

MODELO RECEPTOR

MODELO RECEPTOR



Princípio do modelo:

Atacar o problema de identificação da contribuição da fonte em ordem inversa, partindo da concentração do contaminante no receptor e localizando as fontes responsáveis pela emissão.

MODELO RECEPTOR

• Tipo de Modelo Receptor mais utilizado:

- **Balanço de Massa Químico – CMB**

• O que é?

Método que combina as características físicas e químicas dos contaminantes medidas nas fontes e nos receptores...

Objetivo

Quantificar as contribuições das fontes num receptor.

Exemplo:

Em uma região rural as medições de PM10 indicam uma concentração é $32 \mu\text{g}/\text{m}^3$ na atmosfera, sendo que deste total $2.58 \mu\text{g}/\text{m}^3$ de Si e $3.084 \mu\text{g}/\text{m}^3$ de Fe.

Espécie	Concentração ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
Si	2.58
Fe	3.084

Existem 2 fontes principais de PM10 na região, uma usina termoeletrica e emissões devido ao solo. A análise das emissões indica um teor de 20% de Si e 3,2% de Fe na composição do solo, enquanto as emissões da usina termoeletrica possuem um teor de 1% de Si e 15% de Fe.

Se considerarmos que C_S e C_T são as contribuições (em $\mu\text{g}/\text{m}^3$) do solo e da usina termoeletrica, para as concentrações de PM10 na região tem-se:

$$PM10_{TOTAL} = C_S + C_T$$

Assim, desconsiderando as emissões por outras fontes não identificadas tem-se, no receptor:

$$\begin{aligned} Si_{TOTAL} &= Si_{SOLO} + Si_{TERMOELÉTRICA} \\ Fe_{TOTAL} &= Fe_{SOLO} + Fe_{TERMOELÉTRICA} \end{aligned}$$

Contribuição do solo
Contribuição da termoeletrica

Supondo que não ocorrem reações químicas durante a trajetória dos contaminantes entre a fonte e o receptor, então, as proporções de Si e Fe são constantes e iguais aos valores iniciais quando atingem o receptor. Portanto:

$$\begin{array}{l|l} Si_{SOLO} = 0,2 \times C_S & Si_{TERMOELÉTRICA} = 0,01 \times C_T \\ Fe_{SOLO} = 0,032 \times C_S & Fe_{TERMOELÉTRICA} = 0,15 \times C_T \end{array}$$

Logo, tem-se:

$$\begin{cases} Si_{TOTAL} = 0,2 \times C_S + 0,01 \times C_T \\ Fe_{TOTAL} = 0,032 \times C_S + 0,15 \times C_T \end{cases}$$

ou:

$$\begin{cases} 2,58 = 0,2 \times C_S + 0,01 \times C_T \\ 3,84 = 0,032 \times C_S + 0,15 \times C_T \end{cases}$$

De maneira mais geral, é possível generalizar este procedimento como resolver as matrizes:

$$\mathbf{A} \cdot \mathbf{x} = \mathbf{C}$$

onde $\mathbf{A}$ é uma matriz $m \times n$ (m linhas por n colunas), que indica o teor de cada espécie (m espécies) nas emissões de cada fonte (n fontes). E a matriz $\mathbf{C}$ é a concentração de cada espécie no receptor. Enquanto que $\mathbf{x}$ é a contribuição de cada fonte.

Para este caso tem-se:

$$\mathbf{A} \cdot \mathbf{x} = \mathbf{C}$$

onde

$$\mathbf{A} = \begin{bmatrix} 0,2 & 0,01 \\ 0,032 & 0,15 \end{bmatrix} \quad \mathbf{C} = \begin{bmatrix} 2,58 \\ 3,84 \end{bmatrix} \quad \mathbf{x} = \begin{bmatrix} C_S \\ C_T \end{bmatrix}$$

$$C_S = 37,5 \% \text{ e } C_T = 56,2 \%$$

logo

$$C_S = 12 \mu\text{g}/\text{m}^3 \text{ e } C_T = 18 \mu\text{g}/\text{m}^3$$

$$\begin{bmatrix} 0,2 & 0,01 \\ 0,032 & 0,15 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} C_S \\ C_T \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 2,58 \\ 3,84 \end{bmatrix}$$

Balanço de Massa Químico - CMB

Fontes

- Solo: 200 mg de Si / grama de amostra;

32 mg de Fe / grama de amostra.

- Termelétrica: 10 mg de Si / grama de amostra;

150 mg de Fe / grama de amostra.

Espécie	Fonte	
	Solo	Termelétrica
Si	0.2	0.01
Fe	0.032	0.15

$$\mathbf{A} = \begin{pmatrix} 0.2 & 0.01 \\ 0.032 & 0.15 \end{pmatrix}$$

Solução

$$\mathbf{C} = \mathbf{A} \cdot \mathbf{x}$$

$$\mathbf{A}^{-1} \cdot \mathbf{C} = (\mathbf{A}^{-1} \cdot \mathbf{A}) \cdot \mathbf{x}$$

$$\mathbf{A}^{-1} \cdot \mathbf{C} = \mathbf{I} \cdot \mathbf{x}$$

$$\mathbf{A}^{-1} \cdot \mathbf{C} = \mathbf{x}$$

$$\mathbf{A} = \begin{pmatrix} 0.2 & 0.01 \\ 0.032 & 0.15 \end{pmatrix}$$

$$\mathbf{A}^{-1} = \begin{pmatrix} 5.054 & -0.3369 \\ -1.078 & 6.7385 \end{pmatrix}$$

$$\mathbf{C} = \begin{pmatrix} 2.58 \\ 3.084 \end{pmatrix}$$

$$\mathbf{x} = \begin{pmatrix} 12.0 \\ 18.0 \end{pmatrix}$$

Balanço de Massa Químico – CMB

(Incluindo as incertezas nas medições de concentração)

Miller et al. (1972).

A metodologia apresentada anteriormente pode ser sumarizada pela expressão abaixo:

$$i = 1, 2, 3, \dots, n$$

$$C_i = a_{i1} \times S_1 + \underbrace{a_{i2} \times S_2}_{\text{fonte 2}} + \underbrace{a_{i3} \times S_3}_{\text{fonte 3}} + \underbrace{a_{i4} \times S_4}_{\text{fonte 4}} + \dots + \underbrace{a_{im} \times S_m}_{\text{fonte m}}$$

contribuição da fonte 1 para a concentração da espécie i no receptor

percentual da espécie i na fonte 1

concentração da espécie i

Balanço de Massa Químico – CMB

Ou simplesmente:

$$C_i = \sum_{j=1}^m a_{ij} \times S_j \quad i = 1, 2, 3, \dots, n$$

contribuição de cada fonte j para a concentração da espécie i no receptor

percentual da espécie i em cada fonte j

concentração da espécie i

Todavia, a concentração da espécie química i não é um valor exato, e possui incertezas ligadas ao processo de medição. Assim, a concentração da espécie química i no receptor pode ser expressa como um valor real ($\tilde{C}_i$) mais um erro de medição (e_i) associado às incertezas do experimento:

$$C_i = \tilde{C}_i + e_i \quad i = 1, 2, 3, \dots, n$$

Estes erros podem ser caracterizados pelo desvio padrão de suas distribuições (σ_i).

Portanto, as concentrações previstas pelo modelo (p_i), não serão exatamente iguais às medições no receptor (c_i) no receptor.

$$p_i = \sum_{j=1}^m a_{ij} \times s_j \quad i = 1, 2, 3, \dots, n$$

têm-se $p_i \neq c_i$

concentração prevista pelo modelo para a espécie i

ou seja, a concentração prevista é sempre diferente da medições por causa das incertezas

Então, deseja-se encontrar os valores de p_i que sejam mais próximos de c_i . Ou seja, gostaríamos de minimizar a “**distância**” entre c_i e p_i para cada uma das espécies. Esta “distância” pode ser definida como:

$$d^2 = \sum_{i=1}^n (c_i - p_i)^2$$

concentração prevista pelo modelo para a espécie i

concentração da espécie i medida no receptor

Isto é, queremos encontrar os valores $s_1, s_2, s_3, \dots, s_m$ que representem as contribuições da cada fonte (1, 2, 3, ..., m), de maneira que a diferença entre p_i e c_i seja a menor possível.

Por causa das incertezas nos valores de c_i , nenhuma escolha dos valores das contribuições ($s_1, s_2, s_3, \dots, s_m$) fará com que c_i seja “**exatamente igual**” a p_i . Então, temos que resolver um problema de minimização de d :

$$d^2 = \sum_{i=1}^n (c_i - p_i)^2$$

Felizmente, este é um problema comum em diversos ramos da matemática, e já existem soluções analíticas calculadas para ele.

A forma mais comum de solução é o método dos mínimos quadrados:

$$\mathbf{S} = [\mathbf{A}^T \mathbf{A}]^{-1} \mathbf{A}^T \mathbf{C}$$

vetor com as concentrações de cada espécie no receptor ($n \times 1$)

matriz $\mathbf{A}$ com as composições das fontes ($n \times m$)

o vetor $\mathbf{S}$ representa as contribuições ($s_1, s_2, s_3, \dots, s_m$) de cada fonte para a concentração da espécie i no receptor

$$\mathbf{S} = [\mathbf{A}^T \mathbf{A}]^{-1} \mathbf{A}^T \mathbf{C}$$

onde:

$\mathbf{A} \rightarrow n \times m$, matriz com as composições das fontes,

$\mathbf{A}^T \rightarrow m \times n$, matriz transposta de $\mathbf{A}$,

$\mathbf{C} \rightarrow n \times 1$, vetor com medidas de concentrações das n espécies no receptor.

Na prática, ainda é necessário permitir que nossa equação seja válida para o caso das incertezas em cada uma das medições de concentração seja diferente. Assim, a expressão final assume a forma:

$$d^2 = \sum_{i=1}^n \frac{1}{\sigma_i^2} (c_i - p_i)^2$$

incerteza da medição de concentração da espécie i no receptor

A solução para este problema é dada na forma:

$$\mathbf{S} = [\mathbf{A}^T \cdot \mathbf{W} \cdot \mathbf{A}]^{-1} \cdot \mathbf{A}^T \cdot \mathbf{W} \cdot \mathbf{C}$$

vetor com as concentrações de cada espécie no receptor ($n \times 1$)
 matriz diagonal com os fatores de ponderação, onde $w_{ii} = 1/\sigma_i^2$ ($n \times n$)
 matriz $\mathbf{A}$ com as composições das fontes ($n \times m$)
 o vetor $\mathbf{S}$ representa as contribuições ($s_1, s_2, s_3, \dots, s_m$) de cada fonte para a concentração da espécie i no receptor

A solução para este problema é dada na forma:

$$\mathbf{S} = [\mathbf{A}^T \cdot \mathbf{W} \cdot \mathbf{A}]^{-1} \cdot \mathbf{A}^T \cdot \mathbf{W} \cdot \mathbf{C}$$

onde:

$\mathbf{A} \rightarrow n \times m$, matriz com as composições das fontes,

$\mathbf{A}^T \rightarrow m \times n$, matriz transposta de $\mathbf{A}$,

$\mathbf{W} \rightarrow n \times n$, matriz diagonal com os fatores de ponderação, onde $w_{ii} = 1/\sigma_i^2$.

$\mathbf{C} \rightarrow n \times 1$, vetor com medidas de concentrações das n espécies no receptor.

Exemplo:

Em uma região rural as medições de PM10 indicam uma concentração é $32 \mu\text{g}/\text{m}^3$ na atmosfera, sendo que deste total $2.58 \mu\text{g}/\text{m}^3$ de Si e $3.084 \mu\text{g}/\text{m}^3$ de Fe.

Espécie	Concentração [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]
Si	2.58 ± 0.2
Fe.	3.084 ± 0.1

Fontes

- Solo: 200 mg de Si / grama de amostra;
32 mg de Fe / grama de amostra.
- Termelétrica: 10 mg de Si / grama de amostra;
150 mg de Fe / grama de amostra.

Espécie	Fonte	
	Solo	Termelétrica
Si	0.2	0.01
Fe	0.032	0.15

$$\rightarrow A = \begin{pmatrix} 0.2 & 0.01 \\ 0.032 & 0.15 \end{pmatrix}$$

A solução para este problema é dada na forma:

$$S = [A^T \cdot W \cdot A]^{-1} \cdot A^T \cdot W \cdot C$$
$$C = \begin{bmatrix} 2,58 \\ 3,084 \end{bmatrix}$$
$$A = \begin{pmatrix} 0.2 & 0.01 \\ 0.032 & 0.15 \end{pmatrix}$$
$$W = \begin{pmatrix} 1/\sigma_{Si}^2 & 0 \\ 0 & 1/\sigma_{Fe}^2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1/0,2^2 & 0 \\ 0 & 1/0,1^2 \end{pmatrix}$$
$$S = \begin{bmatrix} C_{SOLO} \\ C_{TERMOELÉTRICA} \end{bmatrix} \rightarrow S = \begin{bmatrix} 11 \\ 23 \end{bmatrix}$$

Balanço de Massa Químico - CMB

Receptor

Composição Anual
(1988 a 1989) do
Aerossol em Fresno,
Califórnia ($\mu\text{g}/\text{m}^3$).

Espécie	PM2,5
NO3	9.43 +- 11.43
SO4	2.75 +- 1.32
NH4	4.04 +- 3.89
EC	6.27 +- 5.68
OC	8.05 +- 5.31
Al	0.15 +- 0.18
Si	0.38 +- 0.46
S	1.12 +- 0.54
K	0.28 +- 0.18
V	0.0034 +- 0.0019

Fonte: resumo de Chow et al., citados por Seinfeld et al., (1998).

Fontes

Perfis das fontes (% da massa emitida) para a Califórnia Central.

Espécie	Queimadas	Óleo	Veículo	Calcário	(NH ₄) ₂ SO ₄	NH ₄ NO ₃	OC
	cru						sec.
NO ₃	0.462	0	0	0	0	77.5	0
SO ₄	1.423	20.32	3.11	3.06	72.7	0	0
NH ₄	0.0852	0.0076	0	0	27.3	22.5	0
EC	15.89	0	54.15	0	0	0	0
OC	44.6	0.0894	49.81	0	0	0	100
Al	0.0019	0	0.077	2.11	0	0	0
Si	0	0.011	0.957	6.5	0	0	0
S	0.521	5.45	1.037	1.02	0	0	0
K	3.993	0.044	0.008	0.16	0	0	0
V	0.0005	0.823	0.001	0	0	0	0

Fonte: resumo de Chow *et al.*, citados por Seinfeld *et al.*, (1998).

A solução para este problema é dada na forma:

$$S = [A^T \cdot W \cdot A]^{-1} \cdot A^T \cdot W \cdot C$$

vetor com as concentrações de cada espécie no receptor ($n \times 1$)

matriz diagonal com os fatores de ponderação, onde $w_{ii} = 1/\sigma_i^2$ ($n \times n$)

matriz A com as composições das fontes ($n \times m$)

o vetor S representa as contribuições ($s_1, s_2, s_3, \dots, s_m$) de cada fonte para a concentração da espécie i no receptor

MINITAB - CMB.MPJ - Session

File Edit Stat Data Graph Editor Window Help

Data Display

Matrix C

```

9.4300
2.7500
4.8400
6.5700
8.0500
0.1500
0.3800
1.1200
0.2800
0.0034

```

Matrix A

```

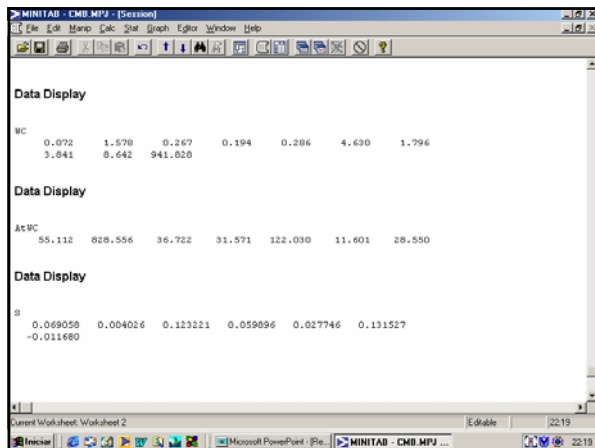
0.462  0.000  0.000  0.000  0.000  77.500  0.000
1.423  20.320  3.110  3.060  72.700  0.000  0.000
0.085  0.008  0.000  0.000  27.300  22.500  0.000
15.890  0.000  54.150  0.000  0.000  0.000  0.000
44.600  0.089  49.810  0.000  0.000  0.000  100.000
0.002  0.000  0.077  2.110  0.000  0.000  0.000
0.000  0.011  0.957  6.500  0.000  0.000  0.000
0.521  5.450  1.037  1.020  0.000  0.000  0.000
3.993  0.044  0.008  0.160  0.000  0.000  0.000
0.001  0.823  0.001  0.000  0.000  0.000  0.000

```

Current Worksheet: Worksheet 2

22.02

22.03



<u>Resultado</u>	FONTE	PM2,5
	Geológica	-
Contribuições	Veículo	12,32
médias anuais das	Queimadas	6,90
fontes ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) para	Óleo cru	0,40
PM2,5 em Fresno –	Sulfato de amônia	2,77
Califórnia.	Nitrato de amônia	13,15
	Aerossóis marinhos	-
	OC	-1,17
	Calcáreo	5,99
	Massa calculada	41,53
	Massa medida	49,30



Na prática, ainda é necessário permitir que nossa equação seja válida para o caso de existirem incertezas em cada uma das medições de concentração no receptor e na fonte. Neste caso, a solução pode ser calculada de maneira analoga, utilizando a formulação proposta por Hopke (1985):

S = [A^T.V.A]⁻¹.A^T.V.C

Procedimento Iterativo, pois cada v_{ij} depende de s_j

Matriz da incertezas, onde cada componente v_{ij} é calculado como:

$$v_{ij} = \sigma_i^2 + \sum_{j=1}^m \sigma_{a_{ij}}^2 s_j^2$$

Hopke, P.K., (1985) Receptor Modelling in Environmental Chemistry, Wiley, New York

Suposições do CMB:

- As composições das fontes de emissão são constantes.
- As espécies incluídas não são reativas.
- Todas as fontes que contribuem para a concentração no receptor devem ser incluídas.
- O número de fontes e espécies.
- As incertezas das medidas são aleatórias, não relacionadas e normalmente distribuídas.

