

Universidade de Évora



Dissertação para a obtenção do grau de Mestre em Clima e
Ambiente Atmosférico

Caracterização do Espectrómetro SPATRAM e aplicação da metodologia DOAS para detecção de gases traçadores atmosféricos

Ana Filipa Alves Real Domingues

Dissertação de mestrado sob a orientação de:

Doutor Daniele Bortoli

Professora Doutora Ana Maria Almeida e Silva

Évora
2008

Universidade de Évora



Dissertação para a obtenção do grau de Mestre em Clima e
Ambiente Atmosférico

Caracterização do Espectrómetro SPATRAM e aplicação da metodologia DOAS para detecção de gases traçadores atmosféricos

Ana Filipa Alves Real Domingues



168 252

Dissertação de mestrado sob a orientação de :
Doutor Daniele Bortoli
Professora Doutora Ana Maria Almeida e Silva

Évora
2008

“ Do trabalho e experiência, aprendeu o Homem a ciência”

Provérbio Popular

Agradecimentos

Os meus sinceros agradecimentos ao Doutor Daniele Bortoli e à Professora Doutora Ana Maria Silva por todo o incentivo, disponibilidade, apoio, pelas oportunidades de aprendizagem e de realização desta tese.

Aos meus pais agradeço pela amizade e suporte ao longo de todas as etapas da minha vida.

A todos os meus amigos obrigado por terem continuado sempre a perguntar pelo andamento desta tese ainda que eu tenha respondido de todas as vezes “ Já está quase!”. Um agradecimento especial à Lurdes, ao Luís e à Dina.

Agradeço ainda à equipa científica da OMI e do SCIAMACHY pelos dados disponibilizados da quantidade total colunar de Ozono e Dióxido de Azoto.

A realização desta tese foi feita no âmbito da bolsa de Investigação, no âmbito do projecto PDCTE/CTA/49828/2003 financiado pela Fundação para a Ciência e a Tecnologia.

Índice Geral

Índice de Figuras	iv
Índice de Tabelas	x
Lista de Acrónimos	xi
Lista de Símbolos	xii
Resumo.....	xiv
Abstract.....	xv
1. Introdução.....	1
2.A Atmosfera Terrestre: A constituição da atmosfera e os processos que nela ocorrem.....	3
2.1. A composição da atmosfera.....	3
2.1.1. Azoto.....	4
2.1.2. Óxido e Dióxido de Azoto (NO _x).....	6
2.1.3. Oxigénio.....	7
2.1.4. Dióxido de carbono.....	8
2.1.5. Clorofluorcarbonetos.....	8
2.1.6. Ozono	8
2.1.6.1. Localização do Ozono na Atmosfera.....	8
2.1.6.2. A Formação e a Destruição do Ozono na estratosfera.....	9
2.1.6.3. Outras reacções de Destruição do Ozono na estratosfera.....	10
2.1.6.4. A Distribuição planetária do Ozono.....	12
2.1.7. Aerossóis.....	14
2.1.8 Vapor de água.....	14
2.1.9. Outros gases.....	14
2. A Estrutura da atmosfera.....	15
A estrutura térmica da atmosfera.....	15
2.3. Processos que ocorrem na atmosfera	17
2.3.1. Processos radiativos.....	17
2.4. Processos de atenuação da radiação solar: dispersão e absorção.....	18
2.4.1. Dispersão.....	18
2.4.2. Absorção.....	18
3. SPATRAM: O Espectrómetro utilizado para a monitorização dos gases vestigiais da Atmosfera.....	21
3.1. Constituição do SPATRAM.....	21
3.1.1. Descrição dos constituintes da OMU.....	22
3.1.1.1. Torre óptica e as fibras ópticas.....	23
3.1.1.2. Módulo de rotativo do espelho.....	23
3.1.1.3. Monocromador.....	24
3.1.1.4. Rede de difracção.....	25

6.1.1. Metodologia	59
6.1.2. Variação da quantidade total colunar de Ozono obtida com o SPATRAM.....	62
6.1.2.1. Variação Diurna do Ozono.....	62
6.1.2.2. Variação Sazonal do Ozono.....	63
6.2. Comparação da quantidade total colunar de Ozono: medições efectuadas a partir do solo com o SPATRAM versus medições de satélite obtidas com o OMI....	64
6.2.1. O Instrumento de Monitorização do Ozono- OMI	64
6.2.2. Comparação entre a quantidade total colunar de Ozono obtida com o SPATRAM e com o OMI.....	65
6.3. Erros associados ao cálculo da SCD e da VCD do Ozono	66
7. Aplicação da metodologia DOAS na determinação da quantidade total colunar de Dióxido de Azoto sobre Évora.....	69
7.1. Metodologia e Tratamento dos resultados.....	69
7.2. Variação da quantidade total colunar de dióxido de azoto obtida com o SPATRAM.....	72
7.2.1. Variação Diurna do Dióxido de Azoto	72
7.2.2. Variação Sazonal do Dióxido de Azoto.....	74
7.3. SPATRAM versus SCIAMACHY.....	75
7.3.1. O Espectrómetro de Absorção de Imagens Digitalizadas para Cartografia Atmosférica – SCIAMACHY.....	75
7.3.2. Comparação entre os valores da quantidade total colunar de Dióxido de Azoto obtida com o SPATRAM e com o SCIAMACHY.....	77
7.4. Erros associados ao cálculo da SCD e da VCD do Dióxido de Azoto.....	78
8. Considerações e Conclusões finais.....	79
Referências Bibliográficas.....	82
Anexos	84
Anexo 1. Gráficos da intensidade do sinal versus número do pixel para as bandas de comprimentos de onda centrados em 2823; 3337; 3850; 4358; 4861; 5332; 5814; 6282; 6734; 7201; 7672; 8195 e 8622 Å.....	84
Anexo 2. Gráficos do quociente entre a diferença de dois comprimento de onda das riscas e a diferença dos números dos pixels que lhe correspondem ($\Delta\lambda_{pix(C)}$) versus a média de dois comprimentos de onda de duas riscas espectrais sucessivas ($WI_{pix(C)}$) para a banda as bandas de comprimento de onda centradas em 2823; 3337; 3850; 4358; 4861; 5332; 5814; 6282; 6734; 7201; 7672; 8195 e 8622 Å que permitem efectuar os cálculos de K_1 e K_2 através da equação da recta que melhor se ajusta aos dados experimentais.....	91

Índice de Figuras

Figura 2.1- O Ciclo do Azoto (adaptado de http://www.uwsp.edu/geo/faculty/ritter/geog101/textbook/earth_system/biogeochemical_cycles.html em linha 19-12-2007).....	5
Figura 2.2- As baixas concentrações de ozono na Antártida durante a Primavera Austral desde 1995 (em cima à esquerda) até 2006 (em baixo à direita) (em http://www.iup.uni-bremen.de/gome/ em linha 19-12-2007).....	12
Figura 2.3 - Distribuição planetária do Ozono para os dias 15 de Abril e 2 de Outubro de 2007 obtido pelo Instrumento de Monitorização do Ozono (OMI) (em http://toms.gsfc.nasa.gov/ozone/ozone_v8.html em linha em 6-12-2007).....	13
Figura 2.4 - Diagrama representativo da estratificação da atmosfera terrestre e do perfil vertical da temperatura da atmosfera (adaptado de http://www.mundofisico.joinville.udesc.br/imagem.php?idImagem=440 em linha 11-12-2007).....	15
Figura 2.5 - Diagrama representativo do espectro electromagnético (adaptado de http://www.chem.ucalgary.ca/courses/351/Carey5th/Ch13/1301.gif em linha 11-12-2007)	17
Figura 2.6 - Diagrama representativo de algumas das bandas de absorção de alguns gases minoritários da atmosfera terrestre que são detectados pelos instrumentos GOME e SCIAMACHY (em http://www.iup.uni-bremen.de/sciamachy/ em linha em 26-03-2008).	19
Figura 2.7- Representação gráfica da secção eficaz do Dióxido de Azoto versus comprimento de onda.....	20
Figura 2.8- Representação gráfica da secção eficaz do Ozono versus comprimento de onda.	20
Figura 3.1- Vista exterior do SPATRAM (em http://www.cge.uevora.pt/laboratorio-observatorio/fisica-da-atmosfera.html em linha 03-10-07).....	22
Figura 3.2- As duas principais unidades do SPATRAM: a Unidade Óptica e Mecânica(OMU) e a Unidade de Controlo Electrónico (ECU) (adaptado de (Bortoli,2005)).	22
Figura 3.3- Figura representativa dos vários componentes da Unidade Óptica e Mecânica do SPATRAM: a) a Torre Óptica que é o input primário da radiação, b) Input das fibras ópticas, c) módulo rotativo do espelho , d) monocromador, e) sensor CCD, f) reguladores térmicos, g) Interface da OMU-ECU, h) gerador para a lâmpada de calibração de mercúrio. (adaptado de (Bortoli ,2005))......	22
Figura 3.4- Figura que representa os dois tipos de input no SPATRAM : A)Input da Torre óptica, B) Input das Fibras ópticas adaptada à recepção de radiação C) Input das fibras ópticas. (adaptado de (Bortoli ,2005))......	23
Figura 3.5- Esquema que ilustra o módulo rotativo do espelho e os três possíveis input de radiação (adaptado de (Bortoli,2005)).....	24
Figura 3.6 - A) Esquema que ilustra a constituição do monocromador: Fenda; Diafragma; Rede de difracção; Espelho com a inclinação de 45°(adaptado de (Bortoli,2005)) B) Fotografia do monocromador do SPATRAM.....	24
Figura 3.7- A) Esquema que ilustra a fenda (Bortoli,2005). B) Fotografia do diafragma do SPATRAM.....	25

Figura 3.8- Fotografia da rede de difracção do SPATRAM e da decomposição da luz branca que ela provoca.....	25
Figura3.9 - Aspecto da roda dos filtros instalada no SPATRAM (Bortoli,2005).	26
Figura 3.10- Figura representativa a) da caixa protectora do sensor CCD e do b) sensor CCD (Bortoli,2005).....	26
Figura 3.11- Valores da intensidade da radiação monocromática que atravessa a atmosfera (I_{λ,S_1}) e a intensidade da radiação monocromática num dia de céu limpo ($I_{\lambda,0}$) obtidos com o SPATRAM, para o caso do Ozono.....	32
Figura 3.12- Valores obtidos de $\ln(I_{\lambda,0}/I_{\lambda,S_1})$ versus comprimento de onda para o caso do Ozono.....	32
Figura 3.13- Remoção das baixas frequências por aplicação do filtro. Os valores apresentados são os de $\ln(I_{\lambda,0}/I_{\lambda,S_1}) - \overline{\ln(I_{\lambda,0}/I_{\lambda,S_1})}$ versus comprimento de onda e a secção eficaz diferencial de extinção do Ozono versus comprimento de onda em Angstrom.	33
Figura 4.1- Esquema representativo do comportamento da radiação ao incidir numa rede de difracção reflectiva.....	36
Figura 4.2- Esquema representativo da rede de difracção, do círculo de Rowland (em http://www.spectrogon.com/gratconcave.html em linha 26-03-2008).....	36
Figura 4.3- Lâmpada de calibração	38
Figura 4.4- Gráfico da intensidade do sinal versus número do pixel para a banda espectral centrada em 3337 Å, usando as lâmpadas de Árgon, de Néon, de Mercúrio-Néon e de Mercúrio (Árgon).....	40
Figura 4.5- Gráfico do quociente entre a diferença de dois comprimentos de onda das riscas e a diferença dos números dos pixels que lhe correspondem ($\Delta\lambda_{pix(C)}$) versus a média de dois comprimentos de onda de duas riscas espectrais sucessivas ($\overline{Wl}_{pix(C)}$) para a banda de comprimentos de onda centrado em 3337 Å	41
Figura 4.6- Gráfico da intensidade do sinal versus número do pixel para a banda espectral centrada em 435,8 nm, usando as lâmpada de Árgon, de Cripton, de Xénon e de Mercúrio-Néon	42
Figura 4.7- Gráfico do quociente entre a diferença de dois comprimentos de onda das riscas e a diferença dos números dos pixels que lhe correspondem ($\Delta\lambda_{pix(C)}$) versus a média de dois comprimentos de onda de duas riscas espectrais sucessivas ($\overline{Wl}_{pix(C)}$) para a banda de comprimentos de onda centrado em 4358 Å	44
Figura 4.8- Gráfico da Intensidade versus o número do pixel para a banda centrada em 4358 Å usando a lâmpada de mercúrio.....	47
Figura 4.9- Gráfico da Intensidade versus o comprimento de onda que corresponde à linearização dos dados obtidos para a banda centrada em 4358 Å usando a lâmpada de mercúrio.	47
Figura 5.1- Figura representativa da roda dos filtros onde se encontram adaptados os filtros ND2, BG23, UG11, BG12 e LPAS e um orifício sem filtro (Bortoli, 2005).....	48
Figura 5.2- Gráfico intensidade da radiação versus comprimento de onda para a situação sem filtro.....	50

Figura 5.3- Gráfico intensidade da radiação versus comprimento de onda para a situação com filtro ND2.....	50
Figura 5.4- Gráfico intensidade da radiação versus comprimento de onda para a situação sem filtro.....	50
Figura 5.5- Gráfico intensidade da radiação versus comprimento de onda para a situação com filtro BG23.....	50
Figura 5.6- Gráfico intensidade da radiação versus comprimento de onda para a situação sem filtro.....	51
Figura 5.7- Gráfico intensidade da radiação versus comprimento de onda para a situação com filtro UG11.....	51
Figura 5.8- Gráfico intensidade da radiação versus comprimento de onda para a situação sem filtro.....	52
Figura 5.9- Gráfico intensidade da radiação versus comprimento de onda para a situação com filtro BG12.....	52
Figura 5.10- Gráfico intensidade da radiação versus comprimento de onda para a situação sem filtro.....	52
Figura 5.11- Gráfico intensidade da radiação versus comprimento de onda para a situação com filtro LPAS.....	52
Figura 5.12- Gráfico da transmissividade versus comprimento de onda para o filtro ND2.....	54
Figura 5.13- Gráfico da transmissividade versus comprimento de onda para o filtro BG23.....	54
Figura 5.14- Gráfico da transmissividade versus comprimento de onda para o filtro UG11.....	55
Figura 5.15- Gráfico da transmissividade versus comprimento de onda para o filtro BG12.....	56
Figura 5.16- Gráfico da transmissividade versus comprimento de onda para a situação com filtro LPAS.	56
Figura 6.1- Representação gráfica do fluxo de radiação versus as horas do dia 17 de Abril de 2007 que foi seleccionado como dia de céu limpo e do dia 20 de Maio de 2007 que foi um dia de céu nublado.....	60
Figura 6.2- Representação gráfica da quantidade de ozono presente numa coluna oblíqua (SCD) e o Factor de Massa de Ar (AMF) ao longo do dia 17 de Abril de 2007 em Évora.....	61
Figura 6.3- Representação gráfica da quantidade de ozono presente numa coluna oblíqua (SCD) e do Factor de Massa de Ar (AMF) versus o ângulo solar zenital (SZA) ao longo do dia 17 de Abril de 2007 em Évora.....	61
Figura 6.4- Variação da quantidade de ozono presente numa coluna oblíqua (SCD) versus ângulo solar zenital (SZA) para o dia 17 de Abril de 2007 em Évora, obtida com o SPATRAM.....	62
Figura 6.5- Variação da quantidade total colunar de ozono (VCD) ao longo do dia 17 de Abril de 2007 em Évora, obtida com o SPATRAM.....	63
Figura 6.6- Variação da quantidade total colunar de Ozono (VCD) para um ângulo solar zenital de 87° para o período compreendido entre 01 de Abril de 2007 e 30 de Setembro de 2007, obtido com o SPATRAM durante a manhã (AM) e durante a tarde (PM).....	64

- Figura 6.7- a)** Esquema do satélite EOS- Aura e dos seus constituintes (<http://claudelafleur.qc.ca/images/Aura.gif> [em linha 05-12-2007] **b)** ilustração do Instrumento de Monitorização do Ozono (OMI) (<http://aura.gsfc.nasa.gov/instruments/omi/index.html> em linha 05-12-2007).....65
- Figura 6.8 –** Dados quantidade total colunar de ozono (VCD) , em unidades Dobson (DU) , medido com o SPATRAM e com o OMI entre 1 de Abril e 30 de Setembro de 2007 sobre a cidade de Évora.....66
- Figura 7.1-** Representação gráfica do fluxo de radiação versus as horas do dia 5 de Junho de 2007 que foi seleccionado como dia de céu limpo e para o dia 7 de Junho de 2007 que foi um dia de céu nublado.....70
- Figura 7.2-** Representação gráfica da quantidade de dióxido de azoto presente numa coluna oblíqua (SCD) e o Factor de Massa de Ar (AMF) ao longo do dia 5 de Junho de 2007 em Évora.....71
- Figura 7.3-** Representação gráfica da quantidade de dióxido de azoto presente numa coluna oblíqua (SCD) e o Factor de Massa de Ar (AMF) versus o ângulo solar zenital (SZA) ao longo do dia 5 de Junho de 2007 em Évora....71
- Figura 7.4-** Quantidade de NO₂ presente numa coluna oblíqua (SCD) versus ângulo solar zenital(SZA) para o dia 05 de Junho de 2007 em Évora, obtida com o SPATRAM durante a manhã (AM) e durante a tarde (PM).....72
- Figura 7.5 –** Quantidade total colunar de NO₂ (VCD) ao longo do dia 5 de Junho de 2007 em Évora, obtida com o SPATRAM e a sua recta de regressão linear correspondente.....73
- Figura 7.6 -** Variação da quantidade total colunar de NO₂ (VCD), obtida com o SPATRAM durante a manhã (AM) e durante a tarde (PM), para um ângulo solar zenital de 90° para o período compreendido entre 01 de Abril de 2007 e 30 de Setembro de 2007.....74
- Figura7.7 - a)** Fotografia do satélite ENVISAT. **b)** Localização dos instrumentos a bordo do satélite entre os quais o Advanced Synthetic Aperture Radar (ASAR), Global Ozone Monitoring by Occultation of Stars (GOMOS) , Advanced Along Track Scanning Radiometer (AATSR), MicroWave Radiometer (MWR), Medium Resolution Imaging Spectrometer(MERIS), Michelson Interferometer for Passive Atmospheric Sounding (MIPAS), Radar Altimeter (RA-2), Doppler Orbitography and Radiopositioning Integrated by Satellite (DORIS), Laser Retro-Reflector(LRR) (imagens disponíveis na página oficial da Agência Espacial Europeia).....76
- Figura 7.8-** Variação da da coluna de NO₂ obtida com o SCIAMACHY e com o SPATRAM, em Évora, para um ângulo solar zenital de 90° no período compreendido entre 28 de Maio de 2007 e 30 de Setembro de 2007.....77
- Figura A.1-** Gráfico da intensidade do sinal versus número do pixel para a banda espectral centrada em 2358 Å usando as lâmpadas de Mercúrio-Néon e de Mercúrio (Árgon).....84
- Figura A.2-** Gráfico da intensidade do sinal versus número do pixel para a banda espectral centrada em 3337 Å, usando as lâmpadas de Néon, de Árgon, de Mercúrio-Néon e de Mercúrio (Árgon).....85
- Figura A.3-** Gráfico da intensidade do sinal versus número do pixel para a banda espectral centrada em 3850 Å, usando as lâmpadas de Néon, de Árgon, de Mercúrio-Néon, de Cripton e de Mercúrio (Árgon).....85
- Figura A.4-** Gráfico da intensidade do sinal versus número do pixel para a banda espectral centrada em 4358 Å, usando as lâmpadas de Xénon, de Árgon, de Mercúrio-Néon e de Cripton.....86
- Figura A.5-** Gráfico da intensidade do sinal versus número do pixel para a banda espectral centrada em 4861 Å, usando as lâmpadas de Néon, de Xénon, de Mercúrio (Árgon) e de Mercúrio-Néon.....86

Figura A.6- Gráfico da intensidade do sinal versus número do pixel para a banda espectral centrada em 5331 Å, usando as lâmpadas de Néon, de Cripton e de Mercúrio (Árgon).....	87
Figura A.7- Gráfico da intensidade do sinal versus número do pixel para a banda espectral centrada em 5814 Å, usando as lâmpadas de Néon, de Cripton e de Mercúrio (Árgon).....	87
Figura A.8- Gráfico da intensidade do sinal versus número do pixel para a banda espectral centrada em 6282 Å, usando as lâmpadas de Néon, de Cripton, de Xénon, de Mercúrio-Néon e de Mercúrio (Árgon).....	88
Figura A.9- Gráfico da intensidade do sinal versus número do pixel para a banda espectral centrada em 6734 Å, usando as lâmpadas de Néon, de Cripton, de Xénon e de Árgon.....	88
Figura A.10- Gráfico da intensidade do sinal versus número do pixel para a banda espectral centrada em 7201 Å, usando as lâmpadas de Néon, de Cripton, de Xénon, de Mercúrio-Néon e de Árgon.....	89
Figura A.11- Gráfico da intensidade do sinal versus número do pixel para a banda espectral centrada em 7677 Å, usando as lâmpadas de Néon, de Cripton, de Xénon e de Árgon.....	89
Figura A.12- Gráfico da intensidade do sinal versus número do pixel para a banda espectral centrada em 8195 Å, usando as lâmpadas de Néon, de Cripton, de Xénon e de Árgon.....	90
Figura A.13- Gráfico da intensidade do sinal versus número do pixel para a banda espectral centrada em 8622 Å, usando as lâmpadas de Néon, de Cripton, de Xénon e de Árgon.....	90
Figura A.14- Gráfico do quociente entre a diferença de dois comprimentos de onda das riscas e a diferença dos números dos pixels que lhe correspondem ($\Delta\lambda_{pix(C)}$) versus a média de dois comprimentos de onda de duas riscas espectrais sucessivas ($WI_{pix(C)}$) para a banda de comprimentos de onda centrado em 2358 Å	91
Figura A.15- Gráfico do quociente entre a diferença de dois comprimentos de onda das riscas e a diferença dos números dos pixels que lhe correspondem ($\Delta\lambda_{pix(C)}$) versus a média de dois comprimentos de onda de duas riscas espectrais sucessivas ($WI_{pix(C)}$) para a banda de comprimentos de onda centrado em 3337 Å	91
Figura A.16- Gráfico do quociente entre a diferença de dois comprimentos de onda das riscas e a diferença dos números dos pixels que lhe correspondem ($\Delta\lambda_{pix(C)}$) versus a média de dois comprimentos de onda de duas riscas espectrais sucessivas ($WI_{pix(C)}$) para a banda de comprimentos de onda centrado em 3850 Å	92
Figura A.17- Gráfico do quociente entre a diferença de dois comprimentos de onda das riscas e a diferença dos números dos pixels que lhe correspondem ($\Delta\lambda_{pix(C)}$) versus a média de dois comprimentos de onda de duas riscas espectrais sucessivas ($WI_{pix(C)}$) para a banda de comprimentos de onda centrado em 4358 Å	92
Figura A.18- Gráfico do quociente entre a diferença de dois comprimentos de onda das riscas e a diferença dos números dos pixels que lhe correspondem ($\Delta\lambda_{pix(C)}$) versus a média de dois comprimentos de onda de duas riscas espectrais sucessivas ($WI_{pix(C)}$) para a banda de comprimentos de onda centrado em 4861 Å	93
Figura A.19- Gráfico do quociente entre a diferença de dois comprimentos de onda das riscas e a diferença dos números dos pixels que lhe correspondem ($\Delta\lambda_{pix(C)}$) versus a média de dois comprimentos de onda de duas riscas espectrais sucessivas ($WI_{pix(C)}$) para a banda de comprimentos de onda centrado em 5331 Å	93

Figura A.20- Gráfico do quociente entre a diferença de dois comprimentos de onda das riscas e a diferença dos números dos pixels que lhe correspondem ($\Delta\lambda_{pix(C)}$) versus a média de dois comprimentos de onda de duas riscas espectrais sucessivas ($\overline{\lambda}_{pix(C)}$) para a banda de comprimentos de onda centrado em 5814 Å94

Figura A.21- Gráfico do quociente entre a diferença de dois comprimentos de onda das riscas e a diferença dos números dos pixels que lhe correspondem ($\Delta\lambda_{pix(C)}$) versus a média de dois comprimentos de onda de duas riscas espectrais sucessivas ($\overline{\lambda}_{pix(C)}$) para a banda de comprimentos de onda centrado em 6282 Å94

Figura A.22- Gráfico do quociente entre a diferença de dois comprimentos de onda das riscas e a diferença dos números dos pixels que lhe correspondem ($\Delta\lambda_{pix(C)}$) versus a média de dois comprimentos de onda de duas riscas espectrais sucessivas ($\overline{\lambda}_{pix(C)}$) para a banda de comprimentos de onda centrado em 6734 Å95

Figura A.23- Gráfico do quociente entre a diferença de dois comprimentos de onda das riscas e a diferença dos números dos pixels que lhe correspondem ($\Delta\lambda_{pix(C)}$) versus a média de dois comprimentos de onda de duas riscas espectrais sucessivas ($\overline{\lambda}_{pix(C)}$) para a banda de comprimentos de onda centrado em 7201 Å95

Figura A.24- Gráfico do quociente entre a diferença de dois comprimentos de onda das riscas e a diferença dos números dos pixels que lhe correspondem ($\Delta\lambda_{pix(C)}$) versus a média de dois comprimentos de onda de duas riscas espectrais sucessivas ($\overline{\lambda}_{pix(C)}$) para a banda de comprimentos de onda centrado em 7677 Å96

Figura A.25- Gráfico do quociente entre a diferença de dois comprimentos de onda das riscas e a diferença dos números dos pixels que lhe correspondem ($\Delta\lambda_{pix(C)}$) versus a média de dois comprimentos de onda de duas riscas espectrais sucessivas ($\overline{\lambda}_{pix(C)}$) para a banda de comprimentos de onda centrado em 8195 Å96

Figura A.26- Gráfico do quociente entre a diferença de dois comprimentos de onda das riscas e a diferença dos números dos pixels que lhe correspondem ($\Delta\lambda_{pix(C)}$) versus a média de dois comprimentos de onda de duas riscas espectrais sucessivas ($\overline{\lambda}_{pix(C)}$) para a banda de comprimentos de onda centrado em 8622 Å97

Índice de Tabelas

Tabela 2.1- Contribuição dos componentes maioritários do ar seco, até 80 km (Miranda,2001).....	3
Tabela 2.2- Contribuição de alguns gases de concentração minoritária para a composição da atmosfera (Miranda,2001).....	4
Tabela 2.3- Algumas das características das camadas da atmosfera: Troposfera, da Estratosfera, da Mesosfera e da Termosfera.	16
Tabela 3.1- Algumas das vantagens e desvantagens da utilização da Espectroscopia de Absorção Óptica Diferencial (DOAS).....	28
Tabela 4.1- Registo dos valores do pixel da risca de referência (Pixref), assim como os comprimentos de onda das riscas que lhe correspondem (Wlref), a média de dois comprimentos de onda de duas riscas sucessivas ($Wl_{pix(C)}$) e o quociente entre a diferença de dois comprimentos de onda das riscas e a diferença dos números dos pixels que lhe correspondem ($\Delta\lambda_{pix(C)}$), em Angstrom, para a banda centrada em 3337 Å.....	41
Tabela 4.2- Registo dos valores do o pixel da risca de referência (Pixref), assim como os comprimentos de onda das riscas que lhe correspondem (Wlref), a média de dois comprimentos de onda de duas riscas sucessivas ($Wl_{pix(C)}$) e o quociente entre a diferença de dois comprimentos de onda das riscas e a diferença dos números dos pixels que lhe correspondem ($\Delta\lambda_{pix(C)}$), em Angstrom, para a banda centrada em 4358 Å.....	43
Tabela 4.3- Registo dos valores do pixel da risca de referência (Pixref), assim como os comprimentos de onda das riscas que lhe correspondem (Wlref), a média de dois comprimentos de onda de duas riscas sucessivas ($Wl_{pix(C)}$) e o quociente entre a diferença de dois comprimentos de onda das riscas e a diferença dos números dos pixels que lhe correspondem ($\Delta\lambda_{pix(C)}$) e dos valores de K_1 e K_2 obtidos utilizando as lâmpadas espectrais assim como os erros associados a estes valores.....	45
Tabela 5.1 – Valores experimentais obtidos com o SPATRAM para as bandas espectrais, para a percentagem da redução da intensidade da radiação incidente, e para a transmissividade dos filtros ND2, BG23, UG11, BG12, LPAS.....	57
Tabela 8.1 - Registo dos valores de K_1 e K_2 obtidos utilizando as lâmpadas espectrais assim como os erros associados a estes valores.....	79
Tabela 8.2 – Valores experimentais obtidos com o SPATRAM para as bandas espectrais, para a percentagem da redução da intensidade da radiação incidente, e para a transmissividade dos filtros ND2, BG23, UG11, BG12, LPAS..	80

Lista de Acrónimos

AATSR - Advanced Along Track Scanning Radiometer
AMEFCO - Atmospheric Model for Enhancement Factor Computation
AMF- Air Mass Factor
ASAR- Advanced Synthetic Aperture Radar
CCD - Charged Coupled Device
CFC - Clorofluorcarboneto
CGE-EU- Centro de Geofísica da Universidade de Évora
DOAS - Differential Optical Absorption Spectroscopy
DORIS - Doppler Orbitography and Radiopositioning Integrated by Satellite
DU- Dobson Unit
ECU - Unidade de Controle Electrónico
ENEA -Ente per le Nuove Tecnologie, l'Energia e l'Ambiente
ENVISAT - Environmental Satellite
ESA - European Space Agency
GAW- Global Atmosphere Watch
GOME- Global Ozone Monitoring Experiment
GOMOS - Global Ozone Monitoring by Occultation of Stars
ISAC- Institute of Atmospheric Sciences and Climate
LIDAR- Light Detection and Ranging
LRR-Laser Retro-Reflector
MERIS - Medium Resolution Imaging Spectrometer
MIPAS - Michelson Interferometer for Passive Atmospheric Sounding
MWR- MicroWave Radiometer
OMI (Ozone Monitoring Instrument)
OMM - Organização Meteorológica Mundial
OMU - Unidade Óptica e Mecânica
RA-2- Radar Altimeter
RTM- Radiative Transfer Model
SCD – Slant Column Density
SCIAMACHY (SCanning Imaging Absorption SpectroMeter for Atmospheric CHartography)
SPATRAM- (UV-Vis. Spectrometer for Atmospheric TRacers Monitoring
SSE- Sum of Squared Errors
SST – Total Sum of Squares
SZA- Ângulo Solar Zenital
TOMS - Total Ozone Mapping Spectrometer
VCD- Vertical Column Density

Lista de símbolos

C	- concentração do gás absorvente.....	$(\text{moléculas} / \text{m}^{-3})$
dI_{λ}	- atenuação da radiação solar devido à absorção, difusão múltipla e ainda a contribuição de emissões ou de retro-dispersões da radiação.....	$(\text{W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{sr}^{-1} \cdot \mu\text{m}^{-1})$
d	- distância entre as linhas da rede.....	(m)
I_{λ}	- intensidade da radiação incidente.....	$(\text{W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{sr}^{-1} \cdot \mu\text{m}^{-1})$
$I_{\lambda,0}$	- intensidade da radiação monocromática incidente no topo da atmosfera.....	$(\text{W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{sr}^{-1} \cdot \mu\text{m}^{-1})$
I_{λ,S_1}	- intensidade da radiação monocromática que atravessa a atmosfera.....	$(\text{W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{sr}^{-1} \cdot \mu\text{m}^{-1})$
J_{λ}	- função fonte.....	$(\text{W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{sr}^{-1} \cdot \mu\text{m}^{-1})$
K_1	- primeiro parâmetro de dispersão da rede de difracção.....	$(\text{Å} / \text{pixel})$
K_2	- segundo parâmetro de dispersão da rede de difracção.....	(pixel^{-1})
m	- ordem de difracção do raio de luz	
n	- número de dados disponíveis da amostra	
r_{λ}	- coeficiente de reflexão.....	
$SCD_g(\theta, \lambda)$	- quantidade de cada gás presente numa coluna oblíqua.....	$(\text{moléculas} / \text{m}^2)$
T	- temperatura em Kelvin.....	(K)
$VCD_g(\theta, \lambda)$	$(\text{moléculas} / \text{m}^2)$ ou em (DU)
$Wl_{pix(C)}$	- comprimento de onda correspondente ao pixel central, dado pela média de dois comprimentos de onda de riscas sucessivas.....	(m)
α	- ângulo de incidência.....	$(^{\circ})$
β_m	- ângulo de difracção.....	$(^{\circ})$
ρ	- massa volúmica.....	(kg / m^3)
σ	- constante de Stefan-Boltzmann	$(5,67 \times 10^{-8} \text{Wm}^{-2} \text{K}^{-4})$
$\sigma_{\lambda,g}$	- secção eficaz de extinção de cada gás	(m^2)
τ_{λ}	- espessura óptica.....	
χ_{λ}	- secção eficaz mássica.....	(m^2 / kg)
λ	- comprimento de onda.....	(m)

$\Delta\sigma_{\lambda,g}$ - secção eficaz diferencial de extinção.....(m^2)

$\Delta\lambda_{pix(C)}$ - valor do quociente entre a diferença de dois comprimentos de onda das riscas espectrais e a diferença dos números dos pixels que lhe correspondem(m)

Conversão de *moléculas / cm²* em DU..... *factor* = $(1/2,7) \times 10^{16}$

Resumo

Este trabalho consiste na caracterização do espectrómetro SPATRAM (UV-Vis. SPectrometer for Atmospheric TRacers Monitoring) e na aplicação da metodologia DOAS (Differential Optical Absortion Spectroscopy) na determinação da quantidade total colunar de gases vestigiais da atmosfera em particular do ozono e do dióxido de azoto. O primeiro objectivo pôde ser alcançado através da determinação experimental dos parâmetros da dispersão da rede de difracção e da caracterização dos filtros do espectrómetro. A caracterização dos filtros consistiu na identificação das bandas espectrais de cada um, na determinação da percentagem de radiação incidente no sensor CCD e na sua transmissividade. A segunda parte do trabalho consistiu na determinação da quantidade total colunar de ozono e dióxido de azoto sobre Évora. As medidas foram efectuadas com o SPATRAM, instalado no Centro de Geofísica da Universidade de Évora, para o período compreendido entre 1 de Abril e 30 de Setembro de 2007. São ainda apresentadas, para este período, as variações diárias e sazonais da quantidade total colunar destes gases assim como a comparação destes dados obtidos a partir do solo (SPATRAM) com as medições dos instrumentos a bordo de satélites (OMI e SHIAMACHY para o ozono e para o dióxido de azoto, respectivamente).

Characterization of the Spectrometer SPATRAM and application of DOAS' methodology for the retrieval of the total column of trace gases

Abstract

The aim of this work is the characterization of the UV-VIS for Atmospheric Tracers Monitoring (SPATRAM) and the application of DOAS' methodology for the retrieval of the total column of some trace gases, namely Ozone (O₃) and Nitrogen Dioxide (NO₂). In order to reach the first goal the dispersion parameters of the grating are estimated, and by means of measurements with spectral calibration lamps the filters are identified and characterized. This last consists in the spectral band identification of each one, in the rate calculation of incident radiation and the transmission of each filter. The second part of this work deals with the determination of the vertical column for ozone and nitrogen dioxide. To obtain the above mentioned results, the measurements carried out with the SPATRAM between 1st April and 30th September of 2007 are used. The daily and seasonal variations of these gases are also presented and the comparison with the OMI's and SCHIAMACHY's data for ozone and nitrogen dioxide, respectively are accomplished.

Capítulo 1

Introdução

Nos últimos anos a Atmosfera tem vindo a ser alvo de estudos e pesquisas em todo o mundo. A monitorização dos componentes constituintes da atmosfera surge como umas das principais actividades que mobiliza todas as estações de monitorização do planeta. O objectivo destes estudos é fazer a monitorização da concentração de algumas espécies na atmosfera assim como, indirectamente, fazer um controle das emissões antropogénicas de gases poluentes as quais exercem impacto sobre o clima, a longo prazo, e afectam a qualidade do ar, a curto prazo. É neste contexto que aparecem associados aos instrumentos de medição no solo instrumentos a bordo de satélites com o intuito de monitorar esses componentes em escalas espaciais maiores. Para além de monitorar o ozono e outros componentes vestigiais, estes instrumentos têm outras funções tais como estudar a composição, a química e a dinâmica da atmosfera assim como fazer o controlo da qualidade do ar e da concentração de gases de efeito de estufa, avaliar a poluição dos oceanos, monitorar a evolução de mudanças ambientais e climáticas entre outras que não estão associadas ao ambiente tais como a vigilância de navios e topografia. Como exemplo podem salientar-se os instrumentos GOME (Global Ozone Monitoring Experiment), TOMS (Total Ozone Mapping Spectrometer) , OMI (Ozone Monitoring Instrument) e SCIAMACHY (SCanning Imaging Absorption SpectroMeter for Atmospheric CHartographyY, a bordo de satélites com missões ambientais, como é o caso do ENVISAT (Environmental Satellite) e do EOS- AURA, por exemplo. Nas estações instaladas no solo podemos encontrar vários tipos de instrumentos a partir dos quais se pode fazer a monitorização de componentes vestigiais tais como os espectrofotómetros Brewer, espectrómetros Dobson, LIDAR e o espectrómetro SPATRAM ((UV-Vis. Spectrometer for Atmospheric TRacers Monitoring) . Salientam-se ainda outros métodos de monitorização in-situ da qualidade do ar que pode ser feita através de instrumentos a bordo de aviões e instalados em balões. A resultante de todas estas contribuições aparece na forma de uma monitorização global da atmosfera e na disponibilização desses dados e do seu arquivo para estudos actuais e futuros.

O aparecimento de novos instrumentos e de apoios a este tipo de investigação é fulcral para que seja possível a compreensão e possível resolução de alguns problemas ambientais. Assim o aparecimento ou o desenvolvimento de novos instrumentos e de novas técnicas de detecção remota são sempre contribuições positivas para o avançar das ciências do ambiente. O Centro de Geofísica da Universidade de Évora é um dos centros que apoia a investigação na área do Ambiente. Actualmente dispõe de um espectrómetro designado por SPATRAM que permite obter a quantidade total colunar de gases minoritários da atmosfera. O trabalho presente assenta exactamente na questão da monitorização desses componentes a partir dos espectros de absorção da radiação UV-Vis obtidos com o SPATRAM, assim como a sua

comparação com dados correspondentes obtidos com instrumentos a bordo de satélites. É igualmente feita a caracterização do espectrómetro SPATRAM que foi utilizado para fazer esta investigação.

Os objectivos deste trabalho assim como a estrutura da tese encontram-se descritos de seguida.

1.1. Objectivos

Este trabalho tem como objectivos a caracterização óptica dos filtros do espectrómetro SPATRAM assim como a determinação dos parâmetros da dispersão espectral da rede de difracção. Para além deste objectivo foi igualmente feita a determinação da quantidade total colunar de ozono e de dióxido de azoto sobre Évora para o período compreendido entre 01 de Abril e 30 de Setembro de 2007 e a sua respectiva validação com os dados de satélite.

1.2. Estrutura da Tese

Esta tese está dividida em oito capítulos, incluindo a introdução, que serão descritos resumidamente. No capítulo 2 podemos encontrar uma descrição geral da atmosfera que engloba os seus constituintes, o perfil vertical da temperatura assim como os fenómenos que ocorrem na atmosfera. No capítulo 3 encontra-se descrita e ilustrada a constituição do espectrómetro utilizado nas medições efectuadas para este trabalho, ou seja, o SPATRAM. Este capítulo inclui ainda a descrição da metodologia DOAS (Differential Optical Absorption Spectroscopy) utilizada no tratamento dos dados obtidos pelo espectrómetro. Os capítulos 4 e 5 foram reservados, respectivamente, à determinação dos parâmetros de dispersão da rede de difracção e à caracterização dos filtros. Estes capítulos incluem as metodologias aplicadas ao tratamento dos dados, assim como a apresentação e discussão de resultados. Os capítulos 6 e 7 incidem na aplicação da metodologia DOAS à determinação da quantidade total colunar de ozono e de dióxido de azoto sobre Évora para o período compreendido entre 01 de Abril e 30 de Setembro de 2007 e a sua posterior comparação com os mesmos resultados obtidos pelo OMI e pelo SCHIAMACHY, ambos instrumentos instalados a bordo de satélites. No capítulo 8 encontram-se as considerações e as conclusões finais onde são apresentadas as conclusões tiradas ao longo deste estudo assim como as perspectivas de trabalho futuro. Há ainda um anexo contendo os espectros das lâmpadas de calibração assim como os gráficos dos quais se retiraram os valores dos parâmetros de dispersão da rede de difracção que foram usados no capítulo 4.

Capítulo 2

A Atmosfera Terrestre: A constituição da atmosfera e os processos que nela ocorrem

A atmosfera é uma camada gasosa que envolve o globo terrestre e cuja dinâmica e circulação planetária é condicionada pelos movimentos de rotação e translação da Terra. A atmosfera tem um papel crucial para a vida das diferentes espécies no planeta uma vez que actua como filtro das radiações solares e terrestres. É nela que ocorrem vários processos que alimentam o sistema climático terrestre e a sua composição e estrutura térmica são compatíveis com a biosfera permitindo a ocorrência de amplitudes térmicas aceitáveis para a maioria dos seres vivos e a existência de água nas diferentes fases, designadamente a fase líquida. A atmosfera encontra-se em contacto directo com o solo e com os oceanos havendo, naturalmente, uma interacção entre todos eles através de fluxos de matéria, de energia e de momento angular.

2.1 A composição da atmosfera

O ar que constitui a atmosfera é uma mistura de vários gases, cada um com as suas propriedades e independentes uns dos outros. A atmosfera é constituída por ar seco (que tem componentes permanentes e variáveis) e por ar húmido (que é a mistura de ar seco com o vapor de água).

O ar seco é constituído por Azoto (N_2), Oxigénio (O_2) e Árgon (Ar), designados por componentes permanentes, que perfazem 99,96% deste, sendo os restantes 0,04% gases inertes tais como o Hélio (He), Néon (Ne), Cripton (Kr), Xénon (Xe), Hidrogénio (H_2), Ozono (O_3), Dióxido de Carbono (CO_2), Metano (CH_4), compostos Halogenados como, por exemplo os Clorofluorcarbonetos (CFCs), Óxido nitroso (N_2O) e Aerossóis conhecidos por componentes vestigiais ou minoritários da Atmosfera. Além dos constituintes gasosos e sólidos existem ainda, na atmosfera, as nuvens.

De seguida podemos encontrar na tabela 2.1 e na tabela 2.2 a concentração volúmica dos constituintes maioritários e minoritários da Atmosfera Terrestre, respectivamente.

Tabela 2.1- Contribuição dos componentes maioritários do ar seco, até 80 km (Miranda, 2001).

Componente	Concentração Volúmica %
Azoto	78,08
Oxigénio	20,95
Árgon	0,930

Tabela 2.2- Contribuição de alguns gases de concentração minoritária para a composição da atmosfera (Miranda, 2001).

Componente	Concentração Volúmica %
Dióxido de Carbono	0,036
Metano	0,00017
Óxido Nitroso	0,00003
Ozono	0,000004
Aerossóis	0,000001
Clorofluorcarbonetos	0,00000001
Vapor de água	0 a 4

O Azoto, o Árgon, o Oxigénio e o Hidrogénio são gases fixos, isto quer dizer que a sua concentração não varia até 80 km de altitude. Uma vez que a proporção dos componentes do ar não sofre variações consideráveis consideramos que a composição da atmosfera é uniforme até aos 80 km de altitude designando esta camada por Homosfera. Acima desta altitude a atmosfera apresenta uma composição heterogénea por isso designamos essa camada como Heterosfera. É na Heterosfera que os gases estão dispostos também em camadas de diferentes composições e pesos moleculares. A camada mais baixa é composta de Azoto, a seguir aparecerá o Oxigénio, a outra região mais acima é dominada pelo Hélio e por fim pode encontrar-se o Hidrogénio.

Em termos de processos atmosféricos e interacção de sistemas os componentes fixos referidos anteriormente não têm muita importância. No entanto os gases vestigiais, entre os quais o dióxido de carbono e o vapor de água, têm um papel fundamental para a manutenção da temperatura média global do planeta compatível com a vida.

De seguida serão apresentados os ciclos de alguns gases tais como o Azoto, Oxigénio, Dióxido de Carbono e o Ozono e a descrição de outros componentes constituintes da atmosfera terrestre como por exemplo o Vapor de Água, os Aerossóis e os Clorofluorcarbonetos.

2.1.1 Azoto

O Azoto é o constituinte maioritário da atmosfera e desempenha um papel importante na produção de aminoácidos, proteínas e ácidos nucleicos indispensáveis aos seres vivos. Apesar de ser o gás mais abundante da atmosfera não se encontra disponível para ser utilizado pelas plantas e animais sem que passe por alguns processos de conversão. Em primeiro lugar o azoto precisa de ser fixado por bactérias do solo que geralmente encontram-se nas raízes das plantas (por exemplo: leguminosas, soja, trevo) – *fixação biológica*. É nessa altura que o azoto do ar é transformado em iões amónio e nitrato, tornando-os acessíveis às plantas – *nitrificação* – que os absorvem e os transformam em aminoácidos e noutros compostos de azoto -

assimilação. Os animais, ao se alimentarem das plantas, vão ter acesso a esse azoto, libertando-o novamente através dos seus desperdícios orgânicos que serão decompostos por bactérias e fungos, que são também responsáveis pela decomposição de outras matérias orgânicas mortas – *mineralização*. O azoto (N_2) volta a ser restituído à atmosfera através de bactérias que utilizam nitratos como forma de respiração e libertam azoto no estado gasoso - *desnitrificação*. Na figura seguinte encontra-se um esquema simplificado que ilustra o ciclo do azoto, isto é, o processo pelo qual o azoto circula pela atmosfera, plantas e solo e volta novamente à atmosfera.

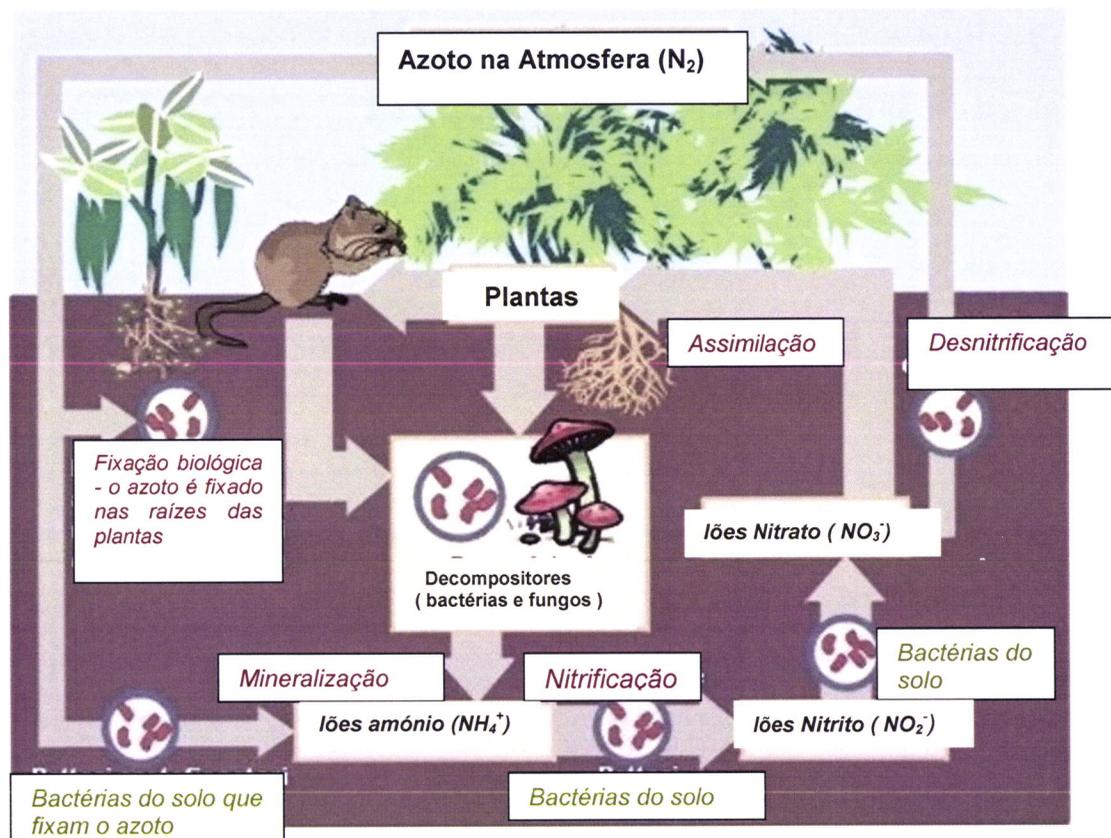


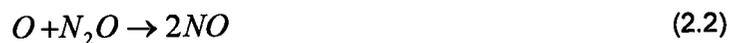
Figura 2.1- O Ciclo do Azoto (adaptado de http://www.uwsp.edu/geo/faculty/ritter/geoq101/textbook/earth_system/biogeochemical_cycles.html em linha 19-12-2007).

Há ainda outros processos que participam no ciclo do azoto, tais como a *fixação industrial* a partir do qual é produzido o amoníaco que é, posteriormente, utilizado nos fertilizantes e a *fixação atmosférica*. Este último ocorre através dos relâmpagos que separam os átomos de azoto permitindo que estes se liguem ao oxigénio do ar formando o monóxido de azoto. Este gás chega ao solo depois de ter sido dissolvido na água da chuva tal como aconteceu ao monóxido e dióxido de azoto resultantes da *combustão de combustíveis fósseis* das centrais térmicas de energia e dos motores dos automóveis. Falta ainda referir outro processo designado por *eutrofização* que resulta da adição de azoto a rios e a lagos, por exemplo,

proveniente de compostos de azoto existentes no solo e que, no geral, são nocivos para o ecossistema que o envolve.

2.1.2. Óxido e Dióxido de Azoto (NO_x)

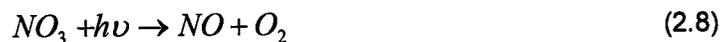
O NO_x engloba os compostos de NO₂ e de NO. A fonte natural destes compostos, na estratosfera é o N₂O, como se pode verificar de seguida:



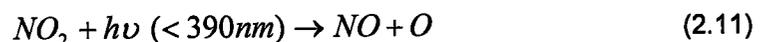
O NO_x apesar de associado, na maioria das vezes, a um poluente participa na formação do ozono de acordo com o ciclo que se segue:



Na baixa estratosfera o ciclo de NO_x predominante é o seguinte:



Uma vez que este trabalho foca em particular o dióxido de azoto salienta-se um dos aspectos mais interessantes da química deste gás que é o seu comportamento diurno e sazonal dependente da luz solar. A concentração do dióxido de azoto é menor do período de maior insolação uma vez que há condições propícias para o desencadeamento das reacções que conduzem ao consumo do gás em questão através da reacção seguinte:

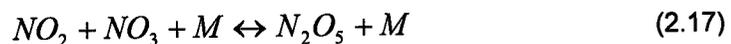


Simultaneamente outras reacções contribuem para a reposição directa ou indirecta do NO₂ na atmosfera, são elas (Singh, 1995):



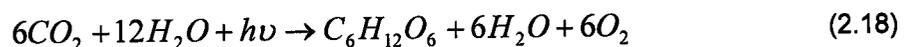


No período compreendido entre as 18h e as 21h as concentrações de NO_2 atingem o seu máximo uma vez que é nesta altura que há uma maior reposição de NO_2 devido à minimização dos processos de remoção através de reacções fotoquímicas. Durante a noite verifica-se a formação e a destruição do NO_2 a partir das seguintes reacções.



2.1.3. Oxigénio

O oxigénio molecular (O_2) é o segundo gás mais abundante que constitui a atmosfera. Este gás é indispensável às necessidades da maioria dos seres vivos que o utilizam na sua respiração. A fotossíntese é o principal processo pela introdução do oxigénio na atmosfera através da seguinte reacção:



Existem ainda outros processos tais como a fotodissociação do vapor de água e do dióxido de azoto pela radiação UV que também produzem este gás como se mostra de seguida.



Por sua vez os processos principais de remoção do oxigénio da atmosfera são a respiração, a oxidação e a decomposição pela matéria orgânica. De seguida encontra-se exemplificada a reacção de decomposição do oxigénio pela matéria orgânica.



Existem, no entanto, outros processos de remoção do Oxigénio são eles, por exemplo, o processo de decomposição de animais e bactérias, o desgaste químico de rochas expostas ou

ainda a formação do Ozono na estratosfera a partir das reacções (2.22) e (2.23) que serão apresentadas em § 2.1.6.2..

2.1.4. Dióxido de carbono

O dióxido de carbono é um produto da combustão, da evaporação dos oceanos e de vários processos orgânicos, como por exemplo a respiração. É continuamente consumido no período diurno pelas plantas devido à fotossíntese e dissolvido pelas águas dos oceanos. Durante a noite é libertado de novo pelas plantas. Ao contrário do que se pensa habitualmente, o dióxido de carbono é essencial para a existência de vida no planeta devido ao seu papel crucial no fenómeno natural do Efeito de Estufa.

2.1.5. Clorofluorcarbonetos

Os clorofluorcarbonetos (CFC) são compostos de origem antropogénica, quimicamente estáveis, sem odor, não tóxicos e de baixo custo de produção. Os CFC's mais comuns são o CFCl_3 (Fréon 11), o CF_2Cl_2 (Fréon 12), $\text{C}_2\text{F}_3\text{Cl}_3$ (Fréon 13) e o $\text{C}_2\text{F}_4\text{Cl}_2$ (Fréon 14). Por serem relativamente inertes, não serem tóxicos, não serem combustíveis nem voláteis têm utilidade nos sistemas dos ar-condicionados, em equipamentos de refrigeração, "sprays", entre outros. Embora os CFC's sejam praticamente inertes nas camadas mais baixas da atmosfera tornam-se agressivos quando atingem o ozono estratosférico, onde os átomos de cloro são libertados e é desencadeado um processo de destruição do ozono como será referido em §2.1.6.3..

2.1.6. Ozono

O ozono é um gás incolor que está presente, naturalmente, na nossa atmosfera. É constituído por três átomos de oxigénio e a sua fórmula química é O_3 . O Ozono foi descoberto através de experiências no laboratório, por volta dos anos 80, mas a sua presença na atmosfera só foi confirmada mais tarde depois de medições químicas feitas na atmosfera. Este gás desempenha um papel de grande importância no sistema climático que será explicitado nos próximos pontos.

2.1.6.1. Localização do Ozono na Atmosfera

Podemos encontrar o ozono em duas regiões da atmosfera: na Estratosfera e na Troposfera. A maior parte deste gás, cerca de 90%, encontra-se na Estratosfera entre, aproximadamente, os 15 e os 50 quilómetros na usualmente designada "camada de ozono" (25-35 km). É nesta zona que o Ozono desempenha um papel vital na vida do planeta, protegendo-o dos raios ultravioleta provenientes do Sol e que são perigosos para a saúde humana, dos animais e das plantas. Na Troposfera o Ozono encontra-se em menor quantidade e, apesar de instável, assume um papel nocivo para a saúde dos seres vivos, dado ser um gás

tóxico. Quanto mais nos aproximamos da superfície da Terra menor é a concentração deste gás, a não ser que devido à poluição do ar produzida pelo Homem esses valores aumentem.

2.1.6.2. A Formação e a Destruição do Ozono na estratosfera

O Ozono forma-se através de vários processos químicos que ocorrem na atmosfera e são desencadeados pela radiação solar. Enquanto que na Estratosfera a formação deste gás ocorre de uma forma natural incluindo reacções que envolvem o oxigénio molecular, na Troposfera envolvem reacções entre gases de origem antropogénica e poluente como por exemplo o NO_x e o CO e CH₄. A reacção destes compostos com a luz solar produz o chamado smog fotoquímico, que tem como característica principal a presença de O₃ na troposfera.

Em 1930, Chapman, de um modo simplificado tentou explicar a formação da camada de ozono estratosférico. Sugeriu que na Estratosfera, a cerca de 20 km de altitude, ocorrem as seguintes reacções de formação do ozono:



A reacção (2.22) traduz a fotodissociação da moléculas de oxigénio pela radiação solar e a reacção (2.23) traduz a junção do oxigénio atómico com o oxigénio molecular na presença de uma substância inerte (M) que cataliza o processo para formar o ozono.

A produção do ozono estratosférico é equilibrada pela sua destruição através das seguintes reacções que ocorrem a cerca de 50 km de altitude também sugeridas por Chapman.



Em (2.24) ocorre a fotodissociação do ozono pela radiação solar e em (2.25) ocorre a destruição do ozono através da reacção deste com o oxigénio atómico. O O₂ e o O, formados a partir de (2.24), vão voltar a combinar-se para dar origem ao O₃ através da reacção (2.23). Estas reacções ocorrem continuamente na presença da radiação solar aqui representada por $h\nu$. Existe ainda uma quinta reacção que traduz a formação de átomos de oxigénio:



Estas reacções (2.22 a 2.26) ocorrem simultaneamente e num estado de equilíbrio o número de moléculas de ozono formadas iguala o número de moléculas destruídas. No entanto, uma grande variedade de compostos químicos antropogénicos e naturais são transportados para a estratosfera e vão reagir com o ozono destruindo-o. Na década de 70 e depois de verificarem que as reacções (2.24) e (2.25) eram insuficientes para explicar a

diminuição da concentração de ozono estas reacções foram generalizadas, de modo a que elas incluíssem três famílias de gases: os radicais OH, os óxidos de azoto e os halogéneos, em particular o cloro e o bromo. Só assim conseguiam explicar os processos que começavam a ocorrer na atmosfera e as baixas concentrações de ozono que eram observadas nas regiões polares, na Primavera, com a chegada da radiação solar a essas regiões. Os ciclos catalíticos propostos foram os seguintes:



Quando o balanço entre as reacções de formação e destruição do ozono não é equilibrado verifica-se um desequilíbrio entre as concentrações de ozono na atmosfera. Uma consequência deste desequilíbrio, aparentemente criado pelo Homem, é a rarefacção da camada do Ozono, associado ao nome comum de "Buraco do Ozono". Isto acontece porque a Estratosfera passa a ser perturbada por compostos de origem antropogénica, tais como os Clorofluorcarbonetos (CFC) ou Fréons, que ao interagirem com a radiação solar libertam átomos de cloro que reagem com o ozono destruindo-o através da reacção (2.31). A destruição do ozono estratosférico pelo cloro é maioritária nos Pólos, em particular no Pólo Sul, enquanto que os compostos de bromo, presentes por exemplo nos Halóns, contribuem para a diminuição significativa do ozono nas latitudes médias. É sabido que a origem do cloro e do bromo não é proveniente só da acção humana, mas é o seu aumento na atmosfera em conjunto com outros factores que provoca o agravamento deste problema. Naturalmente as fontes de cloro e bromo também são produzidas pelos ecossistemas terrestres e marítimos. Por exemplo, o $CHBr_3$ é libertado pelo oceano para a atmosfera, mas contribui apenas em cerca de 15% para a concentração do Bromo na estratosfera.

2.1.6.3. Outras reacções de destruição do ozono na estratosfera

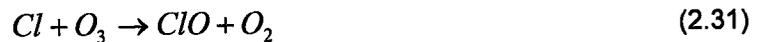
Por serem relativamente inertes os CFC são transportados e sem qualquer modificação até à Estratosfera onde a radiação UV causa a sua decomposição de acordo com as reacções seguintes:



Para além da introdução do cloro devido à actividade antropogénica, este gás também é introduzido na estratosfera através de erupções vulcânicas, pela queima de florestas, pelos

aviões supersónicos, pelas explosões nucleares e outros acontecimentos de ordem natural. No entanto pensa-se que os CFC de origem antropogénica sejam os responsáveis maioritários na depleção da camada de ozono.

O efeito dos átomos de cloro no ozono da Estratosfera, pode ser esquematizado do seguinte modo:



O resultado global da reacções (2.31) e (2.32) é a remoção efectiva do Ozono da estratosfera através da seguinte reacção:



Repare que os átomos de cloro desempenham um papel de catalisador das reacções (2.31) e (2.32) e por isso nunca são consumidos estando, por isso, sempre disponíveis para participar várias vezes nestas reacções.

Embora a depleção da camada de ozono ocorra em todo o planeta, verifica-se que em certas zonas a concentração deste gás baixou muito, como é o caso da Antártida especialmente durante os meses de Setembro e Outubro (Primavera na Antártida) . Esta rarefacção da camada de Ozono no Hemisfério Sul é devida à combinação de vários factores bastante específicos que transforma esta zona num local propício à diminuição da concentração deste gás. Durante o Inverno, na Antártida, as temperaturas atingem os -80°C e como consequência o pouco vapor de água presente na estratosfera forma nuvens de cristais de gelo designadas por Polar Stratospheric Clouds. Nas superfícies desses cristais há a conversão de compostos de cloro e de óxidos de azoto em formas activas capazes de destruir o ozono através de reacções que são desencadeadas pela radiação solar. Esta radiação solar aparece na Primavera Austral depois de seis meses de noite polar. A destruição do ozono dá-se nos meses de Setembro e Outubro quando sobre a Antártida existe um vórtice circumpolar que está isolado da circulação atmosférica global. Este vórtice aprisiona todas as espécies activas que reagem com o ozono e que o levam a ser consumido. Quando o vórtice circumpolar enfraquece, em Novembro, há intrusão de massas de ar quente provenientes das latitudes médias que levam à vaporização das nuvens de cristais de gelo fazendo com que a concentração de ozono regresse aos valores normais. A situação no Ártico não é considerada tão crítica porque o vórtice polar nessa zona não é tão definido como é na Antártida e as temperaturas na estratosfera não são tão baixas. Na figura seguinte ilustra-se a baixa concentração do Ozono na Antártida durante a Primavera Austral entre 1995 e 2006.

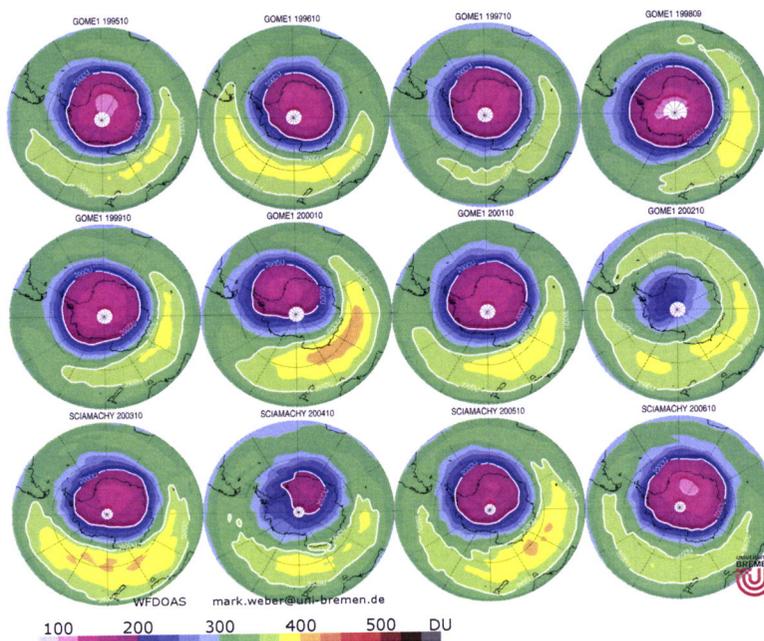


Figura 2.2- As baixas concentrações de ozono na Antártida durante a Primavera Austral desde 1995 (em cima à esquerda) até 2006 (em baixo à direita) (em <http://www.iup.uni-bremen.de/qome/> em linha 19-12-2007).

Quanto menos ozono estiver disponível na estratosfera maior será a quantidade de radiação UV que atinge a superfície do planeta. Isto traz consequências graves ao nível da saúde, uma vez que a radiação UV afecta os animais e as plantas, aumenta o risco de cancro da pele devido às mutações genéticas que provoca, pode levar ao aparecimento de cataratas e também tem impacto no sistema imunitário. Estas e outras preocupações estão no cerne da ratificação de um tratado entre mais de 40 países que visa a redução para cerca de metade da produção antropogénica de CFC que foi designado por Protocolo de Montreal. No entanto os efeitos da diminuição da emissão dos CFC não serão imediatos porque uma vez na atmosfera, as moléculas de CFC podem levar muitos anos a chegar à Estratosfera e uma vez lá, podem ficar activos durante décadas.

2.1.6.4. A distribuição planetária do ozono

A concentração do ozono na atmosfera pode ser obtida a partir de medições directas ou indirectamente por detecção remota. As medidas directas do Ozono são aquelas que requerem que o ar passe directamente pelo instrumento. Exemplos disto são as ozonsondas e os sensores a bordo de aviões comerciais e de pesquisa. As técnicas remotas de medição do ozono consistem na detecção deste gás a grandes distâncias do instrumento sem interferência directa com o meio onde se pretende medir o ozono. A título de exemplo salientam-se os satélites e alguns instrumentos instalados no solo. Os valores obtidos para a concentração total de ozono são obtidos em unidades Dobson (DU). Os valores típicos para as concentrações deste composto variam entre os 200 e os 500 DU conforme a região do globo. Uma unidade

Dobson equivale a uma coluna atmosférica de ozono de 0,01 mm de espessura nas condições normais de pressão e temperatura.

A quantidade total colunar de ozono sobre a superfície da Terra varia espacialmente (longitude e latitude) e temporalmente (diariamente, sazonalmente, ao longo das décadas, com a actividade solar). A distribuição planetária do ozono não é devida unicamente ao balanço entre a sua destruição e a sua formação, mas também é devido às circulações atmosféricas do planeta. Os valores mais significativos de ozono verificam-se nas zonas de médias e altas latitudes como resultado da circulação do ar na estratosfera conhecida por circulação de Brewer-Dobson que transporta, em direcção aos pólos durante o período do Outono e do Inverno, o ar rico em ozono proveniente dos trópicos repondo assim temporariamente os valores nas regiões polares, designadamente na Antártida. Nas zonas dos trópicos e nas zonas equatoriais, ao longo do ano, apresentam-se valores baixos de ozono devido à circulação na estratosfera, apesar desta ser a zona de maior produção de ozono e por ser aqui que há uma maior incidência de radiação solar (UV) durante todo o ano. Este transporte do ar rico em ozono desde a troposfera até às zonas da alta estratosfera, desde os trópicos até aos pólos demora cerca de 4 a 5 meses. Esta circulação é máxima no Inverno e na Primavera do Hemisfério Norte e as ondas planetárias também são mais fortes e variáveis neste hemisfério. Estes dois condicionantes dão origem a concentrações de ozono mais elevadas no Ártico entre Fevereiro e Abril (superiores a 400 DU) e mais baixas na Antártida entre Setembro e Outubro (inferiores a 200 DU). As figuras seguintes mostram a distribuição global da coluna total de Ozono, salientando as menores concentrações de Ozono nas zonas tropicais e equatoriais. Pode verificar-se que em Outubro a concentração de Ozono, na Antártida apresenta valores muito baixos. Estes valores de concentração traduzem a rarefacção na camada de ozono ainda presente nesta zona do Pólo Sul. Estas figuras foram obtidas com o instrumento TOMS (Total Ozone Mapping Spectrometer) a bordo do satélite NASA Nimbus-7. Durante a noite polar o TOMS não efectua quaisquer medidas, sendo que, da observação das figuras, esta falta traduz-se em zonas pintadas de branco.

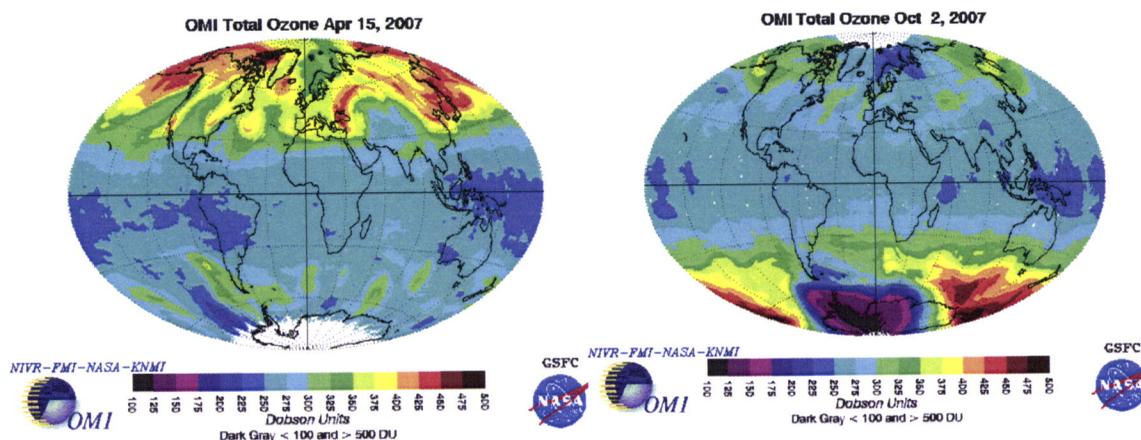


Figura 2.3 - Distribuição planetária do Ozono para os dias 15 de Abril e 2 de Outubro de 2007 obtido pelo Instrumento de Monitorização do Ozono (OMI) (em http://toms.gsfc.nasa.gov/ozone/ozone_v8.html em linha em 6-12-2007).

Verifica-se ainda que a concentração total de Ozono, no Hemisfério Norte, é maior nas latitudes médias durante Abril e Maio e vai diminuindo à medida que se aproxima dos meses de Setembro e Outubro onde são registados os valores mais baixos. No Hemisfério Sul de Março a Maio são registados os valores mais baixos enquanto que os valores mais altos registam-se em Setembro e Outubro.

2.1.7. Aerossóis

Os aerossóis são partículas sólidas ou líquidas em suspensão na atmosfera. São principalmente sais e poeiras. Os aerossóis podem ser produzidos de modo natural os quais perfazem cerca de 89% da produção total. Menos significativa é a produção de aerossóis pela actividade humana que está associada à produção secundária de sulfatos a partir do dióxido de enxofre (SO_2), originados na combustão de carvão e de petróleo. Os aerossóis são mais abundantes perto da superfície da Terra podendo no entanto ser encontrados em níveis mais elevados da atmosfera uma vez que são levados pelas correntes ascendentes de ar ou em situações de violentas explosões vulcânicas.

Estas partículas influenciam os processos atmosféricos porque actuam como núcleos de condensação desempenhando um papel importante na formação das nuvens e do nevoeiro, absorvem e difundem a radiação solar, podendo conduzir a situações de arrefecimento à superfície ou no topo da atmosfera. Contribuem para reduzir a visibilidade horizontal (bruma) e aumentam a turvação da atmosfera.

2.1.8. Vapor de água

O vapor de água é muito importante pelo seu papel no efeito de estufa natural, uma vez que, tal como o dióxido de carbono tem a capacidade de absorver a radiação terrestre. É também importante porque é o principal componente do ramo aéreo do ciclo hidrológico.

Como já foi referido anteriormente, a concentração do vapor de água é muito variável na atmosfera, e depende essencialmente da temperatura. O valor médio global de vapor de água na atmosfera é de 1% do ar húmido em volume e nas regiões tropicais esse valor pode chegar aos 4%.

2.1.9. Outros gases

As emissões industriais, dos transportes e as combustões são fontes de gases como o dióxido de enxofre (SO_2), o dióxido e o monóxido de carbono entre outros. Também a criação de gado, os arrozais, a decomposição da matéria orgânica, a actividade vulcânica e a decomposição de lixos são fontes destes e de outros gases que contribuem para a poluição atmosférica (por exemplo chuvas ácidas).

2.2 A Estrutura da atmosfera

A estrutura térmica da atmosfera

Podemos dividir a atmosfera em várias camadas com base na variação da temperatura de cada zona à medida que a altitude aumenta. Estas camadas são a Troposfera, a Estratosfera, a Mesosfera e a Termosfera. Entre as fronteiras destas camadas encontramos zonas quase isotérmicas designadas por Tropopausa, Estratopausa e Mesospausa. Na figura seguinte encontramos esquematizadas todas estas zonas.

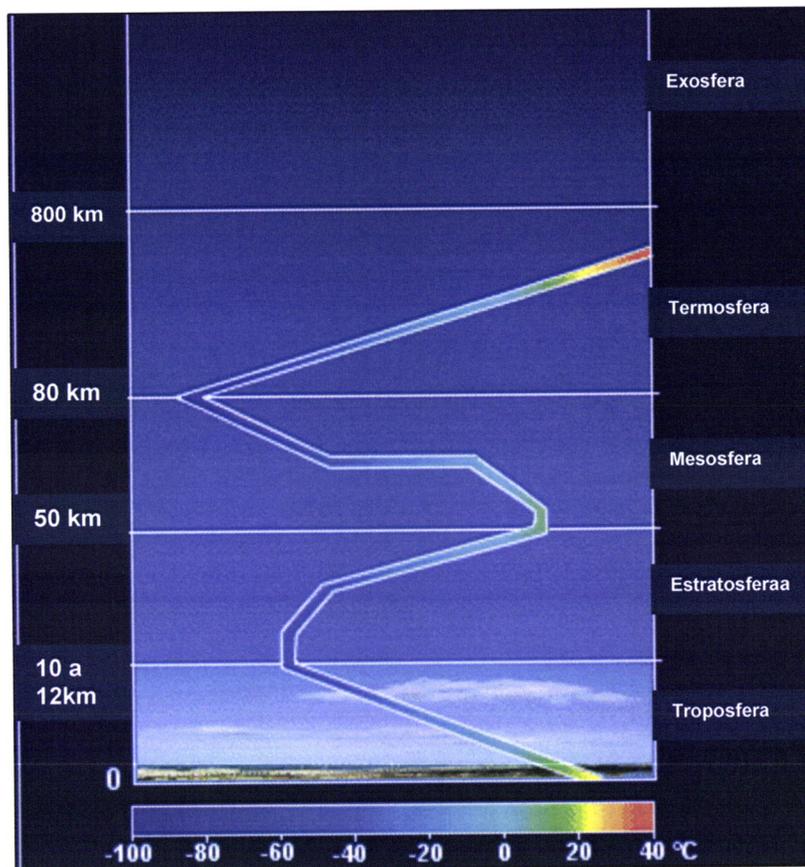


Figura 2.4 - Diagrama representativo da estratificação da atmosfera terrestre e do perfil vertical da temperatura da atmosfera (adaptado de <http://www.mundofisico.joinville.udesc.br/imagem.php?idImagem=440> em linha 11-12-2007).

Na tabela seguinte podemos encontrar algumas das características das camadas da atmosfera relacionadas com a estrutura térmica da mesma.

Tabela 2.3- Algumas das características das camadas da atmosfera: Troposfera, da Estratosfera, da Mesosfera e da Termosfera.

Designação da camada da atmosfera	Localização	Características
Troposfera	Dos 0 aos 12 km de altitude, aproximadamente.	É a camada mais baixa onde vivemos e onde a temperatura decresce até aos 12 km de altitude. O gradiente vertical de temperatura ambiental tem o valor médio de 6,5°C por quilómetro. Isto quer dizer, que idealmente, à medida que subimos um quilómetro em altitude a temperatura baixa em média 6,5°C. Este valor não é constante e pode variar durante o dia, e de local para local. A diminuição de temperatura dá-se porque afastamo-nos da superfície da Terra, que é a fonte de calor. É nesta camada que ocorrem os fenómenos meteorológicos: a maioria das nuvens, a precipitação, as tempestades.
Estratosfera	Dos 12 aos 50 km de altitude, aproximadamente.	Na estratosfera a temperatura mantém-se constante até à altitude de 20 km, e depois aumenta até à estratopausa que se encontra a aproximadamente 50Km de altura. O aumento da temperatura na estratosfera, com o seu máximo a cerca de 50km de altitude, está relacionado com a maior absorção da radiação UV a esta altitude, ou seja na região de destruição do ozono (equações 2.24 e 2.25). A estratosfera é, portanto, uma região que apresenta um gradiente vertical de temperatura positivo.
Mesosfera	Dos 50 aos 80 km de altitude, aproximadamente.	A temperatura volta a diminuir, nesta terceira “ camada” da atmosfera, com aproximadamente de 30Km de espessura. A cerca de 80 km de altitude, na mesopausa, atingem-se as temperaturas mais baixas de toda a atmosfera.
Termosfera	Acima dos 80 km de altitude.	Em último lugar temos a Termosfera, cujo limite superior ainda não se encontra bem definido. As temperaturas aumentam novamente talvez devido à absorção, por parte das moléculas de oxigénio e azoto, da radiação solar de alta energia. Supõe-se que as temperaturas atinjam os 1000°C e que o limite superior ronde os 1000 km de altitude. Costuma considerar-se a zona acima dos 800 km de altitude como sendo a <i>exosfera</i> , que é uma camada cujo limite superior coincide com o espaço interplanetário.

2.3 Processos que ocorrem na atmosfera

2.3.1. Processos radiativos

A cerca de 150 milhões de quilómetros da Terra encontra-se uma poderosa fonte de energia, o Sol, cuja temperatura à superfície ronda os 6 000K. A energia proveniente do Sol é energia radiante que se propaga sob a forma de ondas electromagnéticas à velocidade da luz. Estas ondas têm comprimentos de onda diferentes e são elas que constituem o espectro electromagnético, que é apresentado de seguida.

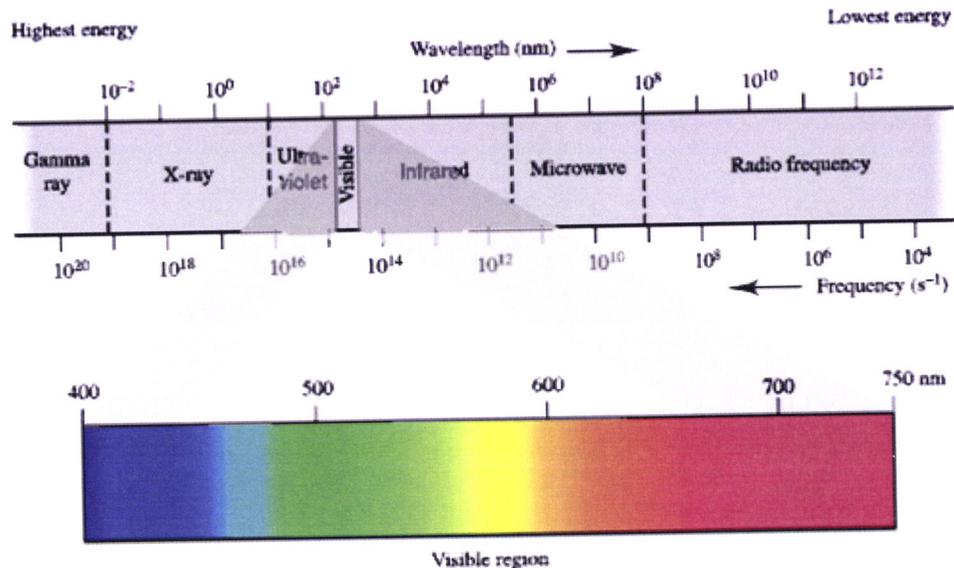


Figura 2.5 - Diagrama representativo do espectro electromagnético (adaptado de <http://www.chem.ucalgary.ca/courses/351/Carey5th/Ch13/1301.gif> em linha 11-12-2007) .

O Sol emite todas as formas de radiação mas em quantidades diferentes. Emite cerca de 40 % de luz visível (4- 7 μm), 50% na zona de comprimentos de onda superiores à região espectral do visível e somente 10% de radiação com comprimento de onda inferior à radiação visível .

A quantidade da energia proveniente do Sol que incide no topo da atmosfera depende da altura do ano, do dia e da latitude. A quantidade de energia solar distribuída que chega , em média, por unidade de tempo e unidade de área à “superfície” exterior da atmosfera é 338 Wm^{-2} . Este valor é cerca de $\frac{1}{4}$ da “constante” solar (s). A designação de constante, não é totalmente correcta uma vez que a actividade solar não é constante, havendo por isso flutuações. A “constante” solar é o módulo do vector de Pointing do campo electromagnético do Sol, num ponto do espaço situado a uma distância do Sol, igual à distância média da Terra ao Sol, ou seja, é a energia radiante proveniente do Sol que na unidade de tempo atravessa a unidade de área sobre uma esfera cujo raio é a distância média da Terra ao Sol. O seu valor é aproximadamente $s \approx 1360 \text{ W} / m^2$. A variabilidade da energia radiante proveniente do Sol recebida à superfície do globo varia principalmente com a latitude. Por exemplo nas zonas

gases vestigiais é quase inexistente, ao contrário dos CFCs que conseguem absorver a radiação nesta banda espectral que é designada por Janela Espectral. Na figura seguinte encontramos uma figura que dá uma ideia geral das bandas de absorção de alguns gases absorventes da radiação solar.

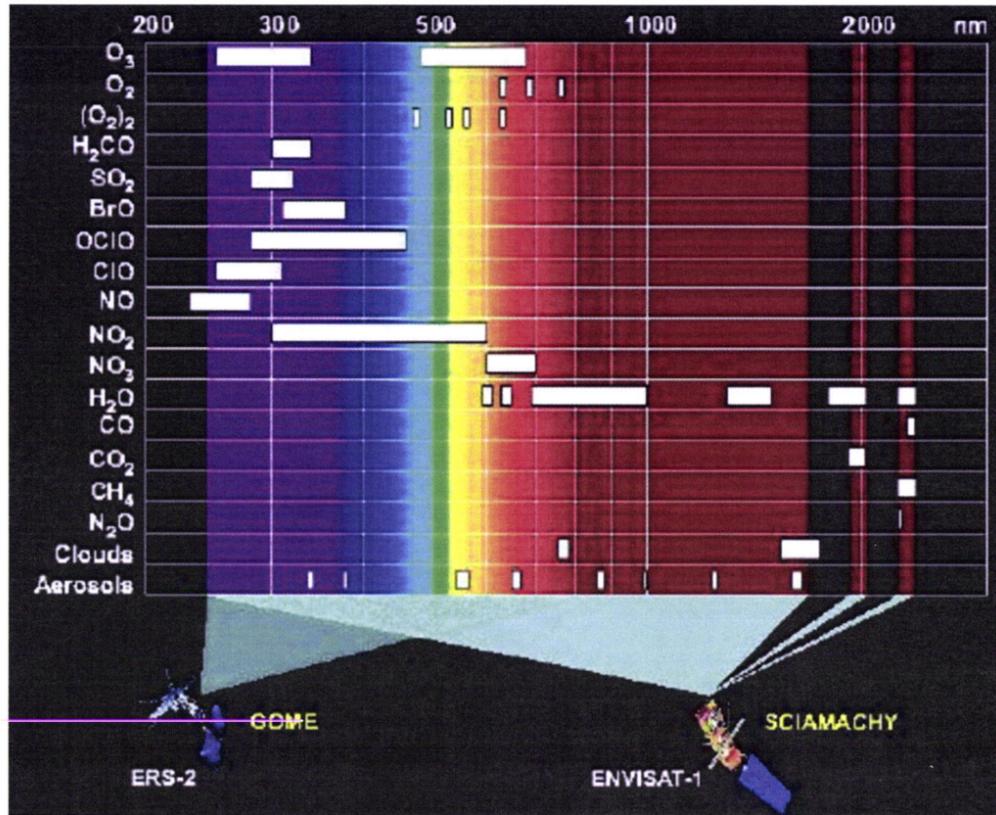


Figura 2.6 - Diagrama representativo de algumas das bandas de absorção de alguns gases minoritários da atmosfera terrestre que são detectados pelos instrumentos GOME e SCIAMACHY (em <http://www.iup.uni-bremen.de/sciamachy/> em linha em 26-03-2008).

Uma vez que ao longo deste trabalho serão abordados, em especial, o ozono e o dióxido de azoto é importante realçar as suas bandas de absorção. O Ozono absorve radiação UV, Visível e IV próxima nas seguintes bandas espectrais 2000 – 3400 Å, 4400 – 9400 Å, 32200 – 33300 Å e de 43400 – 50000 Å. Tem ainda uma banda de absorção centrada em 96000 Å, ou seja na banda IV térmica. O dióxido de azoto absorve radiação na zona do UV e Visível entre 2000 Å e 6900 Å (Liou, 2002).

Nas figuras seguintes podemos analisar o comportamento destes dois gases face à absorção espectral da radiação através de um gráfico da secção eficaz de cada um deles versus o comprimento de onda da radiação. Desta forma podemos identificar o comprimento de onda para qual a absorção é máxima, na banda do UV-Visível entre os 2500 e os 8000 Å. É esta a região espectral em que o espectrómetro que será utilizado para obter as quantidades totais destes gases fará as observações da radiação espectral difundida. Em primeiro lugar será identificada a banda de absorção do dióxido de azoto através da figura que se segue.

equatoriais húmidas a irradiância solar é pequena devido à existência de muitas nuvens reflectoras da radiação solar e absorventes da radiação terrestre.

2.4. Processos de atenuação da radiação solar: dispersão e absorção

A radiação solar sofre diversos processos de atenuação na atmosfera antes de atingir o Globo. Os dois mais importantes são a dispersão e a absorção. O primeiro processo é essencialmente devido à existência de aerossóis na atmosfera, enquanto que a absorção é principalmente devida aos gases.

2.4.1. Dispersão

A dispersão é um processo pelo qual toda a radiação é redireccionada em todas as direcções a partir de um dado ponto. Embora a propagação da radiação solar que penetra na atmosfera possa ser considerada em linha recta, pequenas partículas de pó e moléculas gás difundem alguma desta energia em várias direcções. O resultado é o que podemos chamar de luz dispersa(ou por vezes difusa) . É este fenómeno que faz com que zonas que estão à sombra possam ser vistas embora não lhes chegue luz solar directa.

A dispersão ocorre quando partículas ou moléculas da atmosfera (difusores) interagem com as ondas electromagnéticas e a sua intensidade depende da relação entre as dimensões dos difusores e do comprimento de onda da radiação incidente. Se as dimensões dos difusores forem pequenas quando comparadas com o comprimento de onda da radiação incidente, então o coeficiente de difusão é proporcional ao inverso da quarta potência do comprimento de onda – *difusão de Rayleigh*. Quando a radiação é difundida por partículas que têm dimensões próximas ou maiores da radiação incidente a difusão é menos selectiva e depende menos do comprimento de onda da radiação incidente. O que vai acontecer é que a radiação vai ser difundida igualmente por todos os comprimentos de onda - *difusão de Mie*. Os constituintes atmosféricos que mais contribuem para a dispersão da radiação solar são os aerossóis.

2.4.2. Absorção

A dispersão da radiação na atmosfera muda apenas a direcção da radiação incidente enquanto que a absorção converte a radiação incidente em calor.

A absorção da radiação por um gás atmosférico é selectivo, isto é cada gás absorve em certos comprimentos de onda e noutros absorve pouco ou nada. O oxigénio, o ozono, o vapor de água são os principais absorventes de radiação solar. Por exemplo na estratosfera o ozono e o oxigénio (atómico ou molecular) são absorventes de radiação solar ultravioleta. A radiação terrestre é fortemente absorvida por outros constituintes tais como o vapor de água, o ozono e o dióxido de carbono. Na banda dos 9,8 aos 13,1 μm a absorção de radiação IV pelos

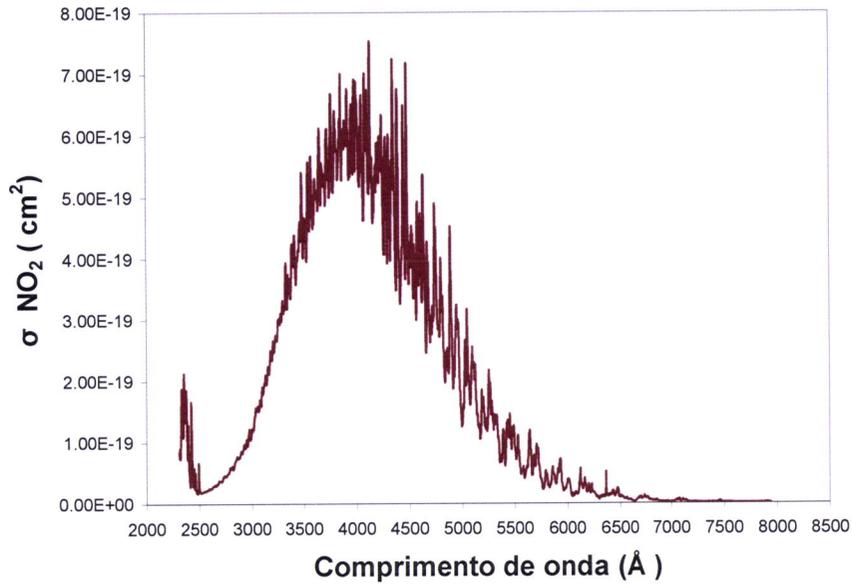


Figura 2.7- Representação gráfica da seção eficaz do Dióxido de Azoto versus comprimento de onda.

Através da análise da figura 2.7 pode constatar-se que o dióxido de azoto é um gás que absorve, preferencialmente, na banda de $4358 \pm 600 \text{\AA}$. Façamos agora a mesma análise para o Ozono através do gráfico da seção eficaz deste gás versus comprimento de onda da radiação.

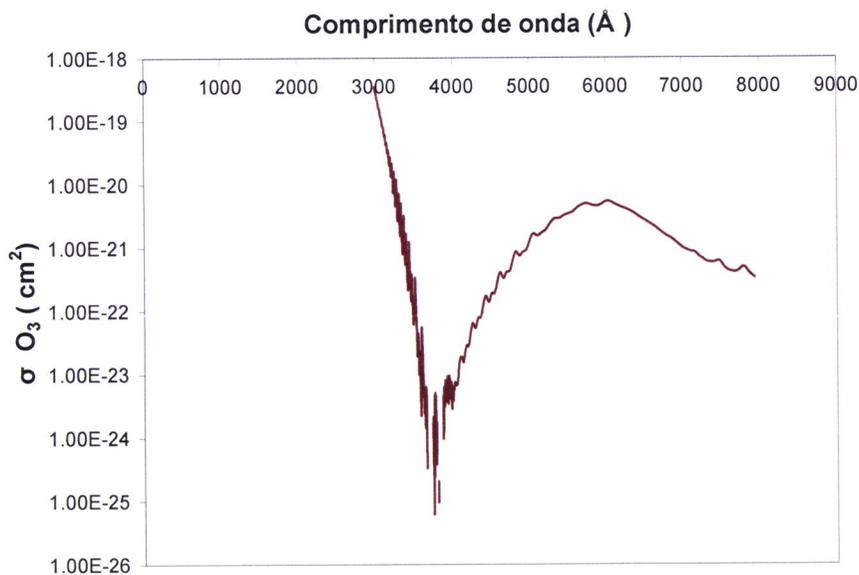


Figura 2.8- Representação gráfica da seção eficaz do Ozono versus comprimento de onda.

Analisando a figura 2.8 verifica-se que o Ozono absorve preferencialmente na banda de $3200 \pm 600 \text{\AA}$.

Capítulo 3

Descrição do Espectrómetro SPATRAM e da metodologia DOAS de inversão dos dados

O SPATRAM (*UV-Vis. Spectrometer for Atmospheric TRacers Monitoring*) é um Espectrómetro que mede a radiação solar dispersa ao longo de um percurso vertical da Atmosfera nas bandas do Visível e do Ultravioleta. Através das medidas obtidas com este aparelho é possível fazer a estimativa das quantidades totais de alguns constituintes atmosféricos vestigiais tais como o ozono, o dióxido de azoto, o dióxido de enxofre. Para isso aplica a metodologia DOAS (*Differential Optical Absorption Spectroscopy*) aos dados de radiação espectral obtidos com o SPATRAM. Com este aparelho é igualmente possível a detecção de episódios de aerossóis e num futuro próximo poderá vir a ser utilizado para a monitorização da qualidade do ar.

O Espectrómetro utilizado para o estudo apresentado nesta tese, encontra-se instalado no Centro de Geofísica da Universidade de Évora desde 2004. O protótipo deste instrumento foi desenvolvido pelo Doutor Daniele Bortoli no Centro de Geofísica de Évora (CGE-UE) com a colaboração do Institute of Atmospheric Sciences and Climate (ISAC) de Bolonha, do Ente per le Nuove Tecnologie, l'Energia e l'Ambiente (ENEA).

3.1. Constituição do SPATRAM

O SPATRAM é constituído por duas unidades, a Unidade Óptica e Mecânica (OMU- Optical and Mechanical Unit) e a Unidade de Controlo Electrónico (ECU- Electronic and Control Unit). A ECU é constituída por vários dispositivos que têm como função o controle e o funcionamento do instrumento assim como o armazenamento dos dados obtidos pelo SPATRAM. Esta unidade contém todas as fontes de alimentação do SPATRAM, os drivers da câmara CCD, três placas para os controlos dos motores (stepper motor), um computador industrial completo com todas as portas e periferias necessárias (USB, PCI, PC104). A OMU, tal como o nome indica, inclui a parte óptica e mecânica do instrumento, sendo de salientar os seguintes constituintes: a Torre Óptica que é o input primário da radiação solar, as interfaces das fibras ópticas, o módulo rotativo do espelho, o monocromador, os espelhos, um sensor CCD, os reguladores térmicos do instrumento e uma roda que contém filtros. A parte electrónica do instrumento não vai ser tratada neste trabalho apenas serão mencionados alguns dos constituintes da OMU, como por exemplo os filtros. De seguida são apresentadas algumas figuras que ilustram a constituição do SPATRAM.

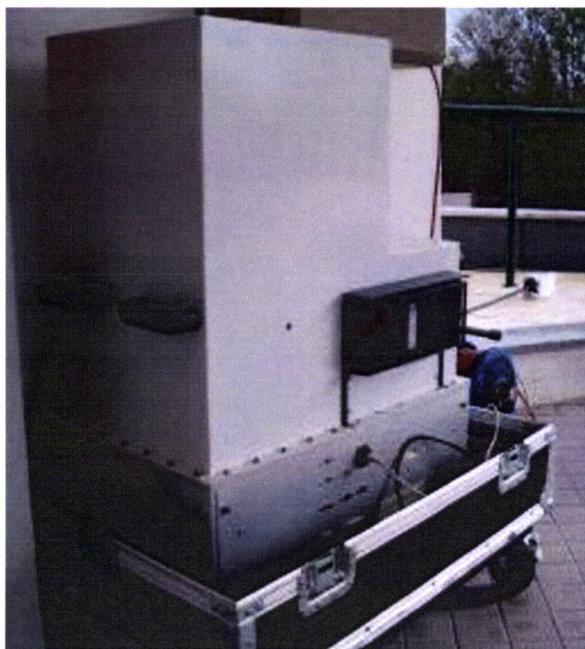


Figura 3.1- Vista exterior do SPATRAM (em <http://wwwcge.uevora.pt/laboratorio-observatorio/fisica-da-atmosfera.html> em linha 03-10-07).

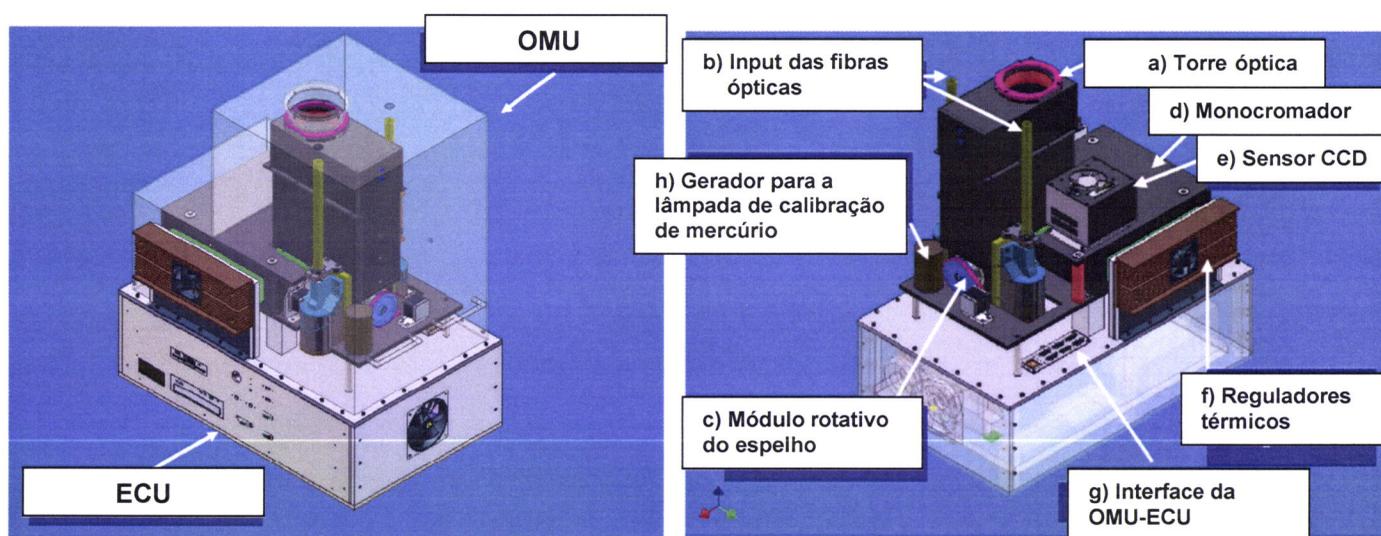


Figura 3.2- As duas principais unidades do SPATRAM: a Unidade Óptica e Mecânica(OMU) e a Unidade de Controlo Electrónico (ECU) (adaptado de (Bortoli,2005)).

Figura 3.3- Figura representativa dos vários componentes da Unidade Óptica e Mecânica do SPATRAM: a) a Torre Óptica que é o input primário da radiação, b) Input das fibras ópticas, c) módulo rotativo do espelho , d) monocromador, e) sensor CCD, f) reguladores térmicos, g) Interface da OMU-ECU, h) gerador para a lâmpada de calibração de mercúrio (adaptado de (Bortoli ,2005)).

3.1.1. Descrição dos constituintes da OMU

De seguida são descritos alguns dos constituintes mais importantes da unidade Óptica e Mecânica do SPATRAM, nomeadamente o monocromador, o sensor de CCD, e os filtros.

3.1.1.1. Torre óptica e as fibras ópticas

As fibras ópticas e a torre óptica têm como função recolher a radiação proveniente do exterior. Quando há disponibilidade de usar uma chaminé óptica que se adapta ao SPATRAM não há necessidade de recorrer às fibras ópticas. Por outro lado, se as condições atmosféricas o exigirem, por exemplo em caso de chuva, é necessário que se usem as fibras ópticas uma vez que o instrumento não foi concebido para trabalhar no exterior. As figuras seguintes ilustram os dois tipos de entrada da radiação no SPATRAM, assim como o percurso da mesma.

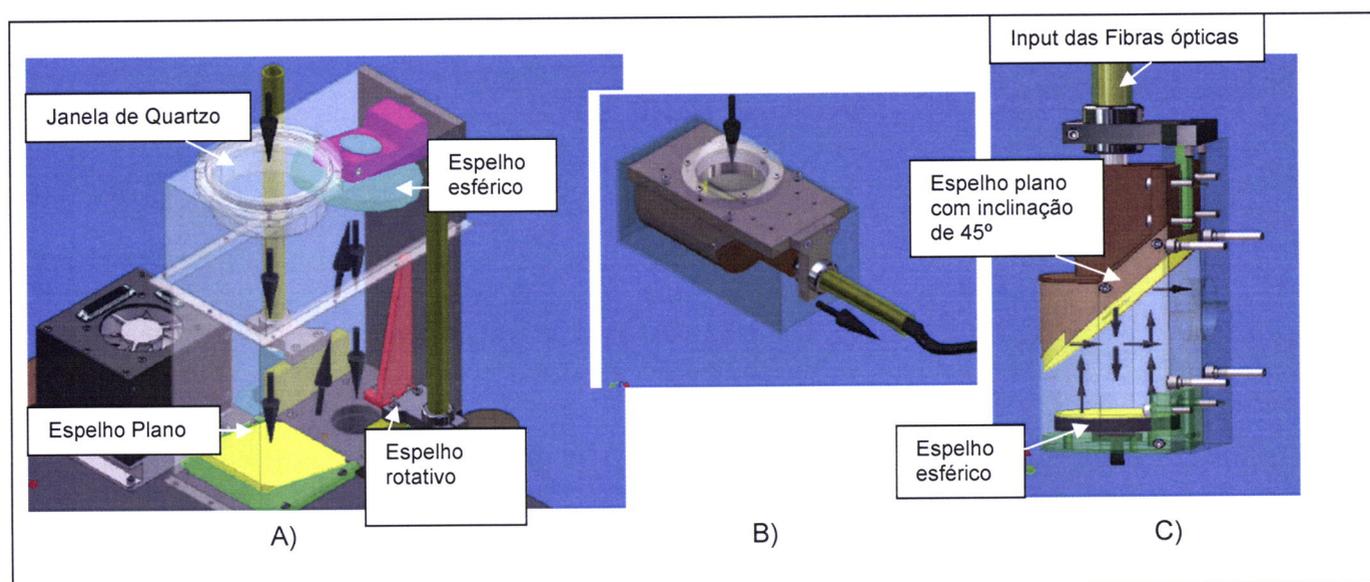


Figura 3.4- Figura que representa os dois tipos de input no SPATRAM : A)Input da Torre óptica, B) Input das Fibras ópticas adaptada à recepção de radiação C) Input das fibras ópticas (adaptado de (Bortoli , 2005)).

O primeiro esquema (A) retrata a situação em que a radiação entra através da chaminé óptica, atravessa a janela de quartzo, incide no espelho plano que reflecte a radiação para o espelho esférico. Este por sua vez foca a radiação e envia-a para o módulo rotativo do espelho. No segundo esquema encontramos uma situação idêntica mas agora com a utilização das fibras ópticas. A radiação é recolhida no “input” das fibras ópticas (B) que está ligada ao dispositivo designado por (C). A radiação incide, de seguida, no espelho esférico que vai dirigi-la para o espelho com inclinação de 45°. Este, por sua vez, vai enviá-la para o módulo rotativo do espelho.

3.1.1.2. Módulo rotativo do espelho

O módulo rotativo do espelho faz a ligação entre a radiação de input no SPATRAM e o monocromador. Este módulo tem a capacidade de receber a radiação de quatro possíveis entradas, sejam eles da Torre Óptica, das fibras ópticas ou da lâmpada de calibração de mercúrio (Hg) ou da lâmpada halogénea (QJ) e enviá-la para o monocromador. De seguida

apresenta-se uma figura onde estão assinalados os vários input de radiação no módulo rotativo do espelho.

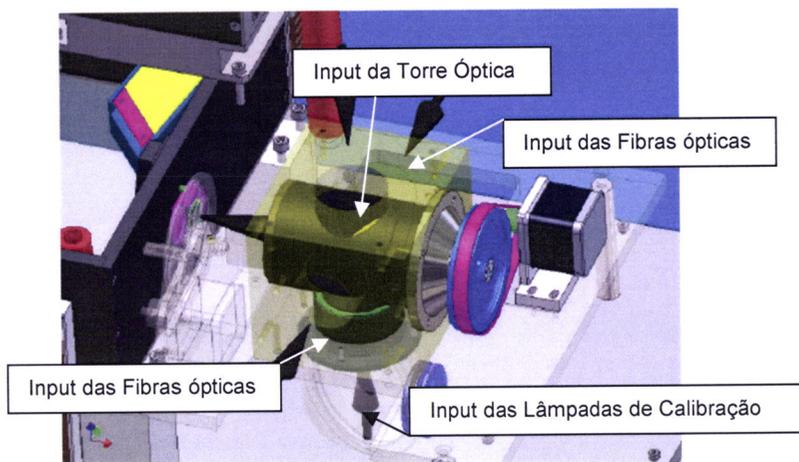


Figura 3.5- Esquema que ilustra o módulo rotativo do espelho e os três possíveis input de radiação (adaptado de (Bortoli,2005)).

3.1.1.3. Monocromador

O monocromador é uma peça fundamental do espectrómetro uma vez que é no seu interior que a luz é decomposta nos comprimentos de onda que a constituem. Se analisarmos o monocromador é possível encontrar uma fenda de 0,1 mm de largura, um diafragma, uma rede de difracção de 1200 linhas /mm e um espelho plano com uma inclinação de 45° como é ilustrado de seguida.

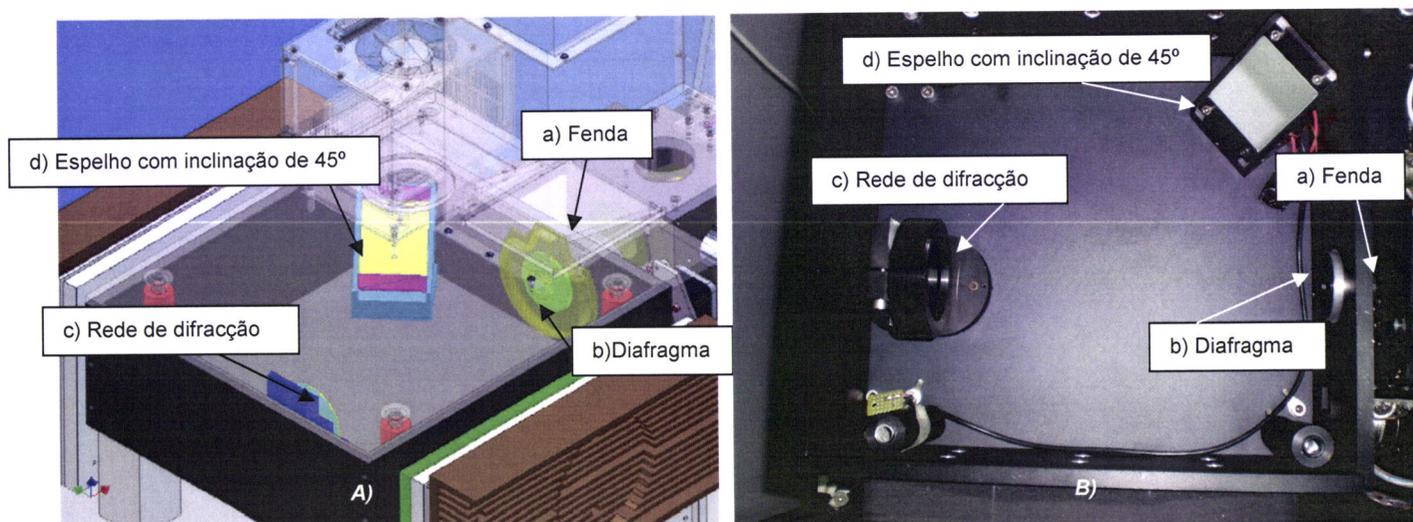


Figura 3.6 - A) Esquema que ilustra a constituição do monocromador: Fenda; Diafragma; Rede de difracção; Espelho com a inclinação de 45°(adaptado de (Bortoli,2005)) B) Fotografia do monocromador do SPATRAM.

Cada um destes constituintes tem uma função específica. Depois da radiação ter sido captada pelas fibras ópticas e de ter efectuado o seu percurso ao longo da Torre Óptica ela atravessa a fenda situada na entrada do monocromador. Imediatamente a seguir encontra o

diafragma, que vai controlar o tempo de exposição do sensor CCD (Charged Coupled Device) à radiação. A radiação encontra assim a rede de difracção que vai decompô-la nos comprimentos de onda que a constituem sendo recolhidos pelo espelho que os enviará para o sensor CCD (descrito em § 3.1.1.6).

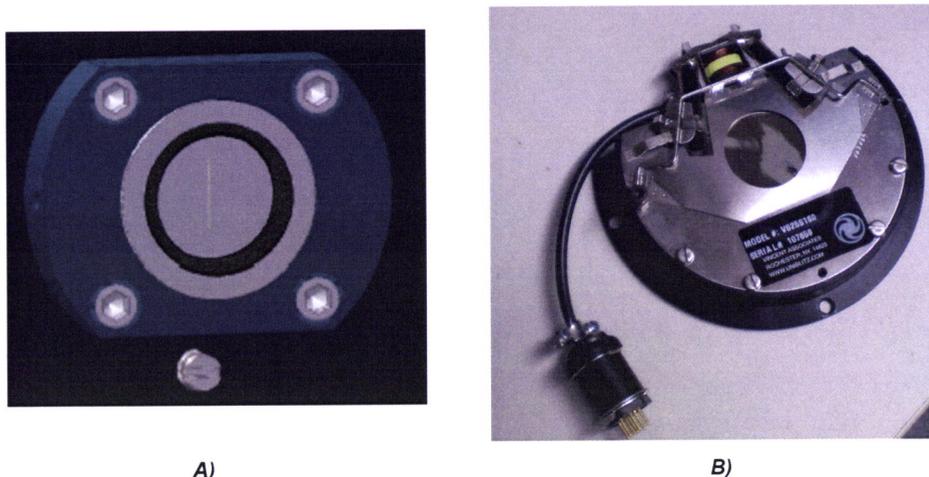


Figura 3.7- A) Esquema que ilustra a fenda (Bortoli,2005). B) Fotografia do diafragma do SPATRAM.

3.1.1.4. Rede de difracção

A rede de difracção é um dos componentes ópticos do SPATRAM que tem como função decompor a luz que chega ao instrumento em vários comprimentos de onda. Quando a luz branca atinge a rede de difracção, os vários componentes da luz são difractados em ângulos diferentes que são determinados pelos seus comprimentos de onda. Como foi referido em § 3.1.1.3 a rede de difracção utilizada tem 1200 linhas /mm e é uma rede de difracção de reflexão. A rede de difracção pode rodar por acção de um motor designado por “stepper motor”. Desta forma o ângulo de incidência da luz varia e as medidas efectuadas pelo SPATRAM abrangem um intervalo de comprimentos de onda entre os 2500 Å e os 8000 Å através da sobreposição sucessiva de bandas de comprimento de onda de 600 Å cada.



Figura 3.8- Fotografia da rede de difracção do SPATRAM e da decomposição da luz branca que ela provoca.

3.1.1.5. Roda dos filtros

O SPATRAM está equipado com vários filtros. Esses filtros encontram-se instalados numa roda que está situada antes da fenda. Neste dispositivo estão instalados quatro filtros Passa-Banda (band pass filters) e um filtro neutro (neutral density filter), assim como um espaço sem nenhum filtro.

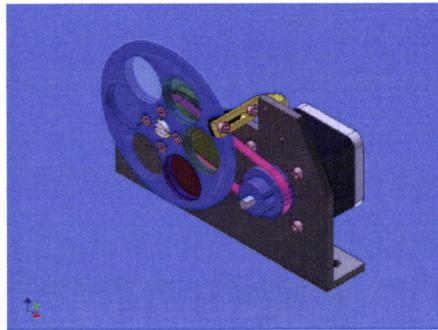


Figura 3.9 - Aspecto da roda dos filtros instalada no SPATRAM (Bortoli,2005).

3.1.1.6. Sensor CCD (Charged Coupled Device)

O sensor CCD é um dispositivo que permite adquirir as imagens dos espectros da radiação. Depois de ser exposto à radiação, o sensor transforma os fótons de luz que o atingem em carga que armazena na sua matriz. Posteriormente essas cargas vão ser lidas como corrente e convertidas num sinal digital.

O sensor CCD encontra-se instalado dentro de uma caixa que contém um conversor analógico-digital de 16 bit, um adaptador que transmite o sinal digital para o computador, os módulos de Peltier que regulam a temperatura do sensor. O CCD está instalado numa pequena divisão em vácuo que o permite manter uma temperatura de -40°C necessária ao seu funcionamento e uma razão sinal-ruído muito alta. O sensor CCD utilizado no SPATRAM possui uma matriz de 1024 por 254 pixels cada um com $24 \mu\text{m}$ de lado. O conversor AD utilizado no instrumento cria um sinal cuja intensidade varia de 0 a 65535 contagens digitais.

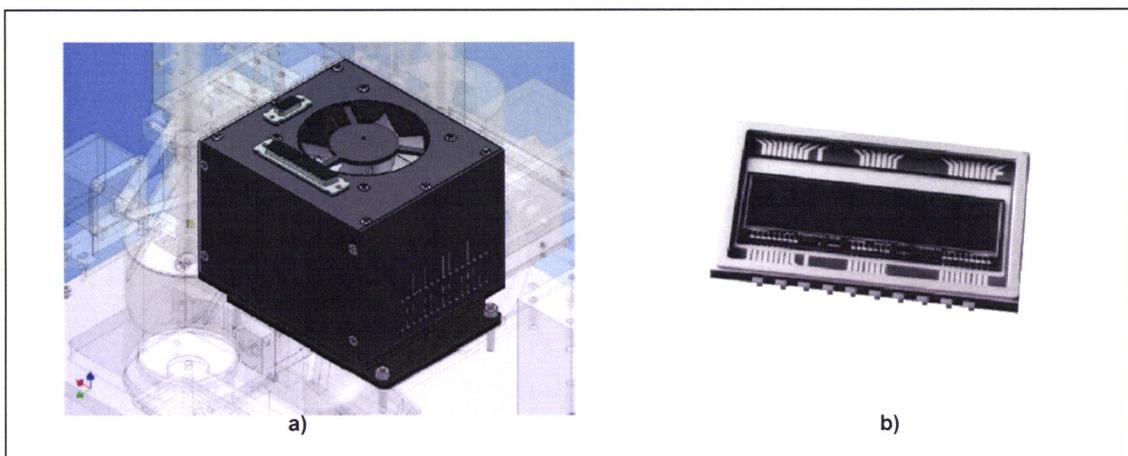


Figura 3.10- Figura representativa a) da caixa protectora do sensor CCD e do b) sensor CCD (Bortoli,2005).

3.2. DOAS - Differential Optical Absorption Spectroscopy- a metodologia utilizada no tratamento dos dados do SPATRAM

A Espectroscopia de Absorção Óptica Diferencial (DOAS) é uma técnica de detecção remota bastante recente. A sua introdução deu-se nos anos 70 por J. F. Noxon aquando da medição de NO₂ no Colorado. A aplicação da DOAS rapidamente se alargou a outros componentes atmosféricos, tais como o O₃, OCIO, BrO, HNO₂ e foi já no final da década de 70 que U.Platt e D. Perner utilizaram a DOAS para o estudo dos gases troposféricos. Actualmente, com a possibilidade de equipar os espectrómetros com os sensores de imagem CCD, as potencialidades desta técnica são cada vez maiores. Presentemente esta metodologia é utilizada para a análise dos componentes vestigiais da atmosfera e para o controlo da poluição atmosférica.

3.2.1. Considerações gerais sobre a DOAS

De entre as várias técnicas de detecção remota utilizadas na monitorização dos compostos atmosféricos, a DOAS distingue-se pela sua simplicidade, pelas informações completas acerca de vários constituintes atmosféricos e pelo seu baixo custo. Neste caso a radiação UV e Visível interage com a atmosfera e através dessa interacção é possível obter as quantidades totais de vários gases vestigiais ou fazer a monitorização da poluição citadina ou de zonas industriais. A técnica DOAS é baseada na absorção de radiação UV-Visível pelos componentes minoritários da atmosfera ao longo de um caminho óptico que pode ir desde centenas de metros a alguns quilómetros. Esta técnica tanto pode ser aplicada a medidas espectrais no modo activo (quando são usadas fontes artificiais como por exemplo lâmpadas) ou no modo passivo (quando são usadas fontes naturais, como por exemplo o Sol o que foi o nosso caso) . Se aplicarmos o primeiro modo obtemos as quantidades totais médias dos constituintes atmosféricos ao longo do caminho que liga a fonte ao receptor da radiação. Se recorrermos ao segundo modo é necessário utilizar, juntamente com a DOAS, um Modelo de Transferência Radiativa (RTM- Radiative Transfer Model). Como output obtemos não só o valor da quantidade total colunar do gás ao longo de um caminho óptico mais provável como também o valor do comprimento desse caminho óptico.

Como qualquer outra técnica de detecção remota a DOAS apresenta vantagens e desvantagens que se encontram registadas no quadro seguinte.

Tabela 3.1- Algumas das vantagens e desvantagens da utilização da Espectroscopia de Absorção Óptica Diferencial (DOAS).

Vantagens	Desvantagens
Pode ser utilizada na monitorização de vários gases tais como O ₃ , NO ₂ , OClO, SO ₂ , BrO, H ₂ O, CH ₂ O, OH, NO ₃ , HONO e de alguns hidrocarbonetos aromáticos (C _x H _x) que desempenham um papel importante na atmosfera e que não são determinados através de outras técnicas devido às suas concentrações tão baixas.	A presença de luz que não pertence ao intervalo espectral que está a ser analisado (stray light) e que pode ser resultante de reflexões da luz dentro do próprio aparelho, limita a resolução total do espectrómetro.
Através da aplicação desta metodologia podemos obter os valores da quantidade total colunar do gás ao longo do caminho que está a ser analisado.	Há sobreposição de diferentes espécies nas mesmas séries espectrais
Os processos de calibração radiométrica usuais não são necessários.	Se usarmos esta metodologia no modo activo recorrendo, por exemplo a uma lâmpada, à medida que o tempo passa pode haver alteração do espectro de referência dessa fonte artificial.
Simplicidade e baixos custos quando comparada com outra técnica de detecção remota como por exemplo com o LIDAR, RADAR, entre outros.	Quando medimos a luz solar difusa, a dispersão causada pelas partículas atmosféricas, geralmente durante episódios de nevoeiro ou de smog, verificamos que há uma atenuação acentuada da intensidade da radiação proveniente da fonte de luz.

3.2.2. A Equação Fundamental da DOAS

Como já foi referido no capítulo 2, a principal fonte de energia da atmosfera é a radiação solar, cuja intensidade solar sofre uma diminuição à medida que atravessa a atmosfera. Como foi referido a atenuação da radiação solar através da atmosfera é influenciada essencialmente por dois processos designadamente pela absorção e pela dispersão desta mesma radiação por moléculas e por aerossóis. Esta atenuação segue a Lei exponencial de Beer-Lambert que será estudada mais adiante. Como também já foi referido no mesmo capítulo, no processo de absorção a radiação solar é absorvida pelos constituintes atmosféricos (por exemplo pelo O₃, O₂) e convertida em energia cinética interna que é detectável através do aumento de temperatura. A absorção ocorre em variadas bandas espectrais, de acordo com a configuração dos átomos/moléculas.

Com o intuito de estudar a interacção da radiação solar com a atmosfera pode recorrer-se à equação da Transferência Radiativa que considera que um feixe de radiação incidente num meio sofre absorção, dispersão simples e múltipla e ainda a contribuição da emissão da radiação no caso da radiação IV térmica. Consideremos dI_{λ} como a atenuação da radiação solar devido aos processos referidos anteriormente. A Equação da Transferência Radiativa pode traduzir-se através da seguinte relação:

$$dI_{\lambda} = -\chi_{\lambda}I_{\lambda}\rho ds + \chi_{\lambda}J_{\lambda}\rho ds \quad (3.1)$$

onde χ_{λ} é uma constante de proporcionalidade designada por secção eficaz mássica de extinção (m^2/kg), I_{λ} é a intensidade da radiação incidente, ρ é a massa volúmica do material atravessado (Kg/m^3) e J_{λ} é a função fonte (reforça a intensidade do feixe no sentido de propagação do mesmo). Os dois termos da equação (3.1) resultam da contribuição da absorção e da dispersão simples ($-\chi_{\lambda}I_{\lambda}\rho ds$) que atenuam a intensidade do feixe e de outros dois processos tais como a emissão e a dispersão múltipla ($\chi_{\lambda}J_{\lambda}\rho ds$) que reforçam a intensidade do feixe. Este último termo é desprezado uma vez que o processo que mais contribui para a atenuação é a absorção logo a equação (3.1) toma a seguinte forma:

$$dI_{\lambda} = -\chi_{\lambda}I_{\lambda}\rho ds \quad (3.2)$$

O termo ρds dá indicação da quantidade de matéria atravessada pela radiação. A massa volúmica pode ser substituída pelo número de moléculas por volume ($moléculas/m^3$) e será tratada, posteriormente, como a concentração do gás absorvente (C) tendo em conta que χ_{λ} , em m^2/kg , seja substituída pela secção eficaz de extinção, $\sigma_{\lambda,g}$:

$$dI_{\lambda} = -\sigma_{\lambda,g}I_{\lambda}C ds \quad (3.3)$$

onde $\sigma_{\lambda,g}$ é a secção eficaz de extinção de cada gás (engloba a absorção e a dispersão simples) (m^2) e C é a concentração do gás absorvente ($moléculas/m^3$).

A equação (3.3) indica que o feixe de radiação sofre uma atenuação proporcional à intensidade do próprio feixe e à quantidade de matéria opticamente activa ao longo do caminho óptico que atravessa. Assim sendo podemos afirmar que a atenuação da radiação depende da quantidade de gases absorventes opticamente activos que esta encontrar ao longo da atmosfera. A secção eficaz de extinção pode ser compreendida como indicadora da eficiência com que a molécula absorve ou espalha a radiação, ou como a probabilidade de uma molécula absorver ou espalhar a radiação.

Após a integração de (3.3) ao longo de um caminho óptico considerado de 0 a S_1 obtemos:

$$I_{\lambda,S_1} = I_{\lambda,0} \exp\left(-\int_0^{S_1} \sigma_{\lambda,g} C ds\right) \quad (3.4)$$

a partir da qual podemos definir a espessura óptica (τ_{λ}) como sendo:

$$\tau_{\lambda} = \int_0^{S_1} \sigma_{\lambda} C ds \quad (3.5)$$

A espessura óptica é adimensional e indica-nos a quantidade de material absorvente ou difusor que foram encontrados ao longo do caminho atravessado pela radiação.

Combinando (3.4) com (3.5) obtemos, a lei de Beer-Lambert escrita da seguinte forma:

$$I_{\lambda,S_1} = I_{\lambda,0} \exp(-\tau_{\lambda}) \quad (3.6)$$

onde I_{λ,S_1} é a intensidade da radiação monocromática que atravessa a atmosfera e $I_{\lambda,0}$ é a intensidade da radiação monocromática incidente no topo da atmosfera. De um ponto de vista experimental I_{λ,S_1} é a radiância que chega ao espectrómetro depois de atravessar a atmosfera e $I_{\lambda,0}$ é a intensidade da radiação incidente no topo da atmosfera, que no nosso caso, devido à indisponibilidade de tais dados se considerou como a intensidade da radiação em condições de céu limpo. Uma vez que não há um único caminho que a radiação monocromática possa percorrer preferencialmente, assume-se que a radiação, ao atravessar a atmosfera, fá-lo ao longo de um caminho (coluna cilíndrica) que designaremos por $S_{\rho}(\theta, \lambda)$. Este caminho é função do perfil de densidade de cada gás, do comprimento de onda da radiação, e do ângulo solar zenital (SZA). Considerando ainda que a atmosfera é homogênea podemos assumir que o $\sigma_{\lambda,g}$ é independente do caminho óptico percorrido pela radiação. Desta forma podemos retirar de (3.4) que:

$$\frac{I_{\lambda,S_1}}{I_{\lambda,0}} = \exp\left(-\int_{S_{\rho}(\theta,\lambda)} \sigma_{\lambda,g} C ds\right) \quad (3.7)$$

Aplicando o logaritmo neperiano à equação anterior obtém-se:

$$\ln\left(I_{\lambda,0}/I_{\lambda,S_1}\right) = \sigma_{\lambda,g} \int_{S_{\rho}(\theta,\lambda)} C ds \quad (3.8)$$

A partir de (3.8) podemos definir a quantidade de gás presente numa coluna oblíqua (**SCD** Slant column density) de acordo com a seguinte relação :

$$SCD_g(\theta, \lambda) = \int_{S_{\rho}(\theta,\lambda)} C ds \quad (3.9)$$

onde $SCD_g(\theta, \lambda)$ é quantidade de cada gás presente numa coluna oblíqua e é dependente do ângulo solar zenital e do comprimento de onda da radiação ($moléculas / m^2$) e C_g é a concentração de cada gás (m^{-3}).

Se considerarmos o efeito de todos os gases obtemos:

$$\ln\left(I_{\lambda,0}/I_{\lambda,S_1}\right) = \sum_g \sigma_{\lambda,g} SCD_g(\theta, \lambda) \quad (3.10)$$

Esta equação levanta-nos um problema no cálculo da quantidade de cada gás presente numa coluna oblíqua, uma vez que não dispomos do espectro de referência ($I_{\lambda,0}$). Este espectro

deveria ser medido no topo da atmosfera utilizando o mesmo instrumento instalado no solo com o qual efectuámos as medições do I_{λ,S_1} . Sendo impossível colocar o instrumento no topo da atmosfera escolhe-se um dia de céu limpo para que se possa desprezar o efeito da difusão da radiação solar pelas nuvens. Estes dados devem ser recolhidos às 12h que é a altura do dia em que a absorção da radiação pelos gases e o percurso óptico são mínimos. Estas precauções levam à obtenção do espectro que mais se aproxima de uma situação de referência em que o mínimo de radiação é atenuada. Como cada gás tem uma secção eficaz de extinção característica é possível identificar a natureza dos gases que compõem a amostra estudada.

Para alisar o espectro (ou fazer o “smooth”) aplica-se um operador que será designado por filtro. Introduzindo o filtro a equação (3.10) transforma-se na seguinte equação:

$$\ln\left(I_{\lambda,0}/I_{\lambda,S_1}\right) - \overline{\ln\left(I_{\lambda,0}/I_{\lambda,S_1}\right)} = \sum_g \left((\sigma_{\lambda,g} - \overline{\sigma_{\lambda,g}}) SCD_g(\theta) \right) \quad (3.11)$$

As funções médias representam o filtro que é aplicado à equação (3.10). Para confirmar se o filtro que está a ser usado é o melhor deve fazer-se o integral da função resultante e quanto mais próximo estiver de zero mais adequado é o filtro. Esta filtragem é feita no domínio dos comprimentos de onda onde cada gás absorve preferencialmente e a SCD é calculada como sendo a média ao longo do domínio espectral que está a ser estudado. Os valores de $\overline{\ln\left(I_{\lambda,0}/I_{\lambda,S_1}\right)}$ podem ser obtidos fazendo uma média móvel dos valores de $\ln\left(I_{\lambda,0}/I_{\lambda,S_1}\right)$ que utiliza a transformada de Fourier para todo o intervalo considerado. Considerando que o termo diferencial, $\Delta\sigma_{\lambda,g}$, traduz a diferença entre a série espectral absoluta e a sua função média, isto é,

$$\Delta\sigma_{\lambda,g} = \sigma_{\lambda,g} - \overline{\sigma_{\lambda,g}} \quad (3.12)$$

podemos combinar as equações (3.11) e (3.12) chegando assim à *Equação Fundamental da DOAS* que pode ser traduzida por:

$$\ln\left(I_{\lambda,0}/I_{\lambda,S_1}\right) - \overline{\ln\left(I_{\lambda,0}/I_{\lambda,S_1}\right)} = \sum_g \Delta\sigma_{\lambda,g} SCD_g(\theta) \quad (3.13)$$

Esta equação tem como solução a SCD de cada gás analisado, em *moléculas/m²*. Na prática obtiveram-se, com o SPATRAM, valores de SCD em *moléculas/cm²* tendo-se utilizado por isso o $\Delta\sigma_{\lambda,g}$ em *cm²*. Para ilustrar o procedimento que leva à obtenção da SCD de cada gás exemplifica-se o mesmo para o caso do Ozono na banda de comprimentos de onda centrada em 3337 Å. Na figura 3.11 encontramos os valores da intensidade da radiação monocromática que atravessa a atmosfera (I_{λ,S_1}) e a intensidade da radiação monocromática num dia de céu limpo ($I_{\lambda,0}$).

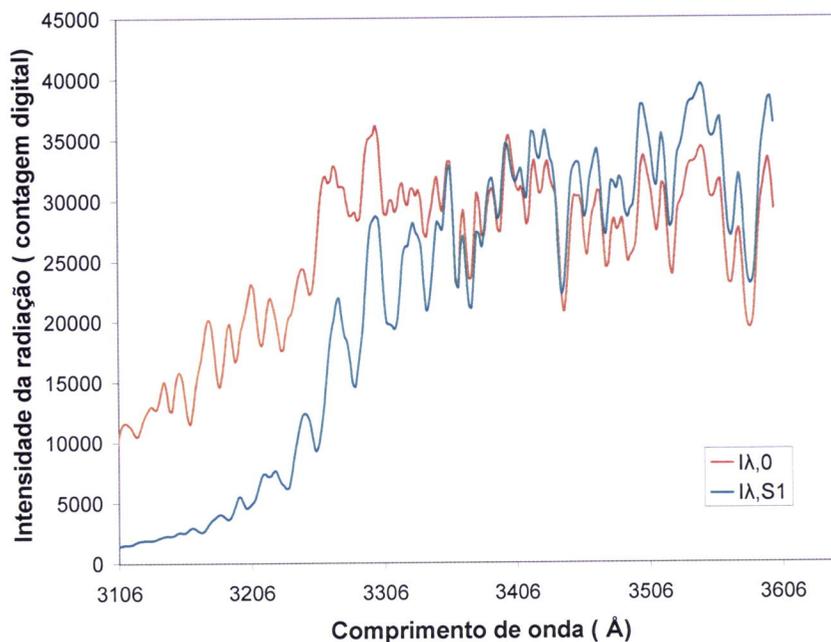


Figura 3.11- Valores da intensidade da radiação monocromática que atravessa a atmosfera (I_{λ,S_1}) e a intensidade da radiação monocromática num dia de céu limpo ($I_{\lambda,0}$) obtidos com o SPATRAM, para o caso do Ozono.

Na figura 3.22 encontra-se ilustrada a variação do $\ln(I_{\lambda,0}/I_{\lambda,S_1})$ em função do comprimento de onda.

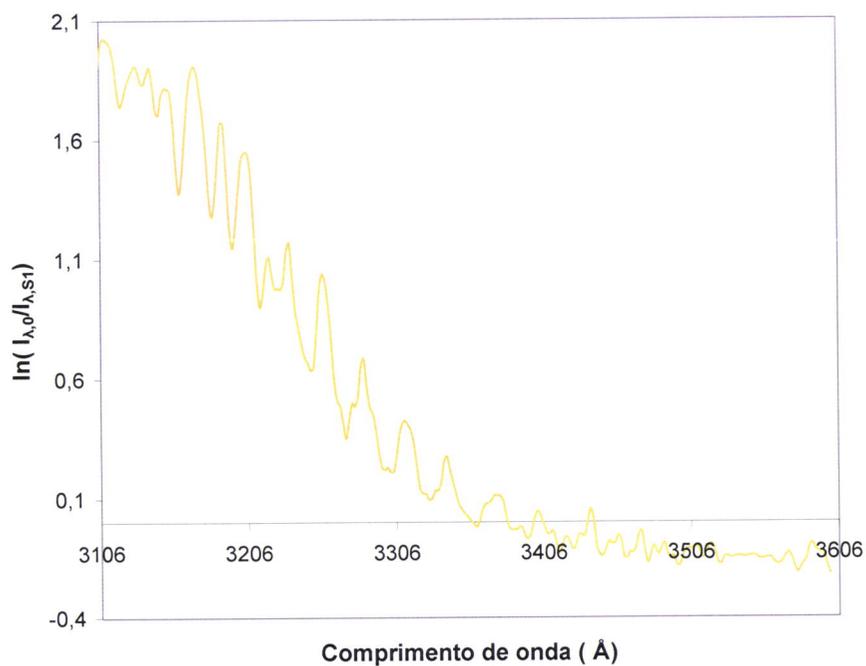


Figura 3.12- Valores obtidos de $\ln(I_{\lambda,0}/I_{\lambda,S_1})$ versus comprimento de onda para o caso do Ozono.

A figura 3.13. traduz $\ln(I_{\lambda,0}/I_{\lambda,S1}) - \overline{\ln(I_{\lambda,0}/I_{\lambda,S1})}$ (a castanho) e a secção eficaz de extinção do Ozono (a verde) em função do comprimento de onda. O espectro ilustrado em 3.13 é um espectro alisado, isto é, a amplitude entre a diferença $\ln(I_{\lambda,0}/I_{\lambda,S1}) - \overline{\ln(I_{\lambda,0}/I_{\lambda,S1})}$ do espectro é maior e não apresenta um declive acentuado. Será a partir da relação entre os valores de $\ln(I_{\lambda,0}/I_{\lambda,S1}) - \overline{\ln(I_{\lambda,0}/I_{\lambda,S1})}$ e da secção eficaz diferencial de extinção que serão retirados os valores da SCD deste gás após aplicação da equação (3.13).

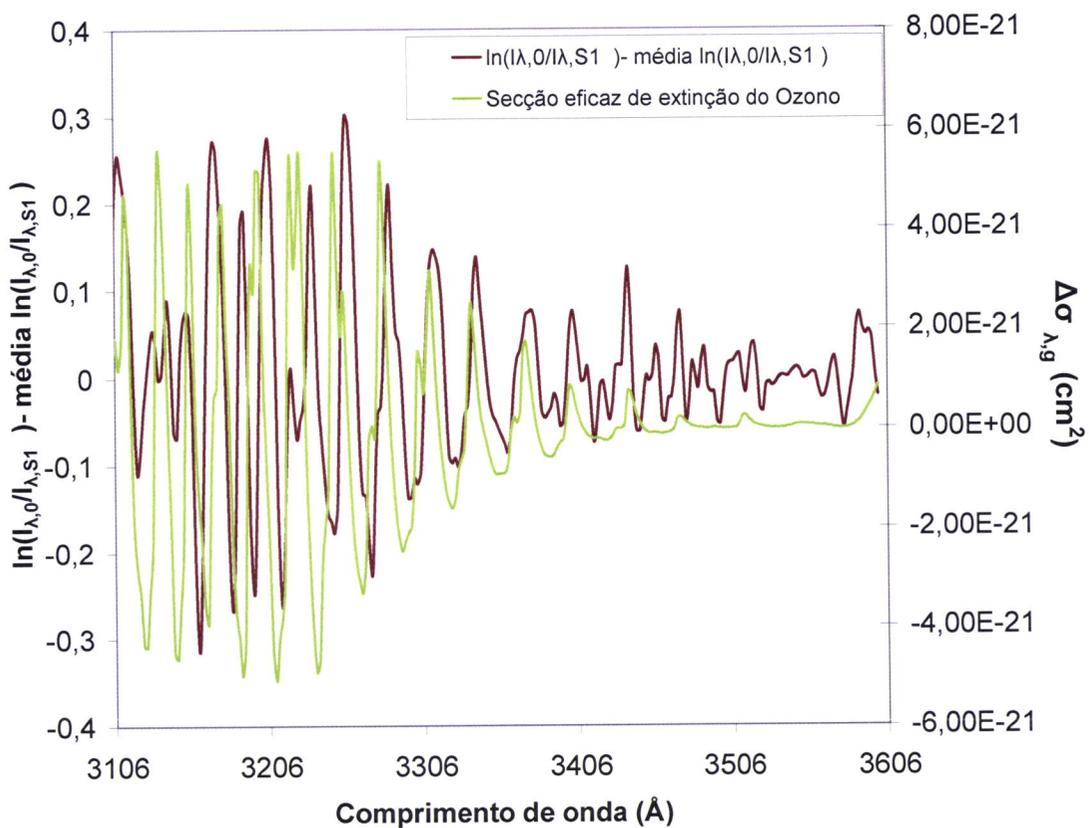


Figura 3.13- Remoção das baixas frequências por aplicação do filtro. Os valores apresentados são os de $\ln(I_{\lambda,0}/I_{\lambda,S1}) - \overline{\ln(I_{\lambda,0}/I_{\lambda,S1})}$ versus comprimento de onda e a secção eficaz diferencial de extinção do Ozono versus comprimento de onda em Angstrom.

O mesmo tipo de metodologia é aplicado ao tratamento dos dados do Dióxido de Azoto, ou a qualquer outro gás, variando apenas a banda de comprimentos de onda e a secção eficaz de extinção desse gás.

3.2.3. O cálculo da quantidade total colunar de gás

Os valores da SCD de cada gás não são utilizados habitualmente para quantificar o conteúdo em gases ao longo de um percurso na atmosfera. Ao invés é utilizada uma outra grandeza denominada por quantidade total colunar de gás (**VCD** -Vertical Column Density) que é a quantidade de gás que se encontra ao longo de uma coluna vertical de um metro quadrado de área de base e que se estende em altitude ao longo de toda a atmosfera. Para obter a quantidade total colunar das espécies analisadas é necessário fazer a conversão da SCD em VCD. Para converter a SCD em VCD basta recorrer à definição do factor de massa de ar (AMF- Air Mass Factor) que é a seguinte:

$$AMF_g(\theta, \lambda) = SCD_g(\theta, \lambda) / VCD_g(\theta, \lambda) \quad (3.14)$$

Os valores de SCD são solução da equação fundamental da DOAS (3.13) enquanto que os valores do AMF precisam de ser estimados. A estimativa do AMF é feita usando um modelo radiativo de transferência (RTM). O modelo utilizado neste trabalho foi o Atmospheric Model for Enhancement Factor Computation (AMEFCO) desenvolvido no Institute of Atmospheric Sciences and Climate de Bolonha, para vários comprimentos de onda. Desta forma o VCD pode ser calculado simplesmente recorrendo à equação (3.14).

Capítulo 4

A calibração espectral do SPATRAM: determinação dos parâmetros de dispersão da rede de difracção

Os algoritmos da DOAS são utilizados para o processamento dos dados espectrais obtidos com o SPATRAM. Antes da aplicação destes algoritmos aos dados, é necessário fazer um pré-processamento dos mesmos. Este pré-processamento consiste na aplicação de alguns procedimentos com o intuito de homogeneizar estes dados para que se tornem adequados às formulações matemáticas e físicas que levam à aplicação da Equação Fundamental da DOAS (3.13). As fases do pré-processamento são a calibração espectral da rede de dispersão (ou linearização), espaçamento dos dados, filtração dos dados, e diferenciação. Para além de serem indispensáveis ao pré-processamento dos dados espectrais, os parâmetros de dispersão da rede de difracção são essenciais para diminuir do tempo de computação dos algoritmos da DOAS. Este capítulo baseia-se no estudo da primeira etapa do pré-processamento dos dados que serão depois utilizados pelos algoritmos da DOAS: a calibração espectral. A calibração espectral consiste na determinação dos parâmetros de dispersão da rede de difracção, permitindo que se faça uma associação de um comprimento de onda a qualquer pixel do sensor CCD e pode ser obtida através da média dos resultados obtidos com lâmpadas espectrais diferentes: Mercúrio (Árgon) (Hg(Ar)), Árgon (Ar), Xénon (Xe), Criptón (Kr), Néon (Ne), e Mercúrio-Néon (Hg-Ne).

4. 1. A calibração espectral

A calibração espectral é uma das etapas cruciais do pré -processamento das séries espectrais. Este passo consiste na atribuição de um comprimento de onda a um pixel do sensor CCD que lhe corresponda. Neste processo assume-se que cada número do pixel é substituído pelo seu valor real de comprimento de onda, o que nem sempre é verdade e pode levar a resultados errados. Ao invés, a calibração espectral pode ser feita, e após alguns ajustes, é obtido o espectro calibrado (Bortoli, 2005).

De modo a clarificar o procedimento da calibração espectral é necessário fazer menção à equação da dispersão espectral de uma rede de difracção. A rede de difracção é usada para criar luz monocromática a partir de uma fonte de luz branca. As redes de difracção têm a capacidade de decompor a luz em vários comprimentos de onda e em diferentes ângulos. A figura seguinte ilustra o comportamento da radiação ao incidir na rede de difracção.

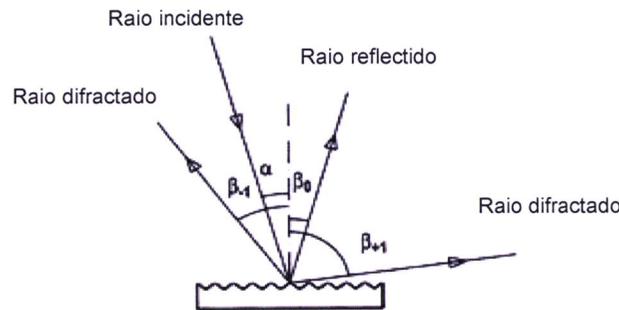


Figura 4.1- Esquema representativo do comportamento da radiação ao incidir numa rede de difracção reflectiva.

A relação entre o ângulo de incidência, o ângulo de difracção e o comprimento de onda da radiação é dado por:

$$d(\text{sen}\alpha \pm \text{sen}\beta_m) = m\lambda \quad (4.1)$$

onde d é a distância entre as linhas da rede, α é o ângulo de incidência, β_m é o ângulo de difracção, m é a ordem de difracção do raio de luz, λ é o comprimento de onda da radiação. A rede de difracção do SPATRAM é uma rede de difracção côncava. Esta rede de difracção possui 1200 riscas/mm sucessivas que estão igualmente espaçadas ao longo de uma recta que une dois pontos da superfície côncava. Se a fenda por onde entra a radiação estiver localizada sobre o círculo de Rowland (círculo com um diâmetro igual ao raio de curvatura da rede) o espectro resultante também aparecerá no círculo (Figura 4.2)

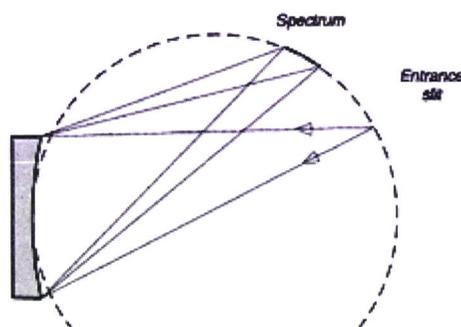


Figura 4.2- Esquema representativo da rede de difracção, do círculo de Rowland (em <http://www.spectrogon.com/gratconcave.html> em linha 26-03-2008).

Esta rede também obedece à equação 4.1 cujo output ($m\lambda$) pode ser linearizado para um pequeno intervalo espectral obtendo-se a seguinte equação:

$$\Delta\lambda = K_1 - K_2 \cdot \lambda \quad (4.2)$$

onde K_1 e K_2 são os parâmetros de dispersão da rede de difracção que são fundamentais para a calibração espectral do aparelho. Será a equação 4.2. que permitirá passar do espectro obtido sobre uma superfície cilíndrica que se obtém inicialmente (ver figura 4.2.) para uma imagem sobre um CCD linear. Estes parâmetros são dependentes da temperatura ambiente a que se encontra a amostra de ar e do comprimento de onda da radiação incidente e têm de ser calculados em laboratório com a ajuda de lâmpadas espectrais. Para fazer o cálculo e K_1 e K_2 é necessário aplicar a relação (4.2) aos dados obtidos com o SPATRAM utilizando a seguinte equação aproximada:

$$\Delta\lambda_{pix(C)} \cong K_1 - K_2 \cdot Wl_{pix(C)} \quad (4.3)$$

onde $\Delta\lambda_{pix(C)}$ é o valor do quociente entre a diferença de dois comprimentos de onda das riscas espectrais e a diferença dos números dos pixels que lhe correspondem e $Wl_{pix(C)}$ é o comprimento de onda correspondente ao pixel central, dado pela média de dois comprimentos de onda de riscas sucessivas. Será a partir da equação (4.3) que serão calculados os valores de K_1 e K_2 . A metodologia será explicitada em § 4.2.2.

Depois da determinação dos parâmetros de dispersão da rede de difracção pode passar-se ao cálculo dos comprimentos de onda que serão associados a cada um dos pixels. A equação que permite calcular o comprimento de onda no centro do pixel central é a seguinte:

$$Wl_{pix(C)} = \frac{2 \cdot Wl_C - K_1}{2 - K_2} + (K_1 - K_2 \cdot Wl_C) \cdot DHG \quad (4.4)$$

onde DHG é um factor de desvio ("shift") e Wl_C é o comprimento de onda de referência.

As equações que permitem fazer a calibração espectral para toda a série de dados obtidos com o SPATRAM são as seguintes (Bortoli, 2005) :

$$Wl_{pix(C)} = \frac{[(2 + K_2) \cdot Wl_{pix(i+1)} - 2K_1]}{2 - K_2} \quad ; \quad i = C - 1; C - 2, \dots, 2, 1 \quad (4.5)$$

$$Wl_{pix(C)} = \frac{[(2 - K_2) \cdot Wl_{pix(i-1)} + 2K_1]}{2 + K_2} \quad ; \quad i = C + 1; C + 2 \dots NPXS \quad (4.6)$$

onde $WL_{pix(i+1)}$ é o comprimento de onda correspondente ao pixel $i+1$, $WL_{pix(i-1)}$ é o comprimento de onda correspondente ao pixel $i-1$, NPXS é o número de pixels totais do sensor e C é $NPXS/2$.

4.2. A determinação experimental dos parâmetros de dispersão da rede de difracção

Para proceder à calibração espectral foi necessário dispor, para além do SPATRAM, de lâmpadas espectrais designadamente as de Árgon, Cripton, Néon, Xénon, Mercúrio (Árgon) e de Mercúrio- Néon.



Figura 4.3- Lâmpada de calibração .

4.2.1. Procedimento Experimental

Fizeram-se as medições da intensidade da radiação que chega ao sensor do SPATRAM para cada uma das bandas espectrais com cerca de 600 Å cada, centradas em 2823; 3337; 3850; 4358; 4861; 5332; 5814; 6282; 6734; 7201; 7672; 8195 e 8622 Å usando cada uma das lâmpadas espectrais.

4.2.2. Metodologia

Como foi referido anteriormente a calibração foi feita usando a luz das lâmpadas de Mercúrio(Árgon), Árgon, Xénon, Cripton, Néon, e Mercúrio-Néon. Cada uma destas lâmpadas tem um espectro de emissão que lhe é característico sendo, por isso, bem conhecidas as posições de cada uma das suas riscas espectrais. Por conseguinte é possível substituir o comprimento de onda de cada risca pelo número do pixel que lhe corresponde. Antes ainda de identificar cada uma das linhas do espectro obtido com a ajuda dos espectros de referência foi necessário traçar os gráficos da intensidade do sinal *versus* número do pixel que foram obtidos com o SPATRAM, sendo que o número de pixels do sensor é 1024. Numa segunda fase identificaram-se as riscas do espectro de cada lâmpada que tinham sido obtidos

experimentalmente e compararam-se com os comprimentos de onda dos espectros de referência, associando cada pixel a cada comprimento de onda.

Desta forma foi possível proceder-se ao cálculo do K_1 e do K_2 através de regressões lineares utilizando a média entre dois comprimentos de onda sucessivos das riscas espectrais da lâmpada, que foram identificados, e os valores de comprimento de onda de cada pixel do CCD calculados como sendo a razão entre a diferença entre dois comprimentos de onda das riscas e a diferença dos números dos pixels que lhe correspondem (equação 4.3) . Estes cálculos foram feitos através de um programa para automatizar o processo uma vez que se dispunham de muitos dados para tratar. Depois de se traçarem os gráficos intensidade *versus* número do pixel e se identificarem os comprimentos de onda das riscas espectrais de referência (λ_{ref}) obtidos experimentalmente calculou-se automaticamente, a partir desse programa, o quociente entre a diferença de dois comprimentos de onda das riscas e a diferença dos números dos pixels ($\Delta\lambda_{pix(C)}$) que lhe correspondem para uma série de valores i dado por $(\lambda_{máx}(i+1) - \lambda_{máx}(i))/(\text{pixmax}(i+1)-\text{pixmax}(i))$. Calculou-se também a partir desse programa a média dos comprimentos de onda de duas riscas espectrais consecutivas ($\overline{\lambda}_{pix(C)}$). Posteriormente traçou-se o gráfico do quociente entre a diferença de dois comprimentos de onda das riscas e a diferença dos números dos pixels que lhe correspondem($\Delta\lambda_{pix(C)}$) e a média de dois comprimentos de onda das riscas consecutivas ($\overline{\lambda}_{pix(C)}$). O programa devolveu os valores do declive e da ordenada na origem da melhor recta que se ajustou aos dados experimentais. O módulo do declive da recta dá-nos o valor de K_2 e o módulo da ordenada na origem o valor de K_1 , como se encontra explicitado na equação (4.3). Este procedimento foi repetido para todas as bandas de comprimentos de onda centrados em 3337 ; 3850; 4358; 4861; 5332; 5814; 6282; 6734; 7201; 7672; 8195 e 8622 Å utilizando a contribuição de todas as lâmpadas que apresentavam riscas em cada um desses intervalos espectrais. Em último lugar calcularam-se os erros experimentais associados aos valores de K_1 e de K_2 .

4.2.3. Apresentação dos resultados

O procedimento acima descrito foi realizado para todas as bandas de comprimentos de onda. Como exemplo serão apresentados todos os passos do tratamento dos resultados para as bandas centradas em 3337 Å e em 4358 Å uma vez que estas serão as bandas mais utilizadas ao longo deste trabalho. A primeira banda refere-se ao ozono enquanto que a segunda refere-se ao dióxido de azoto. O tratamento dos dados para as outras bandas espectrais encontra-se em anexo.

Em primeiro lugar são apresentados os gráficos da intensidade do sinal em função do número do pixel que foram obtidos utilizando todas as lâmpadas para a banda espectral centrada em 3337 Å.

O gráfico traçado para posterior comparação com os espectros de referência é o seguinte:

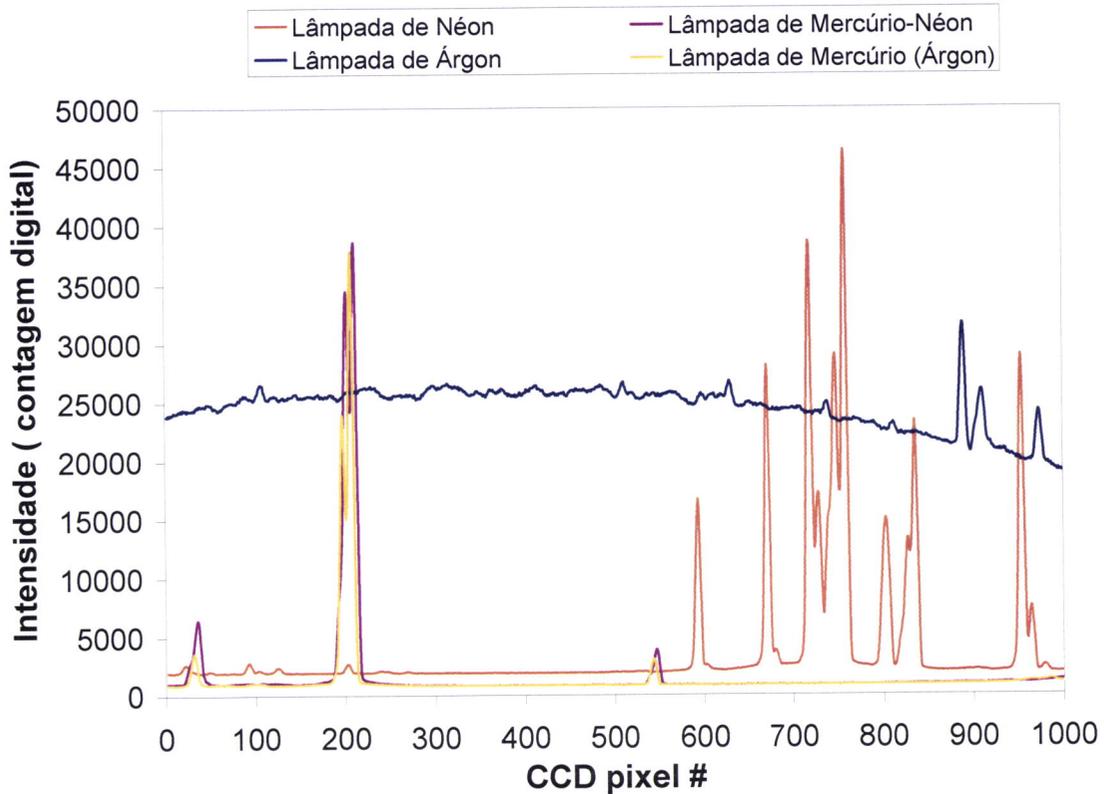


Figura 4.4- Gráfico da intensidade do sinal versus número do pixel para a banda espectral centrada em 3337 Å, usando as lâmpadas de Árgon, de Néon, de Mercúrio-Néon e de Mercúrio (Árgon).

A partir deste gráfico podem retirar-se os valores dos pixels correspondentes às riscas existentes nos espectros, aos quais, posteriormente, será possível corresponder um comprimento de onda conhecido a partir dos espectros de referência.

Na tabela seguinte encontram-se registados os valores obtidos para o pixel da risca de referência (Pixref), assim como os comprimentos de onda das riscas que lhe correspondem (λ_{ref}), a média de dois comprimentos de onda de duas riscas sucessivas ($\overline{\lambda}_{pix(C)}$) e o quociente entre a diferença de dois comprimentos de onda das riscas e a diferença dos números dos pixels que lhe correspondem ($\Delta\lambda_{pix(C)}$), para a banda centrada em 3337 Å.

Tabela 4.1- Registo dos valores do pixel da risca de referência (*Pixref*), assim como os comprimentos de onda das riscas que lhe correspondem (*Wlref*), a média de dois comprimentos de onda de duas riscas sucessivas ($Wl_{pix(C)}$) e o quociente entre a diferença de dois comprimentos de onda das riscas e a diferença dos números dos pixels que lhe correspondem ($\Delta\lambda_{pix(C)}$), em Angstrom, para a banda centrada em 3337 Å.

Comprimento de onda central (Å)	Pixref	Wlref (Å)	$Wl_{pix(C)}$ (Å)	$\Delta\lambda_{pix(C)}$ (Å / pixel)
3337	30.393	3021.5	3076.6	0.61838
	208.60	3131.7	3274.8	0.61975
	670.40	3417.9	3469.2	0.62371
	834.90	3520.5	3537.4	0.62477
	889.00	3554.3	3573.9	0.62664
	951.56	3593.5		

Como foi referido em § 4.2.2. os valores de K_1 e K_2 podem ser obtidos através de (4.3). De seguida será exemplificado o cálculo do K_1 e K_2 recorrendo aos valores de $Wl_{pix(C)}$ e $\Delta\lambda_{pix(C)}$ registados na tabela 4.1. para a banda espectral centrada em 3337 Å Para esta banda será traçado um gráfico de $\Delta\lambda_{pix(C)}$ versus $Wl_{pix(C)}$ que é apresentado de seguida, assim como a equação da melhor recta que se ajusta a esses dados.

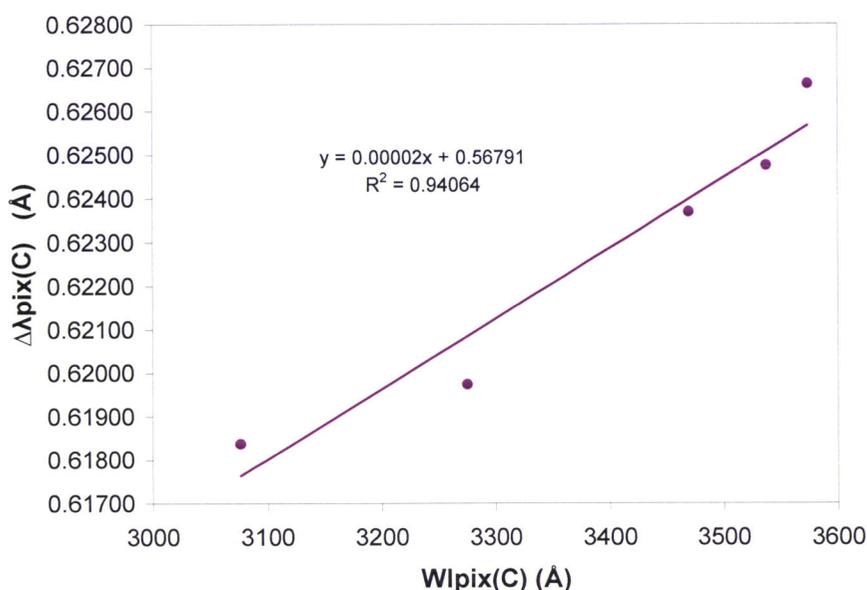


Figura 4.5- Gráfico do quociente entre a diferença de dois comprimentos de onda das riscas e a diferença dos números dos pixels que lhe correspondem ($\Delta\lambda_{pix(C)}$) versus a média de dois comprimentos de onda de duas riscas espectrais sucessivas ($Wl_{pix(C)}$) para a banda de comprimentos de onda centrado em 3337 Å.

Da equação da recta apresentada na figura 4.5 podemos retirar o valor de K_2 (módulo do declive) que vale $1.6164E-05$ e a o valor K_1 (módulo da ordenada na origem) que vale 0.56791 . Os valores dos erros associados ao valor da ordenada na origem e do declive foram calculados utilizando uma função que devolve essas estatísticas de regressão adicionais. Assim os valores finais K_1 e de K_2 são, respectivamente $K_1 = 0.56791 \pm 0.007951 \text{ \AA} / \text{pixel}$ e $K_2 = 1.6164E-05 \pm 0.23444E-05 \text{ pixel}^{-1}$.

De seguida são apresentados os gráficos referentes à banda de 4358 \AA , assim como os valores de K_1 e K_2 calculados. Primeiramente apresenta-se o gráfico da intensidade do sinal em função do número do pixel que foi obtido utilizando todas as lâmpadas para a banda espectral centrada em 4358 \AA .

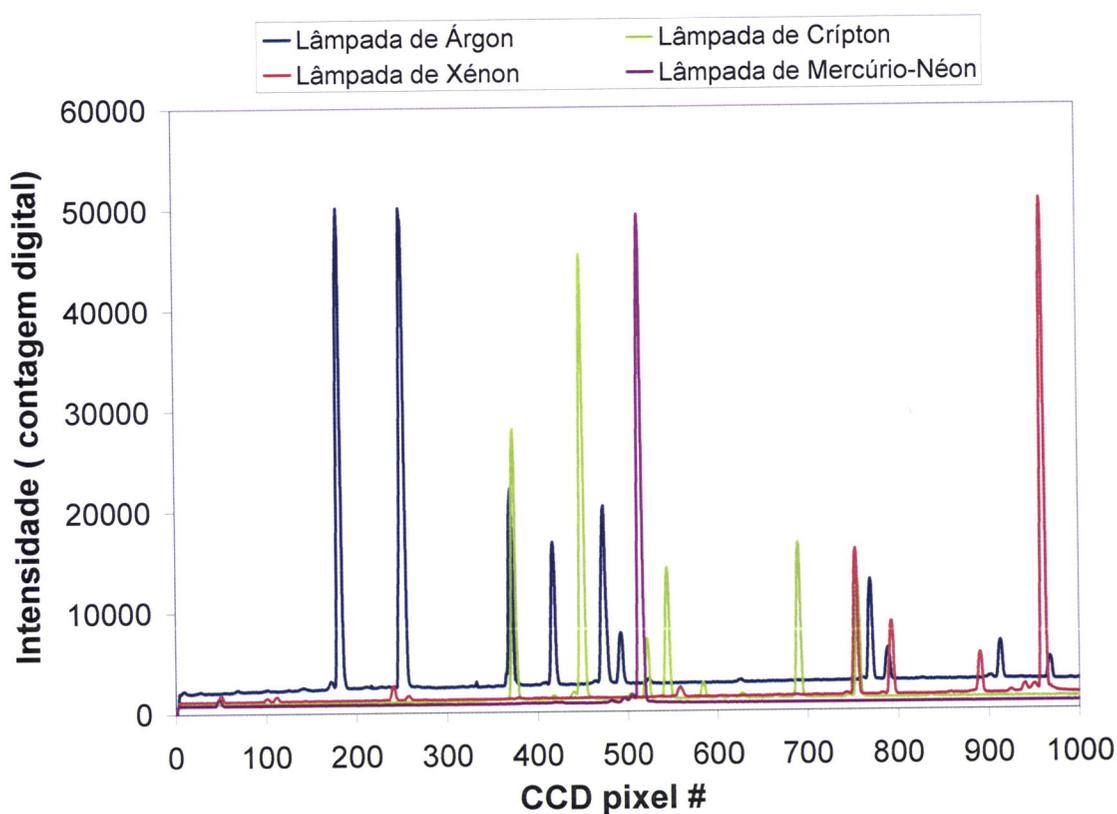


Figura 4.6- Gráfico da intensidade do sinal versus número do pixel para a banda espectral centrada em $435,8 \text{ nm}$, usando as lâmpada de Argon, de Cripton, de Xénon e de Mercúrio-Néon.

A partir deste gráfico, em comparação com o que se fez anteriormente, retiraram-se os valores dos pixels correspondentes às riscas existentes nos espectros, aos quais, posteriormente, se fez corresponder um comprimento de onda conhecido a partir dos espectros de referência das lâmpadas intervenientes.

Na tabela seguinte encontram-se registados os valores obtidos para o pixel da risca de referência (Pixref), assim como os comprimentos de onda das ricas que lhe correspondem

(Wl_{ref}), a média de dois comprimentos de onda de duas riscas sucessivas ($Wl_{pix(C)}$) e o quociente entre a diferença de dois comprimentos de onda das riscas e a diferença dos números dos pixels que lhe correspondem ($\Delta\lambda_{pix(C)}$), para a banda centrada em 4358 Å.

Tabela 4.2- Registo dos valores do pixel da risca de referência (Pixref), assim como os comprimentos de onda das riscas que lhe correspondem (Wl_{ref}), a média de dois comprimentos de onda de duas riscas sucessivas ($Wl_{pix(C)}$) e o quociente entre a diferença de dois comprimentos de onda das riscas e a diferença dos números dos pixels que lhe correspondem ($\Delta\lambda_{pix(C)}$), em Angstrom, para a banda centrada em 4358 Å.

Comprimento de onda central (Å)	Pixref	Wlref (Å)	$Wl_{pix(C)}$ (Å)	$\Delta\lambda_{pix(C)}$ (Å/ pixel)
4358	46.505	4077.8	4118.2	0.60481
	180.10	4158.6	4179.65	0.60232
	250.00	4200.7	4237.35	0.59968
	372.23	4274	4287.05	0.59985
	415.74	4300.1	4329.25	0.59783
	513.26	4358.4	4367.25	0.59875
	542.82	4376.1	4419.9	0.59838
	689.22	4463.7	4482.35	0.59792
	751.60	4501	4501.7	0.59399
	753.96	4502.4	4563.35	0.59405
	959.16	4624.3		

Para esta banda foi traçado um gráfico de $\Delta\lambda_{pix(C)}$ versus $Wl_{pix(C)}$ que é apresentado de seguida, assim como a equação da sua recta .

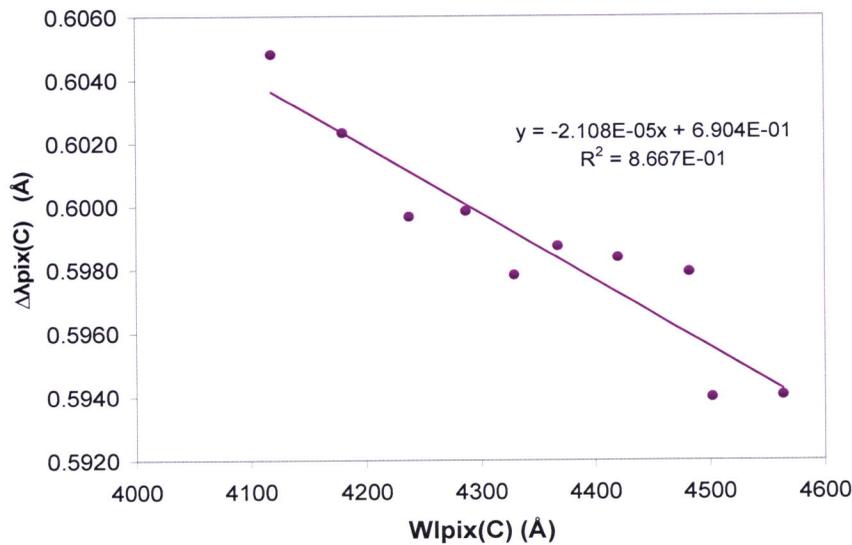


Figura 4.7- Gráfico do quociente entre a diferença de dois comprimentos de onda das riscas e a diferença dos números dos pixels que lhe correspondem ($\Delta\lambda_{pix(C)}$) versus a média de dois comprimentos de onda de duas riscas espectrais sucessivas ($Wl_{pix(C)}$) para a banda de comprimentos de onda centrado em 4358 Å.

Da figura 4.7 pode retirar-se o valor de K_1 e K_2 , do módulo da ordenada na origem e do Módulo do declive da recta, respectivamente. Os valores obtidos são os seguintes: $K_1=0,6902 \pm 0,01271 \text{ \AA} / \text{pixel}$ e $K_2=2.108E-05 \pm 2.922E-06 \text{ pixel}^{-1}$. É de salientar que os valores das ordenadas na origem e dos declives das rectas que melhor se ajustam aos dados experimentais podem ser positivos ou negativos, embora se considerem os seus módulos como K_1 e K_2 , respectivamente. Estes valores positivos e/ou negativos provêm do facto do sinal final ser resultado da junção não só da dispersão do sensor como também de outras funções espectrais, sejam elas do espelho, do sensor CCD e de outros componentes do SPATRAM.

Para as outras bandas de comprimentos de ondas são apresentados unicamente os valores obtidos para o pixel da risca de referência (Pixref), assim como os comprimentos de onda das riscas que lhe correspondem (Wl_{ref}), a média de dois comprimentos de onda de duas riscas sucessivas ($Wl_{pix(C)}$) e o quociente entre a diferença de dois comprimentos de onda das riscas e a diferença dos números dos pixels que lhe correspondem ($\Delta\lambda_{pix(C)}$). Em anexo poderão ser encontrados os gráficos da intensidade do sinal versus número do pixel para todas as outras bandas espectrais. O procedimento para o tratamento dos dados é o mesmo exemplificado para as bandas espectrais centradas em 3337 Å e 4358 Å. No quadro seguinte encontram-se registados todos os dados necessários ao cálculo dos parâmetros de dispersão da rede de difracção, assim como os valores obtidos de K_1 e K_2 e os erros associados a esses valores.

Tabela 4.3- Registo dos valores do pixel da risca de referência (P_{ixref}), assim como os comprimentos de onda das riscas que lhe correspondem (W_{lref}), a média de dois comprimentos de onda de duas riscas sucessivas ($W_{\text{pix}(C)}$) e o quociente entre a diferença de dois comprimentos de onda das riscas e a diferença dos números dos pixels que lhe correspondem ($\Delta\lambda_{\text{pix}(C)}$) e dos valores de K_1 e K_2 obtidos utilizando as lâmpadas espectrais assim como os erros associados a estes valores.

Comprimento de onda central (Å)	Pixref - Lâmpada	Wlref (Å)	$W_{\text{pix}(C)}$ (Å)	$\Delta\lambda_{\text{pix}(C)}$ (Å / pixel)	$K_1 \pm \text{erro}(\text{Å} / \text{pixel})$	$K_2 \pm \text{erro} (\text{pixel}^{-1})$
2358	290.59- Hg(Ar)	2652.0	2702.4	0.63468	0.68451 ± 0.0055858	1.8544E-05 ± 0.19498E-05
	449.41- Hg(Ar)	2752.8	2823.2	0.63164		
	672.32- Hg(Ar)	2893.6	2930.5	0.63022		
	789.27- Hg(Ar)	2967.3	2994.4	0.62915		
	875.42- Hg(Ar)	3021.5				
3337	30.393- Hg-Ne	3021.5	3076.6	0.61838	0.56791 ± 0.007951	1.6164E-05 ± 0.23444E-05
	208.60- Hg-Ne	3131.7	3274.8	0.61975		
	670.40- Ne	3417.9	3469.2	0.62371		
	834.90- Ne	3520.5	3537.4	0.62477		
	889.00- Ar	3554.3	3573.9	0.62664		
3850	99.423- Ne	3593.5	3621.8	0.61385	0.653426 ± 0.007743	1.1025E-05 ± 0.20237E-05
	191.79- Hg(Ar)	3650.2	3664.9	0.61367		
	239.70-Kr	3679.6	3726.5	0.61171		
	393.04-Kr	3773.4	3861.2	0.60968		
	681.06-Ar	3949	3997.8	0.60990		
	841.09-Hg	4046.6	4062.2	0.60890		
	892.33-Hg	4077.8				
4358	46.505-Hg-Ne	4077.8	4118.2	0.60481	0.69041 ± 0.012713	2.1076E-05 ± 0.29220E-05
	180.10-Ar	4158.6	4179.7	0.60232		
	250.00-Ar	4200.7	4237.4	0.59968		
	372.23-Kr	4274	4287.1	0.59985		
	415.74-Kr	4300.1	4329.3	0.59783		
	513.26-Hg-Ne	4358.4	4367.3	0.59875		
	542.82-Kr	4376.1	4419.9	0.59838		
	689.22-Kr	4463.7	4482.4	0.59792		
	751.60-Xe	4501	4501.7	0.59399		
	753.96-Kr	4502.4	4563.4	0.59405		
4861	959.16-Xe	4624.3			0.50329 ± 0.037450	1.6183E-05 ± 0.75982E-05
	405.78-Xe	4807.0	4807.0	0.58111		
	468.24-Xe	4843.3	4843.3	0.58217		
	605.49-Xe	4923.2	4923.2	0.58223		
	786.00-Xe	5028.3	5028.3	0.58294		
	802.30-Ne	5037.8	5037.8	0.58678		
5337	874.90-Ne	5080.4			0.33815 ± 0.033539	5.5981E-05 ± 0.64549E-05
	27.897-Hg (Ar)	26.098	5059.10	0.62199		
	114.29-Ne	94.588	5098.45	0.62405		
	153.09-Ne	152.43	5223.65	0.62852		
	493.39-Ne	493.39	5395.75	0.64116		
5814	701.01-Hg (Ar)	695.99			0.50139 ± 0.021692	1.0464E-05 ± 0.37344E-05
	64.399-Kr	5570.3	5670.0	0.56125		
	419.50-Hg (Ar)	5769.6	5780.2	0.56128		
	457.09-Hg (Ar)	5790.7	5821.6	0.56177		
	567.10- Ne	5852.5	5861.7	0.56269		
	599.80-Kr	5870.9	5907.9	0.56388		
6282	730.86-Ne	5944.8			0.73174 ± 0.051892	2.9281E-05 ± 0.81099E-05
	595.01-Xe	6318.1	6326.3	0.54698		
	624.81-Ne	6334.4	6358.7	0.54560		
	713.89-Ne	6383.0	6392.7	0.54379		
	749.38-Ne	6402.3	6411.7	0.54424		
	783.74-Kr	6421.0	6438.7	0.54211		
	848.85-Kr	6456.3	6463.0	0.54363		
873.50-Xe	6469.7					

Comprimento de onda central (Å)	Pixref	Wlref (Å)	$Wl_{pix(C)}$ (Å)	$\Delta\lambda_{pix(C)}$ (Å / pixel)	$K1 \pm erro(\text{Å} / \text{pixel})$	$K2 \pm erro (\text{pixel}^{-1})$
6734	54.532-Kr	6456.3	6463.0	0.54103	0.74815 ± 0.030280	3.1934E-05 ± 0.45167E-05
	79.399-Xe	6469.7	6488.1	0.53773		
	147.73-Ne	6506.5	6519.7	0.54250		
	196.40-Ne	6532.9	6642.9	0.53812		
	605.04-Ar	6752.8	6812.1	0.53273		
	827.48-Ar	6871.3	6876.8	0.52614		
	848.20-Xe	6882.2	6893.5	0.52816		
	890.80-Kr	6904.7	6917.1	0.52672		
	937.88-Ne	6929.5				
7201	16.808-Xe	6882.2	6893.5	0.53025	0.69479 ± 0.032845	2.3961E-05 ± 0.46825E-05
	59.242-Kr	6904.7	6917.1	0.52918		
	106.11-Ne	6929.5	6947.5	0.52674		
	174.26-Ar	6965.4	6998.9	0.52641		
	301.54-Ne	7032.4	7049.8	0.52784		
	367.47-Ar	7067.2	7093.4	0.52490		
	467.30-Xe	7119.6	7196.3	0.52180		
		761.09-Ar	7272.9			
7677	513.18-Kr	7587.4	7594.45	0.48926	1.6329 ± 0.13573	2.7950E-04 ± 0.1776E-04
	542.00-Kr	7601.5	7643.35	0.50438		
	707.94-Kr	7685.2	7689.85	0.51590		
		725.97-Kr	7694.5			
8195	396.80-Ar	8006.2	8010.5	0.49889	1.1707 ± 0.079530	8.3986E-05 ± 0.97554E-05
	414.04-Ar	8014.8	8059.3	0.49127		
	595.00-Ar	8103.7	8109.5	0.49108		
	618.62-AR	8115.3	8152.7	0.48768		
	772.00-Kr	8190.1	8210.9	0.47872		
	858.69-Xe	8231.6	8248.1	0.47606		
	927.80-Ar	8264.5	8272.3	047830		
		960.41-Xe	8280.1			
8622	63.180-Xe	8231.6	8255.9	0.49081	1.3655 ± 0.14668	1.1000-04 ± 0.17600E-04
	162.00-Xe	8280.1	8289.1	0.48781		
	198.90-Kr	8298.1	8322.5	0.48124		
	300.10-Xe	8346.8	8378.0	0.48055		
	429.95-Xe	8409.2	8416.9	0.47226		
		462.55-Ar	8424.6			

4.2.4. Aplicação dos valores dos parâmetros de dispersão espectral

Como foi referido anteriormente os valores de K_1 e K_2 são importantes para o pré-processamento dos dados obtidos com o SPATRAM principalmente na fase da calibração espectral. De seguida serão apresentados os dados obtidos com a lâmpada de mercúrio para a banda espectral centrada em 4358 Å antes e depois da calibração espectral (Figuras 4.8 e 4.9). Para calcular os valores do comprimento de onda que são atribuídos a cada um dos pixels recorreu-se às equações 4.4; 4.5 e 4.6 considerando $DHG=0$ e aos valores de K_1 e K_2 que foram calculados (tabela 4.3.). A partir da equação 4.4 calculou-se o valor do comprimento de onda correspondente ao pixel central. A partir das equações 4.5 e 4.6 calcularam-se, respectivamente, os valores dos comprimentos de onda correspondentes aos pixels antes e depois do pixel central.

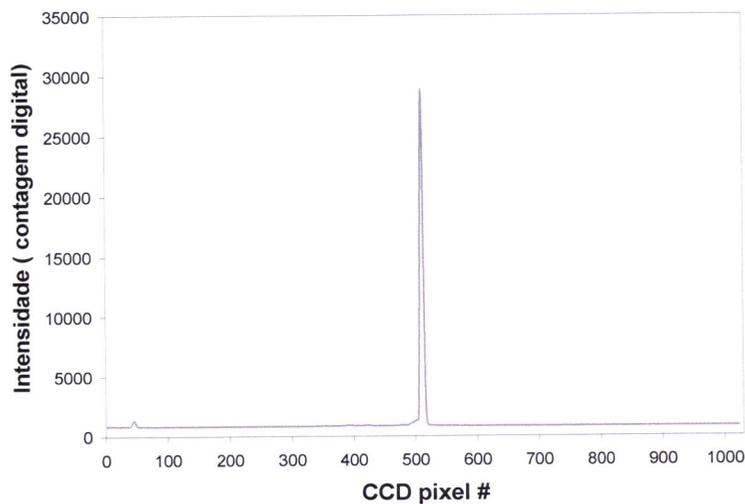


Figura 4.8- Gráfico da Intensidade versus o número do pixel para a banda centrada em 4358 Å usando a lâmpada de mercúrio.

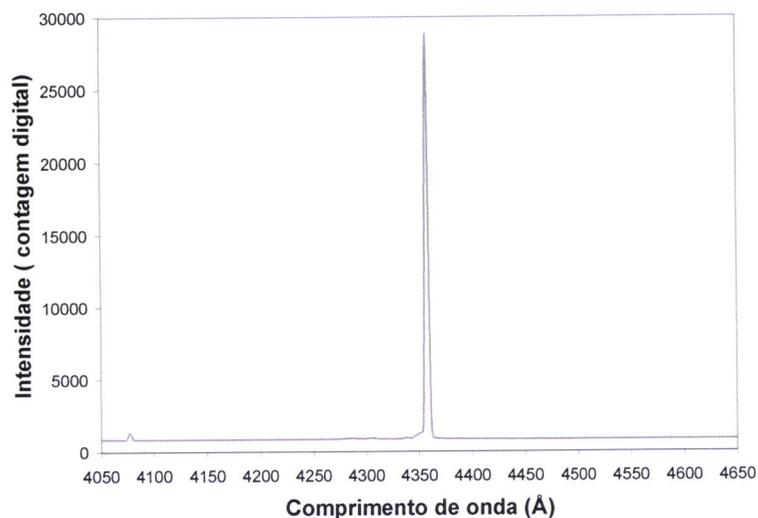


Figura 4.9- Gráfico da Intensidade versus o comprimento de onda que corresponde à linearização dos dados obtidos para a banda centrada em 4358 Å usando a lâmpada de mercúrio.

Capítulo 5

A caracterização dos filtros do SPATRAM

A radiação, quer seja radiação solar ou radiação proveniente das lâmpadas de calibração que atinge o sensor CCD, pode passar primeiro por um processo de filtragem. Este processo pode ser seleccionado manualmente ou automaticamente caso o SPATRAM esteja a funcionar no modo autónomo. Para este efeito o SPATRAM está equipado com uma roda de filtros. Nesse dispositivo estão instalados cinco filtros e foi ainda deixado um espaço sem nenhum filtro que designaremos por NULL. Um dos filtros é um Filtro Neutro (ND2) enquanto que os restantes são Filtros de Passa-Banda (BG23, UG11, BG12, LPAS). Ao longo deste capítulo far-se-á um estudo das características de cada um dos filtros, nomeadamente da identificação das bandas espectrais de cada um dos filtros, da percentagem de redução da intensidade da radiação incidente no CCD e no cálculo da transmissividade de cada um deles.

5.1. A designação dos filtros e a sua utilidade

Os filtros que encontramos no SPATRAM são os seguintes: ND2, BG23, UG11, BG12, LPAS. O primeiro é um Filtro Neutro que tem como função reduzir a luz que chega ao sensor CCD para prevenir a sua saturação. Este filtro possui uma capacidade de atenuação constante ao longo da banda do visível e reduz a intensidade da luz reflectindo ou absorvendo parte dela. Os outros quatro filtros são Filtros de Passa-Banda, isto é, têm como objectivo deixar passar algumas frequências mas rejeitar outras frequências fora da sua banda espectral de trabalho. A ordem de dispersão da rede de difracção utilizada foi a de ordem 1 o que significa que os Filtros de Passa-Banda são úteis para eliminar os efeitos da interferência causada pela ordem de dispersão da rede de difracção que seja superior a esse valor .

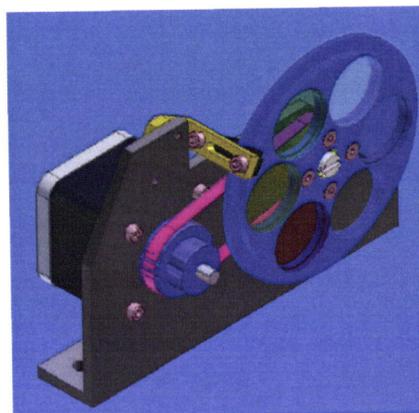


Figura 5.1- Figura representativa da roda dos filtros onde se encontram adaptados os filtros ND2, BG23, UG11, BG12 e LPAS e um orifício sem filtro (Bortoli, 2005).

5.2. Identificação das bandas espectrais dos filtros ND2, BG23, UG11, BG12, LPAS

A identificação das bandas espectrais dos filtros consiste na identificação dos comprimentos de onda da radiação que, de facto, atravessam cada um dos filtros. Para conseguir fazer esta identificação foi necessário proceder à metodologia que será descrita de seguida.

Fizeram-se várias medições da intensidade da radiação solar, utilizando o SPATRAM, para cada uma das bandas espectrais com cerca de 600 Å cada centradas em 3337; 3850; 4358; 4861; 5332; 5814; 6282; 6734; 7201 Å utilizando cada um dos filtros. Os valores medidos de intensidade da radiação foram normalizados para 1 segundo. Esta normalização é necessária uma vez que o tempo de exposição do sensor CCD varia consoante a utilização de cada filtro e com o comprimento de onda da radiação incidente. Em segundo lugar, para cada um dos comprimentos de onda centrais traçaram-se gráficos da intensidade da radiação normalizada para 1 segundo ou fluxo de radiação *versus* comprimento de onda para as situações sem filtro e com filtros ND2, BG23, UG11, BG12, LPAS. Por fim comparou-se o comportamento de cada filtro com situação sem filtro.

5.2.1. Apresentação dos resultados

Os resultados obtidos de cada uma das bandas espectrais dos filtros são apresentados sob a forma de gráficos da intensidade do sinal *versus* comprimento de onda da radiação incidente para a situação sem filtro, designada por NULL e a situação com cada um dos filtros ND2, BG23, UG11, BG12, LPAS.

Cada um dos gráficos é proveniente de nove séries de dados que correspondem aos intervalos espectrais diferentes de cerca de 600 Å cada centradas em 3337; 3850; 4358; 4861; 5332; 5814; 6282; 6734; 7201 Å. Desta forma é possível apresentar o comportamento dos filtros desde os 3000 Å aos 7500 Å.

De seguida apresentam-se os gráficos do fluxo da radiação *versus* comprimento de onda da radiação incidente para as diferentes situações analisadas: sem filtro, designada por NULL, e com cada um dos filtros acima mencionado.

5.2.1.1. Filtro ND2

Analisemos o comportamento do filtro ND2 por comparação com a situação sem filtro. Os gráficos seguintes traduzem a uma situação em que não foi utilizado nenhum filtro e outra em que se utilizou um filtro ND2, respectivamente.

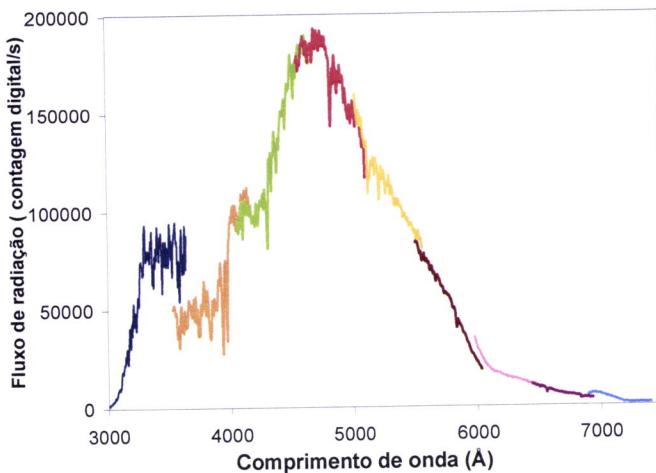


Figura 5.2- Gráfico intensidade da radiação versus comprimento de onda para a situação sem filtro.

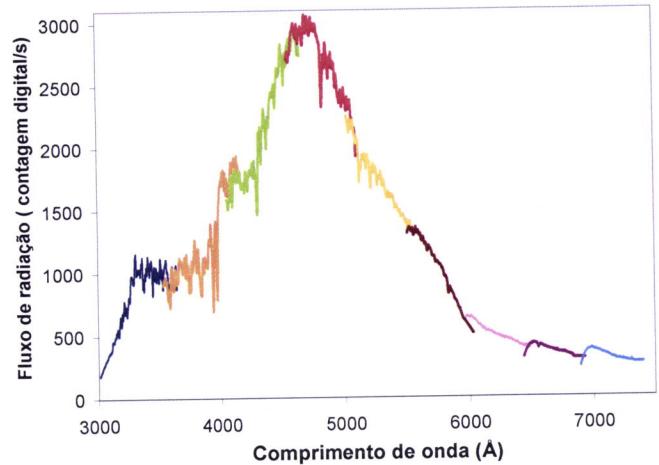


Figura 5.3- Gráfico intensidade da radiação versus Comprimento de onda para a situação com filtro ND2.

Da análise dos gráficos podemos concluir que o filtro ND2 atenua efectivamente a intensidade da radiação. A intensidade da radiação que chega ao sensor CCD usando este filtro é muito inferior à situação em que não se usa filtro. De acordo com os dados usados para traçar os gráficos da figura 5.2 e 5.3 podemos dizer que a intensidade da radiação que chega ao sensor CCD é reduzida em cerca de 98% para a banda centrada nos 5000 Å e com largura de 1000 Å. No entanto este filtro deixa passar todos os comprimentos de onda da radiação desde os 300 Å até aos 7500 Å ainda que a intensidade da radiação correspondente esteja atenuada.

5.2.1.2. Filtro BG23

Os gráficos das figuras 5.4 e 5.5 traduzem uma situação em que não foi utilizado nenhum filtro e outra em que se utilizou um filtro BG23, respectivamente.

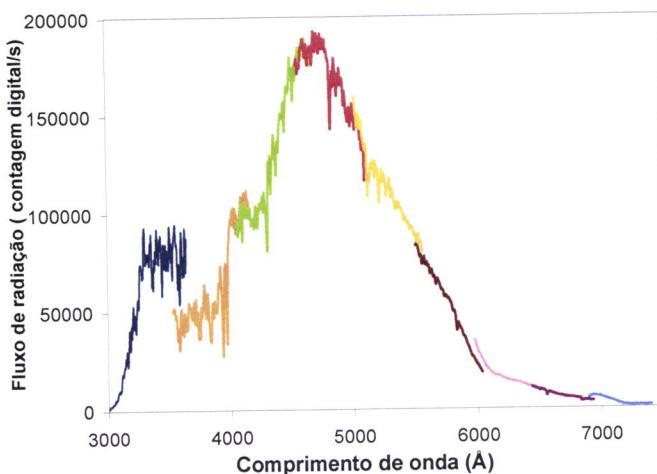


Figura 5.4- Gráfico intensidade da radiação versus comprimento de onda para a situação sem filtro.

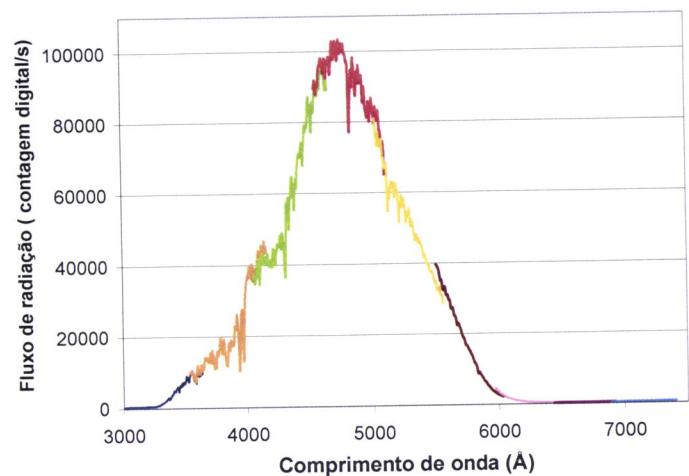


Figura 5.5- Gráfico intensidade da radiação versus comprimento de onda para a situação com filtro BG23.

Da análise dos gráficos podemos concluir que o filtro BG23 atenua a intensidade da radiação em cerca de 46% para uma banda centrada em 4700 Å e com largura de cerca 1000 Å. Este filtro deixa passar radiação entre os 3300 Å e 6000 Å como se pode verificar através da observação da figura 5.5..

5.2.1.3. Filtro UG11

Os gráficos seguintes traduzem a uma situação em que não foi utilizada nenhum filtro e outra em que se utilizou um filtro UG11, respectivamente.

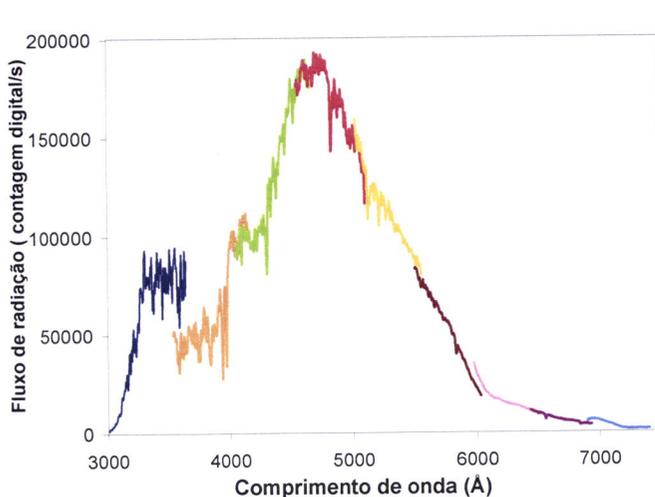


Figura 5.6- Gráfico intensidade da radiação versus comprimento de onda para a situação sem filtro.

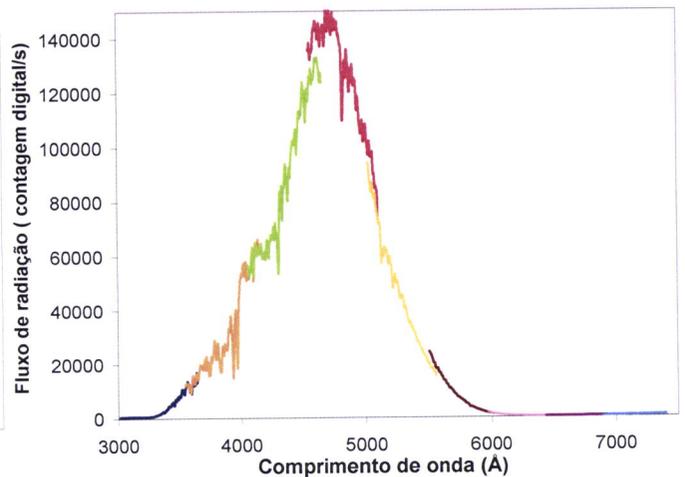


Figura 5.7- Gráfico intensidade da radiação versus comprimento de onda para a situação com filtro UG11.

Da análise dos gráficos podemos concluir que o filtro UG11 atenua ligeiramente a intensidade da radiação. Podemos afirmar que a intensidade da radiação que chega ao sensor CCD é reduzida em cerca de 22% para uma banda centrada em 4700 Å e com largura de cerca de 1000 Å . Este filtro deixa passar radiação entre os 3300 Å e 6000 Å como se pode verificar através da observação da figura 6.7..

5.2.1.4. Filtro BG12

Os gráficos seguintes traduzem a uma situação em que não foi utilizada nenhum filtro e outra em que se utilizou um filtro BG12, respectivamente.

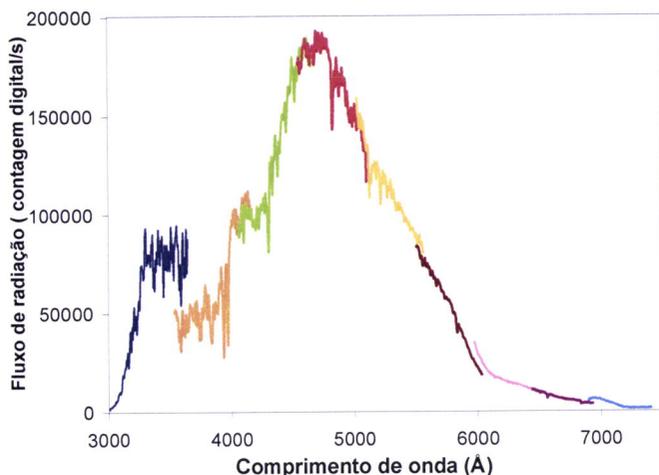


Figura 5.8- Gráfico intensidade da radiação versus comprimento de onda para a situação sem filtro.

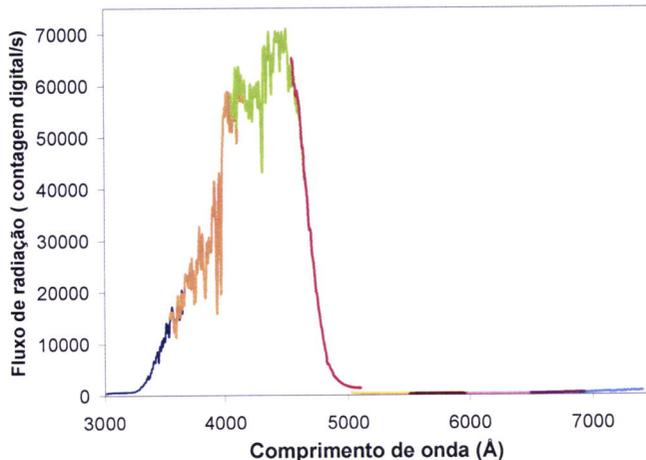


Figura 5.9- Gráfico intensidade da radiação versus comprimento de onda para a situação com filtro BG12.

Da análise dos gráficos podemos concluir que o filtro BG12 atenua a intensidade da radiação. Podemos afirmar que a intensidade da radiação que chega ao sensor CCD é reduzida em cerca de 61% para uma banda centrada em 4300 Å e com largura de cerca de 1000 Å. Este filtro deixa passar radiação entre os 3300 Å e 5000 Å como se pode verificar através da análise da figura 5.9.

5.2.1.5. Filtro LPAS

Os gráficos seguintes traduzem a uma situação em que não foi utilizada nenhum filtro e outra em que se utilizou um filtro LPAS, respectivamente.

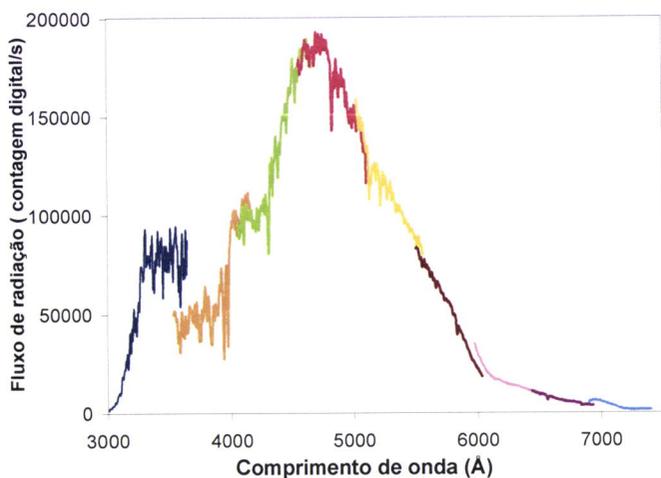


Figura 5.10- Gráfico intensidade da radiação versus comprimento de onda para a situação sem filtro.

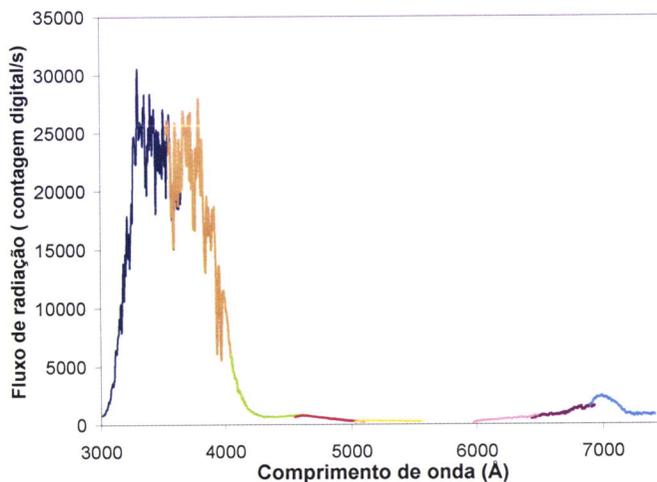


Figura 5.11- Gráfico intensidade da radiação versus comprimento de onda para a situação com filtro LPAS.

Da análise dos gráficos podemos concluir que o filtro LPAS atenua a intensidade da radiação em cerca de 67% para uma banda de comprimentos de onda centrada em 3500 Å e com largura de cerca de 500 Å. Este filtro deixa passar radiação entre os 3300 Å e 4500 Å como se pode verificar através da análise da figura 5.11.

5.3.Cálculo da transmissividade dos filtros ND2, BG23, UG11, BG12, LPAS

O objectivo desta segunda parte experimental é a caracterização dos filtros através do cálculo de um parâmetro que é a transmissividade. A transmissividade traduz a percentagem de radiação que o filtro deixa passar através dele. Para proceder ao cálculo da transmissividade foi necessário fazer o quociente entre a intensidade da radiação medida com a situação sem filtro e com filtro, normalizado para 1 segundo, depois traçar os gráficos quociente das intensidades *versus* comprimento de onda da radiação. Este procedimento foi repetido para cada um dos filtros. A transmissividade foi calculada com base na análise dos gráficos.

5.3.1. Apresentação dos resultados

Os resultados apresentados de seguida consistem no traçado de gráficos do quociente entre a intensidade da radiação medida com filtro e sem filtro, a que chamámos transmissividade, *versus* comprimento de onda da radiação, para todos os filtros. Cada um dos gráficos é proveniente da sobreposição de nove séries de dados, tal como os anteriormente apresentados. Juntando todos os dados é possível obter o comportamento do filtro para a banda dos 3000 Å aos 7000 Å.

5.3.1.1. Filtro ND2

Na figura seguinte encontra-se ilustrado o comportamento do filtro ND2 face à radiação, traduzido pelo gráfico da transmissividade *versus* comprimento de onda para o intervalo de 3000 a 7500 Å.

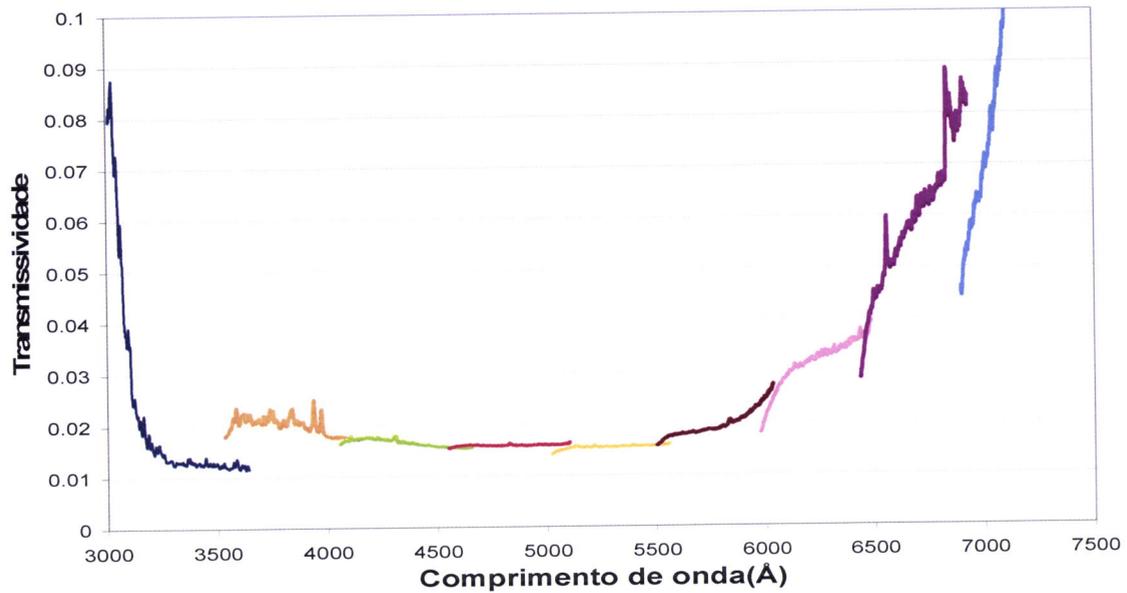


Figura 5.12- Gráfico da transmissividade versus comprimento de onda para o filtro ND2.

Da observação do gráfico da figura 5.12 podemos retirar que em média, a transmissividade do filtro ND2 é de 0,02 ou seja de 2% para uma banda de comprimentos de onda compreendidos entre os 3500 Å e 5500 Å.

5.3.1.2. Filtro BG23

Na figura seguinte encontra-se ilustrado o comportamento do filtro BG23 face à radiação, traduzido pelo gráfico da transmissividade versus comprimento de onda para o intervalo de 3000 a 7500 Å.

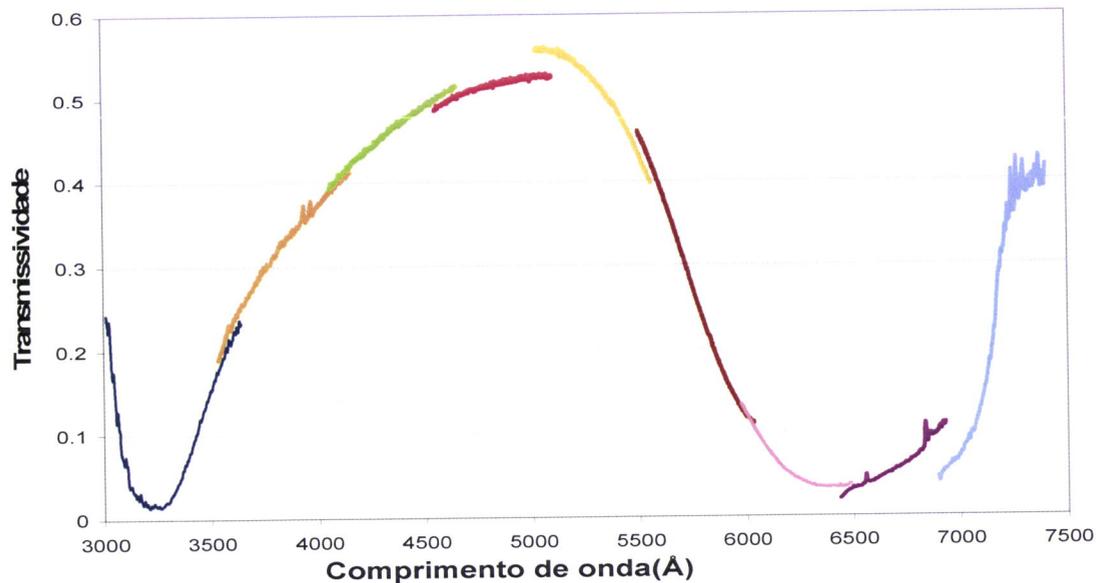


Figura 5.13- Gráfico da transmissividade versus comprimento de onda para o filtro BG23.

Da observação do gráfico da figura 5.13 podemos retirar que em média, a transmissividade do filtro BG23 é de, aproximadamente, 0,50 ou seja de 55% para a banda compreendida entre os 4600 e os 5300 Å.

5.3.1.3. Filtro UG11

Na figura seguinte encontra-se ilustrado o comportamento do filtro UG11 face à radiação, traduzido pelo gráfico da transmissividade versus comprimento de onda para o intervalo de 3000 a 7500 Å.

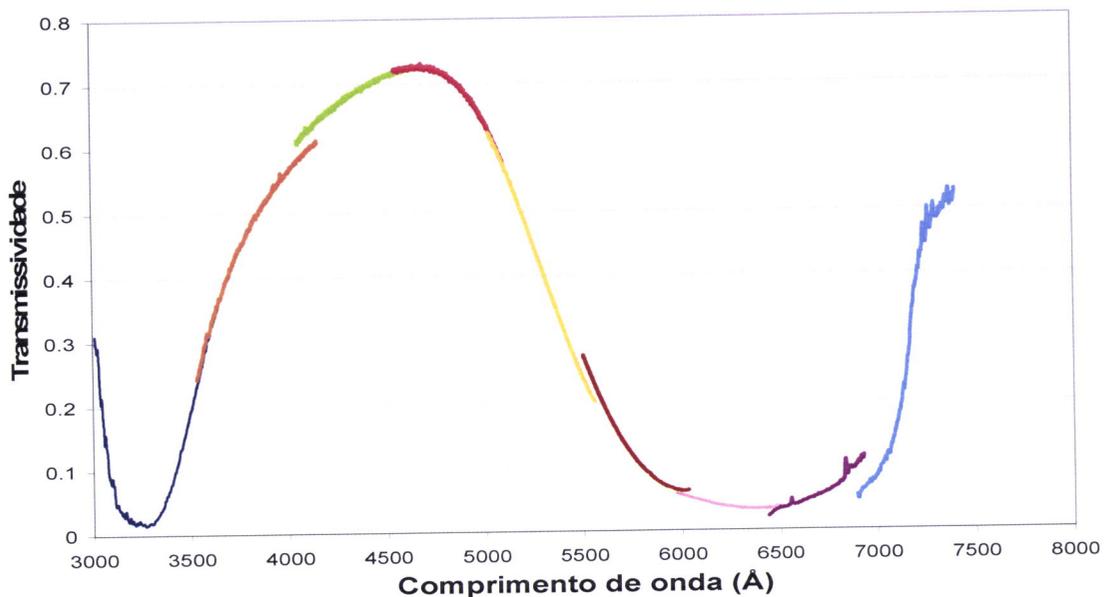


Figura 5.14- Gráfico da transmissividade versus comprimento de onda para o filtro UG11.

Da observação do gráfico da figura 5.14 podemos retirar que em média, a transmissividade do filtro UG11 é de, aproximadamente, 0,75 ou seja de 75% para uma banda de comprimentos de onda compreendidos entre os 4300 e os 490,0 Å.

5.3.1.4. Filtro BG12

Na figura seguinte encontra-se ilustrado o comportamento do filtro BG12 face à radiação, traduzido pelo gráfico da transmissividade versus comprimento de onda para o intervalo de 3000 a 7500 Å.

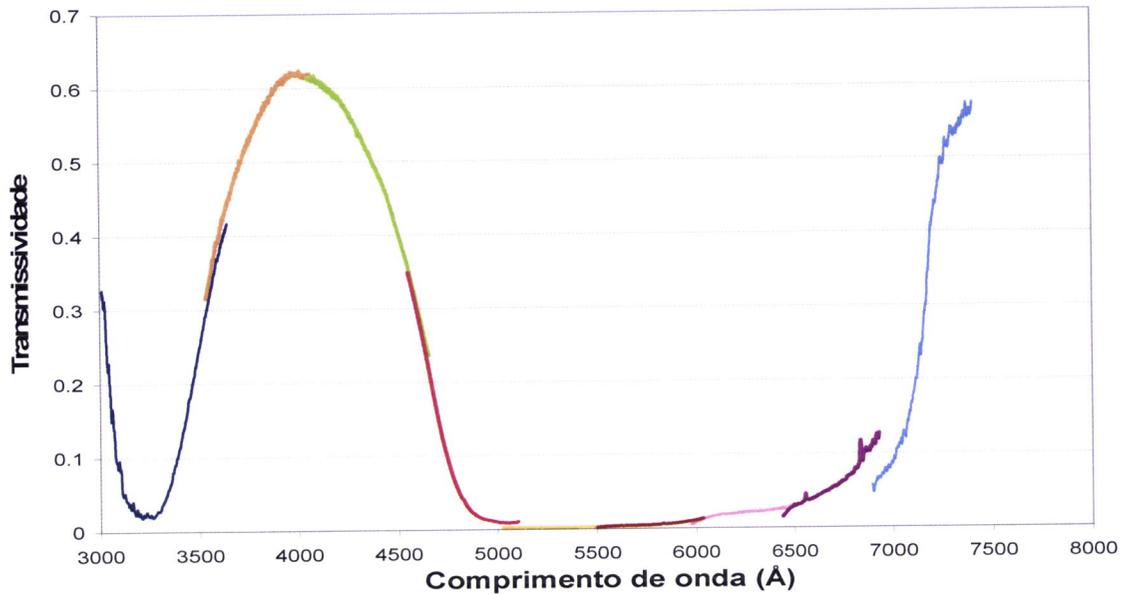


Figura 5.15- Gráfico da transmissividade versus comprimento de onda para o filtro BG12.

Da observação do gráfico da figura 5.15 podemos retirar que em média, a transmissividade do filtro BG12 é de, aproximadamente, 0,65 ou seja de 65% para comprimentos de onda da radiação compreendidas entre os 3900 e os 4200 Å.

5.3.1.5. Filtro LPAS

Na figura seguinte encontra-se ilustrado o comportamento do filtro LPAS face à radiação, traduzido pelo gráfico da transmissividade versus comprimento de onda para o intervalo de 3000 a 7500 Å.

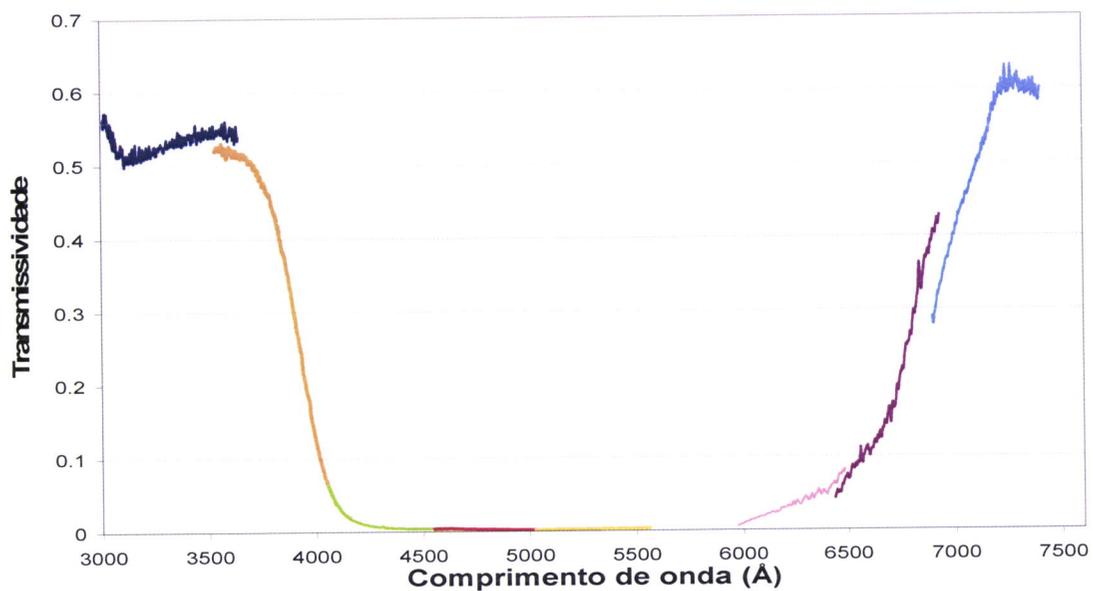


Figura 5.16- Gráfico da transmissividade versus comprimento de onda para a situação com filtro LPAS.

Da observação do gráfico da figura 5.16 podemos retirar que em média, a transmissividade do filtro LPAS é de, aproximadamente, 0,55 ou seja de 55% para uma banda de comprimentos de onda entre os 3000 e os 3600 Å.

5.4. Resumo das características dos filtros estudados: bandas espectrais, percentagem de redução da intensidade da radiação incidente e transmissividade

Na tabela seguinte podemos encontrar as principais características dos filtros que foram estudadas.

Tabela 5.1 – Valores experimentais obtidos com o SPATRAM para as bandas espectrais, para a percentagem da redução da intensidade da radiação incidente e para a transmissividade dos filtros ND2, BG23, UG11, BG12, LPAS.

Filtro	Bandas espectrais (Å)	Percentagem de redução da intensidade da radiação incidente	Transmissividade
ND2	3000 a 7500	98 % Para uma banda centrada em 5000 Å e com largura de 100Å	2 % entre os 3500 e os 5500 Å
BG23	3300 a 6000	46 % Para uma banda centrada em 4700 Å e com largura de 100Å	55 % entre os 4600 e os 5300 Å
UG11	3300 a 6000	22 % Para uma banda centrada em 4700 Å e com largura de 100Å	75 % entre os 4300 e os 4900 Å
BG12	3300 a 5000	61 % Para uma banda centrada em 4300 Å e com largura de 500Å	65 % entre os 3900 e os 4200 Å
LPAS	3300 a 4500	67 % Para uma banda centrada em 3500 Å e com largura de 500Å	55 % entre os 3000 e os 360,0 Å

5.5. Importância da caracterização dos filtros

A caracterização dos filtros é importante para melhorar as medidas obtidas experimentalmente. Depois de conhecer as bandas espectrais de actuação de cada filtro é

possível saber quais deles são mais úteis para certos intervalos da radiação e quais são aqueles que não têm qualquer efeito nesses intervalos.

Em certas medidas efectuadas com o SPATRAM vemos que os valores obtidos para a intensidade da radiação saturam o sensor CCD. Desta forma, é útil saber qual ou quais dos filtros vão permitir fazer a medição dessa intensidade sem que haja saturação do sensor. Esta informação pode ser retirada a partir do conhecimento da percentagem de redução da radiação incidente.

Capítulo 6

Aplicação da metodologia DOAS na determinação da quantidade total colunar de Ozono sobre Évora

O ozono é um dos constituintes minoritários da atmosfera terrestre. Apesar da sua concentração reduzida tem um papel fundamental nos processos dinâmicos da atmosfera e contribui para o sistema de circulação atmosférico global. O estudo e as medições do ozono estratosférico adquiriram uma maior importância depois da descoberta, em 1985, da diminuição acentuada da concentração deste gás sobre a Antártida durante a Primavera Austral. Com o intuito de monitorar o ozono apareceram então outras técnicas além das efectuadas a partir do solo: as medições de satélite. Neste capítulo são apresentados os resultados da quantidade total colunar de ozono estratosférico obtidos com o SPATRAM sobre Évora no período compreendido entre 1 de Abril e 30 de Setembro de 2007, sendo que estas medições feitas a partir do solo são, posteriormente, comparadas com as medições feitas pelo Instrumento de Monitorização do Ozono (OMI) a bordo do satélite EOS- Aura. São ainda estudadas as variações diárias e sazonais do ozono para o período considerado.

6.1. Determinação da quantidade total colunar de Ozono sobre Évora a partir de medições feitas com o SPATRAM

6.1.1. Metodologia

O SPATRAM encontra-se munido de um software que recolhe automaticamente e diariamente os dados da intensidade da radiação que chega ao sensor. Este software de aquisição de dados foi desenvolvido pelo Dr. Daniele Bortoli em colaboração com o ISA. Depois de recolhidos os dados passou-se ao tratamento dos mesmos. Como foi referido no capítulo 3, para aplicar a Equação Fundamental da DOAS (3.13) é necessário determinar o espectro de referência $I_{\lambda,0}$ que é obtido a partir dos dados medidos num dia de céu limpo às 12h locais. Idealmente deveria ser obtido um espectro de referência para cada dia do período considerado. No entanto como pretende fazer-se um estudo sazonal da variação da quantidade total colunar de ozono escolheu-se um dia e aplicou-se esse espectro de referência a toda a série de dados. Para este caso específico o dia de céu limpo escolhido para obtenção do espectro de referência foi o dia 17 de Abril de 2007. Para escolher o dia de céu limpo é necessário normalizar, para cada dia, os valores da intensidade da radiação. Esta normalização consiste no cálculo do quociente entre o valor médio da intensidade da radiação e o tempo de exposição do sensor CCD obtendo-se assim um índice de fluxo de radiação. Em

seguida traçou-se o gráfico do fluxo da radiação versus hora do dia para cada dia do período em estudo. Foi a partir destes gráficos que se escolheu o dia de céu limpo que funcionou como espectro de referência. O gráfico que apresentar uma distribuição curvilínea a mais homogénea possível considera-se como o dia de céu limpo. Na figura seguinte apresentam-se dois gráficos de fluxo da radiação obtidos para dois dias, sendo o primeiro um dia de céu limpo (17/04/2007) e o outro de céu nublado (20/05/2007).

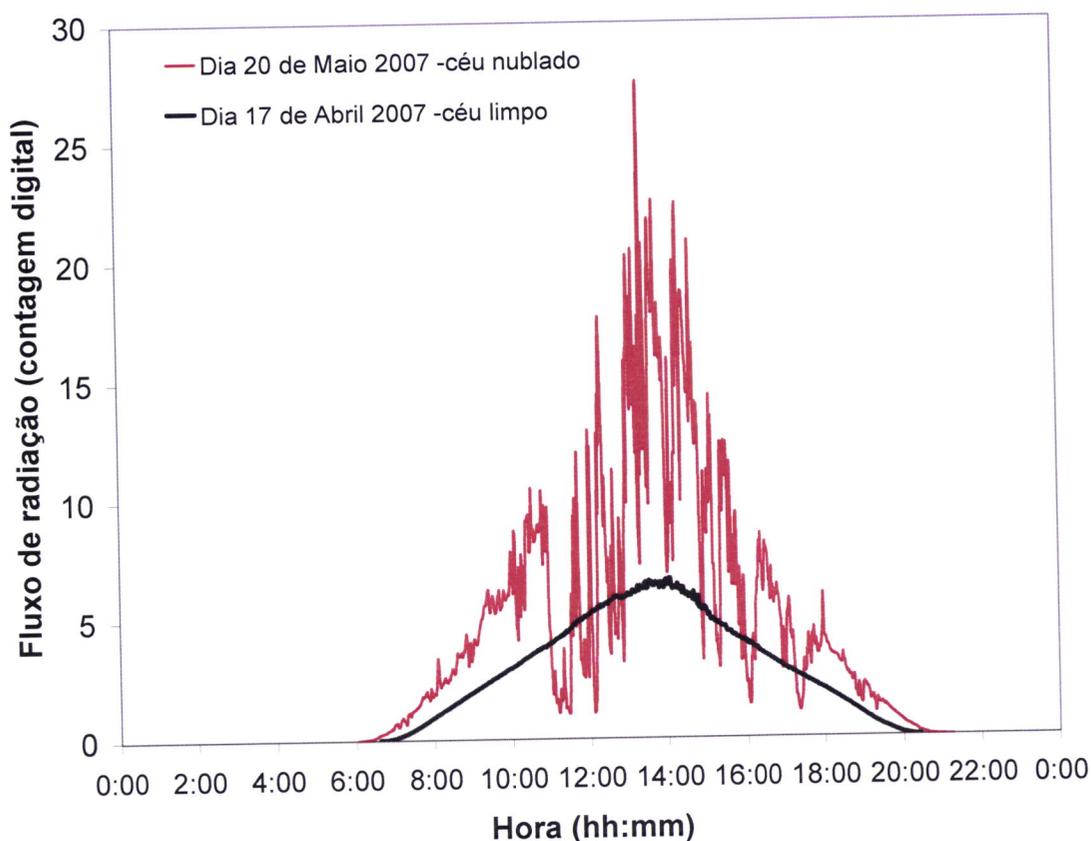


Figura 6.1- Representação gráfica do fluxo de radiação versus as horas do dia 17 de Abril de 2007 que foi seleccionado como dia de céu limpo e do dia 20 de Maio de 2007 que foi um dia de céu nublado.

De seguida aplicou-se outro software cuja função foi obter os valores da SCD do Ozono. A equação que está na base do cálculo da SCD do gás é a Equação Fundamental da DOAS (3.13). Este software permite fazer a determinação do termo diferencial da Equação Fundamental da DOAS $(\ln(I_{\lambda,0}/I_{\lambda,S_1}) - \overline{\ln(I_{\lambda,0}/I_{\lambda,S_1})})$ e, juntamente com a secção eficaz diferencial de extinção $\Delta\sigma_{\lambda,g}$, obter as SCD do gás de acordo com a equação (3.13). Posteriormente a SCD foi convertida na quantidade total colunar do gás (VCD) através da equação (3.14) que utiliza o AMF para fazer esta operação. O modelo utilizado para fazer a estimativa do factor de massa de ar (AMF) foi o AMEFCO para um comprimento de onda de 3200 Å uma vez que o processamento dos dados foi feito entre os 3100 Å e os 3300 Å. Para

minimizar os erros associados aos valores da quantidade total colunar de ozono fez-se uma interpolação destes para um ângulo solar zenital (SZA) de 87°. O facto de se ter escolhido este ângulo e não outro prende-se com o facto de ser exactamente para este valor que o AMF se sobrepõe com a SCD, isto é, a linearização da SCD só é possível para um valor de SZA= 87°. As figuras seguintes ilustram esta situação mostrando a sobreposição dos máximos das curvas da SCD e do AMF(Figuras 6.2.e 6.3) para o ângulo considerado (Figura 6.3).

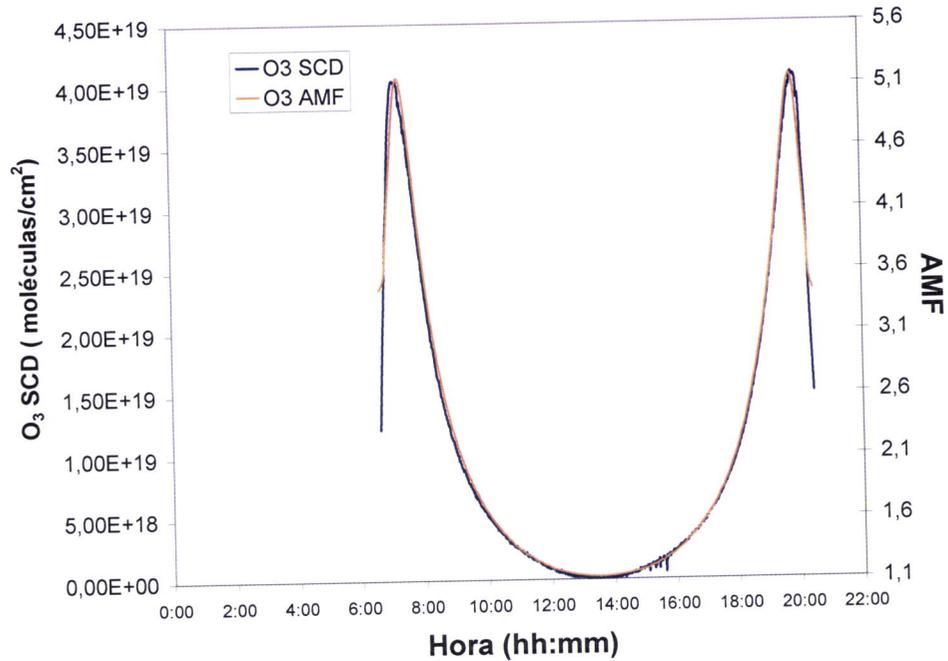


Figura 6.2- Representação gráfica da quantidade de ozono presente numa coluna oblíqua (SCD) e o Factor de Massa de Ar (AMF) ao longo do dia 17 de Abril de 2007 em Évora.

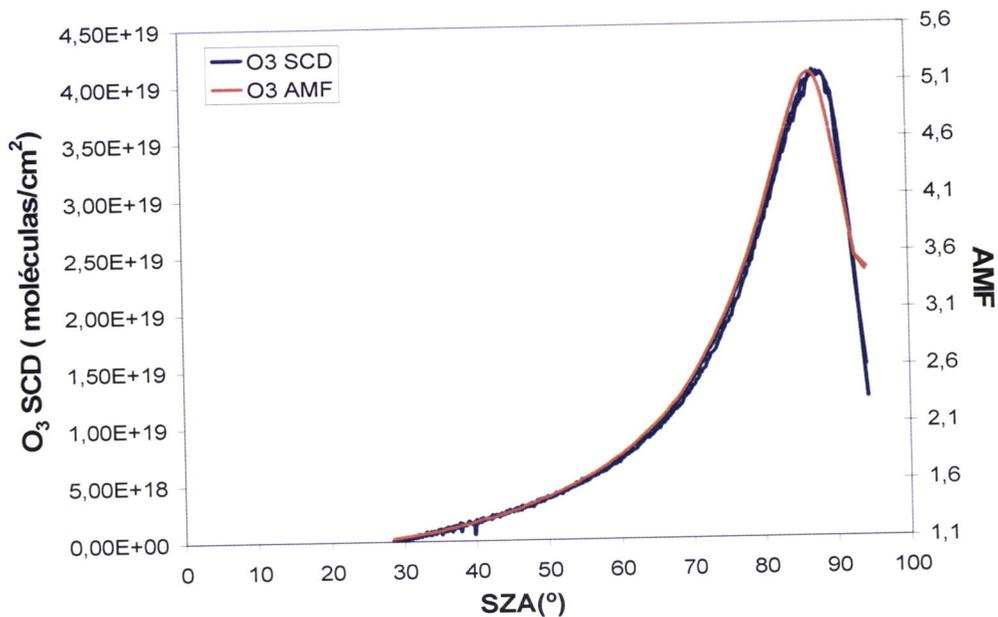


Figura 6.3- Representação gráfica da quantidade de ozono presente numa coluna oblíqua (SCD) e do Factor de Massa de Ar (AMF) versus o ângulo solar zenital (SZA) ao longo do dia 17 de Abril de 2007 em Évora.

Por último fez-se a comparação entre os valores da quantidade total colunar de ozono estratosférico obtidos com o SPATRAM com os valores obtidos com o Instrumento de Monitorização do Ozono (OMI) a bordo do satélite (dados disponíveis em http://toms.gsfc.nasa.gov/teacher/ozone_overhead_v8.html).

6.1.2. Variação da quantidade total colunar de Ozono obtida com o SPATRAM

6.1.2.1. Variação Diurna do Ozono

De seguida apresenta-se o gráfico que mostra a variação diurna da quantidade de ozono estratosférico presente numa coluna oblíqua em função do ângulo solar zenital.

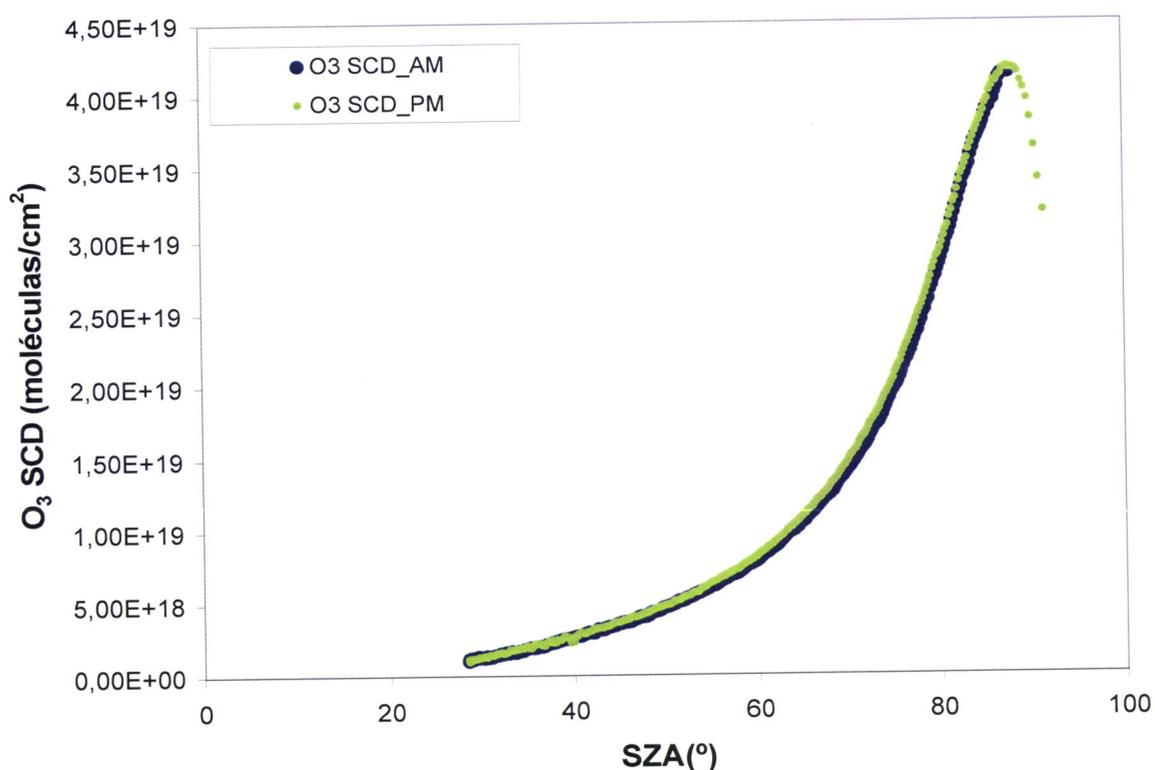


Figura 6.4- Variação da quantidade de ozono presente numa coluna oblíqua (SCD) versus ângulo solar zenital (SZA) para o dia 17 de Abril de 2007 em Évora, obtida com o SPATRAM.

Através da análise do gráfico verifica-se que a quantidade de ozono é aproximadamente a mesma de manhã e de tarde. Esta pequena ou mesmo quase inexistente variação na quantidade de ozono deve-se ao facto de não ocorrerem reacções fotoquímicas

diferenciadas durante a manhã e a tarde como se irá verificar para o dióxido de azoto. Assim, é natural que não ocorram grandes oscilações diurnas, facto este que foi comprovado pelos dados obtidos com o SPATRAM. Podemos retirar as mesmas conclusões se analisarmos as VCD do Ozono para o mesmo dia a partir da figura que se segue.

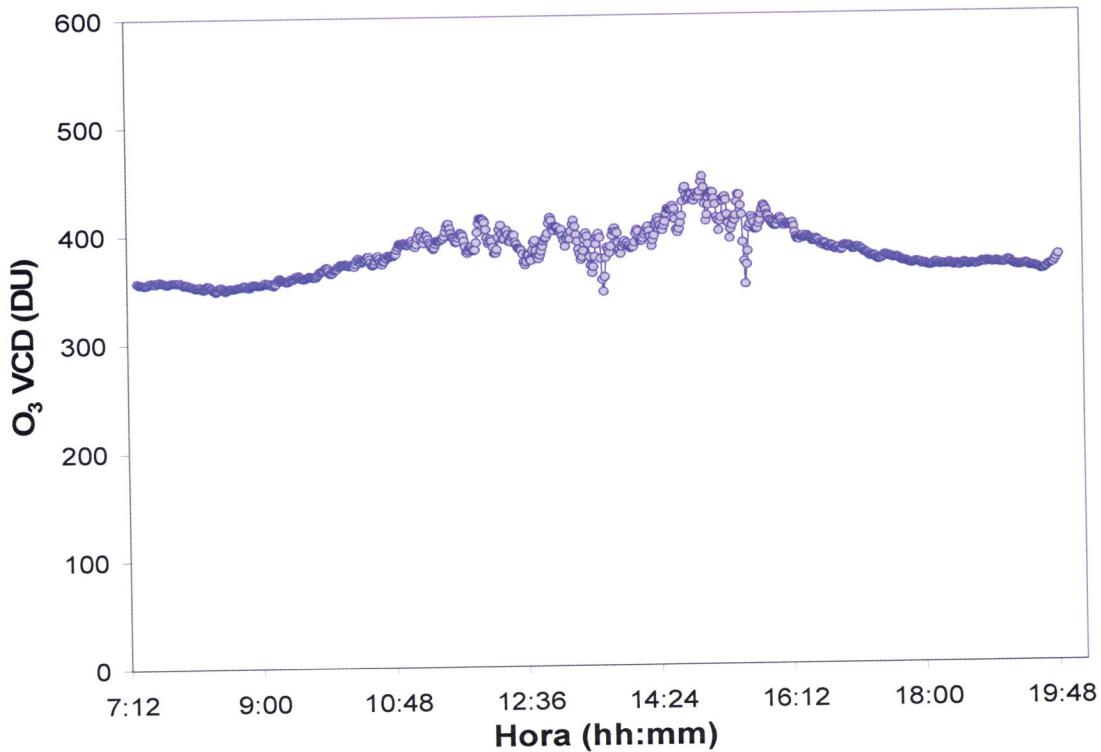


Figura 6.5- Variação da quantidade total colunar de ozono (VCD) ao longo do dia 17 de Abril de 2007 em Évora, obtida com o SPATRAM.

6.1.2.2. Variação Sazonal do Ozono

De seguida apresenta-se o gráfico que mostra a variação sazonal da quantidade total colunar de ozono ao longo do período compreendido entre 01 de Abril e 30 de Setembro de 2007.

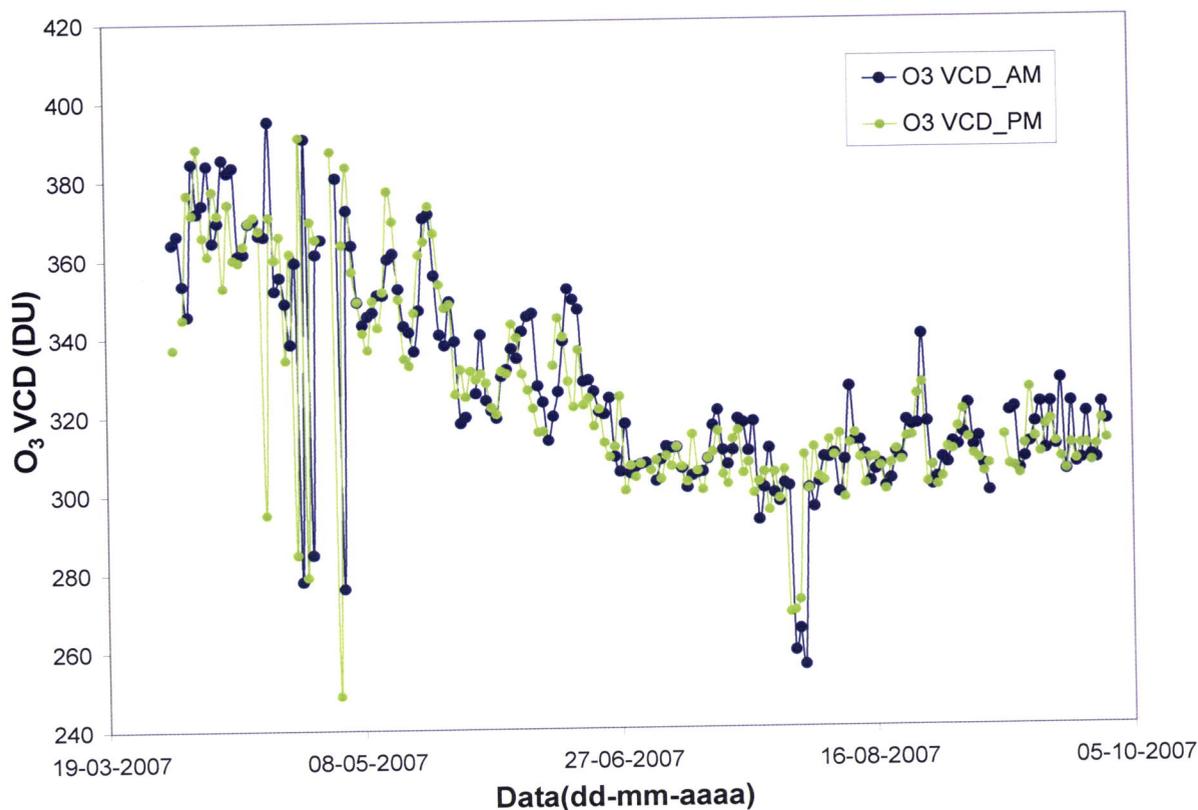


Figura 6.6- Variação da quantidade total colunar de Ozono (VCD) para um ângulo solar zenital de 87° para o período compreendido entre 01 de Abril de 2007 e 30 de Setembro de 2007, obtido com o SPATRAM durante a manhã (AM) e durante a tarde (PM).

Apesar da análise dos dados ter sido feita unicamente para 6 meses é possível assinalar na figura a existência de uma tendência sazonal da concentração do ozono estratosférico.

A partir do gráfico anterior verifica-se que a concentração de ozono estratosférico durante a Primavera (01/04/2007 a 20/06/2007) é superior à concentração registada durante o Verão (21/06/2007- 23/09/2007). Para os meses de Abril e Maio verifica-se que os valores obtidos para a VCD do ozono apresentam uma grande oscilação que não está presente nos meses seguintes. Esta oscilação pode ser explicada com a inclusão das massas de ar provenientes das latitudes médias, ricas em ozono, nas massas de ar das latitudes polares provocando uma consequente diminuição da concentração do ozono estratosférico nas latitudes médias.

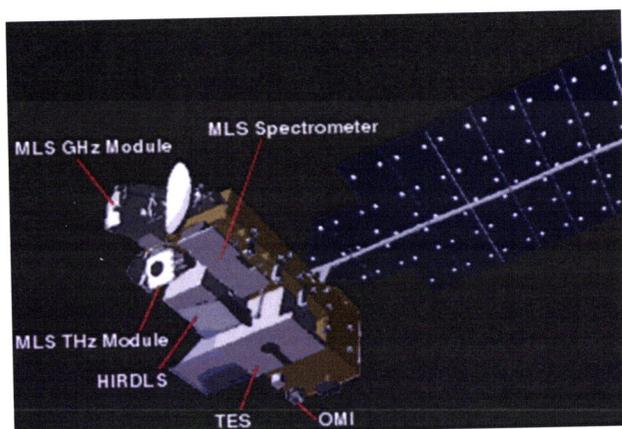
6.2. Comparação da quantidade total colunar de Ozono: medições efectuadas a partir do solo com o SPATRAM versus medições de satélite obtidas com o OMI

6.2.1. O Instrumento de Monitorização do Ozono - OMI

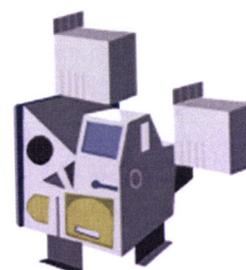
O Satélite EOS – Aura foi lançado no dia 15 de Julho de 2004 pela NASA. Este satélite tem como missão o estudo da composição, da química e da dinâmica da atmosfera terrestre

assim como a monitorização do ozono, a qualidade do ar e o clima do nosso Planeta. O EOS-Aura encontra-se a 705 Km de altura em relação à superfície da Terra e à medida que esta roda, a órbita do satélite, de cerca de 100 minutos, permanece fixa em relação ao Sol. A sua órbita é quase polar passando pelo equador perto das 13h45m e a cada 16 dias, o satélite, repete o varrimento ao longo do planeta, cobrindo sempre as mesmas zonas geográficas. A bordo deste satélite encontram-se os seguintes instrumentos: High Resolution Dynamics Limb Sounder (HIRDLS), o Microwave Limb Sounder(MLS), o Tropospheric Emission Spectrometer (TES) e o Ozone Monitoring Image (OMI).

O OMI é um espectrógrafo que tem como objectivo principal a recolha de medidas globais de gases vestigiais na Troposfera e na Estratosfera com grande resolução espacial e espectral. Os dados são obtidos a partir de observações efectuadas a partir do nadir de radiação retro-difundida na atmosfera e na superfície da Terra nas bandas do UV-Visível (264 a 504 nm) usando os algoritmos da DOAS desenvolvidos pelo Royal Netherlands Meteorological Institute e pela NASA. O OMI mede a quantidade total colunar e o perfil vertical do ozono, o fluxo UV-B, a coluna total de NO₂, a pressão no topo das nuvens, a secção eficaz de extinção do aerossóis e a quantidade total colunar de SO₂, BrO, HCHO e OCIO.



a)



b)

Figura 6.7- a) Esquema do satélite EOS- Aura e dos seus constituintes (<http://claudelafleur.gc.ca/images/Aura.gif> [em linha 05-12-2007] b) ilustração do Instrumento de Monitorização do Ozono (OMI) (<http://aura.gsfc.nasa.gov/instruments/omi/index.html> em linha 05-12-2007).

6.2.2. Comparação entre a quantidade total colunar de Ozono obtida com o SPATRAM e com o OMI

Os valores da quantidade total colunar de Ozono obtida com o SPATRAM e com o OMI, entre os dias 01 de Abril e 30 de Setembro de 2007, encontram-se representados no gráfico seguinte:

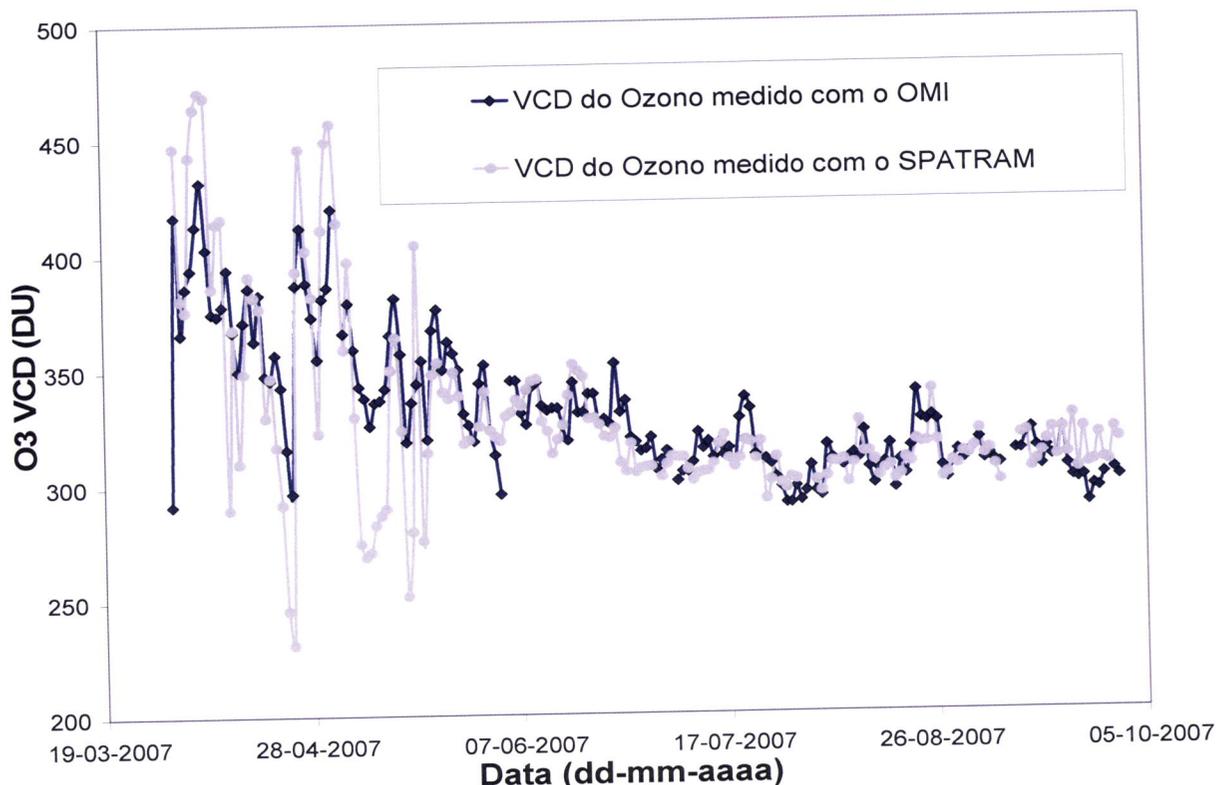


Figura 6.8 – Dados quantidade total colunar de ozono (VCD), em unidades Dobson (DU) , medido com o SPATRAM e com o OMI entre 1 de Abril e 30 de Setembro de 2007 sobre a cidade de Évora.

Como se pode verificar através da figura 6.8, os valores da quantidade total colunar de ozono em Évora, obtidos pelo SPATRAM, seguem a mesma tendência que os valores obtidos pelo OMI. A partir de 25 de Maio de 2007 os dados do OMI e do SPATRAM são aproximados. Para o período que antecede este verifica-se que os dados obtidos com o SPATRAM sofrem maiores variações (aumentando ou diminuindo muito) que os valores registados pelo OMI. Esta variação deve-se ao facto da destruição do vórtice polar ocorrer na Primavera provocando uma maior dinâmica das massas de ar que podem descer até às latitudes médias. Assim, para se obter um melhor ajuste dos dados obtidos aos dados de satélite, deveriam ter-se utilizado, além dos valores de quantidade total colunar de ozono para o ângulo solar zenital de 87°, a média com mais valores que abrangessem um maior conjunto de ângulos.

6.3. Erros associados ao cálculo da SCD e da VCD de Ozono

Os erros associados ao cálculo da SCD e da VCD podem ser calculados recorrendo à definição de variância residual (Wilks, 1995) que é dada por:

$$s_e^2 = \frac{1}{n-2} \sum_{i=2}^n e_i^2 \tag{6.1}$$

onde s_e^2 é a variância residual, n é o número de dados disponíveis da amostra e e_i é o resíduo, que pode ser calculado da seguinte forma:

$$e_i = \left(\ln \frac{I_{\lambda,0}}{I_{\lambda,s}} - \overline{\ln \frac{I_{\lambda,0}}{I_{\lambda,s}}} \right) - \left(\sum_g \Delta\sigma_{\lambda,g} SCD_g(\theta) \right) \quad (6.2)$$

O último termo da equação (6.1) é designado por soma dos erros quadrados (SSE- Sum of Squared Errors) e pode ser calculada com base na seguinte equação:

$$SSE = \sum_{i=2}^n e_i^2 = \sum_{i=2}^n \left[\left(\ln \frac{I_{\lambda,0}}{I_{\lambda,s}} - \overline{\ln \frac{I_{\lambda,0}}{I_{\lambda,s}}} \right) - \left(\sum_g \Delta\sigma_{\lambda,g} SCD_g(\theta) \right) \right]_i^2 \quad (6.3)$$

onde $I_{\lambda,0}$ é a intensidade da radiação monocromática incidente no topo da atmosfera, $I_{\lambda,s}$ é a intensidade da radiação monocromática que atravessa a atmosfera, $\Delta\sigma_{\lambda,g}$ é a secção eficaz diferencial de extinção e $SCD_g(\theta)$ é a quantidade de gás presente numa coluna oblíqua.

Existem ainda outros erros associados aos resultados que são designados por “godness-fit of measurements” de onde resulta o cálculo de um parâmetro (VSA – Var Slant Absorber) que designaremos por parâmetro de qualidade de ajuste entre as duas curvas de $\ln(I_{\lambda,0}/I_{\lambda,s_1}) - \overline{\ln(I_{\lambda,0}/I_{\lambda,s})}$ e $\sum_g \Delta\sigma_{\lambda,g} SCD_g(\theta)$. Este parâmetro pode ser calculado recorrendo à seguinte equação (Wilks, 1995):

$$VSA = \frac{SSR}{SST} \quad (6.4)$$

onde SST (Total Sum of Squares) é a soma de todos os desvios de uma função y em torno da sua média elevada ao quadrado e pode ser traduzida por:

$$SST = \sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2 = \sum_{i=1}^n \left[\left(\ln \frac{I_{\lambda,0}}{I_{\lambda,s}} - \overline{\ln \frac{I_{\lambda,0}}{I_{\lambda,s}}} \right) - \left(\sum_g \Delta\sigma_{\lambda,g} SCD_g(\theta) \right) \right]_i^2 \quad (6.5)$$

e onde SSR (Regression Sum of Squares) é a soma das diferença entre um parâmetro relacionado com a regressão e a média de y .

$$SSR = \sum_{i=1}^n \left(\hat{y}(x_i) - \bar{y} \right)^2 = \sum_{i=1}^n \left[\left(\sum_g \Delta\sigma_{\lambda,g} SCD_g(\theta) \right) - \left(\ln \frac{I_{\lambda,0}}{I_{\lambda,s}} - \overline{\ln \frac{I_{\lambda,0}}{I_{\lambda,s}}} \right) \right]_i^2 \quad (6.6)$$

É de salientar que o termo $\overline{\ln(I_{\lambda,0} / I_{\lambda,S})}$ traduz uma função média enquanto que

$\overline{\log \frac{I_{\lambda,0}}{I_{\lambda,S}} - \log \frac{I_{\lambda,0}}{I_{\lambda,S}}}$ é uma média aritmética.

Para as medições da quantidade de Ozono verificou-se que para ângulos solar zenitais aproximadamente iguais a 87° o erro associado a essas medições rondava os 3% a 4% enquanto que para ângulo próximos do ângulo solar zenital mínimo diurno o erro aumentava para 15% a 20%. Este aumento significativo do valor do erro próximo do meio-dia prende-se com o facto do percurso óptico ser menor para essa altura do dia, sendo superior ao amanhecer ou ao entardecer para ângulos solares zenitais superiores.

Capítulo 7

Aplicação da metodologia DOAS na determinação da quantidade total colunar de Dióxido de Azoto sobre Évora

O Dióxido de Azoto (NO_2) é um gás produzido essencialmente pela actividade humana. Está presente, por exemplo, nos gases resultantes das emissões das centrais eléctricas, da indústria, dos transportes rodoviários, da queima de detritos orgânicos, entre outros. Para além de ser um poluente atmosférico, o NO_2 desempenha um papel importante na química da atmosfera uma vez que contribui para a formação do ozono. Embora haja dados da concentração de NO_2 a partir de instrumentos instalados no solo a monitorização do NO_2 a nível global é feita essencialmente a partir de sensores a bordo de satélites uma vez que estes disponibilizam uma maior quantidade de dados. As primeiras medições da concentração total de NO_2 foram realizadas com o Instrumento de Monitorização Global do Ozono (GOME) a bordo do satélite ERS-2 da Agência Espacial Europeia. Estas medições pioneiras abriram caminho ao aparecimento de novos instrumentos tais como o SCIAMACHY que se encontra operacional desde 2002 a bordo do satélite ENVISAT.

7.1. Metodologia e Tratamento dos resultados

Este trabalho tem como objectivo a determinação da quantidade total colunar (VCD) de NO_2 para o período compreendido entre 28 de Maio e 30 de Setembro de 2007 obtido com o SPATRAM e a sua comparação com os dados obtidos com o instrumento SCIAMACHY a bordo do satélite ENVISAT.

A metodologia aplicada ao tratamento dos dados do dióxido de azoto é semelhante à aplicada ao tratamento dos dados do ozono. À semelhança do que aconteceu anteriormente o software de aquisição de dados recolhe os dados de intensidade de radiação que chega ao sensor. Para aplicar a equação Fundamental da DOAS (3.13) foi necessário escolher o espectro de referência que foi escolhido como sendo o espectro obtido num dia de céu limpo às 12h locais. Esta escolha recai sobre o dia que apresente a melhor distribuição gráfica de fluxo de radiação versus hora. O Fluxo de radiação resulta da normalização da intensidade média da radiação que chega ao sensor. O dia escolhido para se obter o espectro de referência foi o dia 5 de Junho de 2007. Este dia de referência não foi o mesmo dia escolhido para o tratamento dos resultados do Ozono uma vez que o Fluxo de radiação para o mesmo dia e para a banda espectral centrada em 4358 Å não era tão bom como para a banda de 3337Å. Neste caso foi necessário procurar um dia em que, para a banda espectral centrada em 4358 Å, a distribuição curvilínea fosse a mais homogênea possível. Nas figuras seguintes

apresentam-se os gráficos do fluxo da radiação versus hora para dois dias, sendo um de céu limpo e o outro de céu nublado.

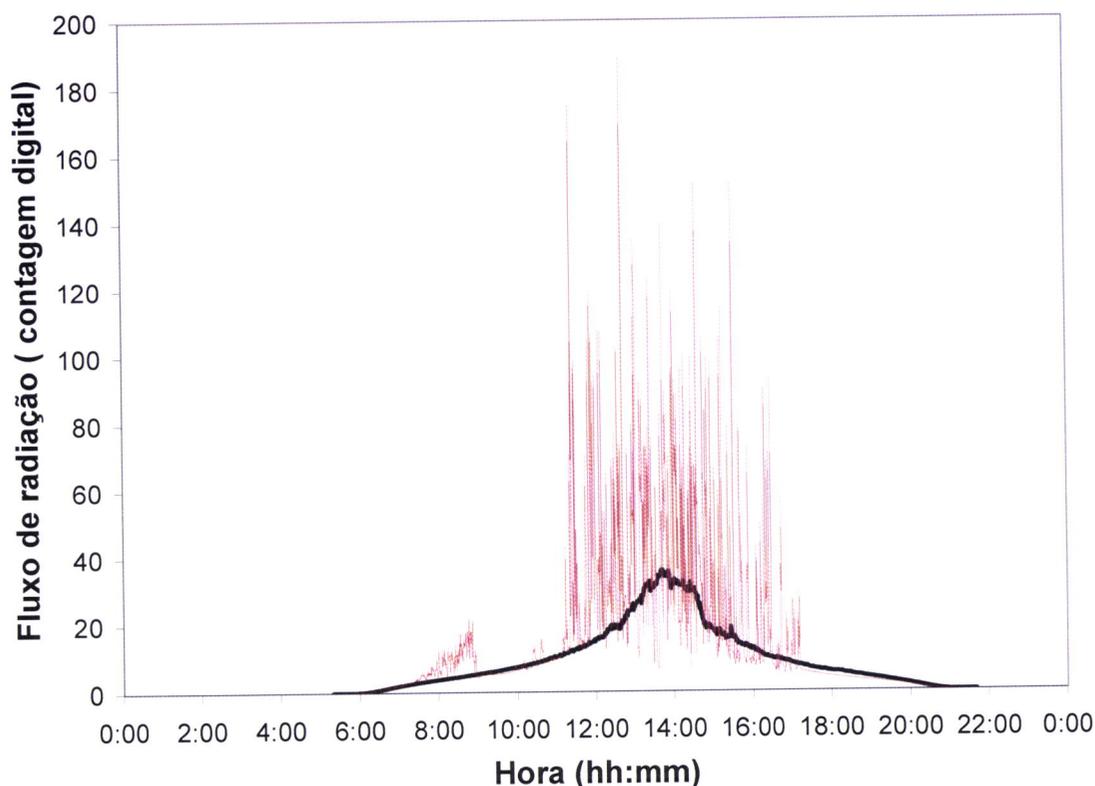


Figura 7.1- Representação gráfica do fluxo de radiação versus as horas do dia 5 de Junho de 2007 que foi seleccionado como dia de céu limpo e para o dia 7 de Junho de 2007 que foi um dia de céu nublado.

Depois de se obter o espectro de referência foi aplicado o software de processamento dos dados do qual se obtém a SCD do dióxido de azoto de acordo com a equação 3.13. Posteriormente a SCD foi convertida em VCD (quantidade total colunar do gás em estudo) através da equação (3.14) que utiliza o AMF estimado através do modelo AMEFCO para a banda de comprimentos de onda de $435,8 \pm 60,0$ nm. Para minimizar os erros associados aos valores obtidos de VCD e da SCD fez-se uma interpolação desses valores para um ângulo solar zenital de 90° para cada um dos dias do período referido anteriormente. O facto de se ter escolhido este ângulo e não outro prende-se com o facto de a linearização da SCD só ser possível para um valor de $SZA = 90^\circ$. As figuras seguintes ilustram esta situação mostrando a sobreposição das curvas da SCD e do AMF.

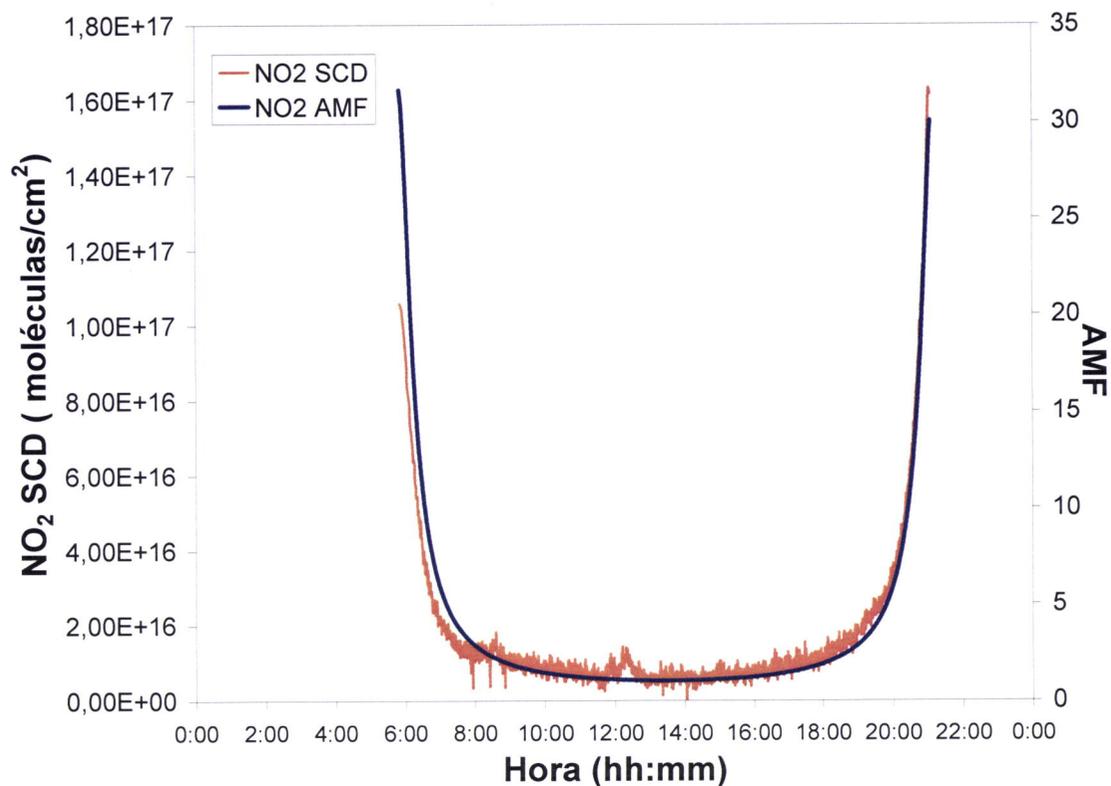


Figura 7.2- Representação gráfica da quantidade de dióxido de azoto presente numa coluna oblíqua (SCD) e o Factor de Massa de Ar (AMF) ao longo do dia 5 de Junho de 2007 em Évora.

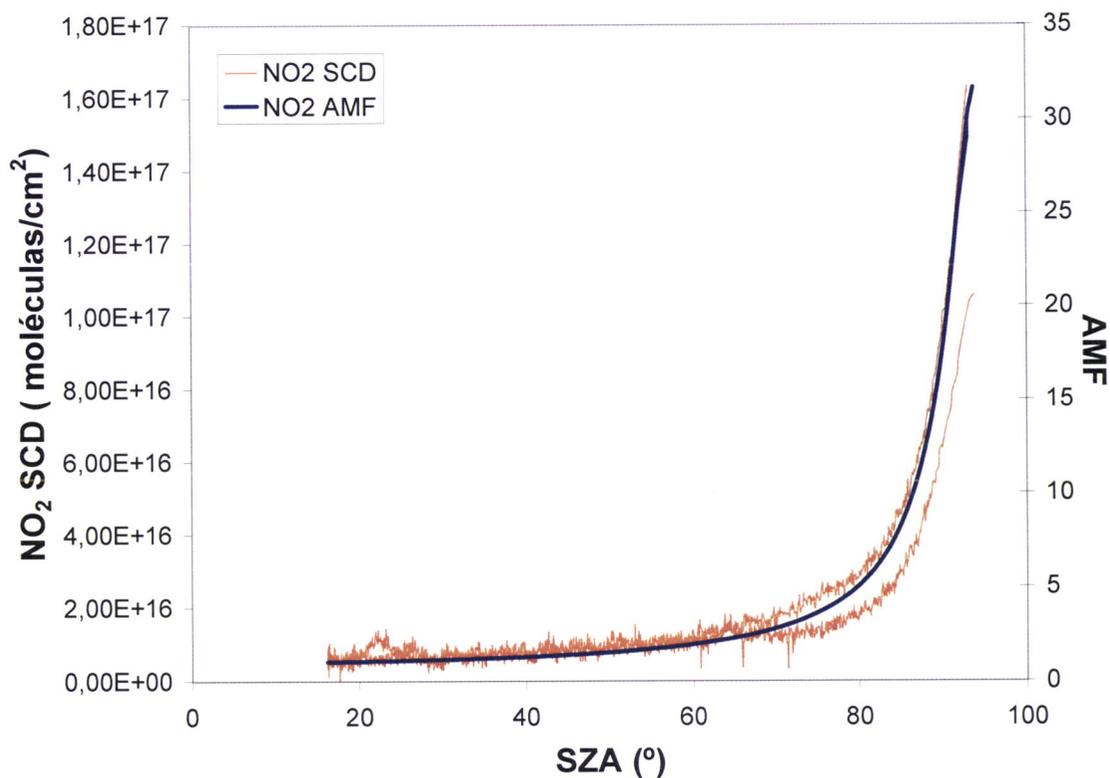


Figura 7.3- Representação gráfica da quantidade de dióxido de azoto presente numa coluna oblíqua (SCD) e o Factor de Massa de Ar (AMF) versus o ângulo solar zenital (SZA) ao longo do dia 5 de Junho de 2007 em Évora.

Por último compararam-se os valores da VCD de NO₂ obtidos com o SPATRAM e os valores fornecidos pelo SCIAMACHY (valores disponibilizados por Andreas Richter acessíveis em <http://www.doas-bremen.de/>).

7.2. Variação da quantidade total colunar de Dióxido de Azoto obtida com o SPATRAM

Com o propósito de estudar as variações diurnas e sazonais do NO₂ procedeu-se ao traçado dos gráficos da VCD ao longo de um dia e ao longo do período compreendido entre 28 de Maio e 30 de Setembro de 2007 com os dados obtidos com o SPATRAM em Évora.

7.2.1. Variação Diurna do Dióxido de Azoto

De seguida apresenta-se o gráfico que mostra a variação da quantidade de NO₂ diurna presente numa coluna oblíqua em função do ângulo solar zenital, ao longo de um dia.

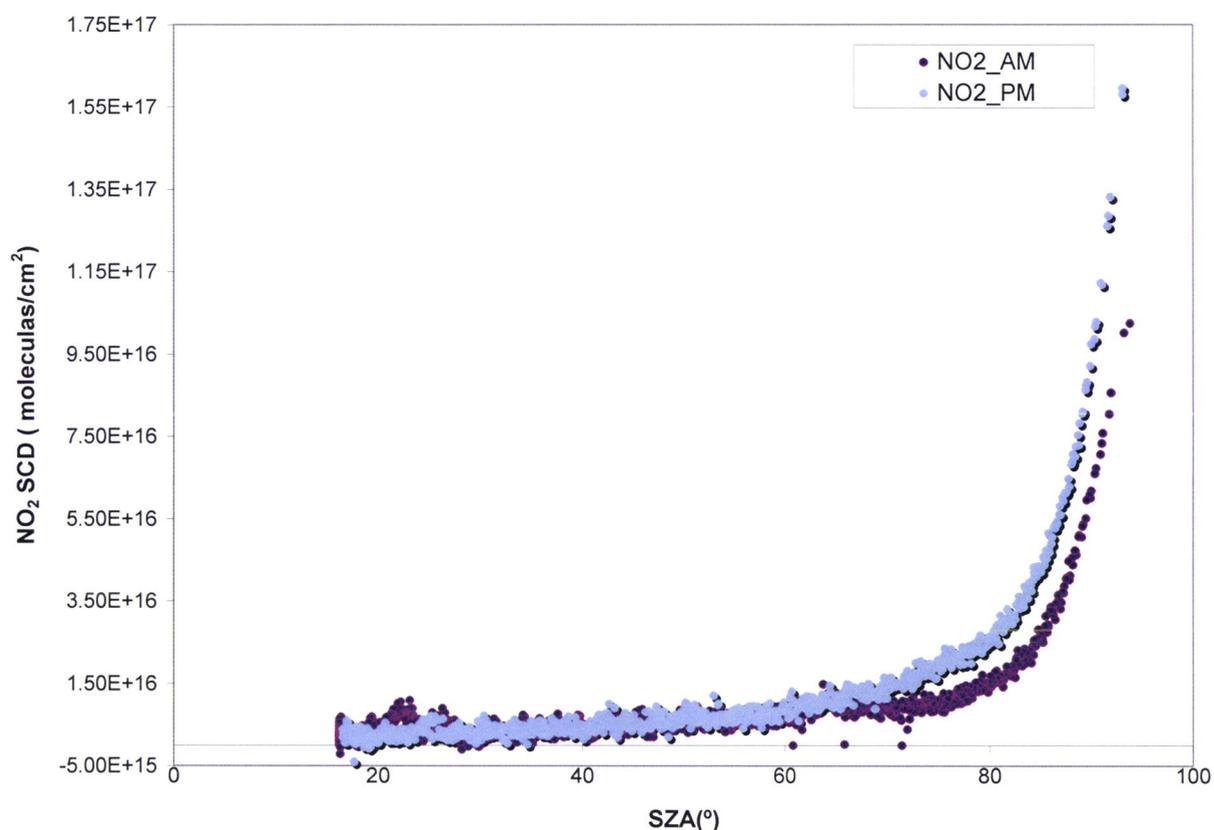


Figura 7.4- Quantidade de NO₂ presente numa coluna oblíqua (SCD) versus ângulo solar zenital(SZA) para o dia 05 de Junho de 2007 em Évora, obtida com o SPATRAM durante a manhã (AM) e durante a tarde (PM).

Através da análise do gráfico pode verificar-se que a concentração de dióxido de azoto obtida com o SPATRAM apresenta valores mais altos durante a tarde (PM). Este facto está em concordância com a ocorrência das reacções fotoquímicas do NO_2 desencadeadas pela radiação solar. Verifica-se que durante a manhã os valores da SCD vão ser inferiores aos valores do período da tarde uma vez que é durante a manhã que começam a desencadear-se as reacções fotoquímicas (equações 2.11 a 2.14). O balanço destas equações sugere uma maior formação de NO_2 em comparação com a sua destruição. Quando estas reacções são inibidas ao entardecer pela diminuição da luz solar verifica-se que, na atmosfera, existe uma maior quantidade de NO_2 . Podemos chegar à mesma conclusão se ao invés de analisarmos os valores da SCD analisarmos os valores da VCD do NO_2 . No gráfico apresentado de seguida encontramos os valores obtidos com o SPATRAM para a VCD para o mesmo dia considerado anteriormente. A este gráfico foi adicionada uma recta de regressão linear para que seja mais fácil verificar o comportamento da distribuição da concentração do NO_2 ao longo do dia.

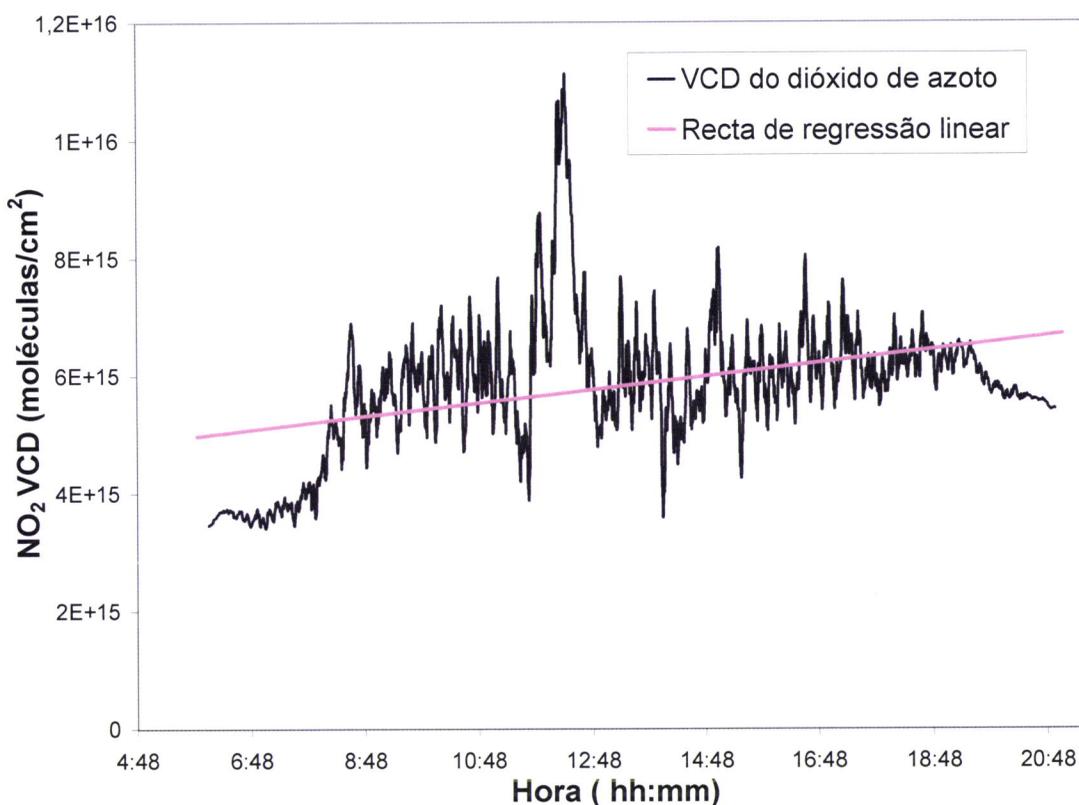


Figura 7.5 – Quantidade total colunar de NO_2 (VCD) ao longo do dia 5 de Junho de 2007 em Évora, obtida com o SPATRAM e a sua recta de regressão linear correspondente.

É visível, a partir da análise do gráfico, que a concentração do NO_2 é inferior na parte da manhã e superior durante a tarde.

Durante o período compreendido entre as 12h e as 14h, sensivelmente, verifica-se um aumento da VCD do NO_2 , enquanto que no período do amanhecer (6h às 8h) e do entardecer (19h-21h) os valores são mais baixos. Das 8h às 12h e das 14h Às 19h os valores da VCD do

NO₂ são intermédios aos referidos anteriormente. Os valores cujos erros são mínimos são aqueles que correspondem a um ângulo solar zenital aproximado dos 90° e portanto ao amanhecer e ao entardecer. Aos valores intermédios (a meio da manhã e a meio da tarde) estão associados erros médios de acordo com o descrito em § 7.4. No entanto, para valores correspondentes aos valores mínimos de SZA (12h Às 14h) os valores apresentam um “erro” excessivo. De facto este acontecimento é um artefacto e prende-se com o facto de se ter retirado o diafragma do SPATRAM com o intuito de testar a possibilidade de obter medidas sem esta peça. Verificou-se também que só se obtêm valores válidos para ângulos solar zenitais superiores a 40° uma vez que sem o diafragma o tempo de exposição do sensor CCD é menor do que o tempo necessário para se fazer o download dos dados. Desta forma o sensor fica mais carregado com dados o que dá a sensação aparente de haver uma maior quantidade de dióxido de azoto na atmosfera.

7.2.2. Variação Sazonal do Dióxido de Azoto

Tal como acontece com o ozono também o dióxido de azoto apresenta valores de quantidade total colunar diferentes ao longo das estações do ano. De seguida apresenta-se o gráfico que mostra a variação sazonal do dióxido de azoto entre os dias 01 de Abril e 30 de Setembro de 2007.

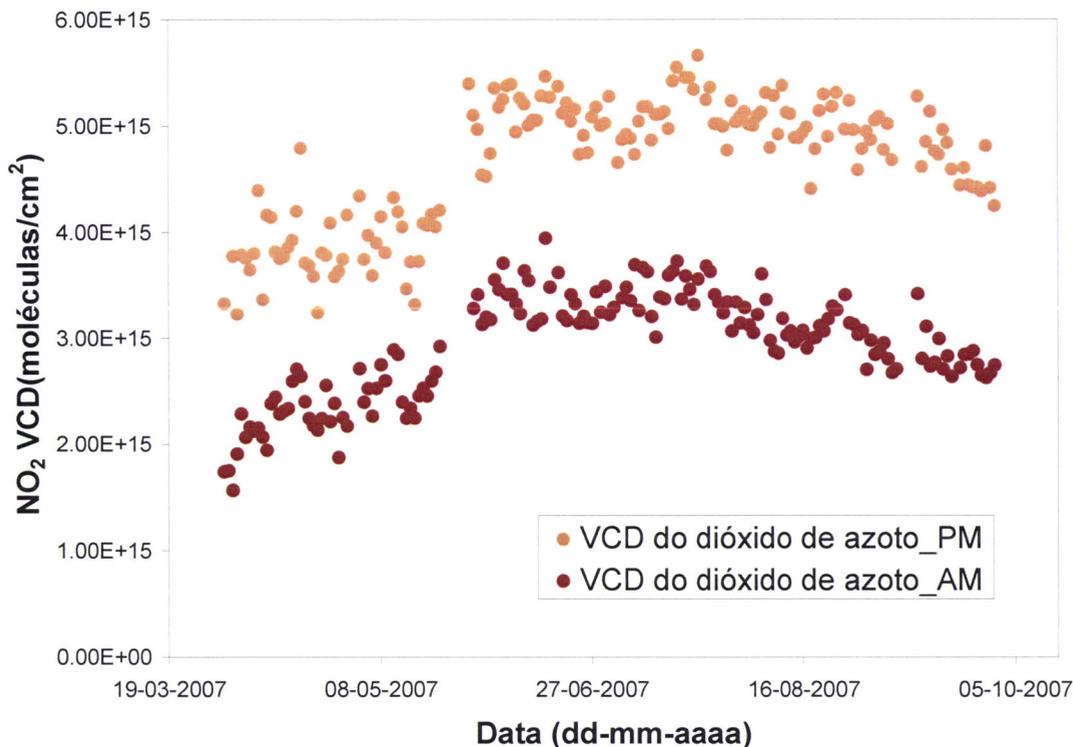


Figura 7.6 - Variação da quantidade total colunar de NO₂ (VCD), obtida com o SPATRAM durante a manhã (AM) e durante a tarde (PM), para um ângulo solar zenital de 90° para o período compreendido entre 01 de Abril de 2007 e 30 de Setembro de 2007.

A partir deste gráfico verifica-se um aumento da concentração de NO₂ durante os meses de Verão (Junho a Agosto) e uma diminuição desta concentração durante os meses da Primavera (Abril, Maio). Nos meses de Verão a exposição solar é mais acentuada que na Primavera logo as reacções 2.11, 2.12, 2.13 e 2.14 levam a uma maior formação e destruição de NO₂, resultando deste balanço uma maior quantidade de NO₂ presente na atmosfera. Também no Verão como os dias são mais longos que os dias de Primavera a atmosfera fica exposta à radiação solar durante um maior período de tempo logo a quantidade de NO₂ vai ser consequentemente maior.

Verifica-se que a razão entre a quantidade de NO₂ é aproximadamente constante durante a manhã e a tarde ao longo tanto da Primavera como do Verão, embora se verifique o aumento da quantidade do gás nos meses de Verão tanto de manhã como de tarde. Este comportamento matinal deve-se ao facto de as noites serem mais curtas durante os meses de Verão, isto é, o período de exposição solar é maior durante estes meses. Por esta razão em todas as manhãs e em todas as tardes dos dias de Verão a concentração de NO₂ é superior às concentrações desse gás registadas no período da Primavera. Nas noites de Verão as reacções (2.16) e (2.17) que levam ao consumo do NO₂, ocorrem num curto período de tempo quando comparadas com as mesmas reacções que se dão nas noites de Primavera. Assim é nas noites de Verão o NO₂ é menos consumido e por isso, de manhã encontra-se em maior quantidade do que nos meses de Primavera.

7.3. SPATRAM versus SCIAMACHY.

7.3.1. O Espectrómetro de Absorção de Imagens Digitalizadas para Cartografia Atmosférica -SCIAMACHY

A 13 de Março de 2002 o Environmental Satellite (ENVISAT) foi lançado para o espaço pela Agência Espacial Europeia (ESA). Este satélite tem como missão o fornecimento de medidas da atmosfera, do oceano, da terra e do gelo e tem aplicação directa em várias áreas relacionadas com o ambiente tais como a monitorização da evolução de mudanças ambientais e climáticas, a avaliação da poluição nos oceanos, a cartografia temática e a topografia, entre outras. Para fazer todas estas medições estão instalados, no satélite, vários instrumentos e sensores como por exemplo o Espectrómetro de Absorção de Imagens Digitalizadas para Cartografia Atmosférica (SCIAMACHY - Scanning Imaging Absorption Spectrometer for Atmospheric Cartography). Na figura seguinte podemos ter uma visão global do satélite e dos sensores que tem a bordo.

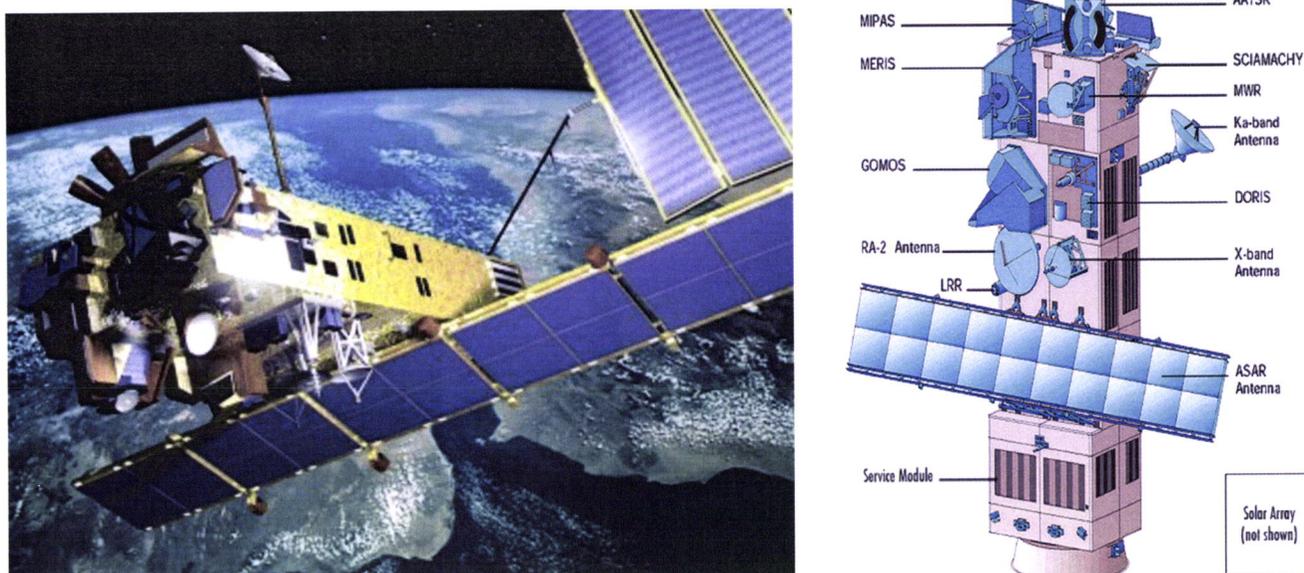


Figura 7.7 - a) Fotografia do satélite ENVISAT. **b)** Localização dos instrumentos a bordo do satélite entre os quais o Advanced Synthetic Aperture Radar (ASAR), Global Ozone Monitoring by Occultation of Stars (GOMOS), Advanced Along Track Scanning Radiometer (AATSR), MicroWave Radiometer (MWR), Medium Resolution Imaging Spectrometer (MERIS), Michelson Interferometer for Passive Atmospheric Sounding (MIPAS), Radar Altimeter (RA-2), Doppler Orbitography and Radiopositioning Integrated by Satellite (DORIS), Laser Retro-Reflector (LRR) (imagens disponíveis na página oficial da Agência Espacial Europeia).

O SCHIAMACHY é um espectrómetro que varre a atmosfera ao longo de uma banda de comprimentos de onda que pode ir dos 2400 Å aos 24000 Å e tem como principal missão fazer as medições das concentrações de todos os gases vestigiais da estratosfera e, em alguns casos, da troposfera. O seu funcionamento baseia-se na medição da luz solar transmitida, reflectida e difundida pela atmosfera ou pela superfície terrestre na região do comprimento de onda ultravioleta, visível e de infravermelhos e capta imagens de todo o Planeta em 6 dias. Este instrumento é muito versátil e permite a investigação em várias áreas da química da atmosfera, como por exemplo o impacto ambiental dos incêndios florestais, da poluição industrial, de tempestades de areia e das erupções vulcânicas. Para além de abranger uma larga banda de comprimentos de onda tem ainda uma resolução relativamente alta (0,2 a 0,5 nm). Estes dois factores combinados tornam possível a detecção dos gases vestigiais mesmo apresentando concentrações tão baixas, e permitem a detecção das nuvens e de episódios de aerossóis.

7.3.2. Comparação entre os valores da quantidade total colunar de Dióxido de Azoto obtida com o SPATRAM e com o SCIAMACHY

Os dados disponibilizados pelo SCIAMACHY para a VCD do dióxido de azoto foram comparados com os mesmos dados obtidos com o SPATRAM para o período entre 1 de Abril de 2007 e 30 de Setembro de 2007. No gráfico seguinte encontram-se os valores da VCD obtidos com os dois instrumentos.

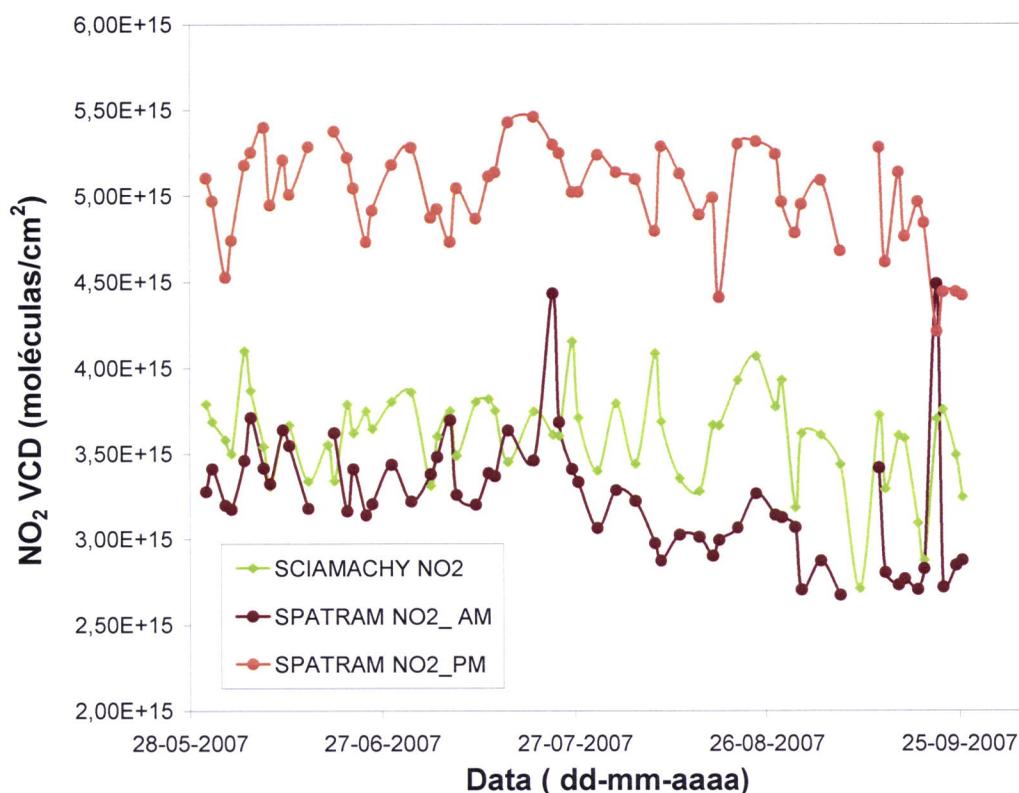


Figura 7.8 - Variação da quantidade total colunar de NO₂ obtida com o SCIAMACHY e com o SPATRAM, em Évora, para um ângulo solar zenital de 90° no período compreendido entre 28 de Maio de 2007 e 30 de Setembro de 2007.

Através da figura 7.8 podemos concluir que a quantidade total colunar de NO₂ obtida com o SPATRAM é aproximada à obtida, para o mesmo período, com o sensor SCIAMACHY a bordo do satélite ENVISAT. Os valores obtidos com o sensor SCIAMACHY foram recolhidos por volta das 10 horas que corresponde ao horário de passagem do satélite sobre a Europa. Os dados obtidos com o SPATRAM para um SZA de 90° correspondem, da parte da manhã a medições efectuadas entre as 6 e as 8 horas e da parte da tarde a medições efectuadas entre as 18h e as 20 horas. Assim é perceptível que a quantidade total colunar de NO₂ obtida com o SCIAMACHY se encontrem acima dos valores obtidos com o SPATRAM no período da manhã e abaixo dos valores obtidos com o SPATRAM no período da tarde e mais próximas dos

valores do período da manhã uma vez que a passagem do satélite, neste local, se dá perto das 10h.

7.4. Erros associados ao cálculo da SCD e da VCD do Dióxido de Azoto

À semelhança do cálculo dos erros associados ao cálculo da SCD e da VCD do ozono também os erros associados à SCD e à VCD do dióxido de azoto podem ser calculados recorrendo à definição de variância residual (Wilks, 1995) e de acordo com a equação 6.1.. Os outros erros associados aos resultados podem ser calculados recorrendo à equação 6.4, a que se juntaram as equações 6.5 e 6.6..

Verificou-se que para ângulos solar zenitais aproximadamente iguais a 90° o erro associado às medições da quantidade total colunar de dióxido de azoto rondava os 1% a 2% enquanto que para ângulo próximos do ângulo solar zenital mínimo diurno o erro aumentava para 15% a 20% como acontecia com os erros associados ao cálculo da quantidade total colunar de ozono.

Capítulo 8

Considerações e Conclusões finais

Os objectivos propostos no início deste trabalho foram alcançados ou seja foi possível fazer o cálculo dos parâmetros de dispersão da rede de difracção o cálculo da transmissividade dos filtros e da percentagem de redução da intensidade da radiação incidente no sensor CCD a identificação das suas bandas espectrais dos filtros e a determinação da quantidade total colunar de ozono e dióxido de azoto em Évora e a sua posterior comparação com os dados obtidos pelos instrumentos de satélites.

Para calcular os parâmetros da rede de difracção (K_1 e K_2) recorreu-se às lâmpadas de Mercúrio(Árgon) Árgon Mercúrio-Néon Néon Xénon e Cripton. Os resultados obtidos para o valor médio de K_1 e K_2 para cada uma das bandas de comprimento de onda centradas em 2823; 3337; 3850; 4358; 4861; 5332; 5814; 6282; 6734; 7201; 7677 e 8622 Å encontram-se registados na tabela seguinte:

Tabela 8.1 - Registo dos valores de K_1 e K_2 obtidos utilizando as lâmpadas espectrais assim como os erros associados a estes valores.

Comprimento de onda central (Å)	$K_1 \pm \text{erro} (\text{Å} / \text{pixel})$	$K_2 \pm \text{erro} (\text{pixel}^{-1})$
2358	0.68451 ± 0.0055858	$1.8544\text{E-}05 \pm 0.19498\text{E-}05$
3337	0.56791 ± 0.007951	$1.6164\text{E-}05 \pm 0.23444\text{E-}05$
3850	0.653426 ± 0.007743	$1.1025\text{E-}05 \pm 0.20237\text{E-}05$
4358	0.69041 ± 0.012713	$2.1076\text{E-}05 \pm 0.29220\text{E-}05$
4861	0.50329 ± 0.037450	$1.6183\text{E-}05 \pm 0.75982\text{E-}05$
5337	0.33815 ± 0.033539	$5.5981\text{E-}05 \pm 0.64549\text{E-}05$
5814	0.50139 ± 0.021692	$1.0464\text{E-}05 \pm 0.37344\text{E-}05$
6282	0.73174 ± 0.051892	$2.9281\text{E}05 \pm 0.81099\text{E-}05$
6734	0.74815 ± 0.030280	$3.1934\text{E-}05 \pm 0.45167\text{E-}05$
7201	0.69479 ± 0.032845	$2.3961\text{E-}05 \pm 0.46825\text{E-}05$
7677	1.6329 ± 0.13573	$2.7950\text{E-}04 \pm 0.1776\text{E-}04$
8195	1.1707 ± 0.079530	$8.3986\text{E-}05 \pm 0.97554\text{E-}05$
8622	1.3655 ± 0.14668	$1.1000\text{-}04 \pm 0.17600\text{E-}04$

A caracterização dos filtros foi bem sucedida tendo sido possível a identificação das bandas espectrais dos filtros da percentagem de radiação que atenuam assim como a transmissividade de cada um dos filtros. Na tabela seguinte encontram-se registados todos os resultados obtidos para os filtros ND2 BG23 UG11 UG5 e LPAS.

Tabela 8.2 – Valores experimentais obtidos com o SPATRAM para as bandas espectrais para a percentagem da redução da intensidade da radiação incidente e para a transmissividade dos filtros ND2 BG23 UG11 BG12 LPAS.

Filtro	Bandas espectrais (Å)	Percentagem de redução da intensidade da radiação incidente	Transmissividade
ND2	3000 a 7500	98 % Para uma banda centrada em 5000 Å e com largura de 1000Å	2 % entre os 3500 e os 5500 Å
BG23	3300 a 6000	46 % Para uma banda centrada em 4700 Å e com largura de 1000 Å	55 % entre os 4600 e os 5300 Å
UG11	3300 a 6000	22 % Para uma banda centrada em 4700 Å e com largura de 1000 Å	75 % entre os 4300 e os 4900 Å
BG12	3300 a 5000	61 % Para uma banda centrada em 4300 Å e com largura de 500 Å	65 % entre os 3900 e os 4200 Å
LPAS	3300 a 4500	67 % Para uma banda centrada em 3500 Å e com largura de 500 Å	55 % entre os 3000 e os 3600 Å

Relativamente à determinação da quantidade total colunar de ozono pode verificar-se que os dados obtidos em Évora com o SPATRAM e os obtidos com o sensor OMI a bordo do satélite EOS-Aura são concordantes. Para além disso o comportamento da variação diurna e sazonal deste gás encontra-se de acordo com o esperado para as latitudes médias isto é a quantidade total colunar de ozono não varia praticamente ao longo do dia e para o período considerado entre 1 de Abril e 30 de Setembro foi possível identificar uma tendência de valores mais elevados de ozono durante os meses de Primavera no Hemisfério Norte e de valores mais baixos durante os meses de Verão. Foi possível fazer o mesmo estudo para a quantidade total colunar de dióxido de azoto para o mesmo período verificando-se porém que a quantidade de dióxido de azoto varia ao longo do dia apresentando valores mais elevados durante a tarde e valores mais baixos durante a manhã o que é consistente com o esperado sobre a actividade fotoquímica deste gás. Aquando da comparação dos dados obtidos com o SPATRAM e com o SCIAMACHY que está a bordo do satélite ENVISAT verificou-se que os valores obtidos pelo último encontram-se entre os valores registados pelo SPATRAM durante a manhã e a tarde conforme o esperado. Verificou-se que para ângulos solar zenitais aproximadamente iguais a 90° o erro associado à obtenção da quantidade total colunar de dióxido de azoto rondava os 1% a 2% enquanto que para o ozono e para o ângulo solar zenital de 87° o erro associado à obtenção da quantidade total colunar deste gás encontrava-se entre os 3% a 4%. Para ângulos

próximos dos ângulos solares zenitais mínimos diurnos os erros associados à obtenção de ambos os gases aumentavam para 15% a 20%.

Como perspectivas futuras pretende-se que este trabalho venha a ter um desenvolvimento posterior no âmbito da monitorização da quantidade total colunar e da obtenção do perfil de outros compostos vestigiais na atmosfera tais como o benzeno metano dióxido de enxofre formaldeído entre outros.

Referências Bibliográficas

1. Alonso, M., Finn, E. (1999). *Física*. Madrid: Addison-Wesley.
2. Bortoli, D. (2005). *SPATRAM- SPectrometer for atmospheric TRacers Measurements- a Prototype Equipment for the monitoring of minor compounds of the atmosphere*. Tese de Doutorado inédita. Évora: Departamento de Física da Universidade de Évora.
3. Ciclo do Azoto. Wikipédia. Disponível em : <http://pt.wikipedia.org/wiki/Ciclo_do_nitrog%C3%AAnio>. Acessível em: 5 de Dezembro de 2007.
4. *Distribucion Global del Ozono*. Disponível em: <<http://www.ideam.gov.co/sectores/ozono/variacion.htm>>. Acessível em: 5 de Dezembro de 2007.
5. Dobber *et al.* *Ozone Monitoring Instrument Calibration*. Disponível em: <<http://ieeexplore.ieee.org/iel5/36/34107/01624601.pdf?arnumber=1624601>>. Acessível em : 5 de Dezembro de 2007.
6. Domingues, A. F., Bortoli, D., Silva, A. M. (2007). *Calibração espectral e caracterização dos filtros do SPATRAM*, em resumo do TERCEIRO ENCONTRO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM INVESTIGAÇÃO E ENSINO DAS CIÊNCIAS FÍSICAS E DA TERRA DA UNIVERSIDADE DE ÉVORA. Évora.
7. Domingues, A. F., Bortoli, D., Silva, A. M. (2008). *Concentração da coluna vertical de Ozono sobre Évora: Medições feitas a partir do solo e de satélite durante o ano de 2007*, em resumo da 6ª Assembleia Luso Espanhola de Geodesia e Geofísica. Tomar.
8. Echer, E., Souza, M.P., Schuch, N.J.. The Beer's Law applied to the earth's atmosphere. *Revista Brasileira do Ensino da Física*, volume 23, número 3, 2001. Disponível em : <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S010247442001000300004&lng=en&nrm=iso>. Acessível em: 14 de Dezembro de 2007.
9. ENVISAT, Disponível em: <<http://www.sat.cnpm.embrapa.br/satelite/envisat.html>>, Acessível em: 14 Janeiro de 2008.
10. Imagens ilustrativas do aumento de "Buraco do Ozono" desde o ano de 1970 a 1997. Disponível em : <http://science.nasa.gov/headlines/images/ozone/growinghole.jpg> >. Acessível em: 5 de Dezembro de 2007.
11. Imagem do perfil vertical da atmosfera Disponível em: <http://www.mundofisico.joinville.udesc.br/imagem.php?idImagem=440>. Acessível em: 31 de Janeiro de 2007.
12. Liou, K.-N. (2002). *An introduction to Atmospheric Radiation* (2ª edição). Califórnia: Academic Press.

Anexos

Estes anexos contêm os gráficos da intensidade do sinal versus número do pixel para as bandas de comprimentos de onda centrados em 2823; 3337; 3850; 4358; 4861; 5332; 5814; 6282; 6734; 7201; 7672; 8195 e 8622 Å referentes à determinação dos parâmetros de dispersão da rede de difracção que foi efectuada no capítulo 4 assim como os gráficos que permitem efectuar o cálculo do valor de K_1 e K_2 através da equação da recta que melhor se ajusta aos pontos experimentais.

Anexo 1. Gráficos da intensidade do sinal versus número do pixel para as bandas de comprimentos de onda centrados em 2823; 3337; 3850; 4358; 4861; 5332; 5814; 6282; 6734; 7201; 7672; 8195 e 8622 Å.

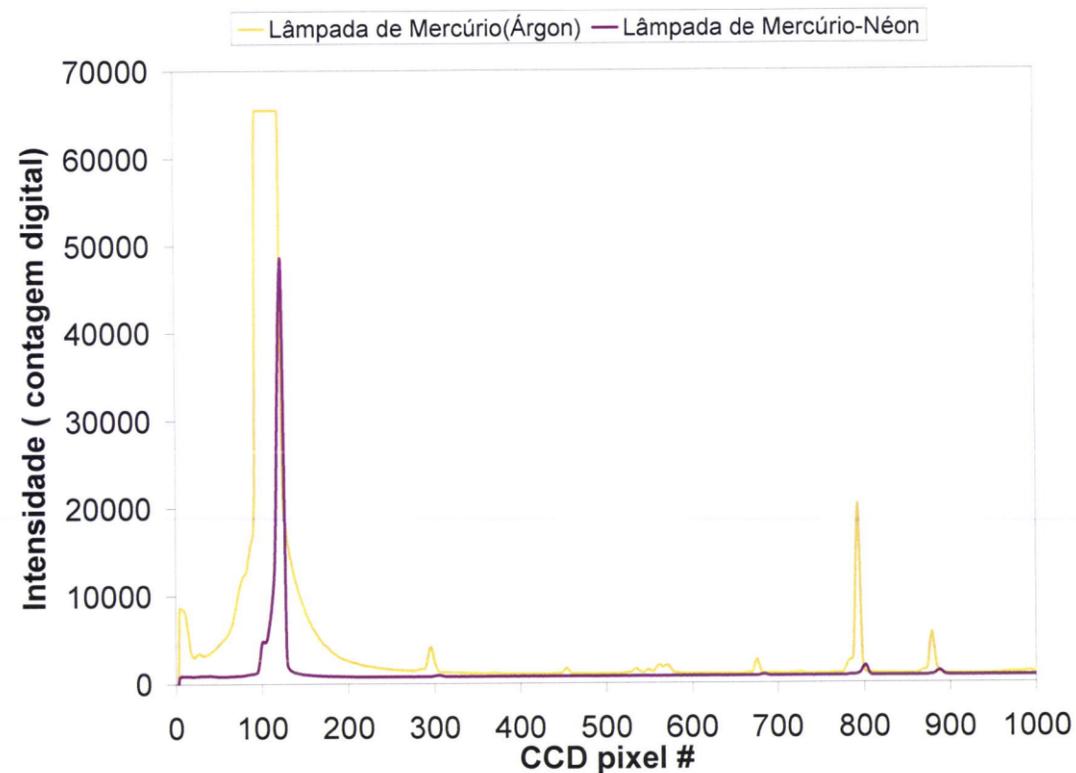


Figura A.1- Gráfico da intensidade do sinal versus número do pixel para a banda espectral centrada em 2358 Å usando as lâmpadas de Mercúrio-Néon e de Mercúrio (Árgon).

13. Lower Atmospheric Basics - ESPERE Climate Encyclopaedia, . Disponível em: < <http://espere.mpch-mainz.mpg.de/documents/pdf/loweratmosphere.pdf>> Acessível em: 29 de Novembro de 2007.
14. Miranda.P.(2001). Meteorologia e Ambiente. Lisboa:Universidade Aberta.
15. Nitrogen Oxides- formation and relevance - ESPERE Climate Encyclopaedia, . Disponível em:<http://www.atmosphere.mpg.de/enid/5fb118206fd781294cdfdc3e7544633,0/3__Ozone_and_nitrogen_oxides/_NOx_kz.html> .Acessível em: 29 de Novembro de 2007.
16. Ojeda, Manuel Gil. *El ozono estratosférico*. Disponível em: < <http://cas.tethys.cat/files/3tethys-06-cas.pdf> >. Acessível em: 5 de Dezembro de 2007.
17. OMI Instrument Summary. Disponível em : < <http://www.knmi.nl/omi/research/instrument>> . Acessível em: 5 de Dezembro de 2007.
18. Ozone: Monitoring the ozone layer from space. Disponível em : < <http://www.gse-promote.org/gallery/o3hole/o3intro.html>> . Acessível em: 5 de Dezembro de 2007
19. OMI : Ozone Monitoring Instrument. Disponível em : <<http://aura.gsfc.nasa.gov/instruments/omi/index.html>> . Acessível em: 5 de Dezembro de 2007.
20. - Retallack,B.J. (1970).*Compêndio para a formação profissional de pessoal meteorológico da classe IV- Volume II* (2ª edição). Lisboa: Instituto Nacional de Meteorologia e Geofísica.
21. Typical Spectra of Oriel Instruments Spectral Calibration Lamps. Revista da Oriel Instruments.
22. Seinfeld,J.,Pandis,S. (1998). *Atmospheric Chemistry and Physics from Air Pollution to Climate Change*. New York: John Wiley & Sons, Inc.
23. Singh, H.. (1995). *Composition, Chemistry and Climate of Atmosphere*. New York: Van Nostrand Reinhold.
24. Tarbuck, L. (2004). *The Atmosphere* (9ª edição). New Jersey: Pearson Education, Inc.
25. Ugucione, Cássia et al .*Daytime and nighttime removal processes of atmospheric NO2 and NH3 in Araraquaras region - SP*. Eclét. Quím. , São Paulo, v. 27, n. spe, 2002 . Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S010046702002000200009&lng=en&nrm=iso>. Acessível em: 28 Nov 2007.
26. Upper Atmospheric Basics- ESPERE Climate Encyclopaedia. Disponível em: < <http://espere.mpch-mainz.mpg.de/documents/pdf/loweratmosphere.pdf>>. Acessível em: 29 de Novembro de 2007.
27. Warneck, P. (2000). *Chemistry of the Natural Atmosphere* (2ª edição). Califórnia: Academic Press.
28. Wilks, D. (1995). *Statistical Methods in Atmospheric Sciences*. San Diego: Academic Press.

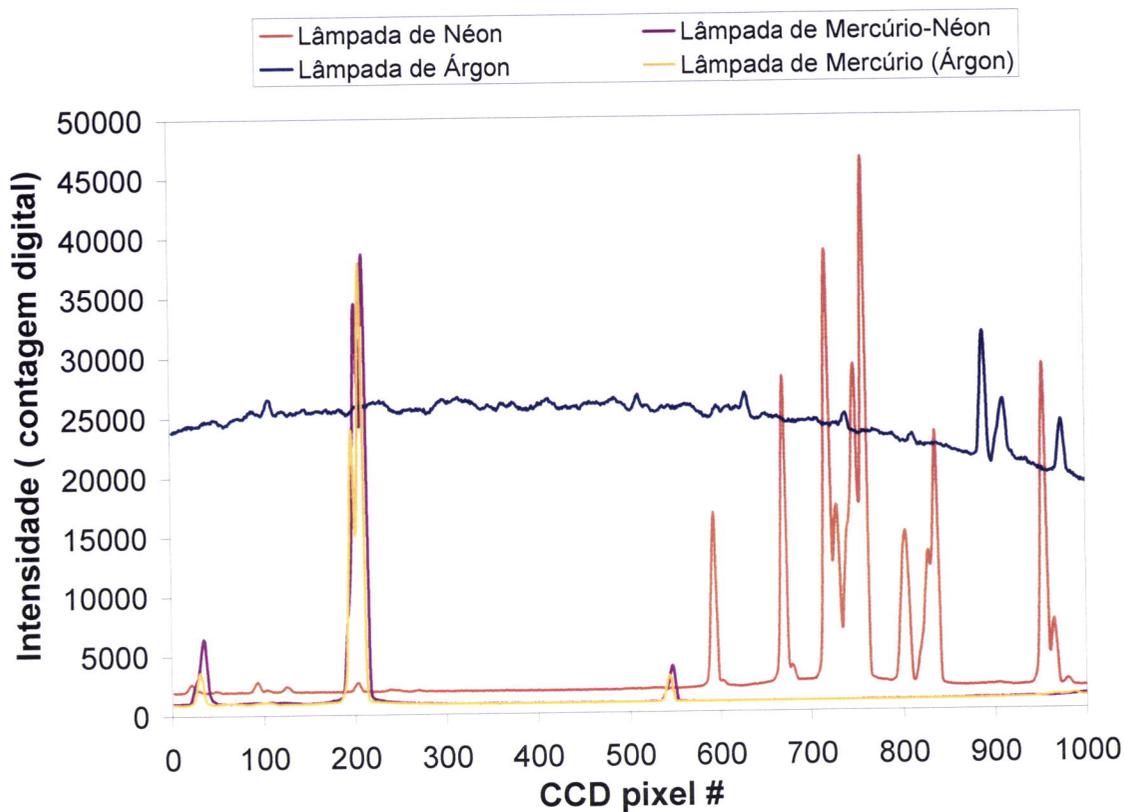


Figura A.2- Gráfico da intensidade do sinal versus número do pixel para a banda espectral centrada em 3337 Å, usando as lâmpadas de Néon, de Árgon, de Mercúrio-Néon e de Mercúrio (Árgon).

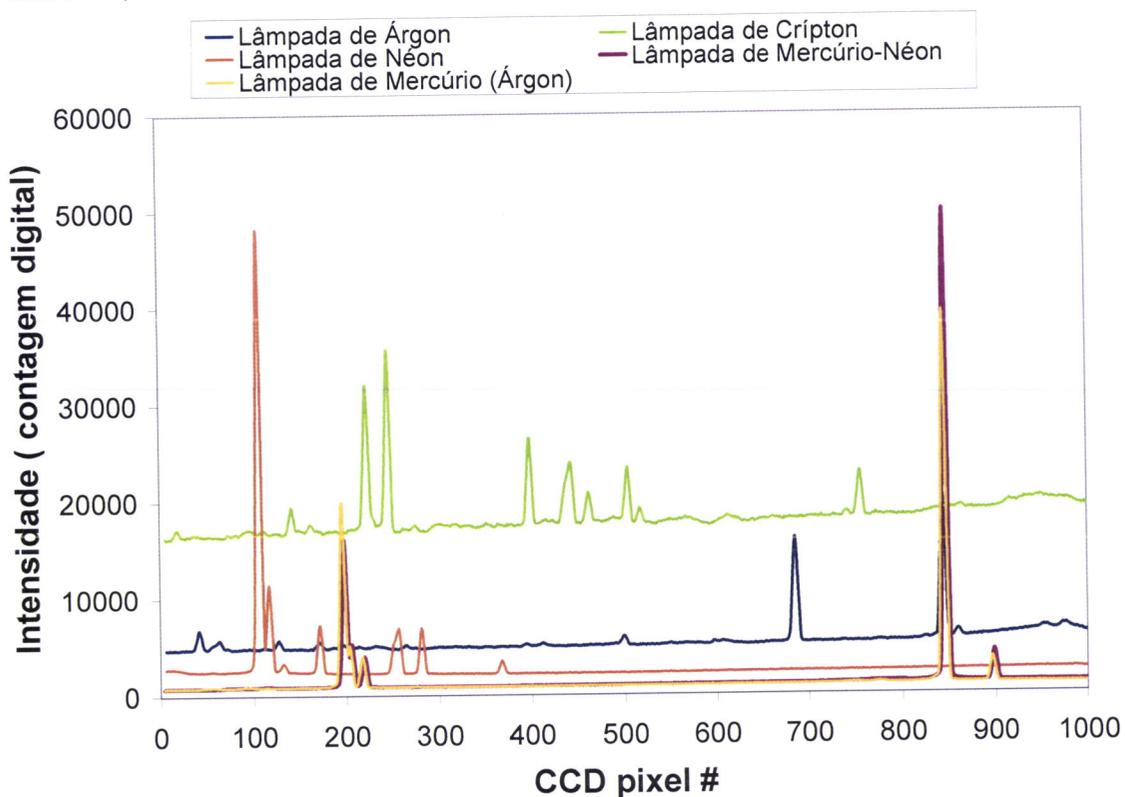


Figura A.3- Gráfico da intensidade do sinal versus número do pixel para a banda espectral centrada em 3850 Å, usando as lâmpadas de Néon, de Árgon, de Mercúrio-Néon, de Cripton e de Mercúrio (Árgon).

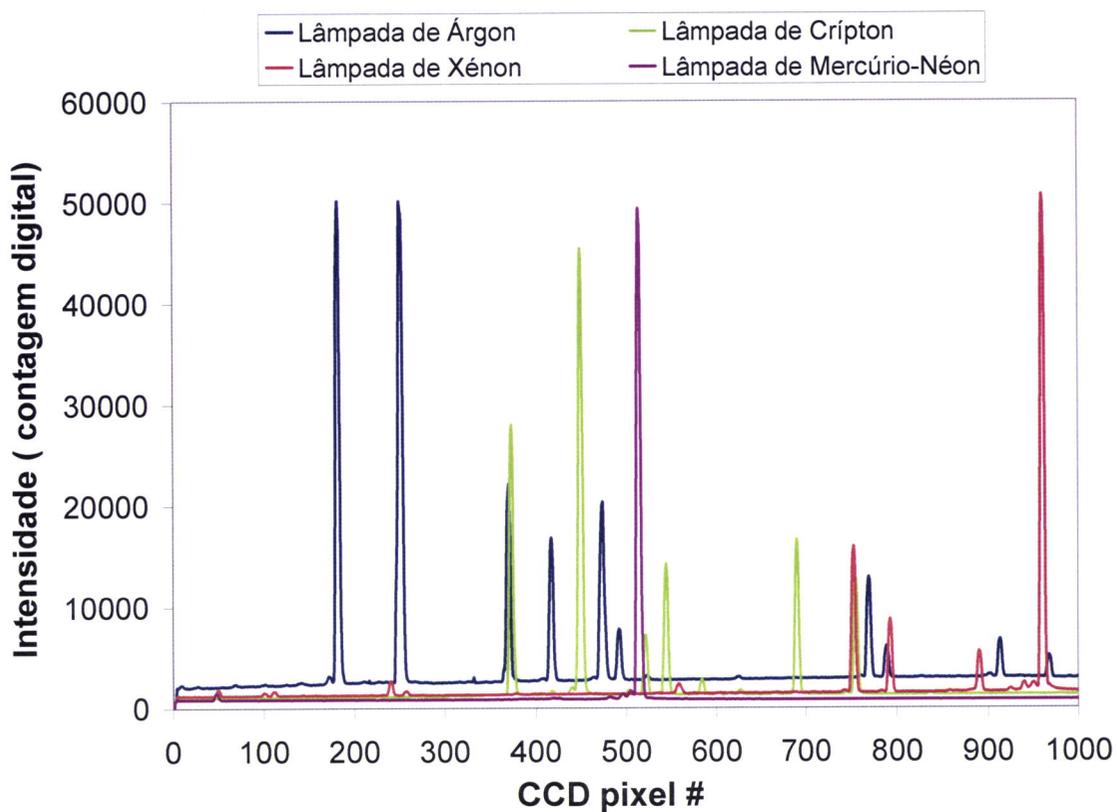


Figura A.4- Gráfico da intensidade do sinal versus número do pixel para a banda espectral centrada em 4358 Å, usando as lâmpadas de Xénon, de Árgon, de Mercúrio-Néon e de Cripton.

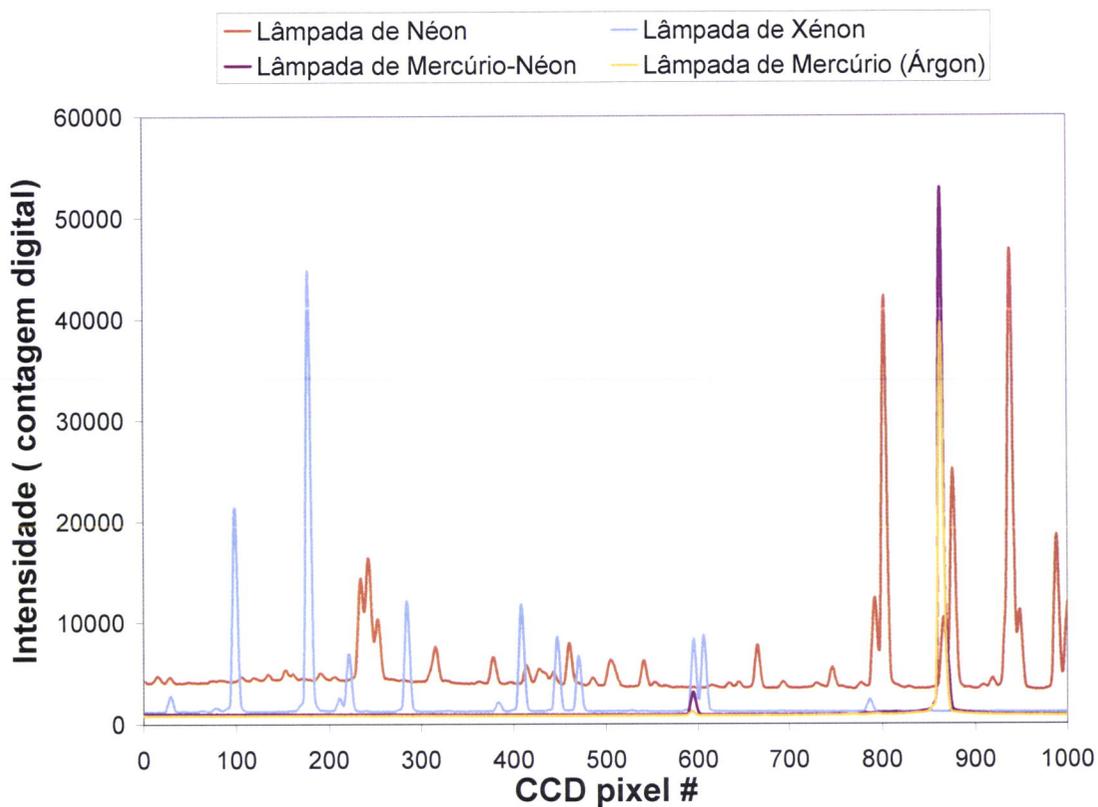


Figura A.5- Gráfico da intensidade do sinal versus número do pixel para a banda espectral centrada em 4861 Å, usando as lâmpadas de Néon, de Xénon, de Mercúrio (Árgon) e de Mercúrio-Néon.

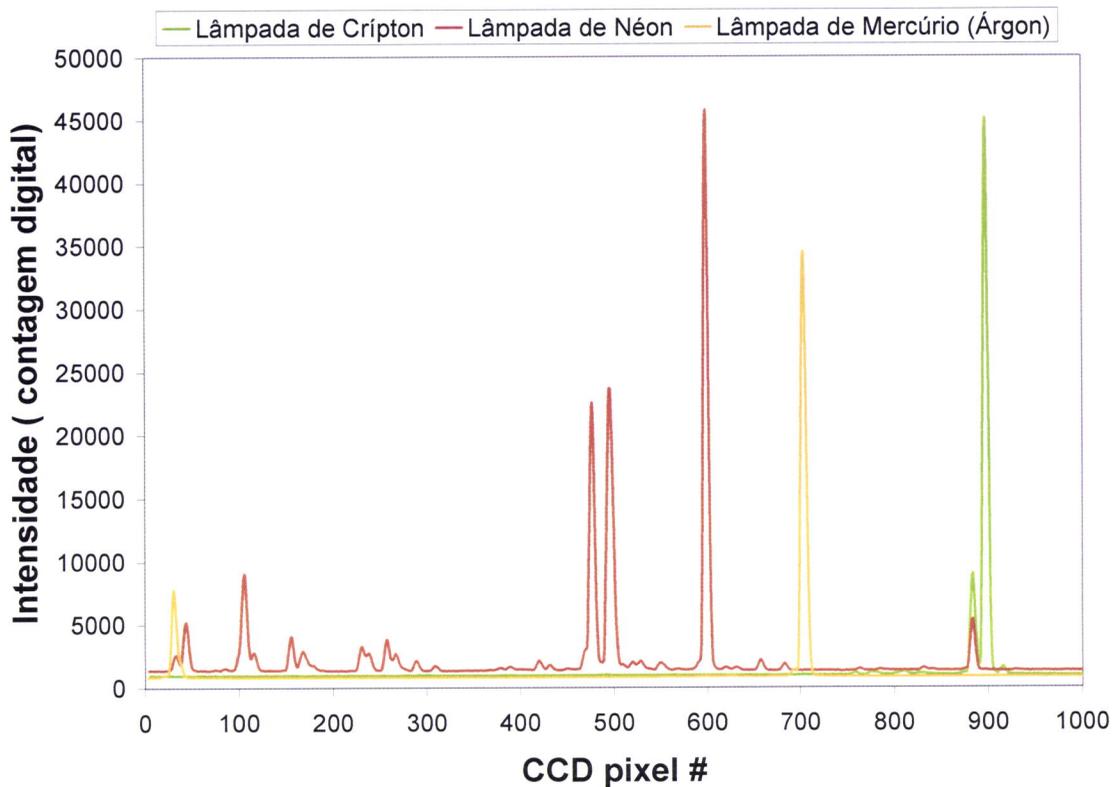


Figura A.6- Gráfico da intensidade do sinal versus número do pixel para a banda espectral centrada em 5331 Å, usando as lâmpadas de Néon, de Cripton e de Mercúrio (Árgon).

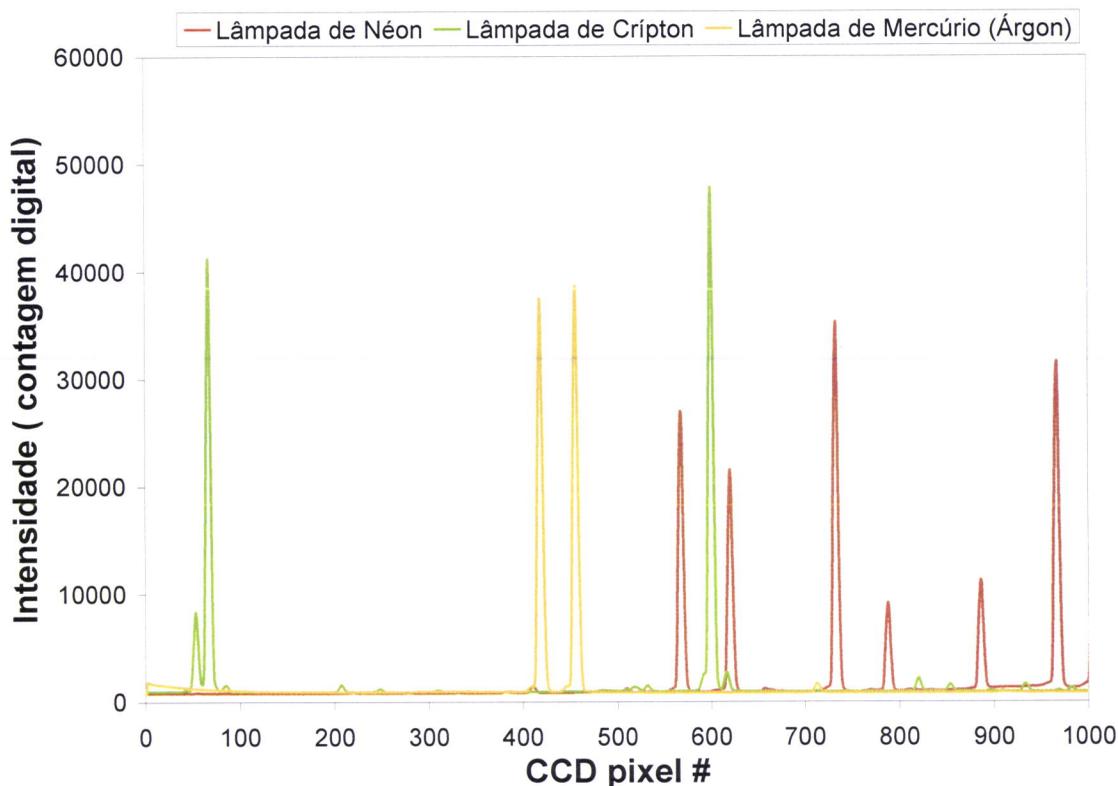


Figura A.7- Gráfico da intensidade do sinal versus número do pixel para a banda espectral centrada em 5814 Å, usando as lâmpadas de Néon, de Cripton e de Mercúrio (Árgon).

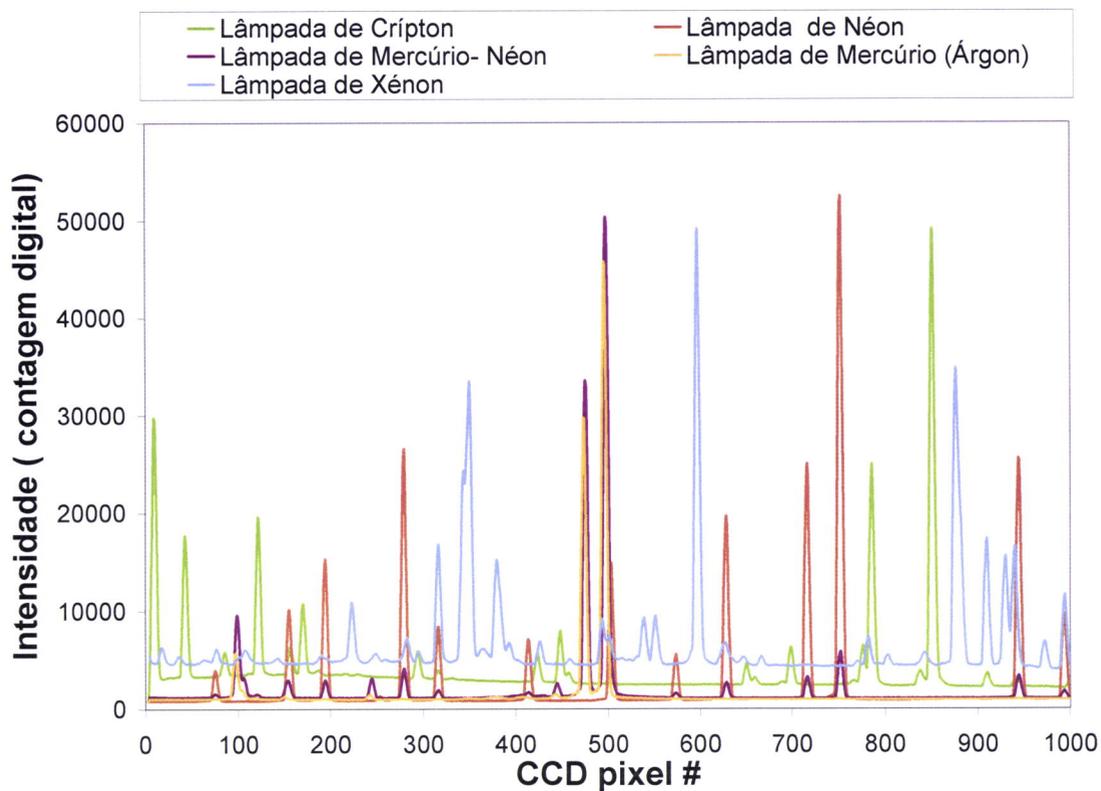


Figura A.8- Gráfico da intensidade do sinal versus número do pixel para a banda espectral centrada em 6282 Å, usando as lâmpadas de Néon, de Cripton, de Xénon, de Mercúrio-Néon e de Mercúrio (Árgon).

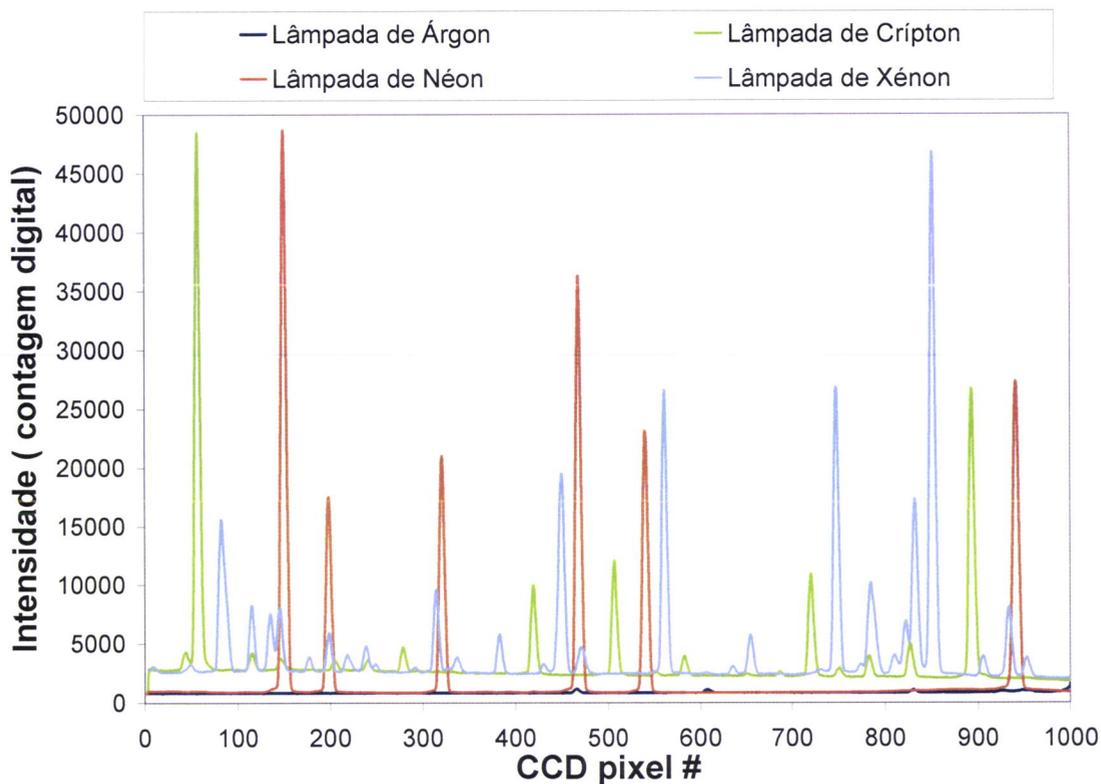


Figura A.9- Gráfico da intensidade do sinal versus número do pixel para a banda espectral centrada em 6734 Å, usando as lâmpadas de Néon, de Cripton, de Xénon e de Árgon.

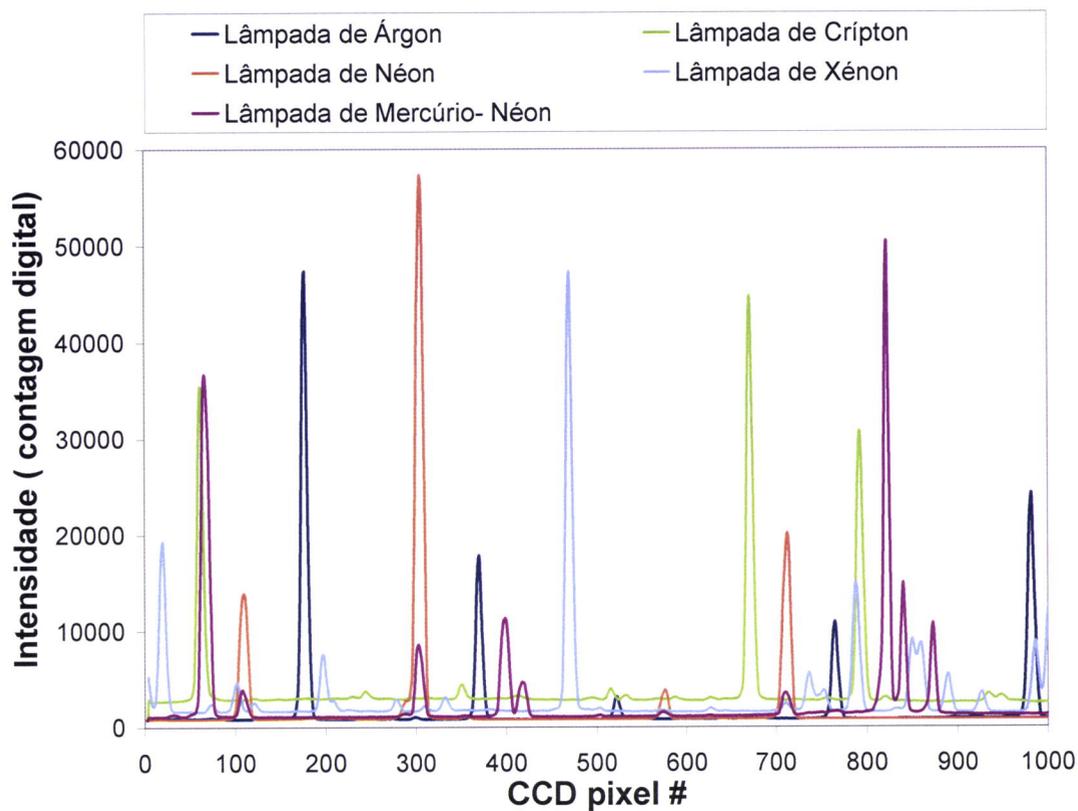


Figura A.10- Gráfico da intensidade do sinal versus número do pixel para a banda espectral centrada em 7201 Å, usando as lâmpadas de Néon, de Cripton, de Xénon, de Mercúrio-Néon e de Árgon.

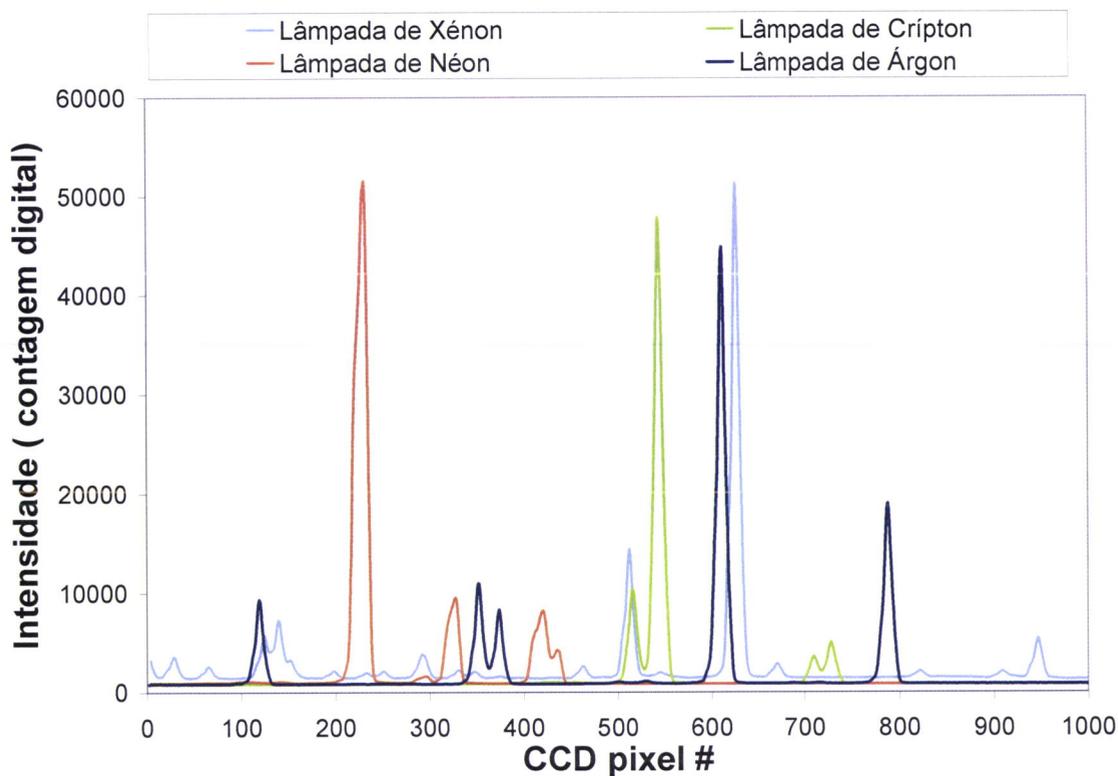


Figura A.11- Gráfico da intensidade do sinal versus número do pixel para a banda espectral centrada em 7677 Å, usando as lâmpadas de Néon, de Cripton, de Xénon e de Árgon.

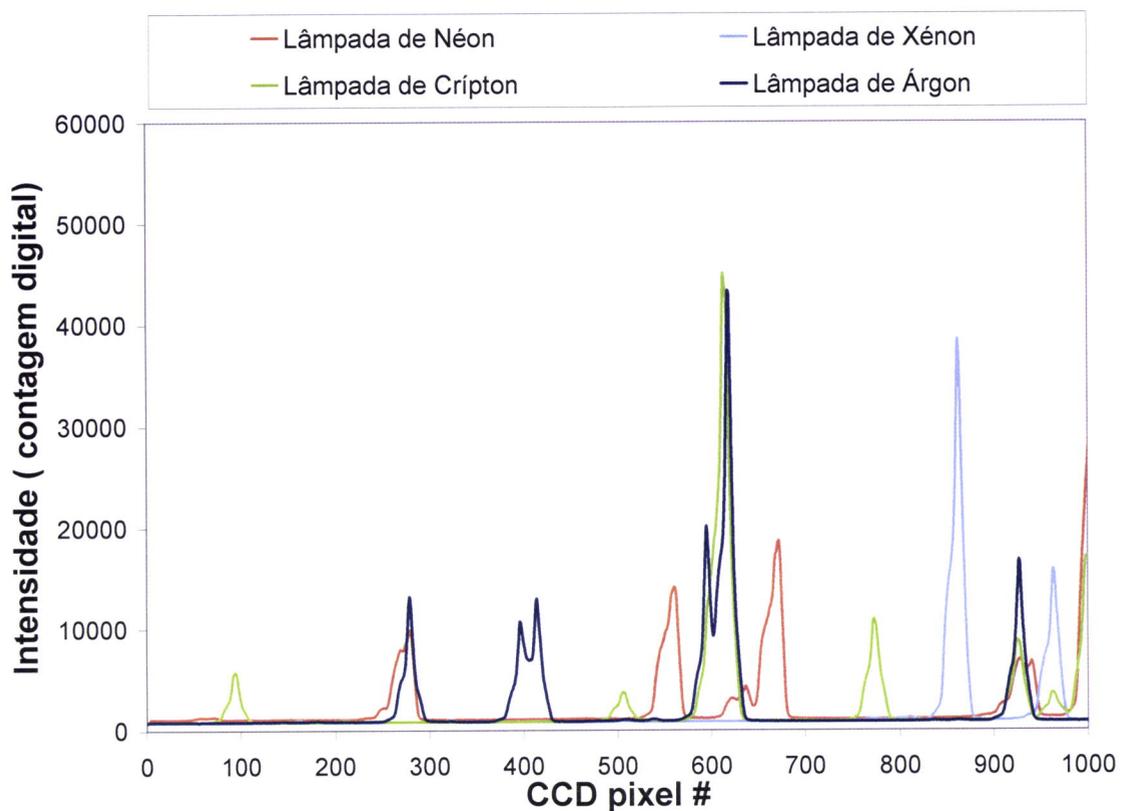


Figura A.12- Gráfico da intensidade do sinal versus número do pixel para a banda espectral centrada em 8195 Å, usando as lâmpadas de Néon, de Cripton, de Xénon e de Árgon.

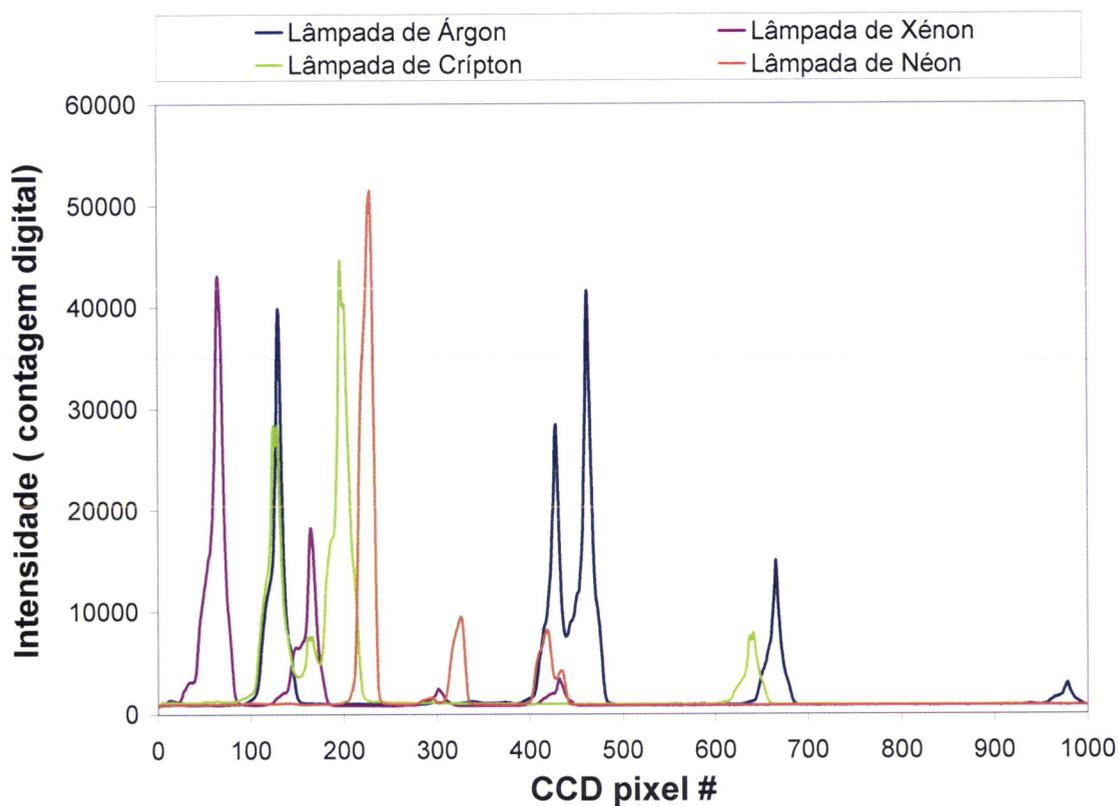


Figura A.13- Gráfico da intensidade do sinal versus número do pixel para a banda espectral centrada em 8622 Å, usando as lâmpadas de Néon, de Cripton, de Xénon e de Árgon.

Anexo 2. Gráficos do quociente entre a diferença de dois comprimentos de onda das riscas e a diferença dos números dos pixels que lhe correspondem ($\Delta\lambda_{pix(C)}$) versus a média de dois comprimentos de onda de duas riscas espectrais sucessivas ($Wl_{pix(C)}$) para a banda as bandas de comprimento de onda centradas em 2823; 3337 ; 3850; 4358; 4861; 5332; 5814; 6282; 6734; 7201; 7672; 8195 e 8622 Å que permitem efectuar os cálculos de K_1 e K_2 através da equação da recta que melhor se ajusta aos dados experimentais.

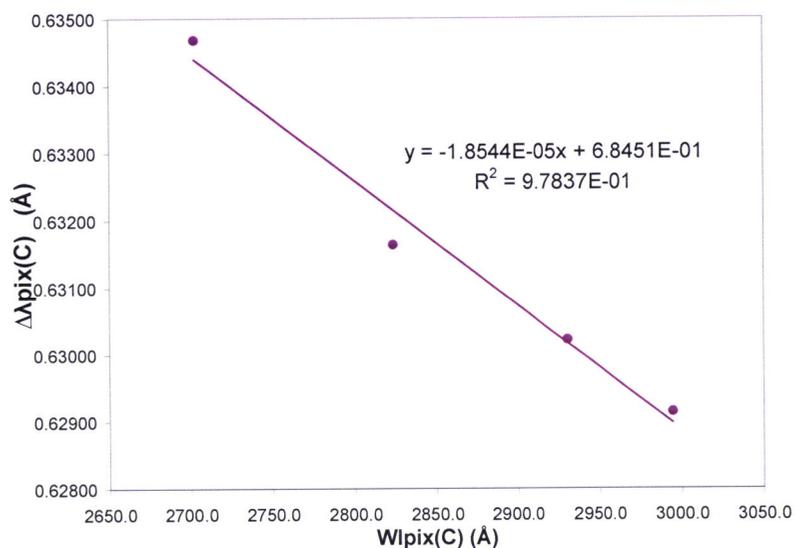


Figura A.14- Gráfico do quociente entre a diferença de dois comprimentos de onda das riscas e a diferença dos números dos pixels que lhe correspondem ($\Delta\lambda_{pix(C)}$) versus a média de dois comprimentos de onda de duas riscas espectrais sucessivas ($Wl_{pix(C)}$) para a banda de comprimentos de onda centrado em 2358 Å.

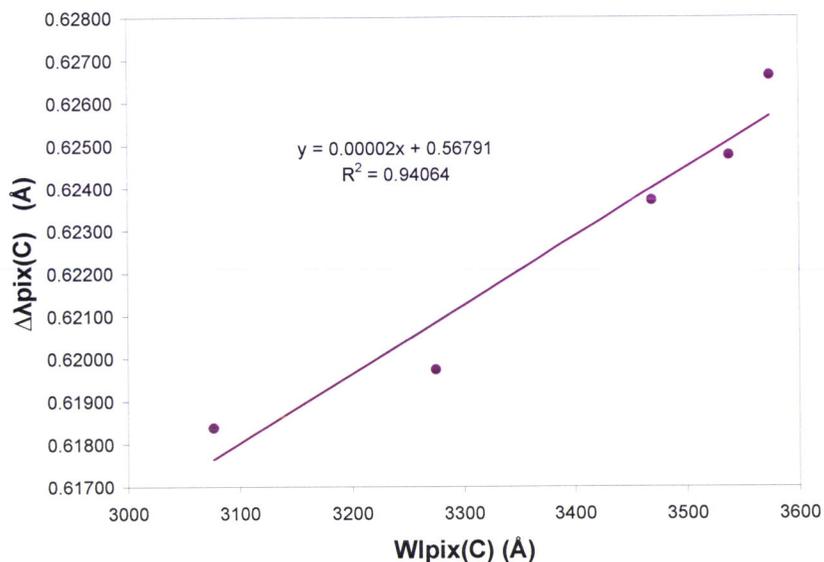


Figura A.15- Gráfico do quociente entre a diferença de dois comprimentos de onda das riscas e a diferença dos números dos pixels que lhe correspondem ($\Delta\lambda_{pix(C)}$) versus a média de dois comprimentos de onda de duas riscas espectrais sucessivas ($Wl_{pix(C)}$) para a banda de comprimentos de onda centrado em 3337 Å.

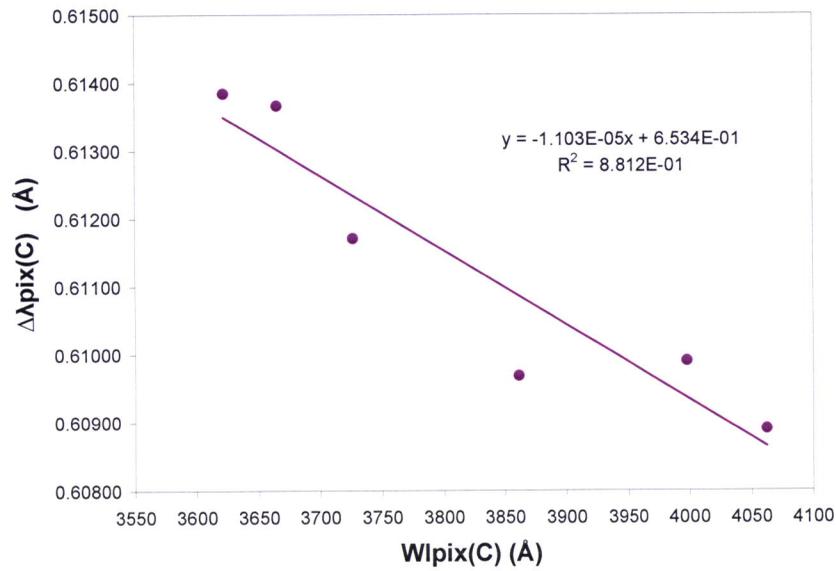


Figura A.16- Gráfico do quociente entre a diferença de dois comprimentos de onda das riscas e a diferença dos números dos pixels que lhe correspondem ($\Delta\lambda_{pix(C)}$) versus a média de dois comprimentos de onda de duas riscas espectrais sucessivas ($Wl_{pix(C)}$) para a banda de comprimentos de onda centrado em 3850 Å.

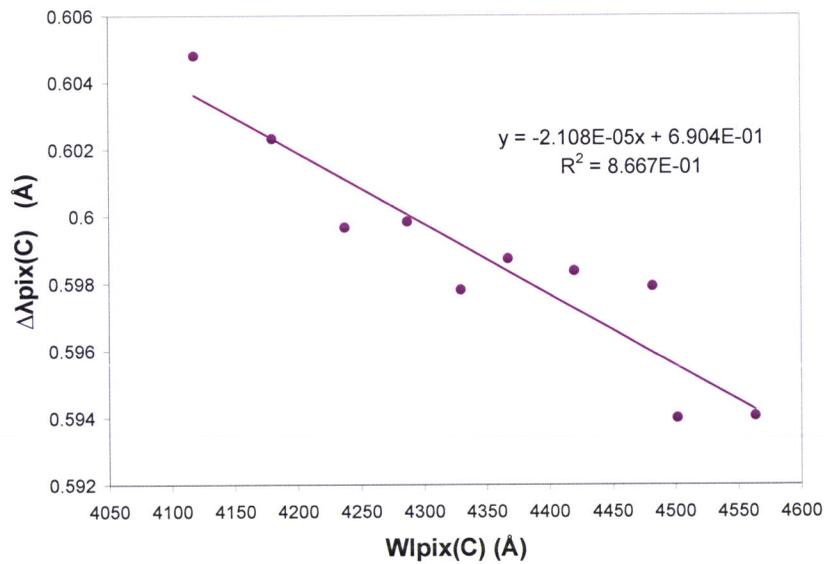


Figura A.17- Gráfico do quociente entre a diferença de dois comprimentos de onda das riscas e a diferença dos números dos pixels que lhe correspondem ($\Delta\lambda_{pix(C)}$) versus a média de dois comprimentos de onda de duas riscas espectrais sucessivas ($Wl_{pix(C)}$) para a banda de comprimentos de onda centrado em 4358 Å.

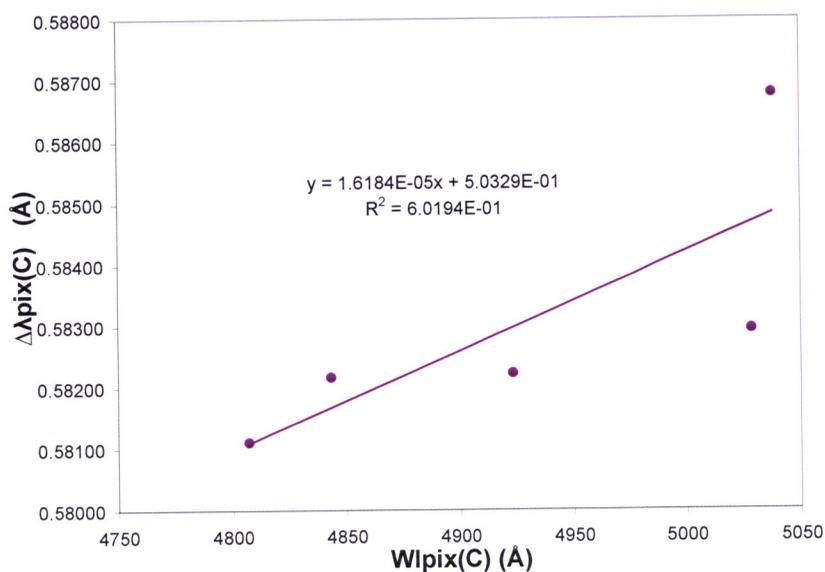


Figura A.18- Gráfico do quociente entre a diferença de dois comprimentos de onda das riscas e a diferença dos números dos pixels que lhe correspondem ($\Delta\lambda_{pix(C)}$) versus a média de dois comprimentos de onda de duas riscas espectrais sucessivas ($W_{pix(C)}$) para a banda de comprimentos de onda centrado em 4861 Å.

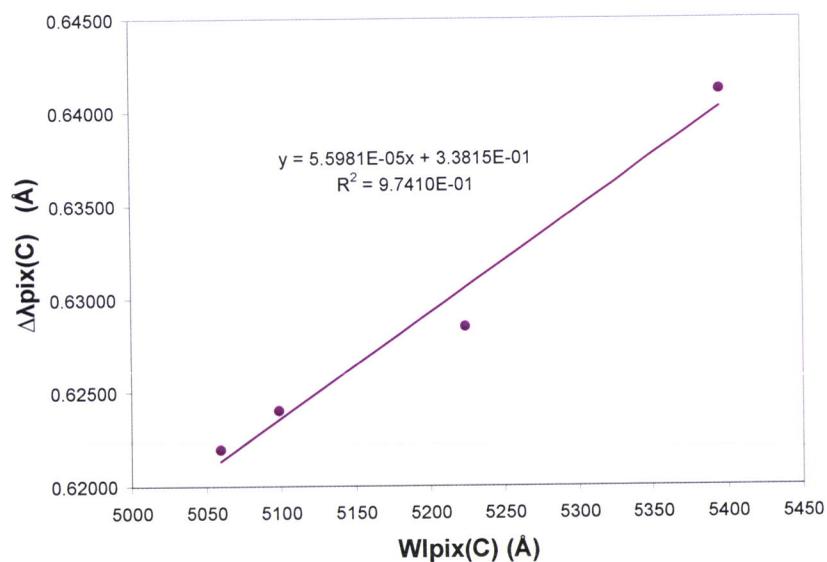


Figura A.19- Gráfico do quociente entre a diferença de dois comprimentos de onda das riscas e a diferença dos números dos pixels que lhe correspondem ($\Delta\lambda_{pix(C)}$) versus a média de dois comprimentos de onda de duas riscas espectrais sucessivas ($W_{pix(C)}$) para a banda de comprimentos de onda centrado em 5331 Å.

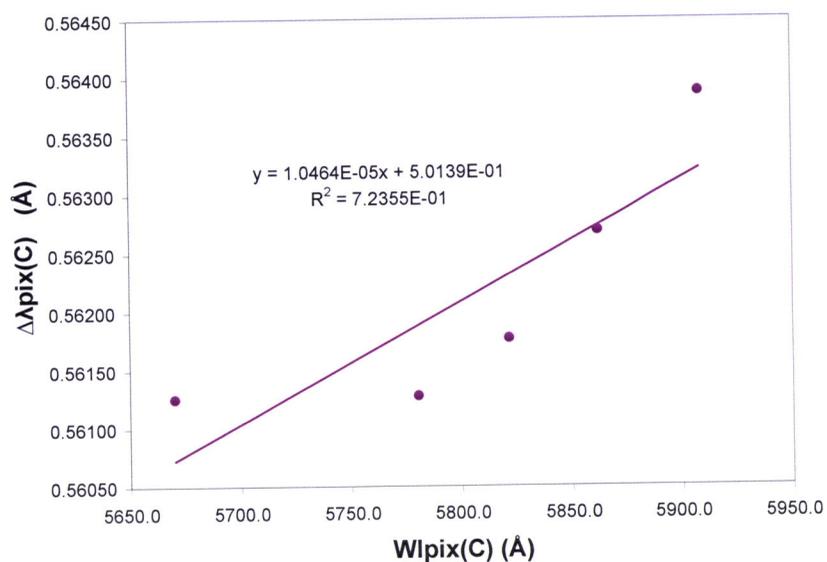


Figura A.20- Gráfico do quociente entre a diferença de dois comprimentos de onda das riscas e a diferença dos números dos pixels que lhe correspondem ($\Delta\lambda_{pix(C)}$) versus a média de dois comprimentos de onda de duas riscas espectrais sucessivas ($W_{pix(C)}$) para a banda de comprimentos de onda centrado em 5814 Å.

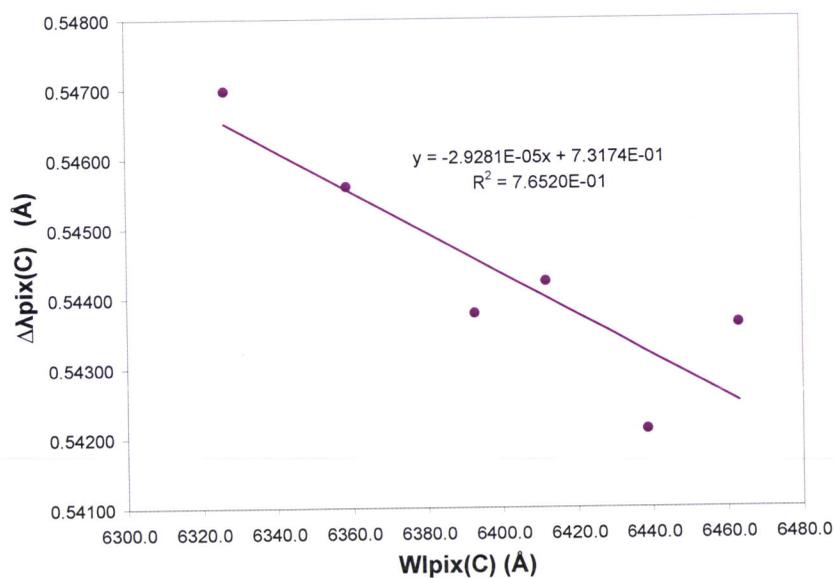


Figura A.21- Gráfico do quociente entre a diferença de dois comprimentos de onda das riscas e a diferença dos números dos pixels que lhe correspondem ($\Delta\lambda_{pix(C)}$) versus a média de dois comprimentos de onda de duas riscas espectrais sucessivas ($W_{pix(C)}$) para a banda de comprimentos de onda centrado em 6282 Å.

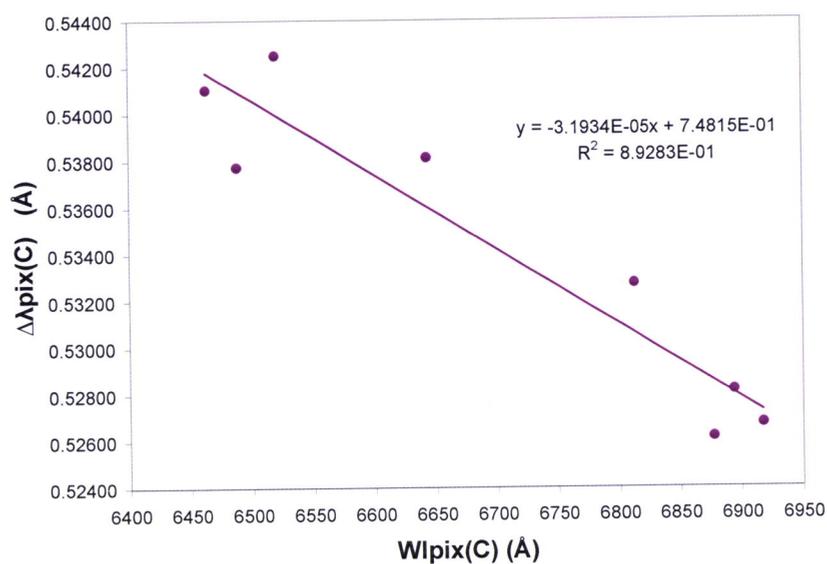


Figura A.22- Gráfico do quociente entre a diferença de dois comprimentos de onda das riscas e a diferença dos números dos pixels que lhe correspondem ($\Delta\lambda_{pix(C)}$) versus a média de dois comprimentos de onda de duas riscas espectrais sucessivas ($Wl_{pix(C)}$) para a banda de comprimentos de onda centrado em 6734 Å.

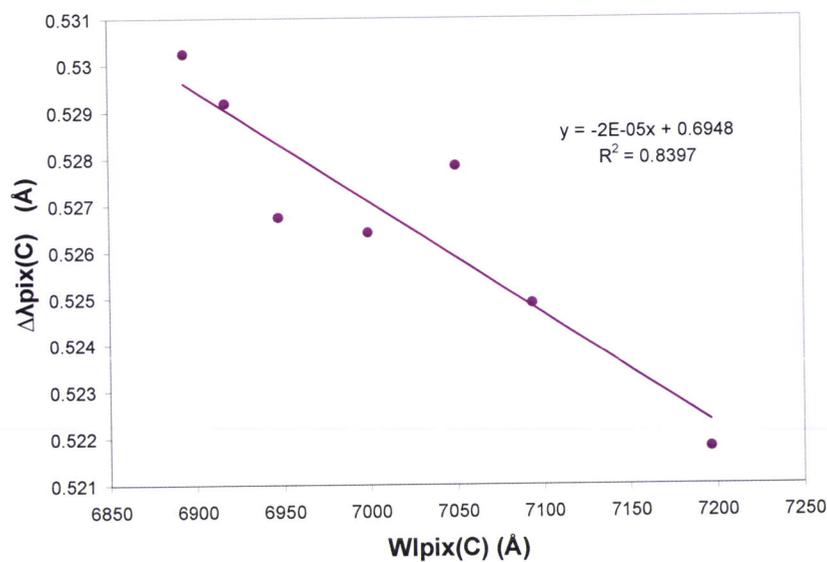


Figura A.23- Gráfico do quociente entre a diferença de dois comprimentos de onda das riscas e a diferença dos números dos pixels que lhe correspondem ($\Delta\lambda_{pix(C)}$) versus a média de dois comprimentos de onda de duas riscas espectrais sucessivas ($Wl_{pix(C)}$) para a banda de comprimentos de onda centrado em 7201 Å.

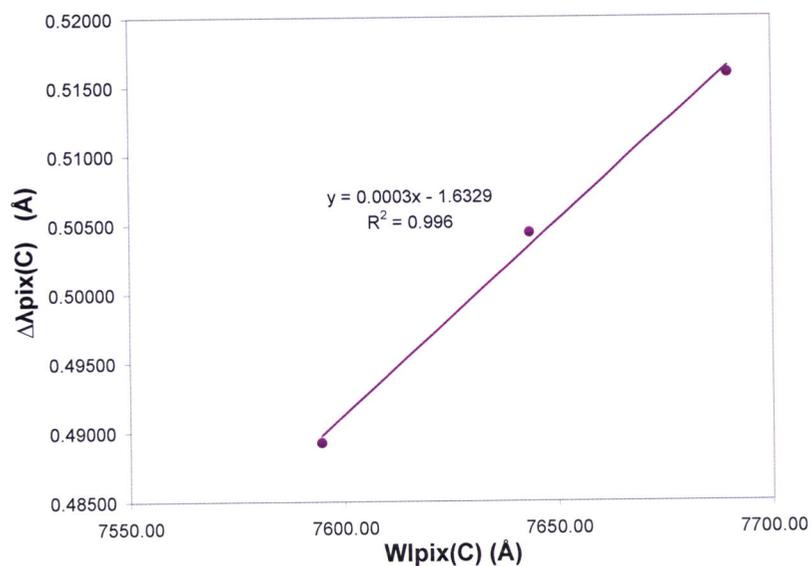


Figura A.24- Gráfico do quociente entre a diferença de dois comprimentos de onda das riscas e a diferença dos números dos pixels que lhe correspondem ($\Delta\lambda_{pix(C)}$) versus a média de dois comprimentos de onda de duas riscas espectrais sucessivas ($Wl_{pix(C)}$) para a banda de comprimentos de onda centrado em 7677 Å.

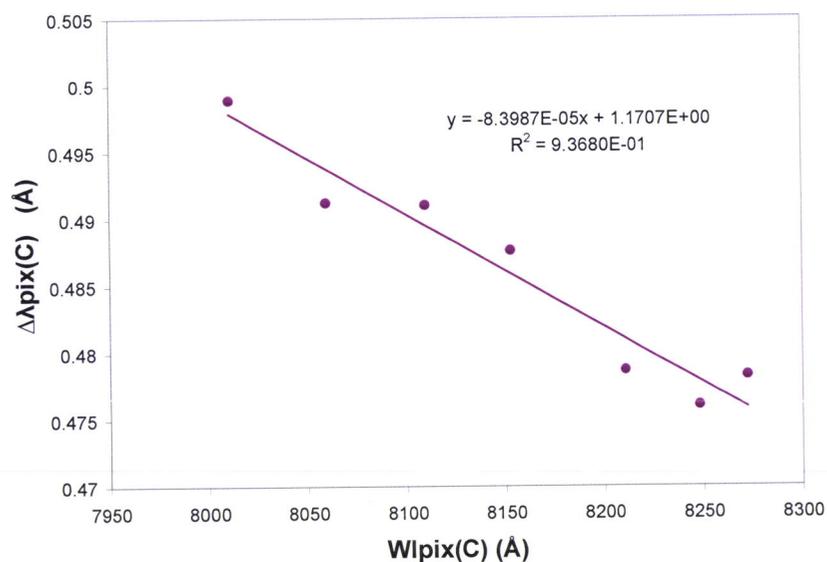


Figura A.25- Gráfico do quociente entre a diferença de dois comprimentos de onda das riscas e a diferença dos números dos pixels que lhe correspondem ($\Delta\lambda_{pix(C)}$) versus a média de dois comprimentos de onda de duas riscas espectrais sucessivas ($Wl_{pix(C)}$) para a banda de comprimentos de onda centrado em 8195 Å.

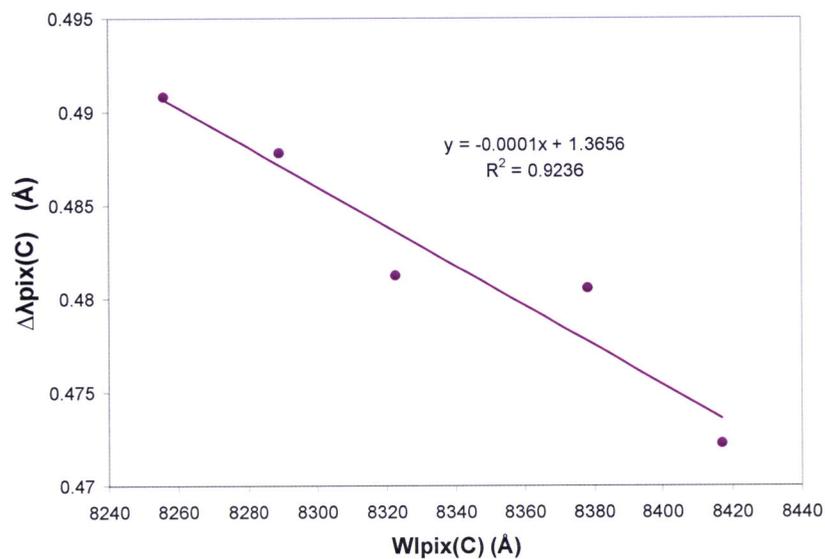


Figura A.26- Gráfico do quociente entre a diferença de dois comprimentos de onda das riscas e a diferença dos números dos pixels que lhe correspondem ($\Delta\lambda_{pix(C)}$) versus a média de dois comprimentos de onda de duas riscas espectrais sucessivas ($Wl_{pix(C)}$) para a banda de comprimentos de onda centrado em 8622 \AA .