

Análise do Aerossol Atmosférico em Acra, Capital de Gana

Thiago Gomes Veríssimo¹
Orientador: Américo Sansigolo Kerr¹

¹Instituto 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, Acra.

África Subsariana (SSA)

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.

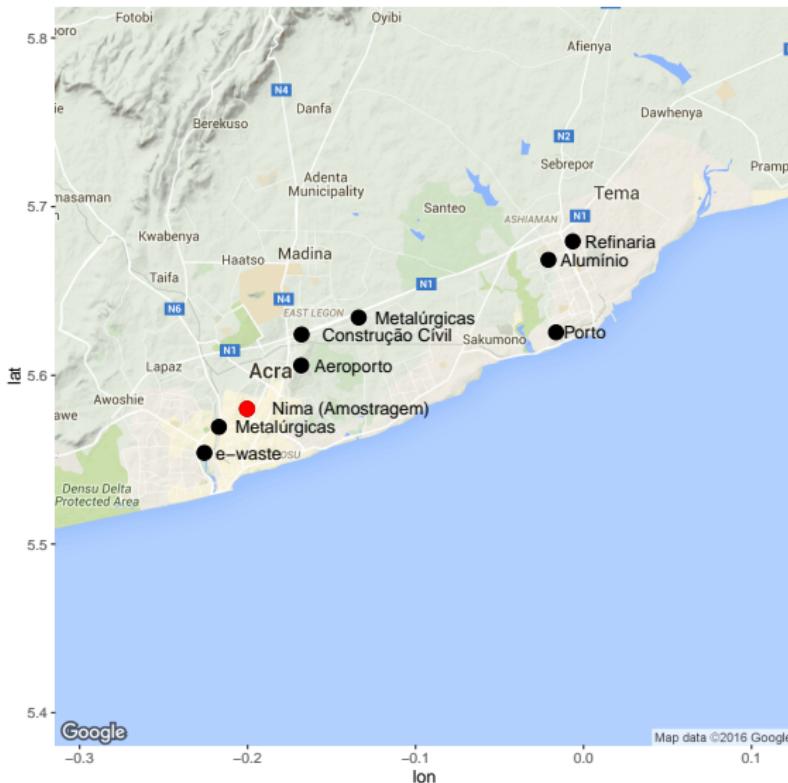
Acra

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/km²* (2010);
- Em 2009 contava com 1,13 milhões de veículos no país (não há dados para capital).

Acra

Fontes



Amostragem

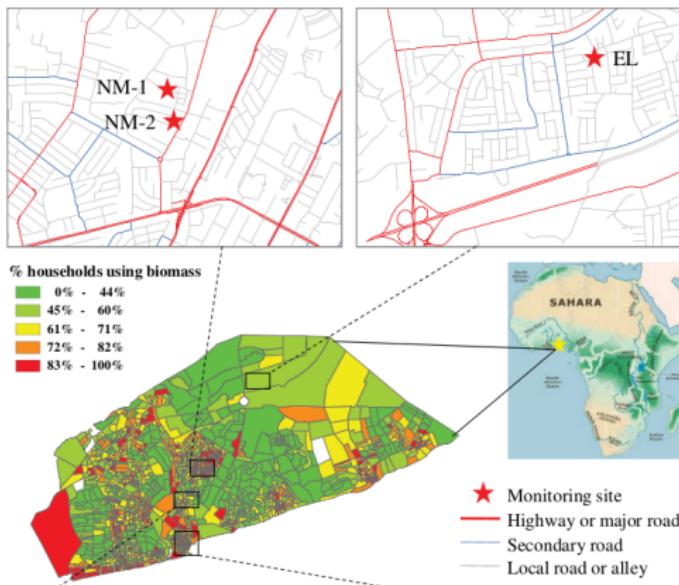
Metodologia

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

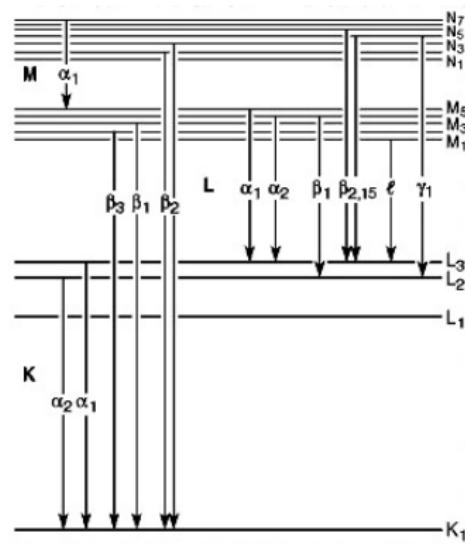
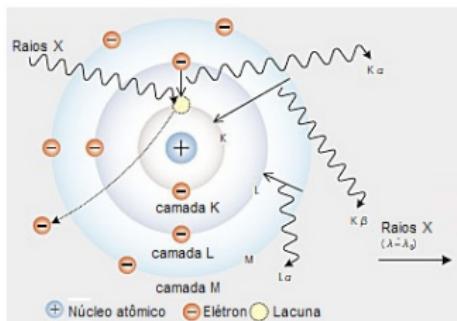
Dados da amostragem

- 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

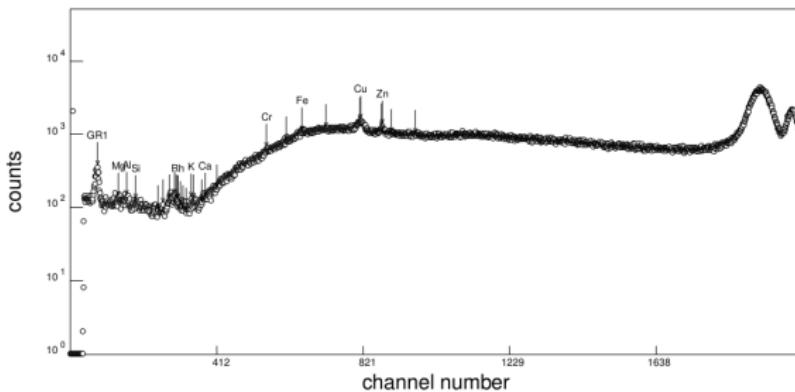
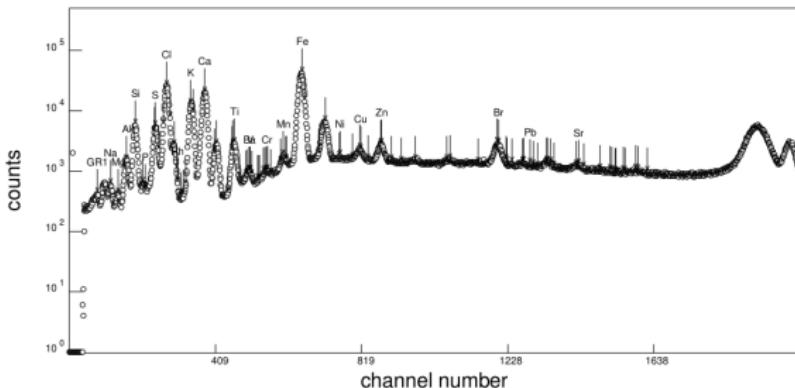
Shimadzu EDX 720HS

- 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,

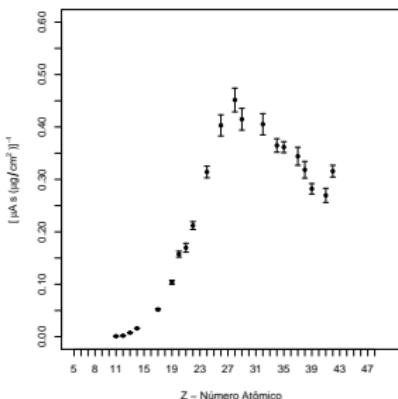
- $N(Z)$ = Contagem de fótons na amostra para o elemento químico Z ;
- I = Corrente (ampère) na amostra;
- Δt = Tempo vivo (segundos) que a amostra foi irradiada;
- $m(Z)$ = Massa na amostra para o elemento químico Z ;
- A = Área amostrada do filtro;
- R = Fator de Resposta.

Fluorescência de raios X

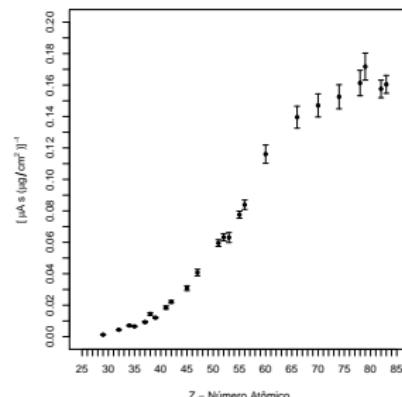
Fator de Resposta a partir de alvos padrões

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

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



(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;
- μ_1, \dots, μ_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 ;
- ϵ_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

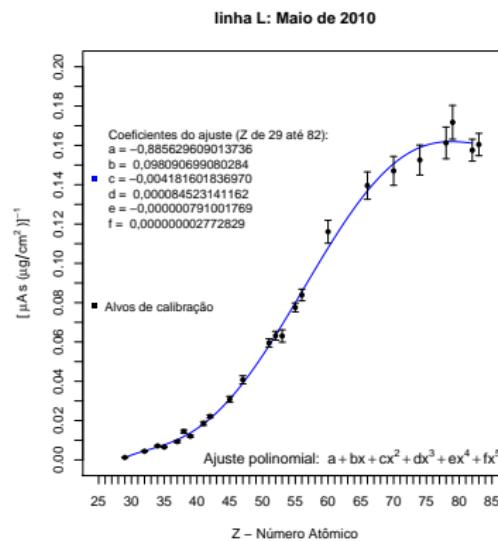
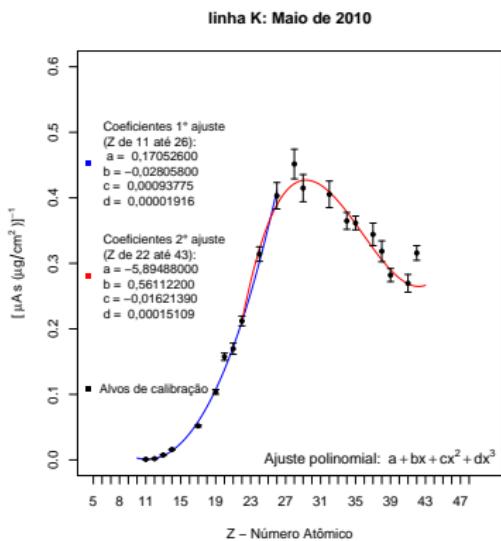
Calibração da XRF

Resultados

Resultados

Calibração da XRF

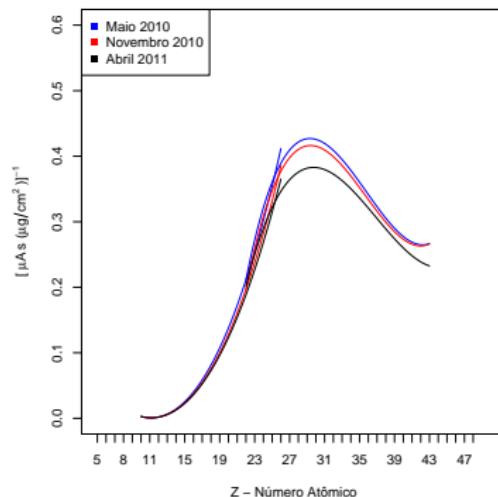
Calibração da XRF



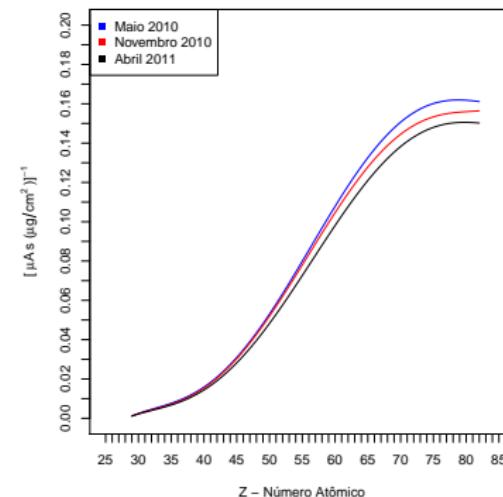
Calibração da XRF

Perda de eficiência XRF

Comparação das calibrações da XRF-ED nos 3 períodos.



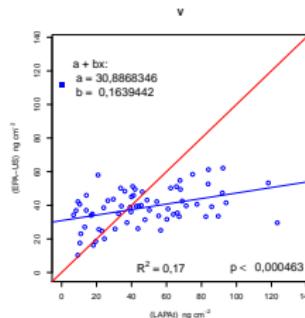
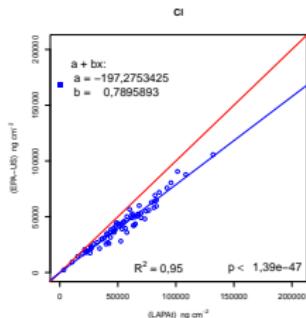
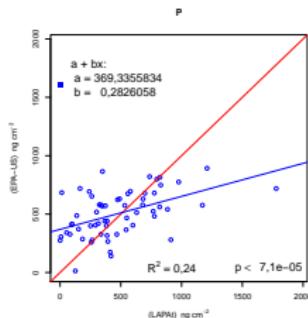
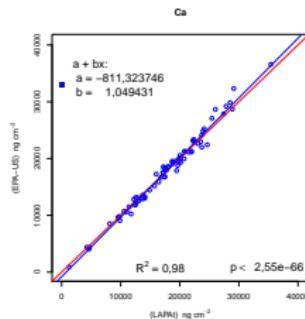
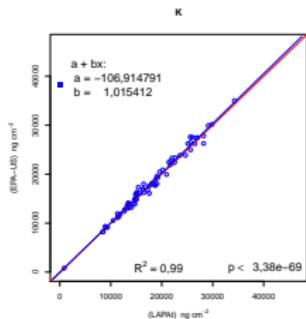
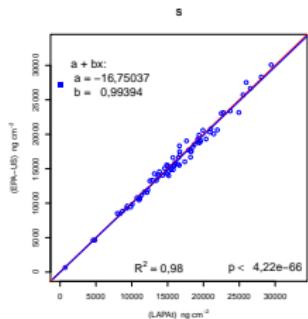
(a) linha K (9%)



(b) linha L (7%)

Calibração da XRF

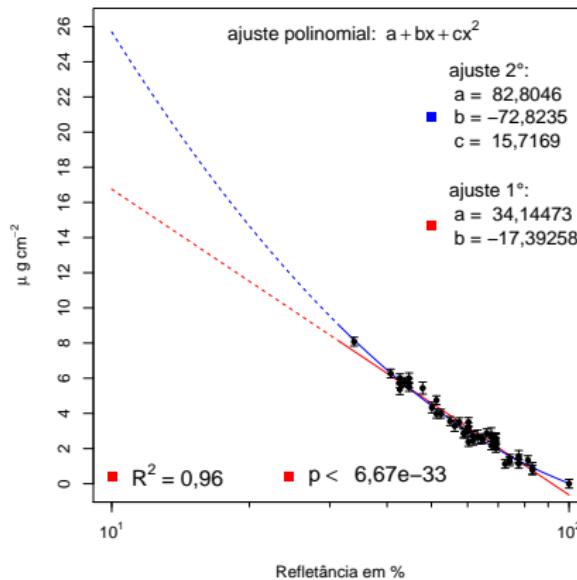
Comparação das análises de XRF no LAPAt e na US-EPA.



Calibração do Black Carbon

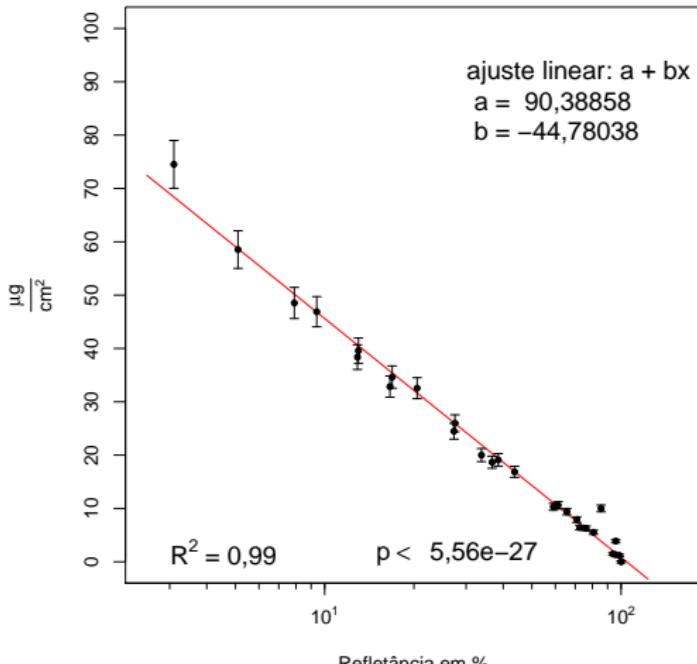
Calibração do refletômetro usando alvos padrões M71

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



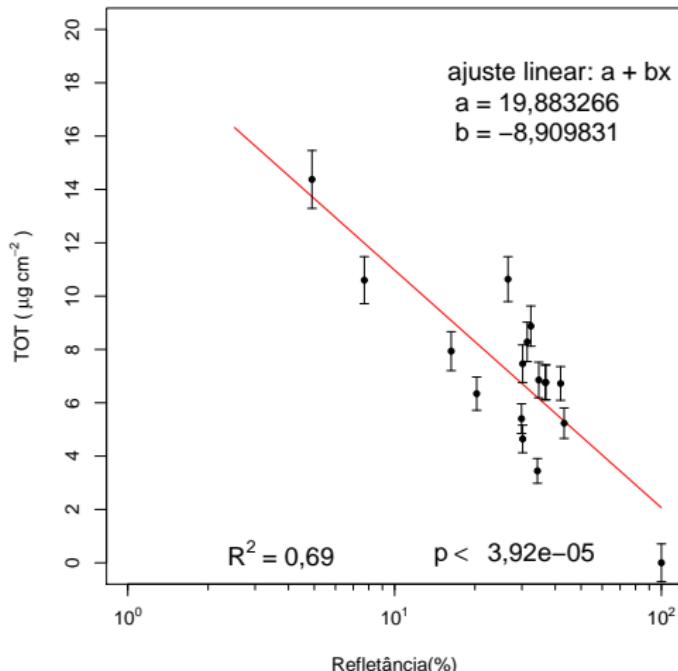
Calibração do Black Carbon

Padrões produzidos na CETESB com BC ASTM-N762



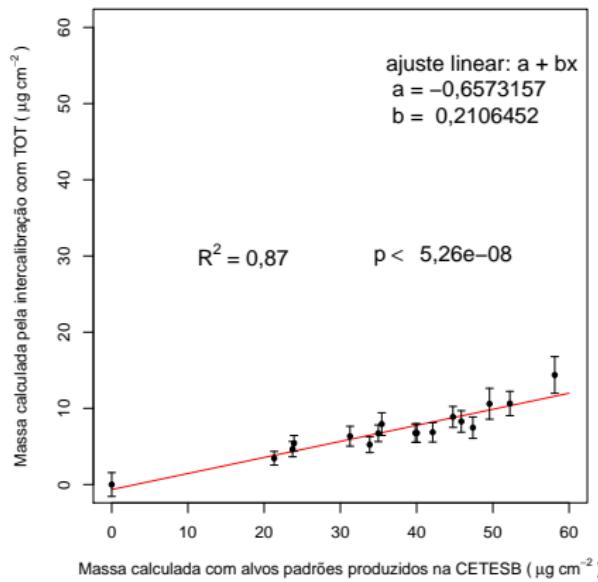
Calibração do Black Carbon

Intercalibração TOT para túnel Jânio Quadros (JQ)



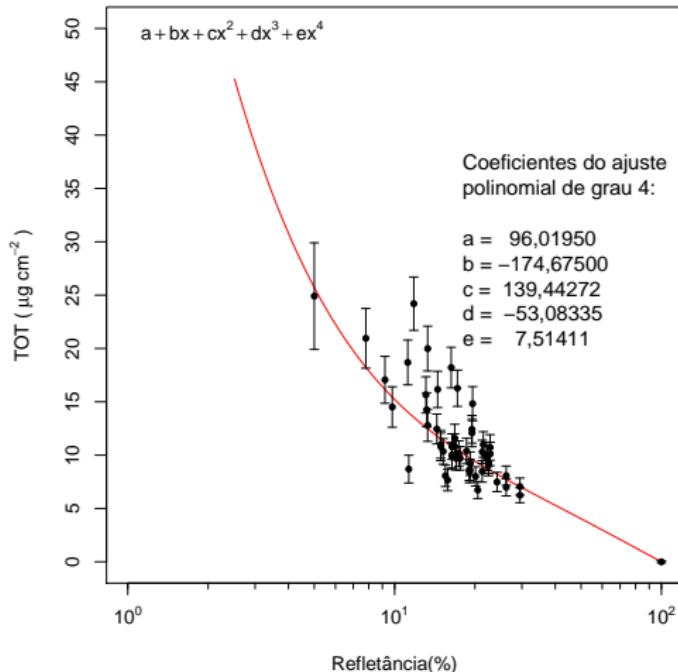
Calibração do Black Carbon

Massa de BC no JQ via intercalibração TOT e padrões CETESB



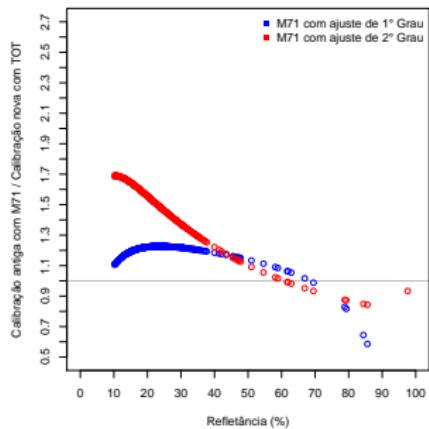
Calibração do Black Carbon

Intercalibração TOT para Acra

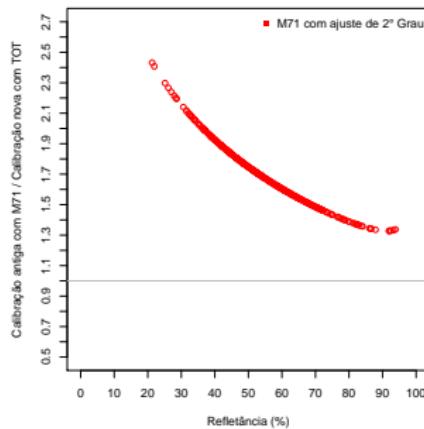


Calibração do Black Carbon

Razão dos valores de BC pelas diferentes calibrações



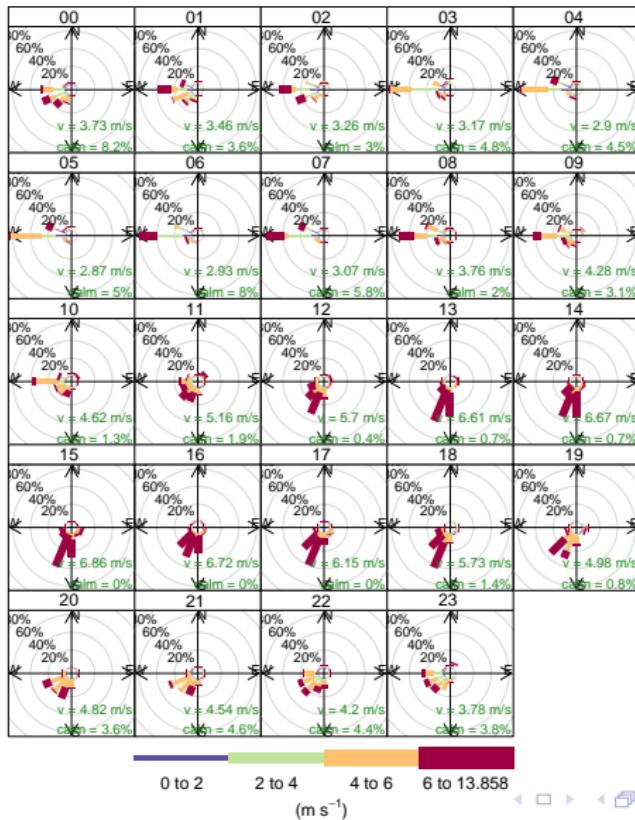
(a) Acra



(b) Recife

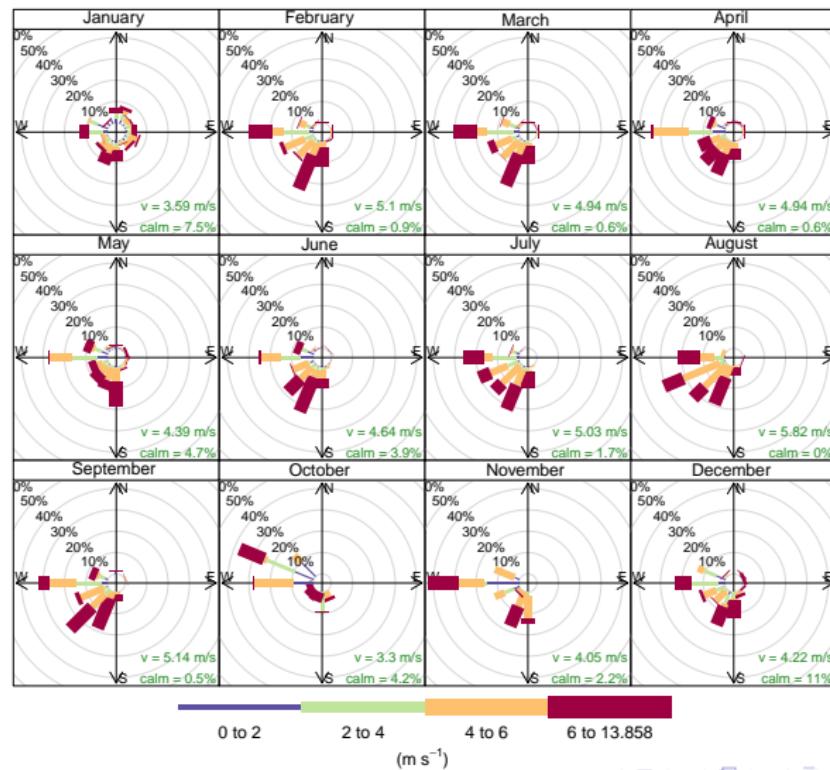
Meteorologia

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

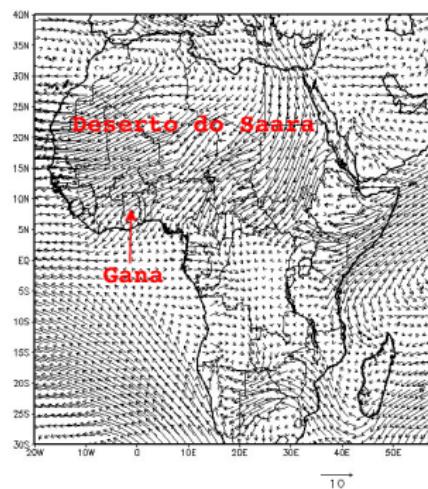


Meteorologia

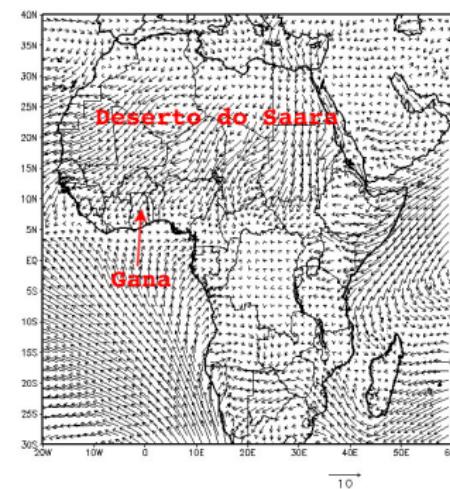
NOAA (aeroporto de Acra) para 2007. Rosa dos ventos sazonal:



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 ¹	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

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

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

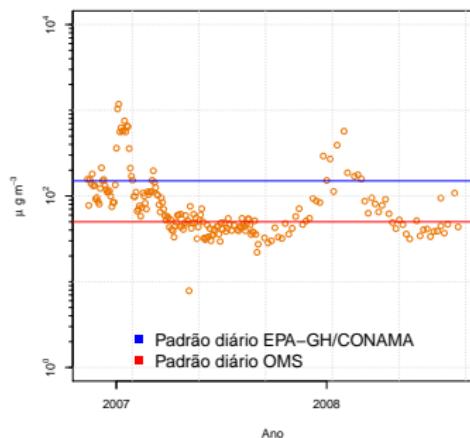
- sem Harmatão: 53,3 e 51,21 $\mu g/m^3$ (aritmética e geométrica)
- com Harmatão: 123,4 e 77,7 $\mu g/m^3$ (aritmética e geométrica)

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

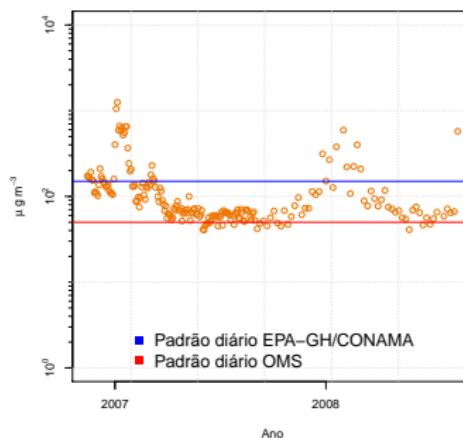
Concentrações Ambientais

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

¹ NF: Número do Fator
² VE: Variância Explicada

Avenida (massa média $31,9 \mu\text{g}/\text{m}^3$)						
		AF	PMF			
Fonte associada	Elementos majoritários	NF ¹	VE ² (%)	NF ¹	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

¹ NF: Número do Fator
² 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 ¹	VE ² (%)	Residencial (massa média 25,26 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)		
				AF	PMF	contribuição na massa
				NF ¹	(%)	$\mu\text{g}/\text{m}^3$
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

¹ NF: Número do Fator
² VE: Variância Explícada

Fonte associada	Elementos majoritários	NF ¹	VE ² (%)	Avenida (massa média 33,23 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)		
				AF	PMF	contribuição na massa
				NF ¹	(%)	$\mu\text{g}/\text{m}^3$
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

¹ NF: Número do Fator
² 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!