

COMPOSTOS NITROGENADOS NA ATMOSFERA DE ÁREAS URBANAS E RISCOS À SAÚDE HUMANA

Juliana L. Barbosa¹; Raian F. Sena¹; Franciele O.C. da Rocha²; Lícia P. S. Cruz¹; Vânia P. Campos¹

¹Universidade Federal da Bahia, Instituto de Química, Campus Universitário de Ondina, 40170290, Salvador-BA

²Universidade Federal de Roraima, Centro de Ciência e Tecnologia, 69310000, Boa Vista-RR

Palavras-Chave: Amostragem passiva; Compostos de nitrogênio; Riscos não carcinogênicos

Introdução

Com o desenvolvimento dos centros urbanos e industriais ao longo dos anos, a poluição do ar vem se tornando um grande problema ambiental, devido ao aumento populacional, frota veicular e atividades industriais. Desta forma, torna-se necessário o monitoramento das concentrações de poluentes atmosféricos que são emitidos constantemente e que podem gerar danos à saúde humana e ao meio ambiente.

Óxidos de nitrogênio ($\text{NO}_x = \text{NO}_2 + \text{NO}$) são normalmente encontrados nos gases de exaustão de processos envolvendo a queima de combustíveis fósseis e, dentre eles, o NO e o NO_2 são considerados os de maior importância ambiental/toxicológica na baixa troposfera. Ambos estão presentes em concentrações significativas em atmosferas poluídas, são bastante reativos e apresentam propriedades toxicológicas importantes, sendo que o NO_2 é muito mais tóxico que o NO (WHO, 2000). A exposição prolongada a níveis elevados de NO_2 tem sido associada a taxas elevadas de morbidade e mortalidade por doenças cardiovasculares e doenças respiratórias (Chen et al., 2023; Hystad et al., 2013). Outros autores se referem a associações também com hipertensão, aumento de hospitalizações, doença pulmonar obstrutiva crônica (DPOC) e distúrbios respiratórios que afetam indivíduos de todas as faixas etárias (Heinrich et al., 2013; USEPA, 2024). Evidências recentes levaram a OMS a rever o seu valor alvo médio anual de NO_2 de 40 para $10 \mu\text{g m}^{-3}$, refletindo a necessidade crítica de abordar a exposição ao NO_2 para proteção da saúde pública (WHO, 2021).

No meio ambiente, o NO_2 é um dos principais compostos envolvidos na formação do *smog* fotoquímico, o qual está geralmente associado à ocorrência simultânea de várias reações envolvendo NO_x e compostos orgânicos voláteis (COV) emitidos principalmente da frota veicular, gerando poluentes como O_3 troposférico, HNO_3 , PAN, nitrato e sulfato particulados, aldeídos e outros produtos de oxidação de hidrocarbonetos.

Amônia (NH_3) é um gás de forte odor, usada na fabricação de fertilizantes e em vários outros processos, como na produção de explosivos e produtos de limpeza. É emitida na atmosfera por processos industriais, exaustão veicular, decomposição de matéria orgânica (esgotos a céu aberto); uso de fertilizantes e dejetos de animais (Behera et al., 2013). É um dos constituintes do ciclo do nitrogênio e o principal composto alcalino com importante função na química atmosférica, devido à sua participação nas reações de neutralização de SO_2 , H_2SO_4 , HNO_3 e HCl. O produto dessas reações é um material particulado fino ($\text{PM}_{2.5}$) de sais de amônio (NH_4NO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NH_4Cl), presente em aerossóis submicrônicos, gotículas de nuvens e precipitação, resultando na redução da visibilidade e riscos à saúde humana (Nair e Yu, 2020). A amônia inalada é quase completamente retida no trato respiratório superior e a exposição de curto prazo a altas concentrações pode causar irritação respiratória, tosse e função pulmonar prejudicada, dores de cabeça, náuseas e queimaduras na pele, nariz e garganta (USEPA, 2016).

Os gases poluentes de interesse neste trabalho foram determinados usando-se amostradores passivos, que são dispositivos capazes de coletar gases ou vapores atmosféricos a uma taxa controlada por um processo físico, como difusão ou permeação, sem envolver bombeamento artificial. A força motriz para o transporte é a diferença de concentração do analito entre o meio amostrado e a superfície de coleta. A amostragem passiva tem se mostrado uma alternativa viável para a realização do monitoramento atmosférico a baixo custo e com alta resolução espacial, fornecendo dados integrados de um determinado tempo de exposição (Campos et al., 2010).

A Avaliação de Risco à Saúde (HRA) associada à exposição a poluentes atmosféricos pode ser usada como uma ferramenta para determinar a influência desses compostos na saúde humana (Cruz et al., 2022). O método de HRA desenvolvido pela USEPA com base em uma abordagem toxicológica é o mais utilizado e abrangente, e pode ser estimado pelo método determinístico o qual considera que todas as variáveis relacionadas com a exposição são representadas por valores fixos (USEPA, 2019).

Assim, o objetivo deste trabalho foi determinar as concentrações de compostos nitrogenados (NO_2 , NO_x , NH_3) no ar usando amostradores passivos, de baixo custo, visando comparar seus níveis de concentração a padrões/ recomendações nacionais e/ou internacionais, bem como avaliar os riscos não cancerígenos à saúde humana da população exposta. Para executar o monitoramento do ar 5 pontos estratégicos foram escolhidos: 3 cidades no Recôncavo Baiano, com influência predominantemente industrial (Madre de Deus, São Francisco do Conde e São Sebastião do Passé) e outra cidade (Amélia Rodrigues) com tráfego veicular intenso, todas com menos de 50 mil habitantes. Além destes, um local considerado *background*, com pouca influência antrópica (Busca Vida), foi também incluído na rede de amostragem.

Material e Métodos

As concentrações atmosféricas dos poluentes nitrogenados foram determinadas utilizando-se amostradores passivos (APs), cujo modelo é composto de um corpo cilíndrico de polietileno (12 mm de altura e 21 mm de diâmetro interno), fechado no fundo, contendo na entrada de ar uma membrana de Teflon (Millipore, PTFE, 0,5 μm de poro, 25 mm de diâmetro, hidrofóbica lisa) protegida por uma tela de aço inox (fio de 0,08 mm e malha de 0,125 mm); após o espaço de difusão, é colocado um filtro de celulose (Whatman 40) impregnado com reagente específico para fixar o gás que difunde através do amostrador.

Os filtros foram impregnados com alíquotas de 200 μL das seguintes soluções absorvedoras: para o AP_{NO_2} : Trietanolamina (TEA) 10%; AP_{NO_x} : TEA 10% + 2-fenil-4,4,5,5-tetrametilimidazolina-1-óxil-3-óxido (PTIO) 3%; AP_{NH_3} : Ácido oxálico 0,3%. PTIO é um oxidante, sequestrador de NO no AP_{NO_x} . Dessa forma, NO é oxidado a NO_2 no filtro impregnado, enquanto o NO_2 é capturado também no filtro, ficando neste apenas NO_2 a ser analisado. NO é determinado por diferença entre as concentrações de NO_x e NO_2 encontradas nos dois APs expostos simultaneamente.

Após a exposição dos APs, os compostos fixados foram extraídos dos filtros com água, em banho de ultrassom (Branson 3210 R-MT) sem aquecimento, seguido de centrifugação em microcentrífuga a 13.500 rpm e analisados por espectrofotometria de absorção molecular (Varian Cary 50 UV-Vis): Método de Griess Saltzman (para NO_2) (Barbosa et al., 2023) e método do azul de indofenol (para NH_3) (Lima, 2011).

O método de HRA foi usado para estimar os riscos não cancerígenos, expressos como quociente de perigo (HQ), através do método determinístico segundo as equações 1 e 2 propostas pela USEPA:

$$CDI = \frac{Cw \times IR \times EF \times ED}{Bw \times AT} \quad (1)$$

$$HQ = \frac{CDI}{RfD} \quad (2)$$

onde, C é a concentração do contaminante no ar ambiente (mg m^{-3}); IR é a taxa de inalação ($\text{m}^3 \text{ dia}^{-1}$); ET é o tempo de exposição diária (h dia^{-1}); ED é a duração da exposição (ano); EF é a frequência de exposição (dia ano^{-1}); BW é o peso corporal (kg); AT é o tempo de vida médio; CDI é a ingestão diária crônica ($\text{mg kg}^{-1} \text{ dia}^{-1}$) e RfD é a dose de referência, que é específica do composto, um nível abaixo daquele em que é improvável que ocorram efeitos adversos à saúde durante toda a vida. Três grupos da população exposta com diferentes faixas etárias (0-5, 6-19 e 20-70 anos correspondendo a G1, G2 e G3, respectivamente) foram avaliados neste estudo.

De acordo com a USEPA, valores de $HQ \leq 1$ são considerados aceitáveis, ou seja, é improvável que a exposição a um composto químico cause efeitos adversos à saúde humana; enquanto valores de $HQ > 1$ são considerados prováveis de resultar em efeitos adversos à saúde humana (USEPA, 2019).

Resultados e Discussão

De acordo com a Figura 1, as concentrações dos compostos de nitrogênio estudados no ar nos 5 locais durante o período de agosto/2021 e abril/2022 variaram na faixa de 0,90 a 6,0 $\mu\text{g m}^{-3}$ para NO_2 , 0,52 a 26 $\mu\text{g m}^{-3}$ para NH_3 , e 0,94 a 6,2 $\mu\text{g m}^{-3}$ para NO_x . As concentrações de NO_2 e NO_x ficaram abaixo do limite máximo nacional de 60 $\mu\text{g m}^{-3}$ determinado pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA (Brasil, 2018) e do limite da União Européia de 30 $\mu\text{g m}^{-3}$ (EU, 2008). As concentrações máximas dos óxidos de nitrogênio na atmosfera estão na seguinte ordem: Amélia Rodrigues > São Sebastião do Passé > São Francisco do Conde > Madre de Deus > Busca Vida. Estes resultados mostram a influência principalmente das emissões veiculares, nas concentrações atmosféricas dos óxidos de nitrogênio. A estação Busca Vida considerada como *background*, com pouca influência antrópica, apresentou as menores concentrações dos compostos estudados.

Para amônia (NH_3), os limites definidos pela Comissão de Qualidade Ambiental do Texas (TCEQ) em ambientes externos são 180 $\mu\text{g m}^{-3}$ e 92 $\mu\text{g m}^{-3}$ para exposição de curto e longo prazo, respectivamente (TCEQ, 2016). O Ministério do Meio Ambiente de Ontário definiu um limite de 100 $\mu\text{g m}^{-3}$ para um período de exposição de 24 h (OME, 2012). Em todos os 5 locais, durante o período de agosto/2021 e abril/2022 as concentrações de NH_3 estavam abaixo desses limites. O limiar de odor para NH_3 , 26 $\mu\text{g m}^{-3}$, que é a menor concentração para que uma pessoa comece a sentir seu cheiro, foi atingido apenas na cidade de Amélia Rodrigues (Figura 1), indicando que a população deste local pode sofrer incômodos causados pelas emissões deste composto devido aos problemas de odores, assim como efeitos nocivos à saúde, como irritação das vias respiratórias, tosse, dores de cabeça e náuseas (USEPA, 2016).

Além da diluição e dispersão, que resulta no declínio da concentração entre a fonte e o ponto do receptor, as transformações químicas e fotoquímicas alteram também as concentrações dos poluentes atmosféricos. Com relação aos óxidos de nitrogênio, a razão NO/NO_2 refere-se à idade fotoquímica da poluição, sendo que baixas razões ($\leq 0,5$) sugerem envelhecimento fotoquímico destes compostos no ar. Já, altas razões ($\geq 0,9$) indicam transformação intensa do NO em NO_2 através de reações com o ozônio, inferindo sobre a influência do tráfego no ambiente estudado. Na Figura 2a, as baixas razões NO/NO_2 (inferiores a 0,50) mostraram que atmosfera de todas os locais estudados possui envelhecimento fotoquímico dos óxidos de nitrogênio. A Figura 2b mostra que, de modo geral, os locais amostrados apresentam razões NO_2/NO_x altas, favorecendo a química da

atmosfera para formação de NO_2 secundário a partir de NO , mesmo que em menor intensidade quando comparada com as emissões primárias de NO_2 . Resultados semelhantes também foram reportados por da Rocha et al. (2022) em grandes centros urbanos brasileiros.

Figura 1. Diagramas de boxplot para a distribuição das concentrações dos compostos de nitrogênio (NO_2 , NO_x , NH_3) em $\mu\text{g m}^{-3}$ na atmosfera de 5 locais durante o período de agosto/2021 a abril/2022. As barras superior e inferior mostram os valores máximo e mínimo. As linhas dentro das caixas mostram os valores medianos e o “x” representa os valores médios

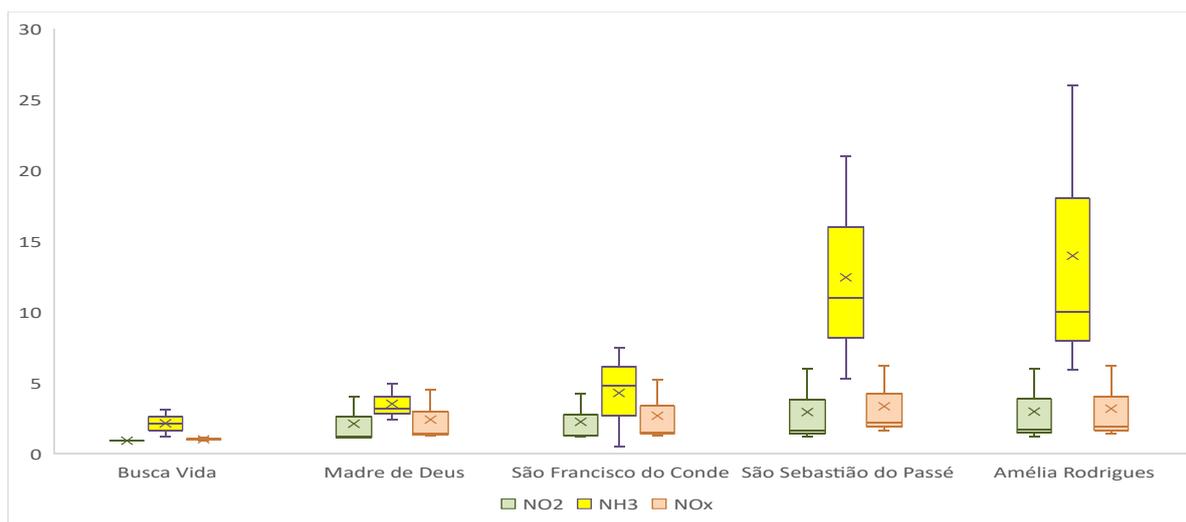
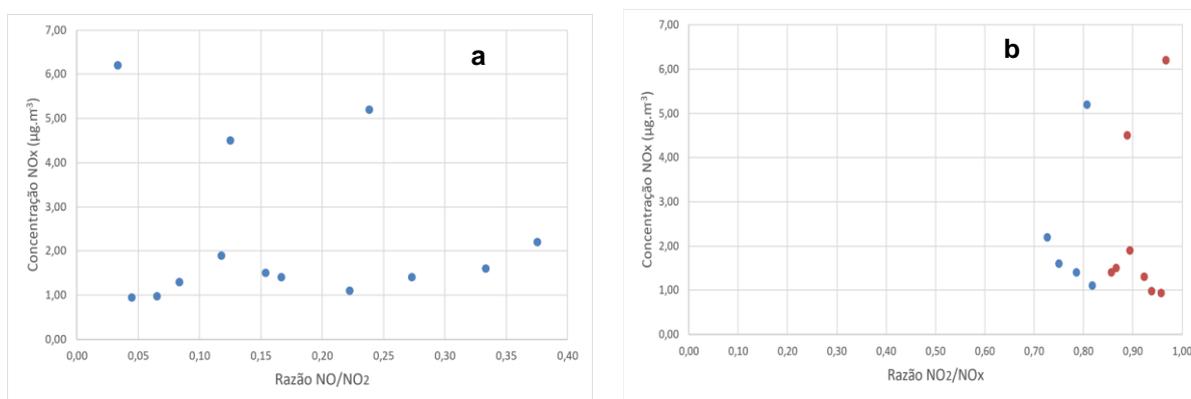


Figura 2. Razões NO/NO_2 (a), NO_2/NO_x (b) em função das concentrações de NO_x na atmosfera dos 5 locais avaliados no Recôncavo Baiano



Todos os valores de riscos não carcinogênicos (expressos como HQ) obtidos neste estudo associados com a exposição da população a NO_2 e NH_3 por inalação, para todas as faixas etárias avaliadas e todos os locais estudados (Tabela 1) ficaram abaixo do limite aceitável estabelecido pela USEPA ($\text{HQ} < 1$), semelhante aos resultados encontrados em outros estudos (Cruz et al., 2022; Phantu et al., 2022). Isto indica que os riscos não carcinogênicos à saúde da população avaliada neste estudo são baixos associados com a exposição a esses compostos durante o período do estudo. Estudos epidemiológicos revelaram que a inalação mesmo em baixos níveis de NO_2 tem sido associado com risco aumentado de

asma, bem como problemas oculares e fadiga em crianças (Phantu et al., 2022). Os valores mais altos de HQ para NO_2 e NH_3 em todas as faixas etárias foram encontrados nas cidades de São Sebastião do Passé (SSP) e Amélia Rodrigues (AR), provavelmente devido a influência de emissões atmosféricas oriundas de tráfego, que no caso de NO_2 , são as mais importantes.

Tabela 1. Valores de HQ para NO_2 e NH_3 considerando os grupos G1, G2 e G3 obtidos pelo modelo determinístico em diferentes locais (Madre de Deus - MD, São Francisco do Conde -

Grupos	HQ - NO_2				
	BV	MD	SFC	SSP	AR
G1 (0-5 anos)	3,42E-02	7,99E-02	8,50E-02	1,12E-01	1,13E-01
G2 (6-19 anos)	1,78E-02	4,12E-02	4,39E-02	5,76E-02	5,83E-02
G3 (20-70 anos)	1,50E-02	3,46E-02	3,68E-02	4,84E-02	4,89E-02

Grupos	HQ - NH_3				
	BV	MD	SFC	SSP	AR
G1 (0-5 anos)	5,67E-03	9,31E-03	1,14E-02	3,30E-02	3,71E-02
G2 (6-19 anos)	2,93E-03	4,80E-03	5,87E-03	1,71E-02	1,92E-02
G3 (20-70 anos)	2,46E-03	4,03E-03	4,93E-03	1,43E-02	1,61E-02

SFC, São Sebastião do Passé – SSP, Amélia Rodrigues – AR e Busca Vida (BV)

Conclusões

Os riscos não carcinogênicos associados com a exposição da população aos compostos nitrogenados estudados por inalação, estavam abaixo do limite aceitável estabelecido pela USEPA, para todas as faixas etárias avaliadas e todos os locais estudados.

De uma forma geral, as concentrações encontradas para os compostos estudados na atmosfera de todos os locais amostrados foram baixas, não ultrapassando os limites recomendados por legislações nacionais e internacionais. Isso provavelmente ocorreu, primeiro pelo fato dos períodos de amostragem não estarem muito afastados entre si, o que foi consequência das dificuldades geradas no desenvolvimento do trabalho durante o período da pandemia do COVID -19. Além disso, o período total de amostragens foi bastante atípico em termos de meteorologia. Apesar de abranger 9 meses, onde oficialmente esperava-se a ocorrência dos períodos úmido e seco, praticamente só houve o período úmido, com intensas chuvas. Naturalmente, em períodos chuvosos as concentrações atmosféricas podem ser bastante reduzidas em função do arraste de gases e partículas provocado pelas gotículas de chuva, justificando assim, os baixos valores de concentrações encontrados.

Agradecimentos

Os autores agradecem a Fundação Nacional de Saúde (FUNASA) pelo apoio financeiro, ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e a UFBA pelas bolsas concedidas.

Referências

Barbosa, J. L.; Campos, V. P.; da Rocha, F. O. C. Desenvolvimento de Amostrador Passivo para Óxidos de Nitrogênio. **Revista Virtual de Química**, 15(2), 322-333, 2023.

Behera, S. N.; Sharma, M.; Aneja, V. P.; Balasubramanian, R. Ammonia in the atmosphere: a review on emission sources, atmospheric chemistry and deposition on terrestrial bodies. **Environmental Science and Pollution Research**, 20, 8092-8131, 2013.

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, 132, 2010.

Chen, X.; Qi, L.; Li, S.; Duan, X. Long-term NO₂ exposure and mortality: A comprehensive meta-analysis. **Environmental Pollution**, 122971, 2023.

Brasil - Resolução CONAMA n° 491 de 19 de novembro de 2018. <http://www2.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=740>.

Cruz L. P. S.; Alves R.S.; Da Rocha F. O. C., Moreira M. S., Santos Júnior A. Atmospheric levels, multivariate statistical study, and health risk assessment of odorous compounds (H₂S and NH₃) in areas near polluted urban rivers in the city of Salvador, in Northeastern Brazil. **Air Quality, Atmosphere and Health**, 15, 159–176, 2022.

da Rocha, F. O. C.; Barbosa, J. L.; Campos, V. P.; Alves, R. S. Nitrogen oxides levels in the atmosphere of different Brazilian urban centers, by passive sampling. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, 33(2), 143-156, 2022.

EU - European Union. Directive 2008/50/EC Official Journal of the European Communities, 2008. <https://eur-lex.europa.eu/eli/dir/2008/50/oj>

Heinrich, J.; Thiering, E.; Rzehak, P.; Krämer, U.; Hochadel, M.; Rauchfuss, K. M.; Gehring, U.; Wichmann, H.; Long-term exposure to NO₂ and PM₁₀ and all-cause and cause-specific mortality in a prospective cohort of women. **Occupational and Environmental Medicine**, 5, 179, 2013.

Hystad, P.; Demers, P. A.; Johnson, K. C.; Carpiano, R. M.; Brauer, M.; Long-term Residential Exposure to Air Pollution and Lung Cancer Risk. **Epidemiology**, 24, 726, 2013.

Lima, M. A. O. Desenvolvimento de amostrador passivo para amônia na atmosfera, Dissertação de Mestrado em Química, Universidade Federal da Bahia, 2011.

Nair, A. A.; Yu, F. Quantification of atmospheric ammonia concentrations: A review of its measurement and modeling. **Atmosphere**, 11, 1092, 2020.

OME - Ontario Ministry of the Environment. Ambient Air Quality Criteria, 2012. <http://www.airqualityontario.com/downloads/AmbientAirQualityCriteria.pdf>.

Phantu, S.; Bootdee, S. Nitrogen dioxide exposure and health risk assessments of students in elementary schools in the vicinities of an industrial estate, located in Rayong Province, Thailand. **Environmental Engineering Research**, 27(5), 210377, 2022.

TCEQ - Texas Commission on Environmental Quality, 2016. https://www.tceq.texas.gov/toxicology/esl/list_main.html.

USEPA - United States Environmental Protection Agency. Integrated Risk Information System (IRIS). Toxicological Review of Ammonia Noncancer Inhalation, 2016



https://cfpub.epa.gov/ncea/iris/iris_documents/documents/subst/0422_summary.pdf#nameddest=rfc.

USEPA – United States Environmental Protection Agency. Guidelines for Human Exposure Assessment. EPA/100/B-19/001, 2019. https://www.epa.gov/sites/default/files/2020-01/documents/guidelines_for_human_exposure_assessment_final2019.pdf.

USEPA - United States Environmental Protection Agency. Nitrogen Dioxide (NO₂) Pollution, 2024. <https://www.epa.gov/no2-pollution/basic-information-about-no2#Effects>

WHO - World Health Organization. Air Quality Guideline for Europe. Ed 2. Regional Publications, European Series, No. 91, Copenhagen, 2000. https://www.euro.who.int/__data/assets/pdf_file/0005/74732/E71922.pdf.

WHO - World Health Organization. Air quality guidelines. Global update 2021. Particulate matter, ozone, nitrogen dioxide and sulfur dioxide, 2021. <https://www.who.int/publications/i/item/9789240034228?ua=1>.