

Desenvolvimento de Amostrador Passivo para Óxidos de Nitrogênio (NOx) na Atmosfera

Development of a Passive Sampler for Nitrogen Oxides (NOx) in the Atmosphere

Juliana Lage Barbosa,^a Vânia P. Campos,^a Franciele O. Campos da Rocha^{b,*}

^a Universidade Federal da Bahia, Instituto de Química, Campus Ondina, CEP 40170-270, Salvador-BA, Brasil.

^b Universidade Federal de Roraima, Centro de Ciências e Tecnologia, Departamento de Química, CEP 69301-160, Boa Vista-RR, Brasil.

*E-mail: francieleocr@gmail.com

Recebido em: 2 de Agosto de 2022

Aceito em: 24 de Outubro de 2022

Publicado online: 1 de Dezembro de 2022

Measurements of air constituents can be done automatically, actively and at a high cost or using passive samplers (PS), simple, easy to operate and low cost, presenting integrated average concentrations in a given period. Among the various forms of nitrogen that pollute the air are nitrogen oxides (NOx = NO + NO₂). These play an important role in atmospheric reactions and on the health of the population. This work developed an PS for NOx in the atmosphere, aiming to expand spatially and temporally the measurements of these oxides. The performance of PS was evaluated as a function of the collection medium (impregnated filter solution: TEA + PTIO) and exposure time (ideal: 7 days), in addition to validation for accuracy and precision of the measurements (7% and 2% on average, respectively), Limit of Quantification (0.07 µg m⁻³ NOx as NO₂) and capacity to sample NOx (0.80 mg m⁻³ NO₂ and 0.13 mg m⁻³ NO). The results showed that the PS is suitable for measurements in remote, urban and industrial areas. The application of PS in 14 districts of the city of Salvador revealed atmospheric NOx concentrations levels in places with more intense vehicular traffic exceeding the European Union recommendation.

Keywords: Passive sampler; NOx; nitrogen oxides; air quality; atmospheric pollution

1. Introdução

Os efeitos da poluição atmosférica, sobre a saúde afetam a população de forma variável, dependendo do nível de concentração, do tipo de poluente e do tempo de exposição a esses poluentes. Conhecer sobre a poluição atmosférica é de fundamental importância para que medidas sejam tomadas em relação à prevenção e diminuição de riscos à saúde.

Os poluentes atmosféricos geralmente encontram-se em baixas concentrações devido à diluição e dispersão no ar, de modo que o método de amostragem deve ser sensível e eficiente, ou seja, o ar amostrado deve ser representativo daquela atmosfera em que o poluente é medido. O procedimento amostral deve ser simples, adaptável a qualquer região, não devendo ocorrer perdas e/ou degradação da amostra durante a amostragem, transporte, estocagem e análise.¹ Em função disso, as medidas de concentração de gases poluentes/contaminantes reativos na atmosfera de ambientes abertos e fechados ainda é um problema analítico frequente no mundo moderno.²

Os métodos de amostragem podem ser divididos em: amostragem ativa, onde o ar é forçado para dentro do dispositivo de amostragem com o auxílio de uma bomba a vácuo, fazendo-se necessária a utilização de medidores de fluxo de ar para a determinação do volume de ar ou da taxa de amostragem. Nesse tipo de amostragem se faz necessário a utilização de energia elétrica, os equipamentos utilizados geralmente são caros, necessitam de manutenção constante, envolvendo operações complexas e a necessidade de pessoas capacitadas para sua realização.³

A amostragem passiva utiliza dispositivos capazes de fixar compostos gasosos ou vapores da atmosfera, a uma taxa controlada por processos físicos, tais como difusão ou permeação, não envolvendo movimento forçado do ar através do amostrador, não necessitando, portanto, de bomba de sucção, como ocorre na amostragem ativa. A aplicação dos amostradores passivos quando comparados com as técnicas ativas convencionais, ainda apresentam outras vantagens, por serem mais simples, de custo bem mais reduzido, por exigirem pouca manutenção, não dependerem de calibração de fluxos de ar e por serem de fácil operação. Estas características tornam este tipo de amostrador adequado, não apenas para o monitoramento de exposição pessoal, mas também para aplicações em ambientes internos e externos, inclusive em áreas remotas onde não há disponibilidade de energia elétrica, o que dificulta o uso de outras técnicas.³ A amostragem passiva já vem sendo utilizada, inclusive, em estações oficiais de monitoramento em países desenvolvidos, como na Alemanha.⁴

NO_x representa a soma dos óxidos de nitrogênio NO e NO₂, que são importantes poluentes do ar. Estes, são gerados principalmente em áreas urbanas, em decorrência de emissões veiculares e em áreas industriais por processos de combustão (caldeiras, fornos e incineradores). Também podem ser gerados por queima de biomassa ou fontes naturais, como atividades vulcânicas, relâmpagos, atividade microbiana do solo, oxidação de amônia e processos fotolíticos ou biológicos no oceano.⁵⁻⁷

Dentre os óxidos de nitrogênio, NO₂ e NO são considerados os de maior importância ambiental/toxicológica na baixa troposfera. Por isso, diferenciá-los, avaliando a contribuição individual de cada espécie faz-se necessário. Ambos estão presentes em concentrações significativas em atmosferas poluídas, são bastante reativos nesse meio e apresentam propriedades toxicológicas importantes, sendo o NO₂ ainda mais tóxico que o NO.⁸

NO_x contribui para a formação de aerossóis secundários e de ozônio troposférico e causa efeitos adversos à saúde humana, apresentando correlação diretamente com a incidência de câncer de pulmão, mama, próstata, bexiga, coluna cervical e ovário e infertilidade.⁹⁻¹¹

A Resolução 491/2018 do Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA) recomenda, como padrão de qualidade do ar, até 60 µg m⁻³ de NO₂ como média anual¹². A União Europeia¹³, a Organização Mundial da Saúde¹⁴ e o Conselho de Recursos do ar da Califórnia¹⁵, recomendam respectivamente, taxas anuais de 40, 40 e 57 µg m⁻³, que são consideravelmente mais baixas que o limite brasileiro recentemente atualizado. Além disso, a União Europeia legisla padrão de NO_x de 30 µg m⁻³ para proteção da vegetação.

Apesar das recomendações, segundo a Organização Mundial de Saúde, 99% da população mundial respira ar que excede os limites das suas diretrizes e contém altos níveis de poluentes; além disso, países de baixa e média renda sofrem as maiores exposições, principalmente em áreas urbanas devido às emissões relacionadas com o tráfego veicular.¹⁶

O monitoramento do ar subsidia a avaliação dos impactos dos poluentes/contaminantes, permitindo gerenciamento mais adequado da qualidade do ar, bem como, da proteção à saúde humana, fauna e flora e melhorando a qualidade de vida da população. No entanto, o monitoramento do ar em muitos centros urbanos, é escasso ou inexistente, o que normalmente é justificado em função do custo operacional

necessário. Desta forma, o objetivo deste trabalho foi baratear com eficiência o monitoramento de NO_x na atmosfera, a partir do desenvolvimento de um amostrador passivo.

2. Experimental

2.1. Descrição do amostrador passivo utilizado

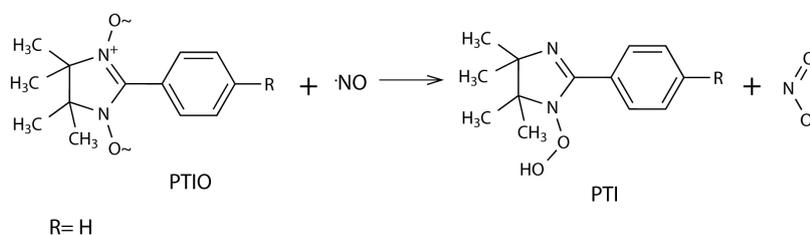
O modelo do amostrador passivo (AP) utilizado nesse trabalho já vem sendo usado para outros tipos de poluentes, variando a solução de impregnação do filtro^{1,3,17-24} e se baseia no princípio da difusão molecular do gás através de uma camada estática de ar. Ele é composto por um corpo cilíndrico de 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) que é protegida por uma tela de aço inox (fio de 0,08 mm e malha de 0,125 mm). Após o espaço de difusão encontra-se um filtro de celulose (Whatman 40) impregnado com o reagente específico para fixar o gás que se difunde através do amostrador.

2.2. Escolha do reagente adequado para fixação de NO_x no amostrador passivo

Com base na literatura, os reagentes para captura de NO₂ e NO_x em amostradores passivos estão relativamente definidos, embora haja uma grande variação nas concentrações usadas²⁵⁻²⁸. Dessa forma decidiu-se testar para a amostragem de NO_x filtros impregnados com uma solução de Trietanolamina (TEA, 99% (v v⁻¹), Merck, Darmstadt, Alemanha) 0,76 mol L⁻¹ contendo 2-fenil-4,4,5,5-tetrametilimidazolina 3-óxido-1-oxyl (PTIO, Merck, Darmstadt, Alemanha) 1,6 x 10⁻⁴ mol L⁻¹.

O PTIO é um reagente oxidante, utilizado como sequestrador de monóxido de nitrogênio, segundo a reação representada no Esquema 1, formando carboxi-PTI e dióxido de nitrogênio.²⁹

Dessa forma, NO atmosférico é oxidado a NO₂ no filtro impregnado, pela ação do PTIO. Ao mesmo tempo NO₂ atmosférico é capturado também no filtro, ficando neste apenas NO₂, que será assim analisado correspondendo à soma de NO e NO₂ na atmosfera.



Esquema 1. Reação do 2-fenil4,4,5,5-tetrametilimidazolina 3-óxido-1-oxyl (PTIO) com monóxido de nitrogênio (NO)

Duas soluções - teste foram preparadas: Solução A - 1 mL da solução estoque de PITIO ($1,3 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$) para balão de 100 mL + 10 mL da solução estoque de TEA ($0,76 \text{ mol L}^{-1}$) e Solução B - 6 mL da solução estoque de PITIO para balão de 50 mL + 5 mL da solução estoque de TEA, resultando em soluções de $1,3 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ e $1,56 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em PITIO respectivamente, sendo portanto a solução B cerca de 10 vezes mais concentrada neste reagente, o que aumentaria a capacidade do AP_{NOx} na captura de concentrações de NO em atmosferas industriais e/ou urbanas altamente poluídas.

Utilizando-se o AP para NOx em paralelo com o AP para NO₂, também capturado em filtro impregnado com TEA,^{1,23,30} é possível reportar a concentração de NO no ar por diferença entre os resultados encontrados no AP_{NOx} e no AP_{NO2}.

2.3. Preparação dos amostradores passivos

Todas as partes do amostrador (fundo, corpo, tela de aço inox e suporte frontal), assim como os recipientes de polietileno utilizados para o armazenamento e transporte dos amostradores, foram lavados três vezes com uma solução de Extran neutro 2% ($v v^{-1}$) (Merck, Darmstadt, Alemanha) em ultrassom durante 15 minutos, enxaguados com água deionizada e secos a 40 °C.

Filtros de celulose de 25 mm de diâmetro foram lavados 3 vezes com água deionizada em ultrassom durante 15 minutos, sendo em seguida colocados em becker contendo álcool etílico e água deionizada (1:3), durante 15 minutos e secos a 50 °C.

Depois de secos, os filtros foram impregnados com 100 µL da solução TEA + PITIO e secos em dessecador

contendo sílica gel por um período de 48 horas, sendo então montados no AP_{NOx}. O mesmo procedimento foi feito com 200 µL de TEA 10% ($v v^{-1}$), para impregnação de filtros, desta vez a serem colocados em outro AP, destinado a amostrar NO₂, visando determinar NO por diferença entre as concentrações de NOx e NO₂ encontradas nos dois Aps expostos simultaneamente.

Os amostradores foram montados, lacrados com parafilme (Bemis - American, USA), colocados em recipientes de polietileno, vedados e guardados em sacos plásticos devidamente identificados para posterior exposição em campo.

A Figura 1 apresenta as etapas de preparo, montagem e amostragem usando os APs.

2.4. Metodologia analítica para determinação de NOx e NO₂ amostrados nos dois tipos de amostradores passivos

A vidraria para uso nas análises foi previamente descontaminada com Extran neutro 2% ($v v^{-1}$) (Merck, Darmstadt, Alemanha) e enxaguada várias vezes com água deionizada. Todas as soluções foram preparadas utilizando-se água ultrapura.

O NO₂ fixado nos amostradores passivos foi extraído com 1,5 mL de água ultrapura em microtubo Eppendorf, seguido de centrifugação por 5 minutos (13.500 rpm) em microcentrifuga, e determinado por espectrofotometria molecular UV/VIS, método de Griess-Saltzman.³¹ O íon nitrito, em condições ácidas, causa a diazotização da Sulfanilamida (4-aminobenzenossulfonamida) e o produto é acoplado com o dicloreto de N-(1-naftil)-etilenodiamina (NEDA) (Esquema 2).

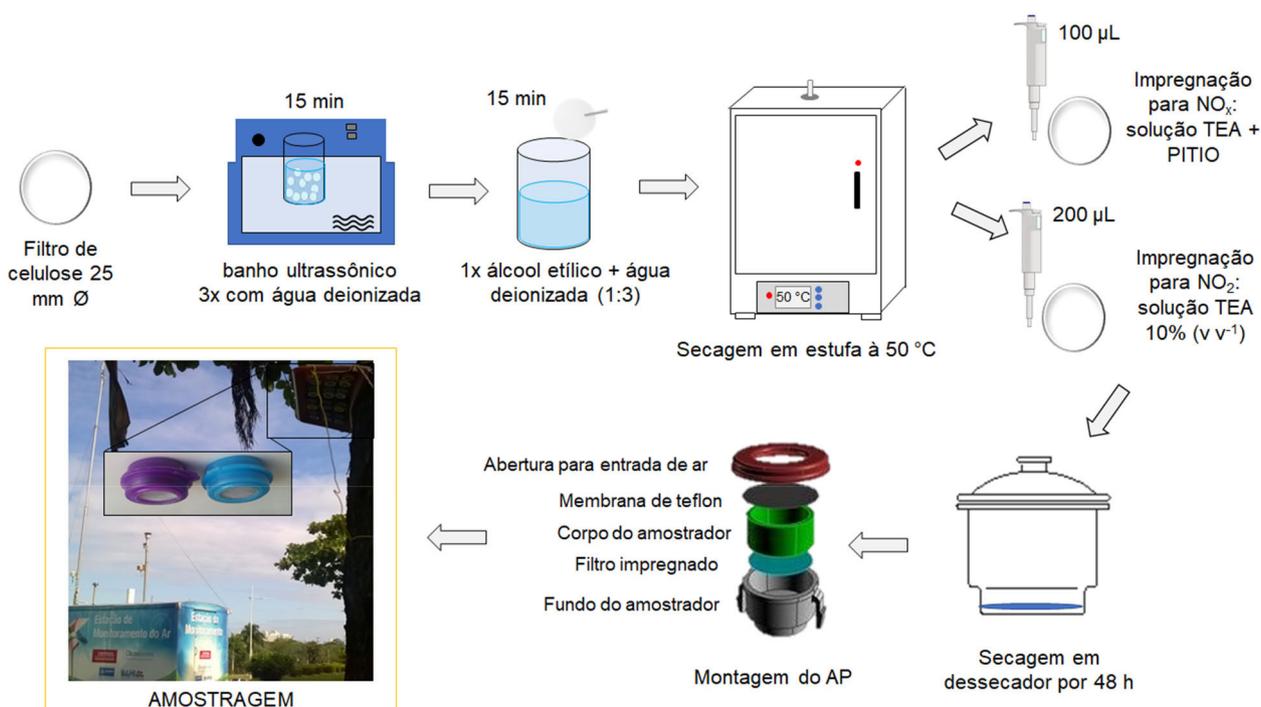
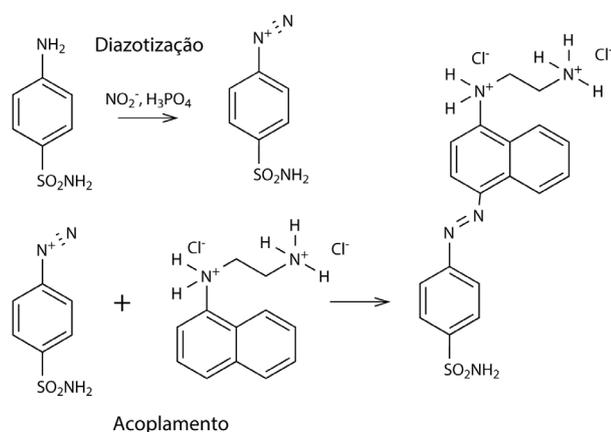


Figura 1. Etapas de preparo, montagem e amostragem passiva de NO₂ e NO_x



Esquema 2. Diazotização da Sulfanilamida (4-aminobenzenossulfonamida) e acoplamento com dicloreto de N-(1-naftil)-etilenodiamina

A absorvância do produto vermelho violeta foi medida a 540 nm de comprimento de onda, após 15 min, utilizando um espectrofotômetro Varian (Cary 50 UV-Vis, Agilent Technologies), com cubetas de 1 cm, de volume reduzido.

Os pontos da curva de calibração foram preparados usando-se uma solução $5 \mu\text{g mL}^{-1} \text{NO}_2^-$ preparada a partir de solução estoque $0,05 \text{ mol L}^{-1}$, padronizada contra solução $0,02 \text{ mol L}^{-1} \text{KMnO}_4$, por sua vez padronizada contra $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, seco previamente a $105\text{--}110^\circ\text{C}$, durante 2 h. Dez pontos foram utilizados na faixa de concentração de zero a $5 \mu\text{g mL}^{-1} \text{NO}_2^-$.

A ordem e volumes dos reagentes utilizados no preparo de padrões para a curva de calibração são apresentados na Tabela 1.

Os cálculos foram feitos através da regressão linear da curva de calibração (Figura 2). As equações das curvas analíticas de calibração mostraram coeficientes de correlação acima de 0,999. Dessa forma, o método apresentou linearidade adequada para determinação de

óxidos de nitrogênio como nitrito; o limite de quantificação do método foi calculado como $1,7 \text{ ng L}^{-1} \text{NO}_x$, através da Eq. 1:^{32–34}

$$LQ = \frac{10 \cdot s_b}{B} \quad (1)$$

onde, s_b é desvio padrão da resposta de 10 brancos e B é o coeficiente angular da curva analítica.

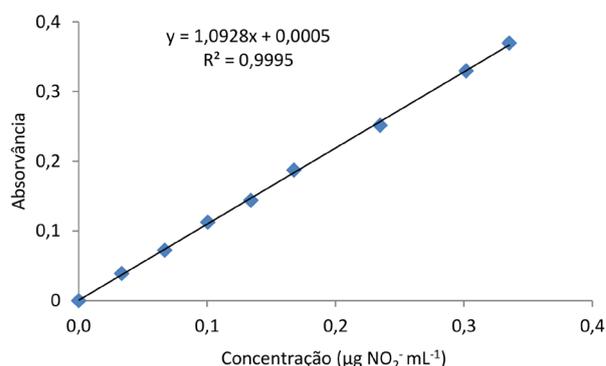


Figura 2. Curva analítica de calibração típica para análise de NO_2^- por espectrofotometria molecular UV-Vis (método de Griess-Saltzman)³¹

2.5. Cálculo da concentração do gás amostrado no AP

A concentração média de um gás amostrado passivamente usando o modelo de AP deste trabalho, durante um determinado tempo de exposição pode ser calculada utilizando-se a Eq. 2:³⁵

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

onde, m = massa total do gás coletado (μg); L = comprimento do caminho de difusão (m); A = área da seção transversal

Tabela 1. Volumes dos reagentes utilizados no preparo de padrões para a curva de calibração para a determinação de NO_2^- por espectrofotometria molecular ($\lambda = 540 \text{ nm}$)

| Volume em μL | | | | |
|-------------------------|---|--|----------------------------------|---------------------------------|
| Padrão (P) | Solução $5 \mu\text{g mL}^{-1} \text{NO}_2^-$ | Sulfanilamida 2% + H_3PO_4 6% (v v ⁻¹) | NEDA* 0,14% (m v ⁻¹) | H_2O deionizada |
| Branco | - | | | 700 |
| P-1 | 10 | | | 690 |
| P-2 | 20 | | | 680 |
| P-3 | 30 | | | 670 |
| P-4 | 40 | | | 660 |
| P-5 | 50 | 700 | 100 | 650 |
| P-6 | 70 | | | 630 |
| P-7 | 90 | | | 610 |
| P-8 | 100 | | | 600 |
| P-9 | 110 | | | 590 |
| P-10 | 120 | | | 580 |

*Dicloreto de N-(1-naftil)-etilenodiamina

do caminho de difusão (m^2); D = coeficiente de difusão do gás ($m^2 h^{-1}$); t = tempo de exposição do AP (h).

Os coeficientes de difusão dos compostos foram calculados utilizando-se a Eq. 3 considerando os valores médios de pressão atmosférica (P), medida em atm, e da temperatura (T), medida em Kelvin (K), durante o período amostral.³⁶ Os parâmetros a e b utilizados encontram-se tabelados por Nelson (1992).³⁶

$$D = \frac{0,0043 T^{1,5} a}{P b} \quad (3)$$

2.6. Validação do amostrador passivo para NOx

A validação do amostrador passivo foi feita por comparação de métodos de amostragem ativa (descontínua e contínua), expondo paralelamente amostradores passivos para NOx ao lado de APs para NO₂, em área urbana.

A amostragem ativa descontínua foi realizada utilizando-se paralelamente suportes com filtros impregnados com a mesma solução absorvedora usada no amostrador passivo (TEA + PTIO para NOx e TEA para NO₂), conectados a uma bomba com fluxo de 65 L h⁻¹ por cada um deles, durante períodos de amostragem de 3, 5, 7 e 10 dias, trocados em intervalos de duas em duas horas.

Os registros das concentrações atmosféricas de NO₂ e NOx obtidos com a amostragem ativa contínua realizada em paralelo com a amostragem passiva foram fornecidos pela CETREL, Empresa de Gestão de Resíduos - Monitoramento Ambiental,³⁷ que utiliza analisadores contínuos (Environnement, França), o que permitiu a comparação das medidas feitas simultaneamente da concentração atmosférica média de NOx determinada em tempo real e a concentração determinada passivamente, integrada para o período de exposição do amostrador passivo. Em função dessa comparação o bom funcionamento do analisador contínuo foi assegurado através de curvas de calibração multipontos utilizando uma mistura padrão certificada contendo NO_x (405 ppb); NO (400 ppb ou 491 $\mu g m^{-3}$) e NO₂ (5 ppb ou 9,4 $\mu g m^{-3}$), diluída em ar sintético para obtenção dos diferentes pontos necessários para a curva de calibração.

2.7. Otimização do tempo de exposição do AP

A amostragem deve ser realizada por um tempo que seja longo o suficiente para capturar uma quantidade de amostra que possa ser quantificada na análise química, sem ultrapassar a capacidade do meio de coleta. Campos et al. (2010)¹ avaliaram o efeito do tempo da exposição dos AP para NO₂ realizando amostragens com exposição de duas e quatro semanas, verificando que a medida com amostradores expostos por 4 semanas, produzia médias 18% mais baixas que aquelas obtidas com os amostradores expostos por duas semanas.

Neste trabalho a exposição do AP foi feita em tempos variados (3, 5, 7, 10 e 14 dias), visando verificar o melhor

tempo de exposição do AP. Isso foi feito em paralelo ao monitoramento contínuo de NO_x do ar, realizado pela CETREL.

Com base nos resultados das diferenças entre as medidas das amostragens ativa e passiva foi possível determinar o tempo ideal de exposição do AP em função do desempenho do mesmo nessas condições, em relação a sua exatidão, precisão das medidas, limite de quantificação, entre outras características.

2.8. Estratégia de amostragem para aplicação do amostrador passivo

O estudo foi realizado em 12 bairros da cidade de Salvador, Bahia. Os pontos de amostragem foram escolhidos pela disponibilidade de segurança para a exposição dos amostradores passivos, considerando os bairros que possuíam uma estação de monitoramento contínuo da CETREL (3 bairros). A Figura 3 apresenta mapa com a distribuição dos pontos amostrais.

Foram realizadas 4 campanhas de amostragem em paralelo com o monitoramento contínuo. Duas em período úmido (chuvoso) e duas em período seco. Todos os amostradores foram instalados a uma altura mínima de 2 metros e distantes de obstruções.

Após o período de exposição, os amostradores foram devidamente lacrados com parafilme (Bemis - American, USA), armazenados e transportados para o laboratório. Para verificar a ocorrência de contaminação durante o preparo, transporte ou análise, foram utilizados três amostradores como brancos de campo.

3. Resultados e Discussão

3.1. Validação do AP

3.1.1. Escolha da concentração dos reagentes para captura de NOx no amostrador passivo e tempo ideal de exposição

A Figura 4 representa graficamente o resultado de testes das soluções A e B para impregnação do filtro do AP_{NOx}, em função do tempo de exposição. A concentração dos reagentes nas soluções A e B foi escolhida com base na literatura e visando aumentar a capacidade do amostrador passivo, segundo comentado anteriormente. A Figura 4 mostra que em função do erro padrão médio as barras de dispersão dos dois primeiros tempos de exposição sendo coincidentes indicam que não há diferença significativa entre a exposição em 3 ou 5 dias tanto com a solução A, como com a solução B. No entanto, elas não cruzam com a barra de dispersão referente a 7 dias, a qual mostra que foram fixadas quantidades mais altas de NOx com a solução B do que com a solução A, o que ocorreu inclusive independente do período de exposição. Assim, a solução B foi escolhida como mais adequada para impregnação dos filtros.



Figura 3. Distribuição dos pontos de amostragem. Fonte: Adaptado do Google Earth

Pode-se inferir ainda pela Figura 4 que tempos de exposição menores do que 7 dias podem não ser suficientes para uma absorção de NO_x representativa da atmosfera local e que os resultados referentes a 10 e 14 dias devem estar refletindo a instabilidade do reagente PTIO com um tempo maior de exposição, embora o filtro impregnado no AP, localizado no fundo do amostrador, fique relativamente protegido de exposição à radiação solar, além de possíveis diferenças no comportamento de TEA junto com PTIO sobre o filtro no AP_{NO_x} .^{26,29}

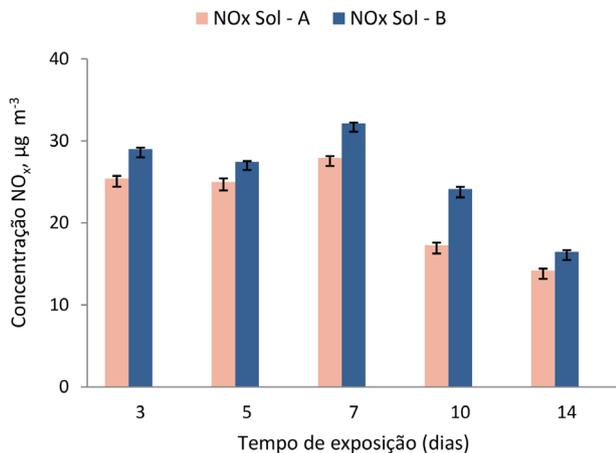


Figura 4. Representação gráfica do teste para seleção da concentração do reagente (Solução A e B) para impregnação do filtro do AP_{NO_x} , em função do tempo de exposição

A Tabela 2 apresenta comparação de níveis de concentração atmosférica de NO_x , usando amostragem passiva (AP) com filtros impregnados com a solução B ($1,6 \times 10^{-3}$ em PTIO e $7,6 \times 10^{-2}$ em TEA), identificada como mais adequada para a impregnação dos filtros do AP, e analisadores contínuos (AC). O experimento cujos dados estão apresentados na Tabela 2, confirma o que mostrou a

Figura 4, onde o tempo ideal para exposição do AP_{NO_x} é de 7 dias, quando a diferença entre as medidas passiva e ativa foi mais baixa (5,2% em média). No entanto, tempos de exposição de 3 a 5 dias ainda mostram diferenças entre as medidas passiva e ativa dentro do limite de 25% recomendado pela União Europeia¹³ para medidas com amostradores passivos, o que permitiria o uso do AP_{NO_x} também nesses períodos de exposição.

3.2. Exatidão e precisão

A exatidão das medidas feitas com o amostrador passivo foi determinada após a otimização da solução de impregnação dos filtros e do tempo de exposição, comparando-se as concentrações médias atmosféricas obtidas com medidas passivas (AP) em triplicata e com medidas feitas em paralelo com analisador contínuo de NO_x , devidamente calibrado (AC). Isso pode ser visto no item - Aplicação do AP_{NO_x} , que mostra os resultados de medidas feitas em diferentes locais e em diferentes períodos. A precisão do AP_{NO_x} , representada pelo desvio padrão relativo, ou seja, pelo coeficiente de variação entre as triplicatas, também pode ser vista ali. Os dados obtidos demonstraram que a precisão e exatidão das referidas medidas estão dentro dos limites recomendados pela União Europeia¹³ (25 e 20% respectivamente).

3.3. Limite de quantificação do AP

Utilizando-se brancos de campo (filtros impregnados retirados de APs não expostos ao ar ambiente, mas preparados, transportados para o campo e analisados da mesma forma que os APs expostos, foi possível calcular o LQ do amostrador passivo, determinando a concentração mínima que pode ser quantificada durante sua exposição.

Considerando-se 10 brancos de campo o LQ do AP_{NO_x}

Tabela 2. Comparação de níveis de concentração atmosférica de NO_x, usando simultaneamente amostragem passiva (AP), com filtros impregnados com a solução B, variando o tempo de exposição, e analisadores contínuos (AC).

| | NO _x (µg m ⁻³) | Diferença entre medidas ativa e passiva (Δ%) |
|-----------------------------|---------------------------------------|--|
| Tempo de exposição: 3 dias | | |
| AP1 | 13 | |
| AP2 | 14 | |
| AP3 | 13 | 63 |
| Média AP | 13,33 ± 0,47 | |
| Média AC | 36 | |
| Tempo de exposição: 5 dias | | |
| AP1 | 30 | |
| AP2 | 29 | |
| AP3 | 30 | 17 |
| Média AP | 29,67 ± 0,57 | |
| Média AC | 36 | |
| Tempo de exposição: 7 dias | | |
| AP1 | 30 | |
| AP2 | 30 | |
| AP3 | 31 | 5,2 |
| Média AP | 30,33 ± 0,85 | |
| Média AC | 32 | |
| Tempo de exposição: 10 dias | | |
| AP1 | 27 | |
| AP2 | 27 | |
| AP3 | 27 | 16 |
| Média AP | 27,00 ± 0,25 | |
| Média AC | 32 | |
| Tempo de exposição: 14 dias | | |
| AP1 | 0,21 | |
| AP2 | 0,09 | |
| AP3 | <0,07 | 99 |
| Média AP | 0,11 ± 0,09 | |
| Média AC | 30 | |

foi determinado como concentração mínima quantificada de NO₂ fixado no AP_{NOx}, uma vez que é sob esta forma que o NO_x é medido no filtro impregnado, resultando em 0,07 µg m⁻³ NO₂, sob exposição do AP_{NOx} nas condições ideais determinadas para seu uso (meio de coleta: solução de TEA + PTIO; tempo de exposição: 7 dias). Este resultado indica também que o AP é adequado inclusive para medidas em áreas remotas.

3.4. Capacidade do amostrador passivo

A capacidade do amostrador passivo representa a saturação do meio de coleta e foi calculada com base no seu limite de quantificação, na quantidade de reagentes utilizada para impregnação do filtro e na estequiometria da reação, determinando a maior massa que pode ser quantificada,

quando se aplica a Eq. 2. Desta forma foi encontrada a capacidade para o amostrador passivo de 0,80 mg m⁻³ NO₂ e 0,13 mg m⁻³ NO, o que indica que este AP pode também ser aplicado em áreas industriais.

3.5. Aplicação do AP_{NOx}

Os AP_{NOx} foram expostos em paralelo a analisadores contínuos, em períodos úmido e seco, em estações de monitoramento da CETREL. Amostradores passivos para NO₂, desenvolvidos anteriormente pelo mesmo grupo de pesquisa^{1,2,3}, os quais usam filtros impregnados com solução 0,76 mol L⁻¹ TEA, preparada a partir de Trietanolamina 99% (v v⁻¹), também foram expostos, aproveitando que as estações automáticas incluíam analisadores contínuos para NO₂. Isso permitiu avaliar também mais uma vez o desempenho deste

AP exposto ao lado do AP_{NOx} e conseqüentemente calcular, por subtração a concentração de NO.

Dessa forma, campanhas de campo usando os APs para NO₂ e NOx foram realizadas em diferentes pontos da cidade, em períodos úmido (Paralela e Dique do Tororó) e seco (Dique do Tororó, Paralela e Barros Reis), simultaneamente com medidas contínuas. Os resultados obtidos confirmaram a estimativa da exatidão (1,4 a 16%) e precisão (0,82 a 2,8%) do amostrador passivo (Tabela 3).

A Figura 5 representa graficamente a exatidão do amostrador passivo, apresentando medidas contínuas ao fundo e a representação dos valores médios, mostrando, a proximidade dos resultados obtidos com os dois tipos de medidas (ativa e passiva), durante períodos de 7 dias, tempo ideal para a exposição do AP_{NOx},

Os resultados apresentados na Tabela 2 e na Figura 5, confirmam o desempenho adequado do AP_{NOx} no período de exposição de 7 dias. Diferenças mais altas ocorreram entre as medidas ativa e passiva em 2014, na estação da Av. Paralela. Considerando que em todas as estações os amostradores contínuos foram igualmente calibrados e que aquelas diferenças ocorreram em períodos diferentes (úmido e seco), não foi encontrada justificativa para as mesmas. No entanto, mesmo essa diferença (16%), ainda está dentro do limite de 25%, como determina a União Europeia¹³ para este tipo de mediada.

Pode-se observar que as concentrações de NOx se mostram mais altas nas Estações Paralela e Barros Reis, as quais são características de vias de tráfego veicular intenso. Praticamente não houve diferenças entre os resultados, quando analisados por estação de amostragem, em relação à sazonalidade. Isso seria esperado, visto que a cidade de Salvador, normalmente não apresenta, ao longo do ano, variações significativas em parâmetros meteorológicos, como temperatura, velocidade de ventos, insolação, etc.¹⁸

Em 6 das 7 campanhas realizadas a contribuição de NO para a concentração de NOx se apresentou bem mais alta do que a de NO₂, o que se explica pela intensa fotodissociação local do NO₂, produzindo mais NO durante o dia.

A Figura 6 apresenta resultados de todas as medidas feitas em 14 bairros de Salvador entre 2014 e 2016. Observa-se que em alguns destes locais, onde o tráfego veicular é intenso (Paralela, Barros Reis, Campo Grande e Canela) NO_x atmosférico apresenta níveis mais altos do que 30 µg m⁻³, recomendado pela União Europeia para proteção da vegetação além da saúde da população. Resultado similar foi reportado por da Rocha et al. (2022)³⁸ que mediram níveis de NOx usando amostragem passiva em cinco centros urbanos brasileiros e também encontraram concentrações de NOx ultrapassando esse limite em Belo Horizonte e em São Paulo.

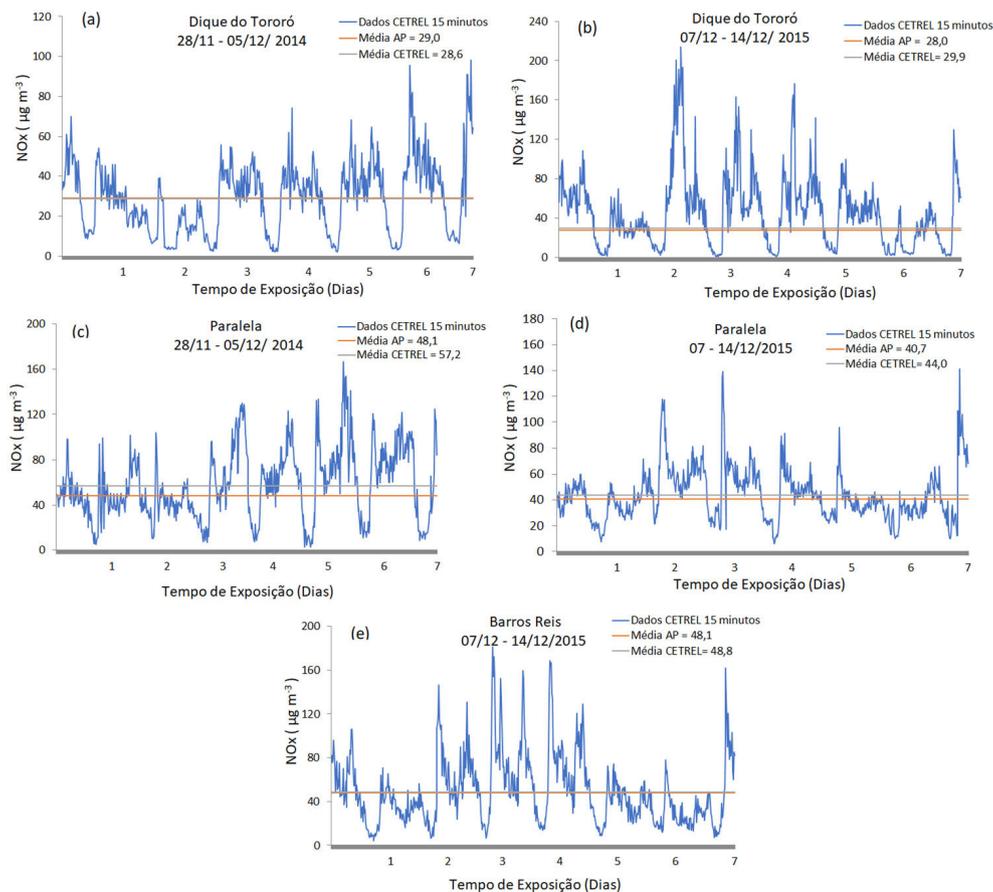


Figura 5. Comparação entre medidas contínuas de NO_x e medidas passivas usando o AP_{NOx}.

Tabela 3. Resultados de medidas passivas de NO_x, NO₂ e NO (calculado) em comparação com amostragem ativa, em períodos úmido e seco, em diferentes pontos da cidade. Salvador, julho/2014 a dezembro/2015.

| Óxido de nitrogênio / Amostrador Passivo (AP) | Concentração (µg m ⁻³) | | | Exatidão % | Precisão |
|---|------------------------------------|-----------------|----------------|---------------|----------|
| | NO _x | NO ₂ | NO (calculado) | | |
| Período úmido | | | | | |
| Paralela 21 - 28/07/2014 | | | | | |
| AP1 | 40 | 14 | 27 | 16 | 2,2 |
| AP2 | 41 | 13 | 28 | | |
| AP3 | 39 | 13 | 26 | | |
| Média APs | 40,00 ± 0,90 | 13,33 ± 0,18 | 27,00 ± 1,47 | | |
| Monitor contínuo | 48 | 18 | 30 | | |
| Dique do Tororó 06 – 13/08/2015 | | | | | |
| AP1 | 26 | 14 | 12 | 3,7 | 1,2 |
| AP2 | 26 | 16 | 10 | | |
| AP3 | 26 | 16 | 11 | | |
| Média APs | 26,00 ± 0,32 | 15,33 ± 0,62 | 11,00 ± 1,37 | | |
| Monitor contínuo | 27 | 15 | 12 | | |
| Período seco | | | | | |
| Dique do Tororó 28/11 – 05/12/2014 | | | | | |
| AP1 | 29 | 15 | 14 | 2,3 | 2,3 |
| AP2 | 28 | 14 | 14 | | |
| AP3 | 30 | 15 | 15 | | |
| Média APs | 29,00 ± 0,67 | 14,67 ± 0,34 | 14,33 ± 1,42 | | |
| Monitor contínuo | 29 | 14 | 14 | | |
| Dique do Tororó 07/12 – 14/12/2015 | | | | | |
| AP1 | 28 | 15 | 13 | 6,6 | 2,8 |
| AP2 | 29 | 14 | 14 | | |
| AP3 | 27 | 14 | 13 | | |
| Média APs | 28,00 ± 0,79 | 14,33 ± 0,67 | 13,33 ± 1,70 | | |
| Monitor contínuo | 30 | 14 | 16 | | |
| Paralela 28/11 – 05/12/2014 | | | | | |
| AP1 | 49 | 21 | 28 | 15 | 1,4 |
| AP2 | 48 | 21 | 27 | | |
| AP3 | 48 | 21 | 27 | | |
| Média APs | 48,33 ± 0,69 | 21,00 ± 0,29 | 27,33 ± 1,40 | | |
| Monitor contínuo | 57 | 23 | 34 | | |
| Paralela 07/12 – 14/12/2015 | | | | | |
| AP1 | 41 | 14 | 26 | 5,3 | 0,82 |
| AP2 | 41 | 14 | 27 | | |
| AP3 | 40 | 14 | 26 | | |
| Média APs | 41,67 ± 0,34 | 14,00 ± 0,34 | 26,33 ± 1,16 | | |
| Monitor contínuo | 44 | 16 | 28 | | |
| Barros Reis 07/12 – 14/12/2015 | | | | | |
| AP1 | 48 | 15 | 33 | 1,4 | 1,3 |
| AP2 | 48 | 14 | 33 | | |
| AP3 | 49 | 16 | 33 | | |
| Média APs | 48,33 ± 0,63 | 15,00 ± 0,66 | 33,00 ± 1,60 | | |
| Monitor contínuo | 49 | 17 | 32 | | |

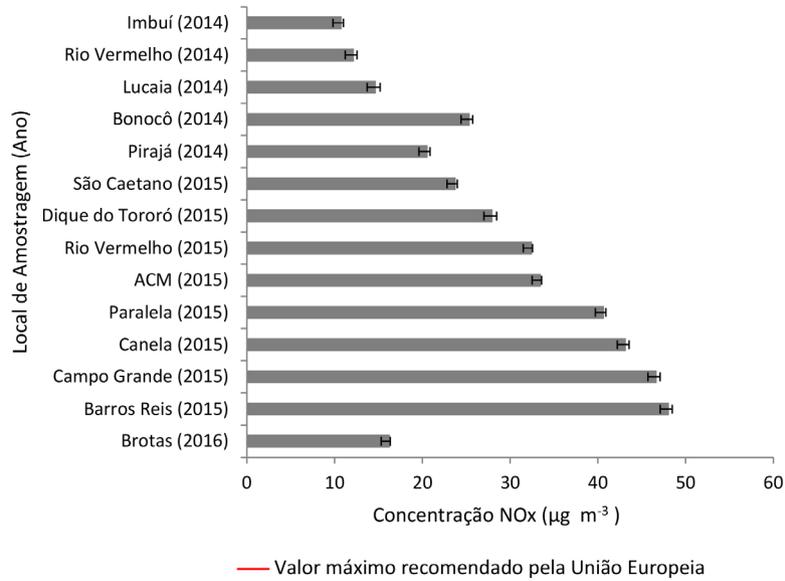


Figura 6. Concentração de NO_x em µg m⁻³ na atmosfera da cidade de Salvador - BA (2014 a 2016)

A Figura 7 apresenta uma comparação dos dados obtidos neste trabalho para a cidade de Salvador, no nordeste brasileiro e dados de outras partes do Brasil e do mundo.

A Figura 7 mostra concentrações de NO_x no Brasil semelhantes ou mais baixas do que em outras partes do mundo, embora em locais como Paris e Londres os dados tenham mais de uma década. A evolução da frota veicular brasileira mostrou um aumento de cerca de 24% no período de 2012 a 2018³⁹ e as vendas de combustíveis nos diferentes estados brasileiros, naquele mesmo período, mostram que o estado de São Paulo teve um consumo de diesel cerca de 2 – 5 vezes maior do que nos outros estados representados na Figura 7 e de 7 a 22 vezes quando são considerados os combustíveis etanol e gasolina⁴⁰. Isso justifica a grande

diferença nas concentrações de NO_x na atmosfera daqueles centros urbanos brasileiros.

4. Conclusões

O Amostrador Passivo para NO_x desenvolvido neste trabalho se mostrou adequado para medidas em áreas urbanas, com exposição por 7 dias, quando a diferença entre as medidas passivas e ativas contínuas foi em média apenas cerca de 7%.

O Limite de Quantificação do AP_{NO_x} mostrou que é possível utilizá-lo também em áreas remotas, com concentração $\geq 0,07 \mu\text{g m}^{-3}$ NO_x como NO₂ e a sua

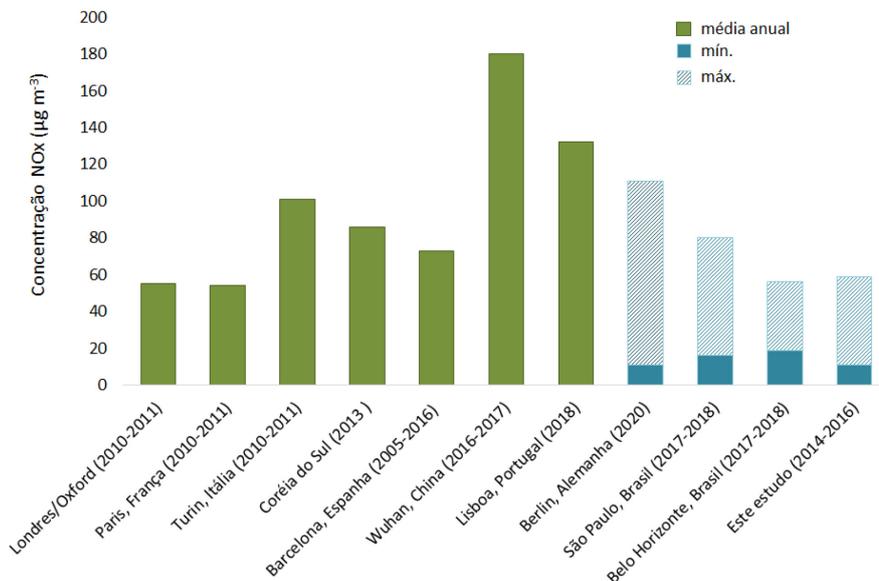


Figura 7. Comparação de níveis de concentração atmosférica de NO_x obtidas neste trabalho (em Salvador-Bahia) e em outras partes do Brasil e do mundo

capacidade calculada mostrou adequação para medidas em atmosferas poluídas com concentrações de até 0,80 mg m⁻³ NO₂ e 0,13 mg m⁻³ NO.

A aplicação do AP possibilitou conhecer a faixa de concentração de NO_x na atmosfera da cidade de Salvador (11- 48 µg m⁻³ NO_x), considerando 14 bairros, 6 dos quais, com tráfego veicular intenso, apresentando níveis de NOx ultrapassando o limite recomendado pela União Europeia.

Agradecimentos

À Agência Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e à Empresa de Proteção Ambiental (CETREL).

Referências Bibliográficas

- 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* **2010**, *96*, 132. [Crossref]
- Souza, P.; Francisco, K.; Cardoso, A.; Desenvolvimento de amostrador passivo sensível para monitoramento de poluição atmosférica por dióxido de nitrogênio. *Química Nova* **2017**, *40*, 1233. [Crossref]
- Cruz, L. P. dos S.; Campos, V. P.; Amostragem passiva de poluentes atmosféricos. Aplicação ao SO₂. *Química Nova* **2002**, *25*, 406. [Crossref]
- Sítio da Senatsverwaltung für Umwelt Verkehr und Klimaschutz (SUVK). Disponível em: <<https://www.berlin.de/senuvk/umwelt/luftqualitaet/de/messnetz/download/jahresbericht2018.pdf>>. Acesso em: 14 setembro 2022.
- O'Driscoll, R.; ApSimon, H. M.; Oxley, T.; Molden, N.; Stettler, M. E. J.; Thiyagarajah, A.; A Portable Emissions Measurement System (PEMS) study of NOx and primary NO₂ emissions from Euro 6 diesel passenger cars and comparison with COPERT emission factors. *Atmospheric Environment* **2016**, *145*, 81. [Crossref]
- Degraeuwe, B.; Thunis, P.; Clappier, A.; Weiss, M.; Lefebvre, W.; Janssen, S.; Vranckx, S.; Impact of passenger car NOx emissions and NO₂ fractions on urban NO₂ pollution – Scenario analysis for the city of Antwerp, Belgium. *Atmospheric Environment* **2016**, *126*, 218. [Crossref]
- Kurtenbach, R.; Kleffmann, J.; Niedojadlo, A.; Wiesen, P.; Primary NO₂ emissions and their impact on air quality in traffic environments in Germany. *Environmental Sciences Europe* **2012**, *24*, 21. [Crossref]
- Sítio da Organização Mundial da Saúde (WHO - World Health Organization). Disponível em: <https://www.euro.who.int/data/assets/pdf_file/0005/78638/E90038.pdf>. Acesso em: 14 setembro 2022.
- 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* **2013**, *24*, 726. [Crossref]
- 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* **2013**, *5*, 179. [Crossref]
- Al-ahmadi, K.; Al-zahrani, A.; NO₂ and Cancer Incidence in Saudi Arabia. *International Journal of Environmental Research and Public Health* **2013**, *10*, 5844. [Crossref]
- Sítio do Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA). Disponível em: <<https://pesquisa.in.gov.br/imprensa/jsp/visualiza/index.jsp?data=21/11/2018&jornal=515&pagina=155>>. Acesso em: 14 setembro 2022.
- Sítio da União Européia (EU – Directive). Disponível em: <<https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/PDF/?uri=CELEX:32008L0050&from=en>>. Acesso em: 14 setembro 2022.
- Sítio da Organização Mundial da Saúde (WHO - World Health Organization). Disponível em: <<https://www.who.int/publications/i/item/9789240034228?ua=1>>. Acesso em: 14 setembro 2022.
- Sítio da California Air Resources Board (ARB). Disponível em: <<https://ww2.arb.ca.gov/resources/documents/california-nitrogen-dioxide-standards-review>>. Acesso em: 14 setembro 2022.
- Sítio da Organização Mundial da Saúde (WHO - World Health Organization). Disponível em: <https://www.who.int/health-topics/air-pollution#tab=tab_1>. Acesso em: 14 setembro 2022.
- Cruz, L. P. S.; Campos, V. P.; Métodos de amostragem e análise para compostos reduzidos de enxofre atmosférico. *Química Nova* **2008**, *31*, 1180. [Crossref]
- Santana, F. O.; Campos, V. P.; Cruz, L. P. S.; Luz, S. R.; Formaldehyde and acetaldehyde in the atmosphere of Salvador-Ba, Brazil, using passive sampling. *Microchemical Journal* **2017**, *134*, 78. [Crossref]
- Cruz, L.; Mota, E.; Campos, V.; Santana, F.; Luz, S.; Santos, D.; Inorganic and Organic Acids in the Atmosphere of the Urban Area of the City of Salvador, Brazil. *Journal of the Brazilian Chemical Society* **2019**, *30*, 904. [Crossref]
- Lima, M. A. O.; *Dissertação de Mestrado em Química*, Universidade Federal da Bahia, 2011. [Link]
- Cruz, L. P. S.; Campos, V. P.; Novaes, J. A. P.; Tavares, T. M.; Laboratory validation of a passive sampler for SO₂ atmospheric monitoring. *Journal of the Brazilian Chemical Society* **2005**, *16*, 50. [Crossref]
- Cruz, L. P. S.; Campos, V. P.; Silva, A. M. C.; Tavares, T. M.; A field evaluation of a SO₂ passive sampler in tropical industrial and urban air. *Atmospheric Environment* **2004**, *38*, 6425. [Crossref]
- Campos, V. P.; Cruz, L. P. S.; Alves, E. M.; Santos, T. de S.; Silva, A. D.; Santos, A. C. C. dos; Lima, A. M. v.; Paixão, C. S.; Santos, D. C. M. B.; Brandão, D. S.; Andrade, E. J. S.; Moreira Jr., J. I.; Conceição, K. C. S.; Ramos, M. de S.; Pontes, M. C. G.; Amaral, M. F. do; Mattos, R. R.; Monitoramento atmosférico passivo de SO₂, NO₂ e O₃ em áreas urbanas e de influência industrial como prática de química ambiental para alunos de graduação. *Química Nova* **2006**, *29*, 872. [Crossref]
- Santana, F. O.; Campos, V. P.; Barbosa, J. L.; Brito, A. V. S.; *Resumos da 41ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química*, Foz do Iguaçu, Brasil, 2018.

25. Khuriganova, O. I.; Obolkin, V. A.; Golobokova, L. P.; Bukin, Y. S.; Khodzher, T. V.; Passive Sampling as a Low-Cost Method for Monitoring Air Pollutants in the Baikal Region (Eastern Siberia). *Atmosphere (Basel)* **2019**, *10*, 470. [Crossref]
26. Hagenbjörk-gustafsson, A.; *Validation of diffusive samplers for nitrogen oxides and applications in various environments*, 1a. ed., Umeå: Suécia, 2014.
27. Hagenbjörk-Gustafsson, A.; Tornevi, A.; Forsberg, B.; Eriksson, K.; Field validation of the Ogawa diffusive sampler for NO₂ and NO_x in a cold climate. *Journal of Environmental Monitoring* **2010**, *12*, 1315. [Crossref]
28. Lan, T. T. N.; Nishimura, R.; Tsujino, Y.; Imamura, K.; Warashina, M.; Hoang, N. T.; Maeda, Y.; Atmospheric Concentrations of Sulfur Dioxide, Nitrogen Oxides, Ammonia, Hydrogen Chloride, Nitric Acid, Formic and Acetic Acids in the South of Vietnam Measured by the Passive Sampling Method. *Analytical Sciences* **2004**, *20*, 213. [Crossref]
29. Asanuma, K.; Hino, S.; Maruo, Y. Y.; Development of an analytical chip for nitrogen monoxide detection using porous glass impregnated with 2-phenyl-4,4,5,5-tetramethylimidazoline-3-oxide-1-oxyl. *Microchemical Journal* **2019**, *151*, 104251. [Crossref]
30. Godoi, R. H. M.; Avigo, D.; Campos, V. P.; Tavares, T. M.; de Marchi, M. R. R.; van Grieken, R.; Godoi, A. F. L.; Indoor Air Quality Assessment of Elementary Schools in Curitiba, Brazil. *Water, Air, & Soil Pollution: Focus* **2009**, *9*, 171. [Crossref]
31. Saltzman, B. E.; Colorimetric Microdetermination of Nitrogen Dioxide in Atmosphere. *Analytical Chemistry* **1954**, *26*, 1949. [Crossref]
32. Sítio da International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC). Disponível em: <<https://publications.iupac.org/pac/2002/pdf/7405x0835.pdf>>. Acesso em: 14 setembro 2022.
33. Sítio da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA). Disponível em: <<https://www.in.gov.br/materia/-/asset-publisher/Kujrw0TZC2Mb/content/id/19194581/do1-2017-07-25-resolucao-rdc-n-166-de-24-de-julho-de-2017-19194412>>. Acesso em: 14 setembro 2022.
34. Sítio do Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia (INMETRO). Disponível em: <http://www.inmetro.gov.br/Sidoq/Arquivos/Cgcre/DOQ/DOQ-Cgcre-8_05.pdf>. Acesso em: 14 setembro 2022.
35. Palmes, E. D.; Lindenboom, R. H.; Ohm's law, Fick's law, and diffusion samplers for gases. *Analytical Chemistry* **1979**, *51*, 2400. [Crossref]
36. Nelson, G.; *Gas Mixtures: preparation and control* Routledge, 1a. ed., CRC Press: EUA, 1992.
37. Sítio da CETREL - Empresa de Proteção Ambiental. Disponível em: <<https://www.cetrel.com.br>>. Acesso em: 14 setembro 2022.
38. da Rocha, F.; Barbosa, J.; Campos, V.; Alves, R.; Nitrogen Oxides Levels in the Atmosphere of Different Brazilian Urban Centers, by Passive Sampling. *Journal of the Brazilian Chemical Society* **2022**, *33*, 143. [Crossref]
39. Sítio da Secretaria Nacional de Trânsito (SENATRAN). Disponível em: <<https://www.gov.br/infraestrutura/pt-br/assuntos/transito/conteudo-Senatran/estatisticas-frota-de-veiculos-senatran>>. Acesso em: 14 setembro 2022.
40. Sítio da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP). Disponível em: <<https://www.gov.br/anp/pt-br/centrais-de-conteudo/publicacoes/anuarioestatistico/arquivos-anuario-estatistico-2021/anuario-2021.pdf>>. Acesso em: 14 setembro 2022.