

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

**CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL PARTICULADO ATMOSFÉRICO EM
AMBIENTE INTERNO E EXTERNO DO IGc- USP**

Trabalho de Formatura

TF-22/38

MATHEUS LANDIM VIEIRA

Orientadora: Prof^a. Dra. Christine Laure Marie Bourotte

Coorientadora: Prof^a. Dra. Adalgiza Fornaro (IAG-USP)

São Paulo

2022

Dedico esta monografia à minha avó Dona Lola, a quem prometi honrar e orgulhar tempos atrás. Espero que esta singela conquista seja encarada como uma realização coletiva.

AGRADECIMENTOS

Meu sincero agradecimento à minha mãe Silmara, ao meu pai Rubens, às minhas irmãs Thaisa e Maiara , aos meus cunhados Abner e Abiezer, e às minhas pequeninas Isabelle e Larinha. Cada um à sua maneira, fizeram que esta conquista se tornasse realidade. Meu amor por vocês é incondicional, e esta realização não é minha, mas nossa.

À Profa Christine Bourrote , pelo apoio ao longo deste trabalho e principalmente por seu zelo, sempre me orientando com extrema paciência, carinho e educação.

À minha namorada Livia , a quem tive a oportunidade de dividir tantos momentos de amor e alegria durante o período de graduação. Agradeço a todo o apoio e companheirismo durante essa jornada. Te amo infinitos Infinitos.

Aos meus amigos Thales, Thiago, Brian, Shakira, Muriçoca, Boi, Prepara, Jason, Marmita, Gouveia, Meska, Levi, Porteira, Célebro, Chokane, Beiçola e todos os demais colegas de curso, que fizeram dessa jornada mais feliz através de conversas, risadas e muito companheirismo.

RESUMO

VIEIRA, M L. **CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL PARTICULADO ATMOSFÉRICO EM AMBIENTE INTERNO E EXTERNO DO IGc- USP.** 2022.. Monografia para obtenção de Título de Bacharel em Geologia pelo Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2022.

São Paulo, caracterizada por ser o centro financeiro, corporativo e mercantil da América do Sul, é a cidade mais populosa e pujante do Brasil, e do hemisfério sul. Porém, o estilo de vida do paulistano exige muito da cidade, que se caracteriza por ter uma circulação e número de veículos automotores muito elevados, inúmeras indústrias espalhadas por seu território, foco de especulação imobiliária e alvo das maiores incorporadoras de imóveis no Brasil, estas e diversas outras atividades são apontadas como potencialmente comprometedoras aos padrões de qualidade de ar ao qual são expostos diariamente os mais de 12 milhões de habitantes da maior metrópole do país. Nesse sentido, o objetivo deste trabalho foi o de caracterizar o material particulado atmosférico em ambiente interno e externo no Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo (IGc-USP), localizado na zona oeste da cidade de São Paulo. Para tal, foi coletado o material particulado atmosférico fino e grosso no telhado e no pátio do instituto e sua composição química analisada por fluorescência de raio-x por energia dispersiva (EDXRF). Os resultados do estudo demonstraram que o padrão de qualidade do ar no Instituto de Geociências está em patamares aceitáveis, mas precisam de atenção, pois em dias com grande circulação de pessoas, foi observado um aumento nos níveis de poluição a níveis indesejáveis. Além disso, as concentrações do material particulado atmosférico estão abaixo em relação a outros estudos, devido à densidade de árvores no local de estudo, que retém parte dessas partículas, e também se deve ao fato do local estar relativamente distante de fontes geradoras de MP.

Palavras-chave: material particulado atmosférico, ambiente interno, ambiente externo.

ABSTRACT

VIEIRA, M L. **CHARACTERIZATION OF ATMOSPHERIC PARTICULATE MATERIAL IN INTERNAL AND EXTERNAL ENVIRONMENTS AT IGc-USP**. 2022. Monograph to obtain a Bachelor's Degree in Geology from the Institute of Geosciences, University of São Paulo, São Paulo, 2022.

São Paulo, characterized as the financial, corporate and commercial center of South America, is the most populous and thriving city in Brazil and in the southern hemisphere. However, the São Paulo lifestyle demands a lot from the city, which is characterized by having a very high circulation and number of motor vehicles, numerous industries scattered throughout its territory, focus of real estate speculation and target of the largest real estate developers in Brazil, these and several other activities are identified as potentially compromising the air quality standards to which the more than 12 million inhabitants of the largest metropolis in the country are exposed daily. In this sense, the objective of this work was to characterize the atmospheric particulate matter in the internal and external environment at the Institute of Geosciences of the University of São Paulo (IGc-USP), located in the west zone of the city of São Paulo. To this end, fine and coarse atmospheric particulate matter was collected from the roof and hall of the institute and its chemical composition analyzed by energy-dispersive x-ray fluorescence (EDXRF). The results of the study showed that the air quality standard at the Geosciences Institute is at acceptable levels, but they need attention, because on days with a large circulation of people, an increase in pollution levels to undesirable levels was observed. In addition, the concentrations of atmospheric particulate matter are lower than in other studies, due to the density of trees in the study site, which retain part of these particles, and also due to the fact that the site is relatively distant from PM generating sources.

Keywords: Atmospheric, Particulate Matter, Indoor, Outdoor.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	9
2	OBJETIVOS.....	10
3	LOCALIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO.....	10
4	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	13
4.1	Material particulado atmosférico.....	13
4.2	Fontes geradora do material particulado atmosférico.....	14
4.3	Material particulado e saúde humana.....	16
4.4	O material particulado em ambientes internos e externos.....	17
4.5	Material particulado: estudo de caso em São Paulo – SP.....	18
4.6	Padrões de qualidade do ar em órgãos de vigilância.....	18
5	MATERIAIS E MÉTODOS.....	19
5.1	Coleta do material particulado.....	19
5.2	Pesagem dos filtros ara determinação da massa de mp coletado.....	21
5.3	Determinação da composição elementar por EDFRX.....	21
5.4	Quantificação do Black Carbon.....	22
6	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	23
6.1	Dados Meteorológicos.....	23
6.2	Concentração em massa do material particulado.....	26
6.3	Composição elementar do material particulado atmosférico.....	31
6.4	Quantificação do Black Carbon.....	37
7	CONCLUSÃO.....	41
	REFERÊNCIAS.....	42

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Regiões de deposição para partículas atmosféricas no sistema respiratório de acordo com o diâmetro aerodinâmico. Retirada de Guarieiro et al., (2011)	10
Figura 2 - Fotografias de imagens de satélite: (a) localização da área de estudo em menor detalhe (b) localização da área de estudo com detalhe, possibilitando ver as características das ocupações ao redor do IGC-USP. As fotos foram obtidas através do Google Earth PRO.....	11
Figura 3 - Zoneamento do Distrito do Butantã, modificado pelo autor	12
Figura 4 - Contribuição média das fontes do material particulado atmosférico MP _{2,5} em diversas localidades do mundo segundo Hopke et al. (2020).....	15
Figura 5 - Contribuição média das fontes do material particulado atmosférico MP ₁₀ em diversas localidades do mundo segundo Hopke et al. (2020).....	15
Figura 6 - Ilustração do esquema do amostrador do tipo dicotômico, com seus componentes.	20
Figura 7 - a) (Inlet); b) Relógio medidor de gás; c) Suporte com os dois filtros; d) componentes acoplados; e) Suporte para filtros fino e grosso desmontado	20
Figura 8 - Balança analítica com filtro	21
Figura 9 - Reflectômetro de Manchas de Fumaça - EEL 43M	22
Figura 10 - Dados metodológicos de temperatura e umidade relativa do ar obtidos para o período de coleta.	23
Figura 11 - Precipitação diária acumulada durante o período de coleta do MP	24
Figura 12 - Variação diária da velocidade média do vento (m/s) durante o período de coleta.	25
Figura 13 - Direção média de circulação de vento apresentado durante o período de coletas.	26
Figura 14 - Concentração do MP coletado em ambiente externo no IGC, nas frações fina e grossa.....	27
Figura 15 - Concentração do MP coletado em ambiente interno no IGC, nas frações fina e grossa.....	27
Figura 16 - Concentração média de MP finos e grossos, coletados em ambiente interno e externo do IGC-USP.....	29
Figura 17 - Concentração do MP em ambiente interno e externo, para filtros finos e grossos.	30
Figura 18 - Concentração média dos elementos químicos presentes no MP em ambiente interno e externo.....	33
Figura 19 - concentração dos elementos químicos mais abundantes no MP fino em ambiente interno (linhas azuis) e externo (linhas vermelhas)	34
Figura 20 - Concentração dos elementos químicos mais abundantes no MP grosso em ambiente interno (linhas azuis) e externo (linhas vermelhas).....	35
Figura 21 - Concentrações diárias de Si presentes no MP fino	36
Figura 22 - Concentrações diárias de Si presentes no MP grosso	36
Figura 23 - Concentrações diárias de black carbon presente no MP fino, em ambiente interno (linha vermelha) e externo (linha azul)	38
Figura 24 - Concentrações diárias de black carbon presente no MP grosso, em ambiente interno (linha vermelha) e externo (linha azul)	39

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Padrões de qualidade do ar CETESB/CONAMA, (2013) e OMS, (2021) para concentrações de MP _{2,5} e MP ₁₀	19
Tabela 2 - Valores estatísticos do MP fino e grosso coletados em ambiente externo e interno	28
Tabela 3 - Análise dos Elementos Químicos Presentes no MP do Pátio	32
Tabela 4 - Análise dos Elementos Químicos Presentes no MP do Telhado	32
Tabela 5 - Dados estatísticos Black Carbon em ambiente interno e externo	38

1 INTRODUÇÃO

A atmosfera é definida como uma camada de ar que envolve o planeta Terra. Dentre as cinco camadas que a compõem, a troposfera é a região com maior importância, pois ela se estende da superfície da Terra até 11 km acima aproximadamente (Manahan, 2000). Na atmosfera, diversos tipos de sólidos, gases e líquidos reagem quimicamente e podem se acumular ou se dispersar no ar (Braga et al., 2005). Assim, a atmosfera pode servir como o principal meio de transporte e deposição para compostos orgânicos e inorgânicos emitidos por fontes naturais e/ou antrópicas (Baird e Cann, 2011; Martins et al., 2003; Lopes, 1996). Os constituintes principais de uma atmosfera não poluída são o nitrogênio (N_2 , 78%), oxigênio (O_2 , cerca de 21%), argônio (Ar, cerca de 0,93%), e dióxido de carbono (CO_2 , cerca de 0,03%), além de material sólido nela disperso, como poeira em suspensão, pólen, microrganismos entre outros. Há ainda uma porção líquida dispersa, composta de gotículas resultantes da condensação do vapor d'água, na forma de nuvens, neblinas e chuvas (Brito, Araújo e Silva, 2018; Baird e Cann, 2011). Os aerossóis são suspensões relativamente estáveis de partículas sólidas ou gotículas dispersas no ar com dimensões inferiores a 100 μm (Alves, 2005). Os aerossóis são um dos poluentes da atmosfera, sendo formados por uma mistura complexa de partículas sólidas e líquidas em suspensão no ar (Pandis, 2006; Vallero, 2008). O material particulado atmosférico pode ser diferenciado de acordo com seu diâmetro aerodinâmico em quatro classes: partículas grossas (2,5 -10 μm), partículas finas (0,1-2,5 μm), partículas ultrafinas (0,01-0,1 μm) e nanopartículas (< 0,01 μm) (Brito, Araújo e Silva, 2018).

O material particulado atmosférico (MP) possui basicamente duas principais fontes de geração: naturais e antropogênicas. A primeira tem como proveniência partículas do solo, aerossol marinho e vulcões (Seinfeld e Pandis, 1998). As fontes antropogênicas, por sua vez, são oriundas principalmente de emissões veiculares, sejam devido aos processos de combustão e exaustão sejam devido ao desgaste de peças automotivas. É o caso por exemplo do carbono orgânico e inorgânico, dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, e elementos metálicos como Fe, Zn e S, entre outros (Watson et al., 2001; Molnar et al., 2002). Além disso, os veículos automotores ao trafegar nas vias são responsáveis por ressuspender poeiras depositadas sobre as ruas e partículas de solo ricas em Al, Si, Ca, Ti (Molnar, 2002). A queima de biomassa também gera material particulado atmosférico, em geral potássio. A atividade industrial é uma fonte muito difusa na geração de MP, mas, em caso de indústrias relacionadas à utilização de bens minerais como pedreiras, indústrias de asfalto, plantas, fornos de cal e fábricas de concreto e atividade envolvendo a utilização de solo superficial, há grande contribuição de Ca ao material particulado (Yatkin e Bayram, 2008).

O MP tem um impacto direto na saúde humana, pois a inalação de partículas atmosféricas (<10 μm), tanto em ambiente interno quanto externo, pode ser responsável por afetar os

sistemas cardiovascular e respiratório, e gerar uma série de doenças. Quando inaladas, as partículas são capazes de atingir diferentes locais do trato respiratório humano de acordo com o seu tamanho, ou seu diâmetro aerodinâmico (D_a). A fração inalável é constituída por partículas com $D_a < 10 \mu\text{m}$, e se deposita principalmente no trato respiratório superior. A fração torácica inclui partículas com $D_a < 2,5 \mu\text{m}$, que penetram além da laringe. Finalmente, a fração respirável, com $D_a < 1 \mu\text{m}$, é capaz de alcançar os alvéolos pulmonares (Fernandes et al., 2010; Kamp et al., 2008; Souza et al., 2010).

A **Figura 1** apresenta as regiões em que as partículas atmosféricas se alojam no corpo humano de acordo com seu diâmetro aerodinâmico.

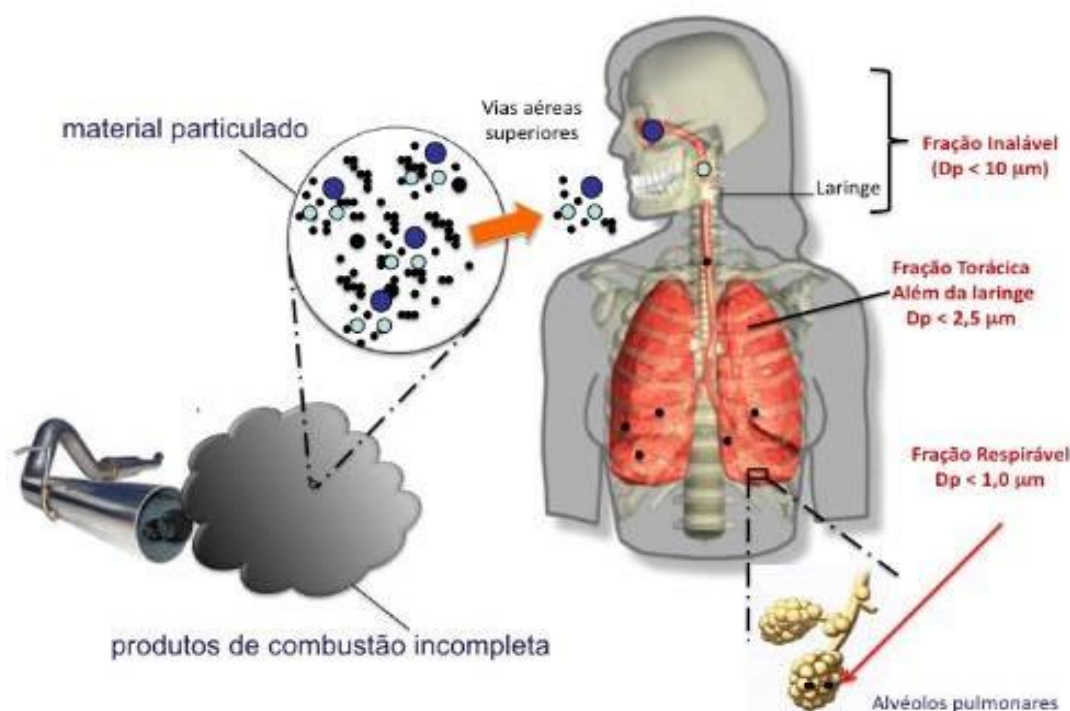


Figura 1 - Regiões de deposição para partículas atmosféricas no sistema respiratório de acordo com o diâmetro aerodinâmico. Retirada de Guarieiro et al., (2011).

2 OBJETIVOS

Este trabalho tem como objetivo avaliar as concentrações de material particulado atmosférico em ambiente interno e externo do Instituto de Geociências da USP, bem como caracterizá-lo do ponto de vista químico por meio de sua análise por Fluorescência de Raios X e medição de Black Carbon.

3 LOCALIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO

O estudo foi realizado no Instituto de Geociências (IGc-USP), localizado no Campus Butantã da Universidade de São Paulo, situado na zona oeste da cidade de São Paulo. O IGc-USP apresenta a seguinte localização geográfica: DATUM: UTM, Zona: 23k, Longitude:

323.700,08 m E, Latitude: 7.393.206,43 m S. A **Figura 2** apresenta a área de estudo localizada em mapa, através do aplicativo Google Earth PRO.



Figura 2 - Fotografias de imagens de satélite: (a) localização da área de estudo em menor detalhe (b) localização da área de estudo com detalhe, possibilitando ver as características das ocupações ao redor do IGc-USP. As fotos foram obtidas através do Google Earth PRO.

O mapa de zoneamento da região de interesse disponível no site Gestão Urbana SP da prefeitura da cidade de São Paulo mostra áreas em que as características de uso e ocupação do solo são relativamente homogêneas (**Figura 3**). A área ocupada pela Cidade Universitária se classifica, de acordo com o zoneamento, como Zona de Ocupação Especial (ZOE), necessitando disciplina especial de uso e ocupação do solo, por ser uma grande área de estudo, lazer, recreação e esportes. Nos arredores próximos à área de estudo, há a presença de Zonas Predominantemente Industrial (ZPI), sendo áreas onde o uso predominante é destinado à atividades industriais, Zona Mista (ZM), sendo porções do território localizadas na Macrozona de Estruturação e Qualificação Urbana, Zonas Exclusivamente Residenciais (ZER), sendo áreas destinadas exclusivamente para ocupação residencial. Em relação às vias importantes de tráfego de veículos e corpos d'água presentes nos arredores do IGc-USP, destaca-se a Marginal Pinheiros, localizada a 1.200 m à norte da área de estudo, e o rio Pinheiros, com localização próxima à marginal.

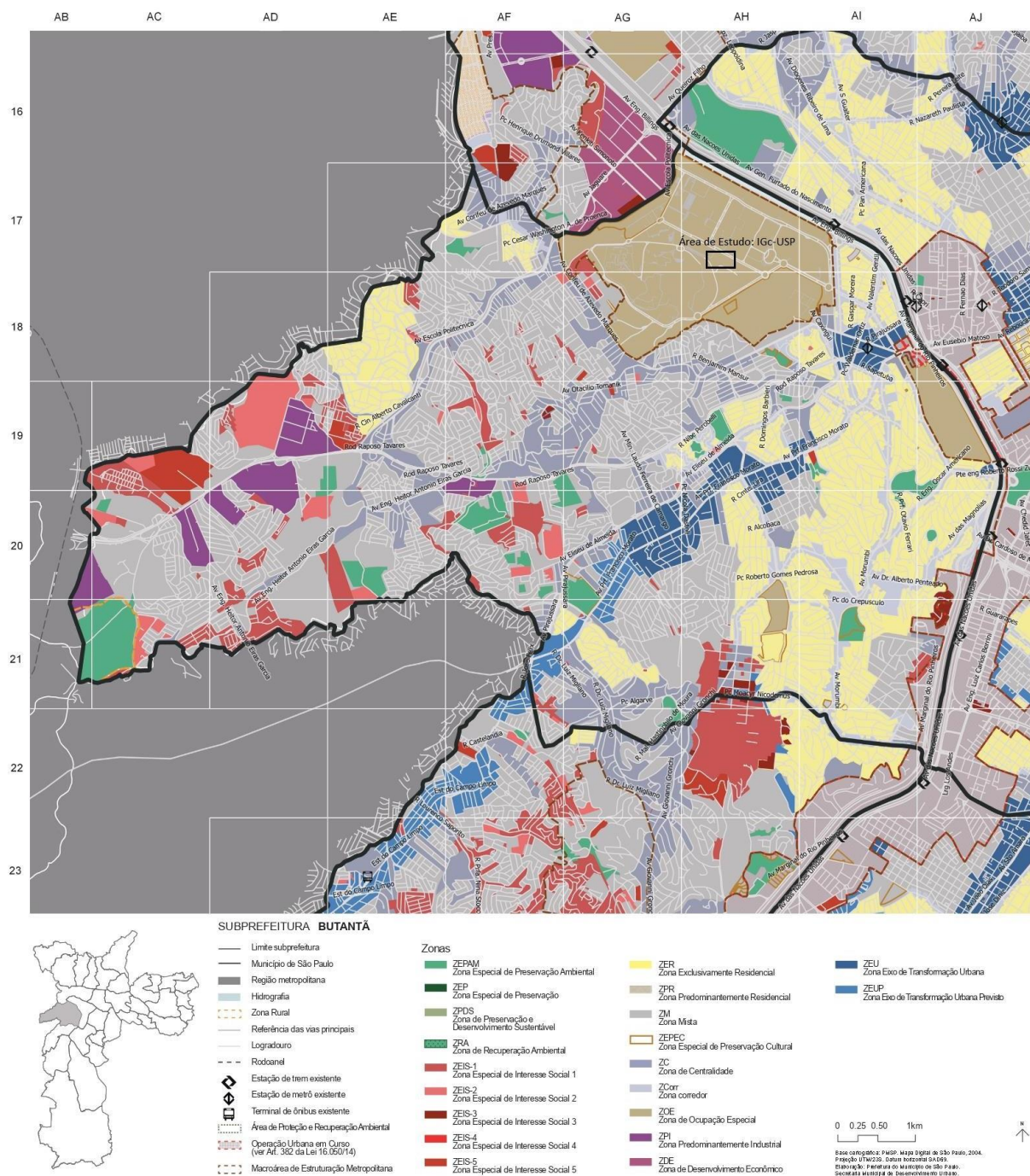


Figura 3 - Zoneamento do Distrito do Butantã. Fonte: <https://gestaourbana.prefeitura.sp.gov.br/>, modificado pelo autor.

4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

4.1 Material particulado atmosférico

O material particulado atmosférico pode surgir à partir de fontes naturais como vulcões, queimadas em matas, poeira fina advinda da erosão do solo, aerossóis marinhos, ou através de fontes antropogênicas, como o tráfego de veículos automotores, trens ou aviões, atividades industriais, construções e agricultura (Omran et al., 2017; Thorpe e Harrison, 2008), porém dentre estas categorias, as que mais contribuem para a formação do material particulado atmosférico são as atividades industriais e emissões de veículos automotores (Bourotte et al., 2007; Ramírez et al., 2018, CETESB, 2021).

O Material Particulado Atmosférico é subdividido de acordo com o seu tamanho aerodinâmico em:

- **MP2,5:** partículas menores do que 2,5 μm - Este grupo de partículas está mais associado a processos de combustão em veículos automotores e emissões industriais (Gioia et al., 2010);
- **MP2,5-10:** partículas com tamanhos entre 2,5 e 10 μm - São formadas, em sua maioria, por ressuspensão de poeira, de poeira soprada pelo vento, e sais fornecidos pelo oceano (OMS, 2006).

As partículas contribuem, cada uma a seu modo, para afetar a qualidade do ar, além de indicarem a fonte do material particulado. Portanto, o estudo do tamanho do MP contribui para a compreensão de sua origem/fonte. Os poluentes atmosféricos, definidos como elementos presentes no ar que podem oferecer alguns risco à saúde humana e/ou comprometimento à fauna e flora, portanto, responsáveis por tornar o ar impróprio (CETESB, 2022), são subdivididos em cinco grupos, de acordo com seus componentes químicos, sendo eles aerossóis carbonáceos, aerossóis de minerais crustais, aerossóis marinhos, componentes orgânicos secundários e elementos traços (López et al., 2019).

Metais traço e metalóides são importantes marcadores de qualidade do ar, e sua presença na composição do MP gera preocupação pois não são biodegradáveis. Componentes metálicos e aerossóis, por sua vez, atuam no agravamento de estresse oxidativo, além de contribuir para efeitos alérgicos e potencial carcinogênico (Valavanidis et al., 2008). Portanto, a determinação composição química das partículas presentes no ar são muito relevantes para o apontamento da qualidade do ar.

4.2 Fontes geradora do material particulado atmosférico

Estudo realizado por Hopke et al. (2020) com a contribuição de diversos trabalhos relacionados à fontes geradoras de material particulado ao redor do mundo, obteve a caracterização da composição dos elementos gerados pelas diversas fontes de emissões de partículas ao ar a nível global.

Espécies Inorgânicas Secundárias estão relacionadas aos seguintes elementos: sulfato, nitrato e aerossóis inorgânicos secundários misturados, sendo o sulfato e nitrato tipicamente gerados através da oxidação de SO_2 e NO_2 . A emissão de SO_2 está relacionada à queima de enxofre presente em combustíveis fósseis, utilizado em larga escala em sistemas à combustão como em cabines elétricas movidas à carvão e motores marítimos, e veículos automotores movidos à diesel. O NO_2 é formado a partir de emissão de NO na combustão em altas temperaturas de gás, combustível líquido e carvão. A poeira é uma fonte que abrange uma grande quantidade de tipos de partículas, incluindo solo natural e poeira do deserto, suspensos na atmosfera através de vento e de ressuspensão relacionada ao tráfego de veículos. Além desses contribuintes para a composição da poeira, metais advindos da frenagem de veículos automotivos (Cu, Sb, Si, Fe), desgaste de pneus (Zn) e emissões de óleo lubrificante (Ca, Ba, Zn). O sal marinho é uma fonte geradora de sódio e cloreto ao MP. A Indústria é uma fonte para uma grande diversidade de elementos, uma vez que há diversos tipos de indústrias, portanto, as fontes são muito diversificadas. A queima de biomassa apresenta emissões de potássio como resultado de sua atividade (Hopke et al., 2020).

O Black Carbon (BC), de acordo com Janssen et al. (2021) e Bond et al. (2013), compõe grande parte do $\text{MP}_{2,5}$ – Material Particulado fino ($d < 2,5 \mu\text{m}$) – sendo formado predominantemente a partir da queima de combustíveis fósseis para transportes, combustíveis sólidos para indústrias, queima residencial de madeira e carvão, queima a céu aberto de biomassa e centrais elétricas que utilizam óleo pesado ou carvão. Portanto, a estimativa do teor de BC presente no material particulado atmosférico urbano é importante para avaliar a intensidade das atividades envolvendo combustão de combustíveis fósseis. De acordo com Janssen et al. (2012), a quantificação do teor de BC presente no ar tem se mostrado um indicador mais consistente se comparado com valores de concentração em massa do MP, quando se tem por objetivo avaliar os impactos do MP na saúde humana, isso porque o BC é fruto direto de processos de combustão e porque pode atingir alvéolos pulmonares (Arbnex et al., 2012).

Hopke et al. (2020) estimaram também a contribuição de cada tipo de fonte para o MP, em diferentes regiões ao redor do mundo. No Brasil, aerossóis inorgânicos secundários lideram como fonte para a formação do MP fino, seguida de atividade relacionadas ao tráfego de veículos, queima de biomassa, poeira, queima de carvão, sal marinho e atividades industriais. Em relação ao MP grosso, os aerossóis também são os que mais contribuem, seguido por queima de biomassa, poeira, sal marinho, tráfego de veículos,

atividades indústrias e queima de carvão. A **Figura 4** apresenta de contribuição média das fontes do material particulado atmosférico MP2,5 em diversas localidades do mundo, e a **Figura 5** a contribuição média das fontes do material particulado atmosférico MP10 em diversas localidades do mundo.

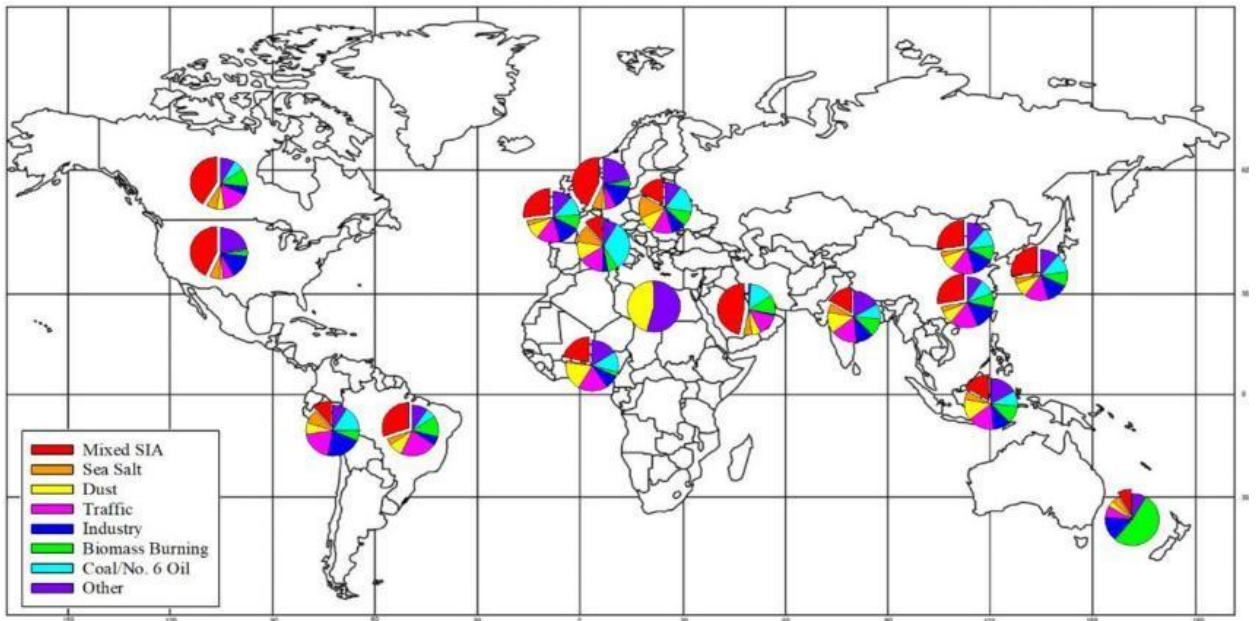


Figura 4 -Contribuição média das fontes do material particulado atmosférico MP2,5 em diversas localidades do mundo segundo Hopke et al. (2020).

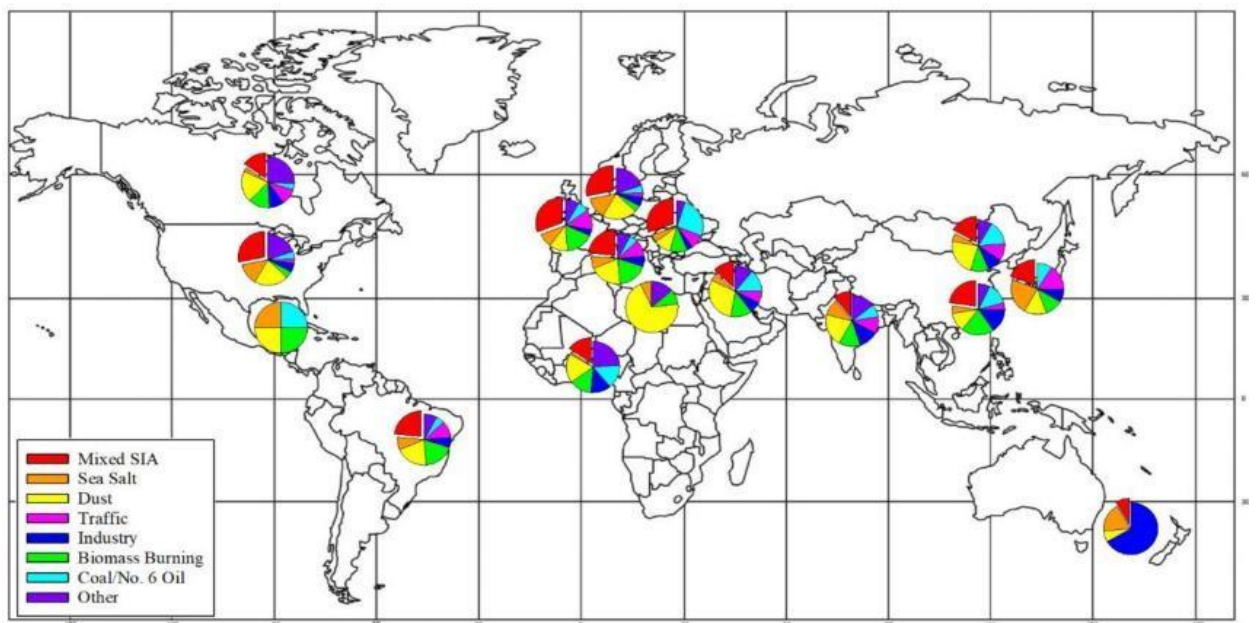


Figura 5 - Contribuição média das fontes do material particulado atmosférico MP10 em diversas localidades do mundo segundo Hopke et al. (2020).

Na Região Metropolitana de São Paulo (RMSP), veículos rodoviários e emissão por indústrias são as fontes que mais contribuem para o material particulado, sendo responsável 40% e aproximadamente 60%, respectivamente, ao PM10 e PM2,5 (CETESB, 2015). As partículas de maiores tamanhos estavam em maior abundância na RMSP no passado, mas com o passar do tempo o MP2,5 foi se igualando percentualmente ao MP10. As emissões advindas da combustão estão associadas ao MP2,5 e as emissões mecânicas envolvendo

frenagem e desgaste de peças estão relacionadas ao MP10. Portanto, as emissões de combustão estão sendo contribuindo mais ao material particulado do que as emissões mecânicas, com o passar do tempo. Um fator meteorológico responsável por contribuir com o aumento da poluição ocorre em São Paulo por conta do grande número de edifícios altos e superfícies de concreto presentes na cidade é o fenômeno de inversão térmica, causando a formação de poluição do ar episódios com altas concentrações de PM causado pela baixa circulação de ventos, e concentração de partículas presentes ao ar (Kukkonen et al., 2005). A queima de biomassa da safra da cana também é uma fonte que contribui para a poluição urbana na RMSP (Kumar et al., 2016). Além disso, o sal marinho atua como fonte de partículas transportadas da orla marítima, apresentando contribuições para as concentrações de MP registradas na Região Metropolitana de São Paulo (Miranda et al., 2011; Souza et al., 2014).

4.3 Material particulado e saúde humana

A poluição atmosférica pelo MP apresenta grande risco à saúde humana, segundo a Organização Mundial da Saúde (OMS), chegando a causar 7 milhões de mortes por ano, gerando doenças respiratórias e pulmonares, e ainda alguns tipos de câncer. Estudos realizados por Bell et al., (2014) em quatro cidades nos Estados Unidos, buscaram evidências para associar a exposição a constituintes específicos do Material Particulado fino (MP2,5) e a entrada em hospitais por queixas de doenças respiratórias e cardiovasculares.

O MP2,5 advindo de poeira de estrada estão relacionados a hospitalizações por problemas cardiovasculares. Os elementos associados a este tipo de fonte são cálcio, BC, vanádio e zinco. As internações por doenças respiratórias, por sua vez, foram relacionadas às fontes de poeira rodoviária e sal marinho, e os elementos associados foram: alumínio, cálcio, cloro, BC, níquel, silício, titânio e vanádio. Portanto, o estudo apresenta evidências de que algumas partículas presentes no MP são mais perigosas à saúde humana do que outras. Sendo assim, analisar as fontes de emissões de material particulado, e aplicar políticas de contenção associadas a tais fontes pode ser uma estratégia mais efetiva no controle da qualidade do ar (Bell et al., 2014).

Estudos demonstram que a exposição ao MP2,5 pode resultar em espessamento da parede brônquica, aprisionamento do ar, nódulos pulmonares, gerando inflamação bronquiolar, peribronquiolar e dos ductos alveolares (Calderón-Garcidueñas et al., 2006). Além disso, o MP2,5 está relacionado a um agravamento de crises de asma, com particular atenção às crianças (Mar et al., 2005). Já em relação ao sistema circulatório, a exposição humana ao material particulado pode causar o comprometimento do coração, dos vasos e da circulação sanguínea. Devido à capacidade de penetração MP fino, estas partículas são capazes de penetrar na circulação e atingir diversos locais no organismo. Além disso, o material particulado também é responsável por provocar efeitos cardiovasculares sistêmicos,

como alteração do ritmo cardíaco, isquemia miocárdica, alterações no sistema de coagulação sanguínea e até a quadros extremos, como o desencadeamento de morte súbita (Fernandes et al., 2009).

4.4 O material particulado em ambientes internos e externos

Estudos realizados por Tofful et al. (2021) apresentaram uma análise a respeito da contribuição de ambientes internos e externos para a qualidade do ar em um estudo de caso realizado em uma região central na Itália. O estudo, portanto, foi desenvolvido com o objetivo de avaliar a composição química do material particulado atmosférico fino coletado em ambientes internos e externos domiciliar, e buscou também compreender o peso de cada ambiente para a formação do material particulado presente nos arredores da residência. Além disso, o estudo teve como objetivo relacionar a composição do MP associada à presença/ausência da circulação de pessoas no ambiente de estudo.

Ao se analisar os resultados composicionais do material coletado nos ambientes externos e internos, constatou-se altas concentrações de carbono orgânico no particulado relacionado à ambientes internos. Ambientes domésticos são importantes fontes de material particulado orgânico, os mesmos advindos de material biológico humano como partes de pele que se soltam no ambiente, cabelos, entre outros (Marcovecchio et. al, 2021). Além destas fontes biológicas, há o fator de remobilização de poeira, causado pela movimentação de pessoas no ambiente, e também durante atividades domésticas como limpeza dos ambientes, varrer ou aspirar (Quian et. al., 2014; Naaroff et al., 2004). O hábito de fumar representa também uma fonte geradora de partículas tóxicas ao ambiente. Estudos mostram que que Tálio , Cério, Cádmio , Lantânio são elementos traçadores para esta fonte (Drago et al. 2018; Bohlandt et al. 2012), muito comum em ambientes internos. Estudos mostram que apesar do ambiente interno sofrer interferências em sua composição devido à sua interação com ambientes externos, que por muitas vezes atuam como fonte de diversos elementos que são capazes de se transportar de um ambiente para outro, os ambiente externos são marcados por fontes pontuais que podem ser responsável por alterar a composição do MP em um ambiente interno e fechado, com baixa circulação de ar. A utilização de secadores de cabelo pode ser fonte de Cu, e o hábito de fumar pode aumentar a concentração de cádmio no ambiente. Portanto, Ainda que ambientes internos sofram a ação de fontes externas, atividades humanas realizadas dentro do ambiente, também alteram a composição do MP (Tofful et al., 2021).

4.5 Material particulado: estudo de caso em São Paulo – SP

A Região Metropolitana de São Paulo (RMSP), segundo o IBGE, comporta 22 milhões de habitantes e sete milhões de veículos, sendo responsável pelas altas taxas de poluição no ar. Além disso, segundo dados de 2019 fornecidos pela prefeitura de São Paulo, a cidade de São Paulo é composta por 1.7 milhão de idosos, ou 14.7% da população.

Devido à maior vulnerabilidade deste grupo, por conta de suas funções respiratórias, metabólicas e imunológicas em geral serem mais comprometidas pelo fator da idade, frente aos efeitos na saúde causados por índices negativos em relação à qualidade do ar, estudos realizados por Souza et al. (2021) buscaram por quantificar os riscos à saúde humana causados pelo material particulado presente em ambiente interno e externo em um asilo localizado na zona sul da cidade de São Paulo, região com uma das maiores taxa de população idosa na cidade.

Analisando o black carbon (BC), os valores obtidos apresentam boa correlação entre os dois ambientes, indicando que o BC medido em ambiente interno sofre influência de fontes externas geradoras deste material, que penetra no ambiente interno através de janelas e outras entradas de ar presentes no asilo. Portanto, por mais que um ambiente interno seja limpo, a qualidade do ar neste ambiente pode ser comprometida por fontes externas (Souza et al., 2021). Analisando a composição do MP em relação a elementos traços, S, K e Na foram os que apareceram em maior abundância. Elementos como Cr e Pb, presentes no MP, estão relacionados a fontes antropogênicas veiculares e emissão industrial (Pereira et al., 2017). A presença de partículas de Cr e Pb acendem um alerta para o risco à saúde dos idosos, pois apresentam alto potencial carcinogênico (Kham et al. 2016). Cu, Ni, Cr, e Zn, presentes no material coletado, estão associados a emissão de escapamentos de veículos e uso de aditivos e lubrificantes, enquanto Si, Fe, Ca, Al, estão majoritariamente associados à ressuspensão de poeira de rua e atividades de construção civil.

4.6 Padrões de qualidade do ar em órgãos de vigilância

Em consulta ao site da Companhia ambiental do Estado de São Paulo – CETESB, há um histórico em relação às normas que regulam a qualidade do ar, com início em 1976, através do Decreto Estadual nº 8468/76, com o estabelecimento pelo IBAMA – Instituto Brasileiro de Meio Ambiente dos primeiros parâmetros de qualidade do ar, aprovado pelo CONAMA – Conselho Nacional de Meio Ambiente, consolidado na resolução CONAMA nº 03/90. Mas, em 2008 estes padrões foram revistos, e o Estado de São Paulo passou a adotar novos padrões de qualidade, em consonância com diretrizes estabelecidas pela OMS, com a participação de diversas entidades sociais. Esta alteração foi então consolidada no Decreto Estadual nº 59113 de 23/04/2013, com o estabelecimento de novos padrões de qualidade do ar, com a implementação de metas para reduzir a poluição atmosférica a níveis aceitáveis.

A **Tabela 1** apresenta valores de referência para o padrão de qualidade estabelecidos em 2013 pela Companhia Ambiental do estado de São Paulo junto ao Conselho Nacional do Meio Ambiente, em comparação aos valores de referência da Organização Mundial da Saúde, atualizados em 2021. Os órgãos determinam uma concentração máxima desejada para um período de 24h e para a média anual.

Tabela 1 - Padrões de qualidade do ar CETESB/CONAMA, (2013) e OMS, (2021) para concentrações de MP_{2,5} e MP₁₀.

Poluente Atmosférico	Período de Referência	CETESB/CONAMA (µg/m³)	OMS (µg/m³)
partículas inaláveis (MP ₁₀)	24h	100	45
	Anual	35	15
partículas inaláveis finas (MP _{2,5})	24h	50	15
	Anual	17	5

5 MATERIAIS E MÉTODOS

A metodologia para o estudo do Material Particulado Atmosférico (MP) presente no pátio e no telhado do Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo consistiu na realização de diversas atividades de campo e laboratoriais, indo desde a coleta do material a ser analisado do ponto de vista composicional, de sua distribuição ao longo do período analisado, como também os métodos analíticos utilizados para a realização de tal estudo. As etapas da metodologia aplicadas ao estudo são descritas abaixo, em tópicos.

5.1 Coleta do material particulado

A coleta de material particulado atmosférico foi realizada entre os dias 30 de maio e 13 de junho de 2022, utilizando equipamentos de amostragem do tipo dicotômico que permitem a coleta de dois grupos de tamanho de partículas (fração fina $d < 2,5 \mu\text{m}$ – MP_{2,5} e fração grossa $2,5 < d < 10 \mu\text{m}$ – MP_{2,5-10}) em membranas de policarbonato de 47 mm de diâmetro e 8,0 μm e 0,4 μm de diâmetro de poro, respectivamente, para cada ciclo de amostragem. A **Figura 6** apresenta uma esquematização do amostrador do tipo dicotômico, com seus componentes, e a **Figura 7** apresenta fotos dos componentes do amostrador utilizado para a coleta.

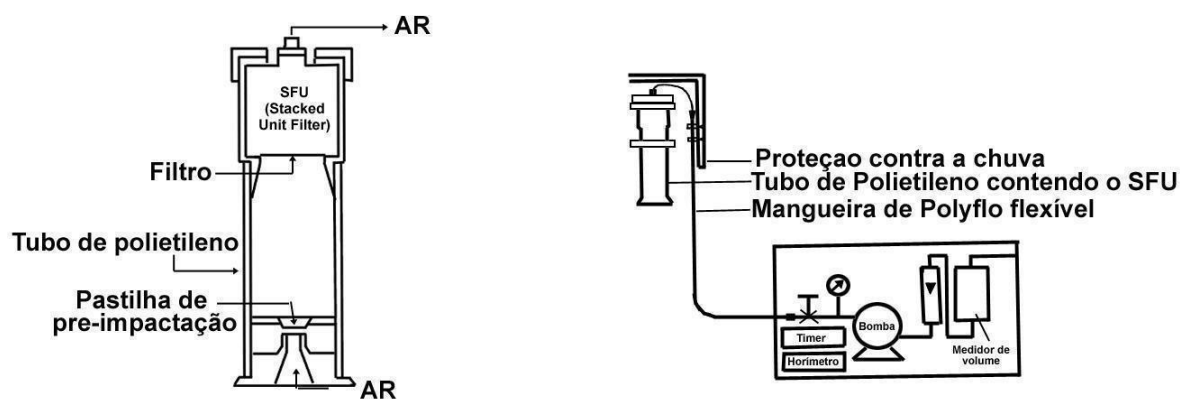


Figura 6 - Ilustração do esquema do amostrador do tipo dicotômico, com seus componentes.

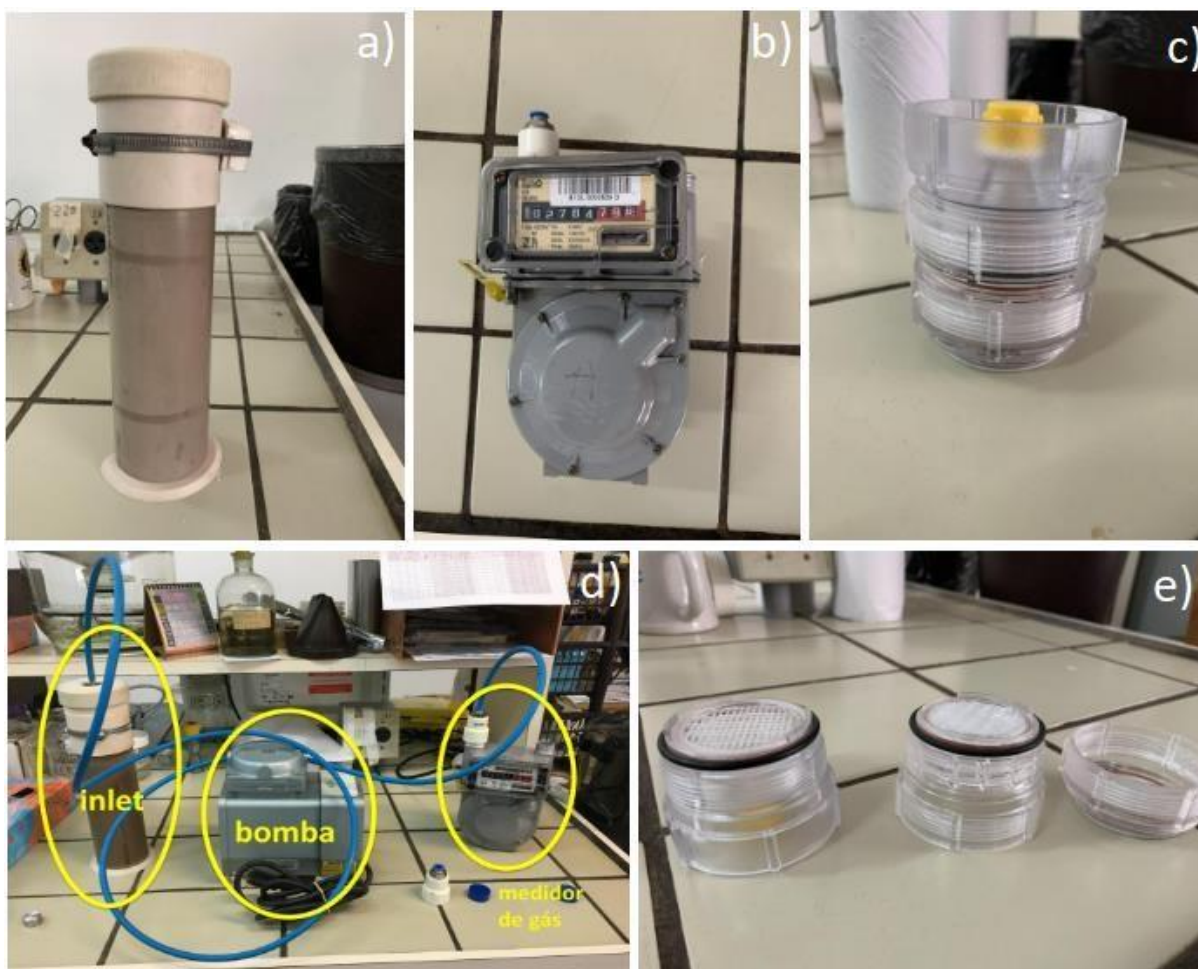


Figura 7 - a) (Inlet); b) Relógio medidor de gás; c) Suporte com os dois filtros; d) componentes acoplados; e) Suporte para filtros fino e grosso desmontado.

Os equipamentos foram instalados nas dependências do Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo, em dois ambientes distintos, para possibilitar uma comparação entre os resultados obtidos para os dois locais de coleta. Um amostrador foi colocado no pátio do instituto, um local fechado, mas com entradas para circulação de ar e um intenso fluxo de pessoas ao longo do dia, e um segundo amostrador foi instalado no telhado do mesmo, um local totalmente aberto para a circulação de ar e fluxo nulo de pessoas. O período de coleta

foi de 15 dias, sendo que os filtros dos amostradores foram trocados a cada 24h, com início e fim das coletas às 16h, entre os dias 30/05/2022 e 13/05/2022.

5.2 *Pesagem dos filtros ara determinação da massa de mp coletado*

Antes da coleta, os filtros foram pesados em balança analítica (**Figura 8**) em condições de temperatura e umidade controladas (25°C, 50% umidade relativa) no LAPat (Laboratório de Análise de Processos Atmosféricos) no IAG-USP. Após o período de coleta, os filtros foram pesados novamente, na mesma balança analítica e condições ambientais, para o cálculo da massa de material particulado coletado em cada filtro.

Para a realização da pesagem, foi utilizada uma pinça para o manejo dos filtros, que foram retirados de um envoltório e colocados um a um na capsula da balança analítica, apresentada na **Figura 8**. Após a colocação dos filtros, a capsula se fecha para que fatores externos não impactem na pesagem. Então os filtros foram armazenados em placas de Petri, para efetiva preservação do material particulado coletado em etapa anterior do trabalho.



Figura 8 - Balança analítica com filtro

5.3 Determinação da composição elementar por EDFRX

A determinação da composição elementar do MP coletado nos filtros foi realizada por fluorescência de raio-x por energia dispersiva (EDXRF). Os espectros para frações finas foram acumulados por 900 s nas seguintes condições: filtro Al, vácuo como caminho de raio-X, colimador de 10 mm de diâmetro, faixa de energia de 10 a 20 keV, 50 tensão do tubo de kV, um tubo de raios X Rh e um detector de Si (Li). Analisamos os elementos Na, Mg, Al, Si, P, Cl, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Se, Br, Pb. Os espectros foram reduzidos com o software WinQXAS, disponível no site da Agência Internacional de Energia Atômica (<http://www.iaea.org/OurWork/ST/NA/NAAL/pci/ins/xrf/pciXRFdown.php>).

5.4 Quantificação do *Black Carbon*

A determinação do percentual de Black Carbon se deu através do equipamento Refletômetro de Manchas de Fumaça (Modelo EEL 43 M). As medições foram realizadas no laboratório LAPat do IAG – USP. Para cada filtro, foram realizadas duas medidas, e o valor final foi calculado a partir da média dessas duas medidas. A **Figura 9** apresenta o equipamento EEL no momento da realização de uma medida.



Figura 9 - Refletômetro de Manchas de Fumaça - EEL 43M.

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 Dados meteorológicos

Os dados climáticos foram obtidos no site do Instituto Nacional de Meteorologia, link disponível em. A **Figura 10** apresenta os valores de Temperatura média e Umidade Relativa do ar para cada dia durante o período em análise. A temperatura média em relação aos 15 dias foi de 17°C, variando entre 8°C e 25°C, sendo 30/05/2022 o dia mais quente e 13/06/2022 o dia mais frio do período. A Umidade Relativa do ar apresentou um valor médio de 76 %, variando de 29% a 97%, sendo 12/06 o dia com a umidade relativa mais baixa, e dia 02/06 o mais úmido.

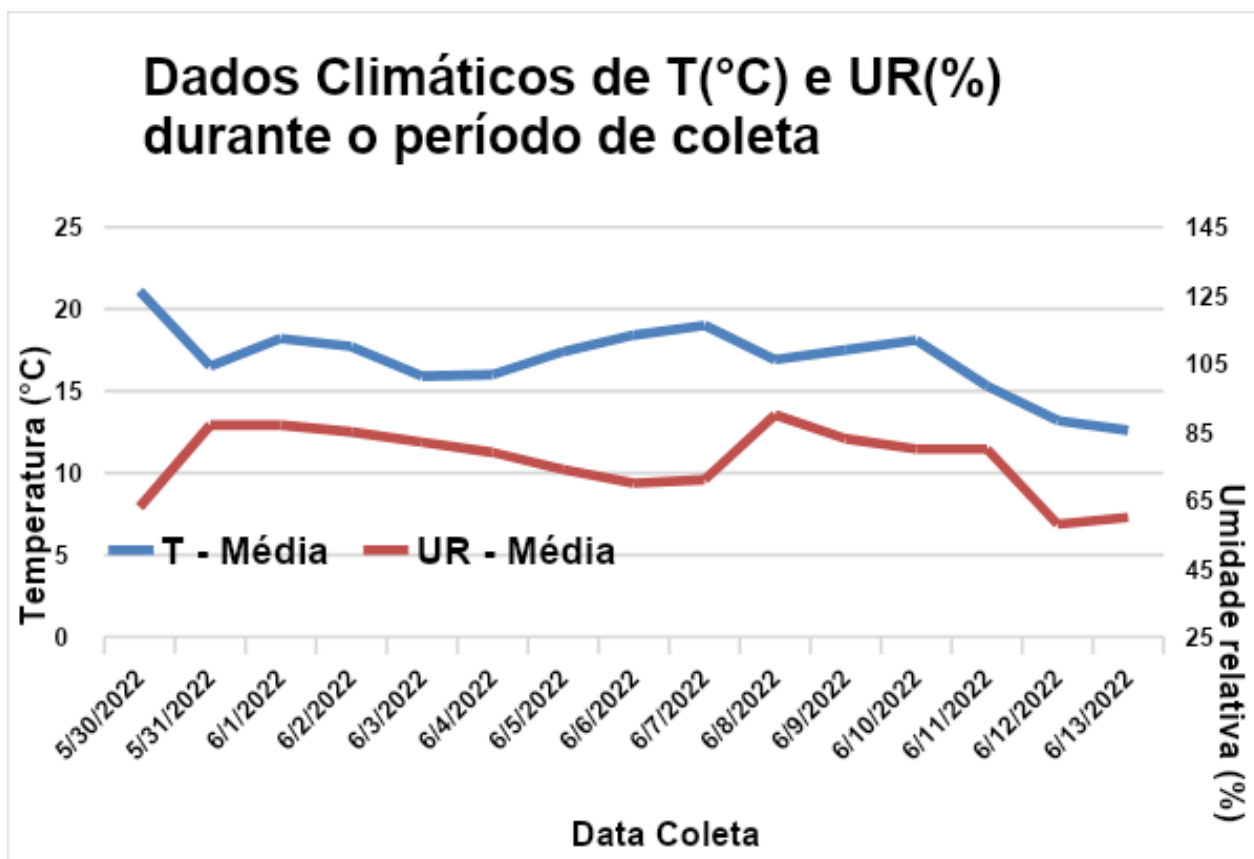


Figura 10 - Dados metodológicos de temperatura e umidade relativa do ar obtidos para o período de coleta.

A **Figura 11** apresenta a precipitação diária acumulada em mm, durante o período de coleta do MP, com um acúmulo total neste período de 71,6 mm. Os dias 30/05 e 10/06 foram os que apresentaram maiores volumes de chuva, ambos com valores acumulados de precipitação acima de 20 mm. Este fator meteorológico influi fortemente sob a coleta do material particulado, pois chuvas intensas promovem a lavagem da atmosfera, promovendo a diminuição das partículas presentes no ar.

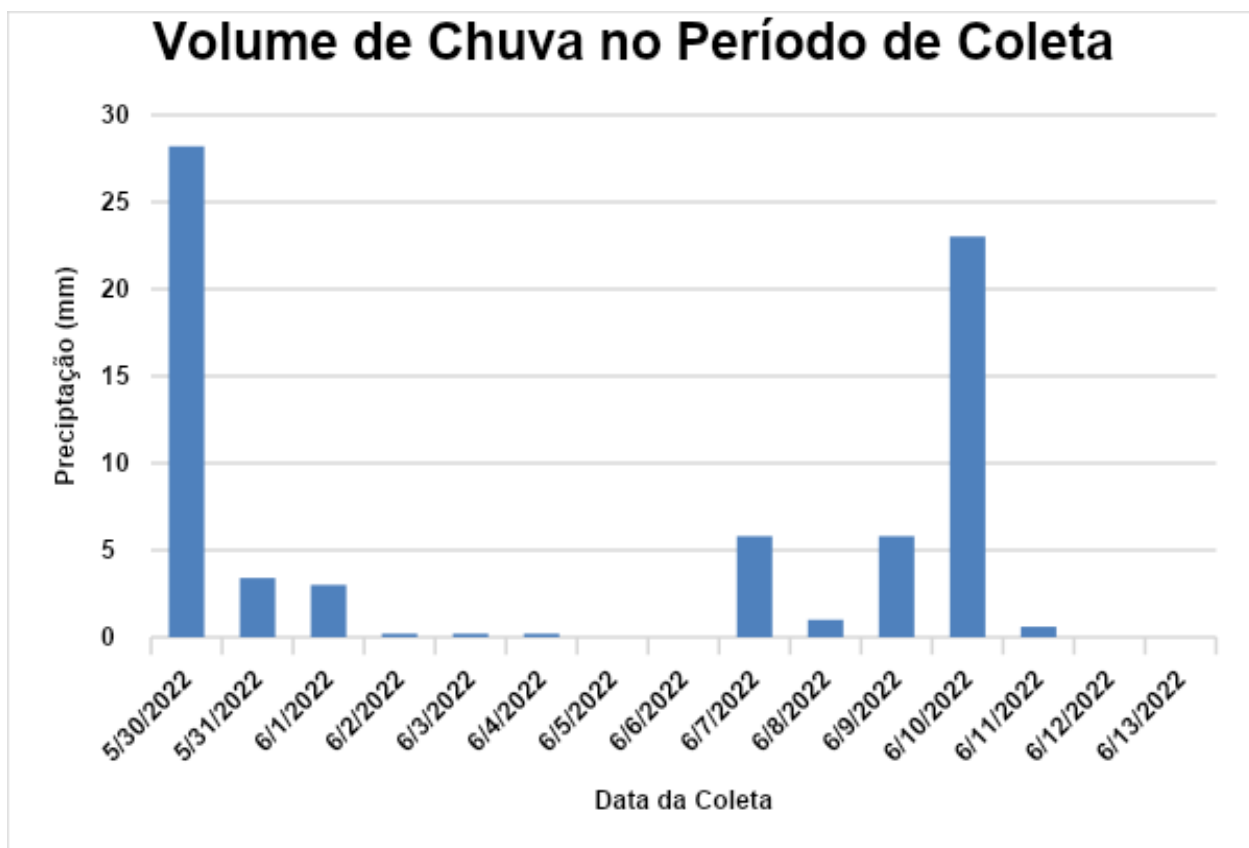


Figura 11 - Precipitação diária acumulada durante o período de coleta do MP.

Os valores médios de velocidade do vento (em (m/s)) são apresentados na **Figura 12**. A amplitude de velocidade para o período foi de 1,56. O dia com o maior valor foi 10/06/2022, com a velocidade média de ventos chegando a 2,31 (m/s). No dia 08/06/2022, foi observado o menor valor médio de velocidade de ventos, com o valor de 0,75 (m/s). A média de velocidade durante os 15 dias foi de 1,42 (m/s).

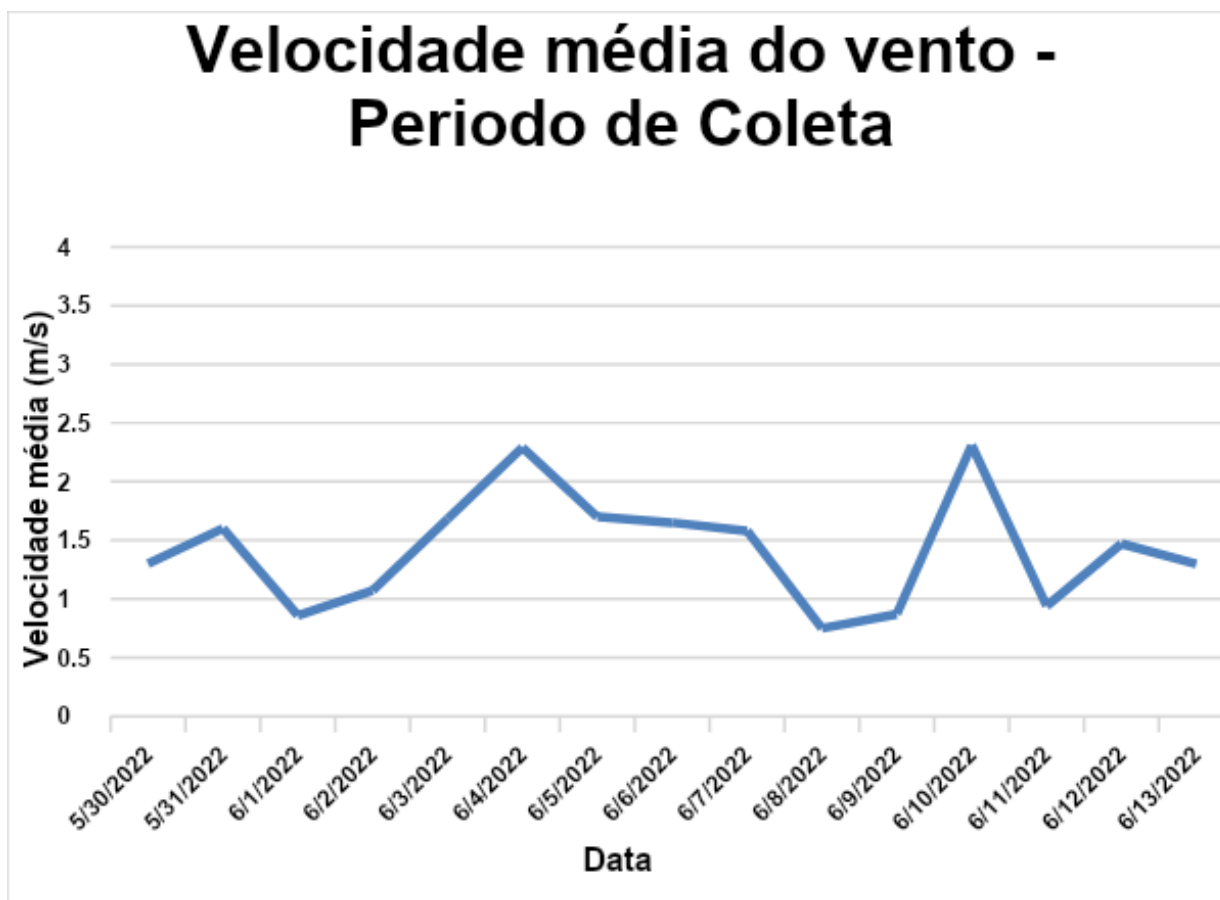


Figura 12 - Variação diária da velocidade média do vento (m/s) durante o período de coleta.

Os dados meteorológicos de direção predominante do vento são apresentados na **Figura 13**. Em 13 dos 15 dias analisados, o vento apresentou direção predominante de circulação à sudoeste, com alguma variação para sul ou leste. Nos dias 10/06 e 12/06, a circulação de ventos foi anômala, tendo em vista o padrão de circulação de à sudeste, na primeira data, o vento apresentou direção média para sudoeste, e na segunda data a circulação média diária foi à noroeste.

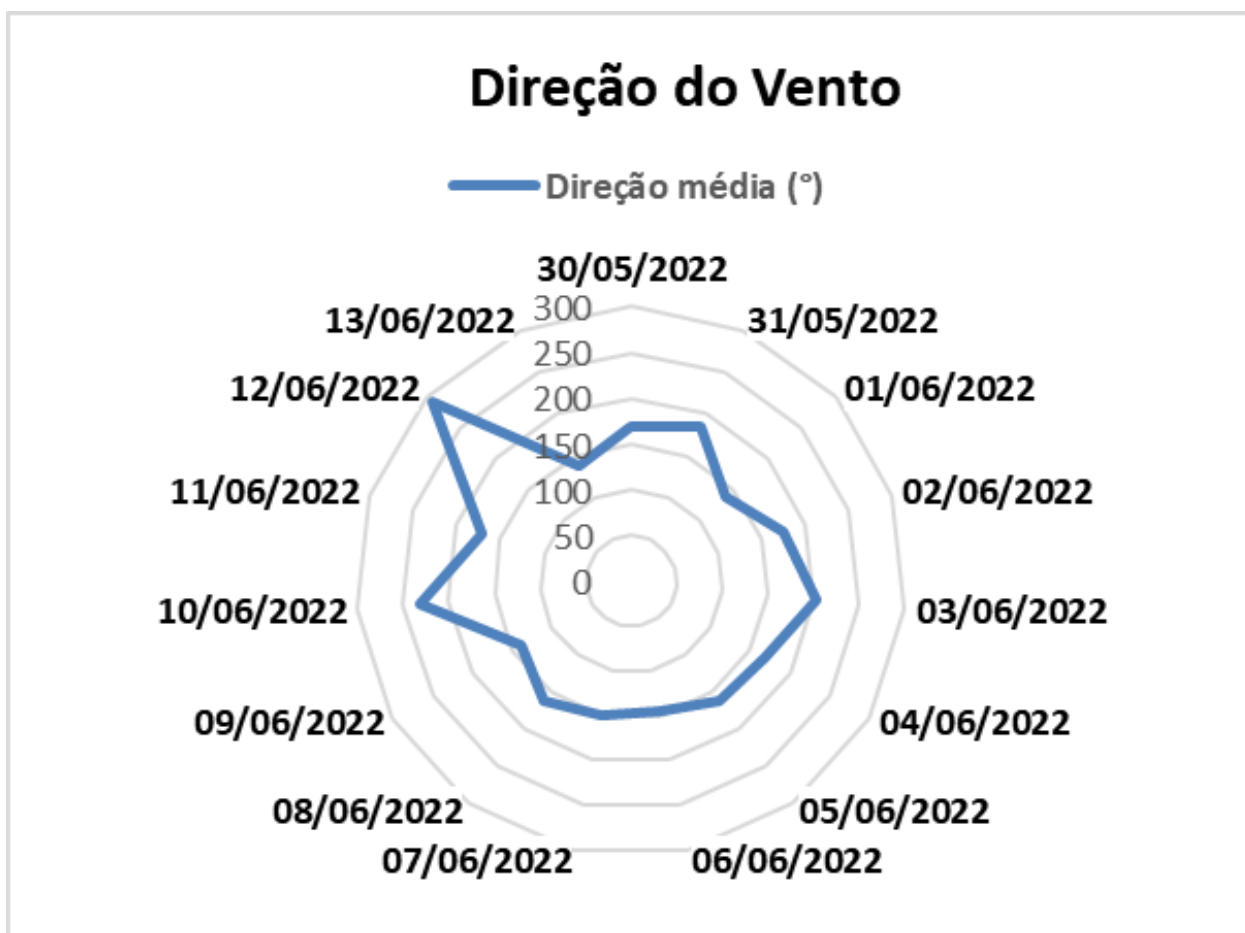


Figura 13 - Direção média de circulação de vento apresentado durante o período de coletas.

6.2 Concentração em massa do material particulado

O medidor de gás acoplado ao amostrador utilizado para a coleta do MP fornece o valor em volume de ar que passa pelo sistema de filtros durante o período de coleta. Com as informações e volumes inicial e final para o período de 24h foi possível determinar a variação volumétrica de ar para o período desejado e calcular a concentração em massa do MP coletado, em microgramas por metro cúbico. Para as coletas realizadas entre os dias 31/05/2022 e 06/06/2022, o medidor de volume instalado junto ao amostrador do telhado apresentou problemas técnicos, e os valores apresentados ficaram muito destoantes dos demais valores obtidos, e em alguns casos os valores não foram registrados pelo medidor. Então, neste intervalo de datas foi utilizada a média dos outros valores obtidos e que apresentam valores próximos entre os diferentes dias de coleta, no intuito de melhor inferir as concentrações do MP sem ter o prejuízo de ter vários dias sem obtenção de dados.

As **Figura 14** e **15** apresentam a variação das concentrações diárias ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) do material particulado atmosférico coletados no ambiente externo (telhado) e interno (pátio), respectivamente, durante o período de coleta para o MP fino e MP grosso.

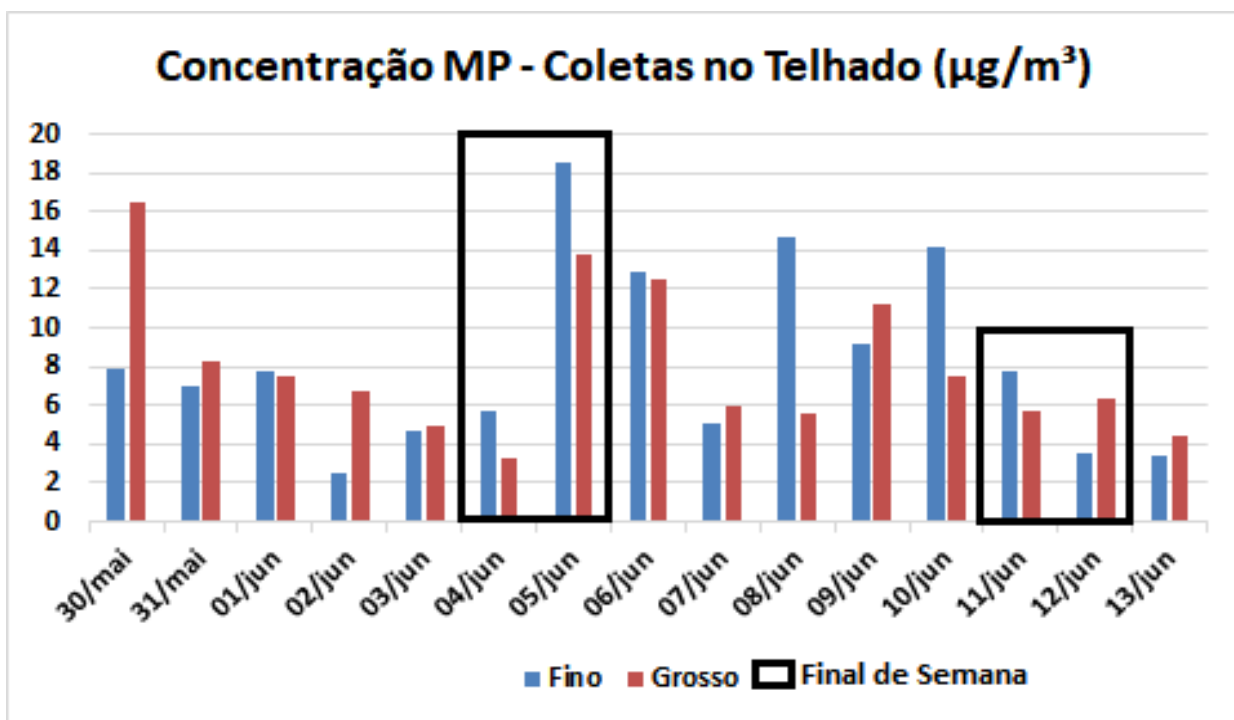


Figura 14 - Concentração do MP coletado em ambiente externo no IGc, nas frações fina e grossa.

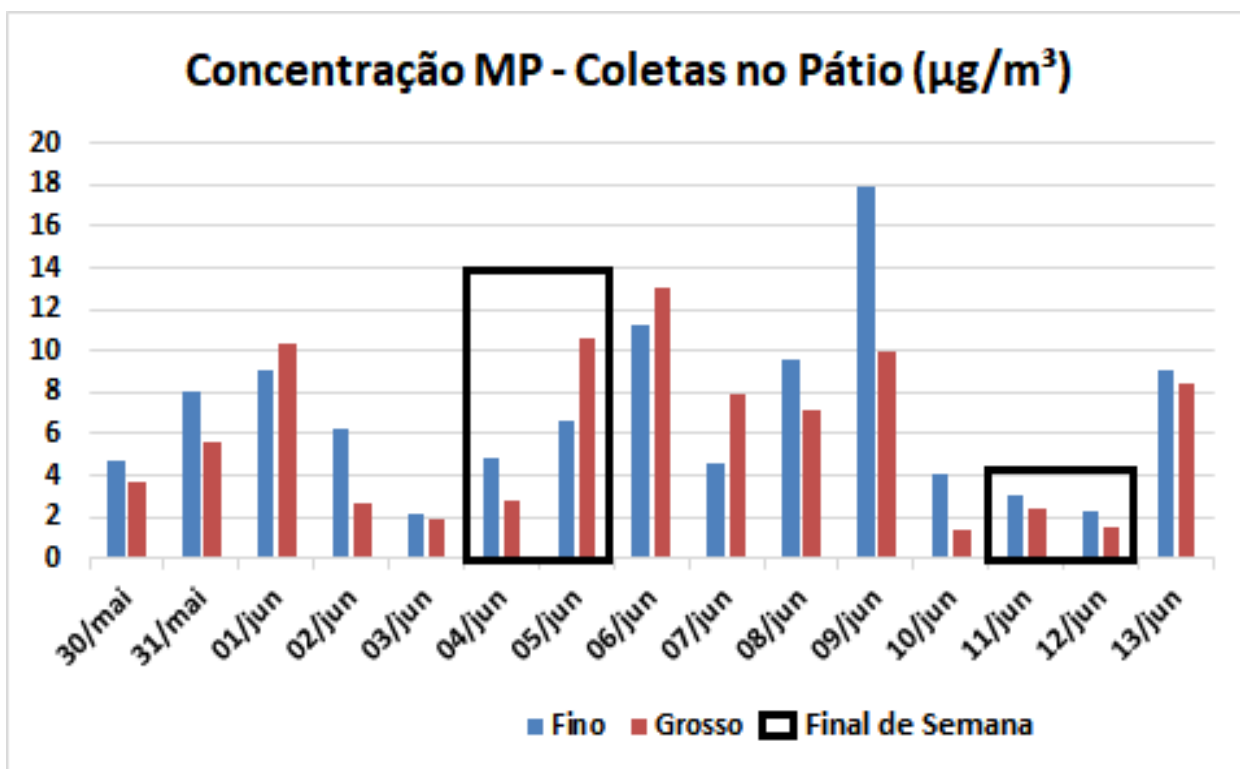


Figura 15 - Concentração do MP coletado em ambiente interno no IGc, nas frações fina e grossa.

Os valores de concentração do material particulado coletados em ambiente externo, ou seja, no telhado do Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo, apresentam-se de maneira heterogênea. A média de concentração do MP fino em relação aos 15 dias de coleta foi de $8,30 \mu\text{g}/\text{m}^3$, com o maior valor obtido dia 05/06/2022, de $18,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$. O menor valor registrado foi de $2,49 \mu\text{g}/\text{m}^3$, dia 02/06/2022. O material grosso coletado, também

apresentou-se de maneira heterogênea. A média obtida em relação ao período de coleta foi de 8,01 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, valor considerado próximo à média de concentração do MP fino. O valor mais elevado foi de 16,46 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, registrado dia 30/05/2022, e o valor mais baixo registrado foi 3,23 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, dia 04/06/22. A média considerando as concentrações de MP finos e grossos foi de 8,15 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. A Tabela 2 apresenta os valores de média, desvio padrão, variância, valores máximos e mínimos e amplitude do MP fino e grosso coletado em ambiente externo e interno

Tabela 2 - Valores estatísticos do MP fino e grosso coletados em ambiente externo e interno.

Parâmetros	Telhado		pátio	
	Fino	grosso	fino	grosso
Média	8,305082662	8,01414102	6,88387689	5,963871736
Desvio Padrão	4,734389047	3,792424354	4,152949117	3,933679605
Variância	22,41443965	14,38248248	17,24698637	15,47383524
Mínimo	2,494202074	3,238086903	2,084263808	1,391070961
Máximo	18,50960487	16,46090535	17,93156394	13,06868996
Amplitude	16,01540279	13,22281845	15,84730013	11,677619

O material particulado atmosférico coletado em ambiente interno, no pátio do Instituto de Geociências, apresentou heterogeneidade em relação aos valores de concentração ($\mu\text{g}/\text{m}^3$), obtidos durante o período de coletas. Para o MP fino, o valor médio de concentração foi de 6,88 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$), valor máximo registrado no dia 09/06/22, de 17,93 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) , e mínimo obtido dia 03/06/22, de 208 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$). O MP grosso apresentou valor de concentração médio de 5,96 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$), com o maior valor coletado dia 06/06/22, de 13,06 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$), e menor valor obtido dia 10/06/22, no valor de 1,39 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$). Considerando o MP fino e grosso coletado no pátio, a concentração média desses filtros é de 6,42 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$).

A **Figura 16** apresenta a comparação entre os valores médios de concentração de filtros finos e grossos, em ambiente interno e externo.

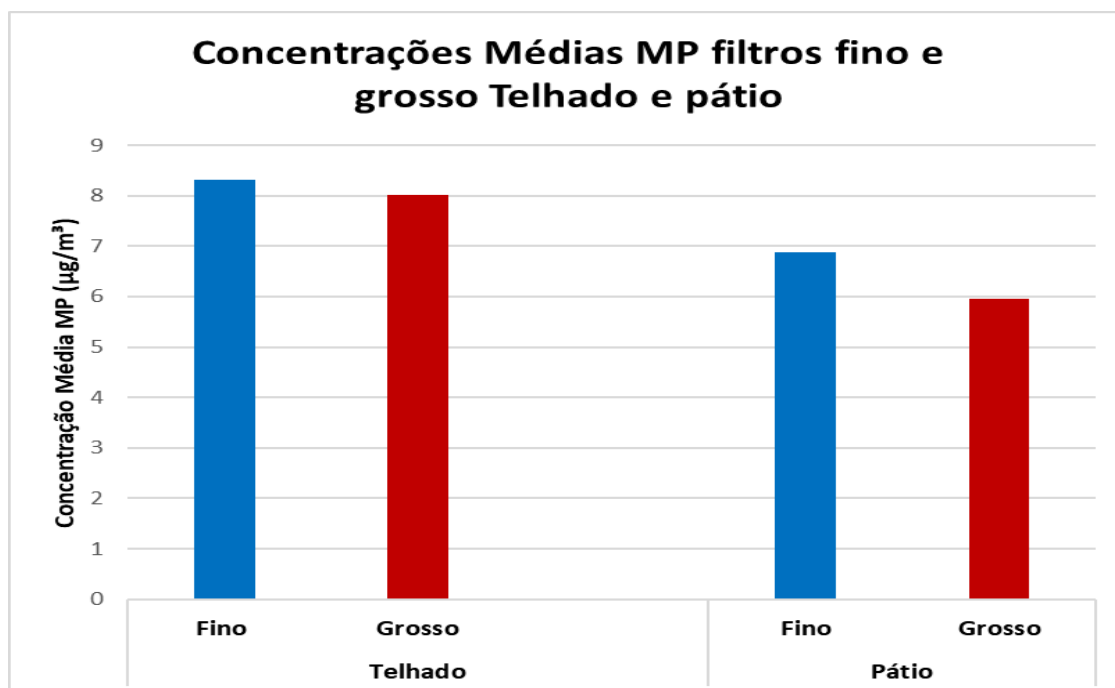


Figura 16 - Concentração média de MP finos e grossos, coletados em ambiente interno e externo do IGc-USP.

Em média, a concentração do MP coletado em ambiente externo foi superior ao coletado em ambiente interno, e em ambos os casos a concentração do particulado fino é superior ao grosso, com isso, há uma maior preocupação com relação às questões epidemiológicas, uma vez que o material particulado mais danoso é o MP_{2,5}, com efeitos à saúde que podem comprometer o sistemas respiratório e circulatório. No caso do sistema respiratório os efeitos na saúde podem ser diversos, como inflamações pulmonares, asma, doença pulmonar obstrutiva crônica e câncer. Já no sistema cardiovascular, os impactos podem ser alteração no ritmo cardíaco, isquemia miocárdica, modificações na coagulação sanguínea, e a progressão de aterosclerose (Fernandes et al, 2009).

O comportamento e padrões de curvas de concentração de componentes do MP ao longo de um período analisado são ferramentas utilizadas em estudos para estabelecer uma relação entre as fontes externas e internas (Tofful et al., 2021).

Este tipo de análise é aplicada à **Figura 17**, que apresenta um gráfico com o comportamento das curvas de concentração do material particulado fino e grosso coletados nos ambientes externo e interno.

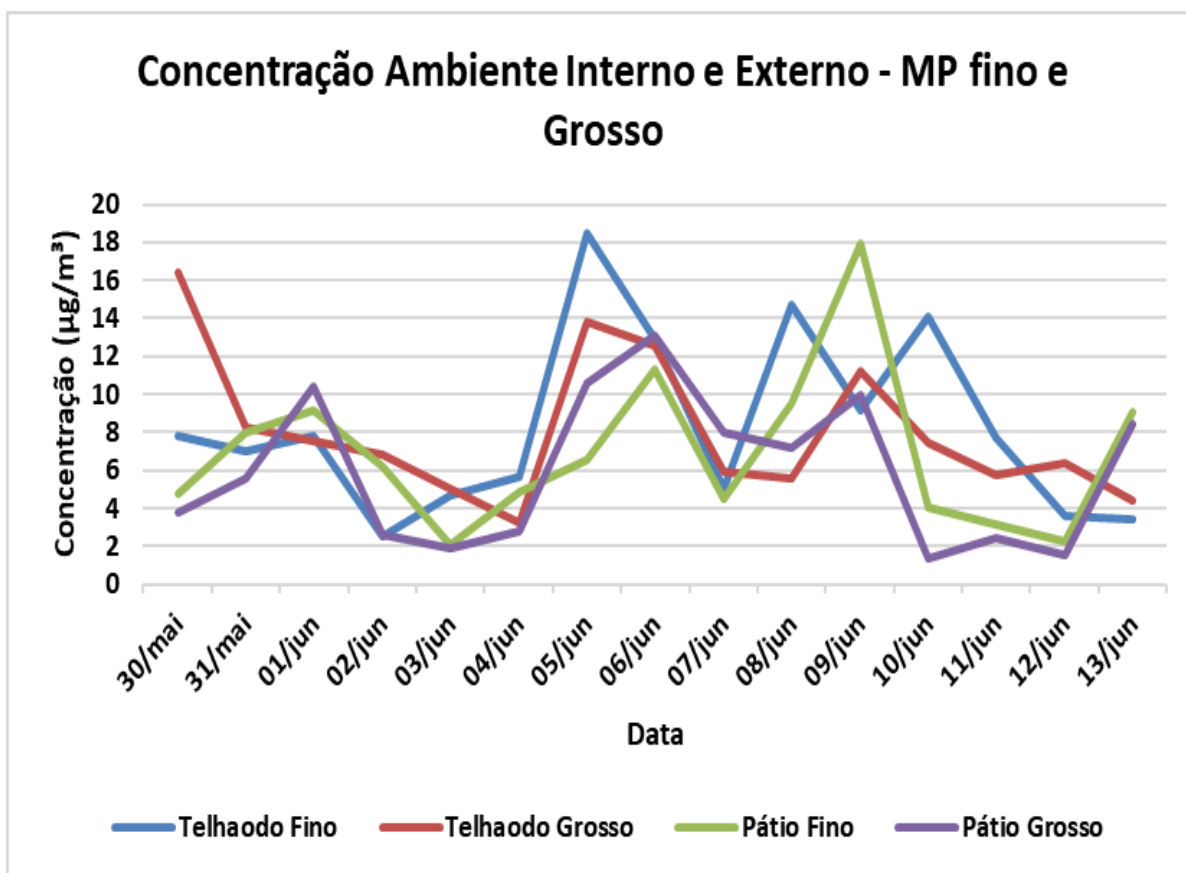


Figura 17 - Concentração do MP em ambiente interno e externo, para filtros finos e grossos.

Observando-se o comportamento médio das curvas que representam os valores de concentrações médias de MP nos dois ambientes, nas frações fina e grossa, é possível avaliar que os ambientes se relacionam quanto à composição do MP, uma vez que os picos em todas as curvas assumem um comportamento parecido, assim como os patamares. Porém, em ambiente interno foi observado que na maioria dos dias houve a predominância do MP fino na composição total ao MP. No telhado, por sua vez, houve uma heterogeneidade maior em relação à maior contribuição ao MP, para as duas frações. Além disso, em ambiente interno o MP sofreu uma queda mais acentuada aos finais de semana, dias com baixa circulação de pessoas no local de coleta, logo, nesses dias houve menor ressuspensão de partículas ao ar. mas, em relação ao MP coletado em ambiente externo, também foi observado uma queda em sua concentração, que pode estar relacionada à menor circulação de veículos nos arredores do Instituto de Geociências, e também à redução de veículos que passam na Marginal Pinheiros, via de grande movimentação de veículos situada próximo à área de estudo. Em um levantamento feito junto ao Museu do Instituto de Geociências e com dados obtidos pela portaria do instituto, se estima que durante o período de coleta houve uma circulação de 1161 pessoas no saguão do IGc. sendo que, desse total, 984 foram alunos de excursões escolares. A média diária de visitantes foi de 89,3 pessoas. 09/06/2022 foi o dia com o maior número de visitantes e alunos circulando pelo prédio, totalizando em 167 pessoas. Portanto, o pico de MP fino observado dia 09 pode estar relacionado a esta grande circulação de pessoas no ambiente interno, além da circulação normal de alunos, funcionários e docentes do Instituto.

Em estudo realizado em um asilo na zona sul de São Paulo (Souza et al., 2021), a média da concentração de material particulado coletado para filtros MP2,5 foi de 22,5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ em ambiente externo e 14,6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ em ambientes internos. Na Cidade do México (Holguin et al., 2003), encontraram valores para concentração de MP2,5 de 37,2 e 35,1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, para ambiente externo e interno, respectivamente, e estudos em um asilo em Tehran apresentou valores de MP2,5 para ambiente externo e interno de 30,09 e 16,9 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, respectivamente. Os valores de concentração média de MP2,5 coletados em ambiente interno e externo do IGc-USP são menores do que estes estudos. Em consulta aos padrões de qualidade do ar para a concentração de MP diários estabelecidos pela pelos órgãos (citar tabela) CETESB/CONAMA ($\text{MP}_{10} < 100 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $\text{MP}_{2,5} < 50 \mu\text{g}/\text{m}^3$), as concentrações do MP fino e grosso obtidas durante o período analisado (citar fig de MP diário) pelo presente estudo estão em níveis aceitáveis, porém, se comparados aos valores de referência da OMS, (2021) ($\text{MP}_{10} < 45 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $\text{MP}_{2,5} < 15 \mu\text{g}/\text{m}^3$), o MP fino coletado em ambiente externo apresentou concentração acima da desejável (18,50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) no dia 05 de junho, e concentrações próximas ao limite dia 08 de junho (14,67 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) e 10 de junho (14,11 $\mu\text{g}/\text{m}^3$). Em ambiente interno, o MP2,5 apresentou concentração acima (17,93 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) dos padrões OMS, no dia 09 de junho.

6.3 Composição elementar do material particulado atmosférico

O método analítico de fluorescência de Raio-X forneceu a concentração dos elementos Na, Mg, Al, Si, P, Cl, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Se, Br, Pb em cada filtro utilizado para a coleta do MP.

A **Tabela 3** apresenta os dados estatísticos dos elementos analisados à partir da coleta do MP no pátio, com informações sobre a concentração média de cada um durante os 15 dias de coleta, o desvio padrão, valores mínimos e máximos.

Tabela 3 - Análise dos Elementos Químicos Presentes no MP do Pátio

Elementos Químicos Pátio (ug/m³)				
Elementos	Média	Std	Min	Max
Na	0,085901	0,097684616	0	0,431942
Mg	0,0038667	0,006881122	0	0,0259905
Al	0,0999453	0,133492255	0	0,645612
Si	0,163961	0,176289119	0	0,653921
P	0,0129057	0,010242811	0	0,0280257
S	0,257909	0,232474358	0	1,004699
Cl	0,0509475	0,085327834	0	0,481422
K	0,104721	0,112025876	0	0,410278
Ca	0,104721	0,112025876	0	0,410278
Ti	0,00743915	0,008432474	0	0,038319
V	0,000169777	0,000189545	0	0,00073785
Cr	0,0013141	0,001972652	0	0,00965411
Mn	0,00178009	0,001595052	0	0,00684537
Fe	0,0904304	0,076742114	0	0,300518
Ni	0,000121416	0,000199063	0	0,00086561
Cu	0,00160099	0,00151293	0	0,00539695
Zn	0,0159575	0,012273108	0	0,045735
Se	3,60975E-05	8,38242E-05	0	0,00040014
Br	0,000556048	0,000614803	0	0,00238805
Pb	0,00105838	0,00093174	0	0,00331001

A **Tabela 4**, apresenta a média de concentração de elementos químicos presentes no MP amostrado no telhado, desvio padrão, valores mínimos e máximos para cada elemento.

Tabela 4 - Análise dos Elementos Químicos Presentes no MP do Telhado

Telhado - Elementos Químicos (µg/m³)				
Elementos	Média	Std	Min	Max
Na	0,1379	0,132025015	0	0,540955529
Mg	0,004081786	0,006518583	0	0,019917717
Al	0,133319122	0,154112151	0	0,677122964
Si	0,332516748	0,346827132	0	1,477887176
P	0,014452091	0,011193926	0	0,03974988
S	0,283614446	0,325390357	0	1,740988054
Cl	0,045316818	0,062150621	0	0,277196116
K	0,091612794	0,070785723	0	0,286184674
Ca	0,146947365	0,135769521	0	0,497653218
Ti	0,009468846	0,00957134	0	0,042393742
V	0,000165963	0,00020333	0	0,000819791
Cr	0,001968956	0,004109824	0	0,021604278
Mn	0,002108071	0,001568355	0	0,006234209
Fe	0,132622981	0,109734912	0	0,442355095
Ni	0,000148244	0,000280162	0	0,000998075
Cu	0,001122795	0,001443495	0	0,006193826
Zn	0,014999364	0,010688274	0	0,046987219
Se	0,000101519	0,000238781	0	0,000987237
Br	0,000317017	0,000557295	0	0,002285827
Pb	0,000884396	0,000983004	0	0,003299936

Ao analisar a concentração média dos elementos químicos que compõem o MP em ambiente interno e externo, Si, S, Ca, Na, K, Cl e Fe são os elementos em maior abundância tanto no pátio como no telhado. Para ambiente interno, o elemento químico com maior abundância é o enxofre, seguido do silício, e o potássio aparece em terceiro lugar. No telhado, há uma pequena inversão, o silício aparece como elemento mais abundante, seguido do enxofre, o cálcio aparece como o terceiro elemento mais presente no MP do telhado. Com exceção do K e Cl, a concentração média dos elementos mais abundantes são mais elevadas no MP coletado no telhado do que no pátio. A **Figura 18** apresenta um gráfico com as concentrações de cada elemento em ambiente interno e externo.

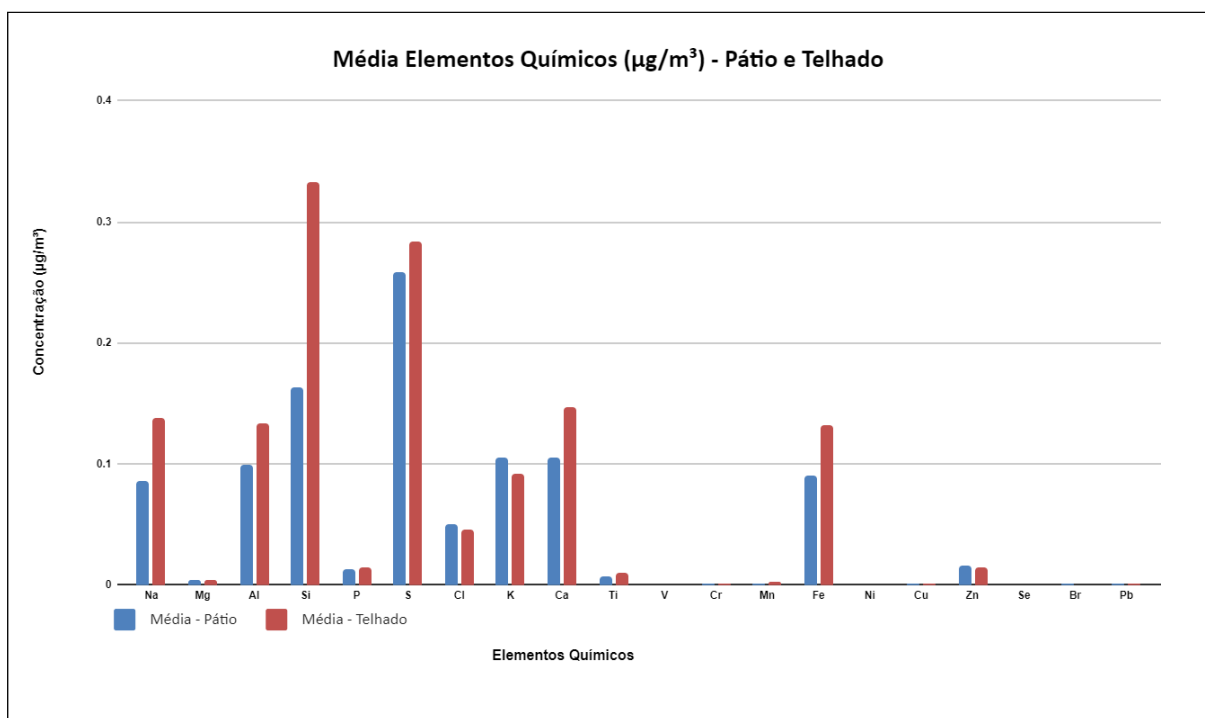


Figura 18 - Concentração média dos elementos químicos presentes no MP em ambiente interno e externo.

A **Figura 19** apresenta o gráfico dos oito elementos mais abundantes no MP fino coletados no pátio (linha azul) e no telhado (linha vermelha), com o padrão de concentração destes elementos ao longo do período de coleta.

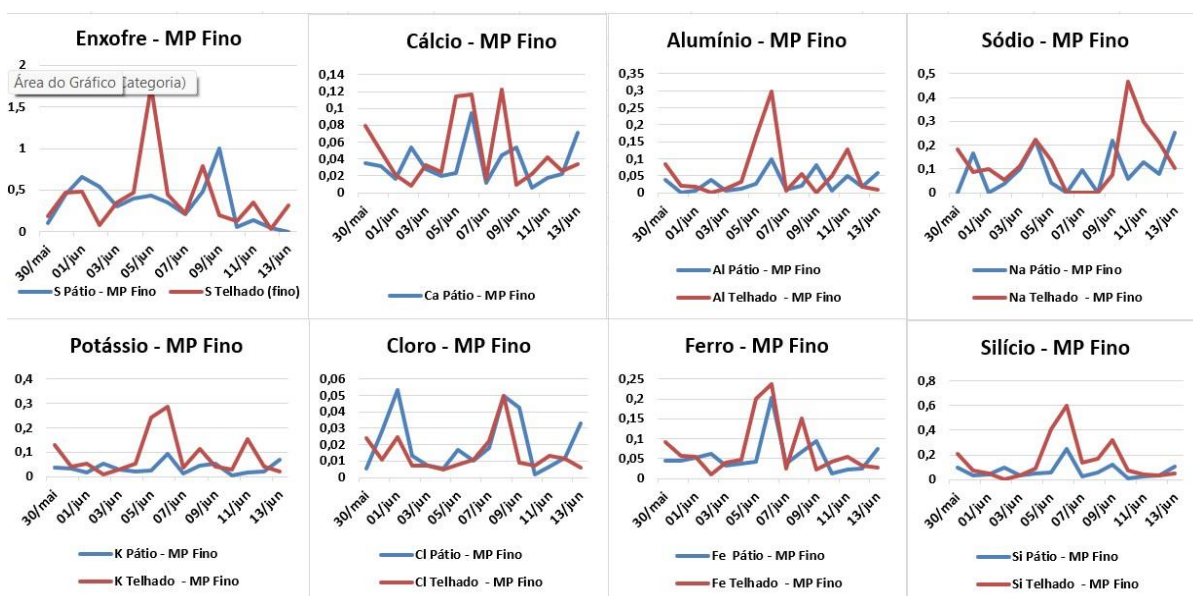


Figura 19 - concentração dos elementos químicos mais abundantes no MP fino em ambiente interno (linhas azuis) e externo (linhas vermelhas).

A variação de concentração dos elementos parece seguir um padrão de comportamento similar nos ambientes interno e externo. No entanto, a concentração dos elementos no telhado aparece mais elevada no ambiente externo na maioria do tempo, com exceção de alguns dias em que o MP fino do ambiente externo aparece em maior quantidade, como no dia 09 de junho para os elementos enxofre, cálcio, alumínio, sódio, cloro e ferro.

De fato, dia 09 de junho foi um dia atípico para o ambiente de estudo em que foi colocado o coletor interno. Durante o período de coletas, este foi o dia com o maior número de pessoas circulando no pátio do IGC-USP, segundo levantamento feito com a portaria do instituto junto ao museu de geociências. Este fato explica a alta pontual na concentração dos elementos químicos do MP fino coletados no pátio, ultrapassando os valores do material coletado no telhado, em muitos casos, apenas nesse dia, pois, com um trânsito de pessoas acima do normal, há maior taxa de ressuspensão de partículas presentes no ambiente de estudo, que se tornam passíveis a serem coletadas, e essa presença elevadas de partículas em ressuspensão pode ser observada nos gráficos de concentração dos elementos químicos presentes no pátio do instituto.

A **Figura 20** apresenta a concentração dos oito elementos químicos presentes em maior abundância no MP grosso coletado no pátio (linhas azuis) e telhado (linhas vermelhas) do IGC-USP.

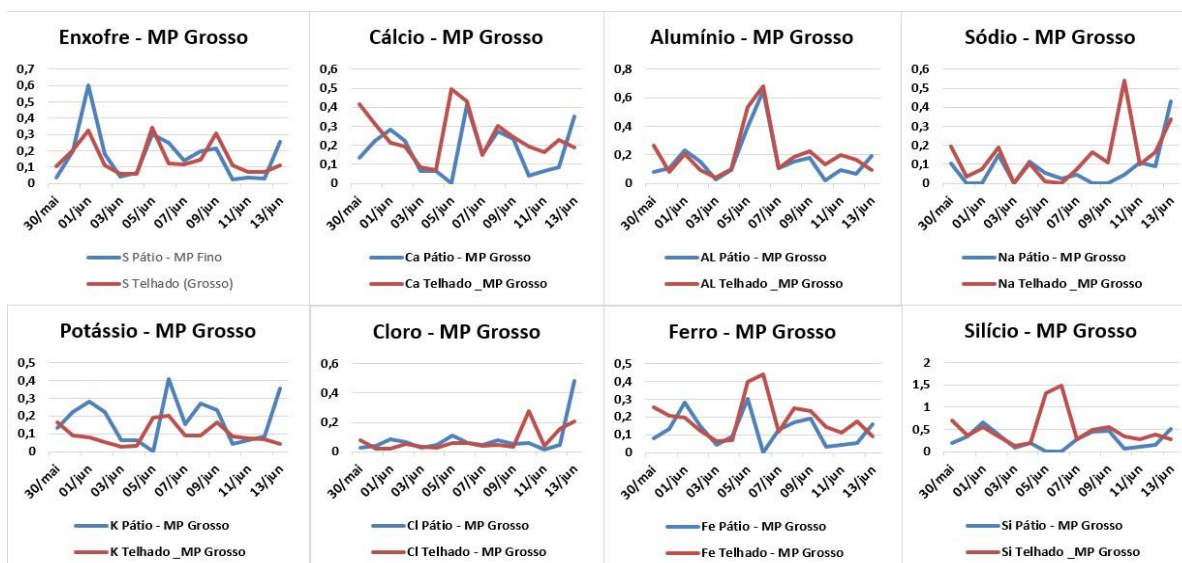


Figura 20 - Concentração dos elementos químicos mais abundantes no MP grosso em ambiente interno (linhas azuis) e externo (linhas vermelhas).

O padrão de variação da concentração dos elementos químicos presentes no MP grosso coletado no telhado e no pátio do IGc apresentam um comportamento similar, pois os picos e baixas de concentração dos elementos nos dias de coleta se comportam de maneira similar quando se analisa os dois ambientes. Em relação ao dia 09 de junho, o dia mais movimentado entre os dias de coleta do MP no pátio, é possível observar um aumento mais discreto nos valores de concentração dos elementos químicos, se comparado aos resultados do MP fino. Isso pode estar relacionado ao tamanho aerodinâmico das partículas como o MP fino é apresenta menores tamanhos, e fica mais suscetível à ressuspensão do que o MP grosso, que por sua vez, apresenta tamanhos aerodinâmicos mais elevados.

A **Figura 21** apresenta as concentrações diárias do silício presentes no MP fino do pátio (linhas azuis) e telhado (linhas vermelhas) do IGc, e **Figura 22** apresenta as concentrações do silício nos dois ambientes, para o MP grosso.

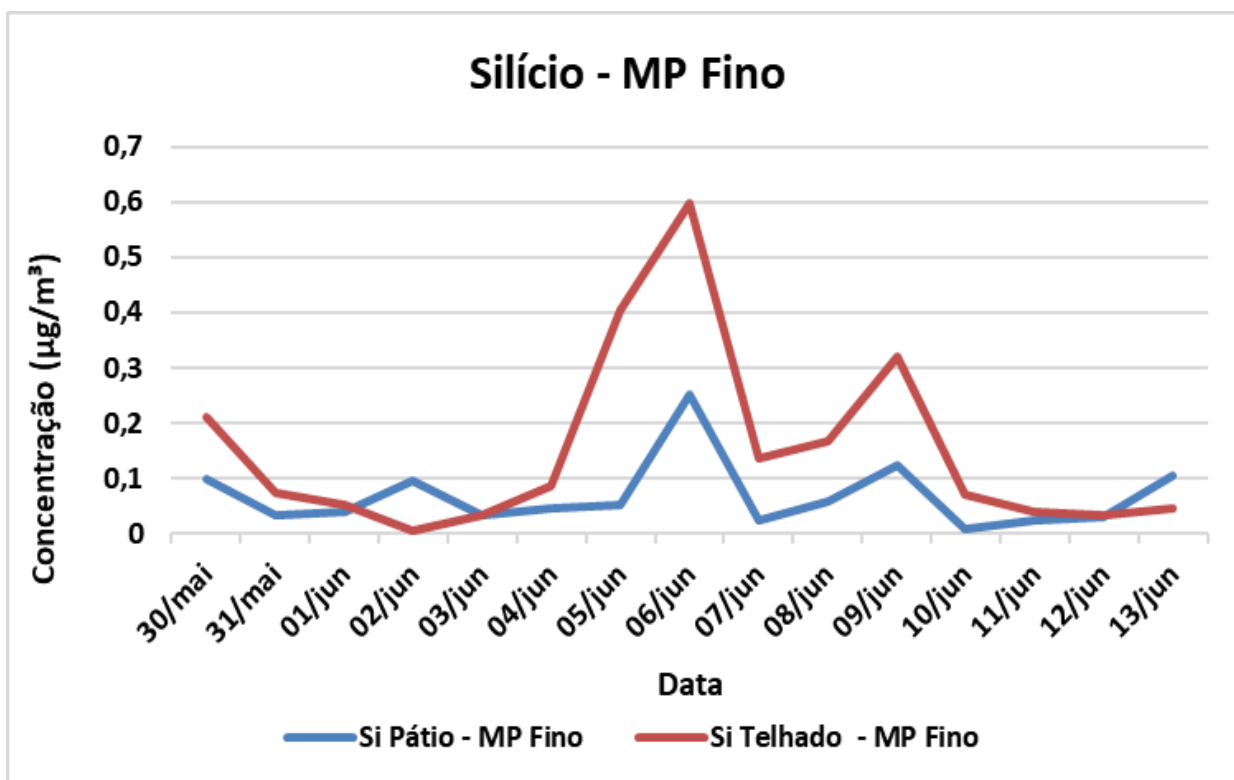


Figura 21 - Concentrações diárias de Si presentes no MP fino.

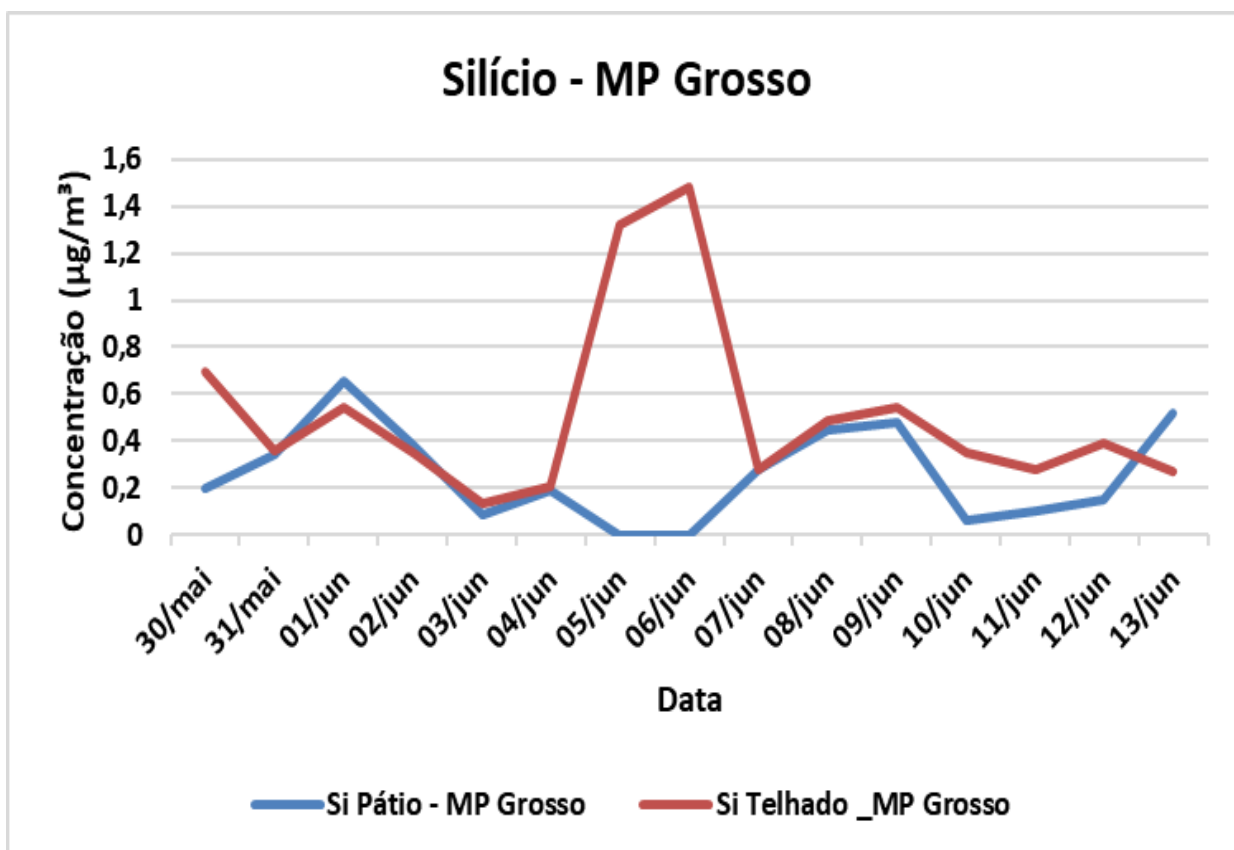


Figura 22 - Concentrações diárias de Si presentes no MP grosso.

O comportamento do Si é distinto em relação aos dois padrões de concentrações apresentados nas figuras. Para as coletas de material particulado fino, o silício se comporta de maneira muito próxima nos dois ambientes, com picos bem e quedas bem marcados em

um mesmo período de coleta nos dois ambientes, como dia 06 e 09 de junho, em que ambos apresentam valores maiores do que a média dos dias. Outro fator que é possível observar é que ao longo da coleta do MP fino o material coletado no telhado aparece majoritariamente mais elevado do que no pátio. O silício presente no material particulado grosso, por sua vez, não apresenta uma boa relação entre os dois ambientes, com curvas em oposição entre pico (linha azul) e queda (linha vermelha) no dia 06 de junho.

Tufful et al. (2021), fez uma análise das concentrações de silício em ambientes internos e externos, relatando um comportamento do silício apontando para o fato de que este tipo de partículas apresenta menor eficiência em ser transportada para ambientes internos, se comparado aos outros elementos, e também, de que o silício coletado em ambientes internos pode estar relacionado com atividade como varrer e tirar pó, não tendo relação com fontes externas, necessariamente.

Para as concentrações de silício presentes no MP fino é possível observar que há uma maior padronização em sua concentração se comparado ao material particulado grosso. Por não se tratar de um ambiente interno típico, o pátio do IGc- USP apresenta inúmeras entradas de ar e grande circulação de ventos, conexão de ambientes externo e interno, e diversas janelas e portas, além de uma grande abertura no meio do pátio, com contato direto ao meio externo. com isso, é possível relacionar as fontes de silício em ambiente externo como fontes que podem afetar a composição do ar presente em ambiente interno, em relação ao MP fino. Quanto ao MP grosso, ele parece não estar tão bem relacionado se comparados os dois ambientes. então, o comportamento observado em outro trabalho (Tufful et al., 2021), de que o silício apresenta maior dificuldade de atingir ambientes internos a partir de uma fonte externa, é verificado no presente estudo.

Então, o silício em tamanhos menores (MP fino) presente no ambiente interno pode estar relacionado a fontes externas, devido ao padrão não habitual de ambiente interno do pátio do IGc, com diversas aberturas para a comunicação entre pátio e ambiente externo. Em tamanhos maiores (MP grosso), por sua vez, o silício apresenta maior dificuldade de ser transportado de um ambientes externo para interno, e que sua concentração no MP grosso externo pode estar relacionada com a ressuspensão gerada pelo tráfego de pessoas, ou através das atividade de varrer ou passar pano no ambiente.

6.4 Quantificação do *Black Carbon*

A concentração média de BC no telhado, coletado em MP fino foi de 0,98 +/- 0,83 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, valor mínimo de 0,13 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ foi registrado dia 02 de junho, e o valor máximo de 2,84 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, dia 06 de junho. A média do BC coletado no pátio para MP fino foi de 0,97 +/- 0,78 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. O valor mínimo foi de 0,10 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, dia 10 de junho, e o valor máximo de 2,71 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ foi registrado dia 09 de junho.

Para o MP grosso, a média do BC no telhado foi de 0,11 +/- 0,08 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, valor mínimo de 0,02 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ foi registrado dia 03 de junho, e o valor máximo de 0,26 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ dia 06 de junho. Em relação ao pátio, o BC apresentou média de 0,13 +/- 0,089 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. O valor mínimo de 0,02 dia 10 de junho, e o valor máximo de 0,31 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ dia 06 de junho. A tabela xx apresenta estes valores obtidos através de técnicas analíticas.

Tabela 5 - Dados estatísticos Black Carbon em ambiente interno e externo

Black Carbon ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)				
Parâmetro	Telhado (MP fino)	Pátio (MP fino)	Telhado (MP grosso)	Pátio MP Grosso)
Média	0,987526283	0,9754667	0,119989292	0,131978352
Min	0,130613907	0,1020237	0,02373352	0,017815752
Max	2,842580794	2,7157023	0,263415722	0,31464731
Desvio padrão	0,835617957	0,7851514	0,084073633	0,089006694

Os valores obtidos para BC corroboram com estudos que apontam que este elemento aparece de forma mais abundante no particulado fino (Janssen et al., 2021 e Bond et al., 2013), formando grande parte do material particulado atmosférico MP_{2,5}, compondo no atual estudo 12% do MP_{2,5} do telhado e 14,2% em relação ao pátio.

A **Figura 23** apresenta um gráfico de concentrações diárias de Black Carbon presente no MP fino, em ambiente interno e externo no IGc.

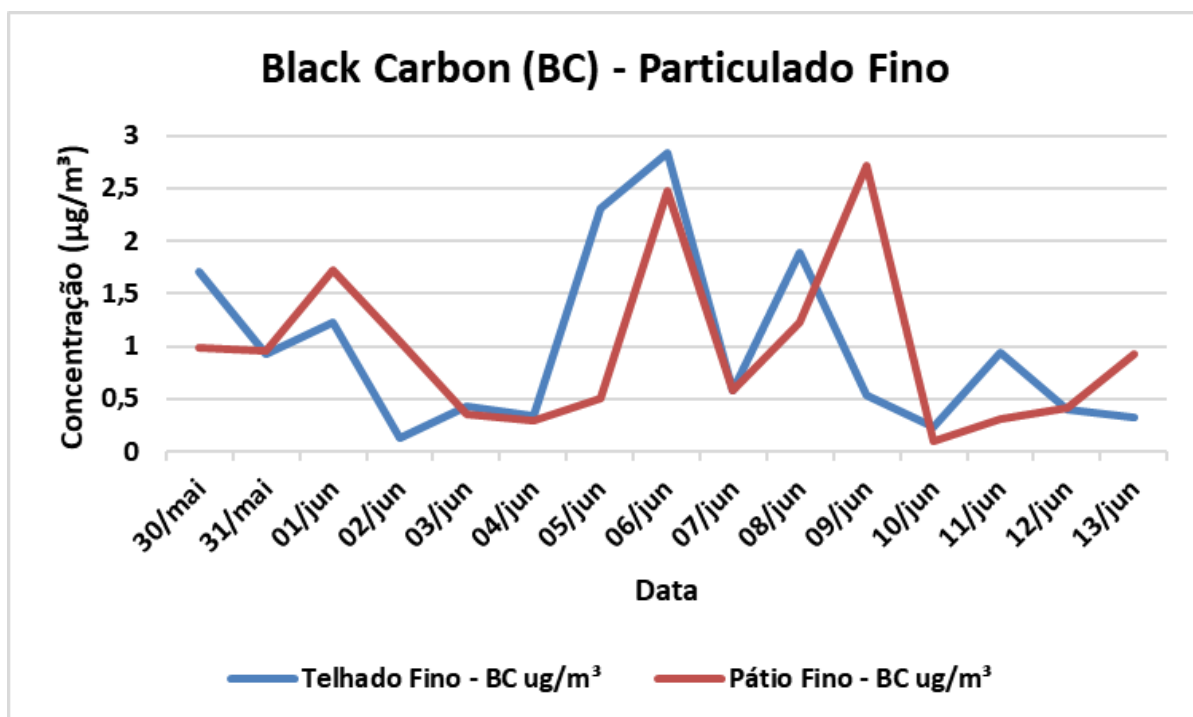


Figura 23 - Concentrações diárias de black carbon presente no MP fino, em ambiente interno (linha vermelha) e externo (linha azul).

A **Figura 24**, apresenta a variação das concentrações de BC diárias ao longo do período de amostragem MP grosso, nos dois ambientes em estudo.

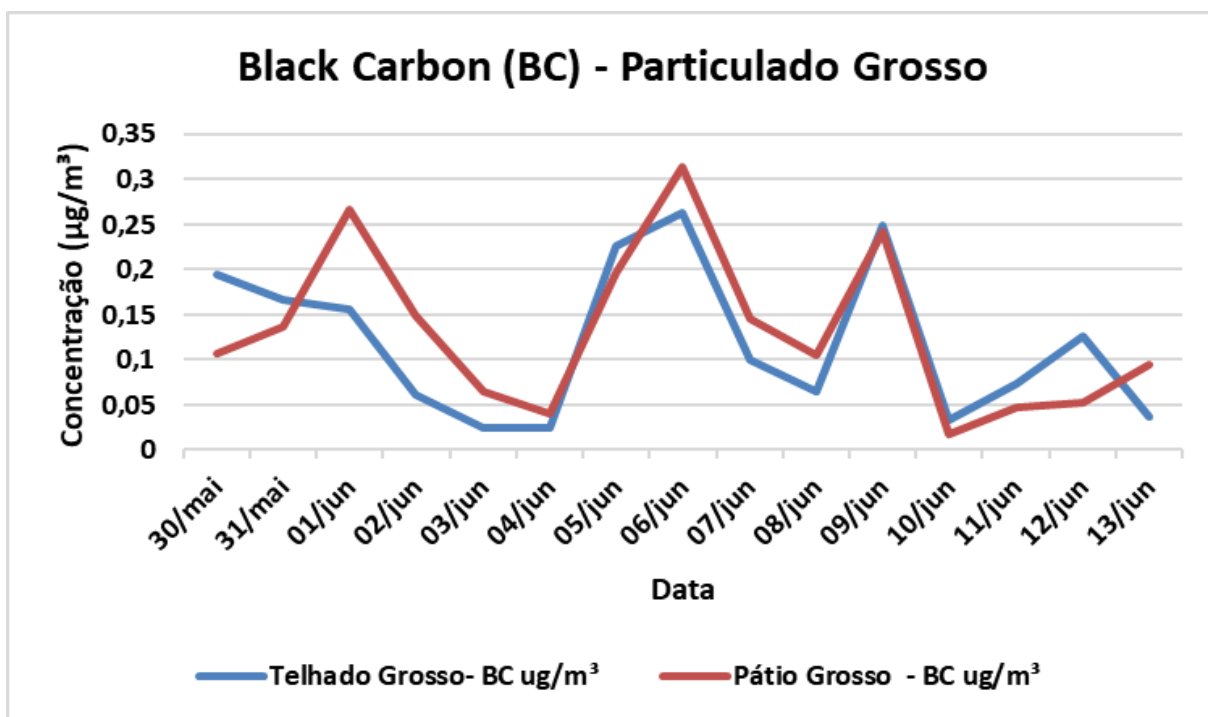


Figura 24 - Concentrações diárias de black carbon presente no MP grosso, em ambiente interno (linha vermelha) e externo (linha azul).

As médias obtidas para BC estão abaixo dos valores obtidos Souza et al. (2021) em um estudo de ambientes interno e externo na zona sul de São Paulo. Os valores de BC encontrados em média foram 1,7 e 1,4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, para ambiente externo e interno, respectivamente. O estudo mostra ainda que os valores obtidos apresentam boa correlação entre os dois ambientes, o que indica que o BC medido em ambiente interno sofre influência de fontes externas geradoras deste material, que penetra no ambiente interno através de janelas e outras entradas de ar presentes no asilo (Souza et al., 2021). No presente estudo, os valores médios foram de 0,98 e 0,97 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, para MP fino em ambiente externo e interno, e de 0,11 e 0,13 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ em ambiente externo e interno para o MP grosso.

As fontes principais de BC estão relacionadas predominantemente à atividades envolvendo a queima de combustíveis fósseis para transportes, combustíveis sólidos para indústrias, queima residencial de madeira e carvão, queima a céu aberto de biomassa e centrais elétricas que utilizam óleo pesado ou carvão (Janssen et al., 2021; Bond et al., 2013). Este fato pode explicar os menores valores de BC obtidos no presente estudo, em relação ao estudo de Souza et al. (2021), pois o Instituto de Geociências está inserido, segundo o zoneamento urbano da prefeitura de São Paulo, no contexto de Zona de Ocupação Especial (ZOE), necessitando disciplina especial de uso e ocupação do solo, por ser uma grande área de estudo, lazer, recreação e esportes. Portanto, se trata de uma região com maior rigor em relação às atividades de uso e ocupação nos domínios da Universidade de São Paulo. Além disso, o local de coleta está afastado das principais vias de tráfego e o pátio é um local bem arejado, com vegetação abundante ao redor. Analisando os gráficos, porém, em consonância com Souza et. al. (2021), os valores obtidos são similares entre os dois ambientes, sendo o

ambiente externo uma fonte de BC para o ambiente interno. No dia 09 de junho foram observadas concentrações elevadas de BC no pátio, tanto para o MP fino quanto para o grosso, mais uma vez, explicado pela alta circulação de pessoas no ambiente, contribuindo para a ressuspensão de partículas do BC. dia 06 de junho, também parece ter sido um dia atípico em relação às atividades nos arredores do instituto de geociências, pois neste dia foi observado uma alta na concentração de BC, mas que havia sido apresentada também nos elementos mais abundantes, apresentados nas **Figuras 19 e 20**. De fato, o ambiente externo, parece ter atuado como fonte para o BC, e isso fica evidente no dia 06, pois, apesar de não ter tido alta circulação no instituto, os valores em ambiente interno são elevados, em relação à média. Tal fato corrobora com o fato de o pátio do instituto de geociências ser um ambiente onde há muita circulação de ar e diversos locais onde há conexão entre o meio interno e externo.

7 CONCLUSÃO

Como principais conclusões deste trabalho, destacam-se as análises relacionadas à concentração do material particulado atmosférico, coletado em ambiente interno e externo no Instituto de Geociências da USP. Os valores de concentração de MP fino determinados no estudo foram de 8,30 e 6,88 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, para ambiente externo e interno, respectivamente. Em relação ao MP grosso, os valores médios de concentração em ambientes externo e interno foram 8,15 e 5,96 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, respectivamente. As concentrações médias de MP fino coletado em ambiente interno e externo do IGc-USP são menores do que outros estudos realizados em São Paulo e na cidade do México. Além disso, são menores que os valores de referência adotados pela CETESB. Considerando os novos valores da OMS (2021), o MP_{2,5} apresentou concentração acima (17,93 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) dos padrões, no dia 09 de junho, um dia com o registro de intensa circulação de pessoas nas dependências do IGc. A concentração média do MP fino é 1,80 % maior que o grosso no telhado e 13,37 % no pátio

Em relação aos elementos químicos presentes no material particulado, silício, enxofre, cálcio, ferro, alumínio, sódio, potássio e cloro apresentam maior abundância, tanto para o MP coletado em ambiente externo quanto para interno, mostrando que um ambiente influencia diretamente o outro. Quanto ao *Black Carbon*, os valores encontrados no presente estudo também apresentam concentrações menores em comparação com outros estudos encontrados na literatura.

Em conclusão, o Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo apresenta padrões de qualidade do ar dentro do esperado, seja por certo distanciamento de fontes poluidoras intensas, pelo controle das atividades que podem ser exercidas nos limites da USP, e pela concentração de vegetação nos arredores do instituto, porém, foi constatado que em dias mais movimentados, a concentração do material particulado tende a aumentar no

ambiente interno externo. Estudos mais detalhados e ao longo de um período maior de amostragem seriam necessários para melhor entender o comportamento do MP no ambiente, bem como melhor caracterizar sua composição química e fontes por Microscopia Eletrônica de Varredura, por exemplo.

REFERÊNCIAS

- Sousa, N. A., Segalin, B., Busse, A. L., Filho, W. J., Fornaro, A., Gonçalves, F. L. T., 2021, Indoor/outdoor particulate matter and health risk in a nursing community home in São Paulo, Brazil;
- Yatkin, S., Bayram, A., 2008, Determination of major natural and anthropogenic source profiles for particulate matter and trace elements in Izmir, Turkey;
- Brito, P. H. F., Araújo, R. S., Silva, G. M. M., 2018, Composição Química do Material Particulado Atmosférico: Uma Revisão de Literatura;
- Guarieiro, L. L. N.; Vasconcellos, P. C.; Solci, M. C., 2011, Poluentes Atmosféricos Provenientes da Queima de Combustíveis Fósseis e Biocombustíveis: Uma Breve Revisão;
- Segalin, B., Gonçalves, F. L. T., Fornaro, A., 2016, Black Carbon em Material Particulado nas Residências de Idosos na Região Metropolitana de São Paulo, Brasil;
- Fröhlich-Nowoisky, J., Kampf, C. J., Weber, B., Huffman, J. A., Pöhlker, C., Andreae, M. O., LangYona, N., Burrows, S. M., Gunther, S. S., Elbert, W., Su, H., Hoor, P., Thines, A., Hoffmann, T., Després, V. R., Pöschl, U., 2016, Bioaerosols in the Earth system: Climate, health, and ecosystem interactions;
- Williamson, K., Das, S., Ferro, A. R., Chellam, S., 2021, Elemental composition of indoor and outdoor coarse particulate matter at an inner-city high school;
- Colla, N. S. L., Botté, S. E., Marcovecchio, J. E., 2020, Atmospheric particulate pollution in South American megacities;
- Galvão, E. S. G., Orlando, M. T. D., Santos, J. M., 2020, Uncommon chemical species in PM_{2.5} and PM₁₀ and its potential use as industrial and vehicular markers for source apportionment studies;
- Tofful, L., Canepari, S., Sargolini, T., Perrino, C., 2021, Indoor air quality in a domestic environment: Combined contribution of indoor and outdoor PM sources;
- Galvão, E. S., Santos, J. M., Lima, A. T., Junior, N. C. R., Stuetz, R. M., Orlando, M. T. D., 2018, Resonant Synchrotron X-ray Diffraction determines markers for iron-rich atmospheric particulate matter in urban region;
- Bo, M., Salizzoni, P., Clerico, M., Buccolieri, R., Assessment of Indoor-Outdoor Particulate Matter Air Pollution: A Review;
- Kumar, R. S., Characterization of mineral in air dust particles in the state of Tamilnadu, India through FTIR, XRD and SEM analyses;

Vithanage, M., Bandara, P. C., Novo, L. A., Kumar, A., Ambade, B., Naveendrakumar, G., Ranagalage, Deposition of trace metal associated with atmospheric particulate matter: Environmental fate and health risk assessmeent;

Pacheco, M. T. P., Parmigiani, M. M. M., Andrade, M. F. A., Morawska, L., Kumar, P., 2017, A review of emissions and concentrations of particulate matter in the three major metropolitan areas of Brazil;

Wang, B., Tang, Z., Li, Y., Cai, N., Hu, X., Experiments and simulation of humam walking-induced particulate matter resuspension in indoor environments;

Segalin, B., 2017, Particulate matter inside residences of elderly in the Metropolitan Area of São Paulo;

Fernandes, J. S., Carvalho, A. M., Campos, J. F., Costa., Filho, G. B, 2009, Air Pollution and its respiratory, cardiovascular and reproductive effects in the human health, Revista Médica de Minas Gerais, <http://rmmg.org/artigo/detalhes/387>;

<https://gestaourbana.prefeitura.sp.gov.br/marco-regulatorio/zoneamento/arquivos/>, acessado dia 18/11/2022, às 14h 52min;

<https://tempo.inmet.gov.br/TabelaEstacoes/A001>;

<https://cetesb.sp.gov.br/ar/padroes-de-qualidade-do-ar/>, acessado dia 11/11/2022 às 16h 59min;

<https://cetesb.sp.gov.br/ar/poluentes/>, acessado 21/11/2022, ás 12h55min,