

## AVALIAÇÃO DE NO<sub>2</sub> NA ATMOSFERA DE AMBIENTES EXTERNOS E INTERNOS NA CIDADE DE ARARAQUARA, SÃO PAULO

Cássia Ugucione, Cristine de Mello Dias Machado e Arnaldo Alves Cardoso\*

Departamento de Química Analítica, Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista. 14801-970 Araraquara – SP, Brasil

Recebido em 30/9/08; aceito em 3/4/09; publicado na web em 31/8/09

EVALUATION OF NO<sub>2</sub> IN THE OUTDOOR AND INDOOR ATMOSPHERES AT ARARAQUARA, SÃO PAULO. The seasonal behavior of NO<sub>2</sub> concentration shows a maximum occurring during sugarcane crop and this suggests that the biomass burning is significant source of emission at this time of the year. Along the day, the variation of the NO<sub>2</sub> showed a decrease during the increased sunlight and an increase thereafter, caused by occurrence of photochemical reactions. Measurements of NO<sub>2</sub> were done inside of residential and industrial kitchens and also inside of a parking garage located in the underground of a supermarket building. The indoor concentrations of NO<sub>2</sub> were significantly higher than the concentrations of the external atmosphere and it shows the importance of the sources of internal emissions.

Keywords: nitrogen dioxide concentration; nitrogen dioxide indoor; nitrogen dioxide outdoor.

### INTRODUÇÃO

A quantidade das espécies nitrogenadas que compõem o ciclo do nitrogênio é incerta, devido principalmente à intervenção do homem. As maiores perturbações no ciclo do nitrogênio são provenientes de processos não intencionais que geram nitrogênio ativo, os quais possuem potencial para modificar as propriedades do ambiente ou da biota.<sup>1,2</sup> No período entre 1860 e 1990, enquanto a população mundial cresceu cerca de 4 vezes, a produção de nitrogênio reativo por atividades antrópicas foi 10 vezes maior, atingindo 156 Tg ano<sup>-1</sup>.<sup>3</sup> Desse total, a produção de alimentos, as atividades industriais e a fixação biológica de nitrogênio são responsáveis por 84% e a produção de energia é responsável pelo restante. Atividades antrópicas são as principais responsáveis pela emissão de nitrogênio reativo para a atmosfera, especialmente óxidos de nitrogênio (NO<sub>x</sub> = NO + NO<sub>2</sub>) e amônia (NH<sub>3</sub>).<sup>2,4</sup> Dentre os óxidos de nitrogênio, o principal composto emitido é o NO, o qual é rapidamente oxidado a NO<sub>2</sub>. Processos diversos de combustão são as principais fontes de NO<sub>x</sub> para a atmosfera, contribuindo com cerca de 31 Tg N ano<sup>-1</sup>.<sup>5</sup> Em áreas urbanas isso se deve ao grande e crescente número de veículos de transporte individual, enquanto em áreas rurais se destaca a queima de biomassa com emissão de cerca de 6 Tg N ano<sup>-1</sup>.<sup>5</sup> Solos recentemente fertilizados emitem aproximadamente 2,5-4,5 Tg N ano<sup>-1</sup>.<sup>5</sup>

Há uma relação direta entre o crescimento das fontes de emissão, o aumento da introdução de formas de nitrogênio ativo na atmosfera e as consequências resultantes no ambiente. Os óxidos de nitrogênio na atmosfera participam de uma série de reações complexas que envolvem outros compostos também presentes na atmosfera. Eles estão envolvidos na formação de material particulado e de compostos secundários como ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>), pentóxido de dinitrogênio (N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), aldeídos e compostos orgânicos nitrogenados e também alteram a disponibilidade de radicais na atmosfera.<sup>6,7</sup> Além disso, os óxidos de nitrogênio desempenham papel fundamental no controle da concentração de ozônio (O<sub>3</sub>) troposférico, participando tanto da sua formação quanto da sua remoção da atmosfera.<sup>6,7</sup>

O NO<sub>2</sub> é um dos principais contribuintes para a formação de chuvas ácidas, devido à produção de HNO<sub>3</sub>, o que pode ocasionar danos ao ambiente e aos materiais.<sup>8</sup> A deposição de compostos de

nitrogênio no solo e na água pode afetar sua acidez ou modificar a disponibilidade de nitrogênio. A disponibilidade de macronutrientes é um fator importante para manter a biodiversidade vegetal. Muitas espécies de plantas estão adaptadas a condições de solo pobres em nitrogênio, e uma condição de enriquecimento de nitrogênio pode alterar a cobertura vegetal de uma região, afetando assim a biodiversidade das espécies locais. Ar poluído com NO<sub>2</sub> pode afetar indiretamente a vegetação, uma vez que ele é precursor do O<sub>3</sub>, o qual possui ação fitotóxica em elevadas concentrações.<sup>9</sup>

Outro aspecto importante é avaliar a concentração de gases em ambientes fechados, já que o homem moderno passa grande parte de sua vida neste tipo de ambiente. Em 1982, o Comitê Técnico da Organização Mundial da Saúde, reconhecendo os efeitos da poluição dos ambientes fechados, definiu a síndrome do edifício doente (SED) como um conjunto de sintomas de mal estar físicos relatados pelos ocupantes destes ambientes e que são causados por componentes químicos, físicos ou biológicos e que afetam a qualidade do ar interno. Segundo Gionda,<sup>10</sup> apesar da grande importância do estudo de ambientes fechados, no Brasil poucos são os trabalhos referentes à qualidade de ar interiores. Em trabalho anterior avaliamos de forma similar a concentração de aldeído total em ambientes abertos e fechados<sup>11</sup> e agora estendemos informações sobre NO<sub>2</sub>.

A presença de óxidos de nitrogênio no ar de ambientes internos é considerada potencialmente danosa à saúde das pessoas que vivem e trabalham dentro desses ambientes.<sup>12-14</sup> O NO<sub>2</sub> é um agente oxidante que pode causar problemas respiratórios como bronquite, asma e redução da capacidade pulmonar em crianças.<sup>13,14</sup> Além disso, reações fotoquímicas envolvendo NO<sub>x</sub> e outros compostos presentes no ar podem produzir compostos secundários mais reativos ou mais tóxicos do que seus precursores.<sup>15,16</sup> Estudos sobre a presença destes compostos em ambientes internos mostram que as concentrações não são negligenciáveis e que, em alguns casos, podem exceder muitas vezes os valores do ambiente externo.

A emissão de NO<sub>2</sub> em ambientes internos está associada a processos de combustão em fogões residenciais, aquecedores e fumaça de cigarro. Na ausência dessas fontes, as concentrações de NO<sub>2</sub> de ambientes bem ventilados tendem a permanecer próximas aos níveis observados nos ambientes externos.

Existem poucas informações sobre concentrações de NO<sub>2</sub> em ambientes internos em regiões tropicais, que apresentam alta inci-

\*e-mail: acaroso@iq.unesp.br

dência de luz solar, temperatura elevada e onde é comum o uso de gás liquefeito de petróleo (GLP) para cozinhar. O presente trabalho buscou avaliar a concentração de  $\text{NO}_2$  tanto em ambientes abertos como fechados na cidade de Araraquara (São Paulo), buscando com isto reconhecer como estes espaços são afetados pela concentração do gás. Este trabalho pode auxiliar a identificar possíveis situações de risco, bem como ajudar a elaborar formas de minimizar o problema. Acreditamos que pelas características dos ambientes estudados, muito similares a outras regiões do país, é possível estender com os devidos cuidados os resultados obtidos para outras regiões do Brasil.

## PARTE EXPERIMENTAL

A coleta do  $\text{NO}_2$  foi feita utilizando-se amostragem ativa em uma coluna de sílica C-18 (*Sep-Pack cartridges* Waters/Millipore) impregnada com trietanolamina (TEA).<sup>17</sup> As determinações de  $\text{NO}_2$  foram feitas por colorimetria baseando-se na reação de Griess-Saltzman.<sup>18</sup>

### Materiais

As medidas de absorvância foram feitas em espectrofotômetro Hitachi U-2000, com cubeta de vidro de 1,0 cm de caminho óptico. Todos os reagentes utilizados foram de grau analítico e água desionizada (em coluna Millipore 0,5  $\mu\text{m}$ ) foi usada no preparo das soluções. A solução absorvente foi preparada misturando-se 11 mL de TEA, 3,6 mL de etilenoglicol e 25 mL de acetona, completando-se o volume até 100 mL com água. Uma solução de metanol 5% (v/v) foi usada como eluente. Como padrão de  $\text{NO}_2$  para construção da curva analítica utilizou-se uma solução de  $\text{NaNO}_2$ .

### Condicionamento e preparo do amostrador

Cada coluna de sílica C-18 foi lavada com um volume de cerca de 10 mL de solução eluente. Em seguida, o excesso da solução eluente foi retirado da coluna passando-se ar purificado. Este ar foi previamente guardado em um reservatório usando-se compressor isento de óleo. O ar proveniente deste reservatório é previamente passado por colunas recheadas com sílica gel e carvão ativo.

A coluna foi impregnada com 5 mL da solução absorvente e o excesso dessa solução foi drenado com ar purificado.

### Amostragem e determinação de $\text{NO}_2$

As amostragens de  $\text{NO}_2$  em ambiente externo foram feitas no Instituto de Química da UNESP em Araraquara (IQ), localizado no limite oeste da cidade, distante cerca de 5 m da rua que dá acesso ao Instituto de Química, via de acesso secundária com tráfego constituído principalmente por veículos leves. A Rodovia Washington Luís está localizada na parte posterior do IQ, a 800 m do local de amostragem e possui tráfego de veículos pesados e leves. As amostragens de  $\text{NO}_2$  foram feitas a uma altura aproximada de 2 m do solo em local ventilado. Obtiveram-se várias medidas ao longo do dia (entre 8 e 20 h) em diferentes épocas nos anos de 2000 e 2001, abrangendo períodos com queima de cana-de-açúcar (entre maio e novembro) e sem queima de cana-de-açúcar (entre dezembro e abril).

Os ambientes internos selecionados para esse estudo foram duas cozinhas que utilizam fogão com GLP, sendo uma residencial e uma industrial, e um estacionamento localizado no subsolo no centro da cidade.

A amostragem na cozinha residencial foi feita em uma residência típica da cidade (Figura 1a). Avaliou-se simultaneamente a concentração de  $\text{NO}_2$  no ambiente externo à residência e em dois cômodos, a cozinha e o quarto mais distante do ponto de emissão. A amostragem

foi feita durante 1 h na ocasião do preparo dos alimentos. Nesse período, os quatro bicos do fogão residencial foram mantidos acesos e apenas uma das janelas da cozinha permaneceu aberta para diminuir as correntes de ar, como ocorre usualmente na maioria das casas.

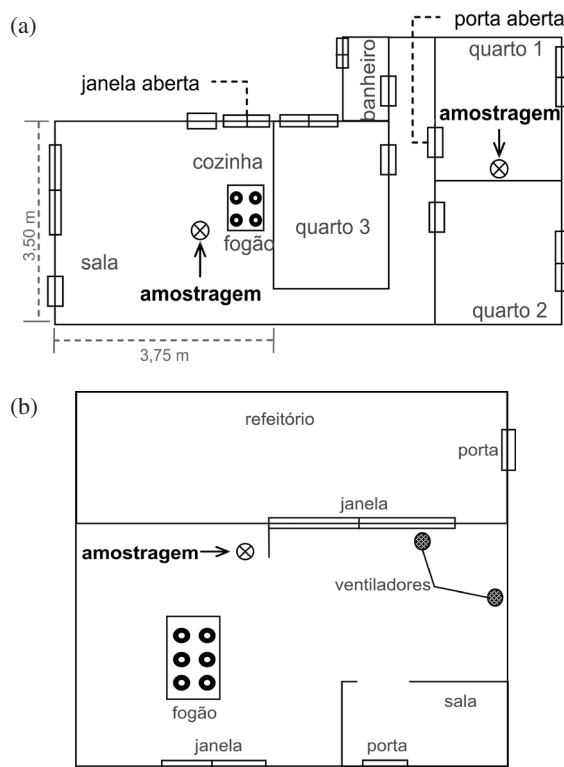


Figura 1. (a) Planta baixa do local de amostragem residencial, (b) planta baixa da cozinha do restaurante universitário do campus da UNESP de Araraquara

A cozinha industrial selecionada foi a cozinha do Campus Universitário da UNESP de Araraquara (Figura 1b). As concentrações de  $\text{NO}_2$  foram determinadas em vários momentos durante uma manhã de preparo das refeições, desde o início das atividades na cozinha (8h30min) até o final do preparo dos alimentos (12h30min), quando o gás não é mais utilizado.

O estacionamento avaliado pertence a um hipermercado e está localizado no mesmo nível da rua de acesso. Suas laterais são fechadas e existem dois pontos de acesso, um na parte frontal e outro na parte posterior do prédio. O local possui exaustores que minimizam o acúmulo dos poluentes emitidos pelos veículos. Posicionaram-se os amostradores a cerca de 1 m do solo, na parte central do estacionamento. As amostragens de  $\text{NO}_2$  foram feitas em um sábado, dia considerado de maior movimento de carros dentro do estacionamento, obtendo-se medidas a cada hora no período entre 10h30min e 16h30min. Para efeito de comparação foram feitas amostragens simultâneas no lado de fora do estacionamento, na rua localizada em frente à entrada do estacionamento, onde o trânsito de veículos é bastante intenso.

Para as amostragens em todos os ambientes o amostrador foi conectado a uma bomba de aspiração com vazão controlada de 0,5  $\text{L min}^{-1}$  durante 60 min (Figura 2). Após a amostragem, o amostrador foi colocado em um saco plástico limpo e lacrado. No laboratório o material coletado pela coluna de sílica C-18 foi extraído com auxílio de uma seringa comum contendo cerca de 5 mL da solução eluente. A solução eluída foi recolhida em um balão volumétrico de 10 mL e o volume foi completado com a solução de Griess-Saltzman. Após 15 min foi feita a medida de absorvância em 540 nm.

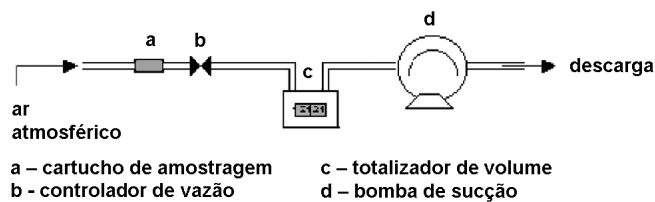


Figura 2. Sistema de amostragem de NO<sub>2</sub>

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### Avaliação de NO<sub>2</sub> em ambiente externo

Os níveis de NO<sub>2</sub> observados na atmosfera do ambiente externo mostraram uma tendência geral na qual tendem a diminuir no período do dia de maior insolação e crescer no final do dia (Figura 3). O valor médio de concentração de NO<sub>2</sub> no horário entre 10 e 15 h foi de 7,1 ± 2,8 ppbv (n = 55). Este fato sugere que os processos fotoquímicos são os principais mecanismos para remoção de NO<sub>2</sub> da atmosfera com formação de produtos secundários. O modelo que melhor explica este fato é o consumo de NO<sub>2</sub> por reações fotoquímicas diretas gerando ozônio.<sup>6,7</sup>

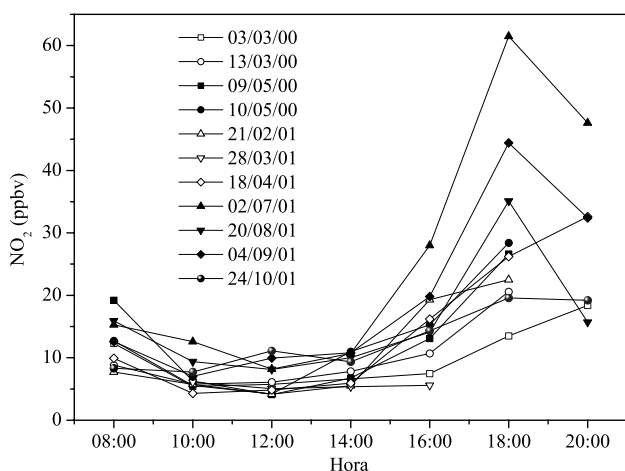


Figura 3. Concentrações de NO<sub>2</sub> no ambiente externo ao longo do dia em diferentes épocas do ano na cidade de Araraquara (SP)



O O<sub>3</sub> formado reage com vapor de água e gera radicais HO<sup>•</sup>:<sup>6,7</sup>



Este radical é a principal espécie química envolvida no consumo do NO<sub>2</sub>, com a produção de HNO<sub>3</sub>:<sup>6,7</sup>



A reação de formação de ácido nítrico é significativa na região em estudo, principalmente devido às condições favoráveis de insolação durante grande parte do ano. Resultados de experimentos, já publicados pelo nosso grupo, mostram o aumento significativo de HNO<sub>3</sub> durante o dia.<sup>19</sup>

A presença de oxidantes na atmosfera é determinante para a formação de NO<sub>2</sub> na atmosfera, a partir do NO emitido pelos processos

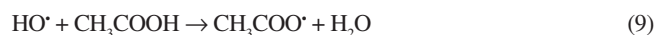
de combustão. A produção de NO<sub>2</sub> ocorre principalmente pela reação de NO com O<sub>3</sub>:<sup>7</sup>



Outros oxidantes presentes na atmosfera como HO<sup>•</sup>, HO<sub>2</sub><sup>•</sup>, RO<sup>•</sup>, RO<sub>2</sub><sup>•</sup> atuam também na formação de NO<sub>2</sub>, por exemplo:<sup>7</sup>



Esses radicais são formados por diversas reações envolvendo vapor de água (7) ou COVs (compostos orgânicos voláteis como hidrocarbonetos, compostos oxigenados e aromáticos), gerando peróxidos.<sup>7</sup> As Equações 8 e 9 são exemplos de oxidação de COVs.

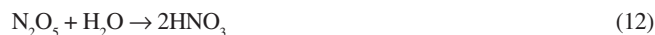


A concentração média de NO<sub>2</sub> obtida nos experimentos em ambiente externo no início da noite, entre 18 e 20 h, foi de 31,0 ± 15,8 ppbv (n = 19), com valores variando entre 15,1 e 65,6 ppbv. O aumento da concentração de NO<sub>2</sub> neste horário foi mais pronunciado nos meses de inverno, quando as concentrações obtidas às 18 h foram em média 73% maiores em relação ao mesmo horário durante o verão. A grande variabilidade dos resultados obtidos, especialmente neste período, sugere a influência de vários fatores, sendo que o principal é o aumento da emissão de NO<sub>2</sub> devido à queima da palha de cana. A queima da palha de cana na época da colheita inicia-se sempre no final da tarde. Certamente outros processos como remoção via reações radiculares, mecanismos de transporte atmosférico e condições meteorológicas também interferem na concentração de NO<sub>2</sub>.

O processo mais comum de remoção de NO<sub>2</sub> durante a noite inicia com a reação entre NO<sub>2</sub> e O<sub>3</sub>, que leva à formação do pentóxido de dinitrogênio (N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) em uma reação de equilíbrio entre NO<sub>3</sub> e NO<sub>2</sub>:<sup>6,7</sup>



O N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, em atmosfera úmida, pode ser hidrolisado, constituindo uma forma alternativa de produzir HNO<sub>3</sub> também durante a noite:<sup>6,7</sup>



Este processo de remoção, associado à deposição seca, causou redução dos níveis de NO<sub>2</sub> ao longo da noite, de modo que no início da manhã as concentrações observadas foram menores do que no início da noite.

A concentração mínima de NO<sub>2</sub>, observada entre 10 e 15 h, também aumentou no inverno, cujos valores foram cerca de 40% maiores que a concentração mínima encontrada no verão. Como o inverno na região é caracterizado por dias com baixa umidade relativa, os processos de remoção envolvendo deposição úmida e reações envolvendo moléculas de água são minimizados.

As amostragens durante o inverno foram feitas no auge da safra da cana-de-açúcar, entre julho e setembro, quando as queimadas nos canaviais são mais frequentes, emitindo grandes quantidades de óxidos de nitrogênio, entre outros poluentes, para a atmosfera. Essas queimas sazonais da palha da cana, que ocorrem durante a noite nos meses mais secos do ano, são responsáveis pela emissão de grandes quantidades de gases e partículas para a atmosfera,<sup>19,22</sup> dentre eles o NO<sub>2</sub>.<sup>20</sup> Um estudo

realizado no mesmo local deste trabalho mostrou que os níveis médios de  $\text{NO}_2$  na atmosfera dobraram durante a estação seca em relação à estação chuvosa devido à influência da emissão pelas queimadas de canaviais.<sup>20</sup> A emissão atual de  $\text{NO}_2$  por queima de cana-de-açúcar estimada pelos autores é da ordem de  $11 \text{ Gg N ano}^{-1}$ .<sup>20</sup>

### **Variação dos níveis de $\text{NO}_2$ durante a queima de GLP em uma cozinha residencial**

Os resultados obtidos durante este experimento mostraram que a concentração de  $\text{NO}_2$  na cozinha (198 ppbv) foi significativamente maior quando comparada com as encontradas no quarto da mesma residência (18,5 ppbv) e na atmosfera externa (7,0 ppbv). A concentração de  $\text{NO}_2$  obtida na cozinha aumentou cerca de 30 vezes depois de iniciado o uso do fogão, mostrando a importância da atividade de cozinhar como fonte de  $\text{NO}_2$  em ambientes internos. Na cozinha a fonte indireta de  $\text{NO}_2$  é a queima de GLP nos fogões utilizados durante o preparo dos alimentos. As condições de chama oxidantes resultam em altas temperaturas e propiciam a oxidação de  $\text{N}_2$  para a formação de  $\text{NO}$ .<sup>23</sup> A oxidação de  $\text{NO}$  para formação de  $\text{NO}_2$  em ambientes internos ocorre de forma similar ao meio externo e os possíveis mecanismos de são as reações com  $\text{O}_3$  (Equação 5) e COVs (Equação 6).<sup>7,16</sup> Fontes comuns de  $\text{O}_3$  em ambientes internos são máquinas fotocopadoras e impressoras a laser.<sup>7</sup> Como estas fontes não estavam presentes no local de amostragem, é provável que o  $\text{O}_3$  no ambiente interno seja proveniente de trocas de ar com o ambiente externo. Quanto aos COVs, eles podem ser emitidos por produtos de revestimento, como tintas, adesivos, resinas ou pelo uso de produtos de limpeza e cosméticos.<sup>7,16</sup>

Resultados similares deste experimento foram observados em um estudo efetuado em 2006 na Coreia do Sul, em uma sala de apartamento que possui um fogão a gás na cozinha.<sup>24</sup> A concentração de  $\text{NO}_2$ , que era inicialmente de 36,8 ppbv, passou para 189,3 ppbv após ligar todas as chamas do fogão. No presente trabalho, a concentração de  $\text{NO}_2$  obtida na cozinha ultrapassou o valor estabelecido pela Organização Mundial de Saúde (OMS), que recomenda média horária máxima de  $200 \mu\text{g m}^{-3}$ , equivalente a aproximadamente 106 ppbv de  $\text{NO}_2$ .<sup>14</sup> Estudos comparativos em residências que utilizam fogões elétricos apresentam valores de concentração de  $\text{NO}_2$  3 a 4 vezes menores do que em residências que utilizam fogão a gás.<sup>25,26</sup> Na Califórnia, residências que não possuem fogões apresentaram concentrações médias de  $\text{NO}_2$  similares aos seus ambientes externos (razão interno/externo de 1,22).<sup>23</sup>

A extensão das evidências epidemiológicas relacionadas aos efeitos da exposição ao  $\text{NO}_2$  decorrente da utilização de gás de cozinha na saúde humana ainda é inconsistente. Alguns estudos têm mostrado um pequeno, mas significativo efeito da exposição ao  $\text{NO}_2$  sobre o sistema respiratório e a função pulmonar, enquanto outros não confirmam esta associação.<sup>27,28</sup> Estas dificuldades de relacionar a exposição de  $\text{NO}_2$  com efeitos a saúde são descritas na literatura como resultantes de classificação incorreta das exposições e sintomas, efeitos sinérgicos causados por outras substâncias presentes no ar e ausência de detalhes experimentais como tempo de cozimento, ventilação do ambiente e existência de outras fontes.<sup>27,28</sup> Além disso, a maioria dos dados sobre  $\text{NO}_2$  em ambientes internos descritos na literatura são obtidos com amostradores passivos e representam concentrações médias de várias horas ou dias. Portanto, não mostram possíveis picos de concentração que são igualmente importantes sob o aspecto toxicológico de exposição em períodos curtos. Por outro lado, a exposição prolongada ao  $\text{NO}_2$  pode aumentar infecções respiratórias e prejudicar as funções pulmonares, causando inflamações e edemas, principalmente em indivíduos mais suscetíveis como crianças e asmáticos.<sup>13,14,27,28</sup> Outro efeito da presença de  $\text{NO}_2$  em ambientes internos é a formação de nitrosaminas, as quais são potencialmente cancerígenas, podendo causar efeitos adversos nas mucosas e a afetar a função pulmonar.<sup>24</sup>

Diante das elevadas concentrações de  $\text{NO}_2$  encontradas neste estudo na cozinha residencial e do potencial tóxico desses níveis para a saúde, procurou-se avaliar também quanto tempo o  $\text{NO}_2$  emitido poderia persistir no ambiente interno. Embora existam trabalhos sobre emissão de  $\text{NO}_2$  em cozinhas com diferentes tipos de fogão, existem poucas informações sobre o tempo de permanência e os principais processos de consumo desse gás da atmosfera do ambiente. Nesse sentido, foram feitas amostragens na cozinha residencial até 3 h após ser desligada a fonte. A concentração de  $\text{NO}_2$  neste ambiente diminuiu 80% (taxa de remoção =  $1,6 \text{ ppbv/min}$ ) na primeira hora após a fonte ser desligada, chegando a um valor próximo ao do ambiente externo cerca de 2 h depois, mantendo-se neste patamar por mais 1 h. Durante todo esse período evitou-se qualquer tipo de ventilação no ambiente. Como o  $\text{NO}_2$  é reativo, provavelmente ele não deve ser removido da atmosfera de ambientes internos somente por processos de diluição, convecção ou difusão gasosa. Possivelmente, a remoção do  $\text{NO}_2$  ocorreu por reações nas superfícies internas, como mobílias, ou por reações químicas em fase gasosa.<sup>15,16</sup> O ácido nitroso (HONO) é um possível produto de reações heterogêneas de  $\text{NO}_2$  com água em superfícies de ambientes internos. Outro possível produto de reação com  $\text{NO}_2$  é o  $\text{HNO}_3$ , devido à presença do radical HO·. A remoção de  $\text{NO}_2$  do ar em ambientes internos depende da concentração das espécies envolvidas, da taxa de ventilação, do material e área da superfície, além da temperatura e umidade do local.<sup>15, 16</sup>

### **Emissões de $\text{NO}_2$ durante a queima de GLP em uma cozinha industrial**

Os níveis de  $\text{NO}_2$  obtidos na cozinha residencial foram comparados com os valores obtidos em uma cozinha industrial, onde a chama do fogão é maior do que a dos fogões residenciais e, portanto, a queima de GLP é mais intensa. Entretanto, em cozinhas industriais o sistema de exaustão propicia a troca do ar, transportando os poluentes para fora do ambiente interno. Nesta cozinha o preparo dos alimentos é mais longo, a ventilação natural não é eficiente, contando com a ajuda de ventiladores, e o sistema de exaustão nem sempre é acionado devido ao barulho intenso.

Os resultados foram separados em função do tempo real das atividades da cozinha, sendo A: apenas uma chama de gás ligada; B: seis chamas de gás ligadas; C-D: as chamas permanecem ligadas e o exaustor é acionado; D-E: somente três chamas permanecem ligadas com exaustão; E-F: são desligadas todas as chamas e o exaustor (Tabela 1). Os resultados mostraram, conforme esperado, concentrações de  $\text{NO}_2$  proporcionais ao número de chamas de gás ligadas, alcançando 57 ppbv quando seis chamas foram ligadas ao mesmo tempo. Observou-se também que a concentração de  $\text{NO}_2$  diminuiu quando o exaustor foi ligado. Certamente o tamanho da cozinha industrial é um fator que deve influenciar nos valores de concentração de  $\text{NO}_2$  e o sistema de exaustão contribui para reduzir os níveis de  $\text{NO}_2$  neste ambiente. Desta forma, o valor máximo de concentração na cozinha industrial foi aproximadamente três vezes menor do que o da cozinha residencial. Este fato indica que a concentração de  $\text{NO}_2$  na atmosfera de uma cozinha depende também do espaço arquitetônico e das condições de ventilação do ambiente. Essas observações apontam para a necessidade não somente de ventilação natural, como também de um sistema adequado de exaustão, a fim de assegurar a melhoria da qualidade do ar ambiente e a preservação da saúde dos usuários do local.

### **Concentração de $\text{NO}_2$ no subsolo de um estacionamento localizado no centro da cidade**

Os resultados dos experimentos realizados dentro do estacionamento e na rua em frente à entrada do mesmo estão relacionados na Tabela 2. A concentração média de  $\text{NO}_2$  no interior do estacionamento foi superior à encontrada no ambiente externo em aproximadamente 60%. No período

**Tabela 1.** Concentrações de NO<sub>2</sub> (ppbv) na cozinha industrial em diferentes situações durante o preparo dos alimentos

Hora	Condições na cozinha industrial	NO <sub>2</sub> ppb
8:30-9:30	apenas uma chama de gás ligada	29,5
9:30-10:30	seis chamas de gás ligadas	57,0
10:30-11:30	as chamas permanecem ligadas e o exaustor é acionado	38,4
11:30-12:30	somente três chamas permanecem ligadas com exaustão	16,1
12:30-13:30	são desligadas todas as chamas e o exaustor	16,5

entre 12h30min e 14h30min a concentração de NO<sub>2</sub> atinge um máximo (75 ppbv) o que coincide com a maior frequência de entrada e saída de veículos no local. Os níveis de NO<sub>2</sub> no horário de pico, às 13h30min, atingiram cerca de 70% dos valores estabelecidos pela OMS,<sup>14</sup> porém, não se observou ultrapassagem desse valor nos experimentos realizados. Em ambientes abertos, especialmente em áreas urbanas, o tráfego de veículos é considerado uma fonte potencial de NO<sub>2</sub> para a atmosfera. Apesar do amplo espaço do estacionamento, a emissão pontual de NO<sub>2</sub> de cada veículo é significativa. Vale ressaltar que o NO<sub>2</sub> é apenas um dos gases emitidos pelo sistema de exaustão dos veículos. Outros gases como CO, COVs, aldeído, entre outros, e partículas devem estar presentes neste ambiente em níveis elevados porque o catalisador do cano de escapamento que minimiza a emissão destes compostos está frio e, portanto, trabalhando com baixa eficiência. Esta mistura de gases e partículas aumentam a probabilidade de reações tanto na fase gasosa como heterogênea, com formação de produtos secundários.

**Tabela 2.** Concentrações de NO<sub>2</sub> (ppbv) no estacionamento localizado no subsolo de um hipermercado da cidade de Araraquara-SP e no ambiente externo

Hora	Estacionamento	Ambiente externo
10:30	48,3	18,6
11:30	62,6	17,6
12:30	68,9	28,0
13:30	74,9	31,3
14:30	62,1	31,3
15:30	58,1	31,7
16:30	62,7	32,1

## CONCLUSÕES

As concentrações de NO<sub>2</sub> no ambiente externo apresentaram concentrações elevadas durante a noite e nos meses de inverno, durante o auge da safra da cana-de-açúcar. Esses fatos demonstram grande associação entre a variação dos níveis de NO<sub>2</sub> e a queima da palha da cana-de-açúcar. Durante o dia, as concentrações de NO<sub>2</sub> diminuíram devido aos processos fotoquímicos eficientes na remoção de NO<sub>x</sub>. A minimização desses processos e a contínua emissão de NO<sub>x</sub> para a atmosfera foram determinantes para aumentar as concentrações de NO<sub>2</sub> no início da noite.

Todos os ambientes internos avaliados neste trabalho apresentaram concentrações de NO<sub>2</sub> mais elevadas do que na área externa. Os valores obtidos na cozinha residencial durante 1 h ultrapassaram o nível máximo de exposição recomendado pela OMS. Essas condições podem influenciar outras espécies químicas presentes na atmosfera e, de modo sinérgico, causar problemas à saúde das pessoas, especialmente os funcionários da cozinha industrial e do estacionamento, que permanecem por longos períodos nesses ambientes. É importante que outros experimentos

sejam feitos com a colaboração de pesquisadores da área de saúde para melhorar o entendimento sobre possíveis efeitos as pessoas.

## AGRADECIMENTOS

Ao CNPq e à FAPESP pelo apoio financeiro e bolsas de estudo concedidas.

## REFERÊNCIAS

- Galloway, J. N.; Cowling, E. B.; *Ambio*. **2002**, *31*, 64.
- Aneja, V. P.; Roelle, P. A.; Murray, G. C.; Southerland, J.; Erisman, J. W.; Fowler, D.; Asman, W. A. H.; Patni, N.; *Atmos. Environ.* **2001**, *35*, 1903.
- Galloway, J. N.; Dentener, F. J.; Capone, D. G.; Boyer, E. W.; Howarth, R. W.; Seitzinger, S. P.; Asner, G. P.; Cleveland, C. C.; Green, P. A.; Holland, E. A.; Karl, D. M.; Michaels, A. F.; Porter, J. H.; Townsend, A. R.; Vörösmarty, C. J.; *Biogeochemistry*. **2004**, *70*, 153.
- Felix, E. P.; Cardoso, A. A.; *Quim. Nova* **2004**, *27*, 123.
- Jaeglé, L.; Steinberger, L.; Martinbc, R. V.; Chance, K.; *Faraday Discuss.* **2005**, *130*, 407.
- Atkinson, R.; *Atmos. Environ.* **2000**, *34*, 2063.
- Finlayson-Pitts, B. J.; Pitts-Junior, J.N.; *Chemistry of the upper and lower atmosphere*, Academic Press: California, 2000.
- Bobbink, R.; *New Phytologist* **1998**, *139*, 161.
- Bungener, P.; Balls, G. R.; Nussbaum, S.; Geissmann, M.; Grub, A.; Fuhrer, J.; *New Phytologist* **1999**, *142*, 271.
- Gionda, A.; Aquino-Neto, F. R.; *Quim. Nova* **2003**, *26*, 359.
- Pereira, E. A.; Dasgupta, P. K.; Cardoso, A. A.; *Quim. Nova* **2001**, *24*, 443.
- Arbex, M. A.; Martins, I. C.; Pereira, L. A. A.; Negrini, F.; Cardoso, A. A.; Melchert, W. R.; Saldiva, P. H. N.; Zanobetti, A.; Braga, A. L. F.; *Braz. J. Med. Biol. Res.* **2007**, *40*, 527.
- Mi, Y-H.; Norbäck, D.; Tao, J.; Mi, Y-L.; Ferm, M.; *Indoor Air* **2006**, *16*, 454.
- [http://whqlibdoc.who.int/hq/2006/WHO\\_SDE\\_PHE\\_OEH\\_06.02\\_eng.pdf](http://whqlibdoc.who.int/hq/2006/WHO_SDE_PHE_OEH_06.02_eng.pdf), acessada em Agosto 2009.
- Weschler, C. J.; *Indoor Air* **2004**, *14*, 184.
- Nazaroff, W. W.; Weschler, C. J.; *Atmos. Environ.* **2004**, *38*, 2841.
- Ugucione, C.; Gomes-Neto, J. A.; Cardoso, A. A.; *Quim. Nova* **2002**, *25*, 353.
- Saltzman, B. E.; *Anal. Chem.* **1954**, *26*, 1949.
- Rocha, G. O.; Franco, A.; Allen, A. A.; Cardoso, A. A.; *J. Geophys. Res.* **2003**, *108*, 4207.
- Machado, C. M. D.; Cardoso, A. A.; Allen, A. G.; *Environ. Sci. Technol.* **2008**, *42*, 381.
- Allen, A. G.; Cardoso, A. A.; Rocha, G. O.; *Atmos. Environ.* **2004**, *38*, 5020.
- Oppenheimer, C.; Tsanev, V. I.; Allen, A. G.; Mcgonigle, A. J. S.; Cardoso, A. A.; Wiatr, A.; Paterlini, W.; Dias, C. M.; *Environ. Sci. Technol.* **2004**, *38*, 4557.
- Lee, K.; Xue, J.; Geyh, A. S.; Özkayanak, H.; Leaderer, B. P.; Eschler, C. J.; Spengler, J. D.; *Environ. Health Perspect.* **2002**, *110*, 145.
- Park, S. S.; Hong, J. H.; Lee, J. H.; Kim, Y. J.; Cho, S. H.; Kim, S. J.; *Atmos. Environ.* **2008**, *42*, 6586.
- Gilbert, N. L.; Gauvin, D.; Guay, M.; Héroux, M-E.; Dupuis, G.; Legris, M.; Chan, C. C.; Dietz, R. N.; Lévesque, B.; *Environ. Res.* **2006**, *102*, 1.
- Belanger, K.; Gent, J. F.; Triche, E. W.; Bracken, M. B.; Leaderer, B. P.; *Am. J. Respir. Crit. Care Med.* **2006**, *173*, 297.
- Moshhammer, H.; Hutter, H-P.; Neuberger, M.; *Atmos. Environ.* **2006**, *40*, 3349.
- Weichenthal, S.; Dufresne, A.; Infante-Rivard, C.; *Indoor Built Environ.* **2007**, *16*, 387.