

E
C855

CETESB - CIA. DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL
BIBLIOTECA
AV. PROF. FREDERICO HERMANN JR., 345 CEP 05489 - PINHEIROS
SAO PAULO - BRASIL

Pg. n° 19/4 : Pesquisa bibliográfica sobre efeitos
de poluentes específicos : amônia

ARQUIVO TECNICO

Data: 30, 12, 78

Superintendência de Tecnologia do Ar
Diretoria de Tecnologia de Saneamen-
to do Ar e de Controle de Fontes de
Poluição.

CLASS.	
AUTOR.	AFS
TO. (P.)	

DEPARTAMENTO DE...

A análise das condições físicas e químicas da amostra é feita através de métodos analíticos apropriados. Os resultados são expressos em termos de concentração de substâncias presentes na amostra. A análise é feita em função da natureza da amostra e dos objetivos da pesquisa. Os resultados são expressos em termos de concentração de substâncias presentes na amostra.

CONDIÇÕES DE ANÁLISE

- 1. Temperatura ambiente + 20°C
- 2. Umidade relativa do ar = 65%
- 3. Pressão atmosférica = 1013,25 mmHg
- 4. Tipo de amostra = Sólida
- 5. Método de análise = Gravimétrico

A análise é feita através de métodos analíticos apropriados. Os resultados são expressos em termos de concentração de substâncias presentes na amostra. A análise é feita em função da natureza da amostra e dos objetivos da pesquisa. Os resultados são expressos em termos de concentração de substâncias presentes na amostra.

$$C = \frac{m}{V} \times 10^3$$

onde C é a concentração em g/L, m é a massa em g e V é o volume em L.

Os resultados são expressos em termos de concentração de substâncias presentes na amostra. A análise é feita em função da natureza da amostra e dos objetivos da pesquisa. Os resultados são expressos em termos de concentração de substâncias presentes na amostra.

CETESB - CIA. DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL
BIBLIOTECA
AV. PROF. FREDERICO HERMANN JR., 345 CEP 05489 PINHEIROS
SAO PAULO - BRA IL

1. AGENTE TÓXICO

1.1 Caracterização

A amônia (gás amoníaco, hidreto de nitrogênio), de fórmula química NH_3 , peso molecular 17,04, é uma molécula piramidal, com propriedades básicas. Apresenta-se na forma de gás incolor, mais leve do que o ar, muito solúvel na água, álcool etílico, éter etílico e outros solventes orgânicos, que se liquefaz com facilidade⁹ e que possui um odor penetrante característico.

Constantes físicas⁹:

- gravidade específica = 0,77
- ponto de fusão = - 77°C
- ponto de ebulição = - 33,3°C
- densidade de vapor = 0,59 (25°C)
- pressão de vapor = 760 mmHg (-33,6°C)
- limites explosivos = 16-25%

A amônia é levemente reativa, sofre facilmente oxidação, substituição ou reações de adição. Por exemplo, ela queima ao ar ou em hidrogênio, formando nitrogênio; origina amidas de metais alcalinos e alcalinos terrosos por substituição e como resultado de adição forma amoniatos ($CaCl_2 \cdot 8NH_3$, $AgCl \cdot 3NH_3$) e outros compostos. Sua dissolução na água fornece o hidróxido de amônio (NH_4OH), que é uma base fraca e se dissocia conforme a seguinte equação:



O íon NH_4^+ não existe na forma livre, desde que ele se decompõe em amônia e hidrogênio quando tentativas são feitas para isolá-lo⁹.

Os limites de tolerância para ambientes de trabalho estabelecidos por alguns países são:

Brasil: 20 ppm ou 14mg/m³ para 48 horas/semana (portaria 3214 do Ministério do Trabalho);

E.U.A.: valores adotados pela A.C.G.I.H. para

1977:

TWA = 25 ppm ou 18 mg/m³

STEL = 35 ppm ou 27 mg/m³

U.R.S.S.: 20 mg/m³ (M.A.C.)

Alguns países dispõem de padrão de amônia para o ar ambiente, como Checoslováquia, U.R.S.S. e Canadá (Tabela 1).

Tabela 1: Padrões Ambientais para Amônia

País	Padrão Básico ^a		Permissível ^b	
	µg/m ³	tempo médio	µg/m ³	tempo médio
Checoslováquia	100	24 h	300	30 min
U.R.S.S.	200	24 h	200	20 min
Canadá (Ontário)	3.500	30 min		

a - Padrão básico para exposições prolongadas

b - Os padrões permissíveis não devem ser excedidos mais que uma vez a cada 4 horas.

1.2 Generalidades

A maior parte da amônia presente na atmosfera é produzida nos solos e nos mares por processos biológicos. A amônia gerada pelas atividades industrial e urbana, ainda que em menor quantidade deve ser considerada como fator de poluição do ar em áreas localizadas.¹⁵

FROST & SULLIVAN (segundo MINER)¹⁵ calcularam que 3,7 x 10⁹ toneladas de amônia são liberadas na atmosfera anualmente. Desta quantidade, apenas 4,2 x 10⁶ toneladas são resultantes de processos industriais e urbanos, portanto aproximadamente 99,9 % da amônia lançada na atmosfera são provenientes de processos biológicos naturais.

A maior parte do nitrogênio das plantas, animais e microorganismos está na forma de amins, amidas e amônio. A degradação destes compostos, pela atividade microbiana ou outro mecanismo, libera amônia no solo ou na água. Sob condições normais quase todo nitrogênio na forma de amônio é rapidamente oxidado em ambiente aeróbico a nitrito ou nitrato no processo de nitrificação. O tempo de permanência da amônia na atmosfera é pequeno (uma questão de dias) e sua concentração é excessivamente variável, flutuando entre 1 e 100 ppb ou mais, conforme a proximidade da fonte produtora. Devido ao curto tempo de permanência da amônia na atmosfera, sua concentração pode mostrar alguma correlação positiva com o pH do solo. Na atmosfera, a amônia reage diretamente com óxidos de enxofre, originando sulfato de amônio. A amônia e os óxidos de enxofre são, ambos, produtos de combustão, particularmente do carvão de pedra, entretanto suas concentrações não são estequiométricas, prevalecendo os últimos⁷.

A amônia presente na troposfera pode ser oxidada fotoquimicamente por grupamentos hidroxila (-OH), fornecendo óxidos de nitrogênio:

$$\text{NH}_3 + \text{OH} \longrightarrow \text{NO}_x$$
, sendo a primeira etapa desta reação a formação de NH_2 e H_2O ²⁰.

JUNGE (segundo MINER)¹⁵ indicou que a principal fonte biológica de amônia é a decomposição de restos de matéria orgânica.

A amônia é liberada do estrume em chiqueiros e outras instalações onde os animais são mantidos. É também gerada em estações de tratamento de esgoto. Não se dispõe de informações a cerca da quantidade dessas emissões¹⁵.

Pode-se ainda encontra-la na água do mar e em gases de vulcões¹⁵.

A amônia é produzida (a) comercialmente por indústrias químicas; (b) como um sub-produto na ma

nufatura de outras substâncias (principalmente na obtenção do (coque a partir do carvão de pedra) ; (c) pela queima de combustíveis; (d) por refinarias de óleos; etc.

O principal processo de produção de amônia comercial é o de Haber-Bosh.

Ele envolve a combinação dos gases hidrogênio e nitrogênio na presença de um catalisador. O hidrogênio é normalmente obtido a partir do gás d'água (mistura de monóxido de carbono e de hidrogênio), enquanto o nitrogênio é conseguido do ar. Ambos são combinados no gerador em presença do catalisador e aquecidos a temperaturas de 450 a 600°C sob pressões de 200 a 1.000 atm para formar a amônia.¹⁵

Um processo atual de obtenção de amônia a partir do carvão de pedra foi apresentado por NETZER & MOE.¹⁶

A produção mundial de amônia em 1965 foi de 26,8 milhões de toneladas. Nos E.U.A., 7,8 milhões de toneladas foram produzidas em 1.964 e 17,25 em 1.968. Em 1.962 existiam 64 fábricas de amônia sintética naquele país, número que passava para 95 em 1.964 e 109 em 1.966.¹⁵

KAPITULSKII (conforme MINER)¹⁵ relatou que a concentração comum de amônia em amostras de ar do topo de fornos de coque é de 6,3 a 8,0 mg/m³, podendo ser reduzida para 3,5 a 4,4 mg/m³ através do desvio dos gases dos fornos, por meio de vácuo, para um coletor.

A principal fonte de amônia nas refinarias de petróleo é representada pelos regeneradores nas unidades de craqueamento catalítico.

A amônia é também emitida por indústrias metalúrgicas e de cerâmicas¹⁵:

da fundição de não-ferrosos = 0,002 toneladas de NH₃ (fábrica produzindo 50 t/dia de moldagens);
da fundição de ferro-cinza = 0,023 toneladas de NH₃ (fábrica produzindo 200 t/dia de moldagens);

O gás resulta, ainda, da queima, principalmente, de combustíveis fósseis, e da incineração de lixo. Estas fontes, quase sempre, lançam a amônia diretamente na atmosfera.¹⁵

A amônia total emitida diariamente na atmosfera de Los Angeles a partir da combustão da gasolina foi avaliada, em 1953, como sendo de 5,0 toneladas.

A taxa de emissão pela queima de várias categorias de combustíveis fósseis é apresentada na Tabela 2, elaborada a partir de dados apresentados por HOVEY e colaboradores.¹¹

Tabela 2 - Emissões de Amônia pela Combustão¹¹

Fonte de Combustão	Quantidade de Emissão
Carvão de pedra	2 lb/t
óleo combustível	1 lb/1.000 galões
gás natural	0,3-0,56 lb/10 ⁶ ft ³
gás engarrafado (butano)	1,7 lb/10 ⁶ ft ³
propano	1,3 lb/10 ⁶ ft ³
madeira	2,4 lb/t
incêndios florestais	0,3 lb/t

HOVEY e colaboradores¹¹ indicam que a emissão pela combustão de diesel, bem como a emissão por automóveis e outras máquinas de combustão interna que utilizam gasolina é de 2 lb/1.000 gal.

As quantidades de amônia emitidas diariamente por aquecedores domésticos a combustível numa área metropolitana de 100.000 pessoas são mostradas na Tabela 3.

Tabela 3 - Amônia diária lançada em área metropolitana de cem mil pessoas por sistemas domésticos de aquecimento¹⁵.

Combustível	Libras totais
Carvão de pedra	2.000
Óleo	800
Gás	0,3

A emissão de amônia a partir da incineração de resíduos sólidos é mostrada na Tabela 4:

Tabela 4 - Emissão de amônia pela incineração de resíduos sólidos¹⁵.

Fontes de Combustão	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	lb/t de material queimado
Incineradores domésticos a gás		
pedaços de papéis e resíduos domésticos	< 4000	
Unidades antigas		
pedaços de papéis	4000	
Incineradores municipais		
câmara spray (Alhambra, Calif.)	20000	0,3
câmaras múltiplas		0,4
Outros incineradores		
câmara única	400	0,3 - 0,5
resíduos de madeira	800	
queima doméstica de papel	45000	1,8
incineradores domésticos para 6 pés cúbicos - papel	3000	0,1
incineradores domésticos para 6 pés cúbicos - "trimmings"	100000	4,4
queima em depósitos de lixo abertos		2,3
grandes unidades industriais de queima a gás	400	
chaminés de incineradores de apartamentos		0,4

chaminés de incineradores
de apartamentos

0,4

A quantidade diária de amônia originada pela incineração numa região metropolitana de 100.000 habitantes é apresentada na Tabela 5

Tabela 5 - Amônia lançada por dia a partir da incineração numa área urbana de 100.000 pessoas¹⁵

FONTE	libras totais
disposição doméstica	
queima em quintais	345
incineradores de apartamentos	24
disposição municipal	
incineração	45
queima em depósitos de lixo abertos	345
aterro sanitário	traços

A amônia é utilizada como matéria prima na produção do ácido nítrico, de fertilizantes e na síntese de centenas de compostos orgânicos, incluindo medicamentos, plásticos e tintas. Há poucas informações disponíveis a cerca de sua emissão por essas indústrias¹⁵.

O Centro Nacional para o Controle da Poluição do Ar (segundo MINER¹⁵), em 1968, informou que 2.600 toneladas/ano de amônia foram liberadas por indústrias de fertilizantes no estado de Ohio.

RISPOLI (segundo MINER¹⁵) no 61º Encontro Anual de Associações de Controle de Poluição do Ar (1968) em St. Paul, Minn. relatou que cada indústria consumindo 109 BTU/dia libera 0,078 toneladas de amônia.

BURAKHOVITCH (de acordo com MINER¹⁵) desenvolveu pesquisas de poluição do ar nas vizinhanças de um complexo químico na Rússia.

As fábricas envolvidas produziam fertilizantes minerais, monômeros sintéticos, álcoois amoniacais, plásticos e ácido nítrico. Os locais de amostragem estavam colocados a 2 mil e 4 mil metros das principais fontes de descarga. As concentrações medidas mostraram uma significativa redução da poluição por amônia entre 1963 e 1964 atribuível à construção de absorvedores de resíduos de gás nas fábricas de ácido nítrico e ao progresso na tecnologia de produção da amônia pela mudança para gás natural.

A amônia é usada domiciliarmente, comercialmente e industrialmente na forma de soluções diluídas como agente de limpeza. É também empregada em sistemas de reproduções de desenhos. As possíveis emissões a partir destas operações foram avaliadas por RISPOLI (acima citado) e são indicadas na Tabela 6.

Tabela 6 - Emissões de amônia quando do seu emprego para limpeza e reproduções.

Fonte	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	observações
limpeza de máquinas com amônia	10.500	tarefa esporádica (uma vez = 8 horas por semana).
revelações e reproduções com amônia	5.600	esporádico

Há poucas informações acerca da concentração de amônia no ambiente doméstico. HOLBROW (indicado por MINER¹⁵) observou que a quantidade de amônia no interior das casas na Inglaterra pode ultra -

passar várias vezes àquela no ar externo e pode mesmo, se aproximar daquela do anidrido sulfuroso.

Segundo SAWICKI¹⁸ a concentração média de compostos de amônio no ar de áreas urbanas é de aproximadamente $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

ROBINSON & ROBBINS (citados por MINER¹⁵) apontam como concentração de "background" na troposfera o valor de cerca de $6 \mu\text{g NH}_3/\text{m}^3$ em latitudes médias e de $140 \mu\text{gNH}_3/\text{m}^3$ na região do equador.

TOXICIDADE

HOMEM

A amônia é um irritante primário das vias aéreas superiores.¹⁴ Devido à sua grande solubilidade em água ela é retida pelas porções iniciais do trato respiratório, onde atua. Se a exposição não é maciça os pulmões são raramente envolvidos.

Segundo CALVET & COLL (citados por LAUWERYS & LAVENNE)¹⁴ a irritação das vias respiratórias superiores e dos olhos provocada pela NH_3 é tal que uma exposição prolongada com risco de afetar a totalidade da árvore respiratória é pouco provável.

A altas concentrações (1700 a 4.500 mg/m^3) a amônia atua como asfixiante¹⁵, também a grandes concentrações, afeta o SNC causando espasmos.⁹ A irritação do trato respiratório superior ocorre a concentrações acima de 100 mg/m^3 .⁹

Nas concentrações de 280 a 490 mg/m^3 o gás produz irritação dos olhos, nariz e garganta. Por outro lado, seu odor pode ser percebido já à concentração de 14 mg/m^3 (20ppm).¹⁴

Acidentes graves, terminando por edema pulmonar podem, contudo, sobrevir em casos de exposição maciça (por exemplo, projeção brusca do gás liquefeito sobre a face de trabalhadores não protegidos por máscara).¹⁴

De acordo com HENDERSON & HAGGARD, citados por LAVWERYS & LAVENNE,¹⁴ uma concentração de 3.500 mg/m^3 (5.000 ppm) é rapidamente fatal.

SILVERMAN e colaboradores¹⁹ expuseram sete pessoas adultas em repouso, à concentração de 500 ppm de amônia (350 mg/m^3). Os autores observaram uma significativa elevação do volume minuto respiratório, variando de 50 a 250% acima dos valores controles. Ao término da exposição (30 minu -

tos) houve um retorno quase que imediato (5 minutos) aos níveis originais. A taxa de respiração, embora em menor extensão, também sofreu um aumento. Os sintomas subjetivos devidos à inalação da amônia variaram largamente nos sete indivíduos. Dois relataram irritação do nariz e garganta. Apenas dois foram capazes de continuar a respiração nasal pelos 30 minutos de exposição, os demais trocaram-na pela respiração via boca em virtude da secura e irritação nasal. Todos descreveram um grau variável de hipoestesia da pele em torno do nariz e da boca, a área de contato com a amônia na máscara. Este efeito desapareceu rapidamente após o término da exposição. Dois voluntários mostraram excessiva lacrimação durante a experiência, embora não houvesse contato dos olhos com a amônia.

No mesmo estudo não foram encontradas evidências de qualquer alteração no metabolismo do nitrogênio. Análises do nitrogênio no sangue e urina (uréia no sangue, uréia e amônia na urina, antes, durante e após a exposição) de dois voluntários não mostraram modificações. Posteriormente, cálculos baseados na quantidade de amônia retida pelo organismo durante a exposição indicaram a não ocorrência de qualquer mudança significativa nos valores sanguíneos ou urinários da úreia, amônia, nitrogênio não-proteico, mesmo assumindo que toda a amônia retida tenha sido absorvida. Os autores lembram que, de fato, a amônia é um dos produtos normais do metabolismo e que alguns tecidos são capazes de tolerar uma certa quantidade de amônia livre, desde que, em algumas fases, ela existe no seu próprio meio.

Neste trabalho os autores verificaram que a retenção da amônia decresce progressivamente até atingir um ponto de equilíbrio, no qual cerca de 80% da dose inalada retorna com o ar expirado. A maior parte da amônia retida é, evidentemente, absorvida pelas vias aéreas superiores.

KUSTOU (apontado por MINER)¹⁵ conduziu testes de 7 a 8 horas para determinar o efeito da amônia sobre certos índi

ces biológicos e fisiológicos do homem. O autor observou que em exposições a concentrações de 13 mg/m^3 a uréia e a amônia do sangue e urina aumentam, enquanto que há diminuição da utilização de oxigênio e alguma depressão respiratória.

CETESB - CIA. DE TECNOLOGIA E SANEAMENTO AMBIENTAL
BIBLIOTECA

TOXICIDADE

ANIMAIS

Vários estudos dos efeitos da amônia e da combinação de amônia mais carbono em animais de laboratório tem sido realizados.

WEEDON e colaboradores (citados por MINER)¹⁵ relataram que cobaias e coelhos expostos a 1.740 mg/m^3 de amônia desenvolveram lesões pulmonares agudas e crônicas. Os coelhos foram menos sensíveis do que as cobaias, as quais toleraram cerca de 1.000 mg/m^3 . Os autores expuseram também moscas domésticas à concentração de 700 mg/m^3 e 6% delas morreram em 16 horas. Camundongos e ratos submetidos a 700 mg/m^3 por 16 horas apresentaram os olhos claros, com pouca ou nenhuma evidência de lacrimação. Dois animais mais velhos exibiram uma leve dispnéia. Os resultados da autópsia de um rato (considerado típico do grupo exposto) que morreu 12 horas após o contato estão colocados na Tabela 7.

TABELA 7 - RESULTADOS DA AUTÓPSIA DE RATO EXPOSTO A 700 mg/m^3 DE AMÔNIA

ORGÃOS	OBSERVAÇÕES
cérebro	ligeiramente congestionado
traquéia	não avermelhada
pulmões	2/3 distendidos, largas hemorragias, vermelho-cereja, ceráceos, superfície espumosa ao corte
coração	muito distendido
fígado	congestionado
vesícula biliar	não distendida
estômago	moderadamente distendido, poucas hemorragias

intestinos	intestino grosso parcial mente distendido
adrenais	rôseas
rins	congestionados
superfícies peritoniais	sem alterações

WEATHERBY²¹ estudou o efeito da exposição de cobaias à amônia por longos períodos. Doze animais machos foram usados para a experiência e 6 para controle. A exposição foi de 6 horas por dia, 5 dias por semana a 170 ppm de NH_3 . A intervalos de 6 semanas, 4 animais do grupo experimental e 2 do controle foram sacrificados e os corações, pulmões, fígados, estômagos, intestinos delgados, baços, rins e glândulas adrenais removidos para exame microscópico. Como resultado, a exposição até 12 semanas não provocou nenhuma evidência significativa de intoxicação a longo prazo. Entretanto, a exposição por 18 semanas resultou em alterações relativamente leves, embora definitivas, dos baços, fígados e rins (considerável congestão). Os baços continham quantidades maiores que o normal de hemossiderina, sugerindo um aumento da destruição sanguínea. As alterações nas glândulas adrenais não foram pronunciadas.

Os corações, pulmões, estômagos e intestinos delgados não mostraram mudanças sugestivas de intoxicação a longo prazo.

DALHAMN⁶ constatou que baixas concentrações de amônia ($2\text{mg}/\text{m}^3$) causam paralização do batimento dos cílios do trato respiratório superior de ratos em 8 a 9 minutos.

FRIBERG (citado por MINER)¹⁵ observou que a interrupção da atividade ciliar era reversível até concentrações de $210\text{ mg}/\text{m}^3$ de amônia.

DALHAMN & REID (referidos por MINER)¹⁵ submeteram ratos a

70 mg/m³ de amônia e 7 mg/m³ de carvão pulverizado no ar por 6 meses. O severo dano à muçosa e o prejuízo da atividade ciliar observados sugeriram um efeito sinérgico.

PROKOPEVA e colaboradores¹⁷ expuseram ratos brancos a várias concentrações de amônia, pelas vias cutânea e respiratória, durante períodos variando de 5 a 60 minutos. A inalação de concentrações de amônia na faixa de 1 a 6 mg/l resultou em respiração forçada, irritação dos olhos e trato respiratório, cianose das extremidades, aumento da irritabilidade e aparecimento de espasmos, os quais foram, em alguns casos, seguidos de morte. A concentração letal média foi de 18,62 mg/l para exposições de 5 minutos; 12,12 mg/l para exposições de 15 minutos e 7,04 mg/l para exposições de 30 minutos. Concentrações de amônia entre 0,3 e 3 mg/l implicaram em decréscimo do "stress" muscular estático, leucocitose, prolongação do período latente de reflexo, aumento da demanda de oxigênio, elevação dos níveis de açúcar e albumina no sangue total e diminuição da capacidade regenerativa do soro. Inflamação dos pulmões semelhante à pneumonia brônquica foi característica da intoxicação causada pela inalação de concentrações letais.

KOSMIDER e colaboradores¹³ observaram a redução da toxicidade de óxidos de nitrogênio, quando de sua combinação com a amônia. Dois grupos de 30 cobaias cada foram expostos, um à concentração de 1 ppm de óxidos de nitrogênio e o outro à mesma quantidade neutralizada por NH₃. A exposição foi de 8 horas por dia durante 6 meses. O peso, o sangue e a urina foram controlados ao curso da experiência e vários exames histológicos e histoenzimáticos foram executados após o teste. Descobriu-se que a neutralização dos óxidos de nitrogênio reduz significativamente sua toxicidade. Especificamente, os processos reduzidos são os seguintes:

- lesões dos órgãos respiratórios, perturbações do equilíbrio ácido-base, dano ao colágeno;

- alterações da atividade de enzimas, as quais afetam os ligamentos tissulares, deterioração da síntese de albumina, deterioração da imunidade natural, distúrbios metabólicos, aumento da fosfatase ácida, diminuição da hemoglobina e hemácias.

Em outro trabalho, KOSMIOER e colaboradores¹² estudaram o efeito da combinação de SO_2 e óxidos de nitrogênio mais amônia sobre cobaias. Dois grupos de vinte animais cada, foram expostos 8 horas diárias, durante 175 dias a: (1) uma atmosfera contendo apenas as duas primeiras substâncias, (2) uma mistura desta com NH_3 , a qual reagiu com todo o SO_2 ou os óxidos de nitrogênio presentes. O peso, o sangue e a urina dos animais foram controlados diariamente. Análises patológicas e histoquímicas de 15 diferentes órgãos foram realizadas após o término do teste. Ficou estabelecido que a adição de amônia à mistura SO_2 mais NO_x reduz sua toxicidade por neutralizar cada um dos componentes. Esta neutralização retarda alterações do aparelho respiratório, normaliza a atividade de diversas enzimas, previne a deterioração dos ligamentos tissulares, protege o sistema circulatório e a função de outros órgãos, aumenta a síntese da albumina e impede o decréscimo da imunidade natural a vários contaminantes.

Segundo HEMEON¹⁰ o sulfato de amônio e zinco na forma de aerossol foi responsável, em parte, pelos efeitos irritantes do ar durante o episódio de poluição de Donora, em 1948. Ele analisou uma amostra de material particulado colhido por um filtro de condicionador de ar em operação naquela ocasião. Uma porção de 22% deste material era solúvel na água e desta, 58% era a quantidade representada pelo sulfato de amônio e zinco, enquanto o sulfato de zinco constituía 21%.

Para investigar a plausibilidade da sugestão de HEMEON,¹⁰ AMDUR & CORN³ investigaram a potência irritante destes compostos em concentrações próximas àquelas que poderiam ter ocorrido durante o episódio. Os autores empregaram

cobaias em seu trabalho e, como critério de avaliação da irritação, a porcentagem de aumento da resistência ao fluxo pulmonar. O sulfato de amônio se revelou menos potente como irritante do que o de zinco e o duplo, exibindo de 1/3 a 1/4 da resposta provocada pelo sulfato de zinco e amônio. O sulfato de zinco mostrou a metade da potência irritante que o sal duplo.

A mistura anidrido sulfuroso mais sulfato de zinco e amônio agiu de maneira sinérgica.

Vários estudos de química atmosférica⁸ tem mostrado que uma porção do anidrido sulfuroso emitido no ambiente sofre oxidação, da qual resultam ácido sulfúrico e sulfatos particulados.

AMDUR,¹ utilizando cobaias, comparou as potências irritantes do anidrido sulfuroso com sulfatos particulados encontrando a seguinte ordem decrescente: sulfato de zinco e amônio ($ZnSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4$) = sulfato férrico ($Fe_2(SO_4)_3$) > sulfato de zinco ($ZnSO_4$) > ácido sulfúrico (H_2SO_4) > sulfato de amônio ($(NH_4)_2SO_4$) > anidrido sulfuroso (SO_2).

Em outro trabalho, AMDUR e colaboradores² encontraram a seguinte ordem decrescente de poder irritante do aparelho respiratório de cobaias para diferentes sulfatos: sulfato de amônio > bissulfato de amônio (NH_4HSO_4) > sulfato cúprico ($Cu_2(SO_4)_3$).

O sulfato de sódio não se mostrou irritante, como o que já era sabido para o sulfato ferroso ($FeSO_4$) e para o sulfato de manganês II ($MnSO_4$).

As observações feitas por AMDUR & CORN³ de que o sulfato de amônio era irritante do aparelho respiratório (consideravelmente mais que o SO_2) levaram CHARLES & MENZEL⁴ a examinar os efeitos deste e outros sais sobre a liberação de histamina diretamente de fragmentos de pulmões de cobaia invitro.

Como citam os autores, há indicações que suportam os conceitos de que certos sulfatos são broncoconstritores e de que o aerossol de sulfato de zinco e amônio produz uma resposta fisiológica semelhante àquela provocada por aerossol de histamina, embora em menor escala. Os resultados do trabalho desenvolvido por CHARLES & MENZEL⁴ sugeriram que a liberação de histamina pode ser importante no mecanismo de ação desses sais.

Parece que o sulfato de amônio induz a liberação de 100% da histamina estocada no pulmão da cobaia. Uma igual concentração de íon amônio, agora sob a forma de cloreto de amônio, libera apenas a metade da histamina armazenada.

Desde que os fragmentos pulmonares na presença de cloreto de sódio não mostram liberação detetável de histamina, aquela que é acionada pelo cloreto de amônio deve sê-lo pelo íon amônio.

Similarmente, a diferença observada entre o sulfato de amônio e o cloreto de amônio no total de histamina liberada deve ser alguma função do ânion sulfato. Contudo, o sulfato "per se" não apresenta toxicidade, já que o sulfato de sódio, em várias concentrações testadas, não provocou liberação de histamina.

A presença do íon amônio mostra-se como fator necessário para a liberação de histamina mediada pelo sulfato. O nitrato e o acetato de amônio apresentaram potência intermediária como liberadores da histamina.

Segundo os autores, suas experiências também demonstraram que a liberação de histamina por íons NH_4^+ e SO_4^{--} não pode ser modulada pelo c-AMP ou pelo c-GMP, desde que o isoproterenol, a acetilcolina e o dibutilil-c-AMP falharam em influenciá-la. Possuem os pesquisadores lembrando que há evidências de que os grupos N-sulfato, urônico-carboxila e um variável número de O-sulfato da heparina dos grânulos dos mastócitos ligam-se à histamina. Frente a altas concentrações de sais a dissociação do complexo

heparina-histamina acontece. No caso dos sulfatos um fenômeno semelhante pode ocorrer. Portanto, pesquisas da absorção celular de sulfatos, na presença e ausência do íon amônio, seriam de grande importância para esclarecer o mecanismo de liberação da histamina.

Por isso novamente, CHARLES & MENZEL⁵ conduziram investigações da absorção de ânions $^{35}\text{SO}_4^-$ pelos pulmões de ratos na presença de íons Na^+ , NH_4^+ e Cl^- .

Uma porção de 0,1 ml de uma solução isotônica de sacarose contendo os sais foi instilada por meio de cânula traqual nos animais anestesiados.

Após várias horas os pulmões foram removidos e ensaiados para a radioatividade do ^{35}S .

A meia-vida para absorção do sulfato na presença de íons Na^+ foi de 34,5 minutos. Os íons NH_4^+ aumentaram a absorção do sulfato em $10,8 \pm 3,1\%$, enquanto os íons cloreto diminuíram-na em $6,6 \pm 3,0\%$.

EPÍLOGO

Infelizmente, a literatura não é rica em estudos da toxicidade da amônia para o homem, e os poucos trabalhos que foram realizados utilizaram, quase sempre, concentrações elevadas do gás, não esperadas normalmente no ambiente urbano ou de trabalho. Pesquisas considerando a exposição por longo prazo a baixos valores atmosféricos de amônia inexistem.

Contudo, a química ambiental tem mostrado o conjunto de interações da amônia com outros poluentes, originando compostos derivados (por exemplo, o sulfato de amônio, o sulfato de amônio e zinco, como vimos), cuja importância, sob o ponto de vista toxicológico, transcende aquela dos produtos de partida.

Portanto, todo um novo campo para a pesquisa toxicológica está aberto, qual seja, estudar isoladamente e em associação os efeitos sobre a saúde humana dos produtos de transformação química dos poluentes originalmente emitidos, para, então, poder controlá-los de maneira adequada.



Dra. Nilda de Fernícola
Chefe da Divisão de Toxicologia

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 - AMDUR, M.O. Aerosols formed by oxidation of sulfur dioxide. (Review of their toxicology). Arch. Environ. Hlth., Chicago, 23: 459 - 468, 1971.
- 2 - AMDUR, M.O.; BAYLES, J.; UGRO, V. & UNDERHILL, D. W. Comparative irritant potency of sulfate salts. Environ. Res., New York, 16: 1 - 8, 1978.
- 3 - AMDUR, M.O. & CORN, M. The irritant potency of zinc ammonium sulfate of different particle sizes. Amer. Industr. Hyg. Assoc. J., Chicago, 24: 326 - 333, 1976.
- 4 - CHARLES, J.M. & MENZEL, D.B. Ammonium and sulfate ion release of histamine from lung fragments. Arch. Environ. Hlth., Chicago, 30: 314 - 316, 1975.
- 5 - CHARLES, J.M. & MENZEL, D.B. Absorption of sulfate ions in the rat. Res. Commun. Chem. Pathol. Pharmacol., 12 (2): 389 - 396, 1975; Air Pollution Abstracts, D.C. 7 (6d): 9, 1976.
- 6 - DALHAMN, J. Mucous flow and ciliary activity in trachea of healthy rats and rats exposed to irritant gases. Acta Physiol. Scand. Suppl., Stockholm, 23 (36): 1 - 161, 1956.
- 7 - DELWICHE, C.C. Energy relations in the global nitrogen cycle. Ambio, Stockholm, 6 (2 - 3): 106 - 111, 1977.
- 8 - FERNÍCOLA, N.A.G.G. & AZEVEDO, F.A. Relatório sobre SO₂. Estudo de Revisão da Divisão de Toxicologia, CETESB, São Paulo, 1978.

- 16- NETZER, D. & MOE, J. Ammonia from coal. Chem. Eng., New York, 84 (23): 129 - 132, 1977.
- 17- PROKOPEVA, A.S.; YUSHKOV, G.G. & UBASHEEV, I.O. Materials on the toxicological characteristic of the one-time effect of ammonia on animals during brief exposures. Gigiena Truda i Prof. Zabolevaniya, n° 6: 56 - 57, 1973; Air Pollution Abstracts, Washington, D.C., 7 (6d): 92, 1976.
- 18- SAWICKI, E. Airborne carcinogens and allied compounds Arch. Environ. Hlth., Chicago, 14:46 - 53, 1967.
- 19- SILVERMAN, L.; WHITTENBERGER, J.L. & MULLER, J. Physiological response of man to ammonia in low concentration. J. Ind. Hyg. Toxicol., Baltimore, 31 (2) : 74 - 78, 1949.
- 20- SODERLUND, R. NO_x pollutants and ammonia emissions - a mass balance for the atmosphere over NW Europe. Ambio, Stockholm, 6 (2 - 3): 118 - 122, 1977.
- 21- WEATHERBY, J. H. Chronic toxicity of ammonia fumes by inalation. Proc. Soc. Explt. Biol. Med., New York, 81: 300 - 301, 1952.

