

DIVISÃO DE MODELOS E INTERPRETAÇÃO DE DADOS.

PROJETO 29/76

TÍTULO: - ESTUDO COMPARATIVO ENTRE OS MÉTODOS DA PARA. ROSA. ANI  
LINA E DO PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO.

PRAZO DE EXECUÇÃO: - 07 à 12/76

CETESB - CIA. DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL  
BIBLIOTECA  
AV. PROF. FREDERICO HERMANN JR., 345 CEP 05489 - PINHEIROS  
SÃO PAULO - BRASIL

SÃO PAULO, 20 DE DEZEMBRO DE 1976.

*Engº Licco*

Engº Eduardo A. Licco  
Chefe da Divisão de Mo  
delos e Interpretação  
de Dados.

ARQUIVO TECNICO

8302  
L616e(RCET)  
008633



12988



008633



## Introdução

### CETESB - DIA DE TECNOLOGIA E SANEAMENTO AMBIENTAL BIBLIOTECA

O crescente problema da contaminação do ar esta afetando de forma cada vez mais seria as principais capitais do mundo. Sub-produto dos avanços tecnológicos, a poluição é ocasionada por grandes quantidades de dejetos que são lançados na atmosfera, sobrepassando em muito, nas grandes concentrações demográficas ou industriais, a sua capacidade natural de absorção, diluição e auto-depuração.

Em toda grande cidade a atividade doméstica, o trânsito motorizado e as indústrias, emitem diariamente centenas de toneladas de fumos, particulados, gases e vapores que, sejam em sua forma original ou depois de reagirem entre si, catalizados pela energia solar, constituem uma séria ameaça à economia, à saúde pública, aos animais e aos vegetais.

Dentre os inúmeros poluentes existentes em nossa atmosfera, aquele que maior atenção tem recebido tanto no campo de avaliação como no de efeitos, é o dióxido de enxofre.

Algumas relações experimentais entre concentrações de  $SO_2$  medidas pelo método sugerido pela OMS e concentrações medidas pelo método PRA tem sido estudados e formulados, porém sempre um cunho particular é dado a estes estudos devido às características dos interferentes locais existentes. Algumas relações consistentes já foram expressas porém não tem um caráter geral, restringindo assim sua aplicabilidade em regiões outras àquela em que o estudo teve lugar.

O objetivo original deste projeto é estabelecer a forma da curva de melhor correlação entre os valores de  $SO_2$  lidos pelos métodos da Para. Rosa, Anilina e da Água Oxigenada para os diversos pontos de amostragem existentes na Grande São Paulo.

## Os Métodos de Determinação de Concentrações de SO<sub>2</sub> na Atmosfera.

O método da Água Oxigenada é utilizado rotineiramente para a determinação de SO<sub>2</sub> nas estações da rede OPS/OMS espalhadas na região da Grande São Paulo e em número de 13. O procedimento de coleta e análise é aquele sugerido pelo Manual de Operações da Rede Panamericana de Amostragem da Contaminação do Ar, respeitadas algumas das recomendações e adaptadas, outras.

O método da Para Rosa Anilina, tem sua utilização restrita a algumas situações sendo a sua aplicação rotineira feita somente na estação da Praça da Republica. Este é o método padrão recomendado pela S.E.M.A. para determinação de SO<sub>2</sub>, sendo muito mais específico que o método da Água Oxigenada. Sua metodologia analítica é descrita nos métodos selecionados de medição dos poluentes aéreos, publicados pela O.M.S., bem como seus interferentes mais importantes.

### Os Dados

Na tentativa de se determinar a correlação entre os valores de concentração lidos pelos dois métodos mencionados, foram colhidas séries de amostras concomitantes, nas diversas estações medidoras do C.E.T.E.S.B., durante diferentes períodos de tempo, o que nos levou a diferentes famílias de dados, as quais, ressalta-se, não respeitaram efetivamente os critérios para aceitação de dados aerométricos.

Na tabela seguinte representam-se o volume de dados, o período de coleta e o local dos eventos. ( tabela 1)

### A Análise dos Dados

Problemas de correlação entre duas variáveis aleatórias aparecem sempre quando há o interesse em se conhecer a eventual relação entre elas.

Neste procedimento, surge uma série de fatores que afetam, em vários graus, a acuridade do método. O melhor que se pode fazer na ausência de conhecimentos precisos,   tentar selecionar situa es que minimizem seus efeitos ou, no mínimo, entender como estes fatores afetam a compara o de resultados calculados com os observados. Uma ferramenta a ser utilizada   o manuseio de valores obtidos concomitantemente pelos dois métodos em questão.

LOCAL	PERIODO DE COLETA	N� DE ANÁLISES
Capuava R.	Jan.1975 - Fev.1975	26
Osasco	Jan.1976 - Fev.1976	38
V. Anastacio	Nov.1975 - Jan.1976	43
Guarulhos	Out.1975 - Nov.1975	43
Capuava I.	Out.1974 - Jan.1975	48
S.C. Sul	Fev.1974 - Abr.1974	218
	Nov.1974 - Set.1974	
Aclima�o	Set.1973 - Abr.1974	230
	Jun.1974 - Set.1974	
P. Republica	Ago.1974 - Set.1976	642

Tabela - 1

Pelo presente estudo pode-se determinar que na faixa de 20 a 400  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  o relacionamento entre as duas metodologias analíticas   linear ou praticamente linear, não se introduzindo erros significantes ao se assumir um modelo de comportamento similar.

Esta assumida feita, o foi baseada em testes estatísticos que apropriaram tal aproxima o.

O modelo conceitual aplicado a este estudo constitui-se de uma rela o funcional entre uma variável dependente (Y) e uma variável independente (X)

$Y = f(X)$  onde

Y   o valor estimado (P.R.A.)

X   o valor lido ( $\text{H}_2$   $\text{O}_2$ )

Então, com um valor lido X (obtido através do método da  $H_2 O_2$ ) nós podemos estimar qual seria o valor obtido se o método empregado fosse o da P.R.A. (Y).

O modelo aplicado neste estudo tem a seguinte forma geral.

$$Y = a + b X \quad \text{onde}$$

Y é a variável dependente

X é a variável independente

a é uma constante

b é o coeficiente angular da reta de regressão.

Os critérios obedecidos na aplicação deste modelo foram:

1) Consistência com a natureza teórica das relações envolvidas.

2) Significância estatística da regressão.

As equações de regressão foram ajustadas pelo método dos mínimos quadrados utilizando-se para estes cálculos, o procedimento sugerido pela Hewlett Packard em seus programas para calculadoras programáveis.

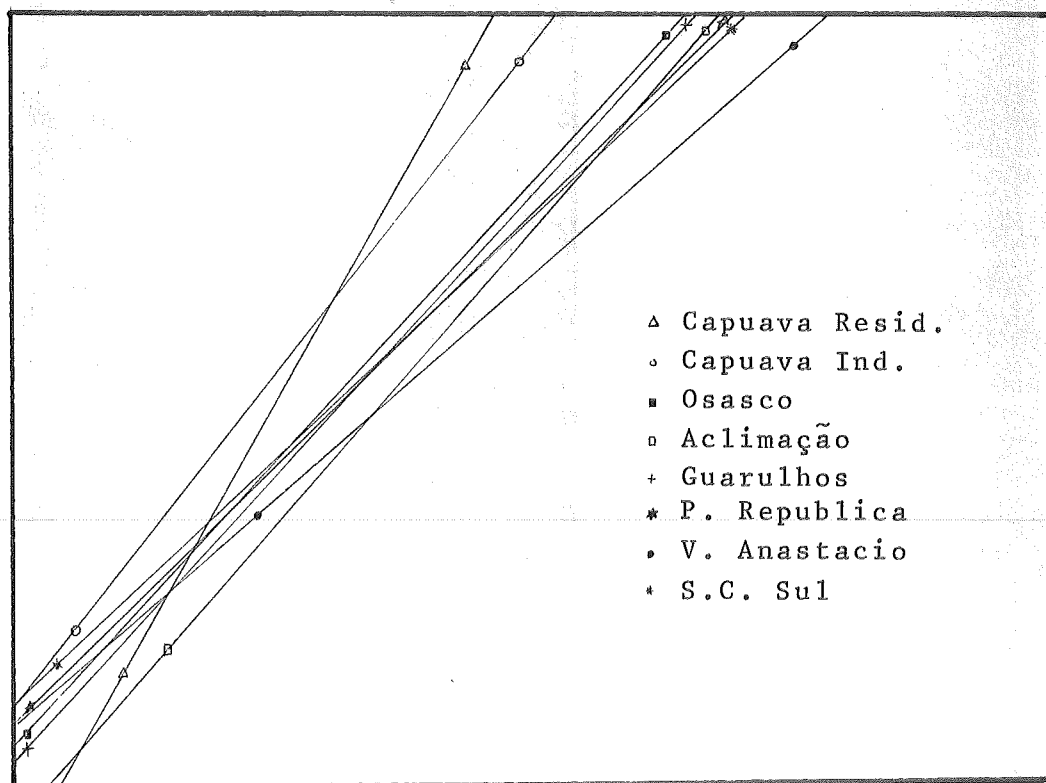


Fig. I

CETESB - CIA. DE TECNOLOGIA E SANEAMENTO AMBIENTAL  
 BIBLIOTECA

Na figura 1 estão grafadas as retas que correlacionam os valores de concentrações de  $SO_2$  pelo método da  $H_2 O_2$  com os valores estimados de concentrações que seriam obtidas se a metodologia analítica empregada fosse a da P.R.A.

O coeficiente de determinação  $r^2$  para cada uma das retas apresentadas, cujo significado físico é o da proporção do erro total que pode ser explicado para a regressão, e os parâmetros das retas de regressão são apresentados na tabela.II

LOCAL	a	b	$r^2$	t
Aclimação	-9,86	1,13	0,86	37,67
Capuava I.	22,00	1,21	0,95	30,25
Capuava R.	-23,10	1,75	0,91	15,91
Guarulhos	6,33	1,07	0,78	11,89
Osasco	8,79	1,05	0,84	13,13
P. Republica	15,28	0,95	0,76	47,50
S. C. Sul	18,40	0,92	0,74	23,00
V. Anastacio	16,42	0,84	0,62	8,40

Tabela II

A aplicação do teste de Student levou sempre à rejeição, a hipótese de nulidade do coeficiente b, ao nível de 1%.

O valor de "F" constante nos quadros de análise de variância da regressão foi também sempre significativo ao nível de 1%. Desta forma, com a probabilidade de 99% de acerto, afirma-se que a parcela atribuível ao efeito da variável independente não foi resultado de variações ocasionais.

Outro tipo de análise empregado foi a do erro padrão da estimativa ( $\hat{\sigma}_{yx}$ ). De uma forma geral, este parâmetro tem propriedades semelhantes à do desvio padrão. Se assumirmos um número de amostras suficientemente grande e se traçarmos paralelas à reta de regressão, distantes verticalmente 1, 2 ou 3  $\hat{\sigma}_{yx}$ , teremos incluído respectivamente entre estas retas, 68, 95 ou 99,7% dos pontos amostrados.

**Coefficientes de Correlação (r) e Erros Padrão da Estimativa (yx).**

LOCAL	r	yx	a	b
Aclimação	0,93	26,98	3,99	0,03
Capuava I.	0,97	65,50	13,88	0,04
Capuava R.	0,95	32,56	13,63	0,11
Guarulhos	0,88	27,25	10,83	0,09
Osasco	0,92	16,28	6,70	0,08
P. Republica	0,87	31,80	2,66	0,02
S.C. Sul	0,86	31,99	5,29	0,04
V. Anastacio	0,79	24,02	7,88	0,10

Os coeficientes das regressões (b) foram maiores que seus respectivos erros padrões (b) o que talvez já fosse o suficiente para indicar que tais coeficientes diferem estatisticamente de zero.

**As Curvas de Regressão**

Nas figuras II, III, IV e V estão representadas as retas de regressão das diversas estações amostradoras estudadas. Nestas figuras podemos identificar duas áreas características margeando as retas de regressão. A faixa demarcada pelas duas linhas mais internas determina o intervalo no qual o valor médio mais provável da medida Y poderá variar para um determinado valor de X.

Por exemplo:

Suponhamos que uma amostra tomada através do método da Água Oxigenada tenha indicado uma concentração de  $SO_2$  no ar de  $230 \mu g/m^3$ . A este valor, em termos de medida baseada no método da Para Rosa Anilina, teríamos associado não um único valor ( $250 \mu g/m^3$ ), mas sim uma faixa de valores, (de  $240$  a  $260 \mu g/m^3$ ) onde estaria inclusa a verdadeira concentração média de  $SO_2$ , que seria obtida pelo método P.R.A.

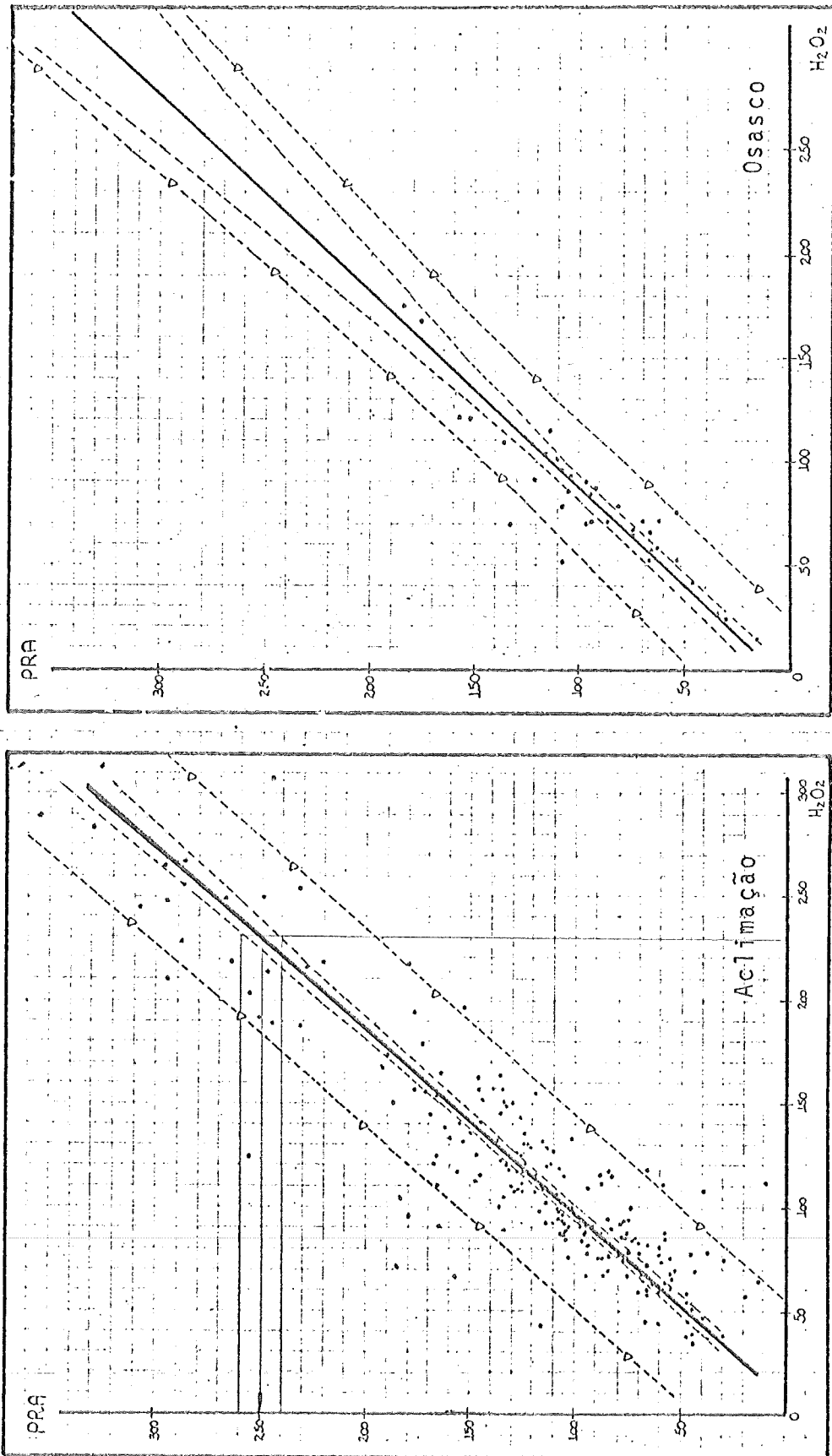
A faixa demarcada pelas duas linhas mais externas é o lugar geométrico dos pontos onde se considera explicável uma determinada concentração de  $SO_2$  que seja lida pelo método da P.R.A. e

que seja correspondente a uma certa concentração lida pelo método da  $H_2 O_2$ , concomitantemente.

Por exemplo: aos  $230 \mu g/m^3$  de  $SO_2$  obtidos pelo método da  $H_2 O_2$  é explicável que tenhamos variações de leitura pelo método P.R.A. de 195 a  $305 \mu g/m^3$ .

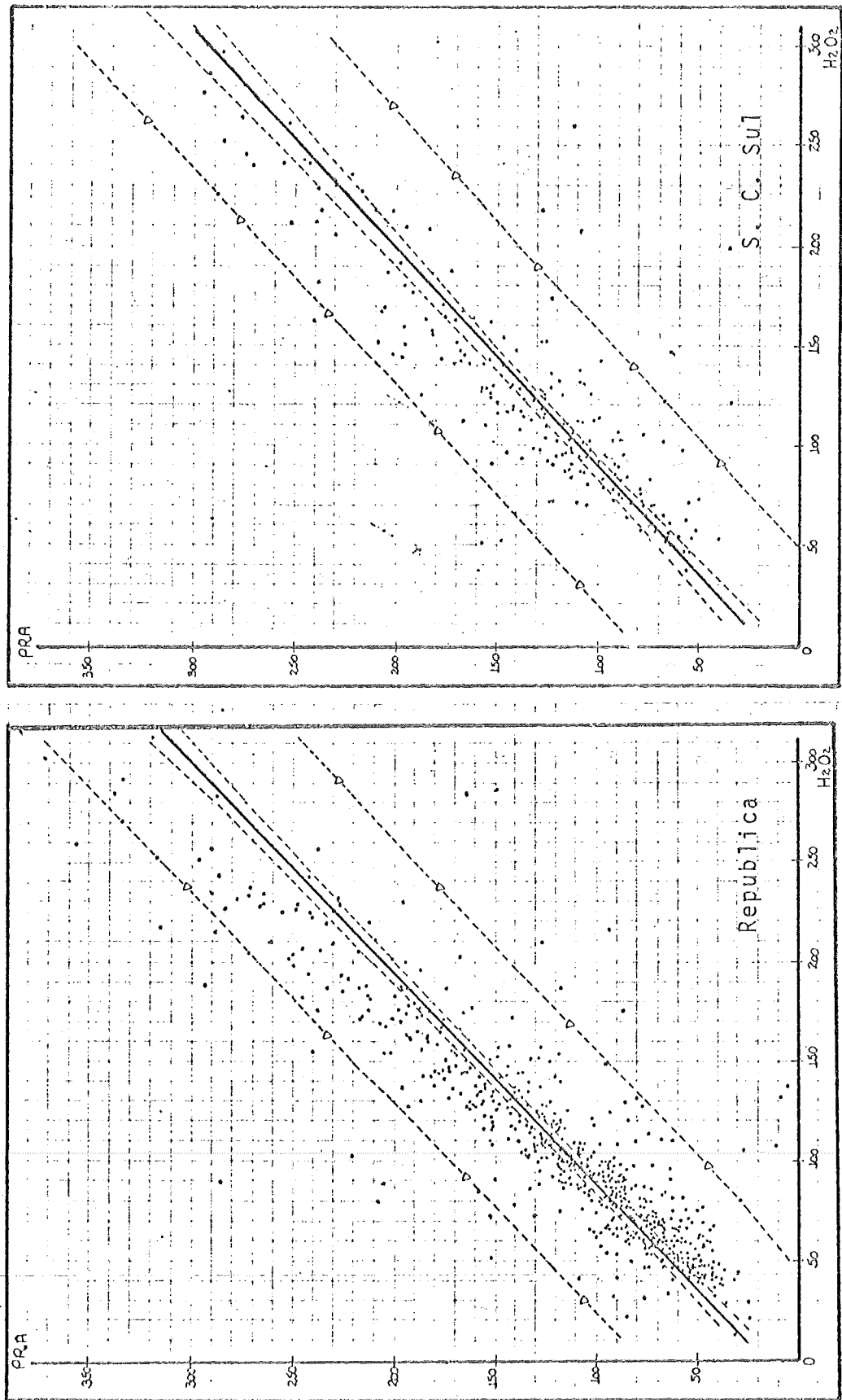
Se todavia obtivermos um valor  $150 \mu g/m^3$ , esta concentração seria considerada estatisticamente inválida e sua rejeição seria atribuída a algum provável erro de amostra, análise ou humano.

### CURVAS DE REGRESSÃO



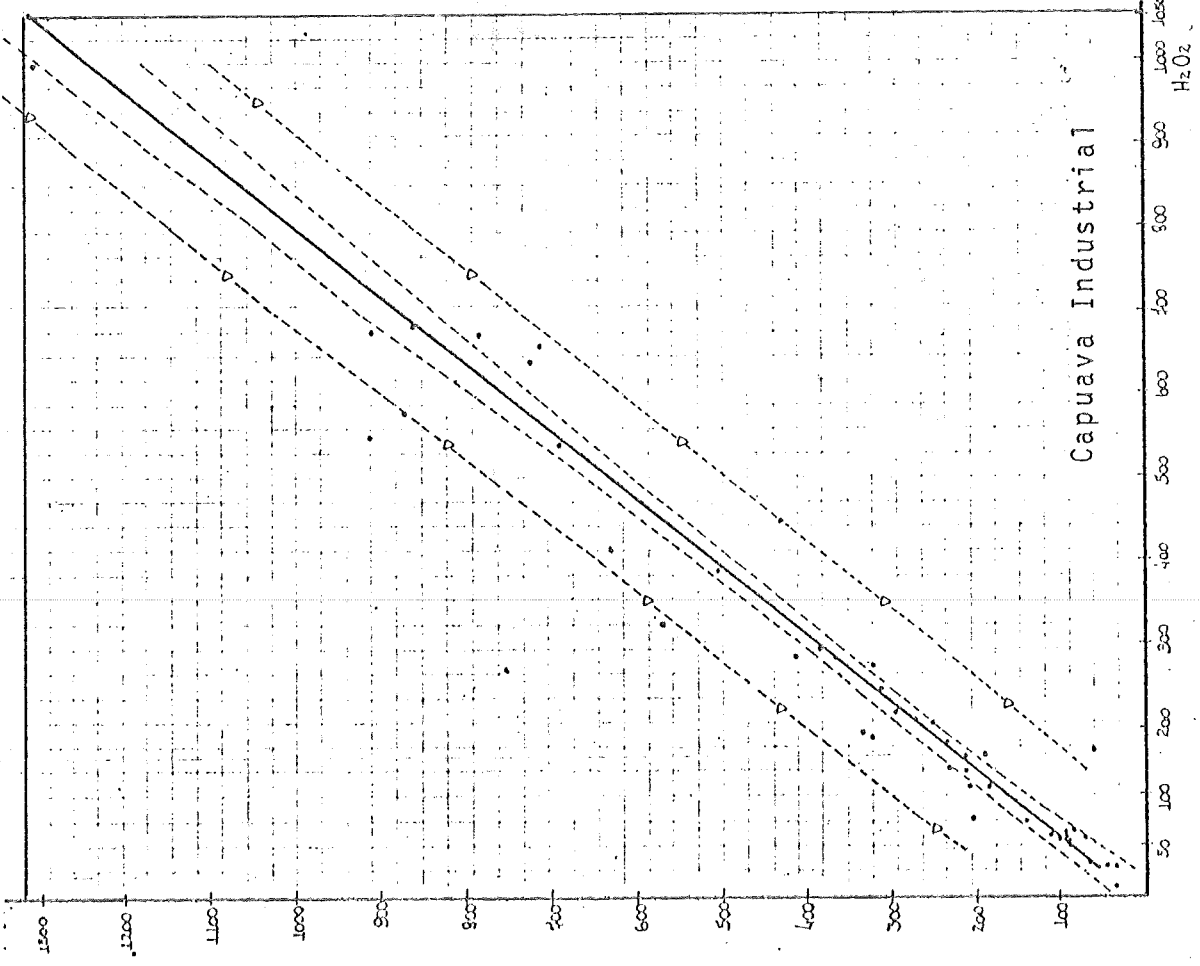
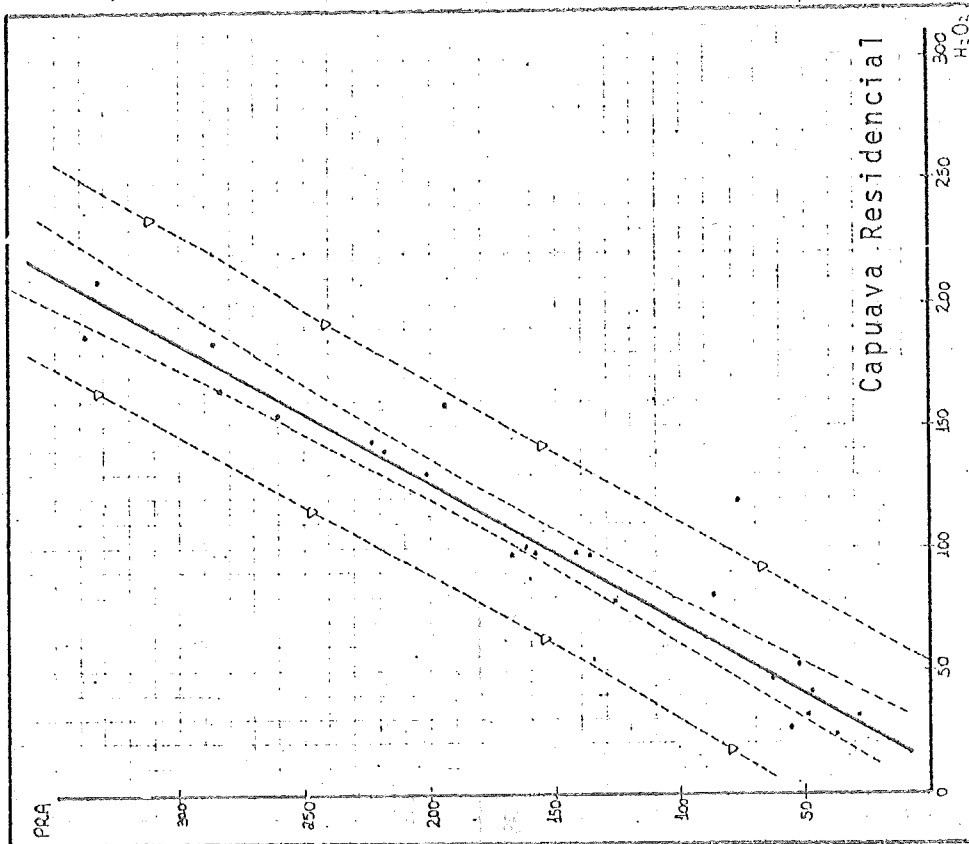
As retas de regressão para estações da Acilimação e Osasco

Fig. II

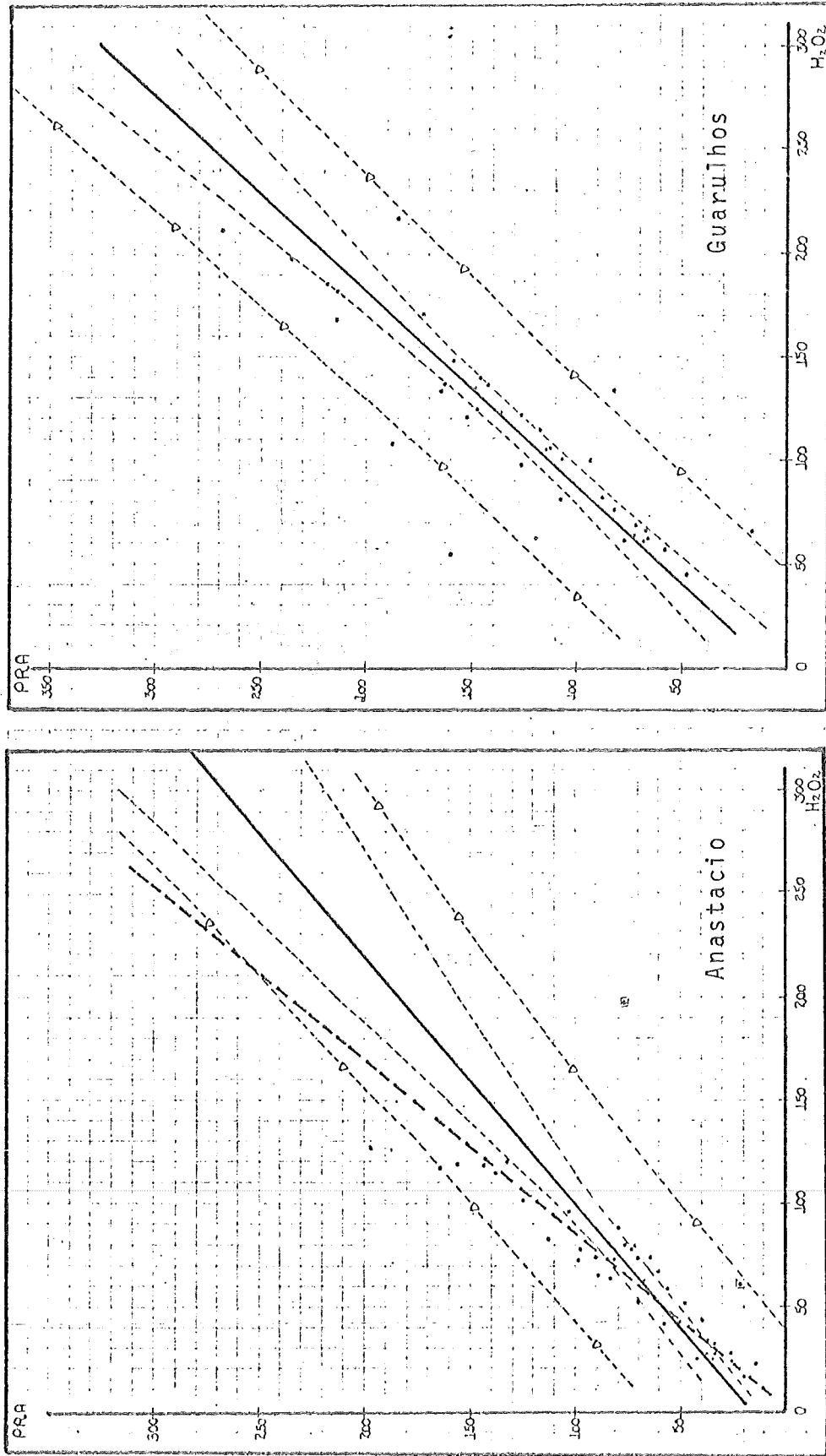


As retas de regressão para as estações da Praça da República e São Caetano do Sul Fig. III

CETESB - CIA. DE TECNOLOGIA E SANEAMENTO AMBIENTAL  
BIBLIOTECA



As retas de regressão para as estações de  
Capuava Residencial e Industrial Fig. IV



As retas de regressão para as estações de Vila Anastacio e Guarulhos Fig. V

## Conclusões

Para as estações da Praça da República, Aclimação e São Caetano do Sul, onde o número de dados colhidos foi maior, houve uma melhor ajustagem entre os valores P.R.A. e  $H_2O_2$ , com uma conseqüente menor variabilidade ao redor de um valor médio estimado. Mesmo assim, pode-se notar uma série de pontos que não pertencem ao universo dos valores de  $SO_2$  lidos concomitantemente pelos dois métodos em estudo. Estes pontos locados fora da faixa maior levam a crer na existencia de influencias externas, no método de amostragem ou no método analítico, criando estes desvios. A influência destes desvios pode ser facilmente visualizado quando se trabalha com poucos valores, assim como em Vila Anastacio. A exclusão de dois pontos levou nossa reta de regressão de 62 a 91% de ajustamento, alterando inclusive a hipótese de atmosfera acida na região (Compare a linha cheia com a interrompida na FIG. V).

Outro fato que se pode notar é que as atmosferas da Aclimação, Capuava Industrial e Residencial Guarulhos e Osasco têm um "teor acido" menor que as demais estações. Isto pode ser notado pela inclinação das retas de regressão e assumindo-se que as substâncias que interferem no método da P.R.A. tenham sido minimizadas, como sugerido pela O.M.S.

No mais pode se notar uma boa concordancia em geral entre valores lidos por ambos os métodos, notando-se sempre a existencia de interferentes que não permitem leituras identicas.



CETESB

## MEMÓRIA TÉCNICA

15

FOLHA 01 DE 02 FOLHAS

CONTRATO \_\_\_\_\_

DATA \_\_\_\_\_

ATIVIDADE \_\_\_\_\_

ENGENHEIRO \_\_\_\_\_

ASSUNTO \_\_\_\_\_

CONFERIDO \_\_\_\_\_

APENDICE  
ANÁLISE DE VARIÂNCIA  
QUADROS

C.V.	g.l.	SQ	QM	F
REGRESSÃO	1	$\hat{b} \cdot \sum xy$	SQ Reg / 1	QM Reg / QM Res.
RESÍDUO	n-2		SQ Res / n-2	
TOTAL	n-1	$\sum y^2$		

$$S^2_{yx} = \text{QM Resíduo.}$$

## EUARULHOS

C.V.	g	SQ	QM	F
Regressão	1	108039,07	108039,07	145,47
Resíduo	41	30449,72	742,68	
Total	42	138488,79		

## CARUVA RESIDENCIAL

C.V.	g	SQ	QM	F
Regressão	1	250790,75	250790,75	236,60
Resíduo	24	25439,10	1059,96	
Total	25	276229,85		

## OSASCO

C.V.	g	SQ	QM	F
Regressão	1	48329,06	48329,06	182,42
Resíduo	36	9537,99	264,94	
Total	37	57867,05		



CETESB

# MEMÓRIA TÉCNICA

CONTRATO \_\_\_\_\_

ATIVIDADE \_\_\_\_\_

ASSUNTO \_\_\_\_\_

FOLHA 02 DE 02 FOLHAS

DATA \_\_\_\_\_

ENGENHEIRO \_\_\_\_\_

CONFERIDO \_\_\_\_\_

## ACLIAMAÇÃO

C.V.	Sf.	SQ	QM	F
Regressão	1	998464,51	998464,51	
Resíduo	228	165941,32	727,81	1377,88
Total	229	1164405,83		

## VILA ANASTACIO

C.V.	Sf.	SQ	QM	F
Regressão	1	38175,72	38175,72	
Resíduo	41	23652,14	576,88	66,18
Total	42	61827,86		

## CARUVA INDUSTRIAL

C.V.	Sf.	SQ	QM	F
Regressão	1	3805626,82	3805626,82	
Resíduo	46	107363,16	4290,50	886,99
Total	47	4002989,98		

## Pinca REPUBLICA

C.V.	Sf.	SQ	QM	F
Regressão	1	1981521,16	1981521,16	
Resíduo	640	647322,37	1011,44	1259,11
Total	641	2628843,53		

## SÃO CAETANO do SUL

C.V.	Sf.	SQ	QM	F
Regressão	1	603495,10	603495,10	
Resíduo	216	221090,24	1023,57	589,60
Total	217	824585,34		

## BIBLIOGRAFIA

- 1 - HOFFMANN, Rodolfo. *Análise de regressão: uma introdução à econometria parte I*. Piracicaba, SP, ESALQ/USP, 1973. ( *Serie Didática*, 30).
- 2 - JOHNSTON, J. *Econometric methods*. Second edition. New York, McGraw-Hill, 1972.
- 3 - ————. *Métodos econométricos*. Trad. Seiki Kaneko Endo. São Paulo, Atlas, 1971.
- 4 - WÖNNACOTT, Ronald J. *Econometria* por Ronald J. Wonnacott e Thomas H. Wonnacott tradução de Maria C. Silva. Rio de Janeiro, livros técnicos e científicos, 1976.

BIBLIOTECA	
DEVOLVER EM	DEVOLVER EM

Data Aquis.:	28/8/91
Indic.:	
Livraria:	
Preço: (R\$)	
Data Devol.:	28/8/91

**CETESB - COMPANHIA DE TECNOLOGIA  
DE SANEAMENTO AMBIENTAL  
BIBLIOTECA**

Se este livro não for devolvido dentro do prazo regulamentar, o leitor ficará sujeito às penalidades do regulamento da biblioteca.

O prazo poderá ser prorrogado se não houver pedido para este livro.