

INFLUÊNCIAS DO TRATAMENTO DE DADOS NA OTIMIZAÇÃO DO PMF

Lethicia Nicioli¹

Julia Marly Pinheiro Americo²

Daniela Montanari Migliavacca Osorio³

Danilo Covaes Nogarotto⁴

Simone Andréa Pozza⁵

Poluição Atmosférica

Resumo

O material particulado (MP) é um poluente atmosférico derivado de diferentes atividades naturais e antropogênicas. As frações emitidas variam em escala micrométrica e são facilmente inaladas. Além de ser agressivo à saúde humana e dos animais, o MP também danifica a flora e os materiais. O modelo receptor *Positive Matrix Factorization* (PMF) é utilizado para determinar as fontes de MP e se destaca em relação aos demais modelos por ponderar individualmente cada variável, permitindo que concentrações nulas ou abaixo do limite de detecção do método sejam mantidas na análise após a atribuição de incertezas. Este estudo avaliou as influências do tratamento no banco de dados para modelar a ferramenta PMF e otimizar a identificação de fontes de MP. Os dados de MP são secundários e provêm de três estudos que coletaram e avaliaram partículas emitidas em cinco municípios gaúchos, durante os anos de 2013 a 2019. Os metais quantificados foram Al, Ba, Cd, Pb, Cu, Cr, Fe, Mn, Ni, Zn e Hg. As fontes sugerem que as concentrações emitidas derivam de poeira crustal/veicular (Fe, Mn, Ni), emissões veiculares (Ba, Pb, Cr, Fe, Ni, Hg), atividades industriais (Al, Cd, Zn, Hg) e veicular (Cu). A modificação na base de dados auxiliou na eliminação de tendências causadas por *outliers* e dados não significativos para a modelagem.

Palavras-chave: Material particulado; Metais; Identificação de fontes.

¹Aluna de Tecnologia em Saneamento Ambiental, Faculdade de Tecnologia (FT), Universidade Estadual de Campinas (Unicamp), l252835@dac.unicamp.br.

²Aluna de Engenharia Ambiental, Faculdade de Tecnologia (FT), Universidade Estadual de Campinas (Unicamp), j238253@dac.unicamp.br..

³Pesquisadora Colaboradora, Faculdade de Tecnologia (FT), Universidade Estadual de Campinas (Unicamp), migliava@unicamp.br.

⁴Pesquisador Colaborador, Faculdade de Tecnologia (FT), Universidade Estadual de Campinas (Unicamp), danilocn@unicamp.br..

⁵Profa. Associada, Faculdade de Tecnologia (FT), Universidade Estadual de Campinas (Unicamp), spozza@unicamp.br.

INTRODUÇÃO

O material particulado (MP) é um poluente atmosférico oriundo de diferentes fontes antrópicas e naturais, e pode apresentar metais em sua composição. É definido em frações a partir do tamanho aerodinâmico das partículas, que varia em escala micrométrica. A fração grossa (MP₁₀) compreende partículas de diâmetro entre 2,5 e 10 µm, enquanto a fração inalável fina (MP_{2,5}) abrange as partículas menores ou iguais a 2,5 µm (SEINFELD; PANDIS, 2016). O MP_{2,5} apresenta maior risco potencial para a saúde humana, uma vez que sua inalação atinge o trato respiratório e deposita-se nos alvéolos pulmonares, incidindo e agravando problemas respiratórios, cardiovasculares, câncer de pulmão, entre outros (ALVES et al., 2015). Além do tamanho da fração, a composição do MP também pode influenciar no impacto deste poluente sob a saúde humana e do meio ambiente. Identificar a fonte emissora é uma ferramenta do monitoramento ambiental que permite traçar estratégias de mitigação e controle, visando melhorias na qualidade do ar e na saúde da população.

A origem de fontes do MP pode ser realizada por modelos receptores. Estes se utilizam de linguagem matemática e estatística para identificar as contribuições individuais das fontes, por meio de um banco de amostras de composição elementar variada. A análise combina os compostos para indicar as possíveis fontes de emissão (USEPA, 2014).

O modelo EPA *Positive Matrix Factorization* 5.0 (PMF), desenvolvido pela *United States Environmental Protection Agency* (USEPA) é uma ferramenta de análise multivariada que tem sido amplamente utilizada em estudos científicos para determinar as fontes de MP (MIRANDA et al., 2018; PARK et al., 2022; CHATOUTSIDOU; LAZARIDIS, 2022), e destaca-se por possibilitar a atribuição de valores de incerteza aos dados ausentes ou abaixo do limite de detecção do método (LDM), o que permite que essas informações sejam mantidas na modelagem (ALVES et al., 2020).

O presente estudo objetiva otimizar as modelagens realizadas no PMF com uma base de dados tratados de MP fino e grosso identificados em cinco municípios gaúchos

Realização

Apoio

entre os anos 2013 e 2019.

METODOLOGIA

AMOSTRAGEM

As amostras de MP foram coletadas por três diferentes estudos (ALVES et al., 2016; PLETSCH, 2019; ALVES et al., 2020) em municípios gaúchos: Campo Bom, Canela, Canoas, Gramado e São Leopoldo. De acordo com o levantamento do Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE, 2022), em 2021 estes municípios estimavam a população de 69.981, 45.957, 349.728, 36.864 e 240.378 habitantes, e apresentavam o número de veículos em frota de 46.283, 32.467, 223.580, 31.528 e 137.600, respectivamente.

A escolha dos pontos de amostragem considerou diferentes influências. Em Gramado, o equipamento de coleta foi disposto em uma região de grande tráfego veicular, próximo a pontos de congestionamento e de indústrias. Em Canela, a amostragem foi realizada em uma zona rural com ampla área vegetativa no entorno. São Leopoldo e Canoas, consideraram a alta urbanização, e a circulação de veículos leves e pesados na BR 116, a qual está próxima dos pontos de coleta de ambas as cidades. Em Campo Bom a amostragem foi realizada em uma área semiurbana próxima de indústrias de diferentes segmentos.

As frações MP₁₀ e MP_{2,5} foram obtidas com Amostrador do tipo Suporte de Filtros Empilhados (SFE). A análise elementar foi realizada por espectrometria de absorção atômica de chama (SpectrAA 110, Varian) e por espectrometria de absorção atômica em forno de grafite (ZEEnit 600, Analytik Jena AG), e identificou a presença de Al, Ba, Cd, Pb, Cu, Cr, Fe, Mn, Ni, Zn e Hg nas concentrações de MP.

A Tabela 1 descreve as localizações dos pontos de amostragem (UTM) e os metais detectados no MP para os três estudos.

Realização

Tabela 01: Informações gerais dos pontos de amostragem e número de amostras coletadas.

Referência / Metais detectados		Município	Nº de amostras	Coordenadas geográficas (UTM)
ALVES et al. (2016)	Al, Ba, Cd, Pb, Cu, Cr, Fe, Mn, Ni e Zn	Campo Bom	11	29°40'39,48" 51°2'25,43
	ALVES et al. (2020) Al, Ba, Cd, Pb, Cu, Cr, Fe, Mn, Ni, Zn e Hg	Canoas	62	29°55'19,79" 51°10'43,05"
		São Leopoldo	58	29°46'19,01" 51°9'7,17"
PLETSCH (2019)	Cd, Pb, Cu, Cr, Fe, Mn e Ni	Canela	3	29°18'26,52" 50°50'49,96"
		Gramado	7	29°22'45,14" 50°52'19,11"
				29°21'34,87" 50°50'55,55"

TRATAMENTO DE DADOS

Para realizar as modelagens no modelo PMF, organizou-se um banco de dados brutos com as informações de amostragem de MP disponibilizadas pelos três estudos, reunindo data e local de coleta, fração e massa coletada ($\mu\text{g}/\text{m}^3$), e concentração metálica (ng/m^3) quantificada em cada amostra.

Realizou-se uma análise minuciosa na base da dados para identificar a presença de dados ausentes e abaixo do LDM. Após a identificação, substituiu-se os valores abaixo do LDM por zero, para representá-los como dados ausentes, e calculou-se o percentual de dados faltantes, o que indiretamente evidenciou a concentração de cada elemento emitido no MP. Os valores ausentes não são agregados na modelagem. A ferramenta oferece ao usuário a opção de vincular o valor -999 aos dados nulos. Esta opção se subdivide em duas possibilidades: a exclusão da amostra na modelagem e a substituição das células nulas pela mediana da variável. Excluir os dados ausentes prejudicaria a simulação, visto que a ferramenta sugere um número mínimo de 100 dados para operar, e que o banco de dados utilizado não possui um número significativo de amostras. Substituir os dados

Realização

Apoio

nulos pela mediana das variáveis poderia promover tendências na modelagem. Portanto, substituiu-se todos os valores nulos da base de dados pelo LDM correspondente de cada variável (USEPA, 2014).

O PMF incorpora na modelagem a incerteza de cada variável, oferecendo maior confiabilidade aos resultados. Para dados abaixo do LDM, a atribuição de incertezas reduz suas influências em relação aos dados acima do LDM. As incertezas de dados abaixo do LDM foram calculadas a partir da Equação 1, enquanto as incertezas acima do LDM consideraram a Equação 2, as quais são disponibilizadas no manual EPA PMF (USEPA, 2014).

$$Unc = (5/6) \times MDL \text{ (Eq. 1)}$$

$$Unc = \sqrt{(Frac\tilde{a}o \text{ de erro } \times \text{ concentra\tilde{c}o})^2 + (0,5 \times LDM)^2} \text{ (Eq. 2)}$$

Gráficos do tipo bloxpot foram gerados para observar a dispersão dos elementos, e apontaram a presença de outliers para Al, Ba, Cu e Fe. Substituiu-se estes valores pela média da variável, cujo cálculo considerou o tamanho da fração e a cidade em que a detectou. Além disso, para definir os valores médios das variáveis, utilizou-se apenas os dados contemplados no estudo que identificou o MP registrado como outlier.

Por fim, a última alteração realizada na base foi a exclusão do Hg do banco de dados, pois o Hg foi quantificado em apenas um dos estudos, com dados abaixo do LDM para todas as amostras. Os valores quantificados de Hg foram considerados desprezíveis, o que justifica sua exclusão da análise.

Diferentes modelagens foram realizadas no PMF com base de dados previamente tratados. Entre elas, escolheu-se duas modelagens para representar as informações de saída da ferramenta, cuja principal diferença entre as duas é a exclusão do Hg.

Foram escolhidas duas modelagens do PMF para representar os dados quatro fatores, os quais consideraram variáveis de ocorrência maior ou igual a 40% na distribuição das fontes, e sugerem que as concentrações metálicas derivam de emissões veiculares, industriais e ressuspensão de poeira da crosta. Em ambas as modelagens, os elementos apresentaram percentual acima de 20% do LDM foram classificados como

fraco. Classificar um elemento como fraco triplica a incerteza da variável na modelagem (USEPA, 2014).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

De acordo com a Tabela 02, Al, Fe e Cu correspondem as maiores concentrações metálicas identificadas. O Hg foi detectado com valores não significativos nos municípios Canoas e São Leopoldo. As concentrações de média, mediana, e desvio padrão dos elementos metálicos quantificados estão expressas em $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

Tabela 02: Ponderações estatísticas das variáveis por município em $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

Município	Metal	Al	Ba	Cd	Pb	Cu	Cr Total	Fe	Mn	Ni	Zn	Hg
Campo Bom	Média	50,5	5,55	0,06	3,51	916	1,295	54,6	1,46	3,39	3,6	0
	Mediana	2,42	5,55	0,01	0,38	541	0,214	0,32	0,07	2,33	1,5	0
	Desv. Pad.	112	0	0,14	7,97	1069	1,637	112	2,51	4,02	5,4	0
	Nº casos	11	11	11	11	11	11	11	11	11	11	11
Canela	Média	2,42	5,55	1,91	43	80,7	78,495	2387	331	20,7	1,5	0
	Mediana	2,42	5,55	2	16,3	60	82,561	1736	254	21,6	1,5	0
	Desv. Pad.	0	0	0,7	47,7	73,6	27,534	1092	119	16,1	0	0
	Nº casos	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
Canoas	Média	689	76,2	2,21	8,96	642	12,901	316	10,5	9,2	37	0,02
	Mediana	322	21,4	0,04	2,18	19,6	0,85	50,5	4,9	1,91	6	0,02
	Desv. Pad.	1176	287	10,4	13,6	2796	56,503	494	18,1	23	96	0,02
	Nº casos	62	62	62	62	62	62	62	62	62	62	62
Gramado	Média	2,42	5,55	1,5	52,5	540	80,573	4601	280	23	1,5	0
	Mediana	2,42	5,55	2	65,7	401	80	3970	221	30	1,5	0
	Desv. Pad.	0	0	1,08	32,7	356	32,492	2900	178	15,6	0	0
	Nº casos	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7
São Leopoldo	Média	1926	137	0,97	11,6	742	3,078	1541	13,6	11,5	85	0,03
	Mediana	232	21,4	0,04	1,58	23,3	0,85	24,1	3,92	1,91	12	0,01
	Desv. Pad.	6177	703	2,49	32,9	1891	4,784	9984	25,7	28,7	289	0,06
	Nº casos	58	58	58	58	58	58	58	58	58	58	58

A modelagem do PMF consiste na decomposição de uma matriz de dados em duas matrizes, as quais representam as contribuições de fatores e os perfis de fatores. Cabe aos usuários interpretar os dados de saída da ferramenta definir os perfis de fatores e identificar as possíveis fontes que colaboram com as concentrações detectadas. O princípio de identificação das fontes é dado pela distribuição das variáveis em fatores, os quais expressam a origem dos poluentes.

As Figura 01 e 02 expressam os resultados obtidos nas modelagens do PMF. A ordem dos elementos é dada por Al, Ba, Cd, Pb, Cu, Cr, Fe, Mn, Ni, Zn e Hg, sendo que na Figura 02 a coluna de Hg não existe, pois este foi excluído da análise.

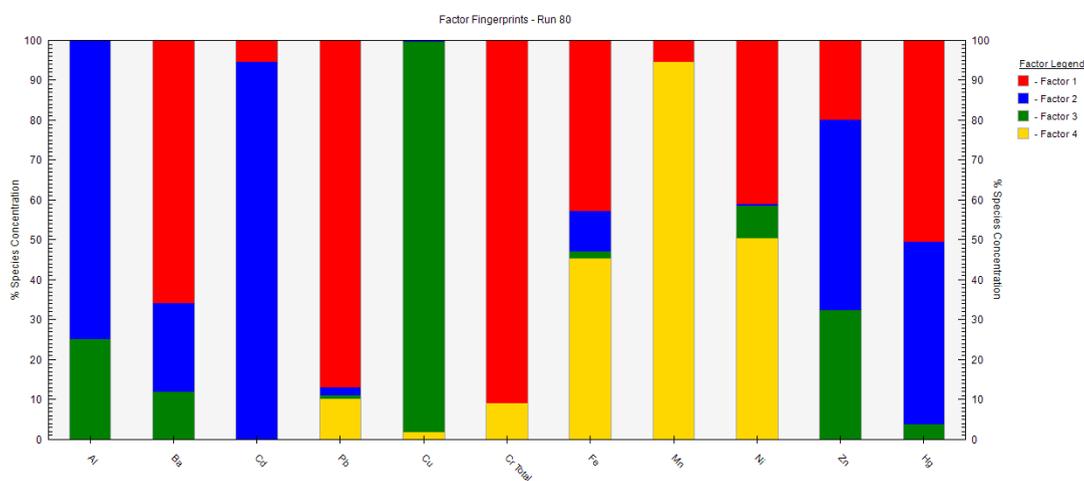


Figura 01: Distribuição de fontes na primeira modelagem do PMF.

Em ambas as modelagens os elementos Fe, Mn e Ni mantiveram-se correlacionados, e representam partículas veiculares e crustais. Fe e Mn são os principais componentes da litosfera, e podem ser naturalmente emitidos por meio da ressuspensão de poeira da crosta, gerando frações inaláveis grossas de MP (COSTA et al., 2018). Apesar de originarem majoritariamente por fontes naturais, estes elementos também se associam a emissões veiculares (MIRANDA et al., 2018). O Fe é emitido no desgaste da pastilha de freio de veículos automotores (SHAHNE, 2022), o Mn pode estar presente na composição da gasolina como um aditivo orgânico, com finalidade de elevar os níveis de octanagem da gasolina e substituir a utilização de Pb (COSTA et al., 2018), e o Ni ocorre

principalmente por meio da combustão de derivados de petróleo (PARK et al., 2022).

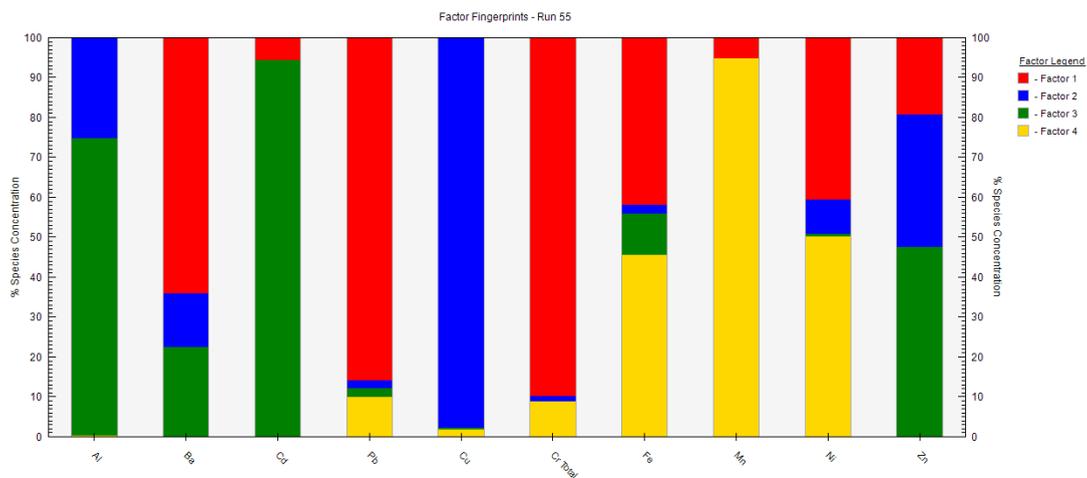


Figura 02: Distribuição de fontes na segunda modelagem do PMF.

A correlação dos elementos Ba, Pb, Cr, Fe, e Ni pode indicar que as concentrações de MP são oriundas de fontes veiculares. De acordo com Alves et al. (2015) Ba e Cr são emitidos pelo desgaste dos freios, uma vez que compõem as pastilhas de freio. O Cr também participa da composição de pneus e pode ser emitido pela queima de combustíveis derivados do petróleo. Chatoutsidou e Lazaridis (2022) apontam que Ba, Cr, Pb e Ni são utilizados como aditivos em óleos e combustíveis veiculares, sendo que Cr e Pb também podem se associar a ressuspensão de poeira rodoviária. O Hg também pode relacionar-se com fontes veiculares. Costa et al. (2018) indicam que o Hg deriva de combustíveis fósseis.

Al, Cd, Zn e Hg associados podem indicar emissões industriais. Pabroa et al. (2022) associam as emissões de Zn com atividades de galvanização. Alves et al. (2020) apontam que o processo de vulcanização de pneus realizados por indústrias de borracha é feito com óxido de zinco, e caracterizam a correlação entre Al e Zn como fonte industrial. Soni et al. (2020) indicam que partículas atmosféricas contendo Cd podem ser produzidas na incineração de resíduos agrícolas e urbanos. Cd também pode ser emitido na fabricação de pneus, uma vez que esteja presente na composição da borracha, e Hg pode ser gerado na queima de resíduos hospitalares e na produção de lâmpadas fluorescentes

(ALVES et al., 2015).

O Cu foi o único elemento que não se associou em nenhuma das modelagens. Miranda et al. (2018) indicam que o cobre é utilizado como antioxidante e que pode estar presente na composição de pastilhas de freios. Illi et al. (2016) correlacionam as emissões de cobre com o desgaste de peças veiculares. O estudo de Alves et al. (2020) identificou em um fator a contribuição individual do cobre de 81% para a fração fina de MP emitida em São Leopoldo, e caracterizou que sua fonte é de origem veicular. Entre os municípios estudados, São Leopoldo representa o segundo município de maior número de habitantes e de veículos, e localiza-se em uma área altamente urbanizada, na região metropolitana de Porto Alegre. Portanto, as concentrações identificadas podem ter sofrido influências de emissões trazidas pelas massas de ar, principalmente de cidades vizinhas.

CONCLUSÕES

Canoas e São Leopoldo apresentam as maiores concentrações de MP em relação aos demais municípios. Isso se deve ao fato de ambas as cidades estarem localizadas na região metropolitana de Porto Alegre, a qual apresenta alto índice demográfico e fortes influências industriais. Alumínio e cobre representam a maior contribuição elementar para as concentrações de MP identificadas em Canoas, enquanto São Leopoldo ressalta a presença de Al, Fe e Cu nas partículas atmosféricas.

As modificações realizadas no banco de dados não apresentam fortes distinções nas modelagens do PMF, o que atribui maior confiabilidade a . No entanto, a manipulação do banco de dados pode otimizar a distribuição de fontes, uma vez que permite eliminar possíveis tendências geradas por dados outliers ou por elementos de concentrações insignificativas para a análise.

Realização

A AGRADECIMENTOS

À FAPESP (Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo), pela bolsa de Iniciação Científica da aluna Lethicia Nicioli.

R REFERÊNCIAS

ALVES, D.D.; MIGLIAVACCA, D.M.; RODRIGUES, M.A.S.; ILLI, J. C.; BIANCHIN, L.; BENVENUTI, T. Concentrations of PM2.5-10 and PM2.5 and metallic elements around the Schmidt Stream area, in the Sinos River Basin, Southern Brazil. **Brazilian Journal of Biology**, v.75, n.4, p.43-52, nov. 2015. <http://dx.doi.org/10.1590/1519-6984.00113suppl>

ALVES, D. D.; MIGLIAVACCA, D. M.; RODRIGUES, M. A. S. Quantificação de Metais em Material Particulado Atmosférico da Bacia Hidrográfica do Rio dos Sinos In:Rio dos Sinos e Qualidade Ambiental.1 ed.Porto Alegre: Evangraf, 2016, v.1, p. 195-214.

ALVES, D.D., RIEGEL, R.P., KLAUCK, C.R., CERATTI, A.M., HANSEN, J., CANSI, L.M., POZZA, S.A., DE QUEVEDO, D.M., OSÓRIO, D.M.M. Source apportionment of metallic elements in urban atmospheric particulate matter and assessment of its water-soluble fraction toxicity. **Environmental Science and Pollution Research**, v.27, p.12202–12214, 2020. <https://doi.org/10.1007/s11356-020-07791-8>

CHATOUTSIDOU, S.E.; LAZARIDIS, M. Mass concentrations and elemental analysis of PM2.5 and PM10 in a coastal Mediterranean site: a holistic approach to identify contributing sources and varying factors. **Science Of The Total Environment**, v. 838, p. 155980, 2022. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.155980>.

COSTA, G.M.; DROSTE, A.; ALVES, D.D.; MIGLIAVACCA, D.M. Integrated Evaluation of Quantitative Factors to the Environmental Quality Scenario. In: HUSSAIN, C.M. Handbook of Environmental Materials Management. Springer: Cham, 2018. Cap.1, p.1-21. https://doi.org/10.1007/978-3-319-58538-3_122-1

DE MIRANDA, R.M.; ANDRADE, M.F.; RIBEIRO, F.N.D.; MENDONÇA FRANCISCO, K.J.; PÉREZ-MARTÍNEZ, P.J. Source apportionment of fine particulate matter by positive matrix factorization in the metropolitan area of São Paulo, Brazil. **Journal of Cleaner Production**, v.202, p.253–263, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.08.100>

IBGE. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. 2021. Cidades. Disponível em:<<https://cidades.ibge.gov.br/>>. Acesso em: 09 jun. 2022.

Realização

Apoio



ILLI, J.C.; VANCETTA, T.; ALVES, D.D.; OSÓRIO, D.M.M; BIANCHIN, L.; QUEVEDO, D.M.; JUCHEM, F. Integrated assessment of air pollution by metals and source apportionment using ryegrass (*Lolium multiflorum* Lam.) in southern Brazil. **Environmental Science And Pollution Research**, v. 24, n. 3, p. 2790-2803, 2016. <http://dx.doi.org/10.1007/s11356-016-8041-y>.

PABROA, P.C.B.; RACHO, J.M.D.; JAGONOY, A.M.; VALDEZ, J.D.G.; VII, A.T.B.; YEE, J.R.; PINEDA, R.; MANLAPAZ, J.; ATANACIO, A.J.; CORONEL, I.C.V. Characterization, source apportionment and associated health risk assessment of respirable air particulates in Metro Manila, Philippines. **Atmospheric Pollution Research**, v. 13, n. 4, p. 101379, abr. 2022. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apr.2022.101379>.

PARK, J.; KIM, H.; KIM, Y.; HEO, J.; KIM, S.W.; JEON, K.; YI, S.M.; HOPKE, P.K. Source apportionment of PM_{2.5} in Seoul, South Korea and Beijing, China using dispersion normalized PMF. **Science Of The Total Environment**, v. 833, p. 155056, 2022. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.155056>.

PLETSCH, P.N. Determinação de partículas atmosféricas inaláveis e taxa de sulfatação na região das hortênsias – RS. 2019. 80 f. TCC (Graduação) - Curso de Engenharia Química, ICCT, Universidade Feevale, Novo Hamburgo, 2019.

SEINFELD, J.H., PANDIS, S.N. Atmospheric chemistry and physics: from air pollution to climate change. 3 rd Ed. John Wiley & Sons, New York, 2016.

SHAHNE, M.Z; ARHAMI, M.; HOSSEINI, V.; HADDAD, I.E. Particulate emissions of real-world light-duty gasoline vehicle fleet in Iran. **Environmental Pollution**, v. 292, p. 118303, 2022. <http://dx.doi.org/10.1016/j.envpol.2021.118303>.

SONI, A.; KUMAR, U.; PRABHU, V.; SHRIDHAR, V. Characterization, Source Apportionment and Carcinogenic Risk Assessment of Atmospheric Particulate Matter at Dehradun, situated in the Foothills of Himalayas. **Journal of Atmospheric and Solar-Terrestrial Physics**, Dehradun, v.199, p.1-32, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.jastp.2020.105205>

US-EPA, United States Environmental Protection Agency. EPA positive matrix factorization (PMF) 5.0: fundamentals and user guide. Research and Development, 2014. Disponível em:<<https://nepis.epa.gov/Exe/ZyPURL.cgi?Dockey=P100IW74.txt>>. Acesso em: 03 jun. 2022.

Realização