

MONITORAMENTO ATMOSFÉRICO PASSIVO DE SO₂, NO₂ E O₃ EM ÁREAS URBANAS E DE INFLUÊNCIA INDUSTRIAL COMO PRÁTICA DE QUÍMICA AMBIENTAL PARA ALUNOS DE GRADUAÇÃO

Vânia P. Campos*, Lícia P. S. Cruz, Eagles M. Alves, Tatiane de S. Santos, Adriano D. Silva, Ana C. C. dos Santos, Angelo M. V. Lima, Carine S. Paixão, Daniele C. M. B. Santos, Denise S. Brandão, Elisângela J. S. Andrade, José I. Moreira Jr., Karla C. S. Conceição, Márcia de S. Ramos, Maria C. G. Pontes, Misael F. do Amaral e Rosiene R. Mattos
Departamento de Química Analítica, Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, Campus Universitário de Ondina, 40170-290 Salvador - BA, Brasil

Recebido em 6/4/05; aceito em 4/10/05; publicado na web em 18/4/06

ATMOSPHERIC PASSIVE MONITORING OF SO₂, NO₂ AND O₃ IN URBAN AREAS AND IN THOSE UNDER INDUSTRIAL INFLUENCE AS AN ENVIRONMENTAL CHEMISTRY EXPERIMENT FOR UNDERGRADUATE STUDENTS. This study is a result of undergraduate student participation in the Environmental Chemistry discipline provided by the Chemistry Institute/UFBA. The students were involved in the development of passive samplers, a project of the LAQUAM (Environmental Analytical Chemistry Laboratory). The students' residences and other neighborhoods were used to create a passive sampling network, allowing the measurement of atmospheric levels of pollutants in urban areas and in those under industrial influence. The assembly of the passive samplers, including impregnation of filters and chemical analysis were part of the students' practice tasks. The results were analyzed taking into consideration the Brazilian legislation.

Keywords: passive sampling; air pollutants; environmental chemistry.

INTRODUÇÃO

A disciplina optativa "Química Ambiental", oferecida para alunos de Química no IQ/UFBA, aborda no seu conteúdo teórico a química das diferentes esferas ambientais. Para a parte prática da disciplina não é definido um programa específico, e sim, a participação dos alunos em um projeto de pesquisa ou estudo de caso que esteja sendo desenvolvido por uma equipe do IQ na área de meio ambiente, devendo ser examinado sob os aspectos químicos, integrando-os à obediência à legislação, aos efeitos sobre o meio ambiente e à saúde humana. Esta disciplina sempre foi oferecida, em semestres alternados para um número de alunos entre 4 - 6, porém teve seu módulo (de 10 alunos) ultrapassado neste semestre, devido ao interesse despertado entre os estudantes quanto aos temas ambientais.

Este trabalho apresenta o resultado da participação dos alunos dessa disciplina no referido semestre, junto à equipe do LAQUAM (Laboratório de Química Analítica Ambiental do Departamento de Química Analítica do IQ/UFBA) no monitoramento atmosférico de SO₂, NO₂ e O₃ utilizando amostradores passivos, em áreas urbanas e com influência industrial.

A técnica de monitoramento atmosférico mais difundida e aplicada é a ativa, principalmente através do uso de monitores contínuos que consistem de tecnologia complicada e cara. No entanto, o uso de amostradores passivos, dispositivos capazes de fixar gases ou vapores da atmosfera, sem envolver bombeamento artificial, tem se mostrado uma alternativa simples e de custo muito baixo. Aliado a isso, a experiência da equipe do LAQUAM no desenvolvimento de amostradores passivos¹⁻⁸ motivaram este trabalho, o qual produziu dados ambientais de importância e antes ainda não levantados simultaneamente em tal extensão espacial na região, para os gases medidos.

Dióxido de enxofre (SO₂) é emitido para a atmosfera principalmente pela queima de combustíveis fósseis para aquecimento e produção de energia, e por fontes industriais como fundição de minérios não-ferrosos, além de outros processos, tais como produção de ácido sulfúrico e de papel. Além disso, existem também fontes naturais, como erupções vulcânicas e oxidação de gases de enxofre produzidos por decomposição de plantas⁹. O SO₂ é um gás irritante, fortemente hidrofílico, muito solúvel na mucosa nasal e no trato respiratório superior. Os principais efeitos sobre a saúde, associados com a exposição a altas concentrações deste gás, incluem doenças respiratórias, alterações nas defesas pulmonares causando bronquite e enfisema, e o agravamento de doenças cardiovasculares. Algumas plantas são muito sensíveis ao SO₂, tendo suas folhas amareladas ou mesmo morrendo, quando expostas a concentrações mais baixas que as que afetam a saúde humana¹⁰. SO₂ é precursor de sulfatos, que incorporados ao aerossol atmosférico são associados com a acidificação de corpos d'água, redução da visibilidade, corrosão acelerada de edificações, monumentos, estruturas metálicas e condutores elétricos¹¹. A legislação brasileira exige como padrão primário de SO₂ concentração média aritmética anual de 80 µg m⁻³ e concentração média de 24 h de 365 µg m⁻³, não devendo este valor ser excedido mais de uma vez por ano¹².

O dióxido de nitrogênio (NO₂) é emitido diretamente para a atmosfera por fontes antrópicas, tais como escapamentos de veículos, plantas geradoras de energia térmica, indústrias de fertilizantes, agricultura, embora a oxidação do óxido nítrico (NO) constitua a principal fonte geradora desse gás na atmosfera. Pode também ser gerado naturalmente, por relâmpagos. O NO₂ é um gás agressivo ao trato respiratório e sua presença no ambiente está relacionada a casos de infecções respiratórias; além disso, pode ser transformado nos pulmões em nitrosaminas, sendo algumas destas conhecidas como potencialmente carcinogênicas¹³. Este gás pode participar na atmosfera de uma série de reações fotoquímicas, por ex., na formação do "smog" fotoquímico, que reduz a visibilidade. Pode também reagir com a umidade do ar formando o ácido nítrico, contribuindo assim

*e-mail: vaniaroc@ufba.br

para a formação de chuva ácida. Indiretamente, o NO₂ contribui para o aquecimento global por participar de complexas reações com compostos orgânicos voláteis, levando à formação de ozônio troposférico¹¹. Padrões brasileiros para NO₂ atmosférico estão incluídos também na Resolução CONAMA n° 003 de 28 de Junho de 1990¹², a qual estabelece como padrão primário a concentração média aritmética anual de 100 µg m⁻³ e a concentração média horária de 320 µg m⁻³.

Ozônio (O₃) é um gás incolor que se encontra em duas camadas distintas da atmosfera: na estratosfera, de forma natural, formado pela fotólise do O₂, protege a vida sobre a terra através da absorção da radiação ultravioleta do sol que alcança esta camada; na troposfera, antropicamente, o ozônio é formado através de uma série complexa de reações envolvendo compostos orgânicos voláteis e óxidos de nitrogênio, em presença de luz solar¹⁴. Nesta camada atua sobre a saúde das populações irritando o sistema respiratório, e podendo causar perda da função dos pulmões, além de agravamento de asma em indivíduos suscetíveis a este tipo de enfermidade¹⁵. Com relação aos impactos ambientais, o O₃ troposférico causa danos à vegetação e à agricultura, pois age como inibidor da fotossíntese, provocando também lesões em folhas de plantas, além de contribuir para o aquecimento global, pois é um gás estufa. Devido ao seu elevado poder oxidante é capaz de danificar materiais, como a borracha e o couro, tornando-os quebradiços¹⁴. Como padrão primário e secundário a legislação brasileira limita a concentração média horária de O₃ em 160 µg m⁻³¹².

PARTE EXPERIMENTAL

Desenho amostral

Foram utilizadas como pontos da rede de amostragem passiva as residências dos próprios estudantes e/ou proximidades, sendo 9 destes pontos localizados em bairros da cidade de Salvador, e 3 na cidade de Camaçari, a cerca de 40 km de Salvador, onde se situa o maior complexo petroquímico do Hemisfério Sul.

Em cada ponto de amostragem, foi exposto um conjunto com quatro amostradores passivos, para cada um dos três gases medidos, mantendo-se no local outros dois amostradores de cada tipo utilizados como brancos, totalmente lacrados em frascos de polietileno durante a amostragem, da mesma forma como foram transportados para as estações e deles para o laboratório após o período de exposição de duas semanas, quando foram estocados à 4 °C até a análise. Durante a exposição, os amostradores foram adaptados pelo fundo a placas plásticas com bordas côncavas para protegê-los contra chuva e sol, a uma altura aproximada de 2,0 m do solo. A Figura 1 apresenta mapa que inclui a região de Salvador com os 9 pontos de amostragem e Camaçari com 3 pontos.

Descrição e preparo do amostrador passivo

O amostrador passivo utilizado³ (Figura 2) é baseado em difusão molecular do gás através de uma camada estática de ar, e consiste de um corpo cilíndrico de polietileno (12 mm de altura e 21 mm de diâmetro interno), fechado no fundo para evitar transporte convectivo, o qual produz erros positivos nas concentrações do gás amostrado. Para minimizar a interferência de partículas e difusão turbulenta, uma membrana de Teflon (Millipore, PTFE, 0,5 µm de poro, 25 mm de diâmetro, hidrofóbica lisa) é usada na entrada de ar. Esta membrana é protegida de danos mecânicos por uma tela de aço inox (0,08 x 0,125 mm)¹⁶. Após o espaço de difusão encontra-se um filtro de celulose (Whatman 40) impregnado com solução de reagente específico, onde o gás é fixado.

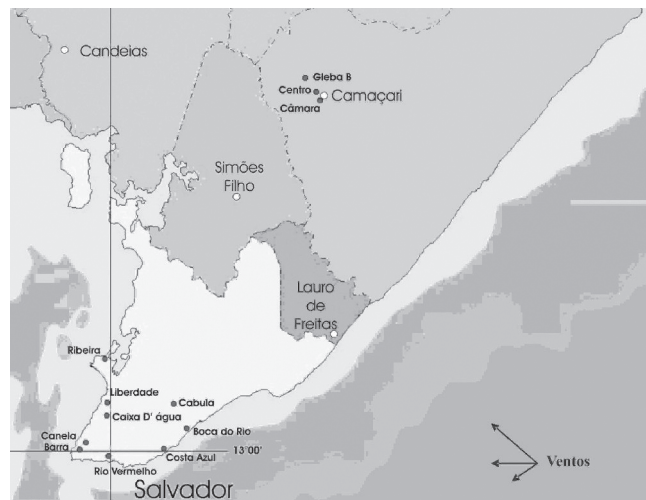


Figura 1. Mapa mostrando os pontos da rede de amostragem passiva

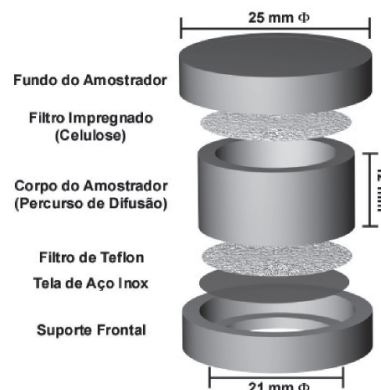


Figura 2. Diagrama do amostrador passivo

Filtros de celulose cortados no diâmetro de 25 mm para adaptação no fundo do amostrador passivo, quando impregnados, foram lavados três vezes com água deionizada em ultra-som e uma vez com álcool etílico durante 10 min, sendo posteriormente secos em estufa à 50 °C. Todas as partes dos amostradores, e também os recipientes utilizados para o transporte foram submetidos ao mesmo tratamento de limpeza, e depois secos em estufa.

Para a amostragem de SO₂, NO₂ e O₃, alíquotas de 200 µL da solução de impregnação foram adicionadas aos filtros, sendo posteriormente secos em dessecador contendo sílica gel por 48 h. A Tabela 1 indica as soluções usadas para impregnação dos filtros e as correspondentes reações químicas que ocorrem na fixação do gás naquele meio absorvedor.

Metodologia analítica

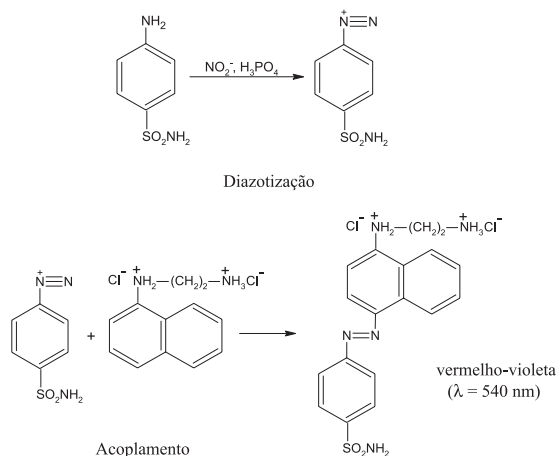
Após o período de exposição dos amostradores passivos, cada filtro foi transferido para um microtubo (Eppendorf, 1,5 mL de capacidade), sendo então o gás fixado sob a forma do produto da reação com o reagente de impregnação extraído em ultra-som por 15 min e posterior centrifugação por 5 min (13500 rpm). Para o SO₂, utilizou-se na extração 1,5 mL de uma solução de H₂O₂ 1,0 x 10⁻² mol L⁻¹ para garantir oxidação completa, e o SO₄²⁻ correspondente foi determinado por cromatografia iônica³. A extração do O₃ fixado sob o filtro impregnado foi feita com 1,5 mL de água deionizada, sendo então o íon nitrato analisado nos extratos também por cromatografia iônica¹⁸.

Tabela 1. Soluções usadas para impregnação dos filtros dos amostradores passivos, reações químicas e métodos analíticos usados

| Gás amostrado | Solução de impregnação | Reação química | Método analítico |
|-----------------|---|--|---|
| SO ₂ | Na ₂ CO ₃ 1,0 x 10 ⁻² mol L ⁻¹ ³ | SO ₂ + CO ₃ ²⁻ → SO ₃ ²⁻ + CO ₂ | Cromatografia iônica Espectrofotometria molecular UV-VIS |
| NO ₂ | KI 5,0 x 10 ⁻¹ mol L ⁻¹ + KOH 2,0 x 10 ⁻¹ mol L ⁻¹ em metanol ¹⁷ | SO ₃ ²⁻ + ½ O ₂ → SO ₄ ²⁻ NO ₂ + I ⁻ → NO ₂ ⁻ + ½ I ₂ | |
| O ₃ | NaNO ₂ 1,5 x 10 ⁻¹ mol L ⁻¹ + Na ₂ CO ₃ 2,0 x 10 ⁻¹ mol L ⁻¹ + Glicerol 1,0 mol L ⁻¹ ¹⁸⁻²⁰ | NO ₂ ⁻ + O ₃ → NO ₃ ⁻ + O ₂ | Cromatografia iônica |

Nos dois casos acima as condições de análise foram: coluna de separação aniônica LCA (250 x 3 mm), eluente Na₂CO₃ 3 mmol L⁻¹/NaHCO₃ 0,5 mmol L⁻¹, fluxo 1,8 mL min⁻¹ e supressão em micro membrana com solução de H₂SO₄ 40 mmol L⁻¹. Para determinar a precisão da análise (definida como desvio padrão relativo), cada solução padrão de sulfato ou nitrato da curva de calibração era analisada quatro vezes. Um valor médio de 2% foi obtido para a precisão dessas análises. A exatidão foi estimada em 4% através da análise de amostras de chuva artificial, preparadas no LAQUAM.

A técnica utilizada para a determinação de NO₂ atmosférico foi a espectrofotometria molecular UV/VIS, método de Griess-Saltzman modificado^{21,22}. Cada filtro impregnado foi transferido para um microtubo, e neste foi adicionado 1,5 mL de uma solução contendo sulfanilamida/dicloreto de N-(1-naftil)-etilenodiamina/ácido fosfórico. O íon nitrito extraído em condições ácidas causa a diazotização da sulfanilamida (4-aminobenzenossulfonamida) e o produto é acoplado com o dicloreto de N-(1-naftil)-etilenodiamina, segundo as reações apresentadas na Figura 3. A absorbância do produto vermelho violeta foi medida a 540 nm, esperando-se 15 min para que a reação se completasse.

**Figura 3.** Reações químicas envolvidas na análise de NO₂

Cálculo da concentração do gás na atmosfera amostrada

A concentração média dos gases na atmosfera durante o período de exposição do amostrador passivo é calculada pela integração da primeira lei de difusão de Fick²³:

$$C - C_o = \frac{mL}{DA t} \quad (1)$$

onde C é a concentração externa (ambiente) do gás (μg m⁻³), C_o é a concentração do gás na superfície de coleta (μg m⁻³), m é a massa total coletada (μg), acumulada sobre o filtro, D é o coeficiente de

difusão (m² h⁻¹), A é a área da seção transversal do percurso de difusão (m²) e t é o tempo de amostragem (h). Se um meio de coleta eficiente for utilizado, a concentração do gás na superfície do coletor (C_o) pode ser assumida como zero e a Equação (1) se reduz a:

$$C = \frac{mL}{DA t} \quad (2)$$

O coeficiente de difusão de cada gás é corrigido considerando-se a temperatura ambiente média de cada local durante o período de exposição dos amostradores passivos.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

As medidas de três poluentes atmosféricos foram realizadas utilizando-se amostradores passivos em alguns bairros das cidades de Salvador e Camaçari, na Bahia, onde residiam os alunos matriculados na disciplina que propiciou este trabalho. A Figura 4 apresenta uma foto da exposição dos amostradores passivos em um dos pontos de amostragem. As concentrações médias de SO₂, NO₂ e O₃ encontradas nestas áreas, com temperatura variando entre 23 e 27 °C, estão apresentadas na Figura 5.

**Figura 4.** Amostradores passivos expostos em um dos pontos de amostragem

Como era esperado, os dados obtidos para as concentrações atmosféricas de SO₂, NO₂ e O₃ no bairro Cabula VI foram os mais baixos entre todos os locais amostrados, pois os amostradores passivos foram expostos em rua de pouco tráfego. Os bairros Boca do Rio, Rio Vermelho, Liberdade, Ribeira, Costa Azul e Caixa D'água apresentaram as concentrações mais altas de SO₂, um reflexo do trânsito acentuado de veículos, incluindo ônibus, os quais usando óleo Diesel emitem muito mais SO₂ que veículos que utilizam gasolina. Concentrações de NO₂ e O₃, também mais altas nestes bairros de Salvador, juntamente com outros de tráfego relativamente intenso, como Barra e Canela, também eram esperadas.

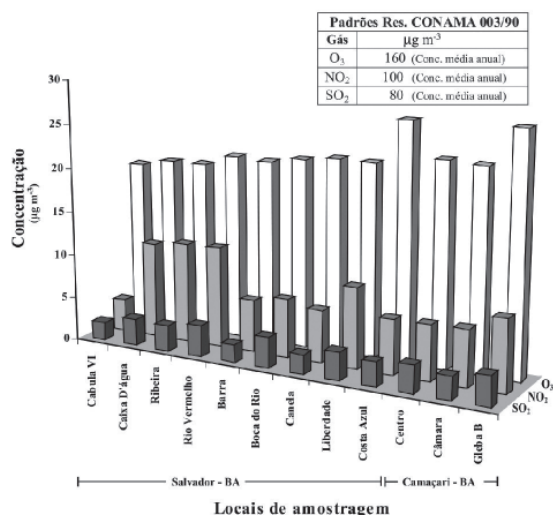


Figura 5. Concentração média mensal de SO₂, NO₂ e O₃ em bairros de Salvador e Camaçari (Bahia, Agosto/2003)

Os resultados obtidos através do monitoramento passivo daqueles três poluentes na cidade de Camaçari refletem níveis de concentração comparáveis aos de Salvador, embora pela proximidade com o pólo industrial fossem esperadas concentrações mais altas. A estação Gleba B, devido à sua localização, recebe maior influência da área industrial que os outros dois pontos, o que justifica os valores mais altos aí encontrados para os três gases em Camaçari. No entanto, outros fatores podem ter influenciado estes resultados, como, por ex., fatos incluídos no cenário meteorológico naquele período, a saber, eventos chuvosos em vários dias, favorecendo o processo de arraste dos poluentes e diminuição de suas concentrações na atmosfera.

Foi possível determinar em cada ponto da rede de amostragem a precisão dos amostradores passivos, definida como desvio padrão relativo para os amostradores expostos simultaneamente: 3,4 – 13% na faixa de concentração de 2,0 – 3,6 µg m⁻³ para SO₂, 2,1 – 9,8% na faixa de concentração de 2,3 – 11 µg m⁻³ para NO₂, e 3,3 – 15% na faixa de concentração de 19 – 27 µg m⁻³ para O₃, valores estes compatíveis com citações na literatura sobre a precisão de medidas com este tipo de amostrador^{8,24-27}.

CONCLUSÃO

O conjunto de atividades que gerou os resultados apresentados neste trabalho em relação ao monitoramento atmosférico passivo de SO₂, NO₂ e O₃ com a participação ativa dos alunos de graduação da disciplina Química Ambiental, se mostrou adequado para a execução da parte prática da disciplina, envolvendo os alunos em tarefas de coleta de amostras, análises químicas, tratamento e interpretação de dados. A rede de amostragem passiva criada utilizando as próprias residências dos alunos e/ou proximidades também foi estimulante para o desenvolvimento do trabalho, devido ao interesse despertado para o conhecimento de níveis de poluentes con-

vencionais na atmosfera dos locais onde residiam. O monitoramento realizado mostrou que as concentrações daqueles poluentes não ultrapassaram os limites estabelecidos pela legislação brasileira vigente (Resolução CONAMA 003/90), apresentando níveis compatíveis com aqueles conhecidos anteriormente através de métodos ativos para atmosferas de áreas semelhantes.

AGRADECIMENTOS

Ao apoio da Prof^a T. Tavares, Coordenadora do LAQUAM, e da Geógrafa A. de O. Tourinho pela elaboração do mapa usado neste trabalho.

REFERÊNCIAS

- Campos, V. P.; Santos, L. P.; Tavares, T. M.; *Resumos do 10º Encontro Nacional de Química Analítica*, Santa Maria, Brasil, 1999.
- Novaes, J. A. P.; Campos, V. P.; Costa, A. M.; Tavares, M. T.; *23ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química*, Poços de Caldas, Brasil, 2000.
- Santos, L. P.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal da Bahia, Brasil, 2000.
- Campos, V. P.; Santos, L. P.; Tavares, T. M.; *Euroanalysis-12: European Conference on Analytical Chemistry*, Dortmund, Germany, 2002.
- Cruz, L. P. S.; Campos, V. P.; *Quim. Nova* **2002**, *25*, 406.
- Cruz, L. P. S.; Campos, V. P.; Costa, A. M.; Tavares, T. M.; *Resumos do XLIII Congresso Brasileiro de Química*, Ouro Preto, Brasil, 2003.
- Cruz, L. P. S.; Campos, V. P.; Silva, A. M. C.; Tavares, T. M.; *Atmos. Environ.* **2004**, *38*, 6425.
- Cruz, L. P. S.; Campos, V. P.; Novaes, J. A. P.; Tavares, T. M.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2005**, *16*, 50.
- Cullis, C. F.; Hirschler, M. M.; *Atmos. Environ.* **1980**, *14*, 1263.
- WHO – World Health Organization; *Environmental Health Criteria 8. Sulfur Oxides and Suspended Particulate Matter*, Geneva, 1979.
- Finlayson-Pitts, B. J. F.; Pitts Jr., J. N.; *Atmospheric Chemistry – Fundamentals and Experimental Techniques*, John Wiley & Sons: New York, 1986.
- CONAMA; Resolução nº 003, Diário Oficial da República Federativa do Brasil, Brasília, Brasil, 28.06.1990, <http://www.mma.gov.br>, acessada em Novembro 2004.
- WHO – World Health Organization; *Environmental Health Criteria 188. Nitrogen Oxides*, Geneva, 1997.
- Thompson, G. R.; Turk, J.; *Earth Science and the Environment*, Saunders College Publishing: USA, 1999.
- WHO – World Health Organization; *Air Quality Guidelines for Europe*, 2ª ed., WHO Regional Publications, European Series, No. 91: Copenhagen, 2000.
- Ferm, M.; A sensitive diffusional sampler. IVL Report L91-172. Swedish Environmental Research Institute, Göteborg, Sweden, 1991.
- Ferm, M.; Rodhe, H.; *J. Atmos. Chem.* **1997**, *27*, 17.
- Koutrakis, P.; Wolfson, J. M.; Bunyaviroch, A.; Froehlich, S. E.; Hirano, K.; Mulik, J. D.; *Anal. Chem.* **1993**, *65*, 209.
- Manning, W. J.; Krupa, S. V.; Bergweiler, C. J.; Nelson, K. I.; *Environ. Pollut.* **1996**, *91*, 399.
- Zhou, J.; Smith, S.; *J. Air Waste Manage. Assoc.* **1997**, *47*, 697.
- Saltzman, B. E.; *Anal. Chem.* **1954**, *26*, 1949.
- Possanzini, M.; Febo, A.; Cecchini, F.; *Anal. Lett.* **1984**, *17*, 887.
- Palmer, E. D.; Lindenboom, R. H.; *Anal. Chem.* **1979**, *51*, 2400.
- Krochmal, D.; Kalina, A.; *Atmos. Environ.* **1997**, *31*, 3473.
- Ferm, M.; Svanberg, P. A.; *Atmos. Environ.* **1998**, *32*, 1377.
- Ayers, G. P.; Keywood, M. D.; Gillett, R.; Manins, P. C.; Malfroy, H.; Bardsley, T.; *Atmos. Environ.* **1998**, *32*, 3587.
- Bernard, N. L.; Gerber, M. J.; Astre, C. M.; Saintot, M. J.; *Environ. Sci. Technol.* **1999**, *33*, 217.