

MODELAGEM COMPUTACIONAL DO CICLO DO OZÔNIO APLICADA AO MONITORAMENTO DA QUALIDADE DO AR

Palavras-chave: Modelagem Computacional, Ciclo do Ozônio, Qualidade do Ar

Thiago da Silva Ferreira Alves,
Prof. Dr. Diego Samuel Rodrigues

Faculdade de Tecnologia, Universidade Estadual de Campinas

1 Introdução

Ao tratar-se da poluição do ar, é notório que o fato de que ela ocorre principalmente devido a dinâmica industrial e veicular das cidades urbanas. Isso é evidenciado através das emissões de gases traços na troposfera e seus derivados de oxidação que representam risco direto para a saúde da população [1]. Na estratosfera, o ozônio constitui uma camada protetora (camada de ozônio) contra os danos da radiação ultravioleta, sendo benéfico para os seres vivos [1]. No entanto, quando localizado na troposfera, por ser altamente oxidante, é um gás tóxico para humanos que causa prejuízos a saúde relacionados com o sistema respiratório, sendo caracterizado como poluente atmosférico [1].

O ozônio (O_3) troposférico é classificado como um poluente secundário, i.e., é formado na atmosfera mediante reação de gases precursores provenientes de fontes naturais ou artificiais (poluentes primários), tais como compostos orgânicos voláteis (COVs), óxido de nitrogênio (NO) e dióxido de nitrogênio (NO_2), na presença de radiação solar [1, 2].

Do ponto de vista de modelagem, a dinâmica das reações químicas do ciclo do ozônio troposférico é dada pelo seguinte sistema de equações diferenciais ordinárias [2]:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{d[O(^3P)]}{dt} = k_1 [NO_2] - k_2 [O(^3P)] \quad (1) \\ \frac{d[NO]}{dt} = k_1 [NO_2] - k_3 [NO] [O_3] \quad (2) \\ \frac{d[NO_2]}{dt} = k_3 [NO] [O_3] - k_1 [NO_2] \quad (3) \\ \frac{d[O_3]}{dt} = k_2 [O(^3P)] - k_3 [NO] [O_3] \quad (4) \end{array} \right.$$

em que k_1 e k_2 são parâmetros cinéticos de primeira ordem e k_3 é um parâmetro cinético de segunda ordem. De modo geral, tais parâmetros podem ser dependentes da temperatura e de outros fatores. Entretanto, neste trabalho, por simplicidade, eles são considerados constantes.

Com relação aos objetivos, o presente trabalho diz respeito a um estudo computacional sobre a dinâmica temporal do ciclo do ozônio troposférico, a fim de modelar e descrever o padrão oscilatório observado em dados dinâmicos de monitoramento da qualidade do ar da concentração dos poluentes NO, NO₂ e O₃ disponíveis no sistema QUALAR da CETESB¹. Estudos em andamento a esse respeito estão sendo realizados pelos autores a partir da abordagem de se estudar a estabilidade e demais propriedades do sistema de equações diferenciais ordinárias dado pelas equações (1), (2), (3) e (4). Para além dessa caracterização, entretanto, a ideia é desenvolver um modelo com o mínimo de elementos necessários para se reproduzir o padrão oscilatório diário observado nos dados experimentais. Isso tem sido alcançado qualitativamente, conforme obtido em outra pesquisa cujo artigo está em preparação [3].

Seja como for, permanece em aberto a questão fundamental de se devem ser ou não incluídos outros elementos de modelagem e até de outras espécies químicas que também fazem parte do ciclo do ozônio troposférico, e se é ou não necessário considerá-lo em um maior nível de detalhes. Dentre possíveis exemplos a respeito estão os compostos orgânicos voláteis (COVs). De forma complementar e ampla, e para tentar contribuir com a resposta a essa questão de se desenvolver um modelo parcimonioso, o presente trabalho desenvolve-se a partir da modelagem diretamente a partir dos dados, utilizando-se uma abordagem de reconstrução de espaço de estados. Mais especificamente, a determinação da dimensão de imersão ótima do espaço de estados pode fornecer pistas sobre a dimensão do sistema de EDOs responsável por gerar os dados observados [4].

2 Metodologia

Quanto ao espaço de estados, desconsiderando-se o oxigênio em estado fundamental, que não foi utilizado, pois sua concentração não é observável, tem-se um espaço de estados tridimensional (3D) dado por $x(t) = ([\text{NO}], [\text{NO}_2], [\text{O}_3])$. Tal vetor é denominado como o espaço de estados e, através da evolução do tempo, o mesmo evolui gerando o retrato de fases (ou estados) do sistema.

Em se tratando da reconstrução do espaço de fases, essa é uma das técnicas utilizadas para análise de séries temporais cujo objetivo é obter informações sobre as variáveis não observadas, tendo como base os princípios estabelecidos pelo Teorema de Takens [5, 6, 7]. Grosso modo, a ideia é que é possível reconstruir um espaço de estados m -dimensional, similar ao original (i.e., topologicamente equivalente), a partir da observação de apenas uma das variáveis dependentes.

O método utilizado para reconstrução do espaço de estados foi o método do mapeamento cruzado convergente (*convergent cross mapping – CCM*). Essa escolha é justificada pela relativa simplicidade do método. Resumidamente, ele consiste na ideia de que a causalidade pode ser estabelecida se os estados da variável causal (dependente) puderem ser recuperados da série temporal da variável afetada (independente) [8]. Com isso, o CCM utiliza-se das ideias de Takens para detectar se duas variáveis pertencem ao mesmo sistema dinâmico [8].

¹<https://cetesb.sp.gov.br/ar/qualar>

Com isso, dentro da temática desse método encontra-se o conceito de dimensão de imersão, sendo o mesmo caracterizado como o comprimento/tamanho m do vetor de espaço de estados “fantasma” que deve ser utilizado para reconstruir o espaço de fases original [4, 9]. A terminologia “fantasma” se dá pois o vetor é topologicamente equivalente ao original, mas não é o mesmo [4]. A dimensão mínima de imersão para projetar corretamente uma variedade m -dimensional em um atrator reconstruído é dada por $d = 2m + 1$, em que m é a dimensão do espaço de estado do atrator real subjacente. Na prática, d é determinado iterativamente calculando alguns invariantes [9].

Para determinação da dimensão de imersão do espaço de estados, foi utilizada a implementação do método CCM disponível no pacote `rEDM`, em linguagem de programação R [10]. Para os dados de trabalho foram utilizados os dados de concentração de médias horárias de cada poluente (NO, NO₂, O₃) do mês de outubro do ano de 2021 da estação Campinas-Taquaral. Essa escolha justifica-se pelo fato de que esses dados foram a série temporal mensal completa mais atual disponível no QUALAR para a referida estação de monitoramento.

3 Resultados e Discussão

O resultado determinístico da dimensão de imersão ótima do espaço de estados revelado pelos dados em questão é exibido na Figura 1. Analisando-a, nota-se um pico evidenciado no eixo das ordenadas, cujo valor representa a correlação entre os dados reais e a predição realizada através de funções específicas presente no pacote `rEDM`, o que fornece alguma evidência de que a dimensão de imersão ótima é 3. Vale ressaltar que tal valor ótimo nem sempre coincide ou corresponde a dimensão do sistema original, pois a capacidade de previsão pode ser afetada por diversos fatores relacionados aos dados [10]. Esse resultado preliminar carece de outras análises para confirmação.

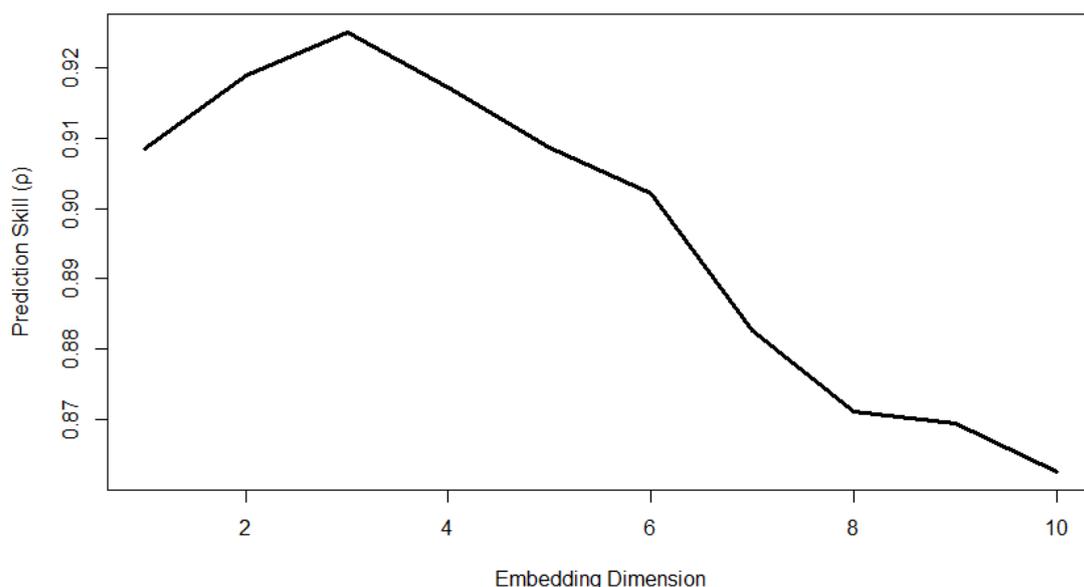


Figura 1: Dimensão de imersão ótima do espaço de estados obtida através do pacote `rEDM` do R.

4 Considerações Finais

Quanto a reconstrução do espaço de estados, ainda não se tem um resultado final a respeito. Porém, mesmo que em caráter preliminar, através do método de mapeamento cruzado convergente foi possível determinar a dimensão ótima de imersão igual a 3. Esse resultado é promissor e contribui com evidências que não permitem descartar que o modelo de equações diferenciais ordinárias proposto é suficientemente completo para descrever a dinâmica do ciclo do ozônio troposférico.

Referências

- [1] M. F. Alonso, K. M. Longo, S. R. Freitas, R. M. da Fonseca, V. Marécal, M. Pirre, and L. G. Klenner, “[An urban emissions inventory for South America and its application in numerical modeling of atmospheric chemical composition at local and regional scales](#),” *Atmospheric Environment*, vol. 44, pp. 5072–5083, Dec. 2010.
- [2] M. Z. Jacobson, *Fundamentals of Atmospheric Modeling*. Cambridge University Press, 2005.
- [3] J. K. Conceição, T. da Silva Ferreira Alves, D. S. Rodrigues, and S. A. Pozza, “A Simple Ordinary Differential Equation Model for the Tropospheric Ozone Cycle.” Preprint, 2022.
- [4] K. Laneri, B. Cabella, P. I. Prado, R. M. Coutinho, and R. A. Kraenkel, “[Climate Drivers of Malaria at its Southern Fringe in the Americas](#),” *PLoS ONE*, vol. 14, p. e0219249, July 2019.
- [5] S. B. D. Lopes, “Teorema do Mergulho de Takens: Reconstrução do Espaço de Fases de um Sistema Dinâmico utilizando Séries Temporais,” Master’s thesis, Mestrado em Matemática Financeira, Instituto Superior de Economia e Gestão (ISEG) - Universidade Técnica de Lisboa (UTL), Lisboa - Portugal, 2013.
- [6] K. Barański, Y. Gutman, and A. Śpiewak, “[A Probabilistic Takens Theorem](#),” *Nonlinearity*, vol. 33, pp. 4940–4966, July 2020.
- [7] Y. Gutman, Y. Qiao, and G. Szabó, “[The Embedding Problem in Topological Dynamics and Takens’ Theorem](#),” *Nonlinearity*, vol. 31, pp. 597–620, Jan. 2018.
- [8] A. A. Tsonis, E. R. Deyle, H. Ye, and G. Sugihara, “[Convergent Cross Mapping: Theory and an Example](#),” in *Advances in Nonlinear Geosciences*, pp. 587–600, Springer International Publishing, Oct. 2017.
- [9] M. Rüdüsüli, T. Schildhauer, S. Biollaz, and J. V. Ommen, “[Measurement, Monitoring and Control of Fluidized Bed Combustion and Gasification](#),” in *Fluidized Bed Technologies for Near-Zero Emission Combustion and Gasification*, pp. 813–864, Elsevier, 2013.
- [10] G. Sugihara, J. Park, E. Deyle, C. Smith, and H. Ye, *Empirical Dynamic Modeling*, 2022.