

ANÁLISE DA RELAÇÃO ENTRE O₃, NO E NO₂ USANDO TÉCNICAS DE REGRESSÃO LINEAR MÚLTIPLA

Amaury de Souza*

Universidade Federal do Mato Grosso do Sul

Priscilla V. Ikefut**

Centro de Vigilância Epidemiológica

Ana Paula Garcia***

Universidade de Guarulhos

Debora A. S. Santos****

Universidade Federal do Mato Grosso

Soetânia S. de Oliveira*****

Universidade Federal de Campina Grande

Resumo: Análise e previsão de parâmetros de qualidade do ar são tópicos importantes da pesquisa atmosférica e ambiental atual, devido ao impacto causado pela poluição do ar na saúde humana. Este estudo examina a transformação do dióxido de nitrogênio (NO₂) em ozônio (O₃) no ambiente urbano, usando o diagrama de séries temporais. Foram utilizados dados de concentração de poluentes ambientais e variáveis meteorológicas para prever a concentração de O₃ na atmosfera. Foi testado o emprego de modelos de regressão linear múltipla como ferramenta para a predição da concentração de O₃. Os resultados indicam que o valor da temperatura e a presença de NO₂ influenciam na concentração de O₃ em Campo Grande, capital do Estado do Mato Grosso do Sul.

Palavras-chave: Ozônio. Dióxido de nitrogênio. Séries cronológicas. Regressões.

ANALYSIS OF THE RELATIONSHIP BETWEEN O₃, NO AND NO₂ USING MULTIPLE LINEAR REGRESSION TECHNIQUES.

Abstract: Analysis and prediction of air quality parameters are important topics of current atmospheric and environmental research due to the impact caused by air pollution on human health. This study examines the transformation of nitrogen dioxide (NO₂) into ozone (O₃) in the urban environment, using the time series diagram. Environmental pollutant concentration and meteorological variables were used to predict the O₃ concentration in the atmosphere. The use of multiple linear regression models was tested as a tool to predict O₃ concentration. The results indicate that the temperature value and the presence of NO₂ influence the O₃ concentration in Campo Grande, capital of the State of Mato Grosso do Sul.

Keywords: Ozone. Nitrogen dioxide. Time series. Regressions.

ANÁLISIS DE LA RELACIÓN ENTRE O₃, NO Y NO₂ UTILIZANDO MÚLTIPLES TÉCNICAS DE REGRESIÓN LINEAL.

Resumen: Análisis y previsión de los parámetros de calidad del aire son temas importantes de la actual investigación de la atmósfera y el medio ambiente, debido al impacto de la contaminación atmosférica sobre la salud humana. Este estudio examina la transformación del dióxido de nitrógeno (NO₂) en ozono (O₃) en el entorno urbano, utilizando el diagrama de series de tiempo. Las concentraciones de los contaminantes ambientales de datos y variables climáticas fueron utilizadas para predecir la concentración de O₃ en la atmósfera. El uso de múltiples modelos de regresión lineal como herramienta para predecir la concentración de O₃ se puso a prueba. Los resultados indican que el valor de la temperatura y la presencia de NO₂ influyen en la concentración de O₃ en Campo Grande, capital del Estado de Mato Grosso do Sul.

Palabras clave: Ozono. Dióxido de nitrógeno. Series de tiempo. Regresiones.

*Doutor em Tecnologias Ambientais. Professor associado na UFMS. Av. Fernando Correa da Costa, Cuiabá - MT. E-mail: amaury.de@uol.com.br.

**Doutora em Geografia Física. Pesquisadora no Centro de Vigilância Epidemiológica, Av. Dr. Arnaldo, 351, 6º andar, sala 616; São Paulo-SP. E-mail: prikefuti@gmail.com.

***Doutora em Tecnologias Ambientais pela UFMS. Pesquisadora de Pós-Doutorado na Universidade Guarulhos - UNG. E-mail: apg.bio@gmail.com.

****Doutora em Ciências Ambientais. Professora adjunta na UFMT. Avenidas dos Estudantes, n 5.055; Rondonópolis-MT. E-mail: deboraassantos@hotmail.com.

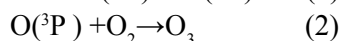
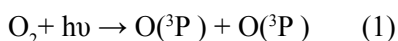
*****Doutora em Meteorologia. Universidade Federal de Campina Grande. Av Aprígio Veloso, 882, Campina Grande, PB. E-mail: soetania@gmail.com.

Introdução

O ozônio troposférico é responsável por vários efeitos adversos tanto no ser humano como na flora ambiental (PRYBUTOK et al., 1999). Altos níveis de ozônio desempenham um papel importante em plantas, em materiais naturais e também em bens manufaturados, além de causar danos nos tecidos pulmonares humanos (WANG; GEORGOPOULOS, 2005). Portanto, entender a formação de ozônio ao nível do solo é muito importante, pois esse conhecimento pode servir de base para emitir avisos prévios ao público antes que sua concentração chegue ao pico indesejável (BARRERO et al., 2005).

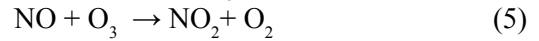
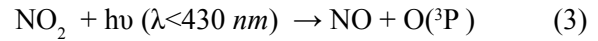
De acordo com a Environmental Protection Agency (2007), o ozônio ao nível do solo é formado por uma série de reações, sob a influência da luz solar, envolvendo compostos orgânicos voláteis (COV) combinados com um grupo de poluentes atmosféricos, conhecidos como óxidos de azoto (NO_x). Os compostos orgânicos voláteis são emitidos por automóveis e diversas fontes comerciais e industriais. Os óxidos de nitrogênio são subprodutos da combustão de combustíveis em automóveis e indústrias pesadas. Os NO_x e COVs são chamados precursores de ozônio (ABDUL-WAHAB et al., 2005). As concentrações de ozônio podem variar em diferentes épocas do mesmo ano, assim como de ano para ano. Alterações nos padrões climáticos (especialmente o número de dias de intensa radiação solar), períodos de estagnação do ar, padrões de vento e outros fatores contribuem para a formação de ozônio. As regiões urbanas com tráfego intenso e as grandes comunidades industrializadas são as principais áreas com problemas de ozônio. Quando as temperaturas são altas e há pouco vento, o ozônio ao nível do solo pode atingir valores que são perigosos para a saúde.

A formação de ozônio na atmosfera superior é explicada como um processo químico envolvendo energia radiante ($h\nu$) do sol. Determinados comprimentos de onda no intervalo ultravioleta são capazes de quebrar o oxigênio (O₂) em dois átomos de oxigênio de baixa energia, O (³P). Cada átomo de oxigênio livre pode combinar com uma outra molécula de oxigênio, que irá formar o ozônio (BLANKINSHIP, 1996):

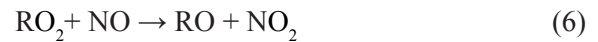


A energia radiante, com um comprimento de onda de 430nm, é capaz de romper o dióxido de nitrogênio em NO e O (³P). Em seguida, o átomo de oxigênio livre se combina com a molécula de oxigênio para formar ozônio. O ozônio que se forma, no entanto, pode reagir rapidamente com NO para produzir NO₂ e O₂. O ciclo de reações (3), (4) e (5) primeiro gera e depois destrói o

ozônio. Na atmosfera inferior, a produção líquida de O₃ é muito limitada, a menos que haja um processo para transformar NO em NO₂ sem que o O₃ seja ao mesmo tempo destruído.



Os COVs participam na formação de O₃. Eles desempenham um papel central nos processos pelos quais os "radicais livres" convertem NO em NO₂ sem O₃ desestruturado. A reação (6) indica como o NO pode ser convertido em NO₂ sem perder O₃ no processo.



(*) R são hidrocarbonetos, uma classe de COV.



Nos últimos anos, muitos estudos sobre o O₃ troposférico têm recebido grande atenção, pois trata-se de um importante poluente do ar secundário, que influencia a qualidade do ar (BECK et al., 1992; CHAN et al., 1998; GUICHERIT; ROEMER, 2000; OLTMANS et al., 2006; HSU, 2007; KRZYSCIN et al., 2007; KULKARNI et al., 2011). Esses estudos têm focado em tópicos básicos, como o monitoramento e a previsão de níveis de O₃ e a avaliação de impacto da redução de emissões, entre outros. Estudos sobre a previsão efetiva de curto prazo de concentrações de O₃ têm importância especialmente privilegiada, pois podem servir para alertar o público (BALLESTER et al., 2002). Existem duas formas principais de prever os níveis de O₃ troposféricos: 1) modelos tridimensionais de qualidade do ar que integram a química, o transporte e a dispersão; 2) modelos estatísticos que, geralmente, ligam o nível de O₃ diretamente às condições meteorológicas (DUTOT et al., 2007).

Os modelos estatísticos que estimam as concentrações de O₃ são numerosos e podem ser separados em quatro grupos básicos. Os modelos são baseados em equações de regressão (CABALLERO et al., 2007; SOUSA et al., 2006), de abordagens de valor extremo (CHOCK; SLUCHAK, 1986; SMITH, 1989), descrição de espaço-tempo (RAO et al., 1995, 1997), e modelos de redes neurais (CAPONE, 1996; ELKAMEL et al., 2001). Porém, as relações complexas e às vezes não lineares das variáveis relativas à formação de O₃ podem tornar muitos desses modelos estatísticos muito complicados (COMRIE, 1997).

No Brasil, poucos trabalhos foram desenvolvidos utilizando modelos matemáticos para a simulação de formação e transporte de oxidantes fotoquímicos. Como exemplos da aplicação de modelos numéricos, podem ser citados os trabalhos realizados por Andrade et al. (1996), Ulke e Andrade (2001), Cardoso (1997), Ynoue (1999) e Dropinchinski (2002), que utilizaram o modelo Califórnia Institute of Technology-CIT para simular a formação de oxidantes fotoquímicos em São Paulo.

Em Campo Grande/MS, a concentração de ozônio medida ao nível do solo começou em 2004. A concentração de ozônio tem mostrado uma tendência crescente no Estado do Mato Grosso do Sul, desde as primeiras medições em 2004, e este tem sido o principal poluente em muitas áreas do estado (SOUZA; FERNANDES, 2014; PIRES et al., 2014; SOUZA et al., 2015, 2016; SOUZA et al., 2017;).

Verifica-se que a atividade média diária, durante o período medido, pode proporcionar uma interpretação da qualidade do ar na área, apesar de que cada ponto apresentado na curva de geração, decomposição e transporte é dependente de reações químicas, das condições meteorológicas e da altitude (KLASINC, 1994). O município de Campo Grande, localizado no centro do estado, está próximo de cidades com grandes indústrias nas áreas de química, refinaria, aço e geração de energia, além do alto índice de queimadas praticadas para a limpeza de terrenos e para renovação de pastagens. São esses os principais fatores responsáveis pela qualidade do ar medido para este estudo.

Compostos precursores do ozônio, ou seja, compostos orgânicos voláteis (VOCs), monóxido de carbono (CO) e Número de Oxidação (NO_x), que acompanham as condições meteorológicas, tornam difícil controlar o nível do ozônio de superfície (TAMERIUS et al., 2007). Este estudo foi realizado com três objetivos principais: descrever as características das tendências de O₃ e NO₂ ao longo de um período de um ano; desenvolver o melhor modelo de regressão para prever a concentração de O₃; e, finalmente, compreender como os parâmetros climáticos contribuem para o aumento e a diminuição dos padrões dos poluentes gasosos.

Métodos

Área de estudo e dados observacionais

Campo Grande é a capital do Estado do Mato Grosso do Sul (MS), está situada no centro do Estado, ao sul da região Centro-Oeste do Brasil. Geograficamente, o município de Campo Grande se situa próximo das fronteiras do Brasil com Paraguai e Bolívia. Localiza-se

na latitude de 20°26'34" Sul e longitude de 54°38'47" Oeste. Ocupa uma superfície total de 8.096,051km², que corresponde a 2,26% da área total do Estado. A área urbana totaliza 154,45km². Os principais problemas de poluição na cidade são atribuídos ao tráfego de veículos, à taxa de aumento da atividade de construção, aos depósitos de lixo, ao uso de pequenos geradores de energia usados para suprir a falta de energia elétrica e a queimadas intencionais praticadas para limpeza de terrenos.

Conjunto observacional de dados

Uma vasta gama de métodos tem sido utilizada para prever a presença de poluentes atmosféricos. Entre as mais utilizadas estão: regressão múltipla, séries temporais e modelos de redes neurais. A análise de regressão múltipla é uma das metodologias mais utilizadas para expressar a dependência de uma variável resposta em várias variáveis preditoras (ABDUL-WAHAB et al., 2005). A aplicação de técnicas de regressão linear múltipla permite a formulação de equações explícitas que são simples e podem ser usadas para entender melhor os processos envolvidos na formação de O₃ (BARRERO et al., 2005). O nosso modelo tem por objetivo prever a máxima concentração diária de O₃.

Os dados foram coletados por estações de monitoramento contínuo de ar no *campus* da Universidade Federal do Mato Grosso do Sul em Campo Grande. Essas instalações fornecem medidas de concentrações horárias de poluentes como ozônio, NO₂ e NO, e também fornecem medidas de variáveis meteorológicas, tais como a temperatura, a velocidade dos ventos, a direção do vento e a umidade relativa do ar. Os dados analisados foram obtidos durante o período de um ano em 2016. Amostras de concentrações de ozônio foram coletadas usando o Analisador de Ozônio por Absorção de UV, Modelo 400A (EPA aprovado EQOA 0992-087). O Analisador de Ozônio de Absorção UV 400A é controlado por microprocessador, que usa um sistema baseado na lei de Beer-Lambert para medir baixas gamas de ozônio no ar ambiente.

As amostras de concentrações de óxidos de nitrogênio foram coletadas usando o Analisador Modelo 200A (APA-APA RFNA 1194-099) quimioluminescente NO / NO₂ / NO_x. O modelo 200A usa o princípio de detecção da quimioluminescência, com tecnologia microprocessadora de última geração para fornecer a sensibilidade, a estabilidade e a facilidade de uso necessárias para o ambiente ou diluição sem exigência de monitoramento (Ghazali et al., 2007).

O modelo matemático foi desenvolvido usando regressão linear múltipla para variáveis. Utilizaram-

se, como indicadores de desempenho, o coeficiente de determinação (R²) e o erro quadrático médio (RMSE). R² mede a variabilidade dos dados observados explicada pelo modelo, enquanto RMSE indica a diferença entre as concentrações previstas e preditas.

Resultados e discussões

Estatística descritiva

A Tabela 1 apresenta o resumo da estatística descritiva para cada poluente e dos parâmetros meteorológicos medidos nesta pesquisa para Campo Grande. Os valores médios para ambos os poluentes

são superiores à mediana. Isso indica que os dados estão inclinados para a direita e que ocorreram eventos extremos. A concentração média de O₃ é de cerca de 26,32ug/m³/h e está abaixo do valor da orientação O₃ anual de 160ug/m³(para o tempo médio de 8 horas). No entanto, a concentração horária máxima de O₃ registrada para todo o ano é de 37,88ug/m³. Esse valor é menor do que as Orientações de Qualidade do Ar no Brasil para um período médio de uma hora, que é de 160ug/m³. A concentração horária média de NO₂ é de 27,26ug/m³ e está abaixo da recomendação (100ug/m³ para o tempo médio de 24 horas). O NO₂ máximo horário também está abaixo da linha de orientação, que é de 37,88ug/m³ (100ug/m³ para o tempo de médio de uma hora).

Tabela 1 – Resumo das estatísticas descritivas das variáveis ozônio (O₃), dióxido de nitrogênio (NO₂), óxido nítrico (NO), temperatura do ar (T), velocidade dos ventos Vv e umidade relativa do ar (UR) para Campo Grande/MS.

	O ₃ (ug/m ³)	NO ₂ (ug/m ³)	NO(ug/m ³)	T °C	Vv(m/s)	UR(%)
Média	26,32	27,26	19,53	24,04	3,44	62,30
D.P.	11,16	5,68	7,85	2,95	0,43	9,77
Mediana	20,04	26,88	18,88	23,12	3,53	65,35
Máximo	45,22	37,88	39,50	28,44	4,07	73,91

Elaborado por: Souza, Ikefuti, Garcia, Santos e Oliveira.

A variação diurna média observada das concentrações de NO, NO₂, NOx e O₃ durante este período está mostrada nas Figuras 1, 2, 3 e 4. Em geral, o ciclo diurno da concentração de ozônio atinge um pico ao meio do dia e tem menores concentrações noturnas. A concentração de ozônio aumenta lentamente após o nascer do Sol, atingindo seu máximo durante o dia, e depois diminui lentamente até a manhã seguinte.

Os ciclos diurnos de NO, NO₂ e NOx têm a forma de ondas duplas. O pico da manhã é maior em magnitude que o pico da noite. O pico matinal de NO₂ aparece entre uma a duas horas após o pico de NO, e o pico de O₃ aparece cerca de 6 horas após o pico de NO e 5 horas após o pico de NO₂. Após o pico da manhã (7h), o NO diminui até atingir o seu valor mais baixo, às 13h. Tanto a diminuição de NO como de NO₂ correlacionam-se com um aumento de O₃. Durante o período noturno, a emissão superficial de NO foi limitada dentro da camada limite planetária noturna (NPBL), o NO atingiu seu segundo maior valor entre as 21h e às 23h. Esse padrão na variabilidade temporal dos poluentes do ar pode ser encontrado em cidades de todo o mundo (SANCHEZ et al., 2007).

Às vezes, as variações são afetadas por circulações de ar local ou efeitos meteorológicos de curto prazo (PUDASINEE et al., 2006; COSTABILE et al., 2007), mas o padrão básico sempre permanece. As concentrações variam em diferentes cidades, dependendo da poluição do ar de fundo, das condições específicas de emissão e das condições meteorológicas gerais.

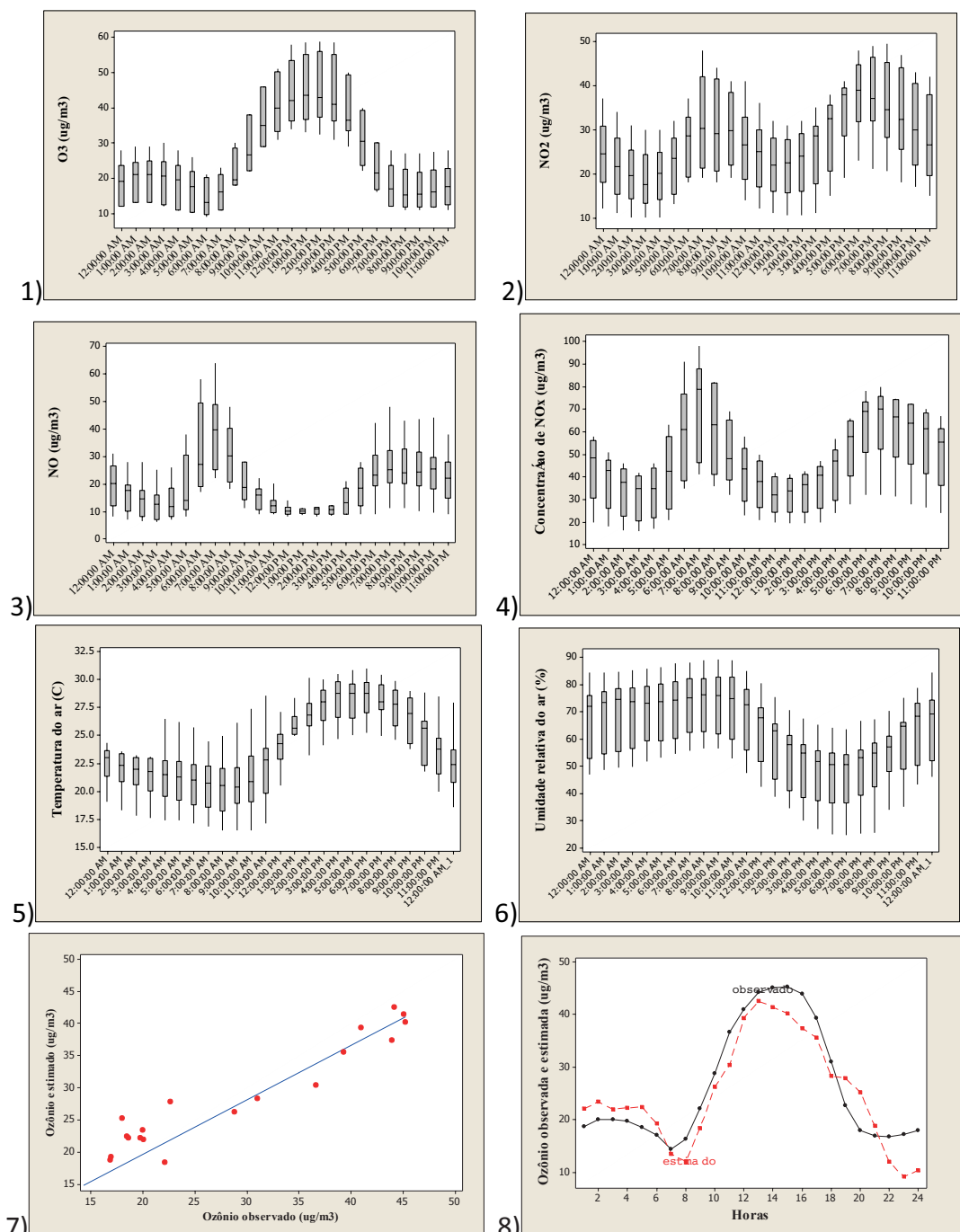
Essa variação deve-se, principalmente, à formação fotoquímica e às condições meteorológicas. Das 8h às 14h ou 15h, um aumento na radiação solar global e a altura da camada de mistura resulta em uma diminuição na concentração de NOx e um aumento em O₃ (ULKE; MAZZEO, 1998). A medição simultânea de O₃ e UV durante o dia (das 7h às 19h, ver Figura 1) mostra que a concentração de O₃ está altamente correlacionada à radiação R.S (W/m²). Os ciclos diurnos de O₃ e fluxo R.S são semelhantes, com o O₃ máximo ocorrendo às 14h, que é cerca de uma a duas horas após o fluxo máximo R.S. A análise estatística revela que a correlação entre O₃ e R.S é significativa com um coeficiente de correlação (R) de 0,85.

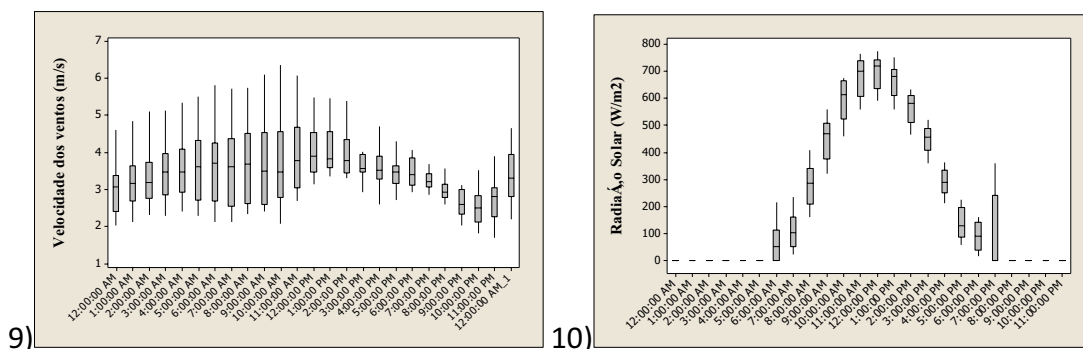
O NO é um contaminante primário, enquanto O₃ e

uma grande percentagem de NO₂ são contaminantes secundários, formados através de um conjunto de reações complexas. Às 7h, a luz solar começa a induzir uma série de reações fotoquímicas. NO é convertido em NO₂ através de uma reação com O₃, e durante as horas diurnas o NO₂ é convertido de novo em NO como resultado da fotólise, o que conduz à regeneração de O₃. Outro fator que influencia as concentrações de

poluentes atmosféricos é a altura da camada de mistura sobre a cidade. Em um dia claro, os poluentes são diluídos quando a camada de mistura sobe durante o dia e se limita a dentro da NPBL durante a noite. Poluentes emitidos como o NO são mantidos abaixo dessa inversão, o que pode fazer com que a concentração horária de NOx aumente durante a noite.

Figuras de 1 a 10 – Perfil de concentração média horária de O₃(Figura 1), NO₂ (Figura 2), NO (Figura 3), NOx (Figura 4), temperatura do ar (Figura 5), umidade relativa do ar (Figura 6), valores observados e estimados para o ozônio (Figura 7), curva dos valores estimados e observados para o ozônio (Figura 8), velocidade dos ventos (Figura 9) e radiação solar (Figura 10).





Elaborado por: Souza, Ikefuti, Garcia, Santos e Oliveira.

A formação de O_3 é fortemente influenciada pela luz solar e pela temperatura. O efeito da temperatura está correlacionado com a luz solar, como também com as condições meteorológicas associadas ao acúmulo de poluentes. O ozônio exibe forte variação no decorrer dos dias. A variabilidade temporal pode ser sobre horários, diurnos, semanais, sazonais e de longo prazo, que são influenciados por atividades antropogênicas e condições meteorológicas. Velocidades do vento menores que 3m/s promovem o acúmulo de altas concentrações locais de ozônio. A disponibilidade de NO a partir de emissões locais, tais como veículos e outras atividades antropogênicas, é considerada como um dos fatores contribuintes. O máximo diário de O_3 apresenta altas concentrações entre 13h e 14h (Figura 1).

Os picos matutinos correspondem bastante com as horas de ponta do tráfego da manhã, pois há uma forte indicação de que as emissões veiculares podem ser a principal fonte contributiva, como mostra o NO_2 (Figura 2). Coincidentemente, os perfis diurnos de O_3 e NO_2 mostram que as concentrações máximas de O_3 ocorrem quando a concentração de NO_2 atinge seu mínimo. Assim, com a presença de luz solar a diminuição nas concentrações de NO_2 é seguida por um aumento nas concentrações de O_3 . A reação de $OH + NO_2$ para formar HNO_3 é o dissipador dominante para OH em atmosfera poluída. Isso mostra que a formação de ozônio está quimicamente ligada às emissões de óxidos de azoto através da oxidação de precursores gasosos como o NO_2 .

Geralmente, as concentrações de NO_2 são mais altas de manhã do que à noite. Isso pode ser explicado pelo fato de que durante as manhãs a atmosfera perto da superfície é mais estável do que às noites. As baixas concentrações de NO_2 no início da tarde resultam principalmente da redução do O_3 pelo NO_2 e das condições de dispersão da atmosfera associadas à redução do tráfego de veículos.

Análise de regressão múltipla

Foi realizada uma modelagem de regressão linear múltipla das concentrações de ozônio para encontrar equações preditivas para a concentração com as variáveis poluentes e meteorológicas como variáveis preditoras. Com base nas informações extraídas dos gráficos de correlação, foram desenvolvidos e avaliados vários modelos de regressão linear contendo várias combinações diferentes de variáveis preditoras. Na Tabela 2 mostra-se o resumo do modelo, exibindo-se os valores dos coeficientes de correlação múltipla (R), R^2 , R^2 ajustado e o erro padrão. R^2 é usado para determinar o melhor modelo. O modelo com um alto valor de R^2 que não contenha muitas variáveis é considerado o melhor modelo.

Foram utilizadas regressões lineares múltiplas com método escalonado para a seleção de variáveis. O modelo foi desenvolvido com o subconjunto de dados abrangendo um ano completo de janeiro a dezembro de 2016. A Tabela 2 apresenta, para Campo Grande, os resultados da análise de regressão com as concentrações de O_3 como variável dependente e outros poluentes e parâmetros meteorológicos como variáveis independentes.

Tabela 2 – Modelo de regressão linear para predição de O₃ usando as variáveis independentes originais para Campo Grande/MS.

Preditor	Coefficientes	Erro padrão	Stat t	P-valor
R ²	(0,849)			
Constant	-1.425,00	582,50	-2,45	0,03*
NO ₂ (ug/m3)	0,60	0,42	1,45	0,16
NO(ug/m3)	-0,69	0,28	-2,53	0,02*
T (C)	33,04	13,62	2,43	0,03*
Vv (m/s)	11,74	3,10	3,79	0,00*
UR (%)	9,85	4,14	2,38	0,03*

* Significância estatística dos coeficientes da regressão
Elaborado por: Souza, Ikefuti, Garcia, Santos e Oliveira.

Os resultados da análise de regressão para as concentrações anuais de Campo Grande são mostrados na Tabela 2. O coeficiente de múltiplas determinações, R², fornece a proporção da variação na concentração de ozônio explicada pelas variáveis independentes no modelo. Isso significa que cerca de 84,9% da variação nas concentrações de ozônio são explicadas pelas variáveis independentes listadas na Tabela 2.

Usando a análise de regressão, observa-se que apenas cinco fatores, a saber, a concentração de NO₂, NO, temperatura, velocidade dos ventos e umidade, são estatisticamente significativos e, portanto, selecionados. Por outro lado, o modelo de regressão mostra que a concentração de O₃ foi afetada principalmente pela variável meteorológica mais correlacionada, que nesse caso é a temperatura. Além disso, as concentrações de NO₂ também afetam os níveis de concentração de O₃. Esses resultados, que incluem todos os dados anuais disponíveis, mostram que uma equação linear pode descrever adequadamente a relação entre as concentrações médias de NO₂ - O₃ anuais, proporcionando um ajuste muito bom para dados experimentais. Os resultados da análise de regressão para as concentrações anuais de Campo Grande são mostrados na Tabela 2. O coeficiente de múltiplas determinações, R², fornece a proporção da variação na concentração de ozônio explicada pelas variáveis independentes no modelo. Isso significa que cerca de 84,9% da variação nas concentrações de ozônio são explicadas pelas variáveis independentes listadas no quadro.

Usando a análise de regressão, observa-se que apenas cinco fatores, a saber, a concentração de NO₂, NO, temperatura, velocidade dos ventos e umidade, são estatisticamente significativos e, portanto, selecionados. Por outro lado, o modelo de regressão mostra que a concentração de O₃ foi afetada principalmente pela variável meteorológica mais correlacionada, que nesse

caso é a temperatura. Além disso, as concentrações de NO₂ também afetam os níveis de concentração de O₃. Esses resultados, que incluem todos os dados anuais disponíveis, mostram que uma equação linear pode descrever adequadamente a relação entre as concentrações médias de NO₂ - O₃ anuais, proporcionando um ajuste muito bom para dados experimentais, incluindo concentrações mais altas, que são de especial interesse.

As diferenças horárias entre as concentrações de O₃ observadas e previstas para Campo Grande estão exibidas em pormenor na Figura 8, respectivamente, para o período compreendido entre 1º de janeiro e 31 de dezembro de 2016. A Figura 8 mostra que os valores preditos podem ser vistos como tendo quase o mesmo padrão com os valores observados. Observa-se que as concentrações médias horárias previstas de O₃ concordam bastante com as concentrações observadas na maior parte das horas. Existem pequenas discrepâncias entre o previsto e o observado para as primeiras horas da manhã e da noite. Isso pode ser devido a fatores que não foram considerados neste estudo, como o papel da inversão térmica durante essas horas. O modelo apresenta resultados aceitáveis, embora tenha algumas dificuldades em prever os valores extremos. Esse fato está relacionado ao método utilizado para obter o modelo, pois ele representa uma relação linear, enquanto que algumas variáveis podem ter um efeito não linear sobre as concentrações de O₃.

As predições da concentração de O₃ foram feitas usando os modelos preditos para determinar a exatidão dos modelos. As concentrações horárias previstas de O₃ contra as concentrações horárias observadas de O₃ para o modelo derivado para Campo Grande foram traçadas nas Figuras 7 e 8. Essas parcelas foram utilizadas para determinar o ajuste do modelo. A precisão global para os modelos previstos é de aproximadamente 95%. Os valores de R² são 0,884, com erro de 4,44.

Uma diminuição ou pequeno aumento da concentração de ozônio em resposta a um aumento das emissões significa que mais NOx ativo participou na formação de nitratos (através de $\text{NO} + \text{O}_3 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{O}_2$, $\text{NO}_2 + \text{OH} \rightarrow \text{HNO}_3$). Além disso, uma grande quantidade de OH será tomada pela formação de ácido nítrico, uma vez que OH desempenha um papel importante na reação inicial da formação de ozônio ($\text{VOC} + \text{OH} + \text{O}_2 \rightarrow \text{RO}_2 + \text{H}_2\text{O}$). A remoção de OH irá assim impedir ainda mais a formação de ozônio. Como resultado, a taxa de aumento de nitrato total é maior do que a relação de aumento de emissões.

A Figura 2, 3 e 5 mostram a variação média horária da concentração de NO e NO₂ da superfície para um aumento ou diminuição da temperatura de 1°C. Geralmente, a concentração dos óxidos diminui em resposta a um aumento de temperatura ao nível de emissão atual. Um aumento da temperatura tende a reter os processos químicos e físicos relevantes para a formação dos óxidos, e assim diminuir as concentrações de NO e de NO₂. Esses resultados podem ser explicados pelo impacto da temperatura na formação de N₂O₅ (Pentóxido de Nitrogênio). Temperaturas maiores tendem a acelerar a decomposição de NOy ($\text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{NO}_3$ e $\text{NO}_3 + h\nu \rightarrow \text{NO} + \text{O}_2$), resultando em menor produção de nitrato (SEINFELD; PANDIS, 2006).

Para os impactos da temperatura na via de transformação de NOx-ozônio, as Figuras 1, 2, 3 e 5 mostram a taxa de variação média horária da concentração de ozônio da superfície. A produção de ozônio superficial é diretamente afetada pela alteração climática e pelas emissões de precursores devido às reações fotoquímicas rápidas para a formação de ozônio (SEINFELD; PANDIS, 2006). Uma vez que as temperaturas mais elevadas tendem a aumentar a eficiência da produção de ozônio (Figuras 1 e 5), mais NOx estará envolvido na produção de ozônio em relação às regiões de origem.

Embora a principal razão para essas mudanças seja o impacto da temperatura sobre a química do NOy, a produção de ozônio também pode contribuir para a mudança no nitrato total. Eles aumentam devido ao aumento das emissões biogênicas (GUENTHER, 1997), o que provoca mais NO₂ a se transformar em NO através da produção de ozônio, e também causa menos NO₂ na produção de nitratos totais.

Além disso, as reações químicas que ocorrem durante a noite são importantes para ajudar a transformação de NOx em nitrato de superfície (SEINFELD; PANDIS, 2006), uma vez que os produtos químicos médios para a formação de nitratos são formados noturnamente. A temperatura é um fator importante que afeta a resposta noturna às perturbações climáticas e de emissão. Uma diminuição, ou pequeno aumento, da concentração de

ozônio em resposta a um grande aumento nas emissões de NOx leva a NOx mais ativo para formação de nitrato. Isso explica por que a razão calculada com a mudança de nitrato reagida é maior do que a razão calculada com a mudança de emissão.

O pico da concentração de ozônio também pode ser explicado pela umidade do ar na atmosfera, uma maior disponibilidade de umidade pode favorecer a maior formação de radicais hidroxila e dos radicais peróxi, os quais são responsáveis pelo consumo de NO, acarretando o acúmulo de ozônio na atmosfera.

Os resultados do presente estudo indicam, assim, que uma alteração na concentração de ozônio é mais diretamente afetada pelas alterações climáticas (radiação solar, temperatura, umidade relativa do ar e velocidade dos ventos) e pelas emissões de precursores, enquanto uma alteração na concentração de nitratos é sensível aos tipos locais de produção de ozônio e à sua transferência sazonal. Salienta-se que as presentes análises foram centradas nos processos de transformação de NOx e na produção subsequente de nitrato e ozônio, bem como sobre a forma como esses processos respondem a perturbações de emissões e climáticas. Alguns desses fatores podem também afetar seriamente a futura alteração superficial do ozônio ou dos nitratos. Por exemplo, as emissões biogênicas de hidrocarbonetos são sensíveis à produção de ozônio superficial. A disponibilidade de amônio e sulfato pode limitar a produção de aerossóis de nitrato (LEI; WUEBBLES, 2013). A umidade pode afetar os processos físicos e químicos associados a ambos. Uma análise completa desses fatores está fora do escopo do presente estudo. No entanto, estudar o papel desses fatores na influência da concentração superficial de ozônio ou nitrato é um tópico valioso a ser estudado, a fim de compreender os intrincados processos associados, considerando que MS é extremamente agrícola e pecuário, além de possuir uma grande planície alagada que é o pantanal.

Conclusão

O estudo mostra as mesmas tendências com os padrões tradicionais de transformação de NO₂ em O₃ na atmosfera. Observou-se que as concentrações de O₃ estavam negativamente correlacionadas ao NO₂. Esse resultado era esperado e confirma a teoria de que NO₂ pode agir como o precursor de O₃. Essa correlação negativa é típica de áreas urbanas onde o ciclo diurno de O₃ é impactado pelo tráfego que libera NO₂, seu precursor. O modelo de previsão mostra a importância das concentrações de O₃ e temperatura na determinação das concentrações de O₃. O modelo permite prever concentrações de O₃, e é fácil de implementar

em associação com sistemas automatizados de monitoramento de poluição, uma vez que as variáveis envolvidas são geralmente medidas automaticamente. Portanto, trata-se de ferramenta útil para a proteção da saúde pública, pois pode fornecer alertas precoces para a população.

Sabe-se que o ozônio é a substância mais importante da poluição fotoquímica. É reconhecido como um dos principais poluentes que degradam a qualidade do ar. Este estudo foi realizado para a obtenção de modelos de previsão de ozônio com outros dados de concentração de ar ambiente, bem como parâmetros meteorológicos com variáveis preditoras. O ozônio não é emitido diretamente, mas é formado a partir de interações fotoquímicas de COVs, óxidos de nitrogênio (NO_x) e compostos de carbonilo na atmosfera ambiente.

Referências

- ABDUL-WAHAB, S. A.; BAKHEIT, C. S.; AL-ALAWI, S. M. (2005). Principle component and multiple regression analysis in modelling of ground-level ozone and factors affecting its concentrations. *Environmental Modelling & Softwares*, 20, 1263-1271.
- ANDRADE, F., MIGUEL, A., SEINFELD, J. H. (1996). The applications of a photochemical airshed model to evaluate the tropospheric ozone production in São Paulo, Brasil. In: *Conferência on Environmetrics in Brazil - São Paulo*.
- BALLESTER, E. B.; VALLS, G. C.; CARRASCO-RODRIGUEZ, J. L.; OLIVAS, E. S.; VALLE-TASCON, S. (2002). Effective 1-day ahead prediction of hourly surface ozone concentrations in eastern Spain using linear models and neural networks. *Ecol. Model*, 156, 27-41.
- BLANKINSHIP, D. J. (1996). *A discussion of the spatial and temporal variability of ozone concentrations along the front range of Colorado*. Boulder: University of Colorado at Boulder. Program in Atmospheric and Oceanic Sciences.
- BARRERO, M. A.; GRIMALT, J. O.; CANTON, L. (2005). Prediction of daily ozone concentration maxima in the urban atmosphere. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 80(1), 67-76.
- BECK, J. P.; REEVES, C. E.; A. A. M. DE LEEUW, F.; PENKETT, S. A. (1992). The effect of aircraft emissions on tropospheric ozone in the northern hemisphere. *Atmos. Environ.*, 26, 17-29.
- CABALLERO, S.; GALINDO, N.; PASTOR, C.; VAREA, M.; CRESPO, J. (2007). Estimated tropospheric ozone levels on the southeast Spanish Mediterranean coast. *Atmos. Environ.*, 41, 2881-2886.
- CAPONE, R. L. (1996). *Predicting downwind air quality with a neural network*. Presentation to EPA/Office of Air Quality, Planning Standards (OAQPS).
- CARDOSO, M. (1997). *Produção e Transporte de Ozônio troposférico em Cubatão, São Paulo*. São Paulo: USP, 1997. 105 p. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Astronômica, Geofísica e Ciências Atmosféricas - USP, São Paulo.
- CHAN, L. Y.; LIU, H. Y.; LAM, K. S.; WANG, T.; OLTMANS, S. J.; HARRIS, J. M. (1998). Analysis of the seasonal behavior of tropospheric ozone at Hong Kong. *Atmos. Environ.*, 32 (2), 159-168.
- CHOCK, D. P.; SLUCHAK, P. S. (1986). Estimating extreme values of air quality data using different fitted distributions. *Atmos. Environ.*, 20, 989-993.
- COMRIE, A. C. (1997). Comparing neural networks and regression models for ozone forecasting. *J. Air Waste Manage. Assoc.*, 47, 653-663.
- COSTABILE, F.; ALLEGRI, I. (2007). Measurements and Analyses of Nitrogen Oxides and Ozone in the Yard and on the Roof of a Street-canyon in Suzhou. *Atmos. Environ.*, doi:10.1016/j.atmosenv.2007.04.018
- DROPINCHINSKI, L.M. (2002). *Estimativas do impacto das emissões de hidrocarbonetos pela vegetação na formação de oxidantes fotoquímicos em São Paulo*. São Paulo: USP, 2002. 110 p. Dissertação (Mestrado) Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas page121image193501968USP, São Paulo.
- DUTOT, A. L.; RYNKIEWICZ, J.; STEINER, F. E.; RUDE, J. (2007). A 24-h forecast of ozone peaks and exceedance levels using neural classifiers and weather predictions. *Environ. Model. Softw.*, 22, 1261-1269.
- ELKAMEL, A.; ABDUL-WAHAB, U. S.; BOUHAMRA, W.; ALPER, E. (2001). Measurement and prediction of ozone levels around a heavily industrialized area: a neural network approach. *Adv. Environ. Res.*, 5, 47-59.
- ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (EPA) (2007). Available online from World Wide Web: <http://www.epa.gov>
- GHAZALI, N.A., RAMLI, N.A., YAHAYA, A.S., YUSOF, N.F.F. M.D., SANSUDDIN, N; AI MADHOUN, W.A. (2010). Transformation of Nitrogen Dioxide into Ozone and Prediction of Ozone Concentrations Using Multiple Linear Regression Techniques. *Environ. Monit. Assess.* 165: 475-489
- GUICHERIT, R.; ROEMER, M. (2000). Tropospheric ozone trends. *Chemosphere*, 2, 167-183.
- HSU, K. J. (2007). Relationships between ten-year trends of tropospheric ozone and temperature over Taiwan. *Sci. Total Environ.*, 374, 135-142.
- KLASINC, L. (1994). The TOR station Puntijarka. In: T. Cvita and D. Kley: *The TOR network*, EUROTRAC ISS, Garmisch-Partenkirchen, Germany, p. 121-123.

- KRZYSCIN, J.; KRIZANB, P.; JAROS'AWSKIA, J. (2007). Long-term changes in the tropospheric column ozone from the ozone soundings over Europe. *Atmos. Environ.*, 41, 606–616.
- KULKARNI, P. S.; BORTOLI, D.; SALGADO, R.; ANTÓN, M.; COSTA, M. J.; SILVA, A. M. (2011). Tropospheric ozone variability over the Iberian Peninsula. *Atmos. Environ.*, 45, 174-182.
- LEI, H.; WUEBBLES, D.; LIANG, X. Z.; OLSEN, S. (2013). Domestic versus international contributions on 2050 ozone air quality: how much is convertible by regional control? *Atmos. Environ.*, 68, 315-325, doi:10.1016/j.atmosenv.2012.12.002.
- OLTMANS, S. J.; LEFOHN, A. S.; HARRIS, J. M.; GALBALLY, I.; SCHEEL, H. E.; BODEKER, G.; BRUNKE, E.; CLAUDE, H.; TARASICK, D.; JOHNSON, B. J.; SIMMONDS, P.; SHADWICK, D.; ANLAUFI, K.; HAYDENI, K.; SCHMIDLIN, F.; FUJIMOTO, T.; AKAGI, K.; MAYER, C.; NICHOL, S.; DAVIES, J.; REDONDAS, A.; CUEVAS, E. (2006). Long-term changes in tropospheric ozone. *Atmos. Environ.*, 40, 3156-3173.
- PIRES, J. C. M.; SOUZA, A.; PAVÃO, H. G.; MARTINS, F.G. (2014). Variation of surface ozone in Campo Grande, Brazil: meteorological effect analysis and prediction. *Environmental Science and Pollution Research International*, v. 21, n. 17, p. 10550-10559.
- PRYBUTOK, V. R.; YI, J.; MITCHELL, D. (1999). Comparison of neural network models with ARIMA and regression models for prediction of Houston's daily maximum ozone concentrations. *European Journal of Operational Research*, 122, 31-40.
- PUDASAINEE, D.; SAPKOTA, B.; SHRESTHA, M. L.; KAGA, A.; KONDO, A.; INOUE, Y. (2006). Ground level ozone concentrations and its association with NO_x and meteorological parameters in Kathmandu valley, Nepal. *Atmospheric Environment*. Volume 40, Issue 40, December 2006, Pages 8081-8087. doi.org/10.1016/j.atmosenv.2006.07.011.
- RAO, S. T.; ZALEWSKY, E.; ZURBENKO, I. G. (1995). Determining temporal and spatial variations in ozone air quality. *J. Air Waste Manage. Assoc.*, 45, 57-61.
- RAO, S. T.; ZURBENKO, I. G.; NEAGU, R.; PORTER, P. S.; KU, J. Y.; HENRY, R. F. (1997). Space and time scales in ambient ozone data. *B. Am. Meteorol. Soc.*, 78, 2153-2166.
- SANCHEZ, M.L., TORRE, B.D., GARCIA, M.A; PÉREZA, I. (2007). Ground-level Ozone and Ozone Vertical Profile Measurements Close to the Footfills of the Guadarrama Mountain Range (Spain). *Atmos. Environ.* 41: 1302–1314.
- SEINFELD, J. H.; PANDIS, S. N. (2006). *Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change*, section 5, John Wiley Press, New York, 131-135.
- SMITH, R. L. (1989). Extreme value analysis of environmental time series: an application to trend detection in ground-level ozone (with discussion). *Stat. Sci.*, 4, 367-393.
- SOUSA, S. I. V.; MARTINS, F. G.; ALVIM-FERRAZ, M. C. M.; PEREIRA, M. C. (2007). Multiple linear regression and artificial neural networks based on principle component to predict ozone concentrations. *Environmental Modelling & Software*, 22, 97-103.
- SOUSA, S. I. V.; F. MARTINS, G.; PEREIRA, M. C.; ALVIM-FERRAZ, M. C. M. (2006). Prediction of ozone concentrations in Oporto city with statistical approaches. *Chemosphere*, 64, 1141-1149.
- SOUZA, A.; ARISTONE, F.; GONCALVES, F. V. (2015). Modeling of Surface and Weather Effects Ozone Concentration Using Neural Networks in West Center of Brazil. *Journal of Climatology & Weather Forecasting*, v. 3, p. 1-44,
- SOUZA, A.; ARISTONES, F.; PAVÃO, H. G.; FERNANDES, W. A. (2014). Development of a short-term ozone prediction tool in Campo Grande-MS-Brazil area based on meteorological variables. *Open Journal of Air Pollution*, v. 3, n. 2, p. 42-51,
- SOUZA, A; ARISTONE, F.; KUMAR, U.; KOVA-ANDRIĆ, E.; ARSIĆ, M.; IKEFUTI, P.; SABBAH, I. (2017). Analysis Of The Correlations Between NO, NO₂ and O₃ Concentrations in Campo Grande? MS, Brazil. *Eur. Chem. Bull.*, v. 6, p. 284-291.,
- SOUZA, A.; FERNANDES, W. A. (2014). Surface ozone measurements and meteorological influences in the urban atmosphere of Campo Grande. *Acta Scientiarum. Technology*, v. 36, n. 1, p. 141-146,
- SOUZA, A.; KOVAČ-MATASOVI, E.; MATASOVIĆ, B.; MARKOVI', B. (2016). Assessment of Ozone Variations and Meteorological Influences in West Center of Brazil, from 2004 to 2010. *Water, Air and Soil Pollution*, p. 227-313.
- TAMERIOUS, J. D.; WISE, E. K.; UEJIO, C. K.; MCCOY, A. L.; COMRIE, A. C. (2007). Climate and human health: synthesizing environmental complexity and uncertainty. *Serra*, v. 2, n. 5, p. 601-613.
- ULKE, A.G., ANDRADE, M. F. (2001). Modeling urban air pollution in São Paulo, Brazil: sensitivity of model predicted

concentrations to different turbulence parameterizations. *Atmospheric Environment*, v. 35, n. 10, 1352-1360.

WANG, S. W.; GEORGOPOULOS, P. G. (2005). Observation and mechanistic studies of tropospheric ozone/precursor relations: Photochemical models performance evaluation with case study. *Technical Report ORC-TR99-03*.

WHO (1976). Photochemical oxidants: Environmental health criteria 7. Geneva: World Health Organization.

YNOUE, R.Y. (1999). *O impacto do uso de diferentes campos meteorológicos na produção de oxidantes fotoquímicos em São Paulo*. São Paulo: USP, 1999. 111 p. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas - USP, São Paulo.