

## NÍVEIS DE CONCENTRAÇÃO DE DIÓXIDO DE NITROGÊNIO AO LONGO DO TRECHO MÉDIO DA BACIA HIDROGRÁFICA DO RIO DOS SINOS

Thais Helena Macedo (\*), Daniela Montanari Migliavacca Osorio, Darlan Daniel Alves, Marlon Luiz Pedro, Ezequiele Backes

\* Universidade Feevale, thaismacedors@gmail.com

### RESUMO

O dióxido de nitrogênio ( $\text{NO}_2$ ) é um importante poluente atmosférico, pois contribui para a formação de ozônio ( $\text{O}_3$ ) troposférico e está relacionado a uma série de efeitos adversos ao meio ambiente e à saúde humana. O monitoramento de compostos gasosos atmosféricos envolve, tradicionalmente, a aplicação de técnicas de amostragens ativas. Estas técnicas, além de sofisticadas e com custos elevados, demandam pessoal capacitado para a operação dos equipamentos, bem como a utilização contínua de energia elétrica. Assim, o objetivo desta pesquisa foi monitorar a concentração atmosférica de  $\text{NO}_2$  sem a utilização de energia elétrica e a custos reduzidos, utilizando-se amostradores passivos. O monitoramento foi realizado em quatro pontos ao longo do trecho médio da bacia hidrográfica do Rio dos Sinos, sendo três pontos caracterizados como áreas urbanas (São Leopoldo, Sapucaia e Canoas) e um ponto caracterizado como área semiurbana (Campo Bom). O ponto monitorado na cidade de Campo Bom (área semiurbana) obteve menor concentração de dióxido de nitrogênio do que nas outras áreas monitoradas (áreas urbanas).

### PALAVRAS-CHAVE:

Poluição atmosférica, Dióxido de nitrogênio, amostrador passivo, rio dos sinos.

### INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, há uma grande preocupação em com a qualidade do ar devido a vulnerabilidade da camada atmosférica frente à poluição. Além disso, constatações científicas demonstram os riscos a que as populações estão expostas, principalmente em grandes centros urbanos, onde o ar vem sofrendo diversas alterações, normalmente associadas a fenômenos que o tornam impróprio, nocivo ou ofensivo à saúde e ao meio ambiente, caracterizando a poluição atmosférica (Alves, 2014).

Devido a atividades antrópicas, principais responsáveis pela emissão de nitrogênio reativo para a atmosfera, a quantidade de espécies nitrogenadas que compõem o ciclo de nitrogênio ainda é incerta. O principal composto emitido é o óxido nítrico (NO), o qual é rapidamente oxidado a  $\text{NO}_2$  (Ugucione, 2009).

Diversos processos de combustão são as principais fontes de  $\text{NO}_x$  para a atmosfera, em áreas rurais devido a queima de biomassa e em áreas urbanas destaca-se pelo grande e crescente número de veículos de transporte individual (Ugucione, 2009).

O  $\text{NO}_2$  é um dos principais contribuintes para a formação de chuvas ácidas, devido à produção de  $\text{HNO}_3$ , que poderá ocasionar danos ao ambiente e aos materiais (Ugucione, 2009). Além disso, o ar poluído com  $\text{NO}_2$  pode afetar indiretamente a vegetação, pois é precursor do  $\text{O}_3$ , o qual possui ação fitotóxica em elevadas concentrações (Cruz; Campos, 2002).

Por ser um agente oxidante, o  $\text{NO}_2$  causar problemas respiratórios como bronquite, asma e redução da capacidade pulmonar em crianças. Além disso, reações fotoquímicas envolvendo  $\text{NO}_x$  e outros compostos presentes no ar podem produzir compostos secundários mais reativos ou mais tóxicos do que seus precursores (Ugucione, 2009).

O monitoramento de diversos compostos gasosos atmosférico envolve a utilização de técnicas de amostragens ativas. Amostragem ativa, muitas vezes é de baixa eficiência, devido principalmente à natureza dos equipamentos empregados, à contínua necessidade de suprimento de energia, pessoal capacitado para a operação dos equipamentos e ainda possui alto valor agregado. Desta forma, é de fundamental importância que se desenvolvam métodos de amostragens que não dependam desses fatores e que possibilitem a coleta de amostras em regiões onde estes requisitos não estejam disponíveis (Cruz; Campos, 2002).

Amostradores passivos, inicialmente empregados em monitoramentos de contaminantes em ambientes fechados de trabalho, atualmente têm sido utilizados para monitoramento de gases e vapores em baixas concentrações em ambientes abertos (Melchert; Cardoso, 2006). São pequenos, silenciosos, não necessitam de eletricidade, podem ser usados para interiores e exteriores. São adequados para determinar a distribuição espacial dos gases e criação de redes de monitoramento atmosférico (Salem, 2009).

O trecho médio da Bacia Hidrográfica do Rio dos Sinos (BHRS) é caracterizado por diversos empreendimentos com significativo potencial poluidor, como curtumes, siderúrgicas, refinaria de petróleo, indústria de cimentos, metalúrgicas, fábricas de fertilizantes, entre outros. Associadas à urbanização e ao crescente aumento do número de fontes móveis de emissão, essas atividades são as principais responsáveis pela alteração da qualidade do ar nesta região (Alves, 2014).

Neste trabalho, foram empregados amostradores passivos para a determinação da concentração de NO<sub>2</sub> em quatro pontos de amostragem ao longo do trecho médio da bacia hidrográfica do Rio dos Sinos (BHRS), contemplando três áreas urbanas e uma área semiurbana.

## METODOLOGIA

Foram monitorados quatro pontos ao longo do trecho médio da bacia hidrográfica do Rio dos Sinos, onde uma das áreas monitoradas é classificada como área semiurbana (Campo Bom) e as demais, como áreas urbanas (São Leopoldo, Sapucaia e Canoas). O ponto 1 monitorado na cidade de Campo Bom, localizado aproximadamente a 10 km da BR 116, possui população estimada em 64,171 mil habitantes, densidade demográfica 992,5 habitantes por km<sup>2</sup> e uma frota de 38.920 veículos. O ponto 2 (São Leopoldo), localizado aproximadamente 200 m da BR 116, possui população estimada em 228379 mil habitantes, densidade demográfica 2083,82 habitantes por km<sup>2</sup> e uma frota de 109.578 veículos. O ponto 3 (Sapucaia) localizado na BR 116, possui população estimada 138.357 mil habitantes, densidade demográfica 2245,91 habitantes por km<sup>2</sup> e frota de 74.825 veículos. O ponto 4 (Canoas), localizada aproximadamente 60 m da BR 116, possui população estimada em 341.343 mil habitantes, densidade demográfica de 2470,15 habitantes por km<sup>2</sup> e frota de 185.565 veículos. Os pontos nas cidades de Campo Bom e São Leopoldo estão localizados em zona residencial, já os outros pontos monitorados são localizados próximo a zonas industriais, tendo fontes em Sapucaia, indústria de cimento, fábrica de refrigerante e siderúrgica e em Canoas, refinaria (Alvez, 2014; Ibege, 2015).

Neste trabalho, os amostradores passivos foram construídos com base na metodologia descrita por Melchert e Cardoso (2006). Foram utilizados filtros de fibra de vidro, os quais foram impregnados com uma solução de trietanolamina (11% v/v) e posteriormente, secos em estufa à 37°C ± 3 por 24 horas, antes das exposições. O mesmo procedimento foi aplicado para a obtenção de uma amostra em branco. O monitoramento foi realizado durante as estações outono (abril e maio) e inverno (agosto e setembro) de 2013. Cada filtro foi exposto por um período de 7 dias nos pontos de amostragem, o que resultou em 16 amostras.

Após o período de exposição, os filtros foram removidos do amostrador e procedeu-se a extração com 4 mL metanol e a solução foi avolumada até 10 mL com reagente de Griess Satzman. Realizou-se uma curva de calibração e determinou-se as concentrações de NO<sub>2</sub> por espectrometria UV-Visível (UV-1650PC, Shimadzu).

Para a determinação da concentração do NO<sub>2</sub> em microgramas por metro cúbico (µg m<sup>-3</sup>), utilizou-se a Equação 1 (Salem, 2009):

$$C_{(NO_2)} = \frac{m(NO_2^-) v}{t \cdot 0,0323} \quad \text{equação (1)}$$

Onde  $C_{(NO_2)}$  é a concentração da amostra do gás em microgramas por metro cúbico (µg m<sup>-3</sup>),  $m(NO_2^-)$  é a concentração de NO<sub>2</sub><sup>-</sup> determinada no extrato, em microgramas por mililitro (µg mL<sup>-1</sup>),  $v$  é o volume de extração do filtro,  $t$  é o tempo de exposição em dias e 0,0323 é a taxa de captação da amostra para NO<sub>2</sub> em metros cúbicos por dia (m<sup>3</sup> dia<sup>-1</sup>).

## RESULTADOS OBTIDOS

A concentração média dos períodos avaliados (abril, maio, agosto e setembro de 2013) nas áreas urbanas, representadas pelos municípios de São Leopoldo, Sapucaia e Canoas apresentaram, respectivamente, concentrações médias de  $45,0 \mu\text{g m}^{-3}$ ,  $47,8 \mu\text{g m}^{-3}$  e  $45,6 \mu\text{g m}^{-3}$  de  $\text{NO}_2$ , ao passo que em Campo Bom (área semiurbana), a concentração média de  $\text{NO}_2$  foi de  $22,8 \mu\text{g m}^{-3}$ .

Conforme mostra a Figura 1, observou-se que em Campo Bom, as concentrações de  $\text{NO}_2$  atingiram os menores valores no inverno, sendo que nas áreas urbanas, os valores se mantiveram praticamente constantes durante o outono e inverno. Além disso, Campo Bom também apresentou os menores níveis de concentração de  $\text{NO}_2$  comparado com os pontos localizados nas áreas urbanas.

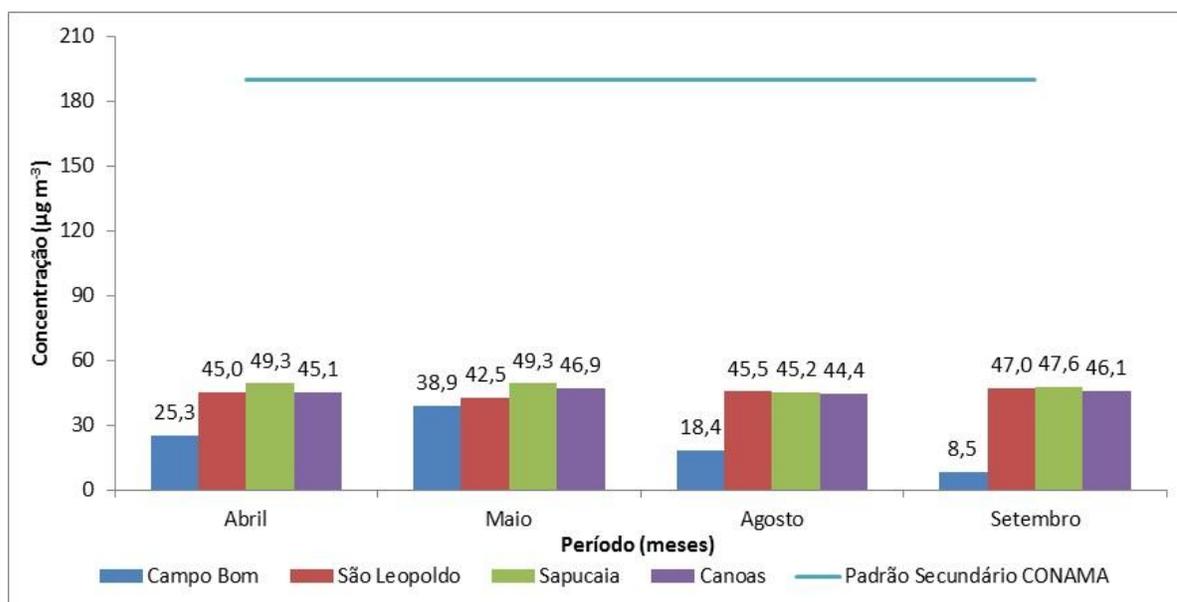


Figura 1 – Concentração de  $\text{NO}_2$  em áreas urbanas e semiurbanas – 2013. Fonte: Os autores, 2015.

Nos pontos localizados em Canoas, São Leopoldo e Sapucaia, áreas urbanas, as concentrações ( $\mu\text{g m}^{-3}$ ) não variam significativamente uma das outras, porém, em Campo Bom (semiurbana), o nível da concentração obtida foi menor do que nos outros pontos monitorados.

No Brasil, o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) dispõe sobre as concentrações permitidas para o parâmetro  $\text{NO}_2$ , os quais estão regulamentados na Resolução CONAMA nº 03, de 28 de junho de 1990. Nesta resolução, ficam estabelecidos os níveis da concentração de  $\text{NO}_2$  para o padrão primário (se ultrapassadas, podem afetar a saúde da população) e secundário (concentrações de poluentes abaixo das quais se prevê o mínimo efeito adverso sobre o bem-estar da população, assim como o mínimo dano à fauna, à flora, aos materiais e ao meio ambiente em geral), onde a concentração média de uma hora é de  $320 \mu\text{g m}^{-3}$ , para o padrão primário e  $190 \mu\text{g m}^{-3}$  para o padrão secundário. A quantidade de  $\text{NO}_2$  nos pontos coletados atende os níveis de concentração de  $\text{NO}_2$  estabelecidos pela norma, onde os valores encontrados ficaram muito abaixo da quantidade permitida pela resolução, conforme apresenta a Figura 1, onde visualiza-se que os níveis de concentração em todos os pontos coletados estão abaixo do padrão secundário estabelecido pelo CONAMA.

Segundo Ugucione (2009), os níveis de  $\text{NO}_2$  o qual observou na atmosfera em ambiente externo mostraram uma tendência geral na qual tendem a diminuir no período do dia de maior insolação e crescer no final do dia. Avaliou-se os dados meteorológicos dos pontos coletados a fim de encontrar uma relação para explorar o motivo do ponto em Campo Bom ter ficado com menor concentração entre os outros pontos, no entanto, não foi efetiva. Porém observa-se que a frota veicular em Campo Bom é menor do que nas outras áreas monitoradas e por estar localizada em zona residencial e longe de fontes poluidoras, como as indústrias

localizadas nas cidades dos outros pontos de monitoramento (São Leopoldo, Sapucaia e Canoas), tem-se uma redução na concentração de NO<sub>2</sub> emitida no ponto 1 (Campo Bom).

### CONCLUSÕES/RECOMENDAÇÕES

Ainda que as concentrações de NO<sub>2</sub> não ultrapassem os níveis do padrão primário e secundário da Resolução CONAMA 03/90, é importante que se faça o monitoramento anual, certificando-se que não aumente os níveis de concentração de NO<sub>2</sub> tanto nas outras estações do ano, bem como, se com o passar dos anos, essa concentração não aumente nas áreas urbanas e semiurbanas.

É importante salientar que os níveis da concentração de dióxido de nitrogênio foram maiores nas áreas urbanas (São Leopoldo, Sapucaia e Canoas) do que na área semiurbana (Campo Bom).

### REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Alves, Darlan Daniel. Avaliação do material particulado grosso e fino e quantificação de metais em áreas urbanas e semiurbanas da bacia hidrográfica do rio dos sinos. Novo Hamburgo. Dissertação de mestrado do Programa de Pós Graduação em Qualidade Ambiental, Universidade Feevale, 2014.
2. Brasil. Ministério do Meio Ambiente. Resolução CONAMA nº 3, de 28 de junho de 1990. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=100>> Acesso em: 29 jun. 2015.
3. Cruz, L. P. S.; Campos, V. P. Amostragem Passiva de Poluentes Atmosféricos: aplicação ao SO<sub>2</sub>. Quim. Nova, v. 25, n. 3, 406-411, 2002.
4. Environment Protection Agency (EPA). Six common pollutants: nitrogen dioxide. Disponível em: <<http://www.epa.gov/airquality/nitrogenoxides/>>. Acesso em: 24 jun. 2015.
5. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE). Disponível em: <<http://www.cidades.ibge.gov.br/xtras/uf.php?lang=&coduf=43&search=rio-grande-do-sul>>. Acesso em: 19 set. 2015.
6. Melchert, W.R.; Cardoso, A.A. Construção de amostrador passivo de baixo custo para determinação de dióxido de nitrogênio. Química Nova, v. 29, n. 2, p. 365-367. 2006.
7. Salem, A. A. et al. Determination of nitrogen dioxide, sulfur dioxide, ozone, and ammonia in ambient air using the passive sampling method associated with ion chromatographic and potentiometric analyses. Air Qual Atmos Health, v. 2, p. 133-145, 2009.
8. Ugucione, C. et al. Avaliação de NO<sub>2</sub> na atmosfera de ambientes externos e internos na cidade de Araraquara, São Paulo. Química Nova, v. 32, n. 7, p. 1829-1833. 2009.