragem.

4.3 Extração e Análise do H_2S

A quantificação do H_2S foi realizada de acordo com o método proposto pelo fabricante do amostrador (Radiello®), que é derivado do método Azul de Metileno.

Para realização da extração o cartucho amostrado foi recolocado em seu respectivo tubo plástico, adicionados 10 ml de água e agitados vigorosamente durante 5 minutos. Em seguida, foi adicionado em cada tubo 0,5 ml de uma solução de cloreto-férrico amina, cuja preparação está descrita no Apêndice 2.

Os tubos são fechados imediatamente após a adição a fim de evitar que o sulfeto de hidrogênio gerado escape do tubo antes de reagir. Em seguida os tubos foram novamente agitados durante 5 minutos. O sulfeto, em contato com um agente oxidante como o cloreto férrico numa solução fortemente ácida, reage com o íon *N,N*-dimetil-*p*-fenilendiamônio para produzir azul de metileno ($C_{16}H_{18}N_3S$) conforme a FIGURA 12.

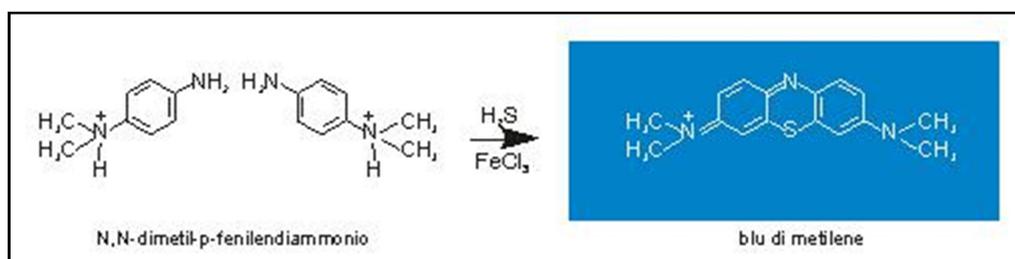


FIGURA 12 - REAÇÃO QUÍMICA PARA GERAÇÃO DO AZUL DE METILENO
FONTE: RADIELLO® (2014)

Após aguardar 30 minutos até que a reação se completasse, a absorbância do composto formado por cada amostra foi medida por espectrofotometria visível na faixa de 665 nm. Para tal, foi utilizado o espectrofotômetro Cary 50 Bio, fabricado pela Varian, utilizando cubetas de quartzo com 10 mm de caminho óptico. Foi utilizada água ultrapura para zerar o espectrofotômetro. Foram feitos os brancos de viagem e de laboratório em todas as campanhas e estes valores dos brancos foram subtraídos dos resultados. As leituras de absorbância medidas pelo espectrofotômetro foram coletadas de maneira digital, através de planilha de cálculo.

As amostras que ultrapassaram o valor máximo de absorbância da curva analítica foram diluídas com uma solução de ácido sulfúrico à 4%, na proporção necessária para que os valores da leitura estivessem compreendidos dentro do intervalo de linearidade do método.

4.4 Padrões e Curvas analíticas

Para gerar a curva analítica foi utilizada a solução de calibração específica (código RAD171) fornecida pela Radiello®, que é uma solução concentrada de azul de metileno, de acordo com o descrito no Apêndice 3.

As soluções A, B, C, D, E, F, G e H, exemplificadas na FIGURA 13 possuem respectivamente concentração de 1,145, 0,572, 0,458, 0,229 e 0,115, 0,068, 0,023, 0,012 $\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$ de íons de sulfeto (S^{2-}).



FIGURA 13 - PREPARAÇÃO DOS PADRÕES ANALÍTICOS.
FONTE: O autor (2014)

As absorvâncias dos padrões também foram medidas por meio de espectrofotometria visível à 665 nm.

A FIGURA 14 apresenta a curva analítica utilizada para obter a concentração das amostras.

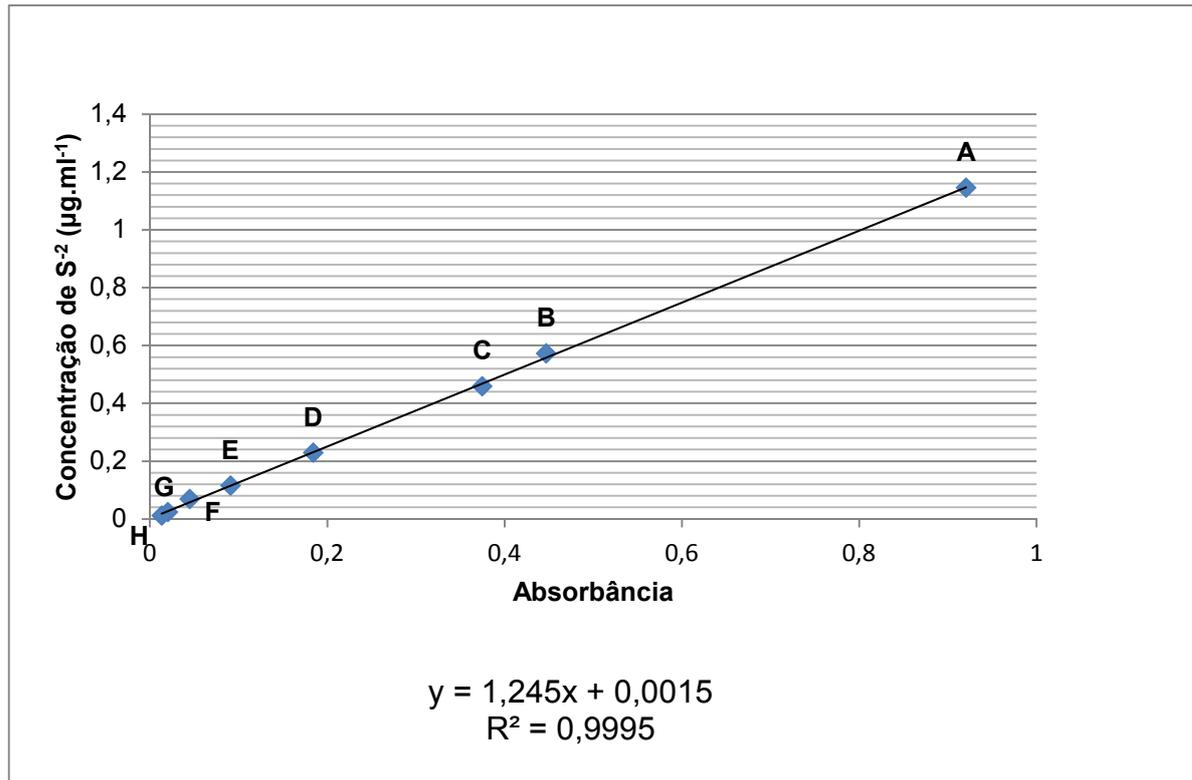


FIGURA 14 - CURVA ANALÍTICA PARA AS SOLUÇÕES PADRÃO (A, B, C, D, E, F, G, H)
FONTE: O autor (2013)

4.5 Cálculo da concentração

Antes da realização do cálculo da concentração, é necessário corrigir o efeito da temperatura, umidade e velocidade do vento na taxa de amostragem.

A taxa de amostragem (Q) é função do coeficiente de difusão do elemento estudado, no caso o H_2S ($Q_{298} = 69 \text{ ml.min}^{-1}$, à 25°C e 1013 hPa), e varia em função da temperatura. Este coeficiente deve ser corrigido de acordo com a temperatura média no período de amostragem de acordo com a equação:

$$Q_K = Q_{298} * \left(\frac{K}{298}\right)^{3,8}$$

Onde:

Q_k = taxa de amostragem (ml.min^{-1}) à temperatura de amostragem (Kelvin);

Q_{298} = coeficiente de difusão do elemento estudado;

K = temperatura média durante o período de amostragem (Kelvin).

Para a obtenção da temperatura média foi utilizado o termômetro (código RAD126) FIGURA 15, acoplado à placa de suporte, que possui capacidade de armazenar até 2048 dados de temperatura. A precisão é de $\pm 0,5$ °C entre -20 a 80°C. O sensor do termômetro foi programado para registrar a temperatura de 30 em 30 minutos. Após o período da amostragem os dados do termômetro são recuperados com a utilização de um leitor “datalogger” conectado a um computador através do software “SmartButton Reader Solution” e posteriormente é feita a média da temperatura durante o período de amostragem.



FIGURA 15- TERMÔMETRO RADIELLO
FONTE: RADIELLO® (2014)

A taxa de amostragem é invariante com a umidade relativa do ar entre 10 e 90% e com a velocidade do vento entre 0,1 e 10 m.s⁻¹.

A concentração média em $\mu\text{g.m}^{-3}$ ao longo do tempo de exposição é calculada de acordo com a seguinte expressão:

$$C_{(\mu\text{g.m}^{-3})} = \frac{m_{(\mu\text{g})}}{Q_{(\text{ml.min}^{-1})} * t_{(\text{min})}} * 1.000.000$$

Onde:

m = massa de íons de sulfeto (S^-) em μg encontrado no cartucho;

t = tempo de exposição em minutos;

Q = taxa de amostragem em $\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$

Dessa forma, com os dados da massa equivalente de sulfeto, a taxa de amostragem e o tempo de exposição, respectivos de cada cartucho amostrado, obtemos a concentração média de sulfeto de hidrogênio naquele determinado período e local. Os Apêndices 4 e 5 trazem uma tabela com os valores das concentrações ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) juntamente com sua respectiva temperatura ($^{\circ}\text{C}$) para as 84 amostras.

4.6 Cálculo da incerteza

Segundo a Eurachem/CITAC (2012), a incerteza é um parâmetro associado ao resultado de uma medição, que caracteriza a dispersão dos valores que podem ser fundamentalmente atribuídos a um mensurando.

Para calcular o valor da incerteza da marcha analítica, desde a preparação dos reagentes até a obtenção do resultado, foi utilizado o princípio da “incerteza relativa”, conforme descrito por Vuolo (1996) e é definida por:

$$\varepsilon = \frac{\sigma}{y}$$

Onde:

ε = incerteza relativa;

δ = incerteza (do equipamento);

y = valor experimental da grandeza;

Os valores das incertezas atribuídas a cada equipamento utilizado, apresentados na TABELA 3, foram fornecidos pelos fabricantes e estão especificados nos manuais técnicos de cada equipamento.

TABELA 3 - INCERTEZA DOS EQUIPAMENTOS E VIDRARIAS

Equipamento	Incerteza padrão
Pipeta 10ml	$\pm 0,02\text{ml}$
Pipeta automática 500 μl	$\pm 2\mu\text{l}$
Balança analítica	$\pm 0,1\text{g}$
Micro-Balança analítica	$\pm 0,001\text{g}$

FONTE: O AUTOR (2014)

4.6.1 Incerteza na preparação dos reagentes

A) Ácido Sulfúrico: 25ml de ácido sulfúrico + 10 ml de água:

$$\varepsilon_A = \frac{0,02}{10} + \frac{0,02}{10} + \frac{0,02}{5} + \frac{0,02}{10} = 0,01$$

B) Amina: 6,75g de oxalato de N,N dimetil-p-phenylendiammonium , diluído em um litro de solução ácido sulfúrico/água 1:1 v/v:

$$\varepsilon_B = \frac{0,001}{6,75} + \frac{0,1}{500} + \frac{0,1}{500} = 0,00055$$

C) Cloreto-Férrico: Dissolver 100g de Cloreto-Férrico em 40 ml de água:

$$\varepsilon_C = \frac{0,1}{100} + \frac{0,02}{10} + \frac{0,02}{10} + \frac{0,02}{10} + \frac{0,02}{10} = 0,009$$

D) Cloreto-Férrico Amina: misturar 10 ml de cloreto férrico com 50 ml da solução de Amina:

$$\varepsilon_D = \frac{0,02}{10} + \frac{0,02}{10} + \frac{0,02}{10} + \frac{0,02}{10} + \frac{0,02}{10} + \frac{0,02}{10} = 0,012$$

4.6.2 Incerteza na extração

E) Adicionar 10 ml de água e 500 μl de cloreto-férrico amina ao tubo:

$$\varepsilon_E = \frac{0,02}{10} + \frac{2}{500} = 0,006$$

4.6.3 Incerteza do operador

Para calcular a incerteza atribuída aos possíveis erros do operador, foram preparadas três séries de padrão analítico e esta incerteza foi determinada pelo desvio padrão entre os valores de absorvância obtidos em todo o procedimento. A média dos desvios de cada padrão analisado foi de 0,017006 ($\varepsilon_F = 0,017006$).

4.6.4 Incerteza do espectrofotômetro

Para calcular a incerteza do espectrofotômetro utilizado nas análises, as leituras dos padrões foram feitas em triplicata e o desvio padrão destes resultados foi de 0,001081 ($\varepsilon_G = 0,001081$).

4.6.5 Incerteza da amostragem

A incerteza da amostragem, informada pela fabricante dos amostradores utilizados na pesquisa é de 8,7% ($\varepsilon_H = 8,7\%$) (RADIELLO®, 2014).

4.6.6 Incerteza percentual total

A incerteza percentual total é a soma das incertezas de preparação dos reagentes, incerteza na fase de extração, incerteza atribuída ao operador, incerteza do equipamento de leitura das amostras e a incerteza do amostrador utilizado. A incerteza relativa obtida para cada procedimento analítico foi multiplicado por 100 para se obter a “incerteza percentual”, exceto a incerteza da amostragem que já foi apresentada em forma de percentual.

Dessa forma, a incerteza percentual total é dada por:

$$\varepsilon_{TOTAL} = [(\varepsilon_A + \varepsilon_B + \varepsilon_C + \varepsilon_D + \varepsilon_E + \varepsilon_F + \varepsilon_G) * 100] + \varepsilon_H$$

$$\varepsilon_{TOTAL} = [(0,01 + 0,00055 + 0,009 + 0,012 + 0,006 + 0,017006 + 0,001081) * 100] + 8,7$$

$$\varepsilon_{TOTAL} = 5,6 + 8,7 = \pm 14,3\%$$

O valor da incerteza percentual total, calculada para toda a marcha analítica é de $\pm 14,3\%$, e está representada nos gráficos de resultados na forma de uma barra vertical.

4.7 Espacialização da pluma de contaminação do H₂S

Para a confecção dos mapas de espacialização da pluma de contaminação do H₂S, Figuras 20 e 21, foi utilizado o software de geoprocessamento SURFER®, versão 8.0 (SURFER, 2002).

Primeiramente, foram coletadas as coordenadas geográficas de cada ponto de amostragem da ETE A, com utilização de um GPS de navegação GARMIN®, modelo 60 CSX.

Os dados das coordenadas geográficas e os valores da concentração de sulfeto de hidrogênio de cada ponto de amostragem foram inseridos no software SURFER®, que realiza a interpolação destes dados e apresenta como resultado final os mapas, onde é possível visualizar a espacialização da pluma de contaminação do H₂S.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DE ESGOTOS (ETE) A

Nesta seção estão apresentados nas FIGURAS 16 e 17 os dados encontrados nas proximidades da ETE A para as campanhas 1 (06 à 20 de agosto de 2013), campanha 2 (20 à 27 de agosto de 2013), campanha 3 (13 à 18 de dezembro de 2013) e campanha 4 (06 à 13 de fevereiro de 2014). Na campanha 3 a amostragem foi realizada em apenas 3 locais para obtenção de dados no período intermediário. A TABELA 4 apresenta as temperaturas médias durante as campanhas de amostragem.

TABELA 4 - TEMPERATURA MÉDIA DURANTE AS CAMPANHAS DE AMOSTRAGEM NA ETE A

	Campanha 1	Campanha 2	Campanha 3	Campanha 4
Temperatura Média Interna (°C)	15	18	22,5	28,5
Temperatura Média Externa (°C)	13,5	16	21	28

FONTE: O autor (2014)

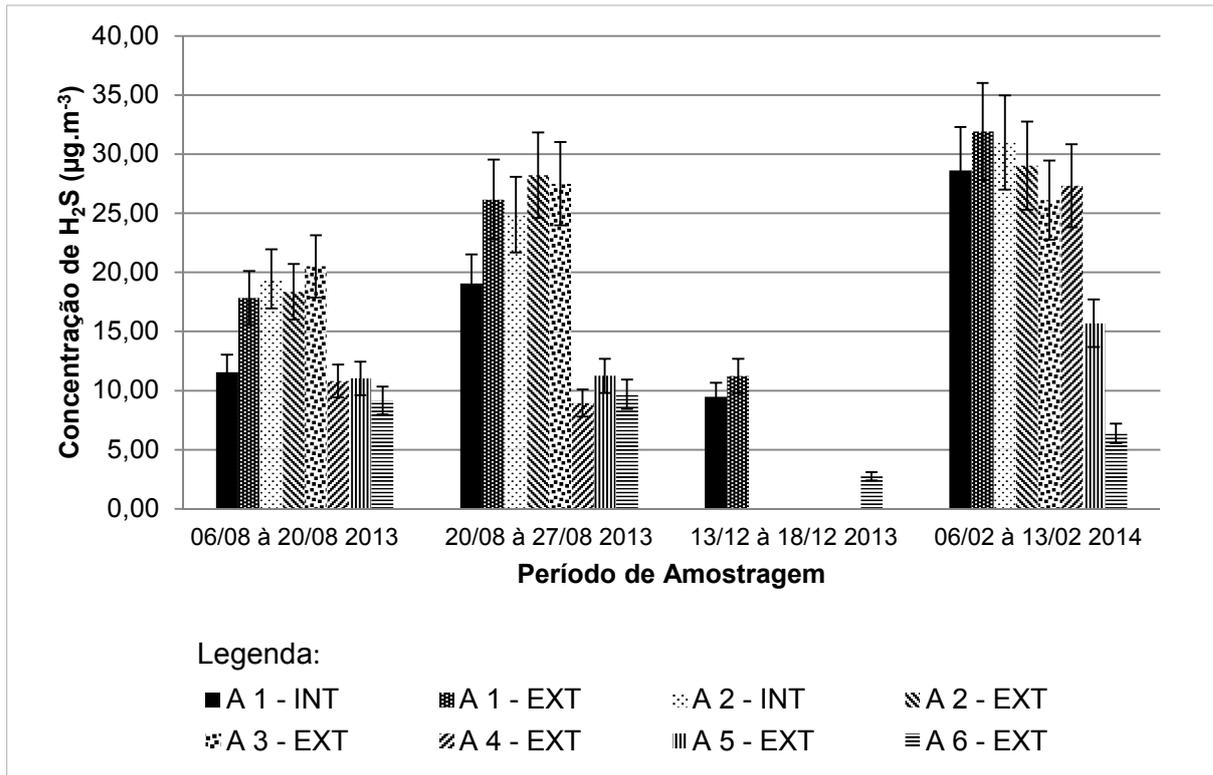


FIGURA 16 - CONCENTRAÇÕES DE H₂S EM DIFERENTES PONTOS NAS PROXIMIDADES DA ETE A (µg.m⁻³) (PONTOS 1 A 6)

FONTE: O autor (2014)

NOTA: A barra vertical em cada coluna representa a incerteza de $\pm 14,3\%$

Os resultados mostram uma concentração máxima de H₂S de 31,9 µg.m⁻³ para o ponto de amostragem 1 durante a campanha 4. A concentração mínima para estes pontos de amostragem foi encontrado no ponto de amostragem 6 durante a campanha 3.

De maneira geral, as concentrações mais elevadas foram encontradas no período correspondente à campanha 4, justamente a campanha realizada durante o verão, onde as temperaturas são bastante altas, com média de 28 °C. Porém, mesmo durante o inverno, onde as temperaturas médias estão na faixa dos 15 °C, as concentrações encontradas podem ser consideradas elevadas com relação às encontradas no verão.

Os pontos de amostragem 1 a 6 são os localizados mais próximos da ETE, já os pontos 7 a 13, apresentados na FIGURA 17, são aqueles localizados mais distantes da ETE. Na seção 5.3 é apresentado um mapa que relaciona a distância da ETE A com a concentração média encontrada em cada ponto em duas campanhas distintas.

A FIGURA 17 mostra que a concentração média de H_2S é mais elevada, em todos os pontos amostrados, na campanha 4, correspondente à estação do verão, com comportamento similar aos pontos 1 a 6 (FIGURA 16). As concentrações médias para os pontos 7 a 13 variaram de 0,15 a 14,80 $\mu g.m^{-3}$, presumidamente mais baixas que aquelas observadas nos pontos de coleta mais próximos à ETE (1 a 6).

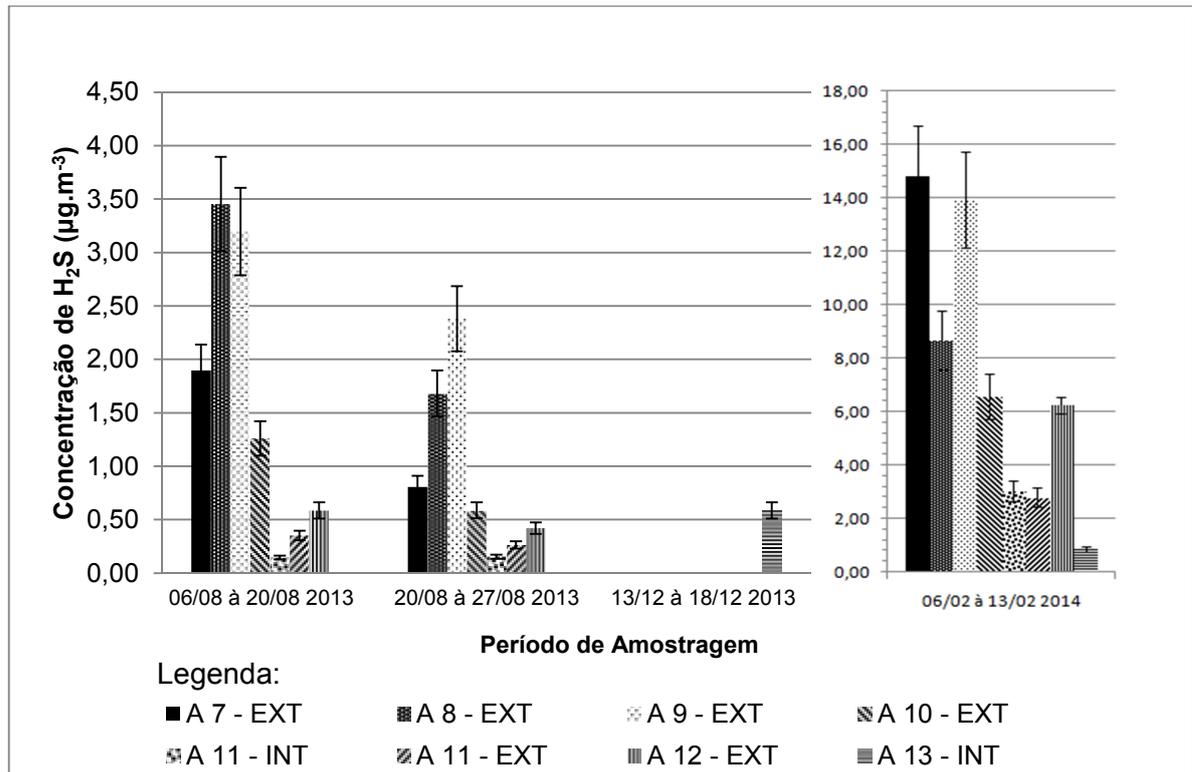


FIGURA 17 - CONCENTRAÇÕES DE H_2S EM DIFERENTES PONTOS NAS PROXIMIDADES DA ETE A ($\mu g.m^{-3}$) (PONTOS 7 A 13)

FONTE: O autor (2014)

NOTA: A barra vertical em cada coluna representa a incerteza de $\pm 14,3\%$

Analisando os resultados pode-se observar que na maioria dos pontos de amostragem, as concentrações mais elevadas foram encontradas durante o período de amostragem correspondente à campanha 4, realizada na estação verão, onde as temperaturas médias foram as mais altas. O fato da atividade bacteriana ser maior quando as temperaturas são elevadas pode ter contribuído para maior geração de H_2S na ETE, aumentando conseqüentemente a concentração do mesmo no ar.

Sperling (1996), afirma que a taxa de qualquer reação química aumenta com a elevação da temperatura, desde que a elevação da temperatura não produza alterações nos reagentes ou no catalizador e que as reações biológicas apresentam a mesma tendência de acréscimo com a temperatura.

A maioria dos resultados encontrados ultrapassou o limiar de odor para H₂S. As concentrações acima de 2,1 µg.m⁻³ podem provocar nas pessoas expostas os sintomas e problemas de saúde respectivos apresentados na Tabela 2.

5.2 Relação I/E para a ETE A

A relação I/E para a ETE A foi determinada nos pontos de amostragem 1 e 2, sendo que as concentrações podem ser comparadas na FIGURA 18 para o ponto 1, onde foram realizadas o maior número de amostragem, pois foi o ponto utilizado como controle durante as amostragens na ETE B, e na FIGURA 19 para o ponto 2.

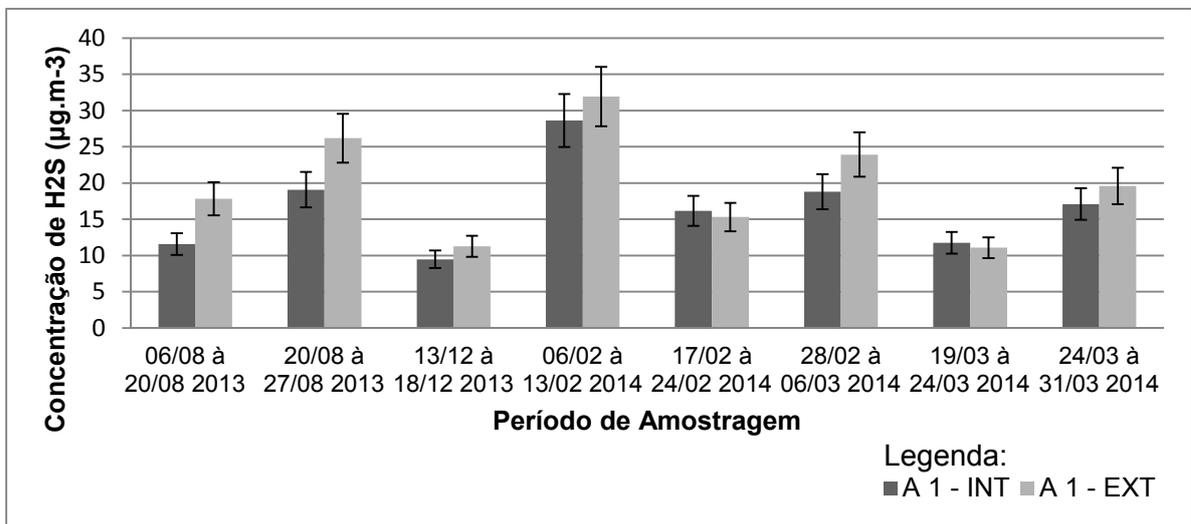


FIGURA 18 - CONCENTRAÇÕES INTERNAS E EXTERNAS DE H₂S PARA O PONTO DE AMOSTRAGEM 1 NA ETE A

FONTE: O Autor (2014)

NOTA: A barra vertical em cada coluna representa a incerteza de ± 14,3%

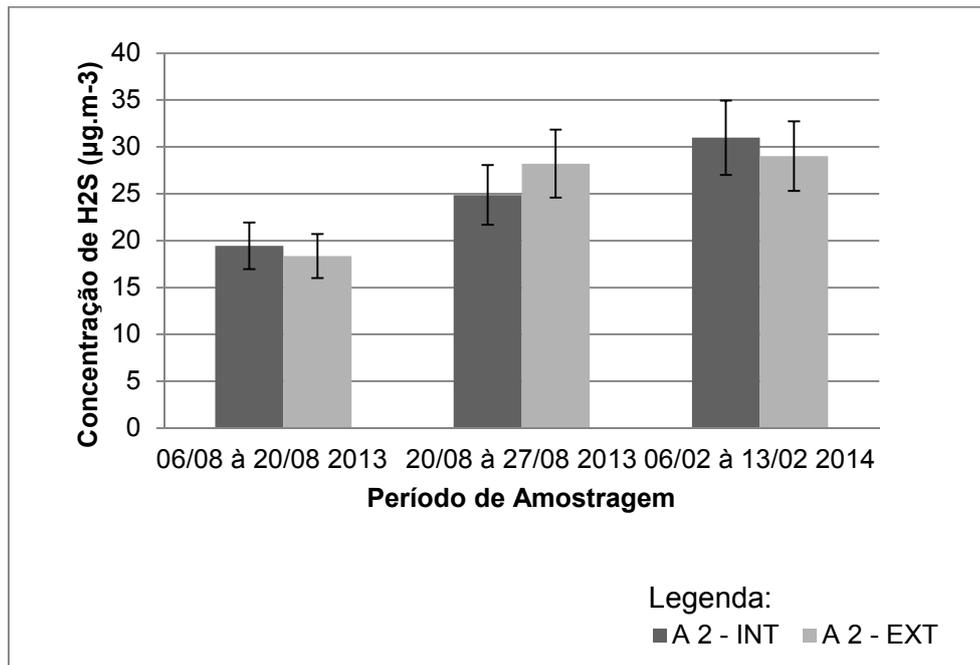


FIGURA 19 - CONCENTRAÇÕES INTERNAS E EXTERNAS DE H₂S PARA O PONTO DE AMOSTRAGEM 2 NA ETE A

FONTE: O Autor (2014)

NOTA: A barra vertical em cada coluna representa a incerteza de $\pm 14,3\%$

Observando as FIGURAS 18 e 19, observa-se uma tendência da concentração ser maior no exterior das residências, principalmente no ponto 1. Na TABELA 5 são apresentados os valores absolutos da Relação I/E para ambos os pontos.

TABELA 5 - VALORES DE $R_{I/E}$ PARA AS CONCENTRAÇÕES DE H₂S REGISTRADAS NOS PONTOS DE AMOSTRAGEM 1 E 2 DA ETE A

Local \ Período	2013			2014				
	06/08 à 20/08	20/08 à 27/08	13/12 à 18/12	06/02 à 13/02	17/02 à 24/02	28/02 à 06/03	19/03 à 24/03	24/03 à 31/03
A1	0,65	0,73	0,84	0,90	1,05	0,79	1,06	0,87
A2	1,06	0,88		1,07				

FONTE: O Autor (2014)

Em geral, os resultados apresentados na Tabela 5 apontam para a evidência de uma fonte externa de H₂S (prevalência de Relação I/E <1). Como a formação de H₂S é bastante conhecida, é pouco provável que exista uma fonte deste poluente no interior das residências. Sendo assim, podemos afirmar que a concentração de H₂S encontrado no interior das residências é proveniente da fonte externa, ETE, e o

baixo padrão das residências, contribui para que a concentração no interior das mesmas seja semelhante às concentrações na parte externa.

Um ponto a se ressaltar é que os altos valores de concentração de H₂S encontrados no interior das residências podem favorecer o desencadeamento de problemas de saúde, característicos da exposição a esse poluente, em seus respectivos residentes, considerando o tempo que permanecem dentro desses ambientes (BRICKUS, 1998).

Os valores muito próximos das concentrações internas e externas devem estar ligados à falta de conforto ambiental das residências estudadas, como citado anteriormente de baixo padrão.

5.3 Avaliação da relação entre distância e a concentração de H₂S

Considerando os resultados de concentração média de H₂S apresentados na seção 5.1, correspondentes às campanhas de amostragem 2 e 4, e de acordo com a coordenada geográfica de cada ponto de amostragem, foram gerados dois mapas temáticos para verificar como a concentração do H₂S está distribuída na região da ETE A.

A FIGURA 20 apresenta a espacialização da concentração de H₂S para a campanha 2, referente ao período de amostragem entre os dias 20 e 27 de agosto de 2013.

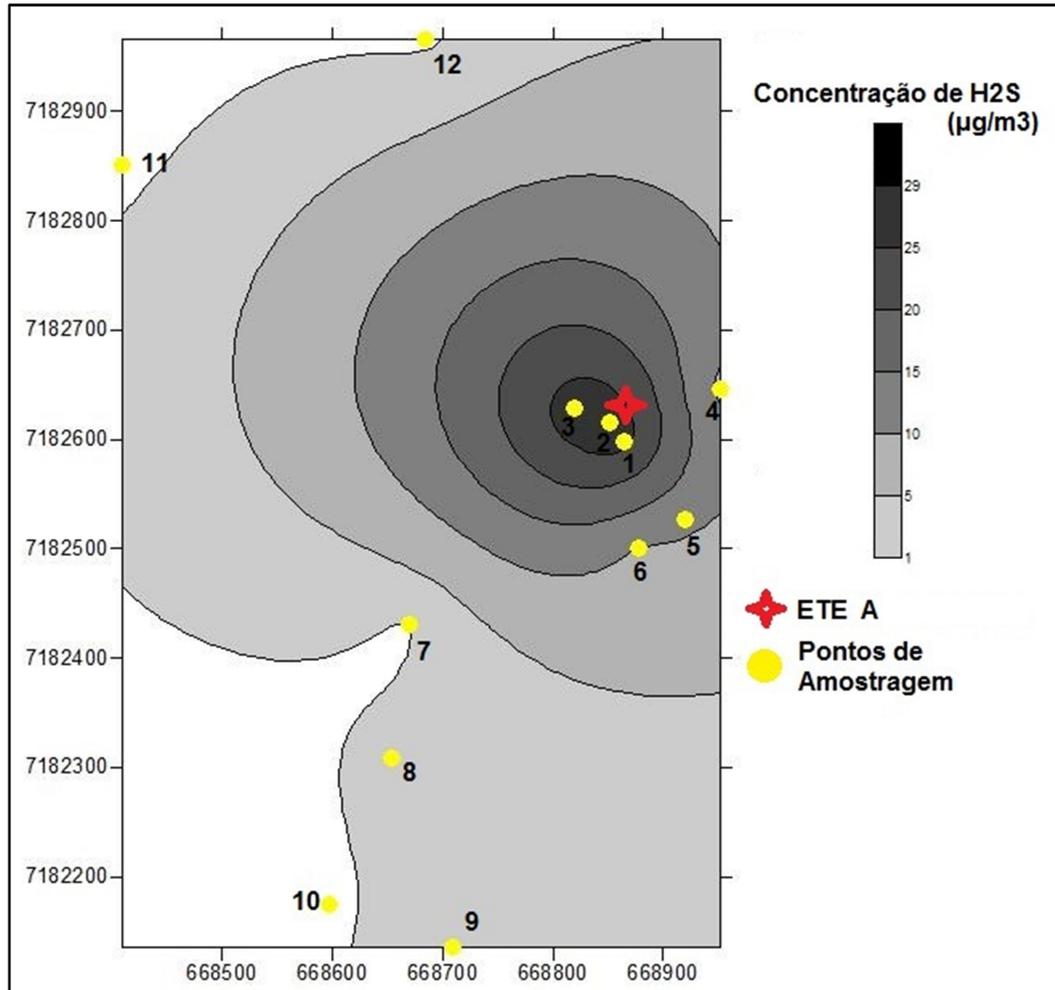


FIGURA 20 - ESPACIALIZAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE H₂S PARA A CAMPANHA 2 NAS PROXIMIDADES DA ETE A

FONTE: O autor (2014)

NOTA: Os eixos X e Y correspondem às coordenadas UTM

Analisando a FIGURA 20, é possível verificar que a concentração de H₂S diminui à medida que o ponto de amostragem se distancia da ETE, por exemplo, os pontos 9 e 10 estão localizados a aproximadamente 500 metros da ETE, já os pontos 1, 2 e 3 estão a aproximadamente 70 metros da mesma. Com esta análise podemos afirmar que a fonte de H₂S é a ETE e que os locais mais afetados são aqueles mais próximos à ETE.

Assim, os moradores mais susceptíveis aos efeitos adversos devido a exposição ao H₂S são aqueles das residências que se localizam mais próximos da ETE, pois os níveis de concentração do poluente são maiores nestes locais.

Na FIGURA 21, podemos visualizar a espacialização para a campanha 4, referente ao período de amostragem entre os dias 6 e 13 de fevereiro de 2014.

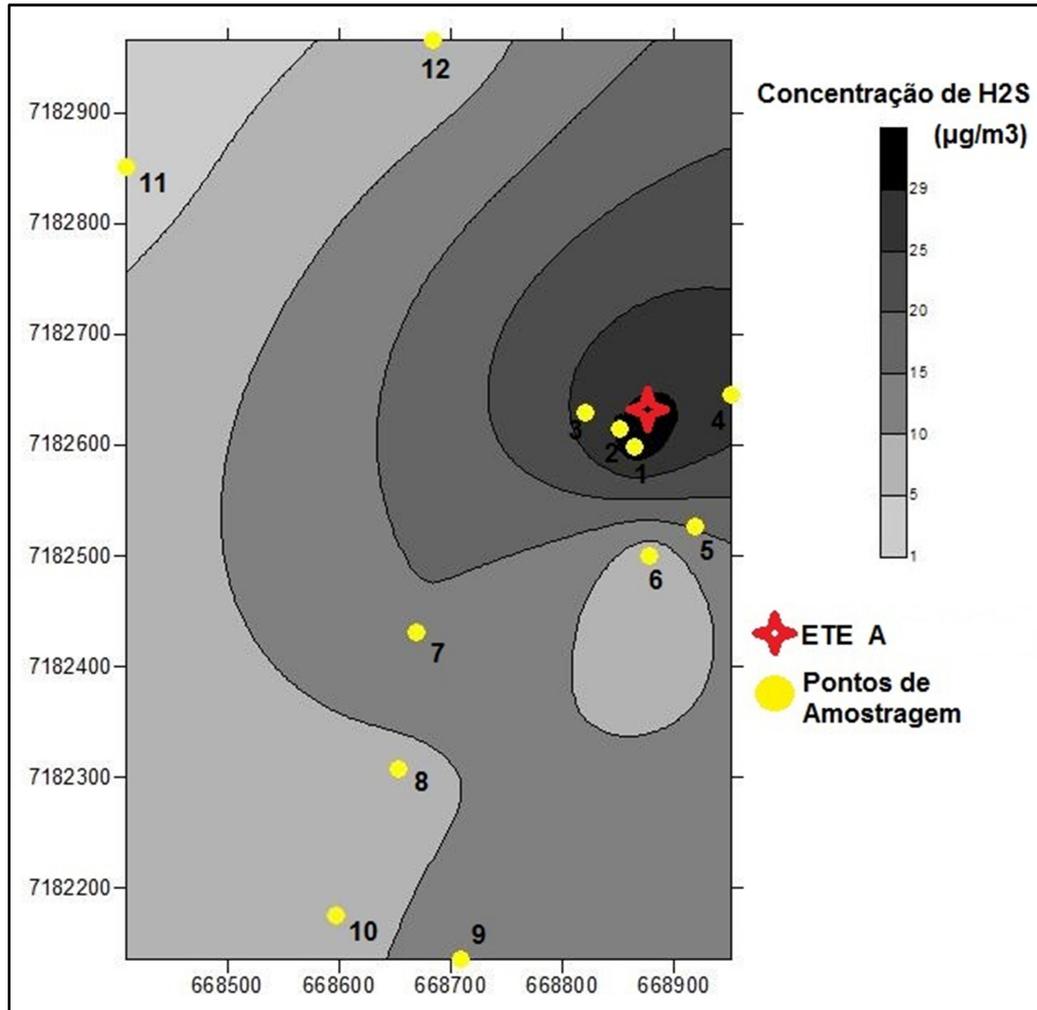


FIGURA 21 - ESPACIALIZAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE H₂S PARA A CAMPANHA 4 NAS PROXIMIDADES DA ETE A

FONTE: O autor (2014)

NOTA: Os eixos X e Y correspondem às coordenadas UTM

Assim como na Figura 20, referente a campanha 2, na Figura 21 podemos observar que as maiores concentrações médias de H₂S durante a campanha 4 também estão próximas a ETE. No entanto, fazendo um comparativo entre ambas as figuras nota-se, de maneira geral, que as concentrações foram mais elevadas durante a campanha 4 em todas as áreas.

Como verificado, a distância da ETE em relação as residências é um fator determinante com relação ao nível de concentração a que o morador está exposto. A falta de planejamento urbano e a ocupação irregular de áreas próximas às ETE são fatores que contribuem para a construção de residências nestas áreas.

Assim, a adoção de medidas para promover o planejamento urbano e evitar ocupações irregulares nestes locais seria uma forma de evitar tal exposição. Há de

se considerar a remoção dos moradores destas áreas, pois os níveis de concentração encontrados, como citado anteriormente, podem acarretar danos à saúde dos mesmos.

De acordo com os resultados encontrados pode-se sugerir que a distância segura para a construção de uma residência em relação a uma ETE é de 1 quilômetro. Em uma distância menor do que esta, possivelmente a residência estará inserida na área que a pluma de contaminação do H₂S está presente. Em recente estudo publicado, Heaney et al. (2011), estabeleceram a distância de 1,2 quilômetros como sendo a distância máxima em que se observava a presença de H₂S emitido por um aterro sanitário, e a concentração nesta faixa de distância estava abaixo do limiar de percepção de odor.

Estas figuras são resultados da interpolação realizada pelo software SURFER 8.0, através do método de krigagem.

5.4 Relação entre a temperatura e a concentração.

Esta análise visa interpretar como a temperatura influencia na concentração do poluente. Para comparar, foi feita a média das concentrações e temperaturas encontradas nas quatro primeiras campanhas de amostragem na ETE A (TABELA 6).

TABELA 6 - MÉDIAS DAS CONCENTRAÇÕES E TEMPERATURAS NA ETE A

Amostragem	Concentração média	Temperatura média
6 a 20 de agosto 2013 (1)	8,6 µg.m ⁻³	13,9 °C
20 a 27 de agosto 2013 (2)	10,8 µg.m ⁻³	16,6 °C
13 a 18 de dezembro 2013 (3)	7,8 µg.m ⁻³	21,6 °C
6 a 13 de fevereiro 2014 (4)	16,8 µg.m ⁻³	27,8 °C

FONTE: O Autor (2014)

A partir da TABELA 6, foi gerada a FIGURA 22 para estabelecer a relação entre a concentração e temperatura.

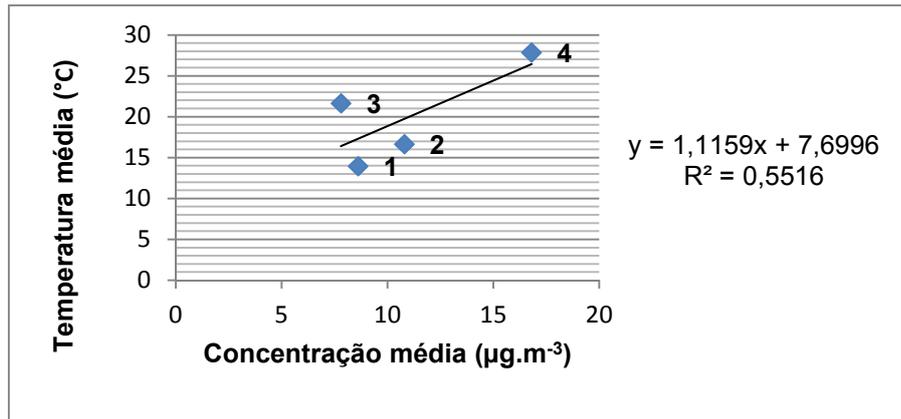


FIGURA 22 - CONCENTRAÇÃO X TEMPERATURA - ETE A
FONTE: O Autor, 2014

A FIGURA 22 não mostra uma relação significativa entre a concentração e temperatura. Podemos notar que o ponto correspondente à campanha 3 está muito fora do padrão, e a partir deste premissa, foi gerado uma nova figura (FIGURA 23) apenas com os dados das campanhas 1, 2 e 4, que correspondem exatamente às 3 primeiras campanhas completas de amostragem.

Cabe ressaltar que o ponto 3, correspondente à amostragem do período de 13 a 18 de dezembro de 2013 que foi feita em apenas 4 locais na ETE A.

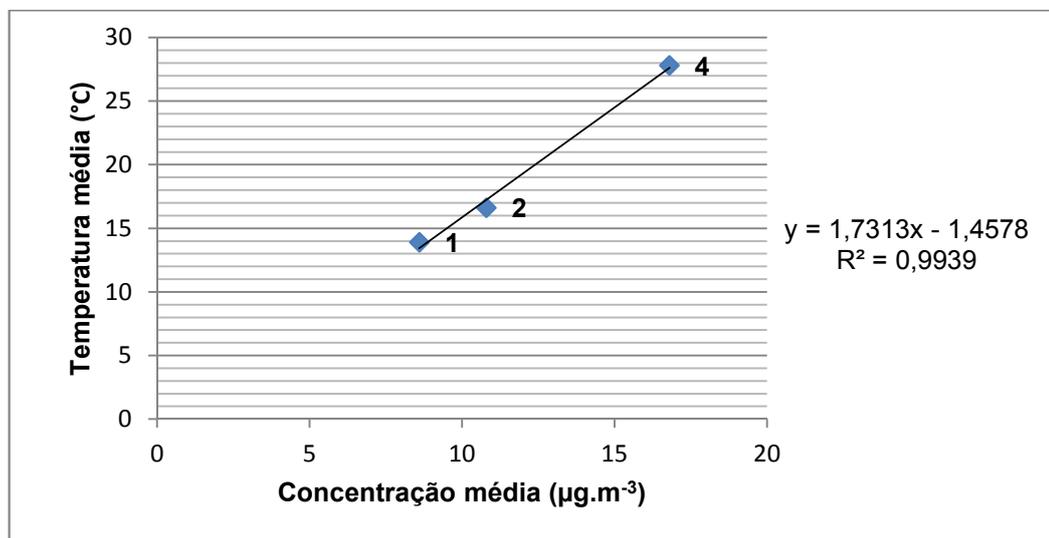


FIGURA 23 - CONCENTRAÇÃO X TEMPERATURA - ETE A - CAMPANHAS 1, 2 E 4
FONTE: O Autor, 2014

A FIGURA 23 demonstra uma forte correlação entre a temperatura e a concentração do H₂S na ETE A, o valor do coeficiente de correlação (R^2) mostra que existe uma relação muito forte entre estas duas variáveis.

É fato que existem outras variáveis que interferem na concentração, como precipitação, direção e velocidade do vento. Ainda, temos alguns pontos à destacar que foge do nosso controle como a aplicação de reagentes no efluente pela companhia de saneamento, funcionamento temporário do sistema lavador de gases das estações, variação das características químicas do efluente (principalmente temperatura e pH). Estes podem ser alguns dos fatores que contribuíram para que a campanha de amostragem 3 não tivesse uma correlação se comparada às outras.

Foi checado o regime de precipitação nos períodos das campanhas de amostragem 1, 2, 3 e 4 e não foram encontradas evidências de que este fator influenciou na concentração de H_2S , assim como a direção e velocidade dos ventos que foram muito semelhantes entre os períodos.

Assim, suspeita-se que houve uma interferência da companhia de saneamento no processo de tratamento de esgotos que possa ter atenuado geração de H_2S e conseqüentemente a concentração que foi encontrada durante a campanha de amostragem 3.

5.5 ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DE ESGOTOS (ETE) B

As amostragens na ETE B se iniciaram no ano de 2014, sendo mantido em paralelo a amostragem do ponto 1 na ETE A como ponto de controle com a finalidade de comparar os resultados encontrados em ambas as estações. Dessa forma a FIGURA 24 apresenta os resultados das concentrações médias de H_2S na campanha 5 (17 à 24 de fevereiro de 2014), campanha 6 (28 de fevereiro à 06 de março de 2014), campanha 7 (19 à 24 de março de 2014) e campanha 8 (24 à 31 de março de 2014).

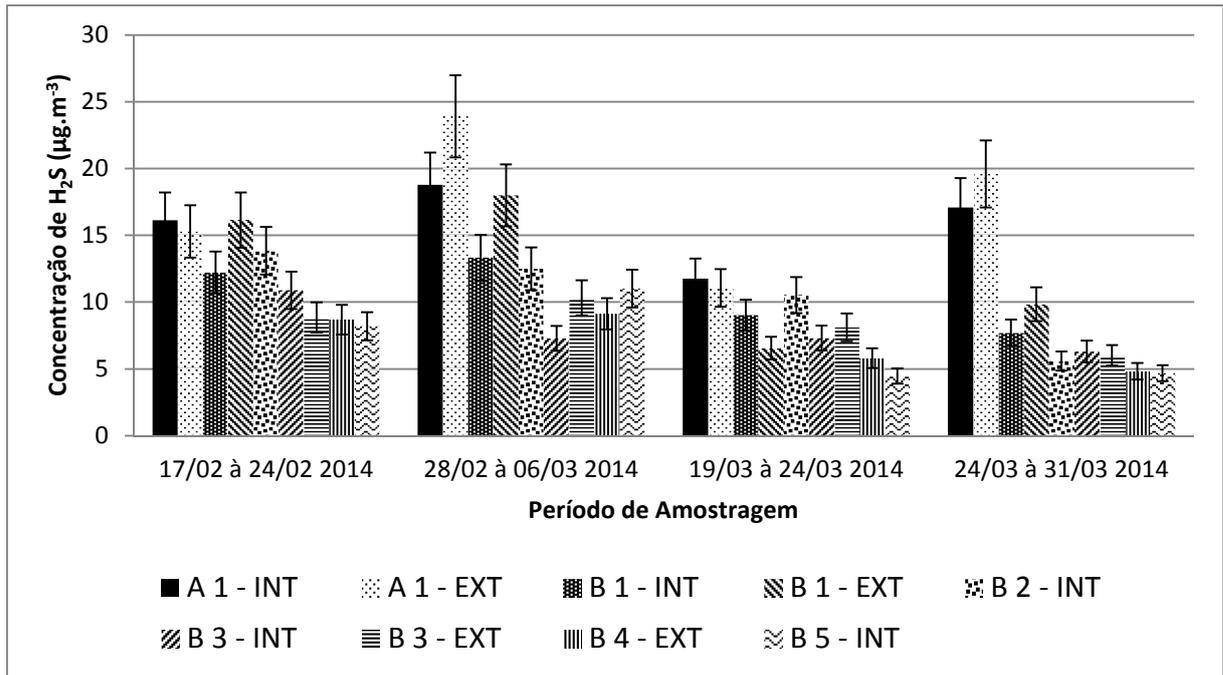


FIGURA 24 - CONCENTRAÇÕES DE H₂S NOS PONTOS DA ETE B E NO PONTO DE CONTROLE 1 DA ETA A (µg.m⁻³)

FONTE: O autor (2014)

NOTA: A barra vertical em cada coluna representa a incerteza de $\pm 14,3\%$

Os resultados apresentados na FIGURA 24 mostram uma semelhança entre os valores encontrados na ETE B e no ponto 1 da ETE A, especialmente no período de fevereiro de 2014. A maior concentração na ETE B foi encontrada no ponto de amostragem 1 (17 µg.m⁻³) e os menores valores, encontrados nos pontos 4 e 5, estão abaixo de 5 µg.m⁻³.

Dessa forma, em todos os pontos amostrados na ETE B os valores da concentração média de H₂S estão acima do limiar de odor, e, assim como na ETE A, em alguns pontos, os valores alcançam níveis que podem acarretar problemas de saúde às pessoas que forem expostas a estas concentrações.

Uma análise dos resultados encontrados, tanto na ETE A quanto na ETE B, nos permite afirmar que o H₂S encontrado nestas regiões é proveniente das estações de tratamento de esgotos, pois é a única fonte em potencial comum às duas regiões estudadas.

5.6 Relação I/E para a ETE B

A relação I/E para a ETE B foi determinada nos pontos de amostragem 1 e 3, sendo que as concentrações podem ser comparadas na FIGURA 25 para o ponto

1 e na FIGURA 26 para o ponto 3. Na TABELA 7 são apresentados os valores absolutos da Relação I/E.

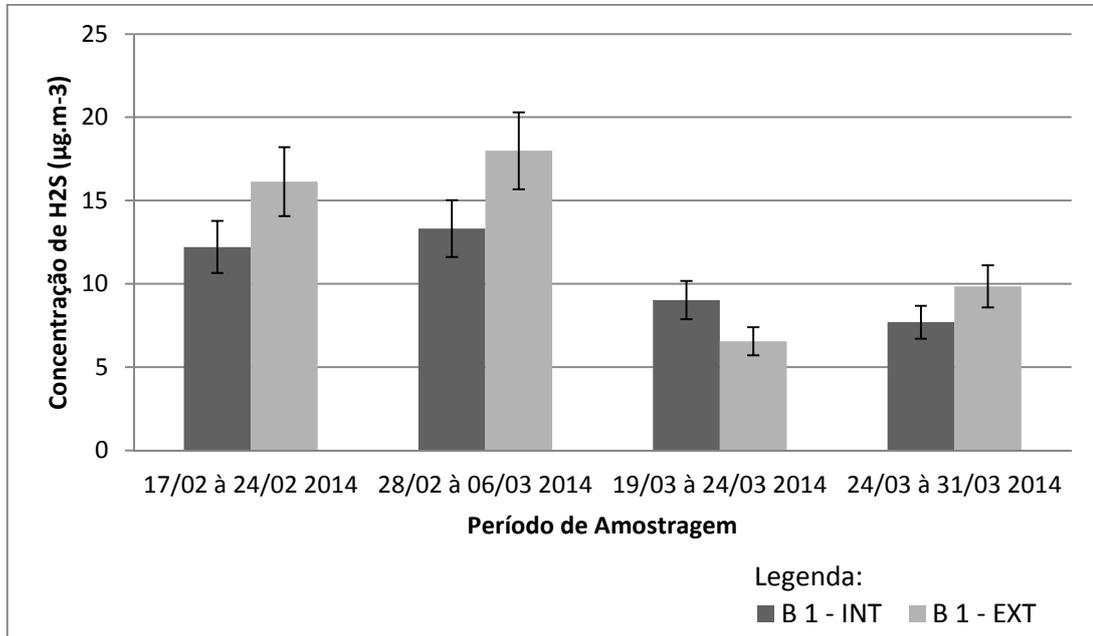


FIGURA 25 - CONCENTRAÇÕES INTERNAS E EXTERNAS DE H₂S PARA O PONTO DE AMOSTRAGEM 1 NA ETE B

FONTE: O Autor (2014)

NOTA: A barra vertical em cada coluna representa a incerteza de ± 14,3%

TABELA 7 - VALORES DE R_{I/E} PARA AS CONCENTRAÇÕES DE H₂S REGISTRADAS NAS IMEDIAÇÕES DA ETE B

2014				
Local/Período	17/02 à 24/02	28/02 à 06/03	19/03 à 24/03	24/03 à 31/03
B1	0,76	0,74	1,38	0,78
B3	1,23	0,71	0,90	1,05

FONTE: O autor (2014)

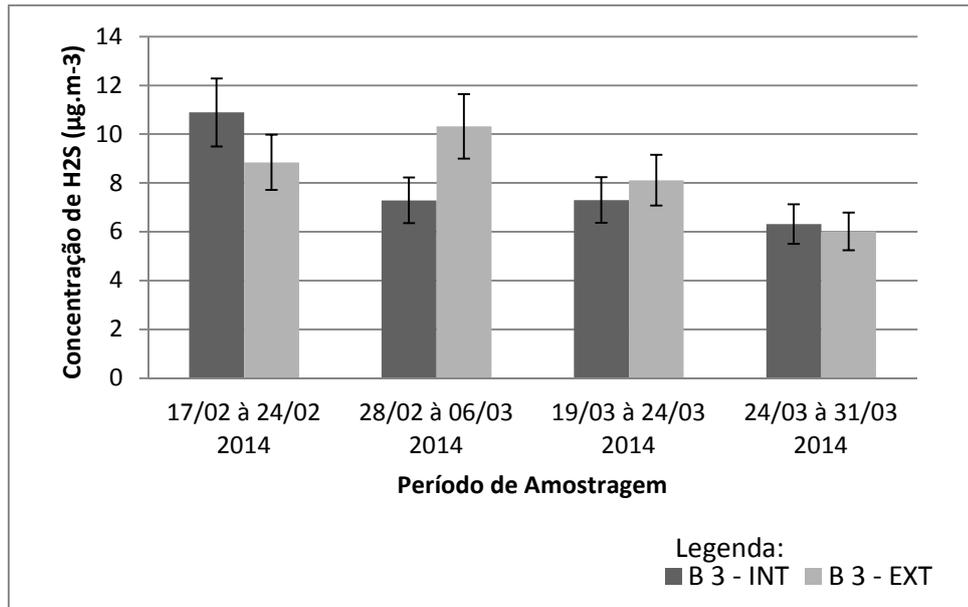


FIGURA 26 - CONCENTRAÇÕES INTERNAS E EXTERNAS DE H₂S PARA O PONTO DE AMOSTRAGEM 3 NA ETE B

FONTE: O Autor (2014)

NOTA: A barra vertical em cada coluna representa a incerteza de $\pm 14,3\%$

Assim como nos pontos em que foram analisados a Relação I/E na ETE A, os pontos 1 e 3 da ETE B também sugerem a evidência de uma fonte externa de H₂S pois a maioria dos valores absolutos da Relação I/E foram <1 . Dessa forma os moradores destas residências estão expostos a níveis de concentração elevados mesmo no interior de suas casas, o que pode ser um agravante de acordo com o exposto por Brickus (1998).

Análogo ao discutido em relação às concentrações internas e externas na ETE A, as residências vizinhas à ETE B também são de baixo padrão, sem conforto ambiental, o que justifica a concentração e também a variação da temperatura serem pequenas quando comparadas na parte interna e externa da residência.

5.7 Resultados dos Cálculos do quociente de risco

Foram realizadas simulações na calculadora de risco (RAIS, 2014) da USEPA a fim de identificar qual a menor concentração média de H₂S que é capaz de provocar os efeitos adversos na saúde humana. Da mesma forma, foi feita simulação para três características distintas de indivíduo: o que reside no local e não trabalha (RESIDENTE 1), o que reside mas trabalha ou estuda em outro local

(RESIDENTE 2) e o indivíduo que reside em outro local mas trabalha próximo a ETE (TRABALHADOR). Os detalhes dessas características podem ser observados na TABELA 8.

Para cada tipo de indivíduo foi feita a simulação com a concentração próxima à máxima encontrada ($30 \mu\text{g.m}^{-3}$). Também foi realizada uma simulação com a concentração média encontrada em todas as campanhas. Posteriormente, outra simulação foi feita através de tentativas buscando encontrar a menor concentração capaz de provocar os efeitos adversos na saúde do indivíduo, ou seja, onde o valor do risco total obtido fosse >1 .

TABELA 8 - AVALIAÇÃO DO RISCO (RAIS) POR TIPO DE INDIVÍDUO

Indivíduo	Duração (anos)	Expectativa de vida (anos)	Frequência (dias/ano)	Horas por dia	Concentração ($\mu\text{g.m}^{-3}$)	RISCO TOTAL
RESIDENTE 1	1	70	350	24	2,10	$>1,00$
RESIDENTE 1	1	70	350	24	19	9,10
RESIDENTE 1	1	70	350	24	30,00	10,60
RESIDENTE 2	1	70	350	15	3,36	$>1,00$
RESIDENTE 2	1	70	350	15	19	5,70
RESIDENTE 2	1	70	350	15	30,00	8,99
TRABALHADOR	1	70	225	8	9,76	$>1,00$
TRABALHADOR	1	70	225	8	19	1,95
TRABALHADOR	1	70	225	8	30,00	3,08

FONTE: O autor (2014)

O resultado, apresentado como RISCO TOTAL, sendo >1 indica que a pessoa exposta poderá sofrer os efeitos adversos à saúde, quanto maior o valor do RISCO TOTAL, maior o risco deste indivíduo sofrer os efeitos.

Analisando os dados apresentados na TABELA 8, conclui-se que as pessoas que moram no local são passíveis de sofrer os efeitos na saúde quando a concentração média ultrapassa $2,1 \mu\text{g.m}^{-3}$, e que quando essa concentração chega em $30 \mu\text{g.m}^{-3}$, o risco aumenta 10 vezes. As pessoas que moram no local, mas estudam ou trabalham fora são passíveis de sofrer os efeitos na saúde quando a concentração média ultrapassa $3,36 \mu\text{g.m}^{-3}$, e que quando essa concentração chega em $30 \mu\text{g.m}^{-3}$, o risco aumenta 9 vezes. As pessoas que moram em outros locais mas que trabalham na região são passíveis de sofrer os efeitos na saúde quando a

concentração média ultrapassa $9,76 \mu\text{g.m}^{-3}$, e que quando essa concentração chega em $30 \mu\text{g.m}^{-3}$, o risco aumenta 3 vezes.

Confrontando os resultados do cálculo de risco e os valores das concentrações encontrados durante as oito campanhas nas duas ETE, conclui-se que a população exposta ao H_2S nas imediações das ETE A e B estão passíveis de sofrer os efeitos como irritação ocular, dores de cabeça, náuseas, entre outros, conforme apresentado na TABELA 2 e afirmado por Kourtidis, Kelesis e Petrakakis (2008).

Os resultados das concentrações da ETE A, mostram que 48% das medidas estão acima de $9,76 \mu\text{g.m}^{-3}$, o que acarreta em risco para os indivíduos tipo Residente 1, Residente 2 e Trabalhador. 16% das concentrações estão acima de $3,36 \mu\text{g.m}^{-3}$, acarretando riscos para os Residentes tipo 1 e 2. 10% dos valores de concentração estão acima de $2,1 \mu\text{g.m}^{-3}$, o que acarreta risco para o residente tipo 1. Apenas 26% dos resultados de concentração encontrados não oferecem riscos aos indivíduos utilizados na simulação.

Na ETE B, 53% das concentrações encontradas oferecem risco para os três tipos de indivíduo (Residentes 1 e 2 e Trabalhador), ou seja, são $>9,76 \mu\text{g.m}^{-3}$. Outros 47% dos resultados apontam em riscos para a saúde dos Residentes tipo 1 e 2, o que significa uma concentração $>3,36 \mu\text{g.m}^{-3}$. Para os resultados da ETE B, não foi encontrada nenhuma concentração abaixo da qual não acarreta riscos para os indivíduos expostos.

De acordo com a USEPA (2003), a concentração para a exposição por inalação de H_2S é de $2 \mu\text{g.m}^{-3}$ no ar ambiente, acima do qual são observados efeitos adversos sobre a saúde humana. A Organização Mundial de Saúde (OMS) define que concentrações de 10 a $30 \mu\text{g.m}^{-3}$ no ar podem causar dores de cabeça, e irritação nos olhos e no sistema respiratório (WHO, 2000).

5.8 Comparação dos resultados obtidos com outros estudos

Os resultados obtidos no presente estudo, convergem para os resultados encontrados por Delgado *et al.* (1999) na Espanha, Stuetz (1999) na Inglaterra, Lehtinem e Veijanen (2011) na Finlândia e por Silva (2007) no Brasil. Dincer e Muezzinoglu (2007) na Turquia e Kim *et al.* (2013) na Coreia do Sul encontraram concentrações maiores em seus estudos. Zarra, Naddeo e Belgiorno (2008) na Itália,

Teixeira *et al.* (2013) em Portugal e Chen e Szostak (2013) observaram concentrações menores do que as encontradas neste estudo. Todos os estudos citados são referentes a concentração de H₂S gerado por ETE que utilizam reatores anaeróbios no processo de tratamento do efluente.

Na TABELA 9, é possível comparar as concentrações encontradas em alguns estudos, inclusive o método utilizado para determinar a concentração.

TABELA 9 - ESTUDOS SOBRE SULFETO DE HIDROGÊNIO

Local	Fonte	Método	Concentração	Temperatura	Autor
Buracica – BA	Campo de Petróleo	Passivo, Espectrofotometria	0,42 – 1.3 µg.m ⁻³	ND	Campos et al., 2010a
Reino Unido	ETE Anaeróbia	Medidor portátil	0,1 – 16 µg.m ⁻³	ND	Stuetz, 1999
Espanha	ETE Anaeróbia	Medidor portátil, modelagem	1 – 8 µg.m ⁻³	22 °C	Delgado et al., 1999
Paranoá – DF	ETE Anaeróbia	Modelagem	1,5 – 56 µg.m ⁻³	24 °C	Silva, 2007
Coréia do Sul	ETE Anaeróbia	Medidor Portátil	5 – 60 µg.m ⁻³	ND	Kim et al., 2013

FONTE: O autor (2014)

Isso mostra que a poluição por H₂S ocorre em diversas partes do mundo, não sendo um problema exclusivo de um país tropical como o Brasil.

No entanto, a maioria dos países possuem legislações que estabelecem limites de emissão para o H₂S, e dessa forma, faz com que os emissários deste poluente adequem suas atividades para mitigar a emissão e assim não sofrer as sanções previstas na lei.

5.9 Alternativas para eliminação de odores

Burgess, Parsons e Stuetz (2001), afirmam existir uma gama de tecnologias disponíveis para tratar os compostos odorantes emitidos por estações de tratamento de esgotos, destacando três métodos principais: bioquímicos (biofiltros e biolavadores), químicos (lavadores químicos, oxidação térmica e oxidação catalítica) e físicos (condensação e adsorção).

5.9.1 Biofiltros

De acordo com Segastume, Moiseev e Robles (1999), a biofiltração é um dos processos biotecnológicos mais importantes aplicados ao tratamento e controle de compostos odorantes. Este sistema baseia-se na interação do gás com um meio biológico filtrante cuja atividade de degradação provém dos microrganismos que vivem e se desenvolvem no próprio sistema.

Estes microrganismos são capazes de oxidar os compostos orgânicos odoríficos em compostos orgânicos simples não odorantes, como o CO₂. O bom funcionamento dos biofiltros exige um meio de contato (turfa) para o crescimento da biomassa bacteriana e suficiente suprimento de ar (LUDUVICE, PINTO e NEDER, 1997).

5.9.2 Biolavadores

Este processo consiste na aspersão de um líquido (geralmente água) no ar contaminado no interior de uma torre de aspersão. Dessa forma os compostos odorantes presentes no ar são dissolvidos e oxidados pelo líquido injetado no sistema (LUDUVICE, PINTO e NEDER, 1997). Após esta etapa, o ar que passou pelo sistema, sai livre dos compostos odorantes e o efluente líquido utilizado no processo é tratado de forma aeróbia para a degradação biológica dos compostos retirados do ar.

5.9.3 Lavadores químicos

Semelhante ao sistema dos biolavadores, os lavadores químicos se diferenciam pela adição de produtos químicos na água que é injetada na torre de aspersão para potencializar a absorção dos compostos odorantes (CHERNICHARO *et al.*, 2010).

5.9.4 Oxidação térmica

A oxidação térmica, também conhecida como incineração, consiste na coleta do efluente gasoso das estações de tratamento de esgotos e a queima deste efluente em uma câmara de combustão, oxidando os compostos a gás carbônico e água (LUDUVICE, PINTO e NEDER, 1997 E CHERNICHARO *et al.*, 2010).

5.9.5 Oxidação catalítica

Trata-se de uma variante dos lavadores químicos, na qual é utilizado um catalisador seletivo para acelerar a reação entre o H_2S e O_2 para produzir enxofre. Posteriormente o enxofre é retirado do sistema na forma de lama e disposto adequadamente (CHERNICHARO *et al.*, 2010).

5.9.6 Condensação

Refere-se à conversão de vapores em um líquido, seja pelo acréscimo da pressão e/ou pelo abaixamento da temperatura do sistema. As moléculas ficam mais próximas umas das outras devido à pressurização, enquanto o abaixamento da temperatura reduz a energia cinética. A condensação é geralmente aplicada para tratar emissões gasosas constituídas de um vapor poluente condensável e um gás não-condensável (CHERNICHARO *et al.*, 2010).

5.9.7 Adsorção

A adsorção consiste na passagem do ar contaminado por um meio adsorvente, responsável pela oxidação ou inativação das substâncias odoríferas. O Carvão ativado é o principal meio adsorvente utilizado devido a sua alta eficiência e relativo baixo custo. Outros materiais utilizados podem ser impregnados com compostos químicos para promover a adsorção dos poluentes. O sucesso deste processo depende da manutenção do ambiente livre de umidade e poeira e da troca regular do meio adsorvente (LUDUVICE, PINTO e NEDER, 1997).

5.9.8 Considerações sobre a adoção de alternativas para eliminação de odores

Segundo a companhia responsável pelo tratamento de esgotos nos locais onde fora realizada a pesquisa, precipitação química e cloração são utilizados para combater os maus odores em suas estações de tratamento de esgoto anaeróbias (SANARE, 2004). Tais procedimentos, apesar do potencial de diminuir a geração dos odores, se mostraram insuficientes para que a concentração do H_2S nas

imediações das ETE's se mantivesse dentro dos níveis aceitáveis, expondo, portanto a população vizinha.

Também foi notado que a ETE A é munida de um sistema de lavador de gases. No entanto, os resultados desta pesquisa sugerem que este lavador não está em operação ou também se mostra insuficiente para sanar o problema relacionado aos odores.

Dessa forma, seria imprescindível que a companhia adotasse uma das tecnologias disponíveis para tratar o efluente gasoso emitido pelas ETE's, com a finalidade de assegurar que as concentrações de H_2S ficassem, em todo o tempo, dentro de limites aceitáveis.

Ainda, vale ressaltar que a cloração e a precipitação química são medidas preventivas, ou seja, tentam diminuir a geração de odores. No entanto, se estas medidas não são capazes de diminuir a poluição a níveis aceitáveis, é necessária a adoção de medidas corretivas, ou seja, medidas que possam tratar o efluente gasoso no qual estão presentes os compostos odorantes, especificamente o H_2S .

6 CONCLUSÕES

A partir do estudo realizado da determinação da concentração do H₂S, nas proximidades das estações de tratamento de esgoto A e B em Curitiba/PR, pode-se concluir que de fato as ETEs são as fontes deste poluente atmosférico.

Com a análise dos resultados de uma maneira geral, conclui-se que as pessoas expostas àquelas concentrações (0,14 – 31,91 µg.m⁻³) estão sujeitas a serem acometidas aos problemas de saúde relativos ao H₂S. Comprovou-se tal afirmação através da utilização da calculadora de risco desenvolvida pela USEPA, que vêm se consolidando como ferramenta para análise de risco de exposição aos poluentes.

Os resultados da relação entre a concentração interna e externa do H₂S sugerem a ocorrência da acumulação do mesmo no interior das residências, pelo fato de não existir fontes internas de H₂S, o que pode ser considerado um agravante uma vez que as pessoas passam grande parte do seu dia dentro das suas casas e seus locais de trabalho.

As maiores concentrações foram encontradas durante a campanha 4, realizada no mês de fevereiro de 2014, justamente o período onde foram observadas as maiores temperaturas médias. Isto se deve principalmente ao aumento da atividade bacteriana nos períodos mais quentes.

A distância do ponto amostrado em relação às ETE mostra que quanto mais próximo da ETE maior é a concentração de H₂S. Por outro lado, pode-se observar a presença do poluente em pontos que se encontram a mais de 800 metros da fonte, o que faz com que o raio de abrangência da poluição alcance quase que a totalidade do bairro.

Os resultados obtidos neste estudo concordam com os resultados obtidos em estudos em outros países, o que nos permite afirmar que a poluição de H₂S emitido por estações de tratamento de esgoto não é um problema exclusivo de países com climas tropicais ou em desenvolvimento.

Mesmo sendo responsável por provocar fortes odores, problemas de saúde e corrosão de materiais, o H₂S é um composto que não possui limites de emissão estabelecidos pela legislação brasileira (salvo em ambientes de trabalho). Além dos problemas citados acima, a desvalorização imobiliária das áreas contaminadas é problema recorrente e afeta os moradores vizinhos das fontes de emissão.

Existe assim a necessidade de melhorar o planejamento urbano com vistas a evitar a construção de estações de tratamento de esgoto em áreas residenciais. A instalação de conjuntos habitacionais através de programas governamentais nestas áreas também deve ser evitada.

Os resultados deste estudo evidenciam a necessidade de estabelecimento de padrões de emissão do H₂S especialmente em áreas urbanas, principalmente no sentido de vigilância da saúde pública.

Para estudos futuros, sugere-se o monitoramento contínuo destas áreas por meio de amostragem passiva e em determinados períodos a utilização de amostragem ativa para que sejam detectados os picos de contaminação.

Ainda, estes resultados sugerem a necessidade de aprofundar os estudos dos efeitos da poluição do ar na saúde humana.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Andersen, M.E.; Meek, M.E.; Boorman, G.A.; Brusick, D.J.; Cohen, S.M.; Dragan, Y.P.; Frederick, C.B.; Goodman, J.I.; Hard, G.C.; O'Flaherty, E.J.; Robinson, D.E. Lessons learned in applying the U.S. EPA proposed cancer guidelines to specific compounds. *Toxicol Sci.* 2000 Feb;53(2):159-72.

Antunes, R. M. V. Contribuição para o Estudo de Odores em Estações de Tratamento de Águas Residuais Urbanas. Dissertação de Mestrado. Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa. Lisboa, Portugal. 2006. 299p.

Aristu, I. Zaragoza y decenas de municipios siguen sufriendo problemas de olores. 2009. Disponível em: <http://www.heraldo.es/noticias/aragon/zaragoza_decenas_municipios_siguen_sufriendo_problemas_olores.html> Acesso em: 10/06/2014

Ashby, M. F. Engenharia Ambiental: conceitos, tecnologia e gestão/coordenadores Maria do Carmo Calijuri, Davi Gasparini Fernandes Cunha. Rio de Janeiro: Elsevier, 2013.

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, p. 182-191.

Avigo Junior, D. Qualidade do ar em escolas de Curitiba. Dissertação de mestrado – Universidade Positivo, Curitiba, 2008, 139p.

Baynes, R.E. Quantitative risk assessment methods for cancer and noncancer effects. *Prog Mol Biol Transl Sci.* 2012;112:259-83.

Belli Filho, P.; Wolff, D.B.; Cabral, F.A.S.; Carvalho, C.M.; Chiaranda, H.S; Costa, R.H.R. Controle e tratamento de odores de um reator anaeróbico com biofiltração. PROSAB. Pós-Tratamento de efluentes de reatores anaeróbios. Coletânea de trabalhos técnicos, vol. 2, 2001, p. 241-252.

Bernard, P. Neighbors complain about smell from Pinellas Park sewage company. 2014. Disponível em: <<http://www.wfla.com/story/24535323/pinellas-park-septic-sewage-co-still-smelly>> Acesso em: 08/06/2014

Billings, R. Sewage odors prompt study of plant. Disponível em: <http://www.pressherald.com/2012/11/02/sewage-odors-prompt-study-of-plant_2012-11-03/> Acesso em: 28/05/2014

Bogdanffy, M.S.; Daston, G.; Faustman, E.M.; Kimmel, C.A.; Kimmel, G.L.; Seed, J.; Vu, V. Harmonization of cancer and noncancer risk assessment: proceedings of a consensus-building workshop. *Toxicol Sci.* 2001 May;61(1):18-31.

Borillo, G. C. Btex em ambientes internos de escolas de ensino fundamental em Curitiba-PR. Relatório de Pesquisa em qualidade do Ar – Departamento de Engenharia Ambiental, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2011, 59p.

Bowles, K. C.; Ernste, M. J.; Kramer, J. R. Trace sulfide determination in oxic freshwaters. *Analytica Chimica Acta* 477, 2003, p. 113–124.

Braga, B. *et. al.* Introdução à engenharia ambiental. São Paulo: Prentice Hall - 2ª ed. 2005, 336p.

Brasil. Constituição (1988). Constituição da República Federativa do Brasil. Brasília, DF, 1988.

Brasil. Lei de Crimes Ambientais, Lei Federal Nº 9.605, de 12 de fevereiro de 1998. Brasília, DF, 1998.

Brasil. Política Nacional de Meio Ambiente, Lei Federal Nº 6.938, de 31 de agosto de 1981. Brasília, DF, 1981.

Brickus, L.S.; Aquino Neto, F.R. A qualidade do ar de interiores e a química. *Química nova*, n.22 p.1. Ago. 1998.

Brilhante, O. M; Caldas, L. Q. A. Gestão e avaliação de risco em saúde ambiental. Rio de Janeiro: Editora FIOCRUZ, 1999. 155p.

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, p. 539-544.

Burgess J.E; Parsons S, A; Stuetz R, M. Developments in odour control and waste gas treatment biotechnology: a review. *Biotechnol Adv.* 2001 Feb 1;19(1):35-63.

Campos, V.P.; Cruz L.P.S.; Godoi, R.H.M.; Godoi, A.F.L.; Tavares, T.M. Development and validation of passive samplers for atmospheric monitoring of SO₂, NO₂, O₃ and H₂S in tropical areas. *Microchemical Journal* 96, 2010a, p. 132–138.

Campos, V.P.; Oliveira, A.S.; Cruz, L.P.S.; Borges, J.; Tavares, T.M. Optimization of parameters of sampling and determination of reduced sulfur compounds using cryogenic capture and gas chromatography in tropical urban atmosphere. *Microchemical Journal* 96, 2010b, p. 283-289.

Chen, C.; Zhao. Review of relationship between indoor and outdoor particles: I/O ratio, infiltration factor and penetration factor. *Atmospheric Environment*, n 45, 2011, p. 275 - 288.

Chen, D; Szostak, P. Factor analysis of H₂S emission at a wastewater lift station: a case study. *Environment Monitoring Assessment*, 185, 2013, p. 3551-3560.

Chernicharo, C.A. de L. Princípios do tratamento biológico de águas residuárias: Reatores Anaeróbios. 2.ed. Belo Horizonte: Departamento de engenharia Sanitária e Ambiental, 2010.

Chernicharo, C. A. L; Stuetz, R. M; Souza, C. L; Melo, G. C. B. Alternativas para o controle de emissões odorantes em reatores anaeróbios tratando esgoto doméstico. Eng Sanit Ambient. V.15 n.3. jul/set 2010. 229-236

Colman Lerner, J.E.; Sancheza, E.Y.; Sambethb, J.E.; Portaa, A.A. Characterization and health risk assessment of VOCs in occupational environments in Buenos Aires, Argentina. Atmospheric Environment. Volume 55, August 2012, Pages 440-447

CETESB - Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. Determinação de sulfeto em águas: método do azul de metileno – Norma Técnica L5127. São Paulo, SP, 1978, 11p.

CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução nº 03, de 28 de junho de 1990. Ministério do Meio Ambiente, 1990, 6 p.

Cruz, L.P.S.; Campos, V.P. Amostragem passiva de poluentes atmosféricos: aplicação ao SO₂. Química Nova, vol. 25, Nº 3, 2002, p. 406-411.

Cruz, L.P.S.; Campos, V.P. Métodos de amostragem e análise para compostos reduzidos de enxofre atmosférico. Química Nova, vol. 31, Nº 5, 2008, p. 1180-1189.

Daysog, R. Kakaako residents complain of sewer odors. 2013. Disponível em: <<http://www.hawaiinewsnow.com/story/23141948/kakaako-residents-complain-of-sewer-odors>> Acesso em: 14/05/2014

Delgado, S; Alvarez, M; Rodriguez-Gomez, L. E; Aguiar, E. H₂S generation in a reclaimed urban wastewater pipe: case study: Tenerife (Spain). Water Research, vol. 33, Nº 2, 1999, p. 539-547.

Dincer, F; Muezzinoglu, A. Odor Determination at Wastewater Collection Systems: Olfactometry versus H₂S Analyses. Clean, 35 (6), 2007, p. 565 – 570.

Duchiade, M.P. Poluição do ar e doenças respiratórias: uma revisão. Cad. Saúde Pública, Rio de Janeiro, vol. 8, 1992, p. 311-330.

EURACHEM/CITAC. Guide CG 4 Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement. Third Edition. United Kingdom. 2012.

Febles, L. F. Quejas en Punta Brava por los malos olores de la depuradora. Disponível em: <<http://www.diariodeavisos.com/2011/09/quejas-en-punta-brava-por-los-malos-olores-de-la-depuradora/>> Acesso em: 15/06/2014

Fellenberg, G. Introdução aos problemas da poluição ambiental. São Paulo. EPU: Springer: Ed. Da Universidade de São Paulo, 1980, 196p.

Fogo, J. K.; Popowsky, M. Spectrophotometric determination of hydrogen sulfide. *Analytical Chemistry* 21, 1949, p. 732-734.

Gonçalves, V.R.; Rocha, S.M.S.; Cardoso, V.L. Efeito da adição intermitente de nitrato na biogênese de H₂S. *Anais do VIII Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica*. Uberlândia-MG, Brasil, 2009.

Gonçalves Júnior, W. Mau cheiro em ETE provoca reclamações de moradores. 2013. Disponível em: <<http://www.cruzeirosul.inf.br/materia/485771/mau-cheiro-em-ete-provoca-reclamacoes-de-moradores>>. Acesso em: 10/10/2014

Gostelow, P.; Parsons, S. A.; Stuetz, R. M. Odour measurements for sewage treatment works. *Water Research*, vol. 35, Nº 3, 2001, p. 579-597.

Heaney C.D.; Wing S.; Campbell R.L.; Caldwell D.; Hopkins B.; Richardson D.; Yeatts K. Relation between malodor, ambient hydrogen sulfide, and health in a community bordering a landfill. *Environ Res*. 2011 Aug; 111(6):847-52.

Hu, X; Zhangb, Y; Luoc, J; Wangd, T; Liana, H; Dingb, Z. Bioaccessibility and health risk of arsenic, mercury and other metals in urban street dusts from a mega-city, Nanjing, China. *Environmental Pollution*. Volume 159, Issue 5, May 2011, Pages 1215-1221.

Hu, X; Zhangb, Y; Dingb, Z; Wangc, T; Liana, H; Sund, Y; Wud, J. Bioaccessibility and health risk of arsenic and heavy metals (Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn and Mn) in TSP and PM 2.5 in Nanjing, China. *Atmospheric Environment*. Volume 57, September 2012, Pages 146-152.

ICEA – Instituto de Controle do Espaço Aéreo. Sistema de geração e disponibilização de informações climatológicas. Disponível em: <clima.icea.gov.br/clima/>. Acesso em 16 de junho de 2013.

IRIS - Integrated Risk Information System. Hydrogen sulfide (CASRN 7783-06-4), 2003. Disponível em: <<http://www.epa.gov/iris/subst/0061.htm>> Acesso em 10/07/2014.

Jornal O Popular do Paraná. Sanepar não convence e vereadores farão CPI. 2014. Disponível em: <<http://www.opopularpr.com.br/sanepar-nao-convence-e-vereadores-farao-cpi/>> Acesso em: 19/08/2014

Kim, K. H; Jo, S. H; Song, H. C; Pandey, S. K; Song, H. N; Oh, J. M; Sunwoo, Y; Choi, K. C. Diagnostic analysis of offensive odorants in a large municipal waste treatment plant in an urban area. *International Journal Environment Science Technology*, 10, 2013, p. 261–274.

Knaub, M. Foothills residents complain about sewage odor. 2014. Disponível em: <http://www.yumasun.com/news/foothills-residents-complain-about-sewage-odor/article_35934aa2-b0af-11e3-9b73-0017a43b2370.html> Acesso em: 15/06/2014

Kourtidis, K.; Kelesis A.; Petrakakis M. Hydrogen sulfide (H₂S) in urban ambient air. *Atmospheric Environment* 42, 2008, p. 7476–7482.

Krupa, S. V.; Legge, A. H. Passive sampling of ambient, gaseous air pollutants: an assessment from an ecological perspective. *Environmental Pollution* 107, 2000, p. 31-45.

Lehtinen, J; Veijanen, A. Odour Monitoring by Combined TD–GC MS–Sniff Technique and Dynamic Olfactometry at the Wastewater Treatment Plant of Low H₂S Concentration. *Water Air Soil Pollut*, n 218, 2011, p.185–196.

Luduvica, M.L.; Pinto, M.A.T.; Neder, K.D. Controle de odores em estações de tratamento de esgotos. *Anais do 19º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental*. Foz do Iguaçu-PR, Brasil, 1997, p. 107-118.

Lyra, D.G.P. Modelo Integrado de Gestão da Qualidade do Ar da Região Metropolitana de Salvador. Tese de Doutorado - Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas-SP, 2008, 255p.

Martins, C. R.; Andrade, J. B. Química atmosférica do enxofre: emissões, reações em fase aquosa e impacto ambiental. *Quim. Nova*, Vol. 25, No. 2, 259-272, 2002.

Martins, C. R.; Andrade, J. B.; Pereira, P. A. P.; Lopes, W. A. Ciclos globais de carbono, nitrogênio e enxofre: a importância da química da atmosfera. *Cadernos temáticos de química nova na escola*. Nº 5, novembro de 2003.

Mainier, F.B.; Viola, E.D.M. O sulfeto de hidrogênio (H₂S) e o meio ambiente. *Anais do II Simpósio de Excelência em Gestão e Tecnologia*. Resende-RJ, Brasil, 2005, p. 612-618.

Mehler, V. Caracterização da população do entorno da estação de tratamento de esgoto Santa Quitéria, a interface com a valorização ambiental e simulação da dispersão atmosférica. *Dissertação – Programa de mestrado profissional em meio ambiente urbano e industrial*, Universidade Federal do Paraná, Curitiba-PR, 2011, 175 p.

Michel, R. Cool nights, warm days are factors in sewage plant odors. Disponível em: <<http://www.post-gazette.com/local/north/2009/10/22/Cool-nights-warm-days-are-factors-in-sewage-plant-odors/stories/200910220462>> Acesso em: 10/06/2014

Muerza, A. F. Contaminación por malos olores, un problema en aumento. Disponível em: <http://www.consumer.es/web/es/medio_ambiente/urbano/2014/01/02/219012.php> Acesso em: 15/06/2014

Namiesnik, J.; Zabiegala, B.; Kot-wasik, A.; Partyka, M.; Wasik, A. Passive sampling and/or extraction techniques in environmental analysis: a review. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, vol. 381, 2005, p. 279-301.

Olohan, M. Waldwick presses odor compliance issue with sewage treatment plant. 2014. Disponível em: <<http://www.northjersey.com/news/nj-state-news/council-presses-odor-compliance-issue-1.1029098>> Acesso em: 17/05/2014

OSHA - Occupational Safety and Health Administration. Osha Fact Sheet – Hydrogen Sulfide. (800) 321-OSHA. DSG, 2005.

Paraná. Secretaria de Estado de Meio Ambiente. Resolução SEMA nº 016 - 15 de Abril de 2014. Curitiba, Pr, 2014

Peaker, G. Not smelling of roses. Disponível em: <<http://nearlylegal.co.uk/blog/2012/06/not-smelling-of-roses/>> Acesso em: 05/06/2014

Pereira, R. Mau cheiro leva moradores de Colombo à justiça. 2013. Disponível em: <<http://www.parana-online.com.br/editoria/cidades/news/234414/?noticia=MAU+CHEIRO+LEVA+MORADORES+DE+COLOMBO+A+JUSTICA>>. Acesso em: 07/09/2014

Radiello®. Disponível em: <http://www.radiello.it/english/h2s_en.htm> Acesso em 20/04/2014

RAIS - Risk assessment information system. Contaminated media (Risk) calculator. 2014. Disponível em: <http://rais.ornl.gov/cgi-bin/prg/RISK_search?select=chem> Acesso em 15/04/2014.

Revista TAE. Prevenção na formação de gás sulfídrico em esgoto sanitário. 2013. Disponível em: <<http://www.revistatae.com.br/noticialnt.asp?id=6666>> Acesso em: 16/07/2014.

Reynolds, J. The largest wastewater treatment plants around the globe. Engineering News Record. Disponível em <http://enr.construction.com/infrastructure/water_dams/2012/extras/0328/slideshow.asp?slide=1> Acesso em: 31/05/2014.

Sagastume, J. M. M.; Moiseev, S. R.; Robles, A. N. Malos olores en plantas de tratamiento de aguas residuales: su control através de procesos biotecnologicos. UNAM, México, 1999, 12 p.

Rodrigues, A. C. Estimativa da taxa de emissão de sulfeto de hidrogênio em lagoa anaeróbia no tratamento de esgotos domésticos. Dissertação – Pós-graduação em Engenharia Ambiental, Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória-ES, 2011, 80p.

Sanare. Revista Técnica da Sanepar, Curitiba, v.21, n.21, p. 19-32, jan./jun. 2004

SANEPAR. Reator Anaeróbico de Fluxo Ascendente - RALF. Disponível em: <http://educando.sanepar.com.br/ensino_fundamental/processo-de-tratamento-de-esgoto> Acesso em: junho, 2014.

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. Dissertação – Pós-graduação em Engenharia Sanitária e Ambiental, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis-SC, 2004, 156p.

Shanthi, K.; Balasubramanian, N. Method for sampling and analysis of hydrogen sulfide. *Analyst*, vol. 121, 1996, p. 647-650.

Silva, A.B. Avaliação da produção de odor na estação de tratamento de esgoto Paranoá e seus problemas associados. Dissertação de Mestrado – Departamento de Engenharia Civi e Ambiental, Universidade de Brasília, Brasília-DF, 2007, 111p.

Sperling, M. V. Princípios básicos do tratamento de esgotos. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, Universidade Federal de Minas Gerais, 1996, 211p.

Stokley, S. EASTVALE: Sewage treatment plant odors trigger lawsuit. 2012. Disponível em: <<http://www.pe.com/articles/plant-650199-treatment-sims.html>> Acesso em: 15/06/2014

Stranger, M; Potgieter-Vermaak, S.S; Van Grieken, R. Characterization of indoor air quality in primary schools in Antwerp, Belgium. *Indoor Air* 18, 2008, p. 454–463.

Stuetz, R.M.; Fenner, R.A.; Engin G. Assessment of odours from sewage treatment works by an electronic nose, H₂S analysis and olfactometry. *Wat. Res.* Vol. 33, No. 2, 1999, p. 453-461.

SURFER 8. Users Guide/ Contouring and 3D Surface Mapping for Scientists and Engineers. Golden Software, Inc. 2002, 639p.

Szarblewski, M. S; Schneider, R. C. S; Machado, E. L. Métodos para a remoção de sulfeto de hidrogênio de efluentes gasosos aplicáveis a reatores anaeróbios. *Revista Jovens Pesquisadores*, Santa Cruz do Sul, 2012, n. 1, p. 62-74.

Taner, S; Pekey, B; Hakan Pekey, H. Fine particulate matter in the indoor air of barbeque restaurants: Elemental compositions, sources and health risks. *Science of The Total Environment*. Volumes 454-455, 1 June 2013, Pages 79-87.

Teixeira, J. V; Miranda, S; Monteiro, R. A. R; Lopes, F. V. S; Madureira, J; Silva, G. V; Pestana, N; Pinto, E; Vilar, V. J. P; Boaventura, R. A. R. Assessment of indoor airborne contamination in a wastewater treatment plant. *Environment Monitoring Assessment*, 185, 2013, p. 59-72.

Thompson, C.M.; Kirman, C.R.; Proctor, D.M.; Haws, L.C.; Suh, M.; Hays, S. M.; Hixon, J.G; Harris, M.A. A chronic oral reference dose for hexavalent chromium-induced intestinal cancer. *Journal of Applied Toxicology*. Volume 34, Issue 5, pages 525–536, May 2014

USEPA - UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. Toxicological review of hydrogen sulfide – EPA- 635/R-03/005.U.S. Environmental Protection Agency, Washington, DC, 2003, 74p.

USEPA - UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. Risk Assessment Guidance for Superfund, Volume I. 2011. Disponível em: <http://www.epa.gov/oswer/riskassessment/human_health_exposure.htm> Acesso em: junho, 2014

Vuolo, J. H. Fundamentos da teoria de erros. São Paulo: Edgard Blucher Ltda, 1996

Wall, P. In Case You Didn't Notice: Sewage Odors Are Drawing Fewer Complaints. Disponível em: <http://cityroom.blogs.nytimes.com/2011/10/13/in-case-you-didnt-notice-sewage-odors-are-drawing-fewer-complaints/?_php=true&_type=blogs&_r=0> Acesso em: 15/06/2014

WHO - World Health Organization. Hydrogen sulfide. Environmental health criteria nº 19. Geneva, 1981, 35 p.

WHO - World Health Organization. Air quality guideline for Europe. Ed 2. WHO Regional Publications, European Series, No. 91, Copenhagen, 2000, 288 p.

Xia, C.; Lamb, J.C.W.; Wuc, X.; Xiea, Z.; Lamb, P.K.S. Polychlorinated biphenyls (PCBs) in marine fishes from China: Levels, distribution and risk assessment. Chemosphere. Volume 89, Issue 8, November 2012, P. 944-949.

Yan Lau, W.K.; Liang, P.; Man, Y.B.; Chung, S.S; Wong, M.H. Human health risk assessment based on trace metals in suspended air particulates, surface dust, and floor dust from e-waste recycling workshops in Hong Kong, China. Environmental Science and Pollution Research. March 2014, Volume 21, Issue 5, p. 3813-3825

Zabiegala, B. Organic Compounds in Indoor Environments. Polish J. of Environ. Stud. Vol. 15, No. 3, 2006, p. 383-39.3

Zarra, T.; Naddeo V.; Belgiorno V. Measurement, management and control of odours in wastewater treatment plants by portable GC-MS. Chemical Engineering Transactions, vol. 15, 2008, p. 63-70.

APÊNDICES

APÊNDICE 1 - TERMO DE CONSENTIMENTO.....	81
APÊNDICE 2 - ELABORAÇÃO DA SOLUÇÃO DE CLORETO FÉRRICO AMINA	83
APÊNDICE 3 - MÉTODO PARA OBTENÇÃO DA CURVA ANALÍTICA	84
APÊNDICE 4 - TABELA CONCENTRAÇÃO DE H ₂ S E TEMPERATURA - ETE A....	85
APÊNDICE 5 - TABELA CONCENTRAÇÃO DE H ₂ S E TEMPERATURA - ETE B E PONTO DE CONTROLE 1 NA ETE A.	86

APÊNDICE 1 - TERMO DE CONSENTIMENTO

TERMO DE CONSENTIMENTO INFORMADO LIVRE E ESCLARECIDO

Determinação de Sulfeto de Hidrogênio (H₂S) nas imediações de estação de tratamento de esgotos

Pesquisador: Anderson Marlon Grasel (Engenheiro Ambiental)

Mestrando em Engenharia Ambiental – UFPR – Centro Politécnico
Rua Professor Leo Kessler, 166, Apto 02, BL 01, Jd. Das Américas, Curitiba/PR

Será desenvolvida no seu bairro uma pesquisa científica sobre a concentração de sulfeto de hidrogênio. Para isso, é necessário que você leia este documento com atenção. Por favor, peça para a responsável pelo estudo explicar qualquer palavra ou procedimento que você não entenda.

O objetivo deste documento é dar a você informações sobre a pesquisa e, se assinado, dará permissão para que seja colocado um amostrador de gás próximo à sua residência.

INTRODUÇÃO

A poluição atmosférica se tornou um dos principais problemas ambientais e vem, ao longo dos anos, acarretando danos ao meio ambiente e à saúde humana.

Um dos poluentes atmosféricos conhecidos é o sulfeto de hidrogênio (H₂S), que pode ser detectado pelo olfato humano mesmo em baixas concentrações, e causa um forte odor nas áreas próximas de onde é gerado. O odor causado pela presença do sulfeto de hidrogênio é semelhante ao cheiro de ovo podre. Nas estações de tratamento de esgotos o H₂S é gerado durante a decomposição anaeróbia da matéria orgânica e desta forma causa incomodo aos moradores vizinhos às estações.

Esta pesquisa tem como objetivo principal determinar a concentração deste poluente nas imediações de algumas estações de tratamento de esgotos com a utilização de amostradores passivos e espectrofotometria.

De posse dos resultados das análises da concentração do H₂S, iremos propor a adoção de medidas para diminuir ou eliminar sua geração e/ou sua dispersão, e assim minimizar os potenciais problemas ambientais causados por este composto.

OBJETIVO

- Determinar a concentração de sulfeto de hidrogênio nas proximidades da ETE Santa Quitéria.

PROCEDIMENTOS

Serão colocados amostradores passivos de ar na região próxima a estação de tratamento de esgotos Santa Quitéria. Estes amostradores adsorvem o gás sulfídrico através de uma reação química. Posteriormente, em laboratório, é possível, através de procedimentos analíticos, determinar da concentração deste poluente na atmosfera.

Os amostradores passivos não requerem energia elétrica para funcionamento e não apresentam risco algum para a saúde de pessoas e animais.

Alem disso, não será necessário, por parte do morador, nenhuma intervenção ou manuseio do mesmo, sendo apenas necessário o cuidado para que ninguém o retire do local, destrua, ou se aproxime de maneira a comprometer a pesquisa.

PARTICIPAÇÃO VOLUNTÁRIA

A decisão de permitir a instalação de um amostrador próximo a sua residência é voluntária. Você pode decidir por não permitir a instalação. Uma vez que você decidiu colaborar com o estudo, caso mude de idéia, poderá entrar em contato conosco para que possamos retirar o amostrador do local.

Você não será remunerado pela permissão de instalação do amostrador em sua propriedade e, da mesma forma, não haverá nenhum custo a você relacionado aos procedimentos previstos no estudo.

CONTATO PARA PERGUNTAS

Se tiver alguma dúvida com relação ao estudo, você pode contatar o pesquisador Anderson Marlon Grasel pelos telefones (41) 9628-8982 (Tim) ou (45) 8816-0934 (à cobrar) ou ainda pelo e-mail andersongrasel@ufpr.br. Se tiver dúvidas sobre o desenvolvimento da pesquisa, você poderá entrar em contato com a UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ, através do Professor Dr. Ricardo Henrique Moreton Godoi (Departamento de Engenharia Ambiental) pelo telefone (41) 8856-9504 ou através do e-mail rhmgoi@hotmail.com.

DECLARAÇÃO DE CONSENTIMENTO DO PARTICIPANTE

Eu li e discuti com o pesquisador responsável pelo presente estudo os detalhes descritos neste documento. Entendo que eu sou livre para aceitar ou recusar e que eu posso interromper a minha participação a qualquer momento sem dar uma razão.

Eu concordo que seja instalado em minha propriedade ou próxima dela o amostrador passivo para coleta do poluente, e comprometo-me a zelar pelo amostrador para que a pesquisa não seja inviabilizada.

Eu entendi a informação apresentada neste termo de consentimento. Eu tive a oportunidade para fazer perguntas e todas as minhas perguntas foram respondidas.

Eu receberei uma cópia assinada e datada deste Documento de Consentimento Informado.

_____	_____	____/____/____
NOME DO PARTICIPANTE	ASSINATURA	DATA

_____	_____	____/____/____
PESQUISADOR	ASSINATURA	DATA

_____	_____	____/____/____
RESPONSÁVEL - UFPR	ASSINATURA	DATA

APÊNDICE 2 - ELABORAÇÃO DA SOLUÇÃO DE CLORETO FÉRRICO AMINA

A solução de cloreto férrico amina é obtida através da mistura de outras três soluções: solução de ácido sulfúrico, solução amina e solução de cloreto férrico.

A solução de ácido sulfúrico é obtida através da adição de 25 ml de ácido sulfúrico em 10 ml de água.

A solução amina é obtida através da mistura de 6,75 g do reagente *N,N*-dimetil-*p*-fenilenodiamônio na solução de ácido sulfúrico e posteriormente diluída em um litro de uma solução de ácido sulfúrico concentrado – água (1:1 v/v).

A solução de cloreto férrico é obtida dissolvendo 100 g de cloreto férrico hexa-hidratado ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) em 40 ml de água.

Por fim, a solução de cloreto férrico-amina é obtida através da mistura de 10 ml da solução de cloreto férrico com 50 ml da solução de amina.

Tanto a solução de amina, quanto a solução de cloreto férrico foram submetidas ao ultrassom, durante uma hora, para facilitar a dissolução dos reagentes.

APÊNDICE 3 - MÉTODO PARA OBTENÇÃO DA CURVA ANALÍTICA

A curva analítica foi gerada com a utilização de uma solução padrão concentrada de azul de metileno. Foram feitas 8 diluições para que a curva analítica tivesse maior consistência nos dados.

Solução	Volume (ml)	Volume de água adicionado (ml)	Concentração S ² (µg.ml ⁻¹)	Absorbância
A	2 ml da solução padrão	98 ml	1,145	0,92
B	25 ml de A	25 ml	0,572	0,447
C	20 ml de A	30 ml	0,458	0,375
D	10 ml de A	40 ml	0,229	0,184
E	5 ml de A	45 ml	0,115	0,091
F	3 ml de A	47 ml	0,069	0,045
G	1 ml de A	49 ml	0,023	0,020
H	0,5 ml de A	49,5 ml	0,011	0,013

FONTE: O autor (2014)

APÊNDICE 4 - TABELA CONCENTRAÇÃO DE H₂S E TEMPERATURA - ETE A

	2013						2014	
	06 à 20 de agosto		20 à 27 de Agosto		13 à 18 de Dezembro		06 à 13 de Fevereiro	
	C	T	C	T	C	T	C	T
SQ 1 - IN	11,57	16,57	19,07	18,97	9,46	22,80	28,62	28,65
SQ 1 - OUT	17,84	13,92	26,18	16,61	11,25	21,00	31,92	27,80
SQ 2 - IN	19,45	16,57	24,88	18,97			30,98	28,65
SQ 2 - OUT	18,36	13,15	28,22	15,93			29,02	27,80
SQ 3 - OUT	20,52	14,10	27,49	16,93			26,11	27,80
SQ 4 - OUT	10,82	13,57	8,95	16,18			27,33	27,50
SQ 5 - OUT	11,04	13,57	11,25	16,18			15,70	27,50
SQ 6 - OUT	9,17	13,32	9,68	15,98	2,75	21,00	6,38	27,80
SQ 7 - OUT	1,90	13,32	0,81	15,98			14,80	27,80
SQ 8 - OUT	3,45	14,04	1,68	16,58			8,69	27,80
SQ 9 - OUT	3,20	13,32	2,38	15,98			13,96	27,80
SQ 10 - OUT	1,26	13,32	0,59	15,98			6,59	27,80
SQ 11 - IN	0,14	14,02	0,15	16,91			3,03	27,80
SQ 11 - OUT	0,35	13,32	0,26	15,98			2,80	27,80
SQ 12 - OUT	0,59	13,32	0,42	15,98			6,26	27,80
SQ 13 - IN					0,59	22,11	0,86	26,40

C = Concentração (µg.m-3)

T = Temperatura média (°C)

FONTE: O autor (2014)

APÊNDICE 5 - TABELA CONCENTRAÇÃO DE H₂S E TEMPERATURA - ETE B E PONTO DE CONTROLE 1 NA ETE A.

	2014							
	17 à 24 de Fevereiro		28 de Fevereiro à 06 de Março		19 à 24 de Março		24 à 31 de Março	
	C	T	C	T	C	T	C	T
SQ 1 - IN	16,13	22,86	18,78	23,25	11,75	22,60	17,09	22,30
SQ 1 - OUT	15,29	20,68	23,91	21,25	11,06	21,30	19,59	20,60
AT 1 - IN	12,22	22,86	13,32	23,65	9,03	22,40	7,70	23,00
AT 1 - OUT	16,14	21,62	17,99	21,38	6,56	20,50	9,84	20,90
AT 2 - IN	13,85	22,86	12,49	23,65	10,53	22,40	5,60	23,00
AT 3 - IN	10,89	22,86	7,28	23,65	7,30	22,40	6,31	23,00
AT 3 - OUT	8,84	21,62	10,32	21,38	8,11	20,50	6,01	20,90
AT 4 - OUT	8,69	21,62	9,12	21,38	5,79	20,50	4,82	20,90
AT 5 - IN	8,19	21,62	11,01	23,65	4,47	22,40	4,69	20,90

C = Concentração ($\mu\text{g.m}^{-3}$)

T = Temperatura média ($^{\circ}\text{C}$)

FONTE: O autor (2014)