

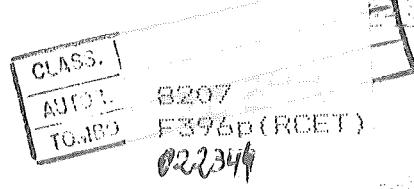
CETESB - CIA. DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL
BIBLIOTECA
AV. PROF. FREDERICO HERMANN JR., 345 CEP 05489 - PINHEIROS
SÃO PAULO - BRAZIL

Pj. nº 17/1 : Pesquisa Bibliográfica sobre efeitos de
Poluentes Específicos : Óxidos de Nitro-
genio (NO_x)

JULHO/79

DTX/CEE-AR

Superintendência de Tecnologia do Ar
Diretoria de Tecnologia de Saneamento
do Ar e de Controle de Fontes de Poluição



B207
F396p (RCET)
022346

8287

卷之三

223344

--

ESTUDO TOXICOLOGICO DOS ÓXIDOS
DE NITROGÊNIO (NO_x)

CETESB - CIA. DE TECNOLOGIA E SANEAMENTO AMBIENTAL
 BIBLIOTECA

1. Propriedades Físicas e Químicas

Os óxidos de nitrogênio são classificados conforme o estado de oxidação do nitrogênio e suas propriedades físicas e químicas são apresentadas na Tabela I.

Tabela I : Propriedades dos óxidos de nitrogênio

Composto	Fórmula	Peso Molecular	Ponto de Fusão (°C)	Ponto de Ebulição (°C)	Densidade (g/l)
Óxido nitroso	N ₂ O	44,01	-90,8	-88,5	1,977
Peroxido de nitrogênio	N ₂ O ₂				
Óxido nítrico (óxido de nitrogênio)	NO	30,01	-163,6	-151,8	1,3204
Trióxido de dinitrogênio	N ₂ O ₃	76,01	-102	instável	
Tetróxido de dinitrogênio (Tetroxido de nitrogênio)	N ₂ O ₄	92,02	-11,2	21,15	
Dioxido de nitrogênio	NO ₂	46,01	-11,2	21,15	1,449 a 20°C
Pentóxido de dinitrogênio	N ₂ O ₅	108,01	30	47	1,642 a 18°C

O óxido nitroso (óxido de dinitrogênio) é o que prevalece na atmosfera não poluída. Este composto é formado por processos anaeróbicos no solo e nas camadas superficiais dos oceanos (decomposição de nitratos, amônia e aminoácidos) e está presente na atmosfera a concentrações de cerca $450 \mu\text{g/m}^3$ ⁴. Embora o N_2O possa desempenhar um importante papel na química estratosférica, ele é de pouca importância na camada atmosférica⁵.

O óxido nítrico (óxido de nitrogênio) e o dióxido de nitrogênio, os mais abundantes óxidos de nitrogênio resultantes da atividade humana, são formados em processos de combustão a elevadas temperaturas. Ambos existem nos gases de combustão, mas o óxido nítrico predomina porque sua formação é favorecida pelas altas temperaturas e pode ser explicada pelas seguintes reações:⁶



O oxigênio atômico necessário para a reação (1) é produzido na chama por dois processos:



A quantidade de óxido nítrico formada depende da temperatura da chama, das concentrações do nitrogênio e do oxigênio e do tempo de permanência dos gases em zonas de diferentes temperaturas e pressões. A temperatura é a variável mais significante na produção do óxido nítrico, sob condições normais de combustão.⁷ A produção de óxido nítrico por unidade de massa de combustível queimado diminui com o decréscimo da temperatura média de combustão de diferentes combustíveis, isto é, carvão de pedra, óleo, gás natural. Como as máquinas de combustão interna operam a altas temperaturas, os veículos motorizados são uma importante fonte de óxido nítrico.⁸

O óxido nítrico é um gás incolor, inodoro, ligeiramente solúvel em água (73,40 ml/litro).

Embora o ponto de ebulição do dióxido de nitrogênio seja 21,15°C, ele somente existe no estado gasoso às temperaturas ambientes normais, devido à sua baixa pressão parcial. O dióxido está em equilíbrio com seu dímero, tetroxido de dinitrogênio ($2\text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4$), mas nas concentrações atmosféricas a fração do dióxido de nitrogênio presente na forma de dímero é negligenciável.³ A conversão do NO₂ a N₂O₄ é exergônica, de modo que um acréscimo de temperatura favorece um aumento das quantidades de NO₂ no equilíbrio (estimadas em 25% a 35°C)⁴. O tetroxido de dinitrogênio é responsável pela característica bruma marrom do "smog" fotoquímico e de óxidos de nitrogênio.⁵

O trióxido de dinitrogênio pode ser formado a partir do óxido nítrico e/ou do dióxido de nitrogênio. Contudo, como mesmo nos ares bastante poluídos as concentrações de óxido nítrico e dióxido de nitrogênio são baixas, os dados de equilíbrio químico fazem prever concentrações negligenciáveis de trióxido de dinitrogênio, o qual, portanto, não mostra significância como poluente atmosférico.⁶

Sabe-se que o pentóxido de dinitrogênio é um importante reagente intermediário na poluição fotoquímica, originado principalmente a partir da oxidação do dióxido de nitrogênio pelo ozônio. Entretanto, não existem métodos analíticos específicos para se medir este composto no ar ambiente e não há evidências de que ele tenha qualquer significado para a saúde humana.⁷

2. Química Atmosférica

A química atmosférica dos óxidos de nitrogênio é bastante complexa, principalmente quando outros poluentes, tais como hidrocarbonetos, estão presentes.⁸

O óxido nítrico é francamente reativo e é oxidado prontamente na atmosfera ao dióxido de nitrogênio.

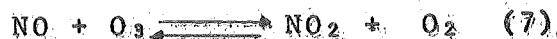
gênio (poluente secundário). A conversão acontece por meio de diversas reações, dependendo das concentrações do óxido nítrico. A altas concentrações, mais de 10% do óxido nítrico podem ser oxidados pela reação seguinte :



A velocidade desta reação diminui com a diluição e rapidamente se torna insignificante.⁹ A baixas concentrações uma importante reação que forma o dióxido de nitrogênio é :



O dióxido de nitrogênio absorve fortemente na região do ultravioleta entre 300 e 400 μm e é decomposto pela luz solar fornecendo óxido nítrico e ozônio.⁹ Portanto, à luz do dia, a reação (6) se processa no sentido inverso e, eventualmente, o equilíbrio



é estabelecido.

A posição do equilíbrio (7) é função da taxa de reação (6) e da quantidade de absorção de luz pelo dióxido de nitrogênio, a qual se altera conforme a hora do dia, a latitude e outras variáveis atmosféricas.⁹ Geralmente, contudo, em áreas não poluídas, as concentrações de óxido nítrico no período do dia são apenas uma pequena fração da concentração do dióxido de nitrogênio.

O ar é mais poluído nas áreas urbanas do que nas rurais e a concentração dos óxides de nitrogênio é marcadamente superior nas primeiras. Portanto, é possível, particularmente durante a noite, que a reação (6) se processe por completo e que todo o ozônio seja removido, conduzindo a concentrações substanciais de ambos, óxido nítrico e dióxido de nitrogênio, na atmosfera. Durante o dia, o equilíbrio (7) muda em favor da formação de ozônio.

Então, no ar poluído, a posição do equilíbrio (7) e as resultantes concentrações do óxido ni-

trico, do dióxido de nitrogênio e do ozônio dependem de um largo número de fatores, inclusive meteorológicos, e, particularmente, da presença simultânea de hidrocarbonetos poluentes.⁹

Uma outra rápida reação que produz NO₂ ocorre na presença do radical hidroxila (OH), um produto de fotólise do vapor de água, que é oxidado a HO₂ por monóxido de carbono e oxigênio:⁴



O quadro das concentrações do dióxido de nitrogênio no ar urbano é, então, completamente diferente daquele dos poluentes primários como óxido nítrico, monóxido de carbono e dióxido de enxofre. Ele é muito mais semelhante àquele dos típicos poluentes secundários como o ozônio e aerossóis fotoquímicos.⁹

A principal via de extinção atmosférica para os óxidos de nitrogênio parece envolver sua oxidação a ácido nítrico. Este é um exemplo de uma reação geral da química atmosférica, na qual os poluentes são oxidados a espécies mais facilmente removíveis. Isto é particularmente verdadeiro para os óxidos de nitrogênio já que o ácido nítrico é muito mais solúvel na água e muito mais facilmente adsorvido na superfície do material particulado em suspensão.⁹

Em vista dos possíveis efeitos sobre a saúde humana de partículas de nitrato, esta conversão atmosférica pode ter um significado adicional. O mecanismo da reação muito provavelmente envolve radicais hidroxila, como mostrado pela equação (9) :



As mais importantes reações de interconversão entre os óxidos de nitrogênio, sob o ponto de vista de saúde humana e poluição do ar, estão sumarizadas na Figura 1.⁴

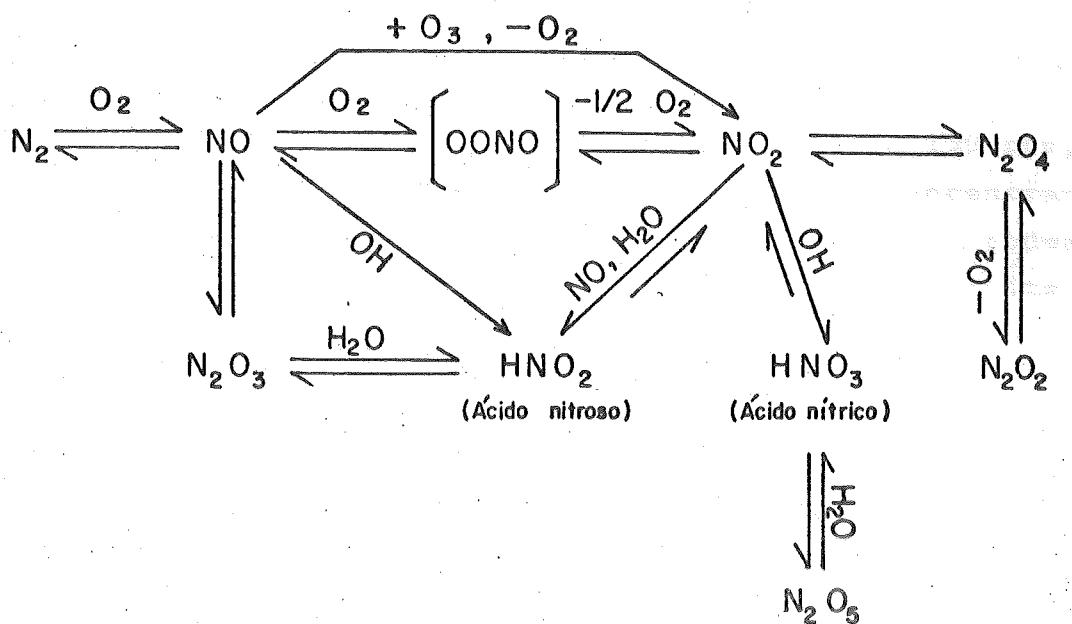


FIGURA I – Interconversões dos óxidos de nitrogênio⁴

As concentrações atmosféricas do dióxido de nitrogênio e do óxido nítrico são dadas comumente em partes por milhão (ppm), mas, ocasionalmente pode ser interessante expressá-las em microgramas por metro cúbico ($\mu\text{g}/\text{m}^3$). À temperatura e pressão padrões (25°C e 760 Torr) as duas unidades podem ser interconvertidas pelo uso das fórmulas :

$$\text{NO}_2 : 1 \text{ ppm} = 1880 \text{ } \mu\text{g}/\text{m}^3$$

$$\text{NO} : 1 \text{ ppm} = 1230 \text{ } \mu\text{g}/\text{m}^3$$

3. Efeitos

Em virtude de sua relativa insolubilidade em água, o NO_2 inalado atravessa traquéia e brônquios e atinge os alvéolos pulmonares, onde é convertido a ácido nitroso HNO_2 e ácido nítrico HNO_3 , ambos altamente irritantes e lesivos para o tecido pulmonar.

Como acontece com outros oxidantes há vários problemas para se poder avaliar os efeitos sobre a saúde dos óxidos de nitrogênio. Esse óxidos ocorrem juntamente com mais contaminantes, sendo, na poluição fotoquímica, apenas uma parte dos muitos componentes. Portanto, a exposição de voluntários ao NO_2 , em câmaras, pode super ou subestimar os efeitos que seriam observados com misturas complexas. O NO_2 parece ser o

óxido responsável pelos danos à saúde.²

Altos níveis de NO₂ (acima de 150 ppm, 282 mg/m³) podem ser fatais. Exposições a concentrações moderadas (50 a 150 ppm, 94 a 282 mg/m³) podem produzir doença pulmonar crônica, como bronquiolite obliterante, mas os níveis exatos necessários para originar tal efeito não são conhecidos.²

No estudo para determinação da percepção olfativa ao NO₂, a 230 µg/m³ (0,12 ppm) 3 em 9 indivíduos (homens saudáveis, de 20 a 35 anos) perceberam o odor imediatamente e 8 em 13 detectaram-no a 410 µg/m³ (0,22 ppm). Em concentrações elevadas como 790 µg/m³ (0,42 ppm), 8 em 8 indivíduos reconheceram o odor. Quando as concentrações foram aumentadas gradualmente de 0 até 51 mg/m³ (27 ppm), os voluntários não foram capazes de detectar o odor. A percepção do odor aumentou quando a umidade passou de 60 para 80%.⁹

O valor limite de NO₂ capaz de prejudicar a adaptação ao escuro, após 15 e 25 min de inalação é de 140 µg/m³ (0,074 ppm).⁹

Há ainda alguma dúvida quanto à ação do NO₂, a baixas concentrações, sobre o aparelho respiratório. Alguns trabalhos mostraram aumentos significantes da resistência na inspiração e expiração após exposição ao NO₂. Dez adultos saudáveis, submetidos por 10 min a concentrações de 1300-3800 µg/m³ (0,7 a 2 ppm) mostraram elevações de 150 e 110%, em relação aos valores normais, para aqueles dois parâmetros.⁹ De outra parte, FOLINSBEE e cols.³ expuseram 15 homens adultos e saudáveis por 2 horas a 0,62 ppm de NO₂ e concluíram não haver alterações sobre as funções pulmonar e cardiovascular.

A capacidade pulmonar também pode ser alterada, decrescendo em 40%, 30 min após o término da exposição.⁹

A sensibilidade broncomotora de pacientes asmáticos a um agente bronco-constrictor (carbachol) pode aumentar após exposição ao NO₂.⁹

Pacientes com bronquite crônica, expostos durante 15 min a níveis de 940 - 9400 µg/m³ (0,5-

5 ppm) de NO₂, não mostraram qualquer efeito quando as concentrações foram inferiores a 2800 µg/m³ (1,5 ppm). Entre 3000 e 9400 µg/m³ (1,6 e 5 ppm) registrou-se um significante aumento na resistência das vias aéreas, enquanto para um grupo-controle constituído por indivíduos saudáveis o mesmo não ocorreu. Os enfermos apresentaram, também, uma diminuição significante na pressão arterial do oxigênio e um aumento no gradiente de pressão alveolo-sangue para o mesmo gás, quando inalaram NO₂ nos teores de 7500 - 9400 µg/m³ (4 - 5 ppm)⁹.

PÖSIN e cols.⁷ expuseram 10 homens à 1 e 2 ppm de NO₂ por 2 horas e meia a 3 horas; para estudar alterações bioquímicas do sangue. Foi observada uma diminuição estatisticamente significante da atividade da acetil colinesterase eritrocitária frente a ambas concentrações de NO₂. Sabe-se que tal enzima é inativada por oxidantes fortes, provavelmente pelo ataque ao grupo serina do centro ativo. Os níveis de lipídios peroxídos dos eritrócitos e a atividade da glicose-6-fosfato desidrogenase elevaram-se significativamente após a exposição a 2 ppm. Diminuições pequenas, porém significantes, foram registradas nos valores da hemoglobina e do hematocrito após exposição aos dois níveis de NO₂.

MUSTAFA & LEE⁶, trabalhando com animais, concluíram que uma série de parâmetros bioquímicos podem ser ensaiados nos pulmões, plasma e urina para determinar os efeitos dos óxidos de nitrogênio, e que tais determinações poderão ser desenvolvidas e aplicadas à população humana.

TOURRET e cols.⁸ alertam para fato de que os óxidos de nitrogênio podem provocar alterações na hemoglobina, originando um derivado instável, impróprio para fixação do oxigênio. A consequência toxicológica será a deficiência na respiração celular, prejudicando, em particular, os tecidos do sistema nervoso.

Outras alterações bioquímicas do sangue, incluindo aumento do nível de colesterol, lipídios e lipoproteínas foram evidenciadas em voluntários saudáveis expostos a 1 ppm de NO₂, 24 horas por dia, durante 180

dias. Tais alterações são sugestivas de uma ação arterioesclerótica.¹

Uma possível indicação bioquímica da ação lesiva do NO₂ sobre o parênquima pulmonar é o aumento da excreção urinária de hidroxilisina e metabólitos, conforme ficou evidenciado no trabalho de HATTON e cols.⁵, que tiveram a oportunidade de estudar tal substância em três astronautas da missão Apollo-Soyuz, accidentalmente expostos na nave a altas concentrações de NO₂ (750 ppm como pico, média de 250 ppm, por 4 minutos e 40 segundos).

Por tudo isso, os muito jovens e os de idade avançada, como ainda os portadores de enfermidades cardiopulmonares estão mais arriscados a sofrer danos na exposição a NO₂. Indivíduos com deficiência enzimática de glicose-6-fosfato desidrogenase podem também apresentar dificuldade para adaptar-se ao poder oxidante do NO₂.¹



Dra. Nilda A.G.G. de Fernicola
Chefe da Divisão de Toxicologia

CETESB - CEN. DE TECNOLOGIA E SANEAMENTO INDUSTRIAL
BIBLIOTECA

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. CALABRESE, E.J. Pollutants and high-risk groups. New York, John Wiley & Sons, Inc., 1978. p. 142-3.
2. FERRIS, B.G. Health effects of exposure to low levels of regulated air pollutants. J. Air Pollut. Control Assoc., Pittsburgh, 28(5): 482-97, 1978.
3. FOLINSBEE, L.J.; HORVATH, S.M.; BEDI, J.F. & DELEHUNT, J.C. Effect of 0,62 ppm NO₂ on cardiopulmonary function in young male nonsmokers. Environm. Res., New York, 15: 199-205, 1978.
4. GUIDOTTI, T.L. The higher oxides of nitrogen : inhalation toxicology. Environ. Res., New York, 15: 443-72, 1978.
5. HATTON, D.V.; LEACH, C.S.; NICOGOSSIAN, A.E. & DI FERRANTE, N. Collagen breakdown and nitrogen dioxide inhalation. Arch. Environm. Hlth., Chicago, 32 : 33-6, 1977.
6. MUSTAFA, M.G. & LEE, S.D. Biochemical methods for assessing the health effects of environmental pollutants. Proceedings of 4th. Joint Conference on Sensing of Environmental Pollutants, , p. 519-522, 1978.
7. POSIN, C.; CLARK, K.; JONES, M.P.; PATTERSON, J.V.; BUCKLEY, R.D.; HACKNEY, J.D. Nitrogen dioxide inhalation - and human blood biochemistry. Arch. Environ. Hlth., Chicago, 33(6) : 318-24, 1978.
8. TOURRET, A.; PERIER, C.; RATTNER, A. & FREY, J. Etude des effets sur l'hemoglobine de la pollution atmosphérique par les oxydes d'azote. Pollut. Atm., n°72 1976, p. 324-32.

9. WORLD HEALTH ORGANIZATION. Oxides of nitrogen, Geneva,
1977. (Environmental Health Criteria, 4).

Data Aquis.:	18/7/91
Indic.:	
Livro/Art.:	
Preço:	0,00
Data Tomba:	18/7/91