

# Análise do Aerossol Atmosférico em Acra, Capital de Gana

Thiago Gomes Veríssimo<sup>1</sup>  
Orientador: Américo Sansigolo Kerr<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Instituto de Física da USP

10 de Junho de 2016

## 1 Introdução

- Projeto
- África Subsariana (SSA)
- Acra

## 2 Metodologia

- Amostragem
- Fluorescência de raios X
- Black Carbon
- Modelo receptor

## 3 Resultados

- Calibração da XRF
- Calibração do Black Carbon
- Meteorologia
- Concentrações Ambientais
- Identificação das fontes

## 4 Conclusão

## Projeto

Projeto Internacional

*“Energy, air pollution, and health in developing countries”* coordenado pelo Dr. Majid Ezzati na *Harvard School of Public Health*.

Mestrado em Nima

Colaboração em pesquisa que avaliou a poluição do ar em Gana. Dois artigos:

- ricas/pobres
  - urbanas/rurais

**Mestrado: Nima, bairro pobre da capital de Gana, Acrá.**

Africa Subsariana (SSA)

## África



## Impactos na poluição do ar em cidades da SSA

- Urbanização recente;
  - População predominantemente rural, mas em transição;
  - Excesso de vias não pavimentadas, mesmo nos centros das cidades;
  - Queima de biomassa na preparação do alimento;
  - Queima de lixo a céu aberto;
  - Inexistência de sistemas de monitoramento de parâmetros ambientais realizados por agências de controle.

Região Metropolitana de Acra (RMA)

- Acra é capital de Gana desde 1957 (independência da Inglaterra);
  - Região litorânea e portuária (na colonização escoamento de ouro e diamante para Inglaterra);
  - 4 milhões de habitantes e densidade populacional de 1205 *habitantes/km<sup>2</sup>* (2010);
  - Em 2009 contava com 1,13 milhões de veículos no país (não há dados para capital).

Nima

Nima é um dos bairros mais pobres de Acra e é formada por migrantes e imigrantes em busca de emprego na capital.



(a) lixo



(b) *tro-tro*

Nima



(a) Cozinha residencial em Nima adaptada para o uso de lenha.



(b) Cozinha de comércio em Nima adaptada para o uso de carvão.

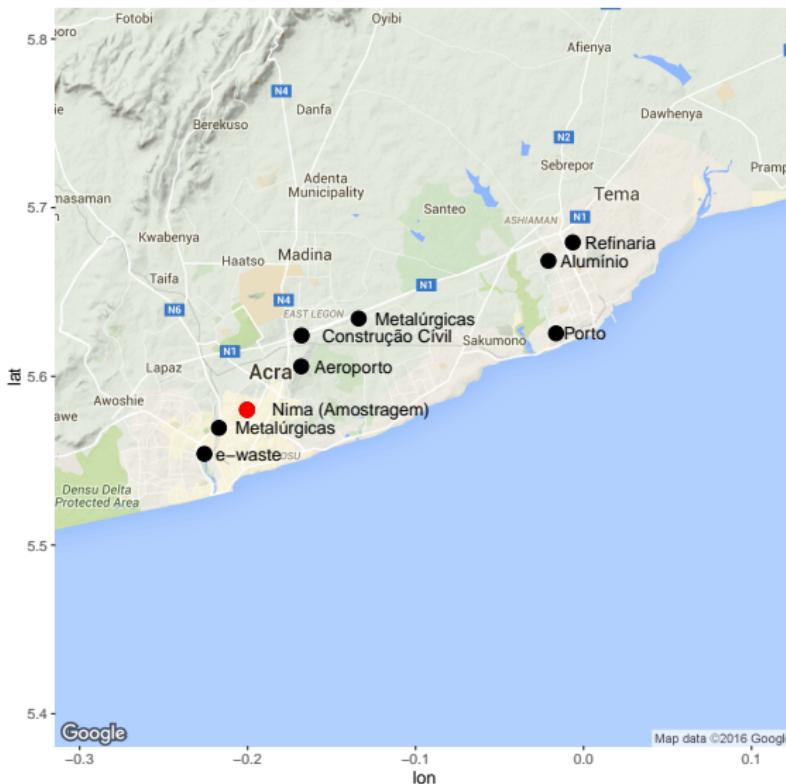
## e-waste

Depósito de lixo eletrônico (*e-waste*) situado no bairro de Agbogbloshie (4 km de Nima). Queima de equipamentos para obtenção do Cobre.



Acra

## Fontes



Amostragem

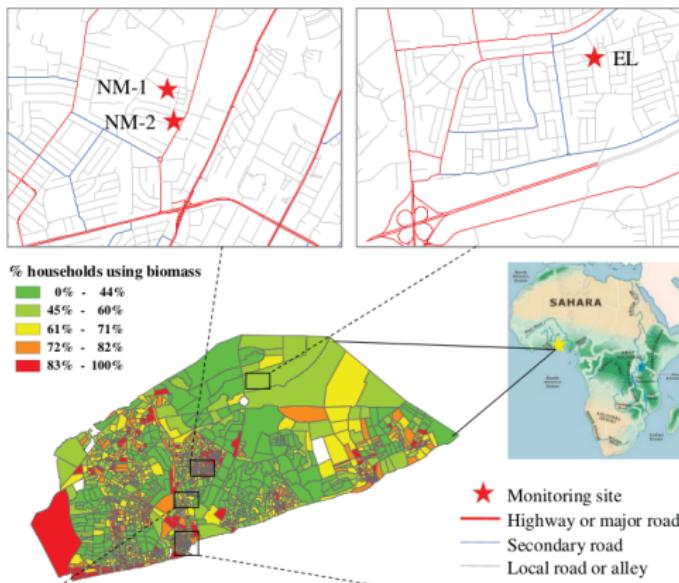
# Metodologia

# Metodologia

## Amostragem

## Amostragem

Pontos de amostragem em Nima (Censo de 2000):



## Amostragem

## Censo populacional

Fonte de energia na preparação alimentos em Gana:

Tipo da fonte de energia	Gana (todo país)		Acra	
	2000	2010	2000	2010
	% de uso			
não cozinha	3,5	5,60	4,8	6,90
biomassa	55,8	40,20	8,8	3,50
gás	6,2	18,20	21,8	41,40
eleticidade	1,1	0,50	2,2	0,90
querosene	2	0,50	4,3	1,10
carvão	30	33,70	57,3	45,40
resíduo de plantação	*	0,80	*	0,10
pó de serra	*	0,10	*	0,30
esterco	*	0,00	*	0,10
outros	1,1	0,10	0,8	0,30

## Amostragem

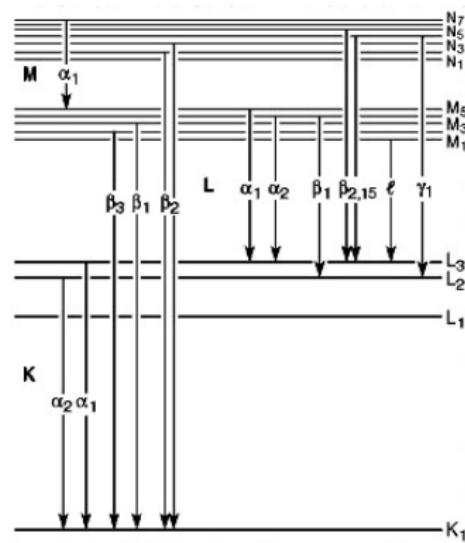
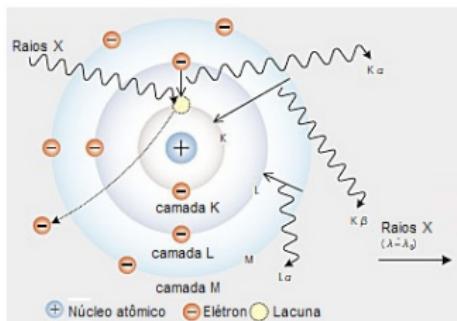
## Dados da amostragem

- De novembro/2006 à agosto/2008;
- Resolução 48 horas;
- Filtro de politetrafluoretileno (PTFE);
- Amostradores tipo Harvard (seleção do diâmetro por impactação inercial);
- 2898 amostras coletadas de  $MP_{10}$  e  $MP_{2,5}$  (879 amostras no bairro de Nima);
- Onze pontos de amostragem, sendo dois em Nima.

## Fluorescência de raios X

## Fluorescência de raios X

Ilustração clássica do fenômeno de fluorescência de raios X no átomo.



## Fluorescência de raios X

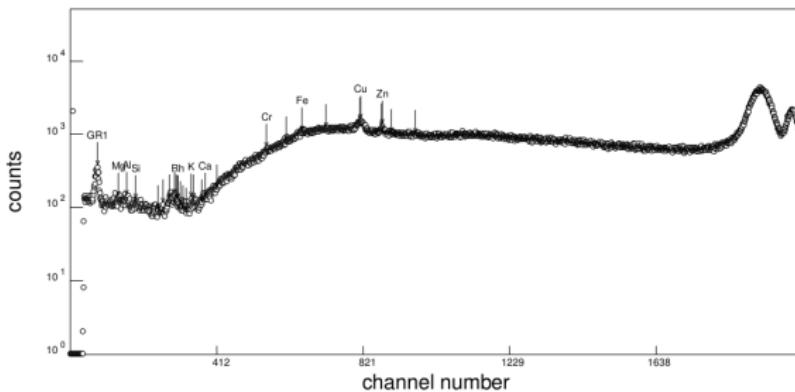
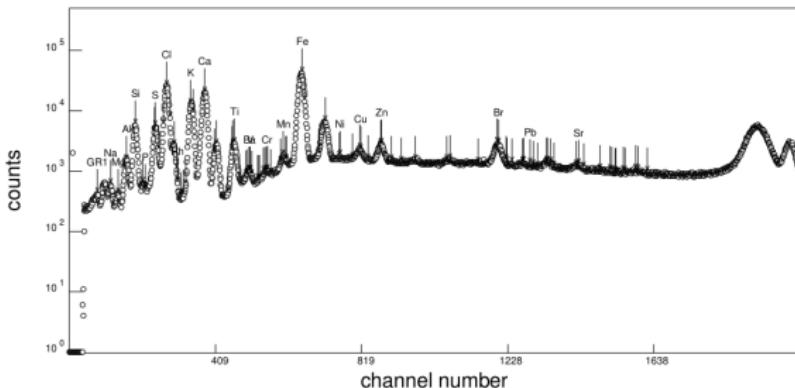
## Shimadzu EDX 720HS

- Shimadzu EDX 720HS (instalada no Lapat);
- Tubo de ródio (Rh) submetido a ddp de 50 kV;
- Detector de Si(Li) (1 e 20 keV) e multicanal de 2048 canais;
- Filtro de Al para remoção da linha L do feixe do tubo de ródio;
- Criação de suporte fixação dos filtros.



## Fluorescência de raios X

## Espectro no WinQxas



## Fluorescência de raios X

## Fluorescência de raios X

$$N(Z) = R(Z) \cdot I \cdot \Delta t \cdot \frac{m(Z)}{A}$$

Onde,

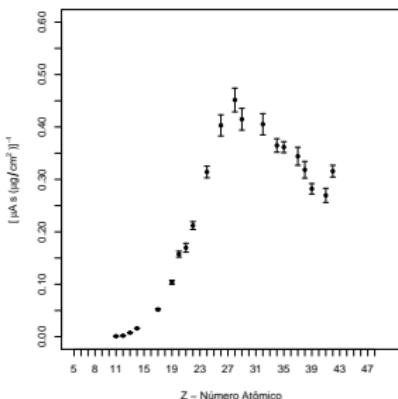
- $N(Z)$  = Contagem de fótons na amostra para o elemento químico  $Z$ ;
- $I$  = Corrente (ampère) na amostra;
- $\Delta t$  = Tempo vivo (segundos) que a amostra foi irradiada;
- $m(Z)$  = Massa na amostra para o elemento químico  $Z$ ;
- $A$  = Área amostrada do filtro;
- $R$  = Fator de Resposta.

## Fluorescência de raios X

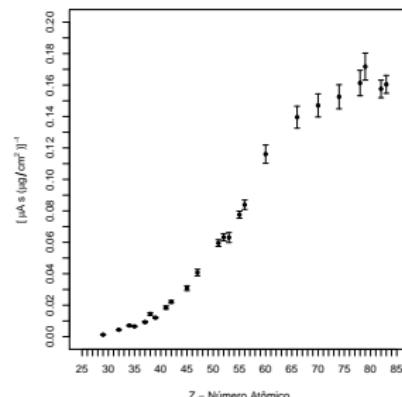
## Fator de Resposta a partir de alvos padrões

$$R(Z) = \frac{N(Z)}{d(Z) \cdot I \cdot \Delta t}; \quad d(Z) = m(z)/A$$

$$\sigma_{R(Z)}^2 = R(Z)^2 \cdot \left[ \left( \frac{\sigma_{N(Z)}}{N(Z)} \right)^2 + \left( \frac{\sigma_{d(Z)}}{d(Z)} \right)^2 \right]$$



(a) linha K



(b) linha L

Fluorescência de raios X

# Mínimos Quadrados Matricial

$$y_1 = a + bx_1 + cx_1^2 + dx_1^3 + \dots$$

$$y_2 = a + bx_2 + cx_2^2 + dx_2^3 + \dots$$

...

$$[Y] = [A] \cdot [X]$$

Os coeficientes ajustados  $\tilde{[A]}$  são dados por:

$$\tilde{[A]} = [V_{\tilde{A}}] \cdot ([X]^T \cdot [V_Y]^{-1} \cdot [Y])$$

Sendo  $[V_{\tilde{A}}]$  a matriz de covariância dos coeficientes, dada por:

$$[V_{\tilde{A}}] = ([X]^T [V_Y]^{-1} [X])^{-1}$$

A incerteza é dada pela diagonal da matriz de covariância de  $\tilde{[Y]}$ :

$$[V_{\tilde{Y}}] = [X] \cdot [V_{\tilde{A}}]^{-1} \cdot [X]^{-1}$$

## Black Carbon

## Black Carbon

- Carbono elementar medido pelo método absoluto Thermal Optical Transmittance (TOT);
- Refletância por refletômetro *Diffusion System* modelo ELL43D.



$$\frac{dl}{dx} = -\alpha \cdot l \implies \frac{m}{A} = K \cdot (2 - \log l)$$

## Modelo receptor

## Modelo receptor

**Modelo Receptor:** Quantificação dos efeitos das fontes nas amostras.

## Conservação da massa

$$x_{ij} = \sum_{p=1}^P g_{ip} f_{pj}$$

- $x_{ij}$  = concentração na amostra i da espécie j;
- $f_{pj}$  = fração da espécie j emitida na fonte/fator p (perfil da fonte, assinatura da fonte ou *Factor Loadings*);
- $g_{ip}$  = contribuição da fonte/fator p para amostra i (*Factor Score*);

## Modelo receptor

## Análise de Fatores

Solução pela decomposição da matriz de correlação.

$$x_i - \mu_i = l_{i1}F_1 + \cdots + l_{ip}F_p + \epsilon_i$$

- $x_1, \dots, x_j$  são as concentrações para as  $j$  espécies;
- $\mu_1, \dots, \mu_j$  são as médias para as  $j$  espécies;
- $F_1, \dots, F_p$  são os  $p$  fatores extraídos;
- $l_{i1}, \dots, l_{ip}$  são os pesos (ou *loadings*) da espécie  $i$  no fator  $p$ ;
- $\epsilon_i$  é o resíduo.

# Positive Matrix Factorization

Solução por mínimos quadrados.

$$c_{ij} = \sum_{k=i}^p g_{ik} f_{kj} + e_{ij}, \quad Q = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m \left[ \frac{c_{ij} - \sum_{k=i}^p g_{ik} f_{kj}}{u_{ij}} \right]^2$$

- $c_{ij}$ : Matriz de concentração;
- $u_{ij}$ : Matriz de incertezas (experimentais e analíticas);
- $p$ : Número de fatores informado pelo usuário;
- $g_{ik}$ : Contribuição dos fatores nas amostras (*Factor Score*);
- $f_{kj}$ : Perfil da fonte ou assinatura da fonte (*Factor Loadings*);
- $e_{ij}$ : Matriz dos resíduos escalados pelas incertezas.

**Introdução**  
ooooooooo

**Metodologia**  
ooooooooooooooo

**Resultados**  
●oooooooooooooooooooooo

**Conclusão**

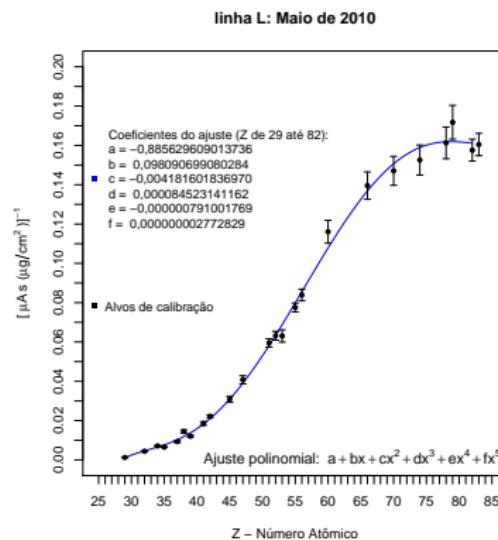
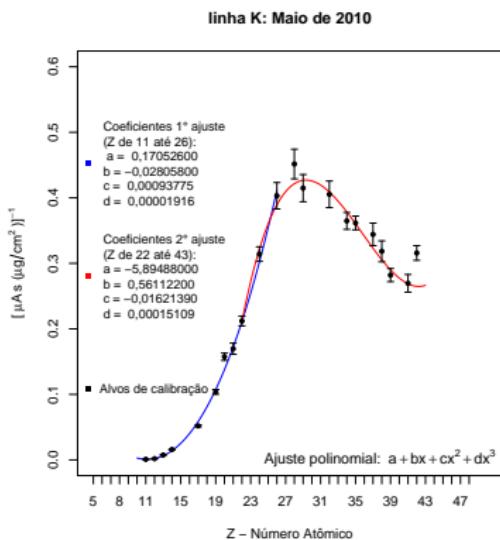
Calibração da XRF

# Resultados

# Resultados

## Calibração da XRF

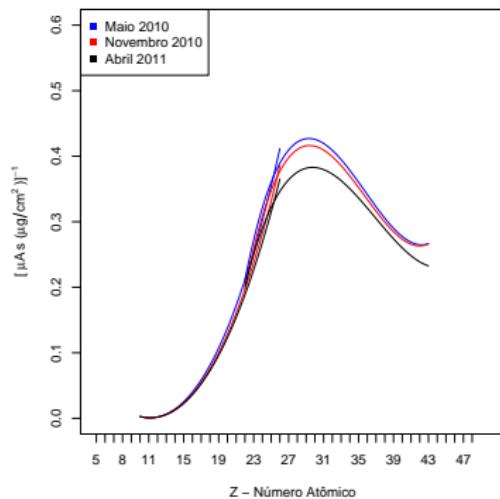
## Calibração da XRF



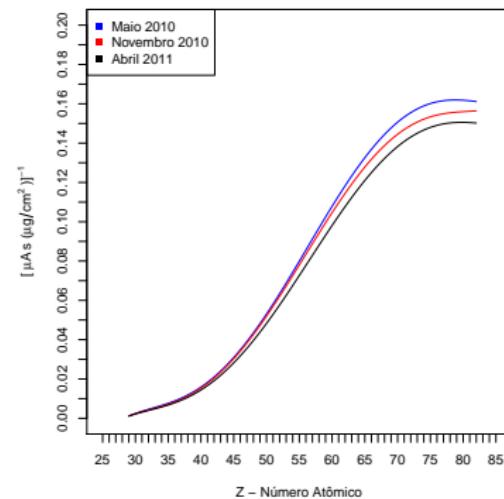
## Calibração da XRF

## Perda de eficiência XRF

Comparação das calibrações da XRF-ED nos 3 períodos.



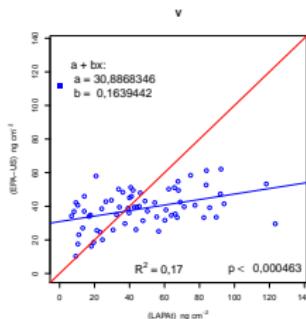
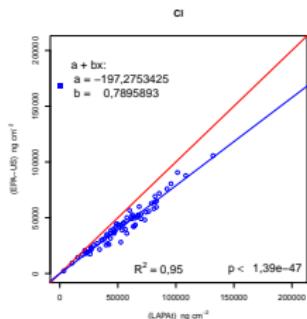
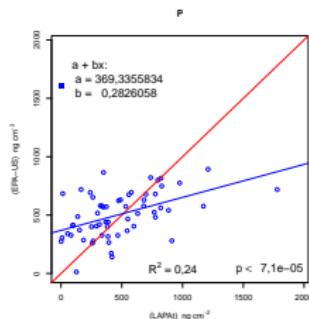
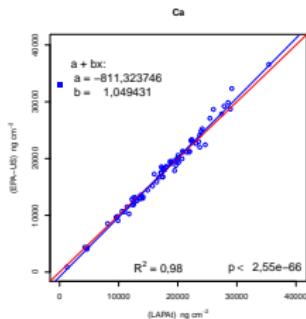
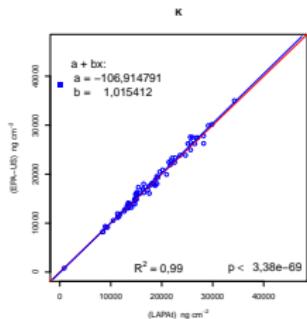
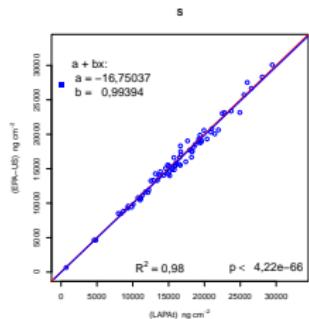
(a) linha K (9%)



(b) linha L (7%)

## Calibração da XRF

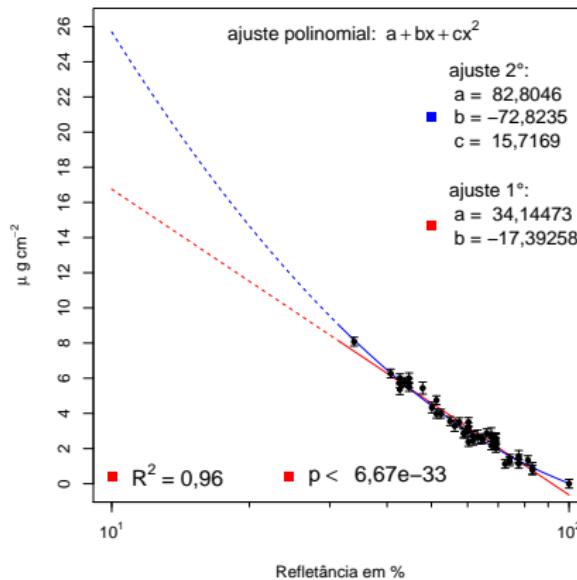
## Comparação das análises de XRF no LAPAt e na US-EPA.



## Calibração do Black Carbon

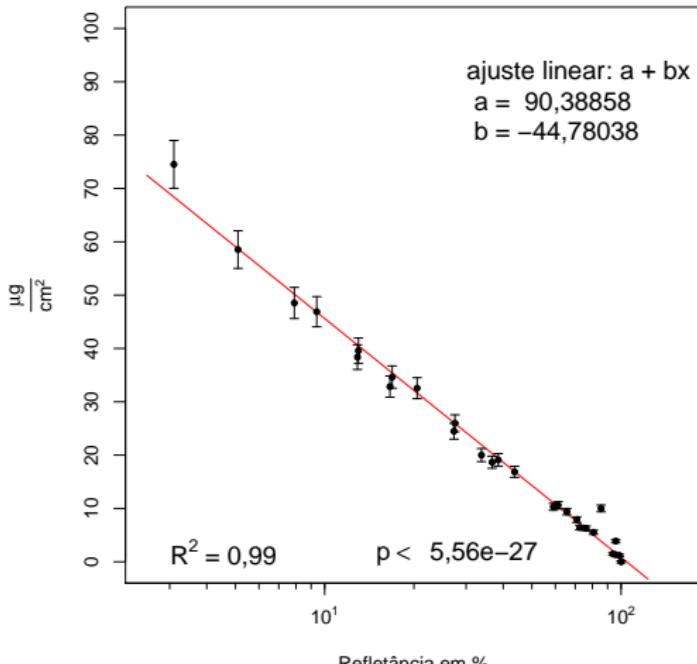
## Calibração do refletômetro usando alvos padrões M71

Lembrando que:  $\frac{m}{A} = K \cdot (2 - \log I)$



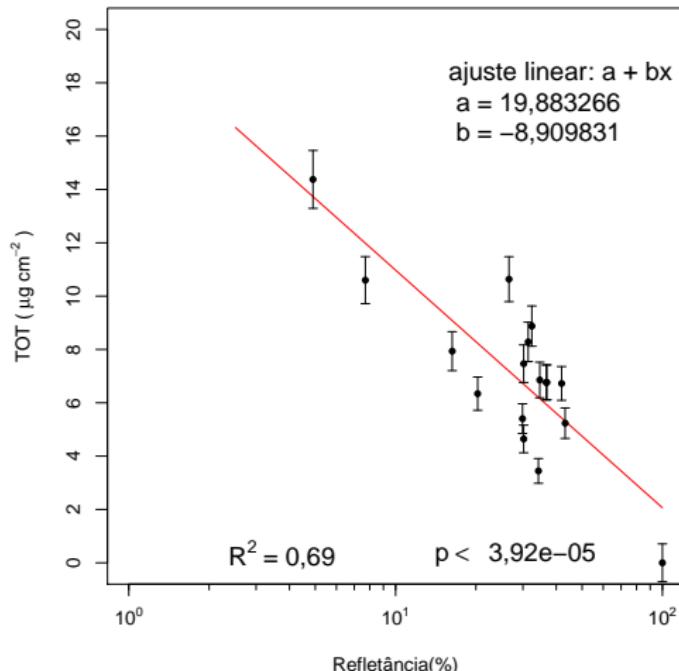
## Calibração do Black Carbon

## Padrões produzidos na CETESB com BC ASTM-N762



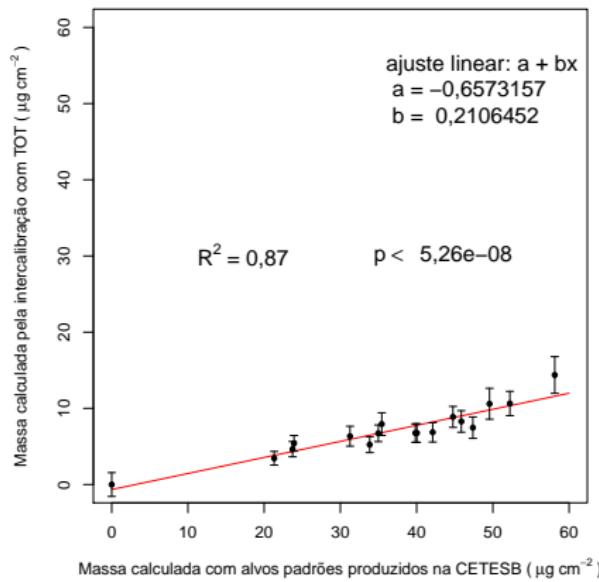
## Calibração do Black Carbon

## Intercalibração TOT para túnel Jânio Quadros (JQ)



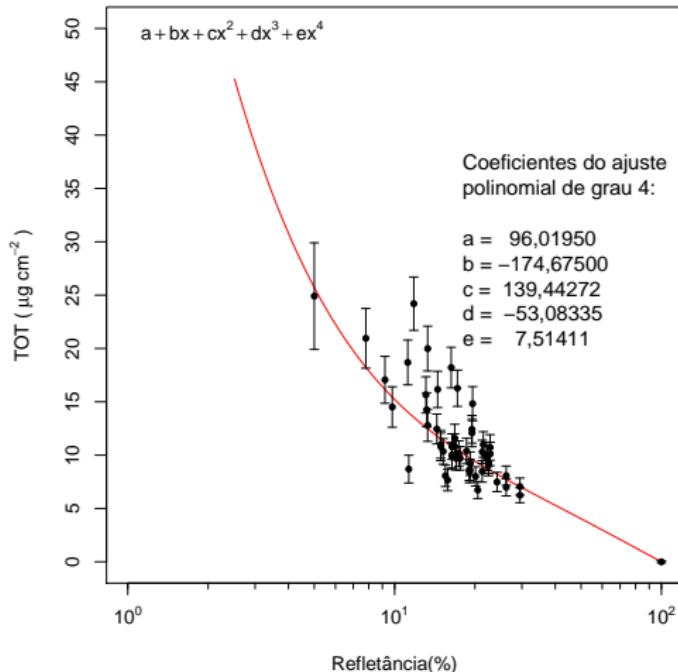
## Calibração do Black Carbon

## Massa de BC no JQ via intercalibração TOT e padrões CETESB



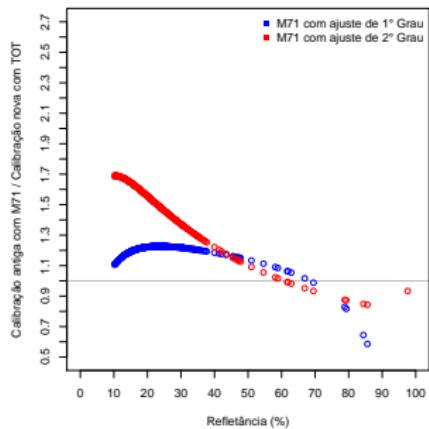
## Calibração do Black Carbon

## Intercalibração TOT para Acra

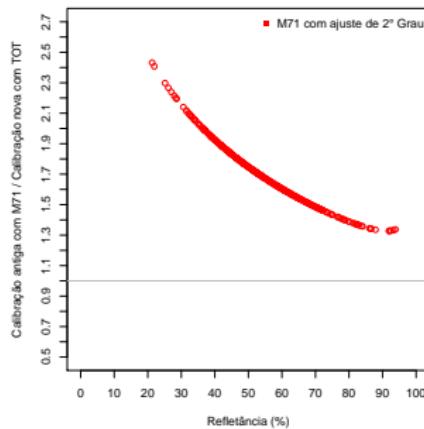


## Calibração do Black Carbon

## Razão dos valores de BC pelas diferentes calibrações



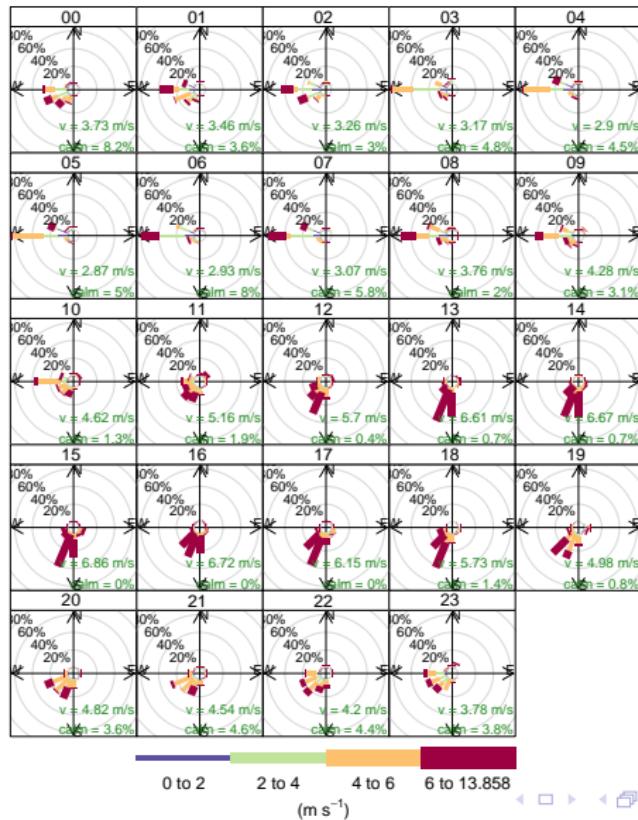
(a) Acra



(b) Recife

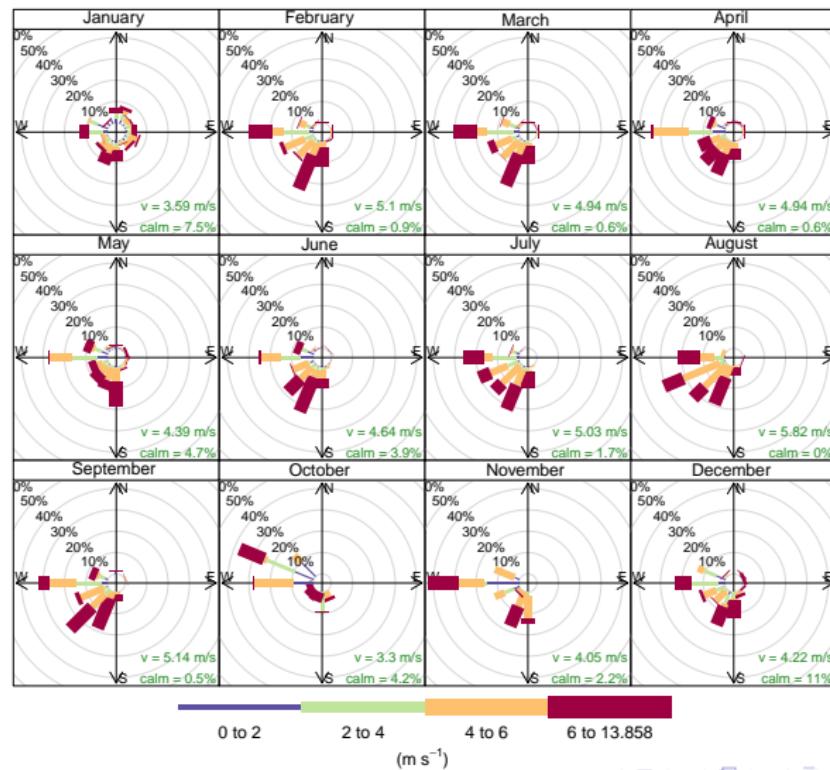
## Meteorologia

## NOAA (aeroporto de Acra) para 2007. Rosa dos ventos horária:

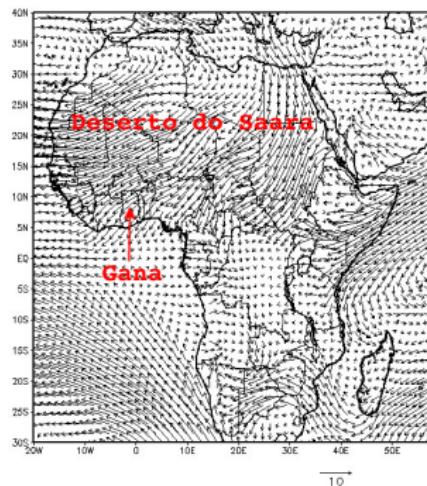


## Meteorologia

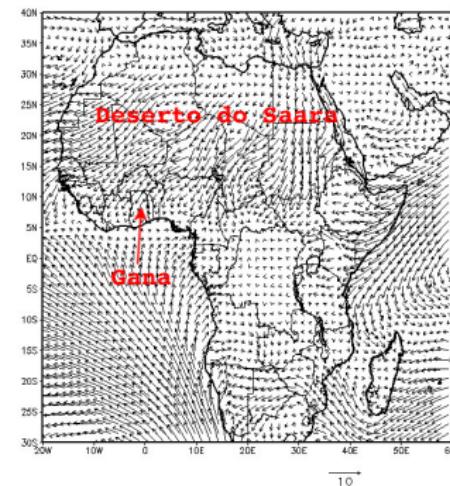
NOAA (aeroporto de Acra) para 2007. Rosa dos ventos sazonal:



# Vento médio sobre o continente africano em Janeiro de 2007 (European Centre for Medium-Range Weather Forecasts, ECMWF):



(a) 1000 metros



(b) 10 metros

## Concentrações Ambientais

# Concentrações Ambientais

Legislação de Gana para  $MP_{10}$ :

Tipo da média	regiões sensíveis <sup>1</sup>	zonas residenciais e rurais	zonas industriais e comerciais
	$\mu g/m^3$	$\mu g/m^3$	$\mu g/m^3$
diária	110	150	260
anual geométrica	70	100	200
mensal (durante Harmatão)	100	200	500

<sup>1</sup> Região sensível determinada pela EPA de Gana (ex: bairros com hospitais).

Média anual de  $MP_{10}$  de Acra para 2007:

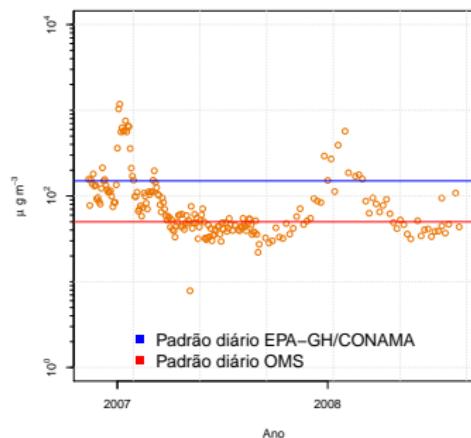
- sem Harmatão: 53,3 e 51,21  $\mu g/m^3$  (aritmética e geométrica)
- com Harmatão: 123,4 e 77,7  $\mu g/m^3$  (aritmética e geométrica)

Padrão anual no Brasil: 50  $\mu g/m^3$ . Padrão anual OMS: 20  $\mu g/m^3$ .

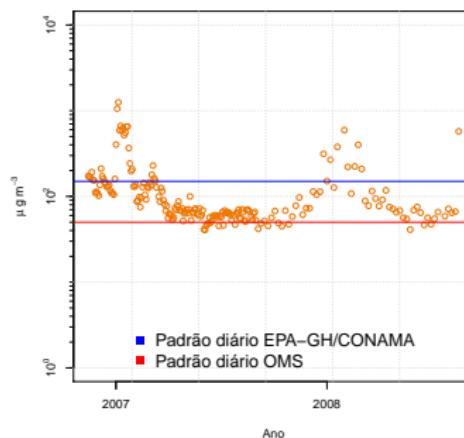
## Concentrações Ambientais

## Padrão Diário

Padrão diário. Brasil:  $150 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ; OMS:  $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ .



(a) Área residencial: 16% (Gana) e 59% (OMS).



(b) Avenida: 59% (Gana) e 90% (OMS).

## Identificaçao das fontes

# Identificaçao das fontes

Harmatão

Silício no  $MP_{10} > 10 \mu g/m^3$ .

## Identificação das fontes

Análise de Fatores - Residencial  $MP_{2,5}$ 

Espécie	Fator1	Fator2	Fator3	Fator4	Fator5	Comunalidade
$MP_{2,5}$	0,59	0,20	0,58	0,11	-0,21	0,78
BC	0,02	-0,00	0,81	-0,17	0,13	0,71
Na	-0,33	0,31	-0,12	0,69	0,35	0,82
Mg	0,91	0,12	0,01	0,14	0,12	0,87
Al	0,98	0,07	0,08	-0,05	-0,06	0,99
Si	0,98	0,09	0,07	-0,04	-0,09	0,98
P	0,39	0,82	-0,12	-0,06	0,10	0,85
S	-0,15	0,90	0,06	0,29	0,14	0,94
Cl	0,14	0,07	0,15	0,92	0,03	0,9
K	0,38	0,68	0,50	0,11	0,00	0,88
Ca	0,94	0,09	0,16	0,04	-0,03	0,93
Ti	0,98	0,07	0,10	-0,04	-0,07	0,98
V	0,74	-0,05	-0,03	-0,02	0,41	0,72
Mn	0,97	0,06	0,16	-0,04	-0,06	0,98
Fe	0,98	0,05	0,13	-0,05	-0,06	0,99
Zn	0,10	0,04	0,60	0,24	0,12	0,44
Br	-0,09	0,28	0,09	0,17	0,68	0,59
Pb	0,08	-0,08	0,52	0,06	0,65	0,71
Variância Explicada (%)	43,78	12,36	11,24	8,81	7,40	total = 83,58 %

1-solo, 2-queima de biomassa, 3-veículo, 4-mar e 5-queima de lixo.

## Identificação das fontes

PMF - Residencial  $MP_{2,5}$ 

Perfil dos fatores em % e contribuição na massa:

	Fator1	Fator2	Fator3	Fator4	Fator5
$MP_{2,5}$	<b>40</b>	4,6	22,2	11,6	21,6
Na	0	6,5	0	<b>53,1</b>	<b>40,4</b>
Mg	0	0	<b>73,7</b>	16,3	10
Al	19	1,8	<b>79,2</b>	0	0
Si	18,9	0,1	<b>79,7</b>	0,8	0,4
P	4,6	0	<b>33,7</b>	0	<b>61,6</b>
S	14,1	3,2	12,7	16,7	<b>53,3</b>
Cl	6,2	0	14,3	<b>79,5</b>	0
K	<b>37,6</b>	5	14	10,7	<b>32,7</b>
Ca	21,1	0,2	<b>60,5</b>	10,8	7,4
Ti	19,9	0,5	<b>77</b>	2,1	0,4
V	<b>31</b>	5,4	<b>34,4</b>	11,7	17,6
Mn	<b>34,7</b>	3,1	<b>51,8</b>	4,2	6,3
Fe	24,6	0,2	<b>70,2</b>	2,4	2,7
Zn	<b>48,1</b>	15,1	4,7	12,6	19,5
Br	9,9	<b>73</b>	8	8,8	0,3
Pb	<b>52,2</b>	15,1	2,5	16,5	13,8
BC	<b>62,4</b>	9,8	0	11	16,9

1-veículo, 2-queima de lixo, 3-solo, 4-mar e 5-queima de biomassa.

## Identificação das fontes

Síntese dos fatores extraídos para  $MP_{2,5}$ 

Residencial (massa média $27,52 \mu\text{g}/\text{m}^3$ )						
		AF	PMF			
Fonte associada	Elementos majoritários	NF <sup>1</sup>	VE <sup>2</sup> (%)	NF <sup>1</sup>	contribuição na massa (%)	$\mu\text{g}/\text{m}^3$
Solo	Mg,Al,Si,Ca,Ti,V,Mn,Fe	1	43,78	3	22,2	6,11
Queima biomassa	P,S,K,BC	2	12,36	5	21,6	5,94
Veículos	BC,Zn,K,Pb	3	11,24	1	40,0	11,01
Mar	Na,Cl	4	8,81	4	11,6	3,19
Queima lixo	Br,Pb	5	7,40	2	4,65	1,28

<sup>1</sup> NF: Número do Fator  
<sup>2</sup> VE: Variância Explicada

Avenida (massa média $31,9 \mu\text{g}/\text{m}^3$ )						
		AF	PMF			
Fonte associada	Elementos majoritários	NF <sup>1</sup>	VE <sup>2</sup> (%)	NF <sup>1</sup>	contribuição na massa (%)	$\mu\text{g}/\text{m}^3$
Solo	Mg,Al,Si,Ca,Ti,V,Mn,Fe	1	45,49	3	22,2	7,08
Queima biomassa	P,S,K,BC	2	13,44	4	28,8	9,19
Veículos	BC,Zn,K,Pb	5	7,19	5	31,5	10,05
Mar	Na,Cl	3	9,76	2	13,6	4,34
Queima lixo	Br,Pb	4	8,73	1	3,86	1,23

<sup>1</sup> NF: Número do Fator  
<sup>2</sup> VE: Variância Explicada

## Identificação das fontes

Análise de Fatores - Residencial  $MP_{2,5-10}$ 

Espécie	Fator1	Fator2	Fator3	Fator4	Comunalidade
$MP_{2,5-10}$	0,88	0,36	0,14	0,17	0,96
Na	-0,21	0,41	0,87	-0,11	0,97
Mg	0,77	0,28	0,40	-0,20	0,87
Al	0,96	0,08	-0,08	0,21	0,98
Si	0,98	0,07	-0,09	0,13	0,99
P	0,51	-0,06	-0,20	0,73	0,83
S	0,16	0,89	0,38	0,04	0,97
Cl	0,07	0,42	0,89	0,04	0,97
K	0,60	0,74	0,13	0,11	0,93
Ca	0,92	0,17	0,05	0,29	0,96
Ti	0,94	0,11	-0,04	0,29	0,98
V	0,81	0,36	0,04	0,04	0,79
Mn	0,96	0,16	-0,06	0,11	0,97
Fe	0,94	0,12	-0,11	0,24	0,97
Zn	0,37	0,54	0,20	0,62	0,84
Br	0,09	0,92	0,29	0,01	0,95
Pb	0,22	0,93	0,18	0,04	0,94
Variância Explicada (%)	49,07	24,25	12,34	7,69	total = 93,36 %

1-solo, 2-“indefinido(Pb,Br,Zn,S)”, 3-mar e 4-“indefinido(Zn)“.

## Identificação das fontes

PMF - Residencial  $MP_{2,5-10}$ 

Perfil dos fatores em % e contribuição na massa:

	Fator1	Fator2	Fator3	Fator4
$MP_{2,5-10}$	29,2	32,1	16,4	22,3
Na	0,7	0	78,9	20,5
Mg	47,3	5,8	34,4	12,5
Al	48,1	37,6	4,6	9,7
Si	45,3	38	5,8	10,9
P	9,1	78,3	0	12,6
S	6,7	0	15	78,3
Cl	8,1	15,8	56,3	19,8
K	26,2	12,5	0	61,3
Ca	25,9	46,4	14,2	13,5
Ti	40,3	41,9	6,5	11,2
V	44,4	39,9	10	5,7
Mn	41,9	34,3	5,8	18
Fe	37,6	42,6	7,5	12,3
Zn	0,2	53,3	5,9	40,6
Br	0	2,7	12,2	85,1
Pb	11,1	34,5	1,4	53,1

1-solo, 2-solo+Zn+Pb, 3-mar, 4-partículas envelhecidas de veículos e queima biomassa/lixo.

## Identificação das fontes

Síntese dos fatores extraídos para  $MP_{2,5-10}$ 

Fonte associada	Elementos majoritários	NF <sup>1</sup>	VE <sup>2</sup> (%)	Residencial (massa média 25,26 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )		
				AF	PMF	contribuição na massa
				NF <sup>1</sup>	(%)	$\mu\text{g}/\text{m}^3$
Solo Envelhecido	Mg, Al, Si, Ca, Ti, V, Mn, Fe S, K, Zn, Br, Pb	1 2	49,07 24,25	1 4	29,18 22,36	7,37 5,65
Mar	Na, Cl	3	12,34	3	16,36	4,13
Poeira de estrada	solo + Zn	4	7,69	2	32,09	8,11

<sup>1</sup> NF: Número do Fator  
<sup>2</sup> VE: Variância Explícada

Fonte associada	Elementos majoritários	NF <sup>1</sup>	VE <sup>2</sup> (%)	Avenida (massa média 33,23 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )		
				AF	PMF	contribuição na massa
				NF <sup>1</sup>	(%)	$\mu\text{g}/\text{m}^3$
Solo Envelhecido	Mg, Al, Si, Ca, Ti, V, Mn, Fe S, K, Zn, Br, Pb	1 2	51,46 16,57	3 4	35,63 10,29	11,84 3,42
Mar	Na, Cl	3	13,55	1	26,53	8,82
Poeira de estrada	solo + Zn	4	6,96	2	27,56	9,16

<sup>1</sup> NF: Número do Fator  
<sup>2</sup> VE: Variância Explícada

# Conclusão

# Conclusão

# Conclusão

- Avanços em relação aos métodos analíticos empregados, especialmente quanto às metodologias para calibrá-los e definição das incertezas;
- As comparações dos nossos resultados de XRF com os da US-EPA tiveram ótima concordância;
- Com a refletância intercalibrada com TOT foi possível medir BC em todas amostras (PTFE);
- No período do Harmatão as concentrações de  $MP_{2,5}$  e  $MP_{10}$  elevam-se a um fator 10.
- O padrão anual do país não foi ultrapassado em 2007;

# Conclusão

- O padrão diário foi ultrapassado em 16 % dos dias na área residencial e 19 % na avenida. Na OMS, 59 % e 90 %, respectivamente;
- O uso combinado de AF e PMF permitiu identificar e estimar os perfis de fontes;
- Veículo, queima de lixo, solo, mar e queima de biomassa foram as principais fontes encontradas para  $MP_{2,5}$ ;
- Solo, solo-estrada (Zn+Pb), mar e partículas envelhecidas foram as principais fontes encontradas para  $MP_{2,5-10}$ ;

# Conclusão

A redução e controle da poluição do ar em cidades da África Subsariana requerem políticas públicas de planejamento urbano.

Algumas medidas ajudariam na redução dos níveis de poluição do ar:

- Estratégia de popularização do uso de gás de cozinha;
- Cobertura do solo com vegetação;
- Pavimentação das vias (em curto prazo, umedecimento diário);
- **Maior controle da frota veicular;**
- **Melhora no transporte público coletivo;**

# Conclusão

Muito Obrigado!