

Modelagem Matemática do Ciclo do Ozônio Troposférico

Erick Manuel Delgado Moya,¹

Programa de Desenvolvimento da Pós-Graduação (PDPG), Pós-Doutorado Estratégico CAPES,

Pós-Graduação em Tecnologia, FT-UNICAMP, Limeira, São Paulo, Brasil

Jacqueline Kelm Conceição,² Thiago da Silva Ferreira Alves,³

Graduação em Engenharia Ambiental, FT-UNICAMP, Limeira, São Paulo, Brasil

Simone Andréa Pozza,⁴ Diego Samuel Rodrigues⁵

FT-UNICAMP, Limeira, São Paulo, Brasil

Resumo. Na pesquisa e manejo ambientais é clara a necessidade de se descrever como determinados sistemas ambientais evoluem a partir de certas condições conhecidas. Nesse sentido, as ciências ambientais compactuam com ideias das ciências físicas e químicas de se desenvolver e aprimorar ferramentas quantitativas que possam descrever e modular seus fenômenos e processos. No âmbito da modelagem de poluição do ar, o ciclo do ozônio troposférico é um tema clássico da área de química atmosférica. Apesar disso, é fato que o padrão das oscilações temporais nas concentrações de seus principais constituintes ainda carece de uma descrição teórico-quantitativa baseada apenas em reações fotoquímicas. Assim sendo, o objetivo deste trabalho é discutir se o modelo de cinética química do ciclo do ozônio troposférico permite descrever o padrão oscilatório observado em dados de monitoramento da qualidade do ar. Além de apontar que a solução numérica do respectivo modelo de equações diferenciais ordinárias requer o uso de métodos para sistemas *stiff*, concluímos que ele carece de um elemento adicional para captar o comportamento oscilatório presente em dados reais.

Palavras-chave. Qualidade do Ar, Poluição Atmosférica, Ciclo do Ozônio.

1 Introdução e Objetivos

No manejo de processos e problemas ambientais, é imprescindível elaborar previsões de certas quantidades de interesse. Para isso, no contexto de estudos de *poluição atmosférica*, as abordagens experimentais são cruciais, sobretudo para o monitoramento dinâmico de índices de qualidade do ar. No entanto, em se tratando de estudos preditivos, a análise de dados de monitoramento ambiental é apenas o primeiro passo para a elaboração de previsões de poluição do ar. Para desenvolvê-las, é necessário recorrer a abordagens teóricas, cuja base constitui-se de modelos matemáticos e computacionais. Nelas, torna-se possível simular diferentes cenários de poluição atmosférica, sem as limitações de escala, de tempo e de recursos financeiros requeridas nas abordagens experimentais. Do ponto de vista prático, essas características tornam os modelos matemáticos e computacionais imprescindíveis para a previsão de comportamentos de sistemas ambientais reais [2].

Em se tratando da qualidade do ar, há vários tipos de poluentes atmosféricos. Dentre eles há os poluentes atmosféricos gasosos (*e.g.*, CO, CO₂, CH₄, O₃, NO, NO₂) [6]. Ainda, os poluentes são classificados como primários quando são diretamente emitidos por fontes, ou secundários, quando

¹erickdelgadomoya@gmail.com

²j237249@dac.unicamp.br

³t244710@dac.unicamp.br

⁴simone.pozza@ft.unicamp.br

⁵diego.rodrigues@ft.unicamp.br

gerados por processos físicos e químicos na própria atmosfera [6]. Quanto à relevância, no que se refere ao ciclo do ozônio, o dióxido de nitrogênio (NO_2) e o óxido nítrico (NO) são considerados as moléculas mais importantes da química da atmosfera. Na estratosfera (10 a 25 km de altitude), a presença do O_3 é benéfica, sobretudo devido à formação da camada de ozônio. Entretanto, na troposfera (0 a 10 km de altitude) sua presença é tóxica para os seres humanos [11]. A tal respeito, em seu mais recente relatório a Organização Mundial da Saúde (OMS) afirma que são muitas as evidências que comprovam efeitos desses poluentes à saúde [4].

O ciclo do ozônio troposférico é um tema clássico da área de química atmosférica [3, 9, 11]. Entretanto, dentre as literaturas clássicas nesse tema, poucas de fato explicitam o sistema de equações diferenciais ordinárias que modela a cinética química dos poluentes presentes no ciclo do ozônio troposférico [3, 5, 7]. De nosso conhecimento, não há literatura na qual o padrão das oscilações temporais nas concentrações do ozônio troposférico observado em dados reais seja modelado matematicamente a partir de apenas reações fotoquímicas. Para ilustrar o referido padrão oscilatório, na Figura 1 são exibidos gráficos de dados horários dos gases poluentes O_3 , NO e NO_2 medidos em estações da Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB) localizadas na Região Metropolitana de SP. Apesar de variações entre as estações ao longo do dia, há um padrão dominante: valores máximos das concentrações de O_3 coincidem com mínimos de NO e NO_2 .

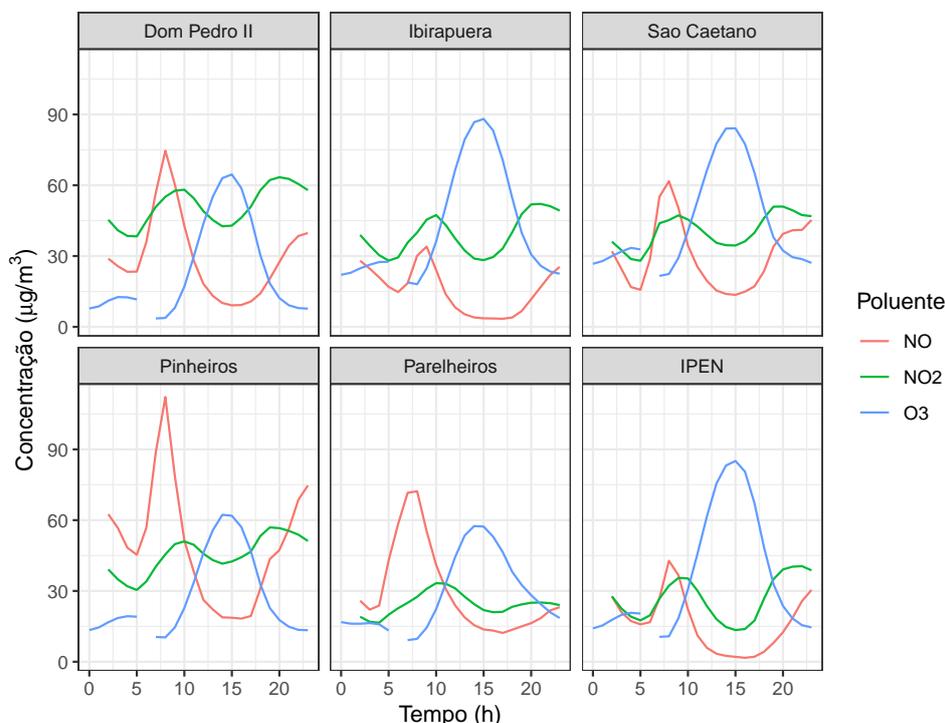


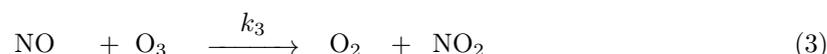
Figura 1: Médias horárias das concentrações ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) de óxido nítrico (NO), dióxido de nitrogênio (NO_2) e ozônio (O_3), em estações CETESB da Região Metropolitana de São Paulo [8].

Diante do exposto, o objetivo deste trabalho é discutir se o modelo de cinética química do ciclo do ozônio troposférico apresentado em literaturas de referência da área [3, 5, 7] permite ou não descrever o padrão oscilatório tal como exibido na Figura 1. Além de concluirmos matematicamente de que esse não é o caso, exibimos uma possível escolha de modelagem para o elemento faltante necessário para a obtenção do comportamento oscilatório presente em dados reais.

2 Modelagem Matemática

2.1 Cinética Química dos Gases do Ciclo do Ozônio Troposférico

Para a constituição dos compartimentos do modelo matemático são consideradas as concentrações (em $\mu\text{g}/\text{m}^3$) dos seguintes gases ao longo do tempo: $\text{O}^{(3P)}$, NO , NO_2 e O_3 , em que $\text{O}^{(3P)}$ denota o átomo de oxigênio em seu estado fundamental. Na troposfera, esses gases reagem de acordo com as seguintes reações físico-químicas [3, 9, 11].



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 as constantes cinéticas das referidas reações físico-químicas.

Teoricamente, a dinâmica temporal da cinética química dada pelas reações (1), (2) e (3) pode ser descrita pelo seguinte sistema de equações diferenciais ordinárias no tempo (*cf.* [3, 5, 7]):

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{d[\text{O}^{(3P)}]}{dt} = k_1 [\text{NO}_2] - k_2 [\text{O}^{(3P)}] \quad (4) \\ \frac{d[\text{NO}]}{dt} = k_1 [\text{NO}_2] - k_3 [\text{NO}] [\text{O}_3] \quad (5) \\ \frac{d[\text{NO}_2]}{dt} = k_3 [\text{NO}] [\text{O}_3] - k_1 [\text{NO}_2] \quad (6) \\ \frac{d[\text{O}_3]}{dt} = k_2 [\text{O}^{(3P)}] - k_3 [\text{NO}] [\text{O}_3] \quad (7) \end{array} \right.$$

em que k_1 e k_2 são parâmetros cinéticos de primeira ordem e k_3 é um parâmetro cinético de segunda ordem oriundo da lei de ação das massas.

As equações (4), (5), (6) e (7) descrevem a variação da concentração de cada um dos respectivos gases ao longo do tempo. Elas modelam matematicamente a velocidade em que reagentes se tornam produtos, em que cada parcela do lado direito das equações refere-se à formação (+) ou consumo (−) dos compostos envolvidos. Além disso, em geral, uma vez em que o ciclo do ozônio é guiado por fótons, os parâmetros k_i variam em relação ao horário do dia e ao período do ano [11].

Na equação (4), referente à concentração de $\text{O}^{(3P)}$, há a formação e o consumo do poluente, em que a formação do $\text{O}^{(3P)}$ ocorre em decorrência da reação de fotodissociação do NO_2 , e seu consumo ocorre pela reação de síntese do O_3 . Na equação (5), que trata-se da concentração de NO , que é estabelecida pela taxa de formação, na reação de fotodissociação do NO_2 , e pela taxa de consumo referente à oxidação de NO pelo O_3 e que produz NO_2 . Na equação (6), por sua vez, a quantidade de NO_2 é determinada pela taxa de oxidação de NO pelo O_3 , que indica a formação do NO_2 , e também pela taxa de fotodissociação do NO_2 . Por fim, na equação (7), a variação na concentração de O_3 se dá pelo consumo do poluente ao oxidar o NO e por sua formação proporcional à concentração do $\text{O}^{(3P)}$ [5, 11].

Embora de forma truncada, as equações dadas por (4), (5), (6) e (7) são abordadas em livros clássicos da área [3, 9, 11], mas sempre sem apresentar nem discutir o padrão temporal oscilatório ao qual nos referimos (Figura 1), motivando os estudos cujos resultados apresentamos a seguir.

2.1.1 Resultados Analíticos e Numéricos

O sistema de equações dado por (4), (5), (6) e (7) possui um único valor de equilíbrio. Resultados originais anteriores ainda não publicados demonstram que a matriz jacobiana do sistema possui autovalores não-positivos em tal equilíbrio; dois nulos e dois com parte real negativa [1]. Assim sendo, os respectivos cálculos desenvolvidos indicam que não há a possibilidade de haver soluções de equilíbrio oscilatórias para os valores das concentrações de NO, NO₂ e O₃. Desse modo, estabelecemos que o modelo não gera soluções oscilatórias sustentadas tais como demandadas no comportamento oscilatório apresentado na Figura 1.

Para complementar os resultados analíticos, e a fim de fornecer um exemplo ilustrativo de caráter prático, o sistema de equações diferenciais ordinárias dado por (4), (5), (6) e (7) também foi resolvido numericamente utilizando-se a função `ode15s` do MATLAB. Para a condição inicial foram utilizados os valores sugeridos na referência [3], impondo-se a concentração inicial de O(^{3P}), NO, NO₂ e O₃ como sendo zero, 10¹², 10¹⁰ e zero moléculas/cm³, respectivamente. Além disso, com base nessa mesma referência, e para uma temperatura T sugerida em 298 K, os valores atribuídos para os parâmetros cinéticos foram os seguintes: $k_1 = 1,7 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$, $k_2 = 1,4 \cdot 10^3 \cdot \exp(1175/T) \text{ cm}^3 \text{ moléculas}^{-1} \text{ s}^{-1}$ e $k_3 = 1,8 \cdot 10^{-12} \cdot \exp(-1370/T) \text{ cm}^3 \text{ moléculas}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

Com base nos valores anteriormente descritos, tem-se as curvas de concentrações exibidas na Figura 2. No respectivo gráfico é possível observar que conforme o NO₂ é consumido, o NO e o O₃ são formados. Além disso, nota-se também que a estabilidade é atingida rapidamente, após apenas aproximadamente 150 segundos. Ademais, as concentrações de NO₂ e O₃ se aproximam quando a estabilidade é alcançada. Assim, pode-se fazer uma relação entre a quantidade de NO₂ consumido e de O₃ formado, em que para um estado estacionário o consumo de NO₂ equivale ao de O₃ formado. Desse modo, para que se tenha acúmulo de ozônio na troposfera, é necessário que outros compostos oxidantes participem das reações.

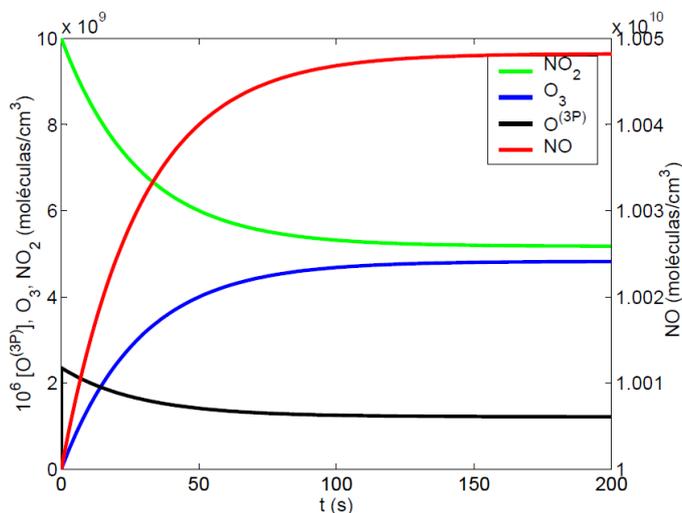


Figura 2: Solução numérica do modelo matemático dado pelas equações (4), (5), (6) e (7) para o ciclo do ozônio tropoférico. A solução foi obtida utilizando-se a função `ode15s` do MATLAB.

Tendo em vista os valores dos parâmetros cinéticos k_1 , k_2 e k_3 , também é possível notar que a variável $O(^3P)$ se altera de forma mais abrupta do que as demais (NO_2 , NO , O_3). Essa característica revela que o sistema de equações é *stiff* (i.e., “rígido”), o que demanda o uso de um passo de tempo extremamente pequeno para garantir a estabilidade numérica de um esquema de Runge-Kutta de 4a. ordem. De fato, o passo de tempo torna-se tão pequeno nesse caso a ponto de ser inviável na prática. Por isso fez-se necessário o uso de um esquema numérico com passo de tempo adaptativo e ordem variável (`ode15s`, MATLAB), tal como usualmente demandam os sistemas *stiff* [3]. Vale ressaltar que as curvas da Figura 2 estão em pleno acordo com as disponíveis na referência [3].

A despeito de detalhes, ressaltamos que os resultados analíticos e numéricos reportados nessa subseção comprovam que o modelo de cinética química do ciclo do ozônio troposférico não gera o comportamento oscilatório exibido na Figura 1, o que motiva a proposta descrita a seguir.

2.2 Modelagem das Oscilações Temporais nas Concentrações dos Poluentes do Ar do Ciclo do Ozônio Troposférico

Conforme a análise anteriormente reportada, dados reais das concentrações de NO , NO_2 e O_3 apresentam um padrão oscilatório que não pode ser diretamente descrito pelo modelo dada pelas equações (4), (5), (6) e (7). Assim, para buscar a obtenção do referido comportamento oscilatório, foi adicionado um termo fonte ao sistema de equações diferenciais ordinárias (4), (5), (6) e (7). Em específico, à equação de $d[NO_2]/dt$ foi acrescentada uma função senoidal no tempo do tipo $\alpha \sin((2\pi t/p) + \phi)$. Esse termo extra adicionado à equação (6) pode ser interpretado como uma modelagem da variação da concentração do NO_2 em decorrência de emissões por fontes externas desse poluente.

A fonte externa adicionada no modelo também pode referir-se à presença de compostos orgânicos voláteis (COVs). No entanto, não se tem claro os detalhes quantitativos da influência dos COVs no modelo de formação do O_3 , tendo em vista a variedade de classes desses compostos [9, 10], a especificidade do comportamento de cada substância na troposfera, etc. Assim, há a necessidade de compreender a dinâmica dessas substâncias de maneira ampla para posteriormente ser possível descrever a influência direta dos COVs na modelagem. A despeito de serem necessários estudos mais aprofundados e detalhados a respeito do termo fonte ou de um outro elemento que permita obter oscilações sustentadas para as concentrações dos poluentes, a seguir apresentamos um primeiro resultado preliminar qualitativo a esse respeito.

2.2.1 Resultados Numéricos

A fim de observar o comportamento do modelo com o termo fonte $\alpha \sin((2\pi t/p) + \phi)$ adicionado à equação (6), o sistema de equações diferenciais ordinárias foi resolvido numericamente. Para um primeiro estudo, os valores das concentrações iniciais dos gases e os valores de todos os parâmetros utilizados foram determinados por meio de tentativa e erro, apenas para exibir a capacidade *qualitativa* do modelo em simular o comportamento observado em dados experimentais. Os valores obtidos estão reportados na Tabela 1.

Um primeiro resultado preliminar com a adição do termo fonte é exibido na Figura 3. Em termos qualitativos, nota-se que as curvas obtidas por meio da modelagem proposta estão em concordância com o padrão experimental reportado e apresentado na Figura 1. Ainda que de forma incipiente esse resultado demonstra que o modelo matemático dado pelas equações (4), (5), (6) e (7) possui potencial como ferramenta descritiva de padrões de observações experimentais reais oriundas de dados de monitoramento de qualidade do ar. Para isso, entretanto, ele necessita de ao menos algum elemento adicional ou modificação em relação ao que se tem estabelecido em literaturas de referência da área de química atmosférica [3, 5, 7].

Tabela 1: Valores dos parâmetros e concentrações iniciais utilizado no modelo dado por (4), (5), (6) e (7), com adição do termo fonte $\alpha \sin((2\pi t/p) + \phi)$ à equação (6).

Condição Inicial / Parâmetro	Valor	Unidade de Medida
$O_3(0)$	80.0	$\mu\text{g}/\text{m}^3$
$\text{NO}(0)$	2.0	$\mu\text{g}/\text{m}^3$
$\text{NO}_2(0)$	30.0	$\mu\text{g}/\text{m}^3$
$O(^{3P})(0)$	2.0	$\mu\text{g}/\text{m}^3$
α	4.0	$\mu\text{g}/\text{m}^3/\text{h}$
p	18.0	h
ϕ	12.0	–
k_1	4.0	h^{-1}
k_2	1.0	h^{-1}
k_3	2.0	$\text{m}^3 \mu\text{g}^{-1} \text{h}^{-1}$

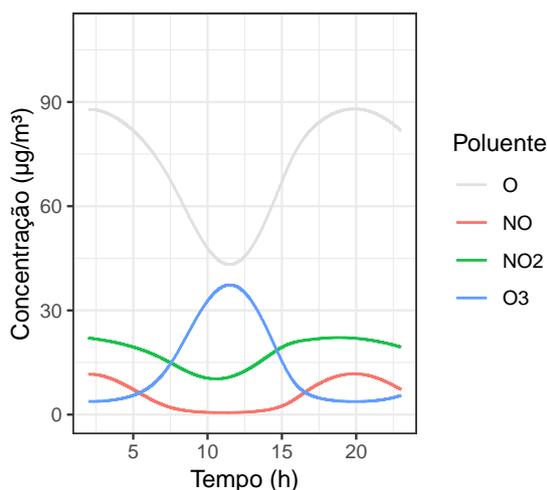


Figura 3: Oscilações nas concentrações dos poluentes obtida via modelagem matemática.

3 Considerações Finais

Este trabalho apresenta um estudo teórico original sobre o modelo do ciclo do ozônio da química atmosférica. Por meio da teoria qualitativa de equações diferenciais ordinárias, foi determinado os quatro autovalores da matriz jacobiana avaliada na única solução de equilíbrio do sistema, que são o zero com multiplicidade dois e outros dois autovalores com parte real negativa. Desse modo, o modelo de referência não gera oscilações sustentadas para valores das concentrações do O_3 , NO e NO_2 observadas no padrão temporal comumente exibido pelos respectivos dados experimentais. Em caráter preliminar e ainda que apenas em nível qualitativo, foi discutido e apresentado uma variante incremental do modelo pela qual o padrão temporal oscilatório pode ser obtido de fato, demonstrando o potencial de aplicação prática do modelo, desde que em versões modificadas.

Agradecimentos

EMDM e DSR agradecem à CAPES pela Bolsa de Pós-Doutorado Estratégico, Programa de Desenvolvimento da Pós-Graduação (PDPG), Pós-Graduação em Tecnologia da FT-UNICAMP. JKC e DSR agradecem ao CNPq pelas bolsas PIBIC-CNPq nas Quotas 2020/2021 e 2021/2022. TSFA e DSR agradecem à Dow Brasil pelas bolsas de estudos nas Quotas 2021/2022 e 2022/2023, Programa DOW “CRIE”, Charities Aid Foundation America, Inc. e PRP/UNICAMP.

Referências

- [1] Jacqueline Kelm Conceição et al. “A Simple Ordinary Differential Equation Model for the Tropospheric Ozone Cycle”. Preprint. 2023.
- [2] EPA (US Environmental Protection Agency). **Guidance on the Development, Evaluation, and Application of Environmental Models (EPA/100/K-09/003)**. Council for Regulatory Environmental Modeling. Washington, DC: Office of the Science Advisor. 2009.
- [3] Mark Z. Jacobson. **Fundamentals of Atmospheric Modeling**. 2^a ed. Cambridge University Press, 2005. DOI: 10.1017/CB09781139165389.
- [4] World Health Organization. **WHO global air quality guidelines: particulate matter (PM_{2.5} and PM₁₀), ozone, nitrogen dioxide, sulfur dioxide and carbon monoxide**. World Health Organization, 2021, xxi, 273 p.
- [5] Leonard K. Peters. “Gases and their Precipitation Scavenging in the Marine Atmosphere”. Em: **Air-Sea Exchange of Gases and Particles**. Springer Netherlands, 1983, pp. 173–240.
- [6] Simone Andréa Pozza e Carmenlucia Santos Giordano Penteadó. **Monitoramento e Caracterização Ambiental**. Coleção UAB UFSCar. São Carlos: EdUFSCar, 2015.
- [7] Jean Roux. “Encyclopedia of Life Support Systems”. Em: vol. 2. Oxford: EOLSS Publishers / UNESCO, 2009. Cap. Mathematical Models in Air Quality Problems.
- [8] A. Salvo e F. M. Geiger. “Reduction in Local Ozone Levels in Urban São Paulo Due to a Shift from Ethanol to Gasoline use”. Em: **Nature Geoscience** 6.7 (2014), pp. 450–458.
- [9] John H. Seinfeld e Spyros N Pandis. **Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change**. 3^a ed. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, 2016.
- [10] Sanford Sillman. “Chapter 12 The relation between ozone, NO_x and hydrocarbons in urban and polluted rural environments”. Em: **Air Pollution Science for the 21st Century**. Elsevier, 2002, pp. 339–385.
- [11] Daniel Vallero. **Fundamentals of Air Pollution**. 5^a ed. Oxford: Academic Press, 2014.