



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

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

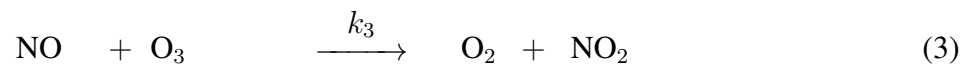
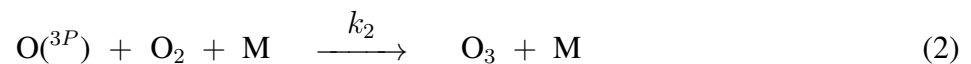
Thiago da Silva Ferreira Alves,
Prof. Dr. Diego Samuel Rodrigues

Faculdade de Tecnologia, Universidade Estadual de Campinas

1 Introdução

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].

Assim, na troposfera o ciclo do ozônio é constituído através das concentrações (em $\mu\text{g}/\text{m}^3$) dos seguintes gases ao longo do tempo: $\text{O}^{(3P)}$, óxido nítrico (NO), dióxido de nitrogênio (NO_2) e ozônio (O_3), em que $\text{O}^{(3P)}$ denota o átomo de oxigênio em seu estado fundamental. Esses gases reagem de acordo com as seguintes reações físico-químicas [2, 3]:



em que a reação (1) refere-se a fotólise do dióxido de nitrogênio, a reação (2) diz respeito à formação do ozônio, na qual o átomo de oxigênio reage com o oxigênio molecular gerando o ozônio, e a reação (3) descreve o consumo do ozônio por reação com o óxido nítrico, formando novamente o dióxido de nitrogênio. Em (1), (2) e (3) os parâmetros k_i ($i = 1, 2, 3$) denotam os parâmetros cinéticos das referidas reações físico-químicas.

A partir das reações (1), (2) e (3), e considerando-se que a reação (2) ocorre instantaneamente, isto é, sob a aproximação de quasi-estacionariedade, tem-se o seguinte sistema simplificado para a

cinética do ozônio troposférico [4]:

$$\begin{cases} \frac{d\text{NO}}{dt} = \frac{d\text{O}_3}{dt} = J(t)\text{NO}_2 - k_3\text{NO}\text{O}_3 & (4) \\ \frac{d\text{NO}_2}{dt} = -J(t)\text{NO}_2 + k_3\text{NO}\text{O}_3 & (5) \end{cases}$$

em que k_3 é um parâmetro cinético de segunda ordem e $J(t)$ equivale a k_1 , sendo este um parâmetro cinético de primeira ordem dependente do tempo descrito pela seguinte expressão [4]:

$$J(t) = \begin{cases} J_{max} \left\{ 1 + \cos \left[\frac{2\pi}{d_n} (t_{max} - t) \right] \right\}, & \text{para } t_{sunrise} \leq t \leq t_{sunset}, \\ 0, & \text{à noite.} \end{cases} \quad (6)$$

em que t_{max} é o horário de máxima radiação solar, $t_{sunrise}$ e t_{sunset} representam o horário do nascer e do pôr do sol, respectivamente, e d_n expressa a duração da radiação solar incidente durante o dia.

Além disso, em uma atmosfera sem fontes externas dos poluentes, as reações (1), (2) e (3) tornam-se estacionárias e pode ser estabelecida uma relação de pseudo-equilíbrio entre as três espécies gasosas [4]:

$$\frac{J(t)}{k_3} = \frac{[\text{NO}][\text{O}_3]}{[\text{NO}_2]} \quad (7)$$

O objetivo do presente trabalho foi realizar um estudo matemático-computacional sobre a dinâmica temporal do ciclo do ozônio troposférico, com o propósito de estudar e reproduzir os correspondentes resultados evidenciados na referência [4]. Para tanto, fez-se necessária ajustar a condição inicial e os parâmetros do modelo, o que, por simplicidade, foi realizado por tentativa e erro. Dessa maneira, o presente trabalho desenvolve-se a partir do modelo matemático expresso pelas equações (4) e (5), utilizando-se uma abordagem rudimentar para calibrar os parâmetros.

2 Metodologia

De forma resumida, a estimação de parâmetros está situada na área de identificação de sistemas, sendo o processo de identificação caracterizado por encontrar um modelo matemático que represente adequadamente as saídas observadas no sistema. Os diversos modelos matemáticos existentes, compõem-se de um conjunto de relações matemáticas ou equações que são denominadas como estrutura do modelo. Ademais, os valores que aparecem nestas equações podem ser classificadas como variáveis ou parâmetros.

Fazendo-se referência ao modelo matemático simplificado exposto pelas reações (4) e (5), os parâmetros são evidenciados por k_3 e $J(t)$, sendo este último dependente de J_{max} , d_n , t_{max} , $t_{sunrise}$ e t_{sunset} . Diferentemente de k_3 , o parâmetro $J(t)$ é dependente do tempo.

A fim de obter um resultado qualitativamente similar ao exposto na Figura 1 do artigo de [4], utilizou-se o Wolfram Mathematica para resolução numérica do sistema de EDOs dado pelas equações (4) e (5). Em relação aos parâmetros, os valores e condições iniciais não são fornecidos no artigo de referência [4]. Desse modo, os valores dos parâmetros foram ajustados por tentativa e

erro de modo a obter curvas similares àquelas do artigo. Quanto à condição inicial, foram utilizados os seguintes valores: $[O_3](t=0) = 0$ ppb, $[NO](t=0) = 0$ ppb e $[NO_2](t=0) = 26$ ppb, os quais foram escolhidos de acordo com o resultado evidenciado na literatura [4].

3 Resultados e Discussão

Os valores ajustados para os parâmetros são exibidos na Tabela 1. O sistema de equações (4) e (5) foi resolvido numericamente pois não possui solução analítica para o caso no qual o parâmetro $J(t)$ é diferente de uma constante. O resultado determinístico é exibido na Figura 1.

Analisando o gráfico obtido na Figura 1, em relação ao resultado exposto na literatura [4] nota-se que há similaridade qualitativa e até mesmo quantitativa entre ambos. Porém, é perceptível que na Figura 1, as curvas relativas as concentrações de NO, O₃ e NO₂ não são simétricas como aquelas que são apresentados no artigo. Entretanto, a despeito disso, acredita-se que a simetria exibida no artigo é artificial no sentido de que requer valores muito específicos para ser alcançada.

Tabela 1: Valores ajustados dos parâmetros e condições iniciais, equações (4) e (5).

Parâmetros	Unidade	Valores
J_{max}	h^{-1}	1,55
d_n	h	12
t_{max}	h	12
$t_{sunrise}$	h	6
t_{sunset}	h	18
k_3	$ppb^{-1} h^{-1}$	0,12

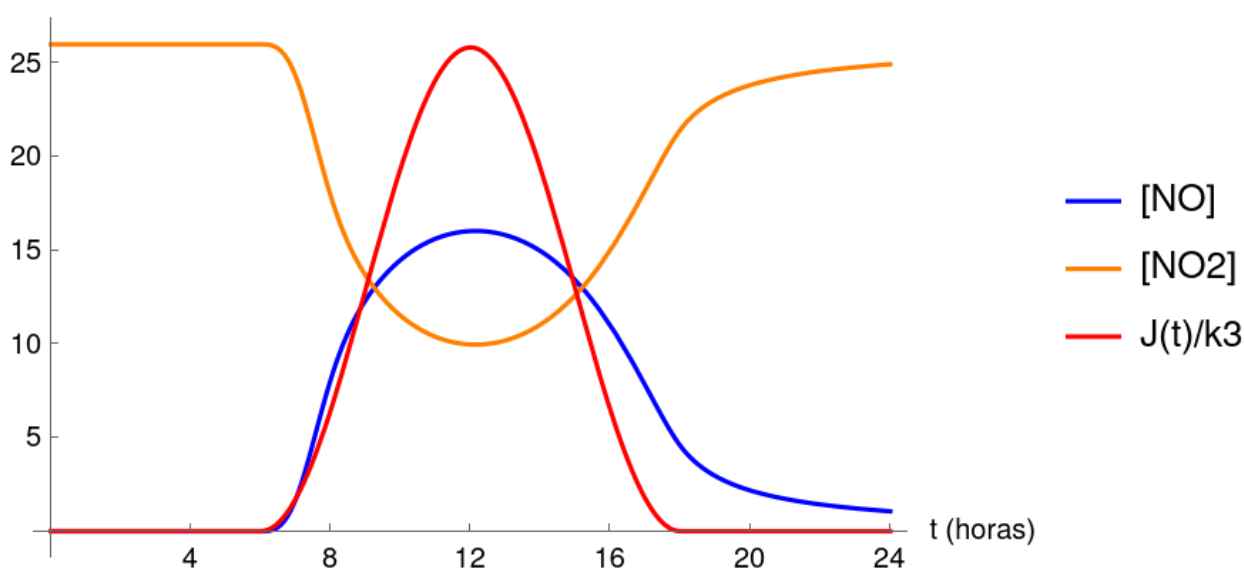


Figura 1: Solução numérica das equações (4) e (5) para os parâmetros da Tabela 1.

4 Considerações Finais

Conforme discutido anteriormente, as curvas obtidas são qualitativamente similares às originalmente exibidas no artigo de referência. Em relação ao ajuste de parâmetros, nas próximas etapas da pesquisa espera-se poder utilizar métodos e ferramentas computacionais para realização de estimação de parâmetros em problemas inversos de ajustes a dados reais.

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] D. Vallero, *Fundamentals of air pollution*. Oxford: Academic Press, 5 ed., 2014.
- [3] W. A. Kaplan, S. Wofsy, M. Keller, and J. M. da Costa, “[Emission of NO and deposition of O₃ in a tropical forest system](#),” *Geophysical Research*, vol. 93, pp. 1389–1395, Feb. 1988.
- [4] S. Marsili-Libelli, “[Simplified kinetics of tropospheric ozone](#),” *Ecological Modelling*, vol. 84, pp. 233–244, Jan. 1996.