



**UNIVERSIDADE DE ÉVORA**

**ESCOLA DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA**

DEPARTAMENTO DE FÍSICA

**Instrumentação Ambiental de  
Deteção Remota aplicada ao estudo  
de Componentes Minoritários na  
Atmosfera Antártica**

**Rui Ricardo de Brito Mendes**

Orientação: Doutor Daniele Bortoli

**Mestrado em Ciências e Tecnologias da Terra, da Atmosfera e  
do Espaço**

Área de especialização: Instrumentação Ambiental

Dissertação

Évora, 2014



**UNIVERSIDADE DE ÉVORA**

**ESCOLA DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA**

DEPARTAMENTO DE FÍSICA

**Instrumentação Ambiental de  
Deteção Remota aplicada ao estudo  
de Componentes Minoritários na  
Atmosfera Antártica**

**Rui Ricardo de Brito Mendes**

Orientação: Doutor Daniele Bortoli

**Mestrado em Ciências e Tecnologias da Terra, da Atmosfera e  
do Espaço**

Área de especialização: Instrumentação Ambiental

Dissertação

Évora, 2014



## **Agradecimentos**

Os meus sinceros agradecimentos ao Doutor Daniele Bortoli pelo incentivo, disponibilidade, apoio, pelas oportunidades de aprendizagem e de realização desta tese.

Agradeço aos meus pais e irmã pela amizade e incondicional apoio em todas as etapas da minha vida.

Aos meus amigos agradeço o apoio e o acompanhamento durante o andamento desta tese.

Agradecimentos à equipa do GOME e do SCIAMACHY pelos dados da quantidade total do Dióxido de Azoto e do Ozono disponibilizados.

Esta dissertação foi realizada no âmbito da bolsa de investigação financiado pela Fundação para a Ciência e Tecnologia – FCT, através do projecto MATAGRO (Monitoring of Atmospheric Tracers in Antarctica with Ground-based Observations) - FCOMP-01-0124-FEDER-014024 (Ref<sup>ª</sup>. FCT PTDC/AAC-CLI/114031/2009) e do PNRA (National Project for Antarctic Research) de Itália com o projecto SAMOA (Stazione Automatica per il Monitoraggio dell'Ozonosfera Antartica).

## Índice

<b>Índice de figuras</b> .....	<b>5</b>
<b>Índice de Tabelas</b> .....	<b>7</b>
<b>Lista de Acrónimos</b> .....	<b>8</b>
<b>Lista de símbolos</b> .....	<b>10</b>
<b>Resumo</b> .....	<b>11</b>
<b>Abstract</b> .....	<b>12</b>
<b>1. Introdução</b> .....	<b>13</b>
<b>1.1. Objectivos</b> .....	<b>14</b>
<b>1.2. Estrutura da tese</b> .....	<b>14</b>
<b>2. A atmosfera</b> .....	<b>15</b>
<b>2.1. Estrutura vertical da atmosfera</b> .....	<b>15</b>
<b>2.2. A atmosfera Antártica</b> .....	<b>17</b>
<b>2.3. Compostos atmosféricos</b> .....	<b>17</b>
2.3.1. Azoto e Óxidos de Azoto (NO <sub>x</sub> ).....	18
2.3.1.1. Óxido de Azoto (NO) .....	18
2.3.1.2. Dióxido de Azoto (NO <sub>2</sub> ).....	19
2.3.2. O Ozono.....	20
2.3.2.1. Processos de formação e destruição do Ozono na estratosfera.....	21
2.3.2.2. Outra reação de destruição do Ozono estratosférico: o caso da Antártida	21
2.3.3. Dióxido de Carbono (CO <sub>2</sub> ) .....	23
<b>2.4. Processos atmosféricos</b> .....	<b>23</b>
2.4.1. Dinâmica da atmosfera Antártica (circulação e transporte) .....	23
2.4.1.1. Vorticidade (formação do Vórtex polar) .....	24
2.4.2. Processos radiativos.....	24
2.4.2.1. Processos de atenuação da radiação solar.....	25
2.4.2.1.1. Dispersão .....	25
2.4.2.1.2. Absorção .....	26
<b>3. Instrumentação ambiental</b> .....	<b>29</b>
<b>3.1. Instrumentação de deteção <i>in situ</i></b> .....	<b>29</b>
<b>3.2. Instrumentação de deteção remota</b> .....	<b>30</b>

3.2.1.	Suporte de satélite.....	31
3.2.2.	Em terra (ground based) .....	31
<b>4.</b>	<b>Espectrómetros de radiação em terra para monitorização de gases atmosféricos traçadores minoritários .....</b>	<b>33</b>
<b>4.1.</b>	<b>GASCOD (Gas Absorption Spectrometer Correlating Optical Differences).....</b>	<b>33</b>
4.1.1.	Configuração básica do GASCOD .....	34
<b>4.2.</b>	<b>GASCODNG (GASCOD New Generation): SPATRAM (Spectrometer for Atmospheric TRacers Monitoring).....</b>	<b>36</b>
4.2.1.	Breve descrição do SPATRAM .....	36
4.2.2.	Placa AMSRel.3 (Advanced Micro Stepping Controller Release 3).....	39
4.2.3.	Placa DAQ multifunção <i>Sestilio</i> .....	41
<b>5.</b>	<b>DOAS (Differential Optical Absorption Spectroscopy) .....</b>	<b>44</b>
<b>5.1.</b>	<b>Considerações sobre a DOAS.....</b>	<b>44</b>
<b>5.2.</b>	<b>A Equação Fundamental da DOAS .....</b>	<b>45</b>
<b>5.3.</b>	<b>Determinação das quantidades totais dos gases .....</b>	<b>49</b>
<b>6.</b>	<b>Monitorização do Dióxido de Azoto na Antártida.....</b>	<b>50</b>
<b>6.1.</b>	<b>Medidas da densidade colunar vertical do NO<sub>2</sub> na MZS (1996-2012)...</b>	<b>51</b>
6.1.1.	Medidas em terra ( <i>ground based</i> ).....	51
6.1.2.	Medidas de satélite.....	52
<b>6.2.</b>	<b>Variação diária .....</b>	<b>52</b>
<b>6.3.</b>	<b>Variação sazonal.....</b>	<b>54</b>
<b>6.4.</b>	<b>Tendência a longo prazo (1996-2012) .....</b>	<b>55</b>
<b>6.5.</b>	<b>Comparação dos dados de terra e satélite .....</b>	<b>57</b>
6.5.1.	GOME versus GASCOD .....	57
6.5.2.	SCIAMACHY versus GASCOD.....	58
<b>7.</b>	<b>Conclusões e Considerações finais .....</b>	<b>59</b>
<b>8.</b>	<b>Bibliografia .....</b>	<b>62</b>

## Índice de figuras

Figura 2.1- Estratificação da atmosfera com a indicação das diferentes camadas e do perfil vertical de temperatura (linha amarela). [39].....	16
Figura 2.2- Níveis de concentração do ozono na Antártida durante as primaveras austrais de 1996 a 2012. [36] .....	22
Figura 2.3- Esquema da circulação na troposfera antártica que dá origem ao vento catabático. [28] .....	24
Figura 2.4 - Esquema representativo de algumas das bandas de absorção de gases minoritários presentes na atmosfera terrestre detetados pelos instrumentos GOME e SCIAMACHY. [29].....	26
Figura 2.5 - Secção eficaz do Ozono versus comprimento de onda. ....	27
Figura 2.6 - Secção eficaz do Dióxido de Azoto versus comprimento de onda. ....	28
Figura 3.1- Instrumentação de deteção in situ: em plataforma flutuante, terra, balão a partir de barco, avião e em boia. [35] [32] [33] .....	30
Figura 3.2 - Instrumentos em terra de deteção remota instalados no CGE (da esquerda para a direita): LIDAR, Ceilómetro e espectrómetro SPATRAM. ....	30
Figura 3.3 - Satélites ENVISAT e ERS-2 ambos da ESA com os instrumentos SCHIAMACHY e GOME a bordo respetivamente. [37] [38].....	31
Figura 3.4- Espectrómetros para monitorização do ozono estratosférico: Brewer (à esquerda) e Dobson (à direita). [30] [31].....	32
Figura 4.1 - ‘Chaminé ótica’ (esquerda) e GASCOD (direita), instalado na Baía da Terra Nova na estação Italiana Antártica (MZS) (74° 41 42 S, 164° 9 42 W).....	33
Figura 4.2 - Configuração básica do GASCOD. [11] .....	34
Figura 4.3 - Sistema espectrométrico instalado na MZS na Antártida: (esquerda) VELOD (Vertical Looking Device) sistema ótico que recebe a radiação solar zenital colocado no topo do contentor onde (esquerda) o GASCODNG está instalado. [12] .....	37
Figura 4.4 - Placa AMSRel.3 (Advanced Micro Stepping controller, Release 3).....	39
Figura 4.5- Interface da aplicação Qt Creator com parte do código C++ implementado para os comandos do AMSRel.3. ....	40
Figura 4.6 - Interface Gráfica para o utilizador (GUI) para gestão das placas AMSRel.3. ....	40
Figura 4.7 - Conversor AD/DA Sestilio: esquema das ligações (esquerda) e foto (direita). [16] .....	41
Figura 4.8 - Interface da aplicação Qt Creator com parte do código C++ implementado para os comandos do Sestilio. ....	42

Figura 4.9 - Interface gráfica para o utilizador (GUI – Graphics User Interface) para configuração do Sestilio. ....	43
Figura 5.1- Espectros de referência (azul) e medido (vermelho), obtidos pelo SPATRAM em Évora na janela espectral 405.3- 464.5 nm, para o caso do NO <sub>2</sub> .....	47
Figura 5.2 - Valores obtidos para $LnI\lambda, 0/I\lambda$ e $LnI\lambda, 0/I\lambda$ versus o comprimento de onda para o NO <sub>2</sub> . ....	48
Figura 5.3 -. Espectros, ‘diferencial’ e da secção eficaz diferencial (DCS – Differential Cross Section) do NO <sub>2</sub> , com as baixas frequências removidas. ....	48
Figura 5.4 – Espectros, ‘diferencial’ e da secção eficaz diferencial (DCS – Differential Cross Section) do O <sub>3</sub> , com as baixas frequências removidas.....	49
Figura 6.1 - Mapa da Antártida com a localização de várias estações científicas incluindo a MZS (esquerda), imagem do Google Earth com a localização da MZS e uma foto aérea desta estação (direita). ....	50
Figura 6.2- Série temporal total do GASCOD, de 1996 a 2012, para a DCV do NO <sub>2</sub> (valores AM e PM) na MZS. ....	51
Figura 6.3 – Séries temporais para as DCV do NO <sub>2</sub> (1996-2012) na MZS, medidas por satélite (GOME, GOME2, SCIAMACHY, e OMI) e medidas em terra com o GASCOD.....	52
Figura 6.4 - Variação diária da densidade de coluna inclinada diferencial (DSCD - Differential Slant Column Density) para o NO <sub>2</sub> na MZS.Variação, no ano de 2004, durante o dia 12 de Março (esquerda e eixo inferior) e o dia 13 de Fevereiro (direita e eixo superior). ....	53
Figura 6.5 - Série temporal do ano de 2004 para a DCV do NO <sub>2</sub> (valores AM e PM) medidos pelo instrumento GASCOD na MZS. ....	54
Figura 6.6 - Série temporal com a reta de tendência ajustada aos valores médios do GASCOD para a DCV do NO <sub>2</sub> , nos meses de Fevereiro de 1996 a 2012. ....	55
Figura 6.7 - Retas de tendência para as séries temporais ajustadas aos valores médios para a DCV do NO <sub>2</sub> , nos meses de Fevereiro de 1996 a 2003, para os instrumentos GASCOD e GOME. ....	57
Figura 6.8 - Retas de tendência para as séries temporais ajustadas aos valores médios para a DCV do NO <sub>2</sub> , nos meses de Fevereiro de 1996 a 2003, para os instrumentos GASCOD e SCIAMACHY.....	58



## **Índice de Tabelas**

Tabela 2.1 - Diferentes camadas em que se divide a atmosfera e suas características principais.....	15
Tabela 2.2 - Alguns constituintes gasosos minoritários e sua contribuição para a composição da atmosfera (Miranda, 2010).....	18
Tabela 6.1 – Valores para os parâmetros do ajuste linear dos registos do GASCOD e dos instrumentos GOME, SCIAMACHY. ....	59

## **Lista de Acrónimos**

AMF – Air Mass Factor

AMS - Advanced Micro Stepping Controller

ASZ – Ângulo Solar Zenital

BLB - Bouger-Lambert-Beer

CCD – Charged Coupled Devices

CGE-UE – Centro de Geofísica da Universidade de Évora

DAS – Data Acquisition System

DAQ - Data Acquisition

DCV – Densidade Colunar Vertical

DOAS – Differential Optical Absorption Spectroscopy

DSCD – Differential Slant Column Density

ECU - Electronic Control Unit

EEPROM - Electrically Erasable Programmable Read-Only Memory

ENEA – Ente per le Nuove Tecnologie, l'Energie e l'Ambiente

ENVISAT – Environmental Satellite

ESA – European Space Agency

ERS - European Remote sensing Satellite

FoV - Field of View

GASCOD - Gas Absorption Spectrometer Correlating Optical Differences

GASCODNG - GASCOD New Generation

GOME - -Global Ozone Monitoring Experiment

GUI – Graphics User Interface

ISAC-CNR – Institute of Atmospheric Sciences and Climate - National Council of the Research

JTAG - Joint Test Action Group

LIDAR – Light Detection and Ranging

LVTTL – Low Voltage Transistor-Transistor Logic

MOS - Metal-Oxide Semiconductor

MZS – Mario Zuchelli Station

OMI – Ozone Monitoring Instrument

OMU – Optical Mechanical Unit

PID - proportional-integral-derivative controllers

PNRA – Programma Nazionale di Ricerche in Antartide

RASS - Radio Acoustic Sounding System

ROI - Relays Opto Interface

SCD – Slant Column Density

SCIAMACHY – Scanning Imaging Absorption Spectrometer for Atmospheric Chartography

SNR – Signal to Noise Ratio

SPATRAM – Spectrometer for Atmospheric Tracers Monitoring

SPI - Serial Peripheral Interface

SZA – Solar Zenith Angle

TAD - Temperature Adapter Device

TNB – Terra Nova Bay

TOMS – Total Ozone Mapping Spectrometer

VCD – Vertical Column Density

## Lista de símbolos

$AMF_g(\theta, \lambda)$ - fator de massa de ar .....	$AMF_g(\theta, \lambda) = SCD(\theta, \lambda)/VCD(\theta, \lambda)$
$C$ - concentração do gás absorvente .....	(moléculas / $cm^{-3}$ )
$dI_\lambda$ - atenuação da radiação solar na atmosfera .....	( $W \cdot m^{-2} \cdot sr^{-1} \cdot \mu m^{-1}$ )
$h$ - constante de Planck .....	(J.s)
$h\nu$ - energia de um fóton .....	(J)
$I_{\lambda, S_1}$ - Intensidade da radiação monocromática incidente no topo da atmosfera .....	( $W \cdot m^{-2} \cdot sr^{-1} \cdot \mu m^{-1}$ )
$I_{\lambda, 0}$ - Intensidade da radiação monocromática que atravessa a atmosfera .....	( $W \cdot m^{-2} \cdot sr^{-1} \cdot \mu m^{-1}$ )
$k$ - coeficiente da taxa de reação .....	( $k = 1.2 \times 10^{-13} \exp(-2450/T)$ )
$\nu$ - frequência da radiação .....	( $s^{-1}$ )
$SCD(\theta, \lambda)$ - quantidade de cada gás presente numa coluna oblíqua ....	(moléculas / $m^2$ )
$T$ - temperatura absoluta .....	(K)
$VCD(\theta, \lambda)$ - densidade colunar vertical de cada gás $g$ .....	(moléculas / $m^2$ ) ou em (DU)
$\Delta\sigma_{\lambda, g}$ - secção eficaz diferencial de extinção .....	( $m^2$ )
$\rho$ - massa volúmica .....	( $kg$ )
$\sigma_{\lambda, g}$ - secção eficaz de extinção do gás $g$ .....	( $m^2$ )
$\tau_\lambda$ - espessura ótica	
$\chi_\lambda$ - secção eficaz mássica .....	( $m^2 / kg$ )

## Resumo

Neste trabalho é feita uma abordagem à instrumentação ambiental, com foco nos instrumentos de detecção remota para monitorização de gases atmosféricos vestigiais a partir de terra. O espectrómetro GASCOD (*Gas Absorption Spectrometer Correlating Optical Differences*), instalado na Estação Italiana Antártica Mario Zuchelli (MZS) é brevemente caracterizado. Os últimos melhoramentos neste instrumento, que deram origem ao SPATRAM (*SPectrometer for Atmospheric TRacers Monitoring*), vão ser apresentados, especificamente a implementação dos AMS3 (Advanced Micro Stepping Controllers) e do conversor Analógico-Digital *Sestilio*. É ainda abordada a metodologia DOAS (*Differential Optical Absorption Spectroscopy*) utilizada na análise dos dados espectrais e que permite determinar as quantidades totais de gases vestigiais, nomeadamente do Dióxido de Azoto (NO<sub>2</sub>) e do Ozono (O<sub>3</sub>). As análises a longo prazo dos dados do GASCOD para o NO<sub>2</sub>, no seu período de operação na MZS (1996-2012), e dos dados obtidos com os instrumentos GOME e SCIAMACHY instalados em satélites vão ser comparadas.

## **Remote sensing environmental instrumentation applied to the study of minority compounds in the Antarctic atmosphere**

### **Abstract**

In this work an approach to the environmental instrumentation, specifically to the ground-based remote sensing instruments for the monitoring of atmospheric trace gases, is made. A brief description of the GASCOD (*Gas Absorption Spectrometer Correlating Optical Differences*) spectrometer, installed at the Italian Antarctic Mario Zuchelli Station (MZS), is presented. In addition, the ultimate improvements made in this spectrometer, which gave birth to the SPATRAM (*Spectrometer for Atmospheric TRacers Monitoring*), will be reported, specifically the implementation of the AMS3 (Advanced Micro Stepping Controllers) and the *Sestilio* ADC converter. Further the DOAS (*Differential Optical Absorption Spectroscopy*) methodology, technique used to obtain the total amount of the minority gases, namely the Nitrous Dioxide (NO<sub>2</sub>) and the Ozone (O<sub>3</sub>), will be described. The long term analyses of the GASCOD's full data-set (1996-2012) for the NO<sub>2</sub> at the MZS, is analysed and compared with the data of the instruments GOME and SCIAMACHY installed in satellites.

## 1. Introdução

Os recentes avanços tecnológicos nas áreas da eletrónica e das comunicações vieram possibilitar o desenvolvimento de novos e variados instrumentos de monitorização ambiental. Estes instrumentos quando preparados para funcionar em ambientes hostis e providos da capacidade de fazer registos de forma automatizada, são fundamentais para a monitorização de zonas remotas do planeta. As regiões polares, por apresentarem condições meteorológicas extremas, tornam-se inacessíveis em algumas alturas do ano, como é o caso do continente Antártico e outras zonas geladas, durante os rigorosos invernos polares. Estes novos equipamentos vieram contribuir grandemente para o aumento dos dados disponíveis, permitindo assim uma melhor caracterização dos parâmetros utilizados em modelos numéricos para estudos meteorológicos, climatológicos e ambientais. A contribuição dada por estes instrumentos foi determinante para uma melhor compreensão da estrutura e dinâmica da atmosfera. É agora possível uma melhor compreensão dos processos atmosféricos que ocorrem nas regiões polares, sendo assim posta em evidência a importância de se conhecer a atmosfera destas regiões para a compreensão do clima global, nomeadamente para a compreensão de questões prementes como o aparecimento e evolução do “buraco” na camada de ozono estratosférico, o degelo das grandes massas geladas, o que conduz à alteração do albedo planetário, ao aquecimento do planeta e à consequente variação do nível dos oceanos. No presente trabalho é ainda feita uma abordagem aos principais processos ligados à formação e destruição de alguns dos componentes gasosos atmosféricos relevantes, assim como aos processos da circulação atmosférica e de transferência radiativa que aí ocorrem. São depois apresentados os instrumentos, instalados em terra, utilizados para a monitorização de alguns dos compostos gasosos na atmosfera, nomeadamente o dióxido de azoto ( $\text{NO}_2$ ) e o ozono ( $\text{O}_3$ ). É aqui feita uma breve caracterização dos instrumentos de deteção remota em terra utilizados para a monitorização destes compostos atmosféricos. O espectrómetro GASCOD (Gas Absorption Spectrometer Correlating Optical Differences) é brevemente apresentado e são reportados alguns dos melhoramentos a decorrer no seu sucessor, o espectrómetro SPATRAM (SPectrometer for Atmospheric TRacers Monitoring) [1] [2]. Estes instrumentos permitem obter as quantidades totais de gases minoritários na atmosfera, designadamente do  $\text{NO}_2$  e do  $\text{O}_3$ . Estes valores, obtidos pelos instrumentos instalados em terra, são utilizados para a validação dos registos de satélite e vão ser comparados com os dados obtidos pelos instrumentos GOME (Global Ozone Monitoring Experiment) [3] e pelo SCIAMACHY (Scanning Imaging Absorption Spectrometer for Atmospheric CHartographY) [4], instalados, respetivamente, nos satélites ERS-2 (European Remote-Sensing Satellite) e ENVISAT-1 (Environmental Satellite), ambos da ESA (European Space Agency). Esta análise vai ser feita para a série de registos relativos ao  $\text{NO}_2$ , obtidos na estação Mario Zuchelli (MZS – Mario Zuchelli Station) localizada na Antártida, com o espectrómetro GASCOD no seu período de funcionamento, compreendido entre Fevereiro de 1996 e Dezembro de 2012.

O crescendo de questões levantadas pelos atuais problemas ambientais com que somos confrontados requer o contínuo desenvolvimento de técnicas e instrumentos ambientais, e neste sentido, as técnicas e os instrumentos de deteção remota são uma mais-valia para o avanço das ciências do ambiente. O Centro de Geofísica da Universidade de Évora (CGE-UE) é um dos centros que apoia a investigação na área do Ambiente, dispondo atualmente do espectrómetro SPATRAM que faz a monitorização dos gases minoritários na atmosfera e, além deste instrumento, um conjunto de outros instrumentos que permitem que no CGE sejam feitos múltiplos estudos ambientais.

### **1.1. Objetivos**

O trabalho que aqui se apresenta tem dois objetivos principais: i) o primeiro, de tipo tecnológico, consta na apresentação dos melhoramentos em curso no espectrómetro SPATRAM, nomeadamente a instalação e implementação do *software* para gestão de novos controladores (AMS3) dos motores de passo e para o conversor Analógico-Digital *Sestilio* que irá ser utilizado para termorregulação deste instrumento; ii) o segundo, que tem um carácter mais científico, está relacionado com a aplicação dos algoritmos da Espectroscopia de Absorção Ótica Diferencial (DOAS) aos dados espectrais medidos com instrumentação ótica. Esta ferramenta matemática permite a análise da série completa de dados espectrais obtidos com o instrumento GASCOD na MZS na Antártida, para o período compreendido entre o início de Fevereiro de 1996 e o início de Dezembro de 2012 e a validação dos dados obtidos para o dióxido de azoto atmosférico com os instrumentos instalados em satélites.

### **1.2. Estrutura da tese**

Esta tese está dividida em sete capítulos, incluindo a introdução, que vão aqui ser descritos de forma resumida. No capítulo 2 pode encontra-se uma descrição da atmosfera terrestre, que engloba, a sua estrutura vertical, os seus constituintes e processos de principal interesse para este trabalho. No capítulo 3 é feita uma abordagem aos diferentes tipos de instrumentação ambiental utilizada na monitorização de compostos gasosos na atmosfera. O capítulo 4 é reservado para a caracterização breve dos instrumentos de deteção remota, GASCOD e SPATRAM, utilizados para a monitorização dos gases atmosféricos, e para a exposição dos últimos melhoramentos instrumentais em curso no espectrómetro SPATRAM. No capítulo 5, a metodologia DOAS (Differential Optical Absorption Spectroscopy), utilizada na análise dos dados espectrográficos obtidos com os referidos espectrómetros, vai ser exposta. O capítulo 6 é reservado à análise dos dados para o dióxido de azoto, obtidos pelo GASCOD na estação Mário Zuchelli na Antártida e a respetiva comparação com as observações de satélite. Por fim, no capítulo 7, são apresentadas as conclusões do estudo feito neste trabalho de tese, assim como algumas considerações sobre o estado da arte e perspetivas de trabalho futuro.



## 2. A atmosfera

A atmosfera terrestre é o invólucro gasoso que envolve o planeta, seguro pela força gravítica, e que está sujeita às forças resultantes dos movimentos de rotação e translação da Terra. A atmosfera desempenha um papel crucial para a existência de vida no planeta. Esta faz a filtragem da radiação solar, controla a formação e destruição dos compostos gasosos que a compõem e os processos que geram e alimentam o sistema climático. A sua estrutura térmica é compatível com a biosfera garantindo amplitudes térmicas favoráveis à existência da vida tal como a conhecemos e tem as condições para que exista água nas suas diferentes fases. Como está em contacto com a superfície do planeta, as trocas de matéria, energia e momento angular entre a atmosfera, a superfície e os oceanos ocorrem naturalmente.

### 2.1. Estrutura vertical da atmosfera

Tabela 2.1 - Diferentes camadas em que se divide a atmosfera e suas características principais.

Camada da atmosfera	Localização	Principais características
<b>Troposfera</b>	Dos 0 aos 12 km de altitude, aproximadamente.	Camada mais baixa da atmosfera onde a temperatura decresce com a altitude (até aos 12 km). O valor do gradiente vertical da temperatura não é constante e pode variar durante o dia e de local para local apresentando um valor médio é de 6.5 °C/ km. A superfície é o principal fornecedor de calor à troposfera e é aqui que ocorrem os fenómenos meteorológicos, a maioria das nuvens, precipitação e tempestades.
<b>Estratosfera</b>	Entre os 12 e os 50 km de altitude, aproximadamente.	Na estratosfera a temperatura mantém-se constante até aos 20 km, aumentando depois dessa altitude até ao limite desta camada, a cerca de 50 km. Esta subida da temperatura deve-se a uma maior absorção de radiação UV em altitude, absorção devida à presença da camada do ozono. O gradiente vertical de temperatura desta camada é, assim, positivo.
<b>Mesosfera</b>	Entre os 50 e os 80 km de altitude, aproximadamente.	A Mesosfera apresenta um gradiente de temperatura em altitude decrescente, atingindo-se no limite superior desta camada a temperatura mais baixa de toda a atmosfera.
<b>Termosfera</b>	Acima de cerca de 80 km de altitude.	A Termosfera é a camada mais afastada de toda a atmosfera que não tem definido o seu limite superior. Nesta camada a temperatura volta a subir em altitude talvez devido à absorção por parte das moléculas de oxigénio e azoto de radiação de alta energia. Estima-se que o limite superior ronde os 800 km de altitude, onde começa a Exosfera, camada cujo limite coincide com o espaço interplanetário.

A atmosfera apresenta uma estrutura térmica que pode ser dividida em várias camadas considerando a variação da temperatura em altitude (Figura 2.1). Estas camadas apresentam tendências globais do gradiente da temperatura com a altitude distintas e por isso são denominadas de forma diferente. As camadas em que se divide a atmosfera são designadas por Troposfera, Estratosfera, Mesosfera, Termosfera e ainda, acima dos 800 km, a Exosfera. Estas camadas apresentam características relacionadas com a estrutura térmica da atmosfera que se mostram na Tabela 2.1.

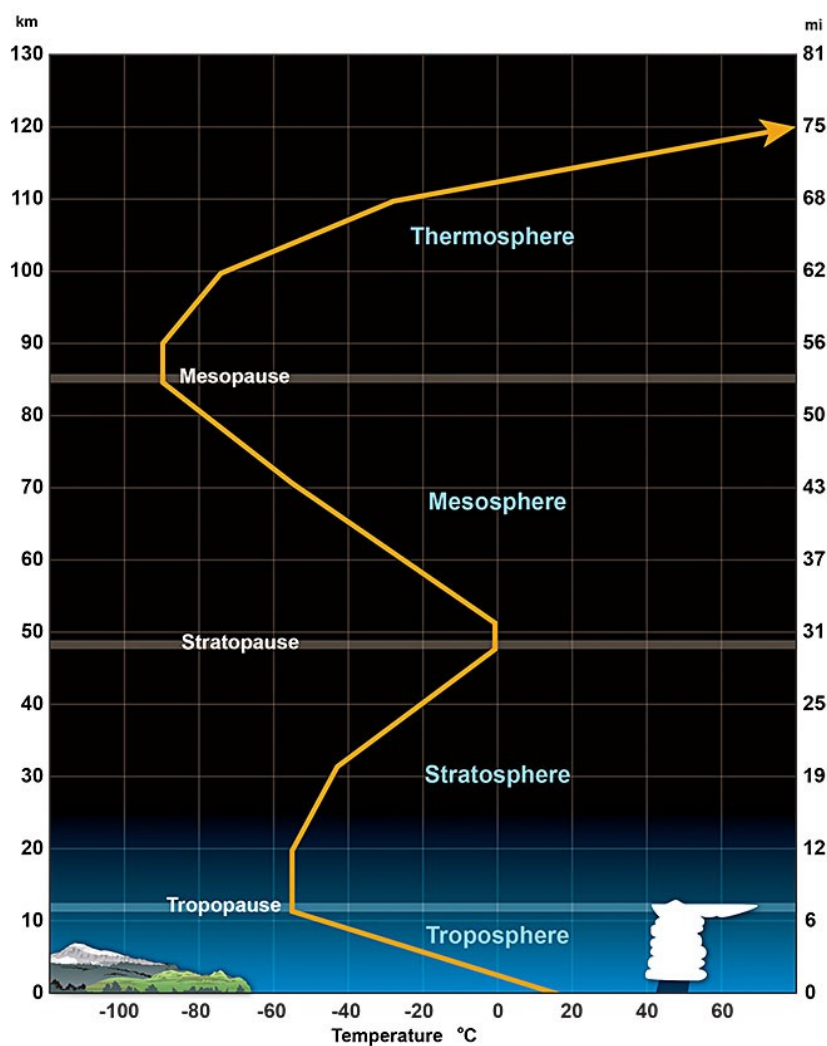


Figura 2.1- Estratificação da atmosfera com a indicação das diferentes camadas e do perfil vertical de temperatura (linha amarela). [39]

Numa perspetiva termodinâmica, a atmosfera global pode ser vista como um sistema de transferência de calor sustentado pelo transporte do excesso de calor acumulado nos trópicos em direção às zonas mais frias de latitudes mais elevadas, os polos Ártico e Antártico. As regiões polares recebem pouca radiação solar e a sua extensa cobertura de neve e gelo, com elevado albedo, causam um feedback positivo potenciando o maior arrefecimento destas regiões. A transferência de calor entre estas zonas frias e o resto do planeta é feita pelo fluxo do calor, através das circulações oceânica e atmosférica, estando

por isso esta última intimamente ligada aos processos atmosféricos, alguns deles característicos da atmosfera destas regiões do planeta.

## **2.2. A atmosfera Antártica**

A atmosfera Antártica atua como um vazadouro de calor para todo o hemisfério sul pois a sua influência faz-se sentir até às regiões de latitudes médias, contribuindo assim numa forma muito expressiva para a circulação geral da atmosfera a nível global. A variação da temperatura global, a consequente alteração do coberto de neve e gelo que conduz à variação do albedo planetário, são algumas das consequências deste processo de transferência de calor com a atmosfera Antártica. Questões de grande relevância atual como o aparecimento e evolução do “buraco” na camada de ozono estratosférica, o aquecimento global, o consequente degelo das regiões polares, a variação do nível e da circulação dos oceanos, não podem ser completamente conhecidas sem uma melhor compreensão da dinâmica da atmosfera antártica e dos processos que nela ocorrem. [5] [6] A atmosfera antártica sofre grandes alterações ao longo do ano. Existe uma sazonalidade devida, sobretudo, à alternância entre os períodos de presença de radiação solar contínua durante o verão e os períodos de falta de radiação durante o inverno polar quando é sempre noite. É durante os invernos polares que se dá a formação de um vórtex que condiciona grandemente tanto a formação como o transporte dos constituintes da atmosfera. Este comportamento sazonal da atmosfera antártica faz com que a presença de alguns dos compostos atmosféricos varie muito, alguns destes componentes são importantes para os processos atmosféricos de destruição e formação do ozono ( $O_3$ ) como o dióxido de azoto ( $NO_2$ ) e o cloro (Cl) entre outros.

## **2.3. Compostos atmosféricos**

A atmosfera terrestre consiste numa mistura de gases, podendo ser de ar seco ou ar húmido (mistura dos gases secos com vapor de água). Na sua maioria constituída por azoto (78% em volume) e oxigénio (21% em volume), e por outros compostos gasosos presentes em menor quantidade como o vapor de água, o dióxido de carbono ( $CO_2$ ) e o ozono que juntamente com outros compostos minoritários constituem o restante 1% da atmosfera (Tabela 2.2). Estes últimos constituintes, apesar da sua presença na atmosfera em pequenas quantidades, desempenham um papel importante nos processos radiativos. Criados e destruídos na atmosfera em determinadas regiões do planeta estão sujeitos a transporte, daí a sua presença na atmosfera poder variar bastante. A radiação solar é a principal fonte de energia impulsadora dos processos de formação e destruição de muitos dos compostos atmosféricos e dado que nas regiões polares ocorrem períodos de alternância entre épocas de presença de radiação solar contínua e outras de total ausência de radiação solar, a variabilidade da quantidade dos constituintes presentes na atmosfera nestas regiões do planeta está patente de forma mais acentuada, como é o caso da atmosfera da Antártida.

Tabela 2.2 - Alguns constituintes gasosos minoritários e sua contribuição para a composição da atmosfera (Miranda, 2010).

Constituinte gasoso	Concentração Volúmica %
Dióxido de Carbono	$3.7 \times 10^{-2}$
Metano	$1.7 \times 10^{-7}$
Óxido Nítrico	$3 \times 10^{-7}$
Ozono Troposférico	$5 \times 10^{-8}$ a $4 \times 10^{-7}$
Ozono Estratosférico	$1 \times 10^{-7}$ a $6 \times 10^{-6}$
Vapor de Água	3 a 4

### 2.3.1. Azoto e Óxidos de Azoto (NO<sub>x</sub>)

O azoto é um dos compostos maioritários presentes na atmosfera, e desempenha um papel importante na química atmosférica e no clima. Este elemento gasoso existe maioritariamente em três formas que são emitidas para a atmosfera: o Óxido Nitroso (N<sub>2</sub>O), os Óxidos de Azoto (NO<sub>x</sub> – NO e NO<sub>2</sub>) e a Amónia (NH<sub>3</sub>). Os óxidos do azoto, como o óxido nítrico (N<sub>2</sub>O) e o óxido de azoto (NO) são relevantes para a fotoquímica do ozono. O N<sub>2</sub>O é principalmente de origem natural, resultante da atividade de bactérias no solo, no entanto, as fontes antropogénicas de N<sub>2</sub>O (fertilizantes, combustão de combustíveis fósseis e a destruição de biomassa) contribuem com cerca de 25% do total produzido. Estas fontes não naturais de N<sub>2</sub>O vieram alterar o ciclo natural do azoto introduzindo azoto na forma de N<sub>2</sub>O em vez do N<sub>2</sub>. Tal como outros gases de origem antropogénica, a quantidade de óxidos do azoto na atmosfera tem vindo a aumentar. Estes óxidos desempenham um papel importante na destruição do ozono na estratosfera e, para além da sua relevância para o ozono, o N<sub>2</sub>O é igualmente um gás de efeito estufa que tem uma contribuição para o aquecimento à superfície estimada em cerca de metade da contribuição do metano. Veja-se de seguida mais em pormenor os óxidos deste elemento com interesse para este trabalho, o óxido de azoto (NO) e dióxido de azoto (NO<sub>2</sub>).

#### 2.3.1.1. Óxido de Azoto (NO)

O radical livre NO pode ser introduzido na estratosfera por origem natural ou humana. Sendo o NO um subproduto das combustões ineficientes, representa um importante indicador destas atividades humanas. Na estratosfera o NO resulta principalmente da dissociação do óxido nitroso (N<sub>2</sub>O) através da reação com o oxigénio atómico:



Longe da superfície, o N<sub>2</sub>O tem um tempo de vida longo, sendo de 100 anos o seu tempo de vida fotoquímico. Além disto, o N<sub>2</sub>O não é solúvel em água e por isso não é eliminado da atmosfera pela precipitação. Tudo isto faz com que o N<sub>2</sub>O se encontre distribuído de forma homogénea na troposfera e é por isso utilizado como indicador de movimento na estratosfera. Depois de entrar na estratosfera o N<sub>2</sub>O é fotodissociado segundo a reação:



Este é o principal mecanismo de destruição do óxido nitroso, responsável pelo decréscimo da sua taxa de mistura<sup>1</sup> ( $r_{\text{N}_2\text{O}}$ ) perto da tropopausa. A taxa de mistura deste composto é maior perto da tropopausa na zona dos trópicos. Dado o seu grande tempo de residência, é revelado o movimento do ar que sobe na estratosfera tropical, onde o ar rico em  $\text{N}_2\text{O}$  é transportado ao longo da tropopausa tropical desde o seu reservatório troposférico abaixo.

O radical NO livre que se forma no processo de dissociação do  $\text{N}_2\text{O}$  (reação (2.1)), uma vez produzido e tal como o cloro (Cl), pode favorecer a destruição eficiente do ozono através de um ciclo catalítico:



que têm o efeito conjunto:



Este processo cíclico deixa a quantidade  $\text{NO} + \text{NO}_2$  inalterada, assim, uma só molécula de óxido nítrico pode destruir várias moléculas de ozono.

### 2.3.1.2. Dióxido de Azoto ( $\text{NO}_2$ )

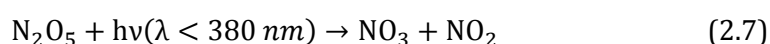
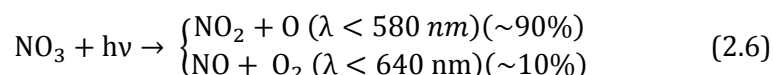
Os radicais  $\text{NO}_x$  destroem cataliticamente o ozono. Estes radicais formam-se a partir de gases residuais, alguns resultantes de atividades humanas como a queima de combustíveis fósseis, e têm grande tempo de residência na atmosfera. Por processos de mistura estes gases sobem da troposfera até à estratosfera, onde são destruídos pela radiação UV, por oxigénio em estado excitado  $\text{O}(1\text{D})$  e pelos radicais hidroxilo (OH). O  $\text{NO}_2$  tem um papel preponderante no ciclo de destruição catalítica do ozono. A fotólise do  $\text{NO}_2$  na atmosfera leva à formação do NO e de oxigénio, ambos envolvidos no ciclo de destruição do ozono. Nas regiões polares, durante o período da noite polar, na ausência de radiação solar, o  $\text{NO}_2$  pode ativar o óxido de cloro (ClO) conduzindo à formação do gás  $\text{ClONO}_2$  não ativo. A combinação do  $\text{NO}_2$  com o Cl, um dos principais agentes depletors do ozono, faz com que o  $\text{NO}_2$  funcione como agente limitante no processo de destruição do ozono no vórtex polar. Em condições de baixas temperaturas podem formar-se nuvens na estratosfera polar, criando as condições para que o  $\text{ClONO}_2$  e  $\text{N}_2\text{O}_5$  possam reagir com o HCl ou com  $\text{H}_2\text{O}$  que se encontram na fase sólida e, simultaneamente, forma-se  $\text{HNO}_3$  também na fase sólida. Desta forma, os compostos de azoto, são eliminados da atmosfera, passando da fase gasosa

---

<sup>1</sup> Taxa de mistura é definida como a abundância  $C$  (molar ou em massa) de um elemento  $X$  de uma mistura relativamente a todos os outros elementos da mistura:  $r_X = \frac{C_X}{C_{tot} + C_X}$

para a fase líquida por meio destas reações heterogêneas, permanecendo ligados às partículas das nuvens enquanto estas perduram. Estes processos químicos do azoto na atmosfera são complexos e de difícil compreensão, pois dependem de fatores como as estações do ano, a latitude geográfica e a temperatura ambiente onde estes processos ocorrem. As reações que regem os processos mais importantes para a compreensão das variações diárias e sazonais do  $\text{NO}_2$  são apresentados de seguida:

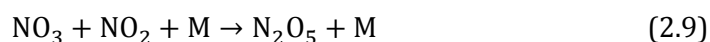
Na presença de radiação,  $\text{NO}$  e  $\text{NO}_2$  são formados por fotólise do  $\text{NO}_3$  e do  $\text{N}_2\text{O}_5$ :



As seguintes reações ocorrem em simultâneo durante a noite quando o  $\text{NO}_3$  se forma:



e a reação de equilíbrio:



Durante a noite ocorre um decréscimo nos valores da concentração do  $\text{NO}_2$  à custa da formação de  $\text{N}_2\text{O}_5$ , pois é neste período que a reação (2.9) ocorre com predominância da esquerda para a direita. A reação (2.8) é a reação limitante deste processo e, é por isso que a razão da concentração do  $\text{NO}_2$  ao nascer do sol pela concentração deste composto ao por sol,  $[\text{NO}_2]_{\text{a.m.}}/[\text{NO}_2]_{\text{p.m.}}$ , é dada por:

$$[\text{NO}_2]_{\text{a.m.}}/[\text{NO}_2]_{\text{p.m.}} = \exp(-2k [\text{O}_3]\Delta t) \quad (2.10)$$

onde  $k$  é o coeficiente da taxa de reação<sup>2</sup> que depende da temperatura do  $\text{NO}_2$  na atmosfera,  $[\text{O}_3]$  a concentração do ozono à mesma altitude e  $\Delta t$  é a duração do período da noite. A concentração do  $\text{NO}_2$  e a relação a.m./p.m. exibem uma significativa dependência sazonal. Como se mostrou o dióxido de azoto está envolvido no ciclo de destruição catalítica do ozono e, por isso, a presença deste composto está estreitamente relacionada com o valor da concentração do ozono na atmosfera.

### 2.3.2. O Ozono

O ozono é um dos gases traçadores ativos que se encontra naturalmente na atmosfera terrestre, no entanto, foi inicialmente descoberto em laboratório e só mais tarde foi detetado na atmosfera. É constituído por três moléculas de oxigénio com a fórmula molecular  $\text{O}_3$ . O ozono pode ser encontrado tanto na troposfera como na atmosfera. Por ser um gás tóxico, quando está presente em concentrações elevadas na troposfera, junto à superfície, é nocivo à vida. Geralmente os níveis elevados de ozono à superfície são

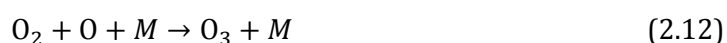
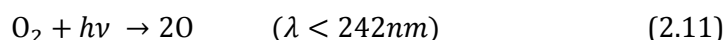
---

<sup>2</sup>  $k = 1.2 \times 10^{-13} \exp(-2450/T)$ ; onde  $T$  é a temperatura a que se encontra o  $\text{NO}_2$  na atmosfera.

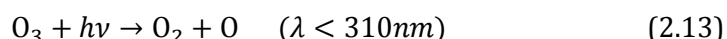
originados por poluição antropogénica. A maior percentagem do ozono (cerca de 90%) encontra-se na estratosfera, na chamada ‘camada de ozono’, confinada entre os 25 e os 35 quilómetros de altitude. O ozono estratosférico desempenha o papel de ‘filtro’ da radiação ultra violeta (UV) que é prejudicial à vida. A presença deste gás na atmosfera é, por isso, essencial para a existência da vida na Terra tal como a conhecemos e está dependente dos processos atmosféricos responsáveis pela sua formação e destruição.

### 2.3.2.1. Processos de formação e destruição do Ozono na estratosfera

A formação do  $O_3$  na estratosfera faz-se através da foto-dissociação do oxigénio ( $O_2$ ) pela radiação UV, seguida da recombinação do  $O_2$  com oxigénio atómico na presença de um terceiro elemento  $M$  que absorve o excesso de momento e energia libertada pela reação:



A dissociação do  $O_3$  criado pela reação (2.12) é feita à custa de radiação UV:



Se os elementos  $M$  estiverem presentes em abundância, o oxigénio atómico resultante da reação (2.11) recombina-se de imediato com o  $O_2$  para formar ozono (reação (2.12)). Na reação (2.12), a fotólise do  $O_2$  é feita à custa de radiação UV na banda contínua de Hertzberg próximo dos 242 nm, enquanto o  $O_2$  é fotodissociado (reação (2.13)) por radiação UV nas bandas de Hartley e Huggins próximo dos 310 nm, ocorrendo para todos os c.d.o. menores que 1  $\mu m$ . Estas duas reações formam um “ciclo fechado”, sem perda de  $O_2$  nem de  $O_3$ , resultando daí a absorção de energia solar com a atenuação eficiente da radiação UV.

O processo de depleção do ozono foi previsto na década de 1970, no entanto, este processo só foi observado pela primeira vez, na baixa estratosfera, já nos anos 80. A depleção da camada de ozono na atmosfera terrestre, e em especial nas regiões polares, é um problema premente e ainda atual, com graves consequências para vida no planeta. [7]

### 2.3.2.2. Outra reação de destruição do Ozono estratosférico: o caso da Antártida

A depleção do ozono toma dimensões especialmente importantes nas regiões polares e em regiões com latitudes médias, ocorrendo normalmente durante a primavera para altitudes abaixo dos 30 km. Na atmosfera Antártica a concentração do ozono estratosférico sofre uma variação sazonal de grandes proporções. A total ausência de radiação solar durante o inverno nesta região (do início de Maio até ao início de Agosto), o arrefecimento da estratosfera, as temperaturas de  $-80^\circ C$  que se registam durante esta estação, fazem com que a pressão atmosférica baixe muito e se forme um vórtice. O aparecimento de ventos com velocidades superiores a 300 km/h, o isolamento e o extremo arrefecimento, dão origem a partículas por condensação de água, o que faz com que se formem nuvens polares estratosféricas. Estas partículas podem conter ácido sulfúrico e/ou ácido nítrico, água ou gelo, o que favorece a absorção de espécies moleculares como o cloro, formando reservatórios deste elemento, que desempenha um papel fundamental nos processos de

formação e destruição do O<sub>3</sub>. No final do mês de Setembro, no início da primavera no polo sul, o regresso do sol à Antártida faz aumentar a presença de cloro na sua forma ativa na atmosfera, o que conduz à depleção da camada de ozono (Figura 2.2). A destruição do ozono estratosférico acontece num processo catalítico por parte do Cl:



O resultado das reações anteriores é a remoção efetiva do ozono da estratosfera:

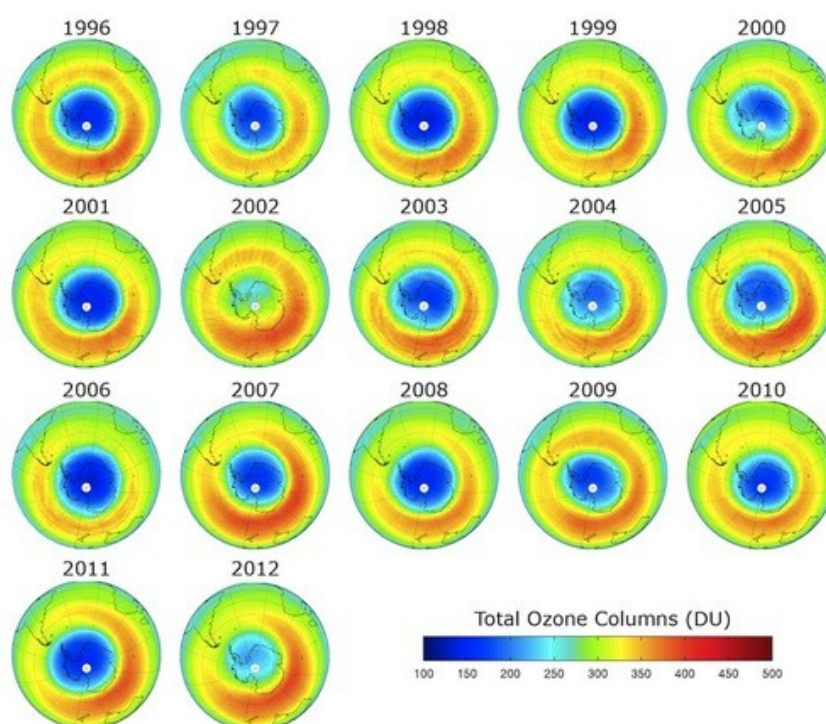


Figura 2.2- Níveis de concentração do ozono na Antártida durante as primaveras austrais de 1996 a 2012. [36]

A concentração do ozono é reduzida para cerca de metade do seu valor máximo que ocorre durante o verão polar (de final de Novembro até ao início de Fevereiro). O chamado “buraco do ozono” surge quando na baixa estratosfera, onde as nuvens se formam e há cloro livre, o ozono se combina com o cloro e as moléculas resultantes de dicloroperóxido (ClOCl) (reações (2.14) e (2.15)) sob a ação da luz, libertam oxigénio e o cloro na sua forma ativa para a atmosfera, favorecendo assim a continuidade deste processo. À medida que a primavera avança e a temperatura sobe, o vórtice que se formou durante o inverno desaparece, ocorre nessa altura a mistura de ar rico em NO<sub>2</sub> que se combina com o cloro ativo, ficando o cloro predominantemente na sua forma inativa, o que permite que os



níveis de ozono voltem a subir. O aumento da presença do ozono na atmosfera, além de promover a filtragem da radiação UV, favorece também a retenção de radiação IV e a consequente subida da temperatura por efeito de estufa, efeito este que tem como principal impulsionador na atmosfera o dióxido de carbono.

### **2.3.3. Dióxido de Carbono (CO<sub>2</sub>)**

O dióxido de carbono é um composto gasoso, de fórmula química CO<sub>2</sub>, produzido e destruído naturalmente junto à superfície onde é quimicamente inerte e estável. O mesmo não acontece na alta atmosfera onde este composto é foto-dissociado pela radiação. É produzido por processos de oxidação na respiração das células e no solo, neste último através das bactérias que fazem a decomposição anaeróbia da matéria orgânica. Assimilado pelas plantas durante a noite e dissolvido pelos oceanos e pelas massas de água continentais, estes últimos constituem os principais reservatórios deste composto. O dióxido de carbono é essencial à vida. Na atmosfera, onde se encontra em maior quantidade, desempenha um papel fundamental para o balanço térmico do planeta como parte integrante e principal composto envolvido no processo do efeito de estufa.

## **2.4. Processos atmosféricos**

É na atmosfera terrestre que ocorrem os processos de transferência de energia entre a Terra, o Sol e o espaço exterior. A atmosfera é ainda responsável pela transferência de energia entre as diferentes regiões do planeta e é este processo de busca pelo equilíbrio térmico o fator determinante para o clima do planeta. Dada a sua fluidez, a atmosfera é um sistema dinâmico capaz de movimentos variados, desde uma escala dos poucos metros até à dimensão do próprio planeta. O rearranjo das massas gasosas atmosféricas afeta a distribuição dos constituintes presentes na atmosfera, como o vapor de água, o ozono ou as nuvens, exercendo assim uma importante influência nos processos radiativos e químicos que aí ocorrem. É por isto importante conhecer os processos de circulação e transporte destas massas gasosas atmosféricas dado que a sua distribuição influencia grandemente o balanço energético a nível global. [7]

### **2.4.1. Dinâmica da atmosfera Antártica (circulação e transporte)**

A atmosfera antártica perde mais calor por arrefecimento radiativo do que aquele que ganha por trocas com a superfície. Este déficit de calor tem de ser compensado pelo transporte de calor na atmosfera, feito a partir das regiões de latitude média e maioritariamente conseguido através da circulação meridional. A circulação em larga escala é feita à custa da necessidade de equilíbrio energético e está estreitamente relacionada com a existência de uma persistente inversão de temperatura à superfície nas regiões mais interiores do continente. A combinação deste fluxo junto à superfície com a topografia da região, dão origem aos chamados ventos catabáticos. Estes ventos resultam do fluxo de ar que desce as inclinações do relevo, impulsionados pelo arrefecimento do ar junto à superfície relativamente ao ar que se encontra acima deste. Geralmente, na Antártida, a estabilidade junto à superfície é tão grande que mesmo pequenos declives no relevo, comuns neste continente, são principalmente controlados pelo forçamento

catabático. Os ventos catabáticos são o principal motor para a circulação a baixa altitude no continente antártico. Apesar de notados desde cedo pelos primeiros exploradores da Antártida, o mecanismo que impulsiona os ventos catabáticos só foi totalmente compreendido mais tarde quando se recorreram a medições feitas com radiossondas. Este vento catabático é o principal impulsionador da formação do vórtice polar.

#### 2.4.1.1. Vorticidade (formação do Vórtice polar)

A circulação catabática provoca um déficit de massa à superfície que tem de ser compensado pela subsidência das massas gasosas que se encontram acima destas, nos níveis mais elevados da atmosfera. Estas massas de ar são arrefecidas à superfície, acelerando enquanto descem as inclinações do terreno sendo desviadas para a esquerda pela força de Coriolis, resultando daqui uma circulação à superfície de Este, em vórtice, associada ao débito das massas de ar frio (Figura 2.3). Este fluxo à superfície é compensado pela subsidência de ar 'quente' que chega a meio da troposfera através da convergência horizontal a este nível, formando assim a célula de circulação que mantém o balanço energético na atmosfera antártica. A subsidência das massas de ar na baixa troposfera dá origem a uma vorticidade ciclónica, o que leva à formação de um outro vórtice acima da camada catabática, agora com sentido Oeste. O vórtice polar, sendo sustentado pela drenagem catabática, mantém-se sobre as massas geladas do continente antártico, crescendo enquanto o fluxo catabático se mantiver. A presença do vórtice funciona como uma barreira na atmosfera, impedindo as trocas gasosas com o exterior. Como o  $\text{NO}_2$  não se forma nas regiões polares, o transporte é fundamental para a presença deste composto nestas regiões. Enquanto o vórtice se mantém é anulada a mistura de massas de ar externas com o ar que permanecem no seu interior, por isto, e à medida que o inverno austral se aproxima e o vórtice se forma, as reações do  $\text{NO}_2$  com o cloro ocorrem cada vez menos. O ar atmosférico dentro do vórtice deixa de ser 'alimentado' com  $\text{NO}_2$  e a reação deste com o Cl deixa de se fazer, ficando assim mais cloro ativo disponível para a reação de destruição das moléculas do ozono. Só quando a radiação solar volta à Antártida, no início da primavera, com a subida da temperatura, é que se reúnem as condições para que o vórtice se desfaça. As massas de ar do exterior ricas em  $\text{NO}_2$  misturam-se de novo na atmosfera antártica favorecendo a captura de moléculas de cloro ativo e reduzindo assim a reação destas com o ozono, o que vai permitir que os níveis deste composto voltem a subir. A radiação solar e a temperatura do ar têm um papel determinante para a formação da camada de ozono estratosférico nas regiões polares.

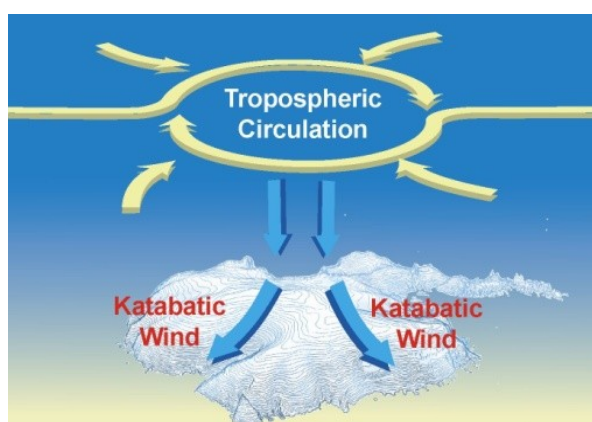


Figura 2.3- Esquema da circulação na troposfera antártica que dá origem ao vento catabático. [28]

#### 2.4.2. Processos radiativos

Absorvida maioritariamente nos trópicos e nas regiões de latitudes médias, a radiação solar de pequeno comprimento de onda (energia radiante: visível, UV e IV próximos) é a principal impulsionadora da circulação da atmosfera e dos sistemas climáticos diários. Nas regiões polares, o pequeno ângulo com que a radiação entra na atmosfera associado ao elevado albedo das massas geladas, fazem com que nestas regiões a radiação chegue em reduzida quantidade e seja menos absorvida do que nas regiões de menor latitude. No entanto, e apesar disto, na Antártida a radiação desempenha um papel importante para o balanço energético e para o clima da região, nomeadamente para processos como as inversões de temperatura, a estabilidade da atmosfera e o regime de vento catabático. Na Antártida, o nível de aerossóis e de vapor de água presentes na atmosfera é habitualmente reduzido, assim a quantidade de radiação que chega à superfície depende sobretudo da existência de nuvens. Geralmente a quantidade de radiação que chega à superfície pode ser de cerca de 90% do total que chega ao topo da atmosfera, no entanto, este valor pode ser menor nos casos em que formam nuvens de cristais de gelo estratificadas. Do total da radiação que chega, cerca de um terço é radiação direta, e o restante resulta da radiação difusa pelos aerossóis e moléculas na atmosfera. A quantidade de radiação direta que chega à superfície varia significativamente ao longo do ano, chegando em maior quantidade durante o período de verão quando o caminho percorrido pela radiação na atmosfera é mais curto. A quantidade de radiação absorvida pela superfície nas regiões polares é normalmente reduzido devido ao seu elevado albedo (diretamente relacionado com o coberto de neve e gelo), no entanto, durante o período do verão, com a redução significativa da extensão do coberto das massas geladas, o albedo da superfície sofre um decréscimo significativo. A altitude do sol no continente antártico depende grandemente da altura do ano, alternado entre períodos de total ausência de radiação solar durante o inverno quando o sol se mantém sempre abaixo do horizonte, e o período de verão em que o sol se encontra sempre acima do horizonte com dias de presença de radiação em contínuo. Nas regiões polares, a radiação disponível e conseqüentemente a ocorrência dos processos radiativos variam significativamente durante o ano e de forma mais expressiva do que em qualquer outra zona do planeta.

#### **2.4.2.1. Processos de atenuação da radiação solar**

Dos processos de atenuação que a radiação pode sofrer na atmosfera, antes de atingir a superfície do planeta, a dispersão e a absorção são os mais relevantes, sendo o primeiro essencialmente devido aos aerossóis e o último por ação dos gases na atmosfera. Na atmosfera antártica, normalmente e na maior parte do tempo, os aerossóis são quase inexistentes, assim a dispersão tem um papel pouco importante, sendo a interação com a radiação na atmosfera predominantemente feita por absorção dos seus constituintes gasosos.

#### **2.4.2.2. Dispersão**

A radiação que entra na atmosfera quando encontrar partículas no seu caminho sofre um desvio de trajetória em todas as direções do espaço. Este processo é chamado de dispersão e ocorre essencialmente devido à presença de partículas suspensas no caminho ótico da radiação, os aerossóis. A interação dos aerossóis com a radiação depende da dimensão das

partículas (difusores) e do comprimento de onda (c.d.o.) da radiação. Se as dimensões dos difusores são muito pequenas quando comparadas com o c.d.o. da radiação incidente, ocorre a chamada dispersão de *Rayleigh*, em que, o coeficiente de difusão é proporcional ao inverso da quarta potência do c.d.o. da radiação incidente. Quando as partículas difusoras são de tamanhos próximos ou superiores ao c.d.o. da radiação (ex. pó, pólen, fumo e micro gotas de água), a dispersão é menos dependente dos c.d.o., sendo a dispersão feita por todos os c.d.o. da radiação incidente. A dispersão da radiação nestes casos é designada por dispersão de *Mie*, ocorrendo sobretudo na baixa atmosfera onde as partículas de maiores dimensões são mais abundantes. [8] Quando ocorre a dispersão, apenas é alterada a direção em que a radiação se propaga, o mesmo já não acontece com a absorção, um outro processo de atenuação da radiação que ocorre na atmosfera.

### 2.4.2.3. Absorção

A absorção da radiação na atmosfera depende do caminho ótico percorrido e das espécies gasosas com que a radiação interage durante o percurso. Quanto maior é o caminho ótico

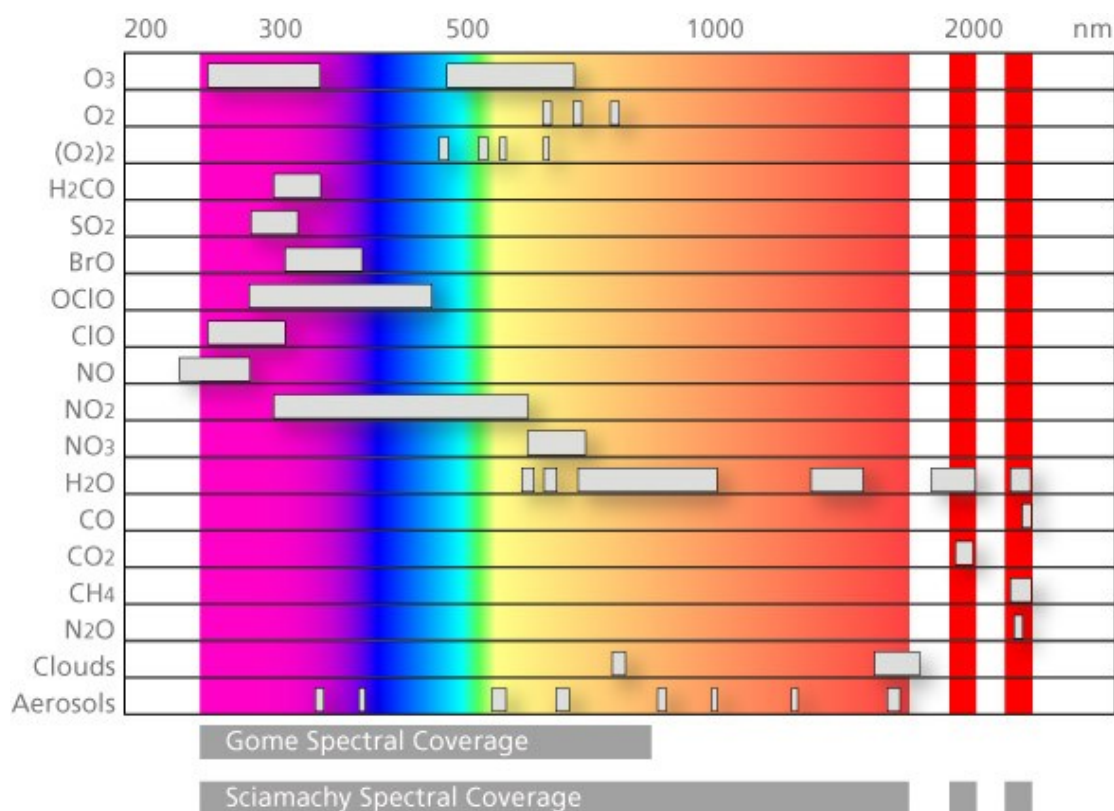


Figura 2.4 - Esquema representativo de algumas das bandas de absorção de gases minoritários presentes na atmosfera terrestre detetados pelos instrumentos GOME e SCIAMACHY. [29]

maior a probabilidade de a radiação sofre absorção por parte das moléculas dos gases atmosféricos. Diferentes espécies gasosas interagem de forma diferenciada com a radiação que as atinge. A radiação pode ser mais ou menos atenuada por absorção dos compostos gasosos, dependendo dos c.d.o. da radiação que as moléculas dos compostos atmosféricos podem absorver. Os principais absorventes da radiação solar na atmosfera são o oxigénio,

o ozono e o vapor de água. A radiação solar ultravioleta (UV) é absorvida na estratosfera pelo ozono e pelo oxigênio (atômicos e moleculares), enquanto a radiação emitida pela Terra (infravermelha) é absorvida pelo vapor de água, pelo ozono e dióxido de carbono. [8] As bandas de absorção dos compostos estudados neste trabalho, o dióxido de azoto ( $\text{NO}_2$ ) e o ozono ( $\text{O}_3$ ), são: i) para o  $\text{NO}_2$  a absorção de radiação é feita nas janelas espectrais correspondentes à radiação UV e no Visível entre os 200 nm e os 690 nm; ii) o  $\text{O}_3$  absorve radiação na região espectral dos UV, Visível e no IV próximo, nas seguintes bandas 200 – 340 nm, 440 – 940 nm, 3220 – 3330 nm e 4340 – 5000 nm. Além destas ainda uma banda de absorção no IV térmico, centrada nos 9600 nm (Liou, 2002). Os dados para o  $\text{NO}_2$  de satélite aqui analisados foram obtidos pelos instrumentos GOME e SCIAMACHY, cujas bandas de detecção podem ser vistas no esquema da Figura 2.4, assim como as bandas de absorção dos gases minoritários presentes na atmosfera. A Figura 2.5 e Figura 2.6 mostram o comportamento, relativo à absorção espectral, do Ozono e do  $\text{NO}_2$ . Nestes gráficos podem facilmente identificar-se as regiões espectrais onde cada um destes compostos gasosos é bom absorvente da radiação. Os máximos de absorção para o  $\text{NO}_2$  e para o  $\text{O}_3$  estão dentro da janela espectral do visível, entre os 250 e os 800 nm, gama na qual o espectrômetro utilizado para obter os dados espectrais faz as medições de radiação espectral difundida. Pode identificar-se na Figura 2.5, para absorção do ozono,

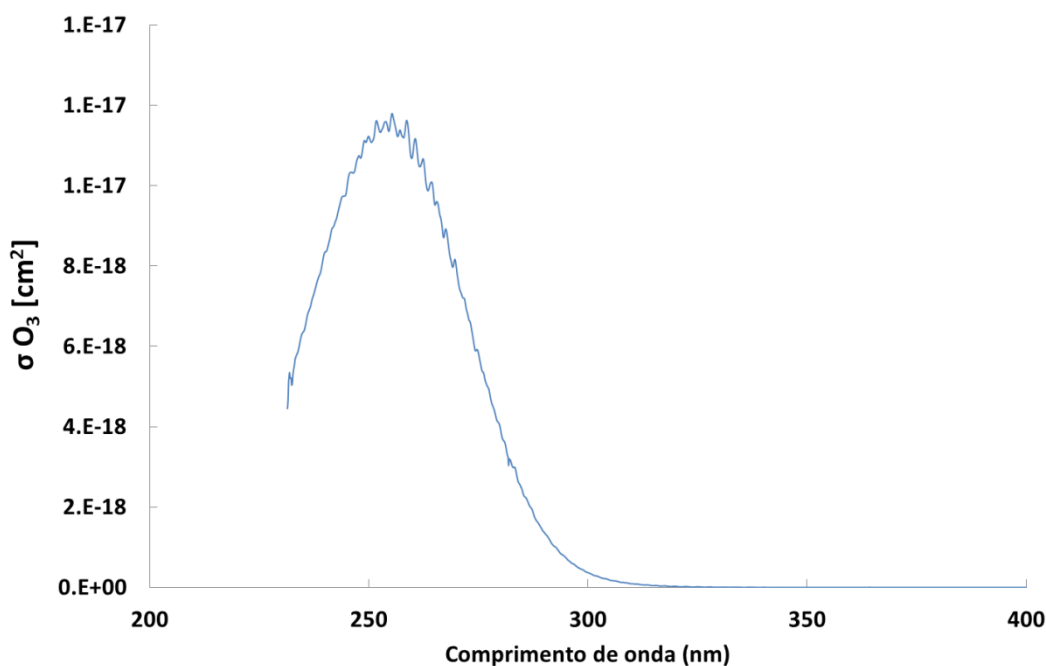


Figura 2.5 - Seção eficaz do Ozono versus comprimento de onda.

que a banda dos 250 nm é onde este gás tem um máximo de absorção da radiação. No entanto, como a radiação desta gama espectral não chega à superfície por ser absorvida pelo ozono na estratosfera, para as medições feitas em terra com os espectrômetros é utilizada a banda dos  $320 \pm 10$  nm. Na Figura 2.6 pode ver-se como o  $\text{NO}_2$  absorve preferencialmente na banda de  $436 \pm 30$  nm.

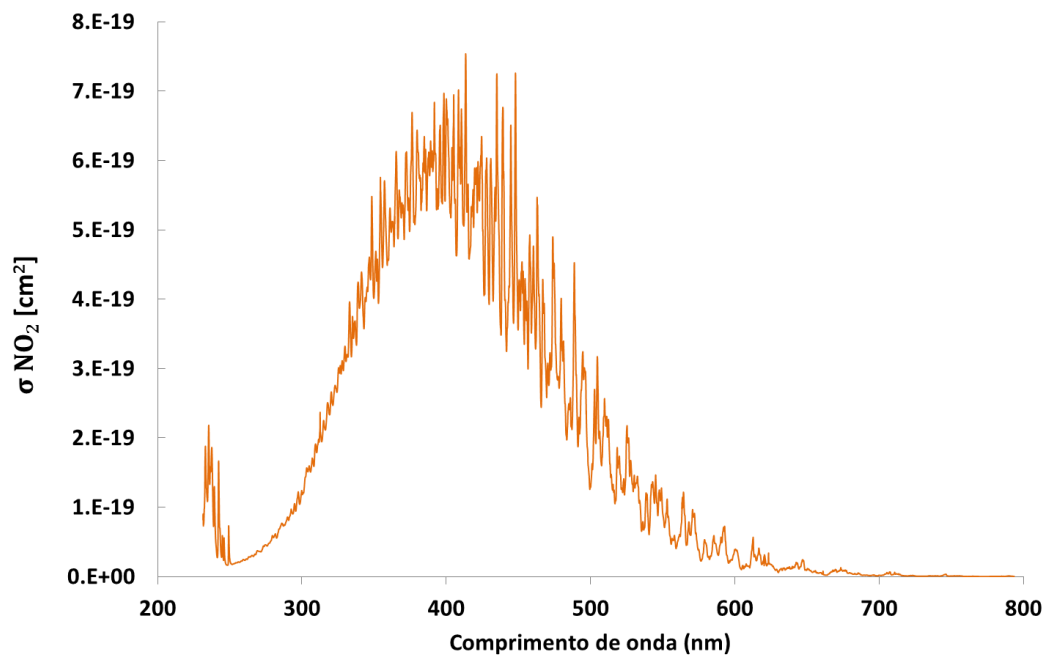


Figura 2.6 - Seção eficaz do Dióxido de Azoto versus comprimento de onda.

### 3. Instrumentação ambiental

Os avanços tecnológicos na eletrônica e nas comunicações têm vindo a possibilitar o desenvolvimento de múltiplos instrumentos de monitorização ambiental com melhorada capacidade de armazenamento, reduzida necessidade de manutenção e capazes de funcionar de forma automatizada. Estes novos instrumentos são uma mais-valia, em particular para a monitorização de regiões remotas e isoladas do planeta como são exemplo as regiões polares. O clima adverso da Antártida, com temperaturas baixas extremas, ventos fortes, e formação de gelo, pode representar um desafio para o regular funcionamento dos instrumentos aí instalados. Evitar que neve ou gelo se acumulem nas janelas de entrada da radiação, manter a temperatura ideal de funcionamento dos componentes eletrónicos e óticos utilizando contentores termostáticos e fazendo controlo da humidade são alguns dos requisitos de operação e manutenção. Ao contrário dos sistemas de deteção remota instalados em terra, os instrumentos que se encontram a bordo de satélites não estão sujeitos à variabilidade e aos condicionalismos do clima terrestre, no entanto, fora da atmosfera os factores que podem causar mal funcionamentos das plataformas orbitais são ainda piores. De qualquer maneira só os instrumentos de satélite não são suficientes para uma completa caracterização dos gases atmosféricos; estes dados têm de ser validados com medidas feitas a partir de terra. A monitorização remota dos compostos atmosféricos gasosos é conseguida recorrendo a espectrómetros de radiação. As medidas espectrais de radiação permitem determinar a presença de diferentes gases e obter as suas quantidades na atmosfera, bastando para isso que estes gases sejam bons absorventes nas janelas espectrais estudadas. Os espectrómetros de deteção remota passiva: o GASCOD (Gas Absorption Spectrometer Correlating Optical Differences) e o SPATRAM (Spectrometer for Atmospheric TRacers Monitoring), são os instrumentos de interesse para o trabalho aqui apresentado, no entanto, para além destes instrumentos, vai ainda fazer-se uma breve exposição sobre a instrumentação de deteção *in situ* e de deteção remota ativa.

#### 3.1. Instrumentação de deteção *in situ*

Os instrumentos de deteção *in situ* são uma categoria de instrumentos que operam em contacto com o meio que se pretende estudar fazendo medidas diretas das grandezas que se querem conhecer. A amostragem *in situ* pode ser feita em local fixo ou móvel com observações em terra (*ground based*), navios (*shipborne*) ou em altitude com observações aerológicas feitas com instrumentação a bordo de balões atmosféricos recorrendo a radiossondas ou observações feitas a partir de avião (*airborne*). Analisadores de gases e de matéria particulada (TEOM, nefelómetro, fotómetro de absorção, etc.), termómetros, barómetros, anemómetros e sensores de humidade (psicrómetro, higrómetro, etc.) são exemplos de instrumentos que fazem medições *in situ*. Na Figura 3.1 podem ver-se fotos de alguns destes instrumentos de deteção *in situ*.



Figura 3.1- Instrumentação de detecção in situ: em plataforma flutuante, terra, balão a partir de barco, avião e em boia. [35] [32] [33]

### 3.2. Instrumentação de detecção remota

A detecção remota é um método indireto de detecção que recorrendo a processos de emissão e absorção da radiação e à interação desta radiação com os constituintes da atmosfera que se pretendem estudar, gases, aerossóis, gotas de água ou outros. A detecção remota pode ser passiva ou ativa. A detecção remota é passiva no caso em que a radiação estudada (dispersa ou direta) é natural, como a radiação do sol, de outras estrelas ou da lua. Detecção remota ativa envolve a emissão de radiação eletromagnética por parte do instrumento, laser no caso de LIDAR (Light Detection And Ranging) ou de Ceilómetro, pulsos de radar e pulsos sónicos no caso de um Sodar. Desta radiação, após interagir com o meio em estudo, por absorção, dispersão ou reemissão, a que volta ao instrumento é aí registada e analisada. Os espectrómetros GASCOD e SPATRAM, apresentados no capítulo 4, são exemplos de detetores remotos passivos instalados à superfície que fazem medidas da radiação solar na gama dos ultravioletas e do visível. Instrumentos como o radar, LIDAR, ceilómetro e sodar são exemplos de instrumentos de detecção ativa. Na Figura 3.2 têm-se fotos do LIDAR, Ceilómetro e SPATRAM, instrumentos de detecção remota instalados no observatório do CGE. A detecção remota pode ser feita com medições a partir de terra ou aviões, no entanto grande parte destes sensores são instalados a bordo de satélites pela capacidade que estes têm de cobrir áreas extensas e de executar registos com regularidade.



Figura 3.2 - Instrumentos em terra de detecção remota instalados no CGE (da esquerda para a direita): LIDAR, Ceilómetro e espectrómetro SPATRAM.



### 3.2.1. Suporte de satélite

Os instrumentos instalados em satélites são capazes de registrar dados relativos a zonas onde muitas vezes não é possível fazer registos *in situ* ou no caso em que estes registos são escassos para essas zonas, os satélites permitem fazê-los com frequência elevada. Isto fez com que estes instrumentos fossem particularmente relevantes para os estudos feitos na Antártida e outras zonas do planeta de difícil acesso. Cada um dos dois satélites utilizados neste trabalho faz uma passagem na sua órbita polar (700Km de altitude), síncrona com o sol, a cada 100 minutos, permitindo o acompanhamento próximo da evolução das variáveis em monitorização nestas regiões. Ao contrário os satélites meteorológicos (geostacionários, a uma altitude de 36000km) permitem monitorizar todo o planeta medindo variáveis atmosféricas, fornecendo informação sobre a atmosfera e imagens de nuvens. [9] Os dados obtidos na gama do visível e infravermelho são os mais importantes para os estudos meteorológicos, dando a localização dos sistemas sinóticos e de mesoescala, das frentes, zonas com nuvens e perfis de temperatura sobre o continente e no oceano circundante. Na Antártida, durante a noite e os meses de inverno, na ausência de radiação solar, a deteção é feita na gama dos infravermelhos obtendo-se assim informação da temperatura da superfície e do topo das nuvens.

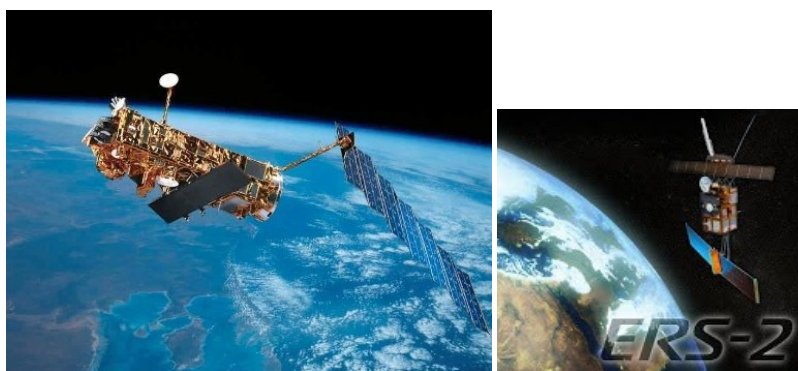


Figura 3.3 - Satélites ENVISAT e ERS-2 ambos da ESA com os instrumentos SCHIAMACHY e GOME a bordo respetivamente. [37] [38]

Os instrumentos para monitorização de gases atmosféricos a nível global, que se encontravam em funcionamento até 2008 e 2012, são respectivamente o GOME (Global Ozone Monitoring Experiment) e o SCIAMACHY (Scanning Imaging Absorption Spectrometer for Atmospheric CHartographY) a bordo dos satélites ERS-2 (European Remote-Sensing Satellite) e ENVISAT-1 (Environmental Satellite), ambos da ESA (European Space Agency) (Figura 3.3).

### 3.2.2. Em terra (ground based)

A necessidade de se obterem medidas de perfis verticais de grandezas como o vento e a temperatura com maior facilidade e maior frequência, e a menores custos do que aqueles obtidos com radiossondas, levou à implementação e utilização de técnicas de deteção remota a partir de terra. O Sodar (sonic radar), que funciona por emissão de um pulso sónico na vertical e registo do som retrodifundido pela atmosfera, mostrou ser uma

técnica eficiente para estudos na baixa atmosfera como as flutuações de temperatura, turbulência e estratificação térmica. Estes instrumentos e as novas versões que se lhes seguiram, o Sodar Doppler e o RASS (Radio Acoustic Sounding System), foram particularmente importantes para o estudo da dinâmica dos ventos catabáticos na Antártida. Os espectrómetros de deteção remota a partir de terra Brewer e Dobson (Figura 3.4) medem radiação solar ultravioleta (UV), o primeiro em 5 comprimentos de onda (c.d.o.) entre os 306 nm e os 320 nm e o segundo mede de 2 a 6 c.d.o. entre os 305 nm e os



*Figura 3.4- Espectrómetros para monitorização do ozono estratosférico: Brewer (à esquerda) e Dobson (à direita). [30] [31]*

345 nm, são ambos instrumentos utilizados para medir a quantidade de ozono na estratosfera. A monitorização de gases traçadores na atmosfera Antártica a partir de terra é feita pelo instrumento GASCOD desde 1996 até aos dias de hoje, sendo a série completa de dados deste espectrómetros de cerca de 18 anos. O seu sucessor, o espectrómetro SPATRAM, é outro dos instrumentos instalados em terra que faz a monitorização destes gases atmosféricos. Estes registos feitos a partir de terra são fundamentais para a validação dos dados obtidos com os instrumentos instalados nos satélites. Os espectrómetros GASCOD e SPATRAM vão ser brevemente caracterizados no capítulo que se segue.

#### 4. Espectrômetros de radiação em terra para monitorização de gases atmosféricos minoritários

##### 4.1. GASCOD (Gas Absorption Spectrometer Correlating Optical Differences)

O GASCOD é um espectrómetro para deteção remota na gama UV-Visível (280-650 nm) para monitorização de compostos gasosos minoritários atmosféricos. Desenvolvido no ISAC-CNR (Institute for Atmospheric Sciences and Climate - National Council of the Research) em Itália, foi instalado na estação antártica na Baía da Terra Nova (TNB - Terra Nova Bay, agora MZS – Mario Zucchelli Station) ( $74^{\circ} 41' 42'' S$ ,  $164^{\circ} 9' 42'' W$ ) durante a XI<sup>a</sup> Expedição Antártica Italiana em Dezembro de 1995. Para que conseguisse fazer medições num ambiente exigente como o da Antártida, o instrumento foi alvo de algumas alterações. Abrigado num contentor junto à estação (Figura 4.1), com uma ‘chaminé ótica’ utilizada

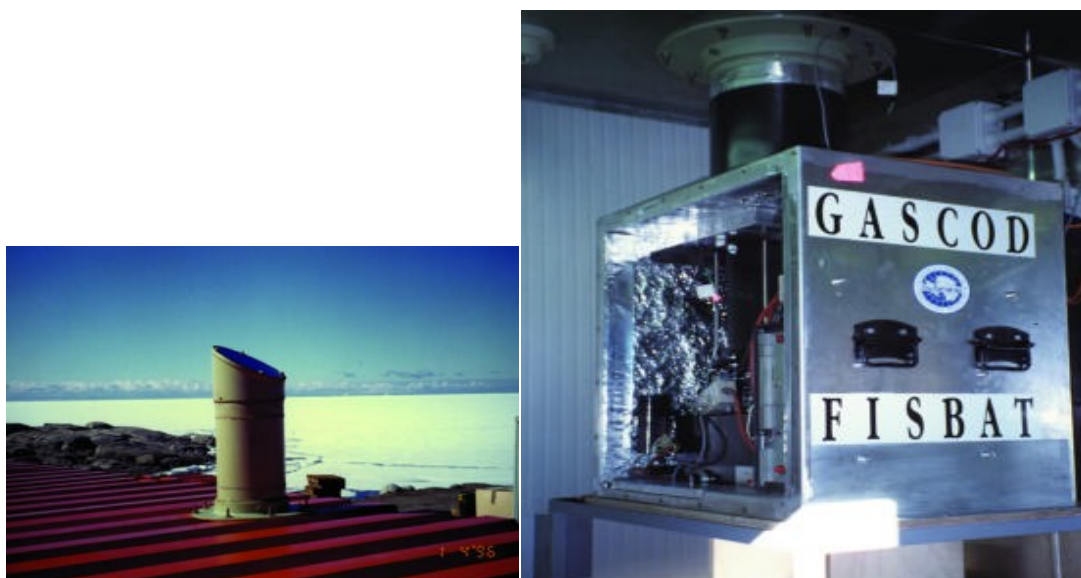


Figura 4.1 – ‘Chaminé ótica’ (esquerda) e GASCOD (direita), instalado na Baía da Terra Nova na estação Italiana Antártica (MZS) ( $74^{\circ} 41' 42'' S$ ,  $164^{\circ} 9' 42'' W$ ).

como janela de entrada da radiação no espectrómetro e também como proteção para o equipamento. De forma a evitar a acumulação de neve na janela de dois vidros de quartzo, esta foi inclinada de  $45^{\circ}$  na direção predominante do vento e embutida num cilindro de 40 cm de altura e 15 cm de diâmetro. Para minimizar o risco de funcionamento defeituoso do equipamento, a rede de difração, que permite escolher os comprimentos de onda da radiação (dos 280 nm aos 650 nm), movida por um motor de passo, foi fixa na posição correspondente aos 435.8 nm. Este comprimento de onda corresponde a posição óptima para a monitorização do dióxido de azoto (ver Figura 2.6), o principal gás do qual se pretende obter as densidades colunares verticais. O espectrómetro foi instalado numa caixa termostática capaz de manter a temperatura interna em valores ideais para o funcionamento do equipamento.

#### 4.1.1. Configuração básica do GASCOD

Na Figura 4.2 encontra-se um esquema exemplificativo com os constituintes e a configuração básicos do GASCOD. As principais características óticas e de desempenho do GASCOD são resumidas de seguida:

- Um telescópio Cassegrain de 150 cm, f/5 que foca a luz à entrada do espectrómetro através da fenda de entrada de  $0.1 \times 8.0$  mm definem o campo de visão do GASCOD que é de  $1.1 \times 10^{-5}$  sr;

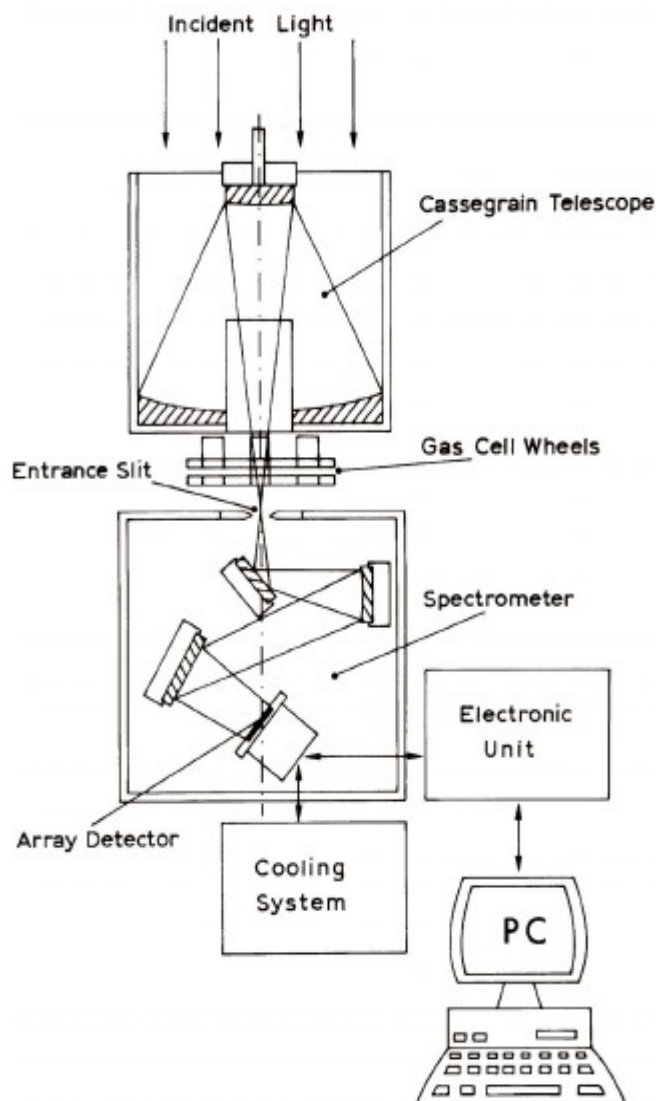


Figura 4.2 - Configuração básica do GASCOD. [11]

- Uma roda de filtros passa-banda e filtros de interferência para reduzir a luz direta dentro do monocromador aumentando o limite de detecção do instrumento; uma segunda roda com transdutores óticos atuando como polarizadores, filtros neutros e células de quartzo contendo gases específicos a concentrações conhecidas;

- Rede de difração holográfica esférica Jobin-Yvon de 1200 ranhuras/mm, com dispersão espectral aproximada de  $2.4 \text{ nm}\cdot\text{mm}^{-1}$  aos 300 nm (este valor depende da região espectral estudada) e resolução espectral total de 0.5 nm. A rede é movida por um motor de passo para a análise de bandas espectrais dos 280 aos 650 nm em janelas consecutivas de 60 nm;
- Sensor multicanal da Hamamatsu com um conjunto de 512 díodos semicondutores metal-óxido (Metal-Oxide Semiconductor - MOS) de  $0.5 \times 2.5 \text{ mm}$  cada;
- Tempo de leitura do detetor de 40 ms. O tempo de leitura mais adequado para cada leitura espectral é escolhido de forma automática dentro do intervalo que vai desde um mínimo de cerca de 20 segundos ao meio-dia até um máximo de 240 segundos (tempo de máxima exposição do instrumento) ao crepúsculo.
- Unidade de controlo electrónico (ECU – Electronic Control Unit) para a gestão do espectrómetro e aquisição (download) dos dados, que permite a execução de tarefas pré-agendadas. PC externo ligado por uma linha RS232 para armazenamento dos dados espectrais. [10]
- A termorregulação é feita com um Peltier que arrefece o sistema e um termostato que mantém o detetor a uma temperatura baixa, de  $5 \pm 0.5 \text{ }^\circ\text{C}$ . O espectrómetro encontra-se dentro de uma caixa termoisolada ( $\pm 0.5 \text{ }^\circ\text{C}$ ) que garante uma temperatura interior constante, preservando assim as suas características óticas, evitando por exemplo a modificação da dispersão ótica e reduzindo as correntes de leitura e de ruído electrónico, assim aumentando a razão entre sinal e ruído (SNR – signal to noise ratio).
- Lâmpada de mercúrio interna, instalada no telescópio Cassegrain, utilizada para calibração regular e automatizada da posição da rede de difração, assegurando assim uma precisão espectral superior a 0.2 nm;
- A entrada de radiação no espectrómetro é feita a partir do zénite com um campo de visão (Field of View - FoV) de  $1.1 \times 10^{-5} \text{ sr}$  para medições da radiação dispersa no UV e no visível.

Normalmente, nas latitudes médias, o GASCOD faz medições apenas durante o crepúsculo, para ângulos solares zenitais (ASZ) de  $90^\circ$ , quando os gases têm máximo potencial absorvente, sobretudo devido ao maior caminho ótico percorrido pela radiação. O espectro de referência utilizado para a aquisição das colunas verticais dos gases é obtido durante um curto período de medição, normalmente durante aproximadamente o meio-dia solar local, minimizando deste modo o caminho ótico da radiação. Na estação Mario Zucchelli (MZS) o GASCOD faz medições 24 horas por dia, pois a estação permanecer sem manutenção durante longos períodos (de Março a Outubro), por isso o instrumento é deixado a fazer registos em contínuo. [11] Uma nova geração deste espectrómetro, designado por GASCODNG (GASCOD New Generation), encontra-se em funcionamento na Antártica (MZS) desde 2013. Uma breve descrição do GASCODNG vai ser apresentada no capítulo que se segue.

## **4.2. GASCODNG (GASCOD New Generation): SPATRAM (Spectrometer for Atmospheric TRacers Monitoring)**

O acrónimo GASCODNG foi escolhido para manter a ‘tradição’ do nome GASCOD na Antártica. Na realidade o GASCODNG pertence ao tipo de instrumentação chamada SPATRAM. O SPATRAM foi desenvolvido pela colaboração entre o grupo de Física da Atmosfera do Centro de Geofísica da Universidade de Évora (CGE-UE), o Instituto das Ciências da Atmosfera e clima (ISAC-CNR) e a Agência Nacional Italiana para as Novas Tecnologias, Energia e Ambiente (ENEA - Italian National Agency for New Technologies, Energy and the Environment). Este equipamento resultou da necessidade de atualizar o antigo espectrómetro com as novas tecnologias que foram surgindo nos anos seguintes à sua conceção. O protótipo do SPATRAM encontra-se instalado no Observatório do CGE (38.56N, 7.90W) desde Abril de 2004.

### **4.2.1. Breve descrição do SPATRAM**

O SPATRAM é constituído por duas unidades distintas, mas ligadas rigidamente uma à outra: a unidade eletrónica de controlo (ECU – Electronic Control Unit) e a unidade ótica mecânica (OMU - Optical Mechanical Unit). A ECU é composta por componentes e ligações que não são usuais num computador de secretaria: um CPU de 1GHz, um adaptador PCI para o controlador de um sensor CCD, um ADC de 12 bits, 3 controladores de motores de passo, um TAD (Temperature Adapter Device) e um ROI (Relays Opto Interface) que gerem o espectrómetro em modo automático predefinido. A OMU é composta pelo monocromador onde a radiação é decomposta nos seus c.d.o., espelhos, lentes, fibras óticas, um sensor CCD e pelas lâmpadas de calibração do instrumento. O monocromador do SPATRAM está instalado dentro de uma caixa termostática capaz de manter a temperatura interna dentro do intervalo de temperaturas de operabilidade do instrumento (15<sup>o</sup> para a Unidade Ótica). O equipamento tem múltiplas entradas para a radiação: i) a entrada principal composta por um conjunto de espelhos planos e esféricos que focam o feixe da radiação para a fenda de entrada do monocromador; ii) a entrada através de fibra ótica; iii) a entrada para calibração radiométrica e espectral, equipada com uma lâmpada de calibração que garante uma precisão espectral de 0.1 nm. O monocromador contém uma rede de difração esférica com 1200 ranhuras/mm. O sensor é um CCD Retro Iluminado da ‘e2v Technologies’ (mod ccd3011-311). A resolução espectral varia entre 0.3 nm (aos 250nm) e 0.9 nm (aos 950nm). A rede de difração é movida por um motor de passo que, ao fazer variar o ângulo da luz incidente, permite ao instrumento obter medidas desde os 250 nm até aos 850 nm em janelas espectrais de 60 nm. O sensor CCD tem uma elevada eficiência quântica, permitindo o executar o ‘vertical binning’ dos píxeis verticais de forma a ter um maior valor da razão entre sinal e ruído. Os efeitos da ‘dark current’ e da corrente de leitura são minimizados com uma bomba de calor de dupla camada, baseada no efeito Peltier, que arrefece a placa do CCD até aos -40<sup>o</sup>C (Carter, 1991). Filtros passa banda são utilizados para reduzir a radiação parasita (stray light) no espectrómetro. O tempo de integração é selecionado automaticamente para cada leitura em intervalos que vão desde o décimo de milissegundo ao meio-dia, até as dezenas de segundos ao nascer e ao pôr-do-sol. O SPATRAM é gerido por uma aplicação (DAS – Data

Acquisition System) que gere todos os componentes do espectrómetro e faz o agendamento automático das medições assim como gere o instrumento em modo automático e em ciclos de medidas predefinidas. A ECU faz também o armazenamento dos dados espectrais, assim como uma primeira análise dos mesmos, através da aplicação do método DOAS simplificado, por forma a obter o conteúdo das espécies gasosas que apresentam absorvência no intervalo espectral analisado. Pode ver-se na Figura 4.3 o

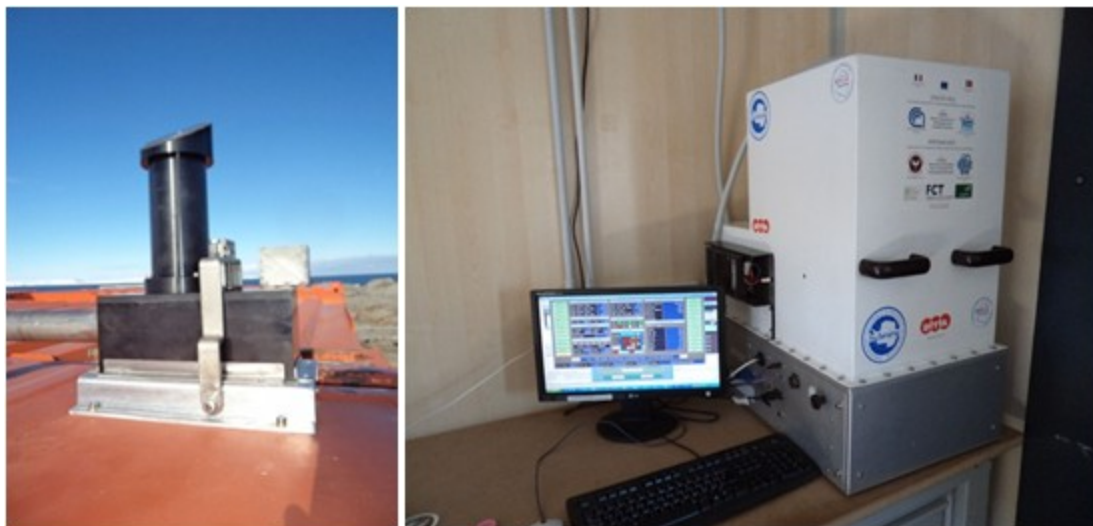


Figura 4.3 - Sistema espectrométrico instalado na MZS na Antártida: (esquerda) VELOD (Vertical LLooking Device) sistema ótico que recebe a radiação solar zenital colocado no topo do contentor onde (esquerda) o GASCODNG está instalado. [12]

GASCODNG instalado na MZS: com o sistema ótico para a entrada de zénite da radiação dispersa similar aos utilizados para focar a radiação na fenda do monocromador. Para uma descrição detalhada do espectrómetro consultar as seguintes referências [1] [2] [12] [13]. As principais vantagens do GASCODNG quando comparado com o seu antecessor GASCOD são aqui resumidas:

- O GASCODNG é um instrumento auto suficiente capaz de efetuar medidas espectrais e armazenar os dados de forma autónoma, enquanto o GASCOD tinha de ser instalado numa caixa termostática, onde a temperatura era controlada por um aparelho de ar condicionado externo. Além disto o GASCOD necessitava de um PC externo para o armazenamento de dados e para controlo do instrumento (em modo unidirecional).
- O GASCODNG faz registos numa banda espectral maior que o seu antecessor permitindo a deteção de um maior número de compostos gasosos (aqueles que são bons absorventes nas bandas espectrais investigadas, por exemplo: o ozono e o dióxido de azoto e alguns halogéneos como os óxidos de bromo, cloro, e iodo).
- O GASCODNG tem um aumentado número de entradas (3 + 1, para calibração espectral e radiométrica) e os sistemas ótico de focagem utilizado são compostos por espelhos planos e esféricos acoplados com um espelho plano rotativo que é mais fácil de alinhar e mais económico que o telescópio Cassegrain utilizado no GASCOD.
- A resolução espectral nas medidas do GASCODNG foi consideravelmente aumentada, sendo que para o mesmo comprimento de onda e para as mesmas condições

atmosféricas o tempo de exposição para o novo sistema é cerca de 3 ordens de magnitude menor que para o GASCOD.

Os futuros melhoramentos no espectrómetro compreenderão a substituição dos antigos controlador dos motores de passo (placas AMS2 - Advanced Micro Stepping Controllers) pelas novas placas denominadas AMS3. As principais melhorias que se conseguem quando comparadas as duas placas, são: i) a resolução de posicionamento é ampliada de 51.200 s/r<sup>3</sup> (AMS2) para até 200.000 s/r (AMS3); ii) os erros de posicionamento foram reduzidos para metade e iii) a fiabilidade na gestão dos motores de passo assim como das portas de ligação é substancialmente melhor.

As intervenções técnicas feitas no SPATRAM, compreenderam as seguintes tarefas: (i) os filtros de radiação foram montados nas respetivas rodas que os suportam, as cablagens com a junção das fichas de ligação concebidas, assim como os circuitos eletrónicos para a ligação dos fotodíodos que vão fazer o posicionamento dos motores e, posteriormente, as rodas de filtros foram acopladas ao SPATRAM, (ii) as 3 placas AMS3, que vão fazer a gestão e o controlo de todos os motores de passo do instrumento (para as rodas de filtros, para a rede de difração, espelho para a seleção de entrada da radiação e os 2 motores para o movimentos do MIGE - Multi Input GEometry Device [14]) foram montadas numa estrutura em 'sandwich' de modo a poderem ser futuramente montadas no espectrómetro de uma forma mais ergonómica, e foram ainda concebidos os cabos de ligação e feitas as ligações das AMS3 nessa estrutura. (iii) A GUI e as bibliotecas para as placas AMS3, implementadas em C++ com a aplicação multiplataforma *Qt* (Qt multiplatform framework [15]) estão em fase de teste e conclusão. (iv) iniciou-se a implementação (em C++ com o *Qt creator*) da GUI e das bibliotecas para a placa DAQ *Sestilio* que vai fazer a termorregulação do espectrómetro.

No GASCODNG, a termorregulação é conseguida através de refrigerador termo eléctricos (TEC- Thermo Electric Cooler) baseados no efeito Peltier e o controlo do ciclo de trabalho das TEC é feito recorrendo às placas AMS2). O processo de leitura e ajuste da temperatura das Peltiers é condicionado pela execução das instruções para o movimento dos motores, podendo este ajuste apenas ser feito enquanto os motores estavam parados. Num futuro próximo, no GASCODNG (como nos vários modelos de SPATRAM) a termorregulação vai ser feita de forma independente dos AMS recorrendo a uma placa DAQ (Data Acquisition) multifunção *Sestilio*. [16]

---

<sup>3</sup> steps/revolution (passos /volta).



#### 4.2.2. Placa AMSRel.3 (Advanced Micro Stepping Controller Release 3)

O conjunto de placas AMSRel.3 [17] (Figura 4.4) a serem futuramente utilizadas para gestão e controlo dos motores de passo de pequena dimensão (28 a 60 mm). As AMS3 suportam até 2.8 A/fase e podem gerir a posição e o movimento de seguimento de dois



Figura 4.4 - Placa AMSRel.3 (Advanced Micro Stepping controller, Release 3).

motores em simultâneo. Atualmente, o GASCODNG utiliza três controladores AMS2 conseguindo assim gerir até 6 ( $3 \times 2$ ) motores. Um dos AMS é utilizado para o controlo das duas rodas de filtros, permitindo a utilização de dois conjuntos de filtros de forma combinada. Uma das rodas está provida de filtros passa-banda e a outra com filtros neutros de densidade, permitindo assim fazer medidas em condições de radiação muito intensa, como é o caso das medições de radiação solar direta, prevenindo a saturação da câmara CCD. Outro motor permite o controlo dos movimentos da rede de difração, que vai decompor a radiação nos seus comprimentos de onda. A decomposição da radiação no intervalo 250-850 nm é conseguida fazendo variar o ângulo entre o feixe incidente e o feixe difractado pela rede. A maior resolução permitida pelas placas AMS3 (até 200.000 s/r) vai possibilitar uma rotação mais fina da rede de difração e assim permitir um incremento na resolução espectral do sistema. Um outro motor é utilizado para mover o espelho plano que faz a escolha da entrada para a radiação. A terceira placa AMS controla um sistema óptico externo ao instrumento que é uma plataforma alt-azimute para medir a radiação solar difusa em várias direções (MIGE – Multiple input Geometry Equipment [14]).

A gestão dos AMS3 será feita por uma aplicação implementada em linguagem C++ com interface gráfica para o utilizador (GUI – Graphics User Interface) em desenvolvimento com recurso à aplicação multiplataforma *Qt* (*Qt multiplatform framework*). Na Figura 4.5 pode ver-se o aplicativo *Qt Creator* com parte do código em C++ já desenvolvido para os comandos das AMS3 e na Figura 4.6 a interface gráfica para o utilizador que permite gerir os controladores AMS3. Esta aplicação irá permitir enviar comandos para as três placas AMS3, configurar e gerir os vários parâmetros e definições dos motores de passo: posicionamento, seguimento, variáveis globais (frequência de posicionamento, frequência de amostragem do codificador, temperatura limite para a ativação da ventoinha, etc.).

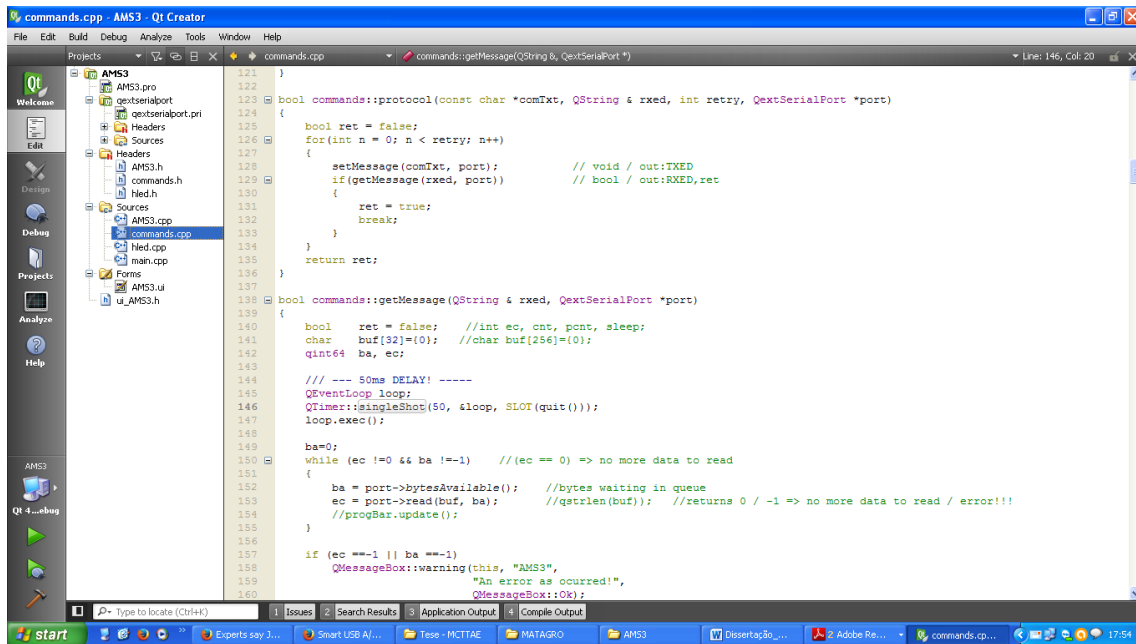


Figura 4.5- Interface da aplicação Qt Creator com parte do código C++ implementado para os comandos do AMSRel.3.

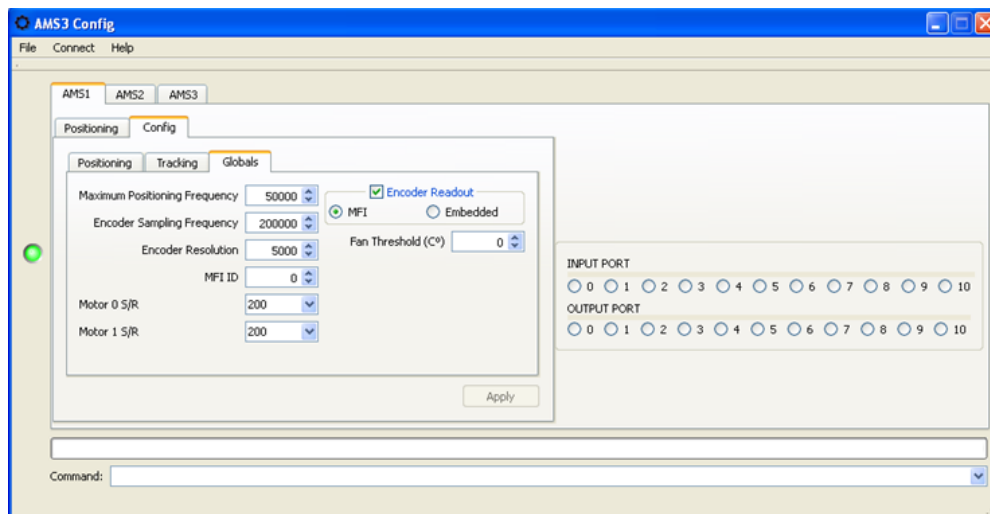


Figura 4.6 - Interface Gráfica para o utilizador (GUI) para gestão das placas AMSRel.3.

### 4.2.3. Placa DAQ multifunção *Sestilio*

O *Sestilio* (Figura 4.7) é um conversor analógico-digital, digital-analógico (AD/DA), que pode ser utilizado para automatização de rotinas ou para amostragem de dados analógicos, podendo ser ligado e alimentado com um PC através de uma porta USB (+5V)

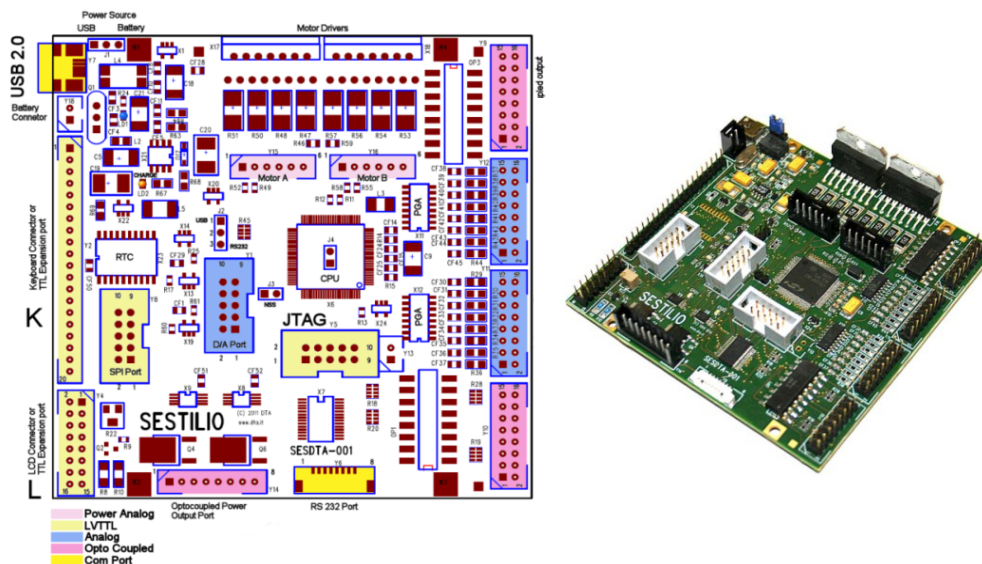


Figura 4.7 - Conversor AD/DA *Sestilio*: esquema das ligações (esquerda) e foto (direita). [16]

ou funcionar sozinho com uma bateria (Li-Ion 3.7V). Este componente contém um conversor analógico digital de 16 canais multifunção, que pode ser amplamente utilizado: i) 16 canais para monitorização da temperatura (de  $-55^{\circ}\text{C}$  até  $150^{\circ}\text{C}$ ) ii) amperímetro de 8 canais de alta precisão; iii) controlo de até dois motores de passo; iv) controlo até 4 motores DC; vi) controlo para até 4 bobinas; vii) 8 entradas e saídas opto-isoladas; viii) 4 saídas opto-isoladas alimentadas, ix) 4 controladores PID (proportional-integral-derivative controllers) para controlo de temperatura; x) ligação a um fotómetro de elevadas, sensibilidade e precisão, xi) ligação a *scanner* ótico, xii). Na Figura 4.7 podem ver-se o esquema de ligações e uma fotografia da placa *Sestilio*. As principais características da placa DAQ *Sestilio* encontram-se listadas de seguida:

- Interface inteligente A/D – D/A;
- Dois canais de 16-bits conversores A/D de 1M/s
- Entrada A/D de 0-10V;
- Entradas A/D com ganho controlado digitalmente: +1, +2, +5, +8, +10, +16 e +32 V/V;
- 16 entradas analógicas de 16-bits;
- Conversor D/A 0-5V de duplo *buffer* de 12-bit;
- Porta paralela bidirecional de 16+10 bit,
- compatível com LVTTL tolerante a 5V
- 8 saídas e 8 entradas opto-isolados;
- 4 saídas opto-isoladas com coletor de corrente de 5Aa;
- Sistema duplo bipolar de fase para controlo de motores de passo com corrente de fase de 2A 40V;

- Ligação a LCD alfanumérico com controlo de retroiluminação;
- Porta JTAG e porta de expansão API;
- Portas RS232;
- Porta de expansão SPI;
- 64 KByte RAM e 128 Kbyte EEPROM para armazenamento de dados;
- Alimentação por USB ou bateria de Li-Ion.

Pode ver-se na Figura 4.8 o aplicativo *Qt Creator* com parte do código em C++ já implementado para os comandos da DAQ *Sestilio* e na Figura 4.9 tem-se a interface gráfica para gestão do *Sestilio*, desenvolvido com esta aplicação, que permitirá configurar os vários parâmetros da placa e monitorizar as grandezas medidas.

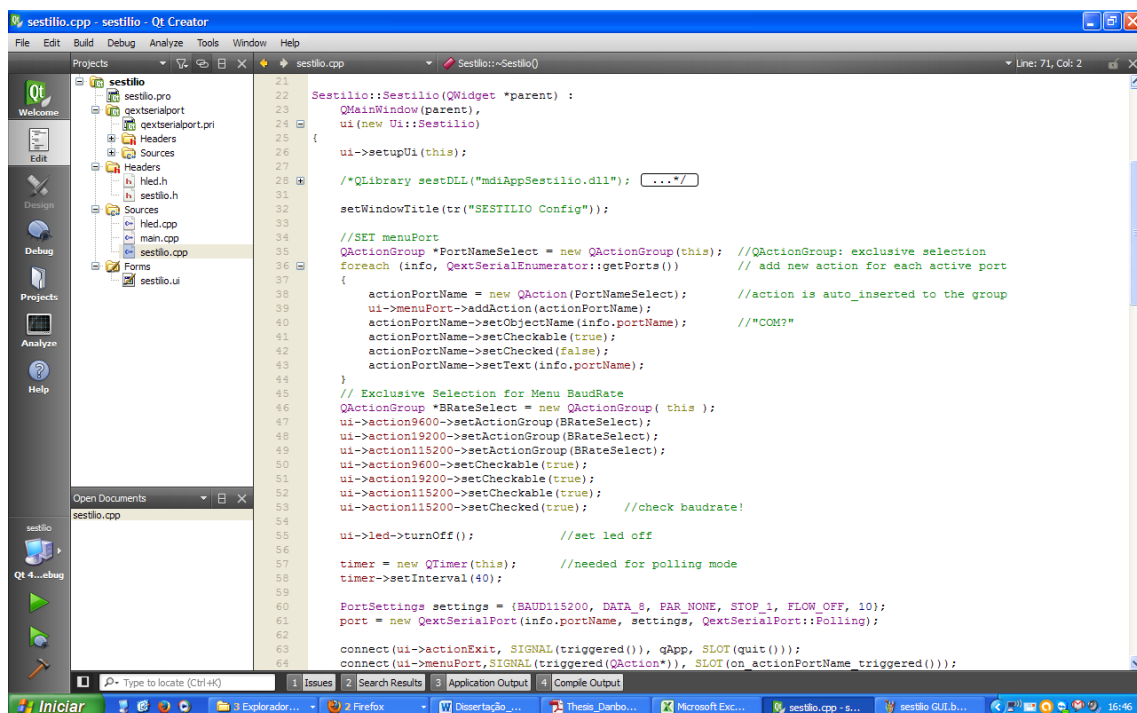


Figura 4.8 - Interface da aplicação *Qt Creator* com parte do código C++ implementado para os comandos da *Sestilio*.

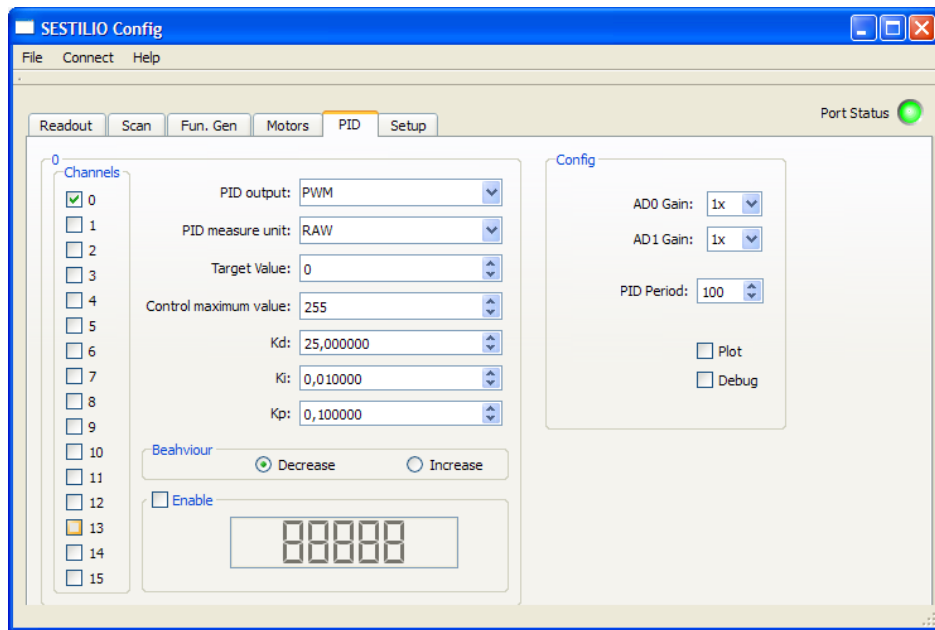


Figura 4.9 - Interface gráfica para o utilizador (GUI - Graphics User Interface) para configuração do Sestilio.

## 5. DOAS (Differential Optical Absorption Spectroscopy)

A Espectroscopia de Absorção Ótica Diferencial (DOAS) é uma técnica de detecção remota utilizada na monitorização de compostos atmosféricos. Esta é uma metodologia que foi utilizada pela primeira vez na década de 70 por J. F. Noxon para obter medidas da concentração do dióxido de azoto ( $\text{NO}_2$ ) no Colorado. Mais tarde, ainda nessa década, a utilização desta técnica alargou-se a outros compostos atmosféricos, nomeadamente ao ozono ( $\text{O}_3$ ), dióxido de cloro ( $\text{OClO}$ ), óxido de bromo ( $\text{BrO}$ ) e ácido nitroso ( $\text{HNO}_2$ ). Os constantes desenvolvimentos tecnológicos vieram potenciar ainda mais a utilização desta técnica espectroscópica, sendo atualmente utilizada para a monitorização de compostos atmosféricos minoritários e de poluentes atmosféricos.

### 5.1. Considerações sobre a DOAS

A interação da radiação UV e Visível com os constituintes da atmosfera, sobretudo por absorção, permite inferir a sua quantidade total através da aplicação da metodologia DOAS. Esta metodologia pode ser aplicada tanto a medidas espectrais no modo ativo como no modo passivo. Quando aplicada a medidas feitas no modo ativo obtém-se a quantidade total dos constituintes atmosféricos ao longo do caminho que liga a fonte da radiação ao recetor. Para a aplicação a medidas feitas no modo ativo é necessário utilizar, juntamente com a DOAS, um Modelo de Transferência Radiativo (RTM – Radiative Transfer Model). Da aplicação destas técnicas resultam tanto a quantidade total dos gases absorventes presentes no caminho ótico como o comprimento desse caminho. Não sendo a única técnica existente para a análise de dados espectrais, a aplicação do método DOAS é preferido sobre outros métodos pelas vantagens que esta técnica apresenta relativamente às suas concorrentes. As principais vantagens do método DOAS são:

- Esta técnica pode ser utilizada para a monitorização de diversos gases como o  $\text{NO}_2$ ,  $\text{O}_3$ ,  $\text{OClO}$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{BrO}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{OH}$ ,  $\text{HONO}$ ,  $\text{NO}_3$  e alguns hidrocarbonetos aromáticos que por existirem em concentrações muito baixas não podem ser detectados recorrendo a outras técnicas;
- A aplicação desta metodologia permite obter a quantidade total do gás ao longo do caminho analisado;
- Os normais procedimentos de calibração radiométrica não são necessários;
- A relativa simplicidade conceptual e os custos reduzidos, quando comparado com outros sistemas de detecção remota (LIDAR, FT-IR, etc.), fazem deste o método indicado para estudos de investigação científica e outros de monitorização ambiental.

Apesar das vantagens do método DOAS, este apresenta algumas limitações que podem afetar as medidas. Indicam-se aqui algumas:

- A dispersão da radiação por nevoeiro ou *smog* provoca uma considerável atenuação na intensidade da radiação;
- A presença de radiação fora do intervalo que se pretende analisar ('stray light') limita a resolução espectral total do instrumento mesmo que se recorram a filtros passa banda para a filtrar;
- Ocorre sobreposição de diferentes espécies gasosas dentro da mesma série espectral;

- Quando usada no modo ativo, recorrendo a uma lâmpada como fonte de radiação, com o tempo de utilização desta fonte artificial o espectro de referência sofre alterações.

Em resumo a DOAS é uma técnica relativamente simples que pode fornecer medidas sistemáticas e fiáveis de vários compostos gasosos em simultâneo a custos reduzidos. Os principais aspectos da metodologia da DOAS vão ser de seguida aqui apresentados e a Equação Fundamental da DOAS obtida.

## 5.2. A Equação Fundamental da DOAS

A técnica DOAS tem por base a absorção de radiação UV e visível pelos componentes gasosos minoritários na atmosfera ao longo do seu caminho ótico de modo a que se obtenham as quantidades totais dos gases atmosféricos com marcas características de absorção nos c.d.o. analisados. Esta técnica pode ser passiva no caso de a luz ser de origem natural (Sol, outras estrelas ou Lua) ou ativa no caso de serem usadas fontes de radiação artificiais (ex. lâmpadas). A DOAS é baseada numa forma modificada da lei de Bouguer-Lambert-Beer (BLB) considerando a absorção da radiação pelos compostos atmosféricos no caminho ótico avaliado. As concentrações dos gases estudados são obtidas a partir da estrutura de absorção destes gases na janela espectral selecionada. A radiação ao atravessar a atmosfera vai sofrer atenuação em intensidade por parte dos gases, aerossóis e nuvens que encontra no seu caminho. Se  $I_\lambda$  é a intensidade da radiação que entra na atmosfera, depois de a atravessar vai ter-se uma intensidade de  $I_\lambda + dI_\lambda$ , sendo esta variação proporcional à densidade ( $\rho$ ) dos gases na camada, à distância percorrida ( $ds$ ) e ao coeficiente de extinção – secção eficaz de extinção ( $\sigma_\lambda$ ):

$$dI_\lambda = -I_\lambda \chi_\lambda \rho dl \quad (5.1)$$

$\chi_\lambda$  é uma constante de proporcionalidade designada por secção eficaz mássica de extinção ( $m^2/kg$ ). Sendo  $J_\lambda$  a função fonte que reforça a intensidade do feixe no seu sentido de propagação, a equação geral da transferência radiativa, válida para radiação monocromática, pode ser escrita da seguinte forma:

$$dI_\lambda = -\chi_\lambda \rho I_\lambda ds + \chi_\lambda J_\lambda \rho ds, \quad (5.2)$$

Na equação (5.2) o termo  $-\chi_\lambda \rho I_\lambda ds$  é a contribuição para a atenuação do feixe, resultante da absorção e da dispersão simples. O termo  $\chi_\lambda J_\lambda \rho ds$  é a contribuição para o reforço da intensidade do feixe, resultante dos processos de emissão e dispersão múltipla. Como a maior contribuição para a atenuação resulta da absorção, a equação (5.2) pode ser reescrita:

$$dI_\lambda = -\chi_\lambda I_\lambda \rho ds \quad (5.3)$$

O termo  $\rho ds$  é a quantidade de matéria atravessada pela radiação. Substitui-se a massa volumica pelo número de moléculas no volume ( $C = \text{moléculas} / m^3$ ) a concentração do gás absorvente e introduz-se a secção eficaz de extinção  $\sigma_{\lambda,g}$  ( $cm^2$ ) que engloba a absorção e a dispersão simples:

$$dI_\lambda = -\sigma_{\lambda,g} I_\lambda C ds \quad (5.4)$$

Pode ver-se da equação (5.4) como a atenuação da radiação é proporcional à intensidade do feixe e à quantidade de matéria óticamente ativa atravessada no caminho ótico percorrido. A atenuação da radiação depende assim da quantidade de gases absorventes óticamente ativos que a radiação atravessa. A secção eficaz de extinção ( $\sigma_{\lambda,g}$ ) indica a eficiência com que uma molécula absorve ou espalha a radiação.

Integrando a equação (5.4) ao longo do caminho ótico considerado, de  $\theta$  a  $S_1$ , obtém-se:

$$I_{\lambda,S_1} = I_{\lambda,0} \exp\left(-\int_0^{S_1} \sigma_{\lambda,g} C d s\right) \quad (5.5)$$

Define-se a espessura ótica  $\tau_\lambda$ :

$$\tau_\lambda = \int_0^{S_1} \sigma_{\lambda,g} C d s \quad (5.6)$$

Esta é uma grandeza adimensional que indica a quantidade de material absorvente ou difusor que se encontra ao longo do caminho ótico. Combinando as duas últimas equações, obtém-se a equação de Beer-Lambert na seguinte forma:

$$I_{\lambda,S_1} = I_{\lambda,0} \exp(-\tau_\lambda) \quad (5.7)$$

$I_{\lambda,S_1}$  é a intensidade de radiação monocromática que atravessa a atmosfera e  $I_{\lambda,0}$  a intensidade desta radiação no topo da atmosfera. Na prática para  $I_{\lambda,0}$  é considerada a intensidade de radiação em condições de céu limpo ao meio-dia solar quando o caminho ótico é mais curto e  $I_{\lambda,S_1}$  é a intensidade medida pelo espectrómetro para ângulos solares zenitais (ASZ) diferentes. Considerar uma atmosfera homogénea,  $\sigma_\lambda$  é independente do caminho, e combinado as equações (5.6) e (5.7) obtém-se:

$$\ln(I_{\lambda,0}/I_\lambda) = \sigma_\lambda \int_{S_p(\theta,\lambda)} \rho ds \quad (5.8)$$

A quantidade de gás presente numa coluna oblíqua, a chamada *Slant Column Density* ( $SCD(\theta, \lambda)$ ) é dada por:

$$SCD(\theta, \lambda) = \int_{S_p(\theta,\lambda)} \rho ds \quad (5.9)$$

considerando o efeito aditivo da contribuição de cada gás para a atenuação da radiação:

$$\ln(I_{\lambda,0}/I_\lambda) = \sum_g \sigma_\lambda SCD(\theta, \lambda) \quad (5.10)$$

$I_{\lambda,0}$  obtém-se medindo o espectro num dia com céu limpo fazendo a medida ao meio dia por forma a minimizar o caminho ótico. Os diferentes gases presentes são identificados pelas suas secções eficazes de atenuação, características de cada gás. Removem-se as altas frequências dos espectros de absorção na equação (5.10) recorrendo a um filtro passa-baixo (os termos média) como se mostra na equação seguinte:

$$\ln(I_{\lambda,0}/I_\lambda) - \overline{\ln(I_{\lambda,0}/I_\lambda)} = \sum_g (\sigma_{\lambda_g} - \overline{\sigma_{\lambda_g}}) SCD_g(\theta, \lambda) \quad (5.11)$$

A operação de filtragem é feita no domínio dos c.d.o.. Aplica-se agora o filtro diretamente à secção eficaz dos absorventes,  $\Delta\sigma_{\lambda_g} = \sigma_{\lambda_g} - \overline{\sigma_{\lambda_g}}$  e obtém-se a chamada 'Equação Fundamental da DOAS':



$$\ln(I_{\lambda,0}/I_{\lambda}) - \overline{\ln(I_{\lambda,0}/I_{\lambda})} = \sum_g \Delta\sigma_{\lambda,g} SCD_g(\theta, \lambda) \quad (5.12)$$

Esta equação tem como solução as SCDs (em *moléculas/m<sup>2</sup>*) de cada um dos gases analisados.

Ilustram-se de seguida os procedimentos descritos, apresentando um caso para medidas feitas em Évora com o SPATRAM, na janela espectral dos 405.3- 464.5 nm centrada nos 435.8 nm, para a obtenção qualitativa da SCD do NO<sub>2</sub>. Na Figura 5.1 encontram-se os valores da intensidade da radiação monocromática que atravessa a atmosfera, o espectro medido  $I_{\lambda}$  (linha vermelha) e o espectro de referência  $I_{\lambda,0}$  (linha azul) medido em condições de céu limpo.

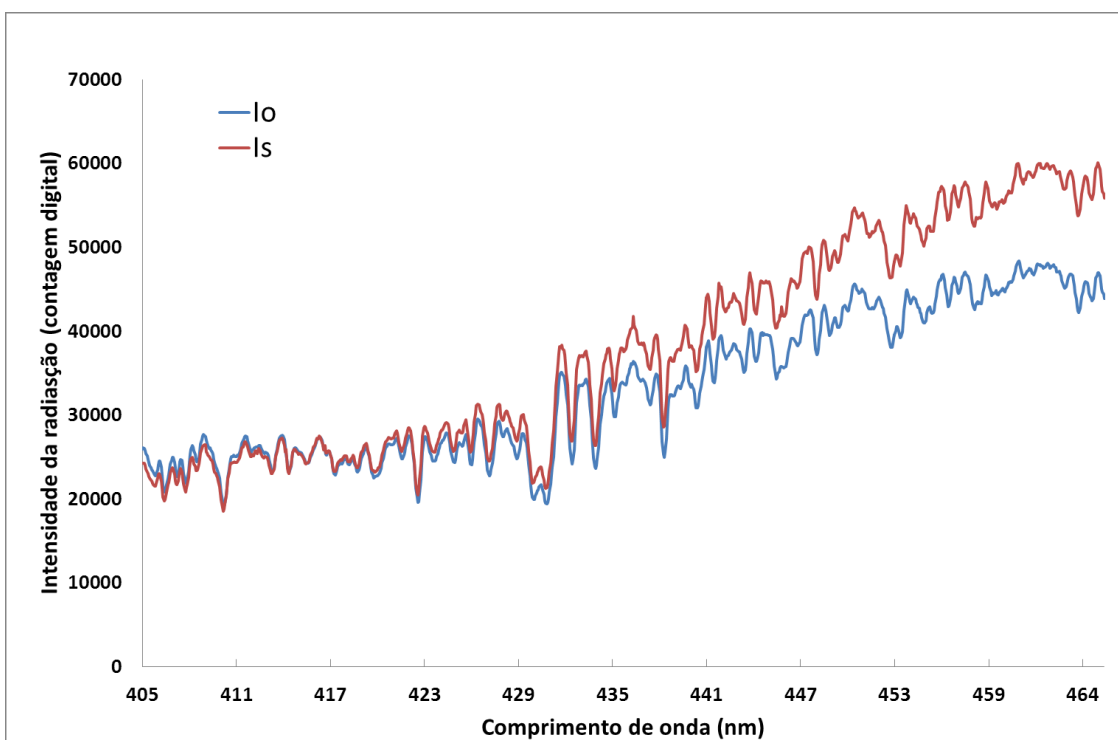


Figura 5.1- Espectros de referência (azul) e medido (vermelho), obtidos pelo SPATRAM em Évora na janela espectral 405.3- 464.5 nm, para o caso do NO<sub>2</sub>.

Na Figura 5.2 tem-se, para o NO<sub>2</sub>, a variação do  $\ln(I_{\lambda,0}/I_{\lambda})$  (linha roxa) e do  $\overline{\ln(I_{\lambda,0}/I_{\lambda})}$  (linha vermelha) em função do comprimento de onda. A diferença destes dois valores, o chamado espectro 'diferencial' ( $\ln(I_{\lambda,0}/I_{\lambda}) - \overline{\ln(I_{\lambda,0}/I_{\lambda})}$ ) vai ser comparada com a secção eficaz dos gases (DCS), identificando-se assim o gás absorvente. Podem ver-se na Figura 5.3 o espectro 'diferencial' (linha tracejada azul) e a DCS (linha vermelha) para este o NO<sub>2</sub> após a aplicação dos filtros LPF(x) (*Low Pass Filters*) a ambos os espectros.

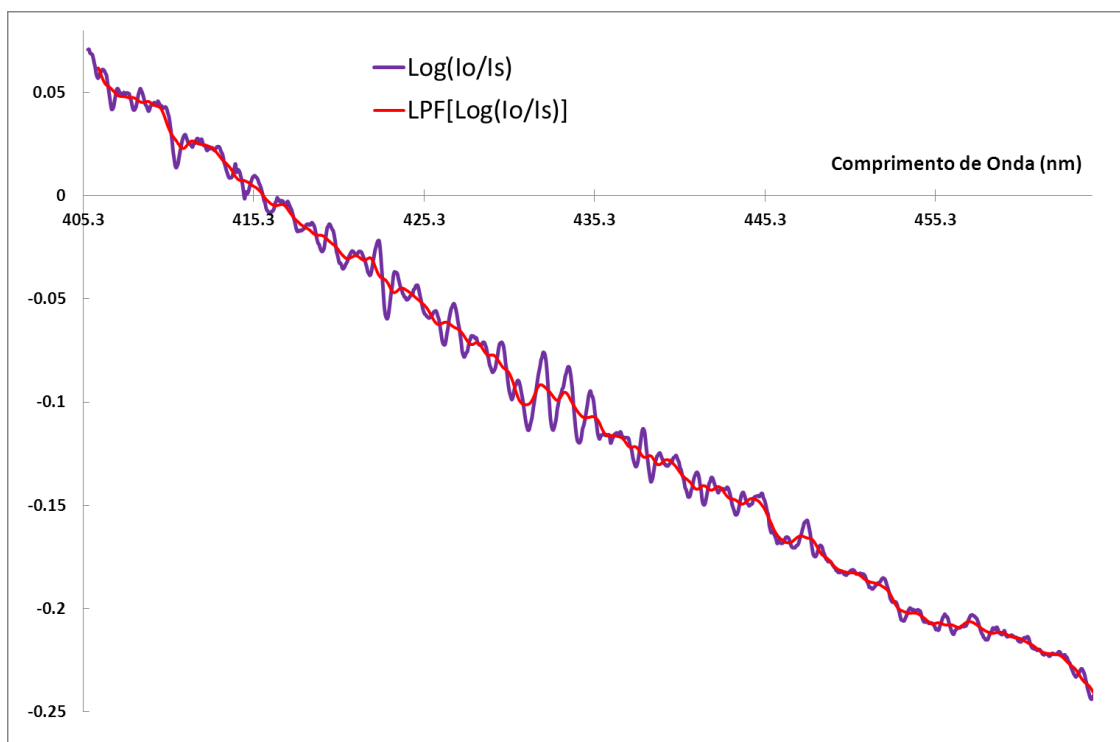


Figura 5.2 - Valores obtidos para  $\text{Ln}(I_{\lambda_0}/I_\lambda)$  e  $\overline{\text{Ln}(I_{\lambda_0}/I_\lambda)}$  versus o comprimento de onda para o  $\text{NO}_2$ .

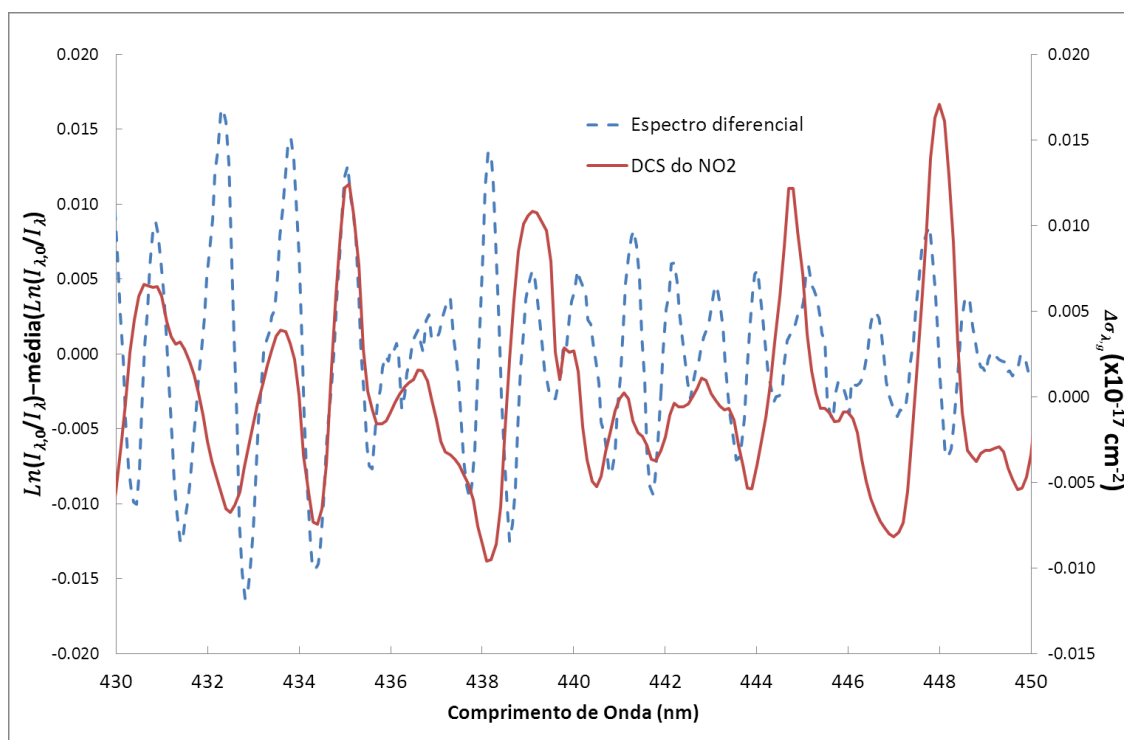


Figura 5.3 - Espectros, 'diferencial' e da secção eficaz diferencial (DCS - Differential Cross Section) do  $\text{NO}_2$ , com as baixas frequências removidas.

Esta metodologia é aplicada para o tratamento de dados de outros gases como é o caso do

Ozono. A janela espectral que se analisa varia com o gás que se pretende estudar, correspondendo à banda de absorção do gás em causa, assim como a secção eficaz de extinção que é diferente para cada gás. Para o ozono a janela espectral estudada é dos 320-340 nm. Na Figura 5.4 podem ver-se o espectro 'diferencial'  $\ln(I_{\lambda,0}/I_{\lambda}) - \overline{\ln(I_{\lambda,0}/I_{\lambda})}$

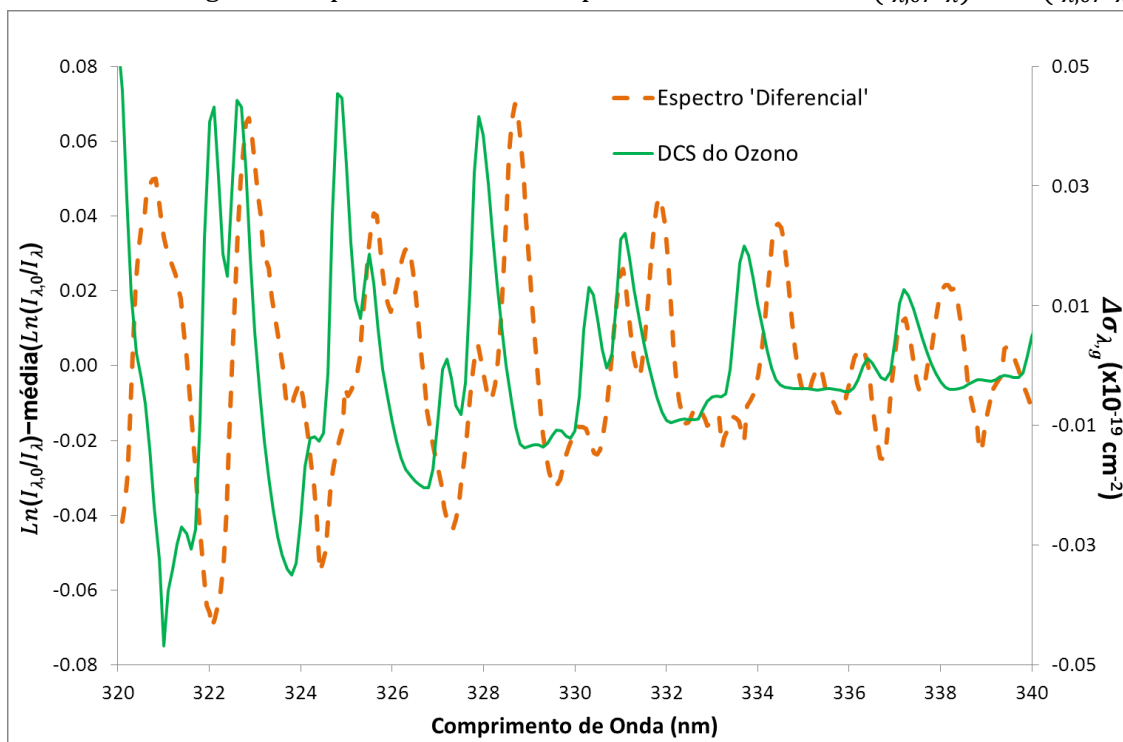


Figura 5.4 – Espectros, 'diferencial' e da secção eficaz diferencial (DCS – Differential Cross Section) do  $O_3$ , com as baixas frequências removidas.

(linha tracejada laranja) e a DCS (linha verde) para este composto gasoso após a aplicação dos filtros LPF(x) a ambos os espectros. É a partir da relação  $\ln(I_{\lambda,0}/I_{\lambda}) - \overline{\ln(I_{\lambda,0}/I_{\lambda})}$  e da secção eficaz de extinção (DCS) que são obtidos os valores da SCD de cada gás, após a aplicação da equação fundamental da DOAS (equação (5.12)).

### 5.3. Determinação das quantidades totais dos gases

A quantidade total do gás que se encontra ao longo de uma coluna vertical, que vai do topo da atmosfera até à superfície, com um metro quadrado de área de base, é chamada *Vertical Column Density* (VCD). O 'output' da DOAS são valores de SCD e a conversão da SCD do gás em VCD é conseguida recorrendo à definição do factor de massa de ar (AMF – Air Mass Factor):

$$AMF_g(\theta, \lambda) = SCD(\theta, \lambda)/VCD(\theta, \lambda) \quad (5.13)$$

Os valores para o AMF têm de ser estimados usando um modelo de transferência radiativo (RTM - Radiative Transfer Model).

## 6. Monitorização do Dióxido de Azoto na Antártida

A monitorização em terra do NO<sub>2</sub> na Antártida é feita na estação Mario Zuchelli (MZS – Mario Zuchelli Station), localizada na costa antártica, na baía da Terra Nova (74.68S, 164.12E), Victoria Land, no mar Ross. Toda a infraestrutura ocupa uma área superior a 7000 metros quadrados onde são efetuadas atividades de investigação científica multidisciplinares. A estação é gerida pelo Programa Nacional Italiano de Investigação Antártico (PNRA – Programma Nazionale di Ricerche in Antartide) em estreita colaboração com os programas antárticos dos Estados Unidos da América (estação de McMurdo) e da Nova Zelândia (Scott Base), que têm as estações mais próximas da MZS. Um mapa com a localização e uma foto aérea da estação podem ser vistos na Figura 6.1. As atividades de monitorização ambiental são realizadas na MZS desde 1987 e as observações meteorológicas desde 1985, entre outras. [18] A monitorização da concentração do NO<sub>2</sub> na atmosfera antártica é feita na MZS com recurso ao GASCOD (desde 1996) assim como com recurso a instrumentação instalada em satélites, nomeadamente o GOME e o SCHIAMACHY instalados a bordo dos satélites ERS-2 e EVISAT-1 da ESA respetivamente. A série total dos dados de terra (GASCOD) encontra-se na Figura 6.2 e na Figura 6.3 em conjunto com as séries obtidas com todos os instrumentos instalados em satélites disponíveis para a estação MZS.

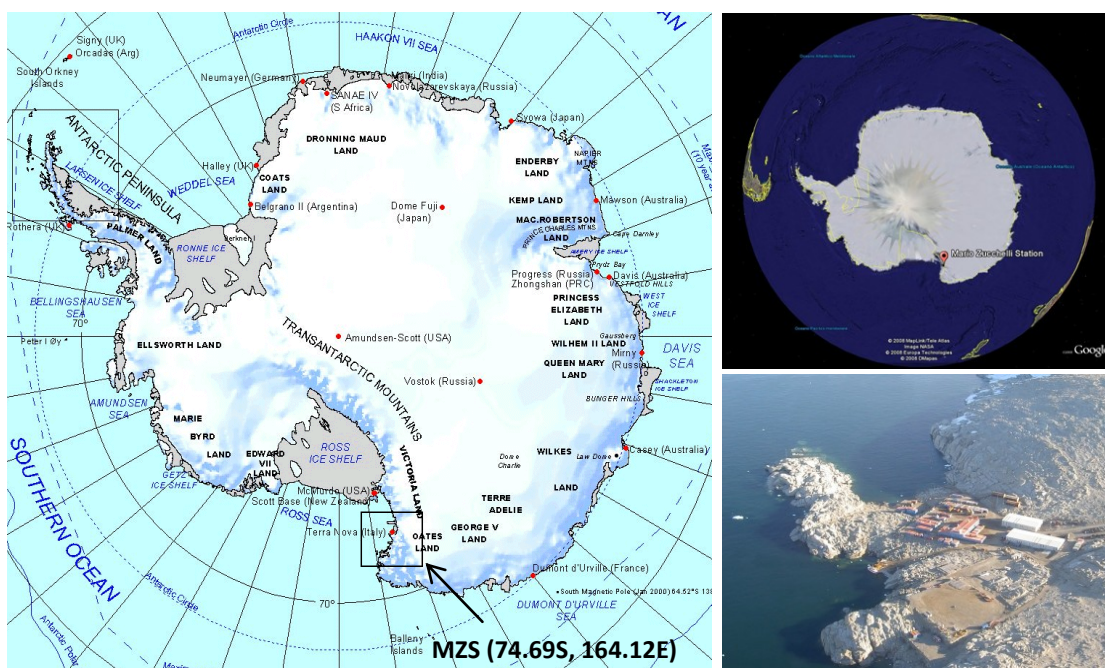


Figura 6.1 - Mapa da Antártida com a localização de várias estações científicas incluindo a MZS (esquerda), imagem do Google Earth com a localização da MZS e uma foto aérea desta estação (direita).

## 6.1. Medidas da densidade colunar vertical do NO<sub>2</sub> na MZS (1996-2012)

### 6.1.1. Medidas em terra (*ground based*)

Os dados obtidos a partir de terra foram registados pelo espectrómetro GASCOD durante os 17 anos aqui em análise. Estes dados referem-se apenas a medidas de colunas totais do NO<sub>2</sub> para um ângulo zenital solar (Solar Zenith Angle - SZA) de 90°. Estes dados espectrais foram processados recorrendo à técnica de Espectroscopia de Absorção Ótica Diferencial (DOAS - Differential Optical Absorption Spectroscopy) apresentada no capítulo 5 deste trabalho. Na Figura 6.2 mostra-se a série temporal para as medições do GASCOD, correspondente ao período de Fevereiro de 1996 ao Dezembro de 2012, para os valores da densidade colunar vertical (DCV) do NO<sub>2</sub>, (valores AM e PM). Os registos em falta nos anos de 2007 e 2008 ficaram a dever-se a problemas técnicos com o equipamento, solucionados

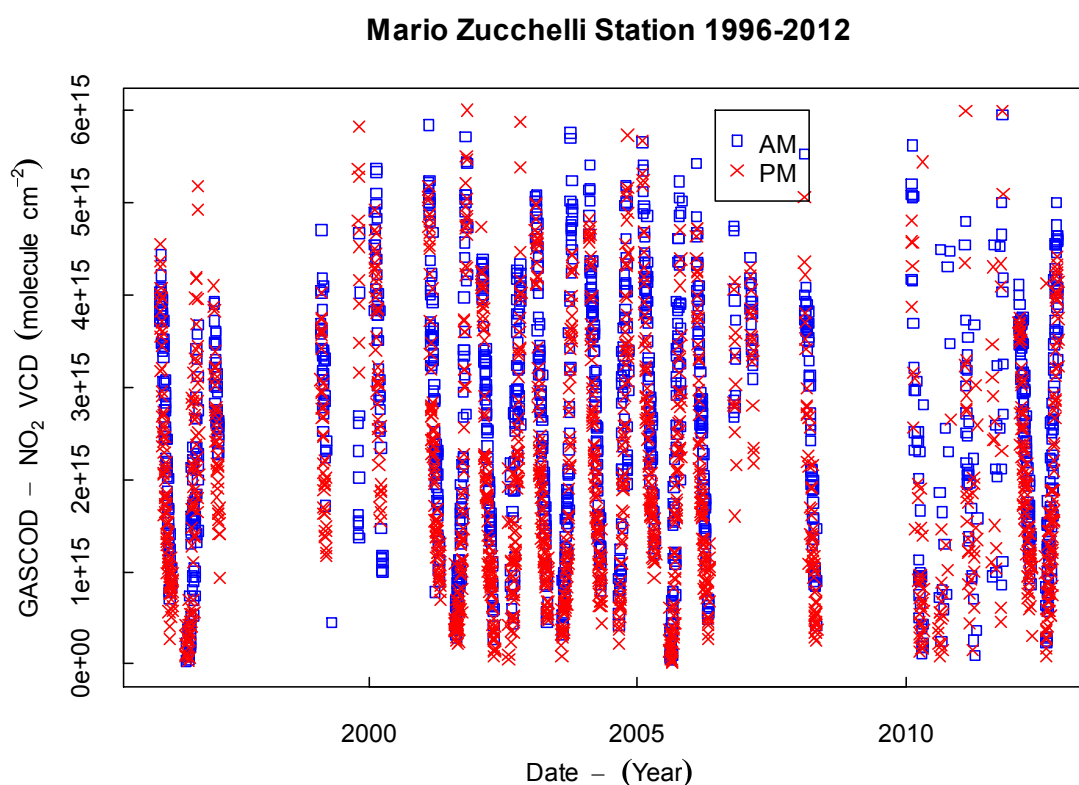


Figura 6.2- Série temporal total do GASCOD, de 1996 a 2012, para a DCV do NO<sub>2</sub> (valores AM e PM) na MZS.

na campanha de verão do ano seguinte. Para os anos de 1997, 2000 e 2008 só existem registos para o período de Fevereiro a Abril devido às condições severas desses invernos antárticos o que impediu o normal funcionamento do equipamento durante a fase final dessas noites polares. A falta de registos em 2009 ficou a dever-se a um problema com a fonte de alimentação do GASCOD que só voltou a operar no início do ano de 2010.

### 6.1.2. Medidas de satélite

A monitorização da atmosfera com recurso a satélites veio permitir a recolha de uma grande quantidade de dados que, quando comparados com os dados obtidos a partir de terra são essenciais para se poder estimar a precisão e para a validação destes valores. Os registos utilizados para a análise aqui feita foram obtidos com os instrumentos GOME e SCIAMACHY nos períodos de 1996 a 2003 e de 2003 a 2012 respetivamente. Apesar da descontinuidade na operação do satélite GOME existem registos para as DCV do dióxido de azoto na totalidade do período em análise (1996-2012) disponibilizados pelo conjunto de satélites que monitorizam os gases na atmosfera. Existem ainda registos em simultâneo dos instrumentos: SCIAMACHY + OMI (2004-2012), e GOME2 + OMI (2006-2012), e SCIA + OMI + GOME2 (2006-2012). A série total de dados dos instrumentos instalados em satélites, disponível para a MZS, pode ser vista na Figura 6.3 assim como o conjunto de dados disponibilizados pelo GASCOD.

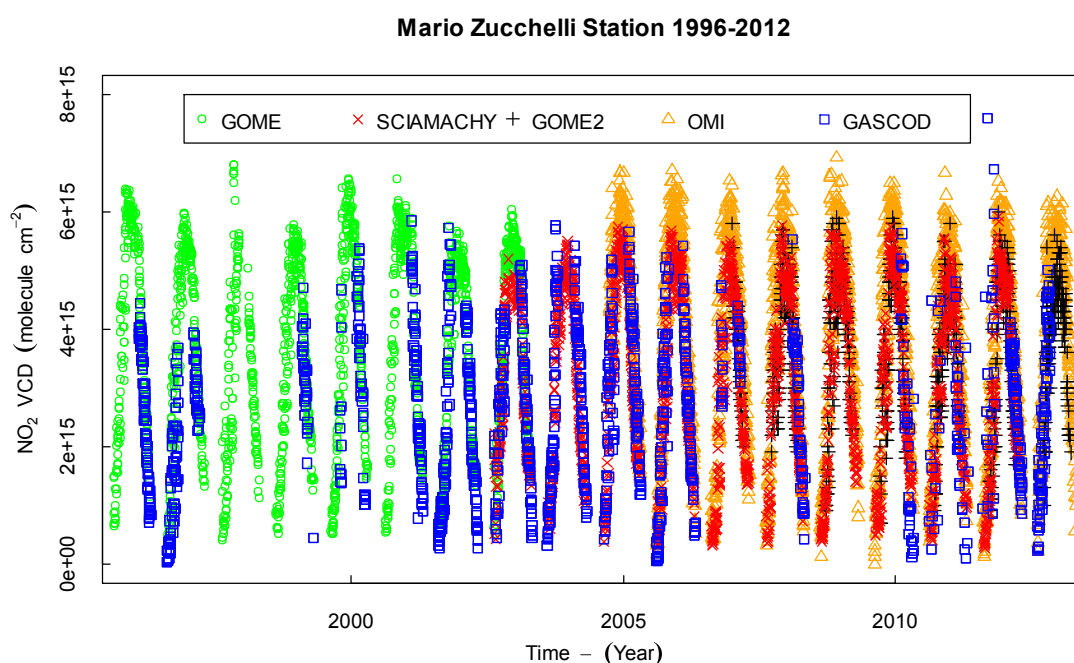


Figura 6.3 – Séries temporais para as DCV do  $\text{NO}_2$  (1996-2012) na MZS, medidas por satélite (GOME, GOME2, SCIAMACHY, e OMI) e medidas em terra com o GASCOD.

Os registos do GASCOD apresentados são referentes a valores médios diários calculados a partir dos registos ao nascer e ao pôr-do-sol, a.m. e p.m. respetivamente, no entanto o espectrómetro faz registos contínuos em intervalos de cerca de 6 minutos, o que é útil para o acompanhamento da variação diária do  $\text{NO}_2$ .

### 6.2. Variação diária

Na Figura 6.4 mostra-se a variação diária dos valores da densidade colunar vertical (SCD - Slant Column Density) do  $\text{NO}_2$  em função do ângulo solar zenital (ASZ) para dois dias, um de Fevereiro e outro de Março do ano de 2004. No dia 13 de Fevereiro, os valores a.m. e p.m. para a SCD do  $\text{NO}_2$  (círculos de contorno azul e quadrados vermelhos

respetivamente) apresentam a mesma grandeza. Isto acontece porque, nesta altura do ano, os processos fotoquímicos não se alteram no decorrer do dia antártico e, apesar de o horizonte tapar o sol por alguns minutos, a sombra da Terra não atinge a estratosfera (a cerca de 30 km) onde o  $\text{NO}_2$  está a ser medido. É por isto que a reação de transformação do  $\text{NO}_2$  em  $\text{N}_2\text{O}_5$  (eq. (2.8)), que ocorre durante a noite, não afeta os valores da SCD. Para o dia 12 de Março, os valores a.m. da SCD (bolas azuis) são sistematicamente inferiores aos valores p.m. (quadrado de contorno vermelho) devido à descontinuação das reações fotoquímicas à medida que o tempo de presença da radiação solar na atmosfera vai decrescendo. Nestas condições as reações de formação do  $\text{N}_2\text{O}_5$  durante a noite e a sua fotólise durante o dia fazem com que os valores da SCD do  $\text{NO}_2$  sejam mais elevados durante o período da tarde do que se observam depois do nascer do sol.

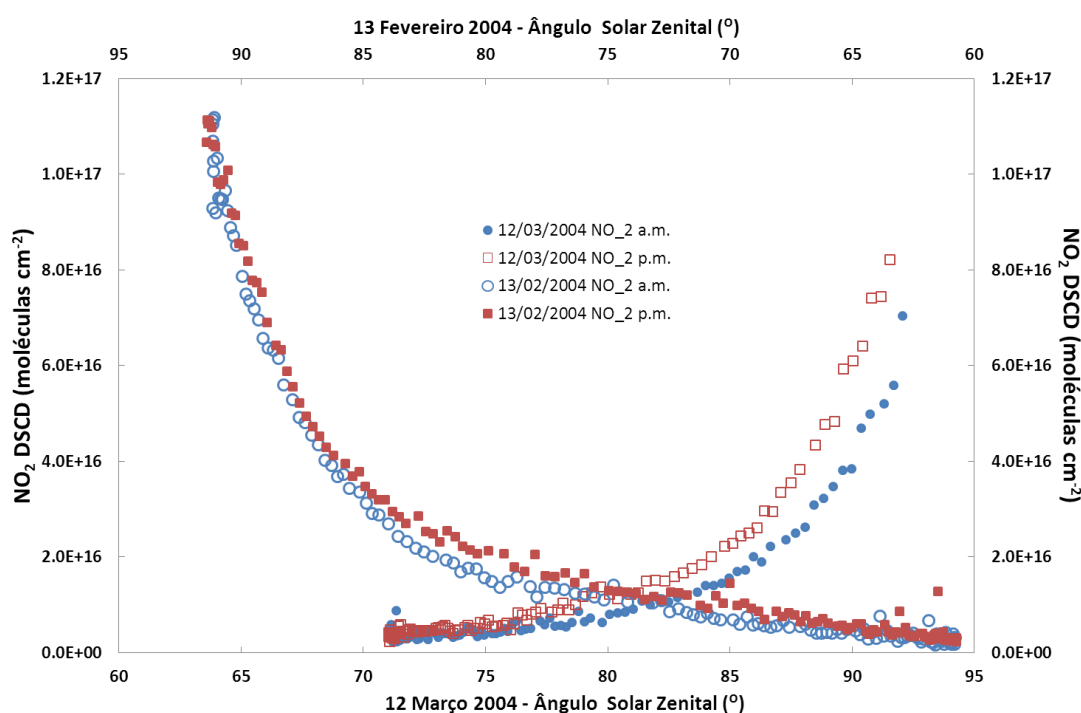


Figura 6.4 - Variação diária da densidade de coluna inclinada diferencial (DSCD - Differential Slant Column Density) para o  $\text{NO}_2$  na MZS. Variação, no ano de 2004, durante o dia 12 de Março (esquerda e eixo inferior) e o dia 13 de Fevereiro (direita e eixo superior).

Como constatado, a variação da quantidade total de  $\text{NO}_2$  na atmosfera antártica depende principalmente da radiação solar disponível para os processos de fotodissociação que aí ocorrem (secção 2.3.1.2), embora a temperatura desempenhe um papel igualmente importante neste processo, bem como os processos de transporte já referidos. A radiação solar que atinge o continente antártico está dependente da época do ano, indo de períodos de presença da radiação solar ininterrupta durante o verão austral (do início de Novembro ao início de Fevereiro na MZS) quando a formação do  $\text{N}_2\text{O}_5$  à custa da dissociação das moléculas de  $\text{NO}_2$  é inibida, até a períodos de ausência total de radiação necessária à fotólise do  $\text{N}_2\text{O}_5$  (que forma o  $\text{NO}_2$ ), durante a chamada noite polar que ocorre na MZS do início de Maio até ao início de Agosto. Por outro lado, a variação diária da radiação

disponível não se altera grandemente na grande maioria dos dias (ocorrem na maior parte do ano os períodos de presença ou ausência de radiação solar durante as 24 horas do dia) sendo que a maior alternância entre períodos de presença de radiação solar e ausência desta ocorrem na primavera e outono austrais. Este efeito pode ser notado na maior diferença entre os valores registados ao nascer e ao pôr-do-sol, o efeito das duas curvaturas que se afastam na série de valores (ver Figura 6.5). Mais notório durante o outono austral quando não ocorrem, como na primavera, os movimentos de transporte das massas de ar externas ricas em  $\text{NO}_2$ , que se vão misturar na atmosfera antártica devido ao desaparecimento do vórtex polar. Este processo de mistura é o responsável pela maior variabilidade nos registos que se obtêm durante a primavera austral. Os processos mencionados justificam o comportamento sazonal que os valores do  $\text{NO}_2$  exibem na atmosfera Antártica.

### 6.3. Variação sazonal

Está patente nos registos obtidos a partir de terra para a DCV do  $\text{NO}_2$  uma tendência sazonal (Figura 6.5). Os valores apresentam um decréscimo a partir de um valor máximo

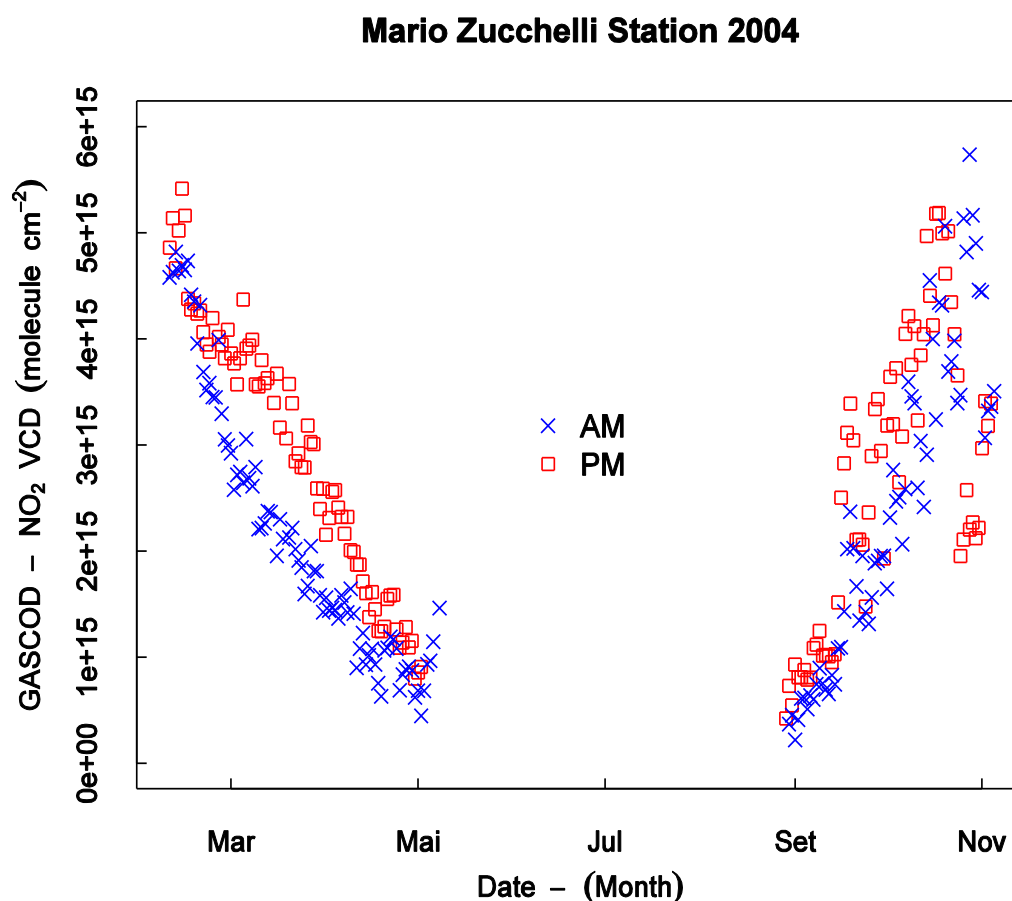


Figura 6.5 - Série temporal do ano de 2004 para a DCV do  $\text{NO}_2$  (valores AM e PM) medidos pelo instrumento GASCOD na MZS.



de cerca de  $5.0 \times 10^{15}$  moléculas  $\text{cm}^{-2}$ , registado durante o outono austral (a partir de 10/11 de Fevereiro), até um valor mínimo inferior a  $1.0 \times 10^{14}$  moléculas  $\text{cm}^{-2}$  no início do inverno quando o sol permanece abaixo do horizonte (7/8 de Maio). No final da noite polar (8/9 de Agosto), os valores para a DCV do  $\text{NO}_2$  passam a exibir uma tendência crescente até que os valores máximos são atingidos no início da estação de verão (26/27 de Outubro). Ambas as tendências, o aumento e decréscimo da DCV do  $\text{NO}_2$ , são devidas à conversão de  $\text{NO}$  e  $\text{NO}_2$  em  $\text{HNO}_3$ , o bem conhecido processo de diminuição do azoto, que ocorre durante a estação de inverno na baixa atmosfera. Os valores totais para as colunas de  $\text{NO}_2$  são principalmente afetados pela luz do dia, no entanto a temperatura estratosférica tem a sua própria contribuição para o processo. Adicionalmente as reações na fase gasosa, a conversão de  $\text{NO}_2$  em  $\text{N}_2\text{O}_5$ , as reações heterogêneas de conversão do  $\text{N}_2\text{O}_5$  e  $\text{ClONO}_2$  em  $\text{HNO}_3$  e a possível desnitrificação (que é a sedimentação de partículas  $\text{HNO}_3$  que levam à redução dos  $\text{NO}_y$ ) originam os baixos valores registados para a coluna vertical na fase pré- e pós- inverno. Por outro lado, no verão, a fotólise e as reações com o  $\text{OH}$  reduzem a vida útil do  $\text{HNO}_3$  libertando  $\text{NO}_2$  para a estratosfera o que faz com que os valores máximos sejam atingidos. A presença de radiação solar contínua durante esta estação inibe ainda a formação do  $\text{N}_2\text{O}_5$ , limitando a variação diurna, assim como durante o inverno a ausência de radiação solar para a fotólise do  $\text{N}_2\text{O}_5$  produz o mesmo efeito.

#### 6.4. Tendência a longo prazo (1996-2012)

É mostrada na Figura 6.6 a tendência para os valores médios da DCV do  $\text{NO}_2$  na série

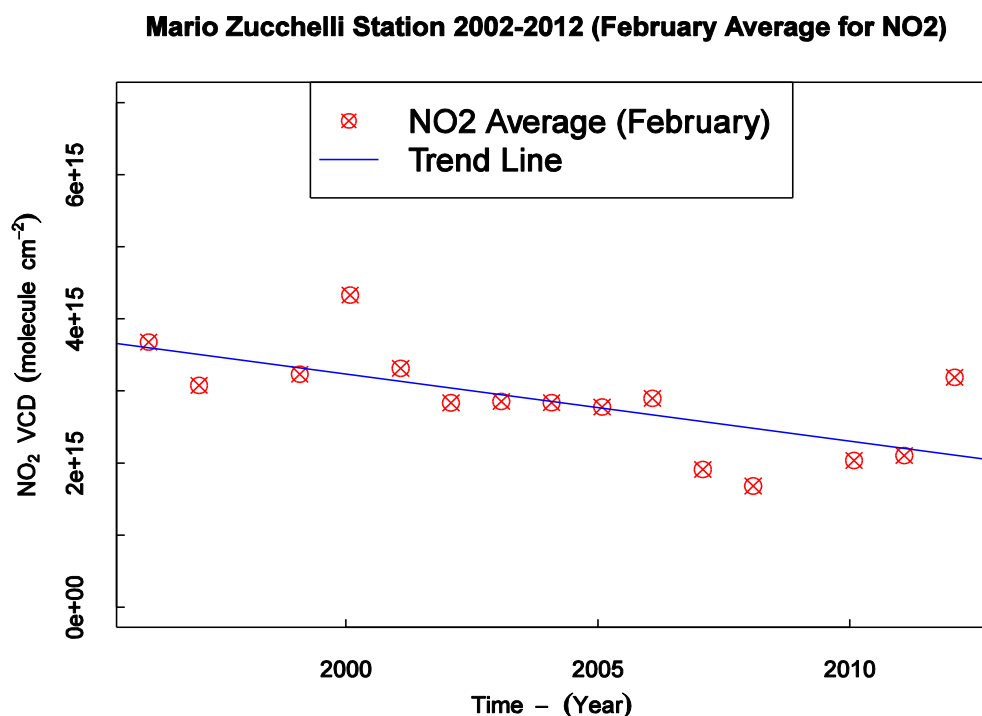


Figura 6.6 - Série temporal com a reta de tendência ajustada aos valores médios do GASCOD para a DCV do  $\text{NO}_2$ , nos meses de Fevereiro de 1996 a 2012.

temporal em estudo (1996-2012). Estes valores são obtidos a partir do cálculo da média aritmética para os valores da  $DCV_{AM}$  e  $DCV_{PM}$  diários, para o mês de Fevereiro de cada ano de toda a série temporal analisada. A função linear de ajuste para estes valores médios mostra uma tendência globalmente decrescente, com um declive de  $-2.949 \times 10^{+06}$  moléc.  $cm^{-2} \text{ ano}^{-1}$ . Observa-se um notório decréscimo dos valores médios da DCV do  $NO_2$  do ano 2000 até ao ano de 2008, com exceção para o ano de 2006 onde se verificou um aumento relativamente ao ano anterior. Não há registos do ano de 2009, no entanto, nos dois anos seguintes os valores mantêm-se igualmente baixos. Estes baixos valores para a DCV do  $NO_2$  (de 2007 a 2011) podem ser devidos à reduzida quantidade de dados do GASCOD disponível neste período, consequência dos problemas instrumentais com o equipamento. A análise dos registos do GASCOD aqui feita sugere uma tendência global de decréscimo para os valores médios anuais da DCV do  $NO_2$  na última década, para a região polar em estudo. Por não existirem fontes de  $NO_2$  na Antártica este composto não existe aí naturalmente, assim a variação deste composto na atmosfera é de origem externa através do seu transporte das latitudes médias. Estes valores para a DCV do  $NO_2$  vão de seguida ser comparados com as observações obtidas com os instrumentos GOME e SCIAMACHY.

## 6.5. Comparação dos dados de terra e satélite

### 6.5.1. GOME versus GASCOD

Os dados obtidos com o GOME (Figura 6.7) mostram uma tendência globalmente crescente dos valores médios da DCV para o NO<sub>2</sub>, com uma taxa de  $1.716 \times 10^{+6}$  moléc. cm<sup>-2</sup> ano<sup>-1</sup>. Esta tendência não é corroborada pelos valores calculados a partir dos dados de terra obtidos com o GASCOD para o mesmo período, no entanto os registos obtidos pelos dois instrumentos têm um erro relativo médio de cerca de 23.7%. Os registos do GASCOD mostram um decréscimo a uma taxa de  $2.381 \times 10^{+06}$  moléc. cm<sup>-2</sup> ano<sup>-1</sup> para este mesmo

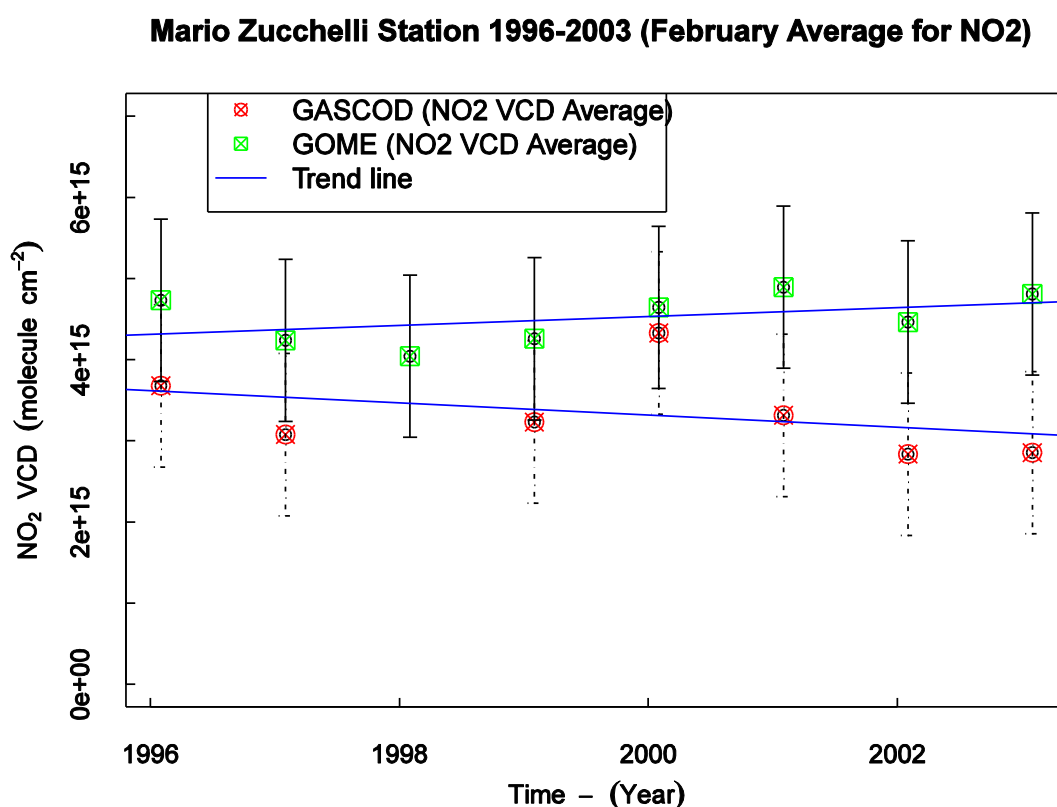


Figura 6.7 - Retas de tendência para as séries temporais ajustadas aos valores médios para a DCV do NO<sub>2</sub>, nos meses de Fevereiro de 1996 a 2003, para os instrumentos GASCOD e GOME.

período temporal. Esta tendência invertida para os registos de terra e satélite pode ter sido originada pelo reduzido número de observações do GASCOD durante este período. De assinalar que foi também no decorrer destes anos, nomeadamente no ano de 1997 e de 2000, que ocorreram condições severas durante estes invernos antárticos, que impediram o normal funcionamento do equipamento nos meses que se lhes seguiram (ausência de registos para esses períodos; ver Figura 6.2).

### 6.5.2. SCIAMACHY versus GASCOD

Os resultados obtidos com os dados do SCIAMACHY (Figura 6.8) indicam uma tendência decrescente nos valores médios da DCV do NO<sub>2</sub> no seu período de operação, de 2003 a 2012, com um declive de  $-0.704 \times 10^6$  moléc. cm<sup>-2</sup> ano<sup>-1</sup>. Para o mesmo período, os dados do GASCOD mostram uma tendência igualmente decrescente, embora com uma taxa superior à anterior ( $1.452 \times 10^6$  moléculas cm<sup>-2</sup> ano<sup>-1</sup>). O maior decréscimo dos valores médios para a DCV do NO<sub>2</sub> registados pelo GASCOD poderá dever-se, além da já mencionada falta de registos no ano de 2009 e ao reduzido número de registos no período

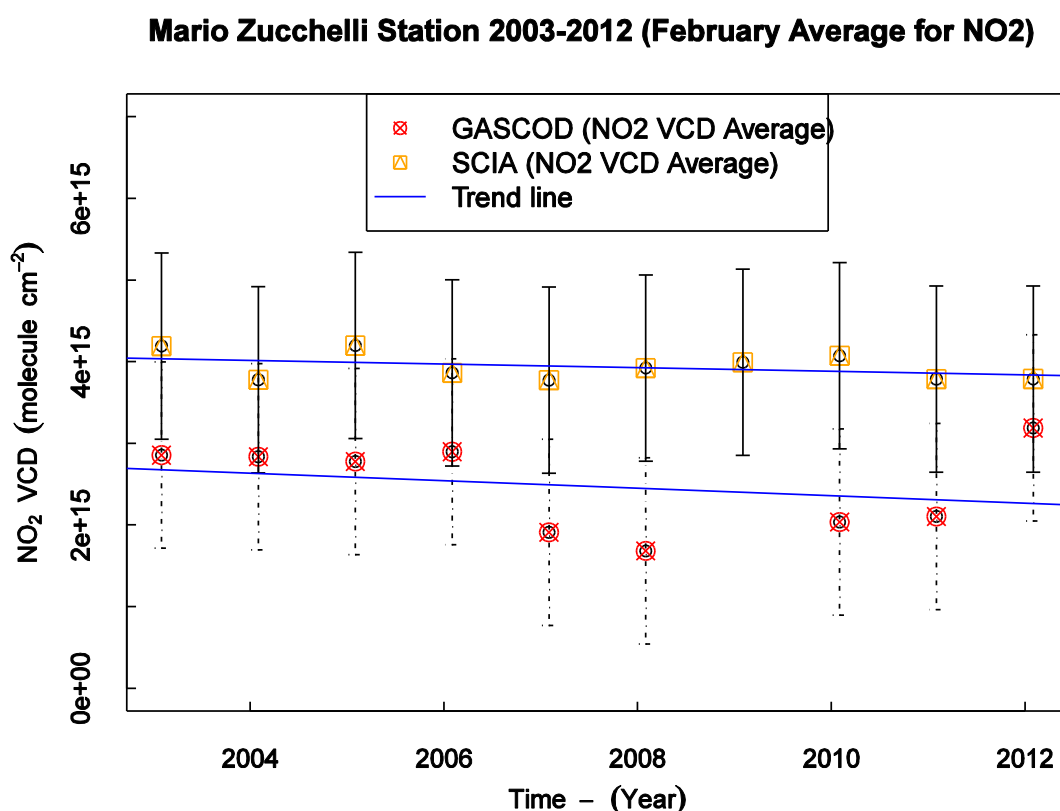


Figura 6.8 - Retas de tendência para as séries temporais ajustadas aos valores médios para a DCV do NO<sub>2</sub>, nos meses de Fevereiro de 1996 a 2003, para os instrumentos GASCOD e SCIAMACHY.

de 2007 a 2011, à ocorrência de condições climáticas extremas, nomeadamente no ano de 2008, o que condicionou o normal funcionamento do equipamento.

Na análise comparativa aqui feita das observações do GASCOD com os dados dos instrumentos GOME e SCIAMACHY deve ainda ter-se em conta que, apesar de os princípios de medição em terra e a partir de satélite serem idênticos, o GASCOD regista valores de radiação difusa a partir do zénite enquanto os satélites registam valores de radiação de retrodifusão. As diferentes características de medição dos GOME e SCIAMACHY devem igualmente ser tidas em conta na interpretação dos dados de satélite. A resolução espacial do GOME é de  $40 \times 320$  Km<sup>2</sup> enquanto o SCIAMACHY tem uma dimensão do *ground pixel*

de  $30 \times 240 \text{ Km}^2$ . A menor resolução espacial do GOME resulta numa área varrida pelo satélite de maior dimensão quando comparada com a área varrida pelo SCIAMACHY, assim, os registos efetuados com estes dois instrumentos de satélite, embora sejam relativos à mesma região, são referentes a áreas com dimensões distintas. Os registos do GOME, por serem relativos a uma área mais vasta, que os dados obtidos com o GASCOD, que tem um FoV (Field of View) de  $10^{-5}$  srad, devem ser tidos em conta como valores médios. Na Tabela 6.1 encontram-se os valores para os parâmetros dos ajustes lineares, erros padrão e os valores de  $R^2$ , para os registos do GASCOD e dos instrumentos GOME e SCIAMACHY.

Tabela 6.1 – Valores para os parâmetros do ajuste linear dos registos do GASCOD e dos instrumentos GOME, SCIAMACHY.

	Declive (***) (moléc.cm <sup>-2</sup> year <sup>-1</sup> )	Erro padrão (***) (moléc.cm <sup>-2</sup> )	R <sup>2</sup>
GASCOD (1996-2012)	-2.949	0.9284	0.437
GASCOD (1996-2003)	-2.381	2.709	0.134
GOME (1996-2003)	+1.716	1.484	0.182
GASCOD (2003-2012)	-1.452	1.970	0.072
SCIAMACHY (2003-2012)	-0.704	0.5733	0.159

(\*\*\*) =  $10^{+6}$

## 7. Conclusões e Considerações finais

Os objetivos propostos para este trabalho de tese foram alcançados, tanto na parte mais tecnológica como no âmbito de processamento e análise de dados obtidos com instrumentação espectrométrica e também no estudo das características peculiares das regiões antárticas.

Em detalhe, a intervenção técnica compreendeu: i) os filtros de radiação foram montados nas respetivas rodas que os suportam, as cablagens com a junção das fichas de ligação concebidas, assim como os circuitos eletrónicos para a ligação dos fotodíodos que vão fazer o posicionamento dos motores e, posteriormente, as rodas de filtros foram acopladas ao espectrómetro SPATRAM; ii) as 3 placas AMSRel.3, que vão fazer a gestão e o controlo de todos os motores de passo do instrumento (para as rodas de filtros, para a rede de difração, espelho para a seleção de entrada da radiação e os 2 motores para o movimentos do MIGE – Multi Input GEometry Device) foram montadas numa estrutura em ‘sandwich’ de modo a poderem ser futuramente montadas no espectrómetro de uma forma mais ergonómica, e foram ainda concebidos os cabos de ligação e feitas as ligações das AMS3 nessa estrutura; iii) A GUI e as bibliotecas para as placas AMSRel.3, implementadas C++ com o *Qt creator* estão em fase de teste e conclusão; iv) iniciou-se a implementação (em C++ com o *Qt creator*) da GUI e das bibliotecas para a placa DAQ *Sestilio* que vai fazer a termorregulação do espectrómetro.

Foram analisados os dados relativos às colunas verticais do NO<sub>2</sub>, adquiridos pelo espectrómetro GASCOD instalado na estação Mario Zuchelli (MZS) na Antártida desde o ano de 1995. A série em análise compreendeu todos os registos deste espectrómetro, ou seja, de início de Fevereiro de 1996 ao início do mês de Dezembro de 2012. A análise da série de dados indica o comportamento sazonal esperado: valores máximos no início e no final do verão, e valores mínimos durante o inverno. Foi ainda observada a evolução dos valores da DCV do NO<sub>2</sub> para o nascer (a.m.) e para o pôr-do-sol (p.m.) durante a primavera e o outono austrais. Os valores médios anuais da DCV para o NO<sub>2</sub>, obtidos com o GASCOD, em toda a série temporal analisada, apresentam um tendência global decrescente a uma taxa de  $2.949 \times 10^6$  moléc. cm<sup>-2</sup> ano<sup>-1</sup>. Estes resultados foram comparados com os dados obtidos a partir dos satélites GOME e SCIAMACHY. Para o período de funcionamento do satélite GOME (1996-2003), a tendência decrescente para os valores do GASCOD ( $-2.381 \times 10^6$  moléc. cm<sup>-2</sup> ano<sup>-1</sup>) é contrária à tendência obtida a partir dos valores do GOME ( $1.716 \times 10^6$  moléc. cm<sup>-2</sup> ano<sup>-1</sup>). Esta discordância deve ter sido causada pelo reduzido número de registos do GASCOD neste período (inexistentes para o ano 1998) e pela ocorrência de condições climatéricas severas durante o inverno antártico nos anos de 1997 e 2000, o que impediu o normal funcionamento do equipamento durante a fase final das noites polares. Os valores médios da DCV do NO<sub>2</sub> obtidos pelo GASCOD durante o período de funcionamento do satélite SCIAMACHY (2003-2012) exibem uma tendência decrescente com uma taxa de  $1.452 \times 10^6$  moléc. cm<sup>-2</sup> ano<sup>-1</sup>, tendência corroborada pelos dados de satélite, embora o valor para a taxa de decréscimo seja inferior ( $0.704 \times 10^6$  moléc. cm<sup>-2</sup> ano<sup>-1</sup>), cerca de metade do valor obtido para terra. A análise aqui feita sugere uma tendência global de decréscimo para os valores médios anuais da DCV do NO<sub>2</sub> na última década, para as elevadas latitudes da Antártida, apontando assim para uma redução da presença deste composto gasoso na atmosfera antártica.

Como trabalho futuro, pretende desenvolver-se um novo instrumento para a medição de gases vestigiais atmosféricos, um espectrofotómetro de imagem de múltiplas entradas dando assim continuidade ao trabalho de melhoramento do espectrómetro SPATRAM. Algumas das vantagens deste instrumento serão a capacidade de fazer observações em tempo real de todo o espectro da radiação e além disso a introdução de múltiplas entradas de radiação vai permitir a observação simultânea em diferentes direções espaciais. A par da implementação da nova instrumentação, vai prosseguir-se com a análise de dados espectrais obtidos com o instrumento GASCOD (Gas Absorption Spectrometer Correlating Optical Differences) na Antártida (Estação Mario Zuchelli) e com o seu sucessor o espectrómetro SPATRAM (SPectrometer for Atmospheric TRacers Monitoring) em Évora (CGE - Centro de Geofísica de Évora). A análise de dados vai compreender tanto a aplicação da metodologia DOAS (Differential Optical Absorption Spectroscopy) como a implementação e melhoramento dos algoritmos já existentes, o que inclui o ajuste dos parâmetros de calibração, o cálculo do Fator de Massa de Ar - AMF (Air Mass Factor) a partir da Densidade de Coluna Inclinada - SCD (Slant Column Density) mediante a utilização do modelo de transferência radiativa. Feita esta análise vai obter-se a distribuição espaciotemporal na atmosfera de gases minoritários estudados, o ozono (O<sub>3</sub>), o dióxido de azoto (NO<sub>2</sub>), óxido de bromo (BrO), dióxido de cloro (OCIO), formaldeído (HCHO) e óxido

de iodo (IO), nomeadamente a variação diária, variação sazonal e a variação a longo prazo, para latitude média (Évora) e latitude elevada (MZS). Estes resultados vão ainda ser comparados com os resultados obtidos de dados dos instrumentos instalados em satélites, designadamente dos instrumentos GOME e SCIAMACHY.

## 8. Bibliografia

- [1] D. Bortoli, *SPATRAM - SPectrometer for Atmospheric TRAcers Measurements - a Prototype Equipment for the monitoring of minor compounds of the atmosphere- PHD Thesis*, 2005.
- [2] D. Bortoli, A. M. Silva e G. Giovanelli, "A new multipropose UV-Vis spectrometer for air quality monitoring and climatic studies," *International Journal of Remote Sensing*, pp. 705 - 7025, 2010.
- [3] Valks, P.J.M., J.F. de Haan e J.P. Veefkind, "TOGOMI: An improved total ozone retrieval algorithm for GOME," *XX Quadrennial Ozone Symposium, 1/6/2004-8/6/2004, C.S. Zerefos (Ed), 2004, Athens, University of Athens, 129-130., 2004.*
- [4] H. J. Eskes, R. J. van der A e E. J. Brinksma, "Retrieval and validation of ozone columns derived from measurements of SCIAMACHY on Envisat," *Atmos. Chem. Phys. Discuss*, 5, 4429-4475, 2005.
- [5] J. T. J C King, *Antarctic Meteorology and Climatology - Cambridge Atmospheric and Space Science Series*, Cambridge University Press, 2007.
- [6] J. Turner e G. J. Marshall, "CLIMATE CHANGE IN THE POLAR REGIONS", cambridge university press, 2011.
- [7] M. L. Salby, *PHYSICS OF THE ATMOSPHERE AND CLIMATE*, Cambridge University Press, 2012.
- [8] M. L. Salby, *Fundamentals of Atmospheric Physics*, Academic Press, 1996.
- [9] "www.publicaffairs.noaa.gov - NOAA's Environmental Satellites," [Online]. Available: <http://www.publicaffairs.noaa.gov/grounders/environmentalsats.html>. [Acedido em 23 Jul 2014].
- [10] D. Bortoli, G. Giovanelli, G. Ravegnani, I. Kostadinov e A. Petritoli, "Stratospheric nitrogen dioxide in the Antarctic," *International Journal of Remote Sensing*, 2005.
- [11] D. Bortoli, F. Ravegnani, G. Giovanelli, I. Kostadinov, A. Petritoli, S. Masieri, M. Premuda, H. Martins e A. M. Silva, *Ozone and nitrogen dioxide total columns and vertical distributions at the Italian Antarctic station during 1996-2008*.
- [12] D. Bortoli, F. Ravegnani, M. J. Costa, S. Genco, P. K. Kulkarni, R. Mendes, A. F. Domingues, M. Anton, G. Giovanelli e A. M. Silva, "Monitoring of nitrogen dioxide, ozone and halogens radicals in Antartica," 2013.
- [13] D. Bortoli, A. Silva, M. Costa, A. Domingues e G. Giovanelli, "Monitoring of



- atmospheric minor compounds at the Évora Station - portugal", *International Journal of Remote Sensing*, pp. 30, 15-126, 4209-4226, 2009.
- [14] "evunix.uevora.pt," [Online]. Available: <http://evunix.uevora.pt/~db/SPATRAM/migeplat.html>. [Acedido em 26 Set 2014].
- [15] "Qt Project," [Online]. Available: <http://qt-project.org/wiki/category:tools::qtcreator>. [Acedido em 2014 Jul 31].
- [16] "Digital Technology Art," [Online]. Available: <http://www.digitaltechnologyart.com/sestilio.html>. [Acedido em 20 Maio 2014].
- [17] "Digital Technology Art," [Online]. Available: <http://www.digitaltechnologyart.com/ams-iii.html>. [Acedido em 2014 May 20].
- [18] "The National Research Council Polar Network," [Online]. Available: <http://www.polarnet.cnr.it/content/view/161/58/lang,en/>. [Acedido em 6 Junho 2014].
- [19] U. PLATT, "Differential optical absorption spectroscopy (DOAS), Principles and Applications," em *Physics of Earth and Space Environments*, 2008.
- [20] R. Werner, D. Valev, I. Kostadinov, A. Atanassov, G. Giovanelli, A. Petritoli, D. Bortoli e F. Ravegnani, "Study of Atmospheric Trace Gas Amounts at the Stara Zagora Ground-Based Station," *SUN and GEOSPHERE*, 2006.
- [21] P. Crutzen, "The influence of nitrogen oxide on the atmospheric ozone content," *Quart. J. Roy. Met. Soc.*, 96, 320, 1970.
- [22] H. Johnston, "Reduction of stratospheric ozone by nitrogen oxide catalysts from supersonic transport exhaust," *Science*, 173, 517, 1971.
- [23] A. Van der, "Multisensor reanalysis of total ozone," *Atmos. Chem. Phys.*, 10, 11277-11294, 2010.
- [24] J. Callies, E. Corpaccioli, M. Eisinger e A. Hahne, "GOME-2 - Metop's Second-Generation Sensor for Operational Ozone Monitoring," 2000.
- [25] McPeters, R.D, Krueger, A.J. e Bhartia, P.K., "Earth Probe Total Ozone Mapping Spectrometer (TOMS) Data Products User's Guide," *NASA Reference Publication 1998-206895*, 1998.
- [26] Veefkind, J.P., J.F. de Haan e E.J. Brinksma, "Total Ozone from the Ozone Monitoring Instrument (OMI) Using the DOAS technique," *IEEE Trans. Geo. Rem. Sens.*, 2006, Vol. 44, No. 5, 1239-1244, doi:10.1109/TGRS.2006.871204, 2006.
- [27] D. BORTOLI, S. A. M., C. M. J., D. A. F. e G. G., "Measurements of stratospheric ozone and nitrogen dioxide at Évora, Portugal," *International Journal of Remote Sensing*, 4212 p., 2009.

- [28] "PANSY - Program of the Antarctic Syowa MST/IS Radar," [Online]. Available: <http://pansy.eps.s.u-tokyo.ac.jp/ResearchTopics-e.html>. [Acedido em 10 Jul 2014].
- [29] "The World Data Center of Remote Sensing of the Atmosphere (<http://wdc.dlr.de>)," [Online]. Available: [http://wdc.dlr.de/sensors/sciamachy/spectral\\_features.php](http://wdc.dlr.de/sensors/sciamachy/spectral_features.php). [Acedido em 11 Jul 2014].
- [30] "<http://acebox.uwaterloo.ca>," [Online]. Available: [http://acebox.uwaterloo.ca/eureka/Our\\_Instruments.html](http://acebox.uwaterloo.ca/eureka/Our_Instruments.html). [Acedido em 2014 Jul 23].
- [31] "the encyclopedia of Earth," [Online]. Available: <http://www.eoearth.org/view/article/151764/>. [Acedido em 2014 Jul 23].
- [32] "ARM Climate Research Facility," [Online]. Available: <http://www.arm.gov/instruments/iap>. [Acedido em 26 Jul 2014].
- [33] "[www.purdue.edu](http://www.purdue.edu)," [Online]. Available: <http://www.purdue.edu/newsroom/releases/2012/Q3/new-buoy-offers-real-time-lake-michigan-data-in-indiana.html>. [Acedido em 26 Jul 2014].
- [34] "NCAR UCAR Earth Observing Laboratory," [Online]. Available: <https://www.eol.ucar.edu/facilities/situ-sensing-facility-isf>. [Acedido em 26 Jul 2014].
- [35] "ALEX2014," p. <http://www.alex2014.cge.uevora.pt/>, 28 Jul 2014.
- [36] [Online]. Available: [http://www.rebresearch.com/blog/wp-content/uploads/2013/07/South\\_Pole\\_ozone-130212.jpg](http://www.rebresearch.com/blog/wp-content/uploads/2013/07/South_Pole_ozone-130212.jpg). [Acedido em 2014 Jul 30].
- [37] [Online]. Available: [http://i.nextmedia.com.au/News/ENVISAT-01\\_hr20120413020004.jpeg](http://i.nextmedia.com.au/News/ENVISAT-01_hr20120413020004.jpeg). [Acedido em 2014 Jul 29].
- [38] [Online]. Available: [http://3.bp.blogspot.com/\\_HkkJKGaZX8/TUGY2q5n8I/AAAAAAAAAik/F7sIwe9Z9tg/s200/ESA+++ESA+++ERS-2+satellite+logo.jpg](http://3.bp.blogspot.com/_HkkJKGaZX8/TUGY2q5n8I/AAAAAAAAAik/F7sIwe9Z9tg/s200/ESA+++ESA+++ERS-2+satellite+logo.jpg). [Acedido em 2014 Jul 29].
- [39] "2012books.lardbucket.org," [Online]. Available: <http://2012books.lardbucket.org/books/principles-of-general-chemistry-v1.0m/s07-06-chemical-reactions-in-the-atmo.html>. [Acedido em 24 Set 2014].
- [40] D. Bortoli, "Stratospheric nitrogen dioxide in the Antarctic," *International Journal of Remote Sensing*, 2005.
- [41] A. Elokhov, "Nitrogen dioxide column content and vertical profile measurements at the Zvenigorod Research Station," 2000.
- [42] C. Varotsos, "Solar ultraviolet radiation and total ozone, as derived from satellite and ground-based instrumentation," 1994.

- [43] U. Cortesi, "Geophysical validation of MIPAS-ENVISAT operational ozone data," *Atmos. Chem. Phys.*, 7, 4807–4867, 2007.
- [44] A. Petrioli, "First comparison between ground-based and satellite-borne measurements of tropospheric nitrogen dioxide in the Po basin," *JOURNAL OF GEOPHYSICAL RESEARCH*, VOL. 109, D15307, doi:10.1029/2004JD004547, 2004.
- [45] J. Burrows, "The Global Ozone Monitoring Experiment (GOME): Mission Concept and First Scientific Results," *American Meteorological Society*, 1999.
- [46] F. Evangelisti, "Differential optical absorption spectrometer for measurement of tropospheric pollutants," 1995.
- [47] D. Hofmann, "Intercomparison of Uv/Visible Spectrometers for Measurements of Stratospheric NO<sub>2</sub> for the Network for the Detection of Stratospheric Change," *J. Geophys. Res.*, 1995.
- [48] P. Valks, "TOGOMI: An improved total ozone retrieval algorithm for GOME," *XX Quadrennial Ozone Symposium, 1/6/2004-8/6/2004, C.S. Zerefos (Ed), 2004, Athens, University of Athens, 129-130.*, 2004.
- [49] H. J. Eskes, "Retrieval and validation of ozone columns derived from measurements of SCIAMACHY on Envisat," *Atmos. Chem. Phys. Discuss*, 5, 4429-4475, 2005.

