

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES

Autarquia associada à Universidade de São Paulo

**AVALIAÇÃO DA HIGROSCOPICIDADE DE AEROSSÓIS URBANOS
PELA TÉCNICA LIDAR**

PATRICIA FERRINI RODRIGUES

Monografia apresentada como requisito para obtenção do título de doutor no programa de Doutorado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear - Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Landulfo

SÃO PAULO

2014

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES

Autarquia associada à Universidade de São Paulo

**AVALIAÇÃO DA HIGROSCOPICIDADE DE AEROSSÓIS URBANOS
PELA TÉCNICA LIDAR**

PATRICIA FERRINI RODRIGUES

Monografia apresentada como requisito para obtenção do título de doutor no programa de Doutorado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear - Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Landulfo

SÃO PAULO

2014

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Catálogo na Publicação
Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares

Rodrigues, Patricia Ferrini.

Estudo da higroscopicidade de aerossóis urbanos pela técnica LIDAR Raman/ Patricia Ferrini Rodrigues; orientador: Eduardo Landulfo. -- São Paulo, 2014.

110 f.

Tese (Doutorado – Programa de pós-graduação em Tecnologia Nuclear. Área de Concentração: Materiais – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares da Universidade de São Paulo.

1. Higroscopicidade. 2. Vapor d'água atmosférico – sensoriamento remoto. 3. LIDAR Raman - calibração

*Dedico este trabalho a Edézio Salviano Rodrigues e a Marisa Ferrini Rodrigues,
por terem sido os seres mais perfeitos que a natureza poderia ter me designado como pai e mãe.*

Minha eterna gratidão.

AGRADECIMENTOS

Quando eu comecei este doutorado direto, há cinco anos, tinha algumas motivações que são completamente diferentes das que tenho hoje. Em cinco anos, muita coisa mudou... E eu acredito que além do conhecimento técnico/teórico alcançado por alguém que não tinha a menor experiência na área e nenhuma espécie de treinamento para ela, o que eu aprendi de mais grandioso é que existe um cenário grave e urgente de consequências de toda a nossa atividade no planeta, e além daquilo que já fazemos no cotidiano, é impensável que não estreitemos nossa relação com aqueles que são responsáveis pelo estabelecimento de políticas públicas e com a área educacional e divulgação de ciência.

Isto posto, gostaria de agradecer ao meu orientador, Eduardo Landulfo, por todas as conversas (incluindo as brigas), por todos os conselhos que eu teimosamente não segui (e que as vezes resultaram em erros e outras em acertos), e por todas as vezes que ele confiou mais de mim do que eu em mim mesma.

Agradeço também aos meus colegas de trabalho, especialmente Fábio Juliano da Silva Lopes, que, dentro de todas as pessoas que passaram por este grupo de pesquisa, sempre foi para mim um exemplo de determinação, disciplina, esforço e integridade ética. Não tenho a menor dúvida de que, uma vez de posse de seu próprio grupo de pesquisa, será um dos grandes expoentes na área ambiental no Brasil e no mundo. Agradeço à Renata Facundes da Costa, minha amiga e colega de trabalho, que me deu suporte em momentos muito delicados. Walter Nakaema e Eliane Larossa, pela ótima convivência, e Paulo Almeida, pela parceria tanto no laboratório como nas empreitadas literárias.

Aos bons amigos que eu fiz em todas as viagens e campanhas fora do Brasil: Monique Walker e David Whiteman (NASA Goddard Space Flight Center), Martin Cardirola, Elena Montilla e Antonieta Riquelme (Centro de óptica e fotônica de Concepción), Daniel Nisperuza e Andrés Esteban (Universidad de Medellín), Boris Barja (Centro de Óptica Atmosférica de Camaguey), Maria Jose Granados-Muños e Juan Luis Guerrero-Rascado (Universidad de Granada), entre muitos, muitos outros.

À todos os funcionários de Centro de Laser e Aplicações do IPEN, principalmente Sr. Luís, Sueli e Antônia, pela simpatia e ética no trabalho.

À Denise Trombani e Vernon Maraschin, meus mestres de Swásthya Yôga, que além de me ensinarem os princípios desta filosofia milenar, também me serviram de guia no caminho do autoconhecimento.

À Lara Alvares, minha pequena irmã na vida.

Ao meu mais que amigo Leonardo Ulian Dall'Evedove, que não só esteve presente neste momento da minha vida, como em muitos outros no passado, e em todos os que virão no futuro.

À minha família postiça, Bruno Bacellar, Camila Comin e meu afilhado Francisco, pelo compartilhamento da visão de mundo. E à Monica Ferrini, minha tia mais que querida.

À Olívia Costa, pelo amor, companheirismo, apoio, incentivo, ajuda e café na reta final desta jornada.

Ao meu pai Edézio Salviano Rodrigues e minha mãe Marisa Ferrini Rodrigues: nada que eu diga nestas poucas linhas vai ser capaz de traduzir todo o sentimento que eu tenho de gratidão por vocês dois terem proporcionado a mim e ao meu irmão, Ricardo Ferrini Rodrigues, todas as condições necessárias para que nos tornássemos os seres humanos íntegros que somos.

A todos os que de alguma maneira contribuíram para este trabalho, e que eu não pude citar, por um motivo ou por outro.

E a mim mesma, por me permitir errar e continuar tentando.

*“Eu sou a chuva que lança a areia do Saara sobre os automóveis de Roma /
Eu sou a sereia que dança, a destemida Iara, água e folha da Amazônia”*

Reconvexo – Composição de Caetano Veloso e Interpretação de Maria Bethânia

AValiação DA HIGROSCOPICIDADE DE AEROSSÓIS URBANOS PELA TÉCNICA LIDAR RAMAN

Patricia Ferrini Rodrigues

Resumo

A cobertura de nuvens e os aerossóis são os dois principais fatores que modulam a energia solar que atinge a superfície e é absorvida pela atmosfera. Esses dois fatores, portanto, têm um papel essencial no clima do planeta. Há atualmente um interesse nos efeitos radiativos dos aerossóis, particularmente por causa da atividade antropogênica, que aumenta sua concentração na atmosfera, e por sua íntima relação com a formação de nuvens.

Partículas que podem ser ativadas e ganhar água para se tornarem nevoeiro ou gotas de nuvens, na presença de supersaturação de vapor de água, são chamadas de Núcleo de Condensação de Nuvens. O estudo das partículas que aumentam de tamanho com o ganho de água conforme aumenta a umidade relativa (higroscopicidade) torna-se então de fundamental importância no entendimento da contribuição dos aerossóis na regulação do clima do planeta.

O LIDAR é um instrumento promissor no estudo da higroscopicidade dos aerossóis atmosféricos, porque pode operar em ambiente não perturbado e em condições muito próximas da saturação. O LIDAR Raman apresenta a vantagem de poder obter o perfil de vapor de água e retroespalhamento de aerossóis no mesmo volume atmosférico e sem nenhuma suposição a priori.

Este trabalho objetiva avaliar o crescimento higroscópico do material particulado urbano em São Paulo, Brasil, e em Washington, D.C, Estados Unidos, com o uso da técnica LIDAR Raman, obtendo o fator de crescimento por higroscopicidade. Os resultados se mostraram em acordo com o previamente encontrado na literatura.

Palavras-chave: LIDAR Raman, higroscopicidade, aerossol

EVALUATION OF HYGROSCOPIC GROWTH OF URBAN AEROSOLS USING RAMAN LIDAR TECHNIQUE

Patricia Ferrini Rodrigues

Abstract

The cloud cover and aerosols are the two main factors that modulate the solar energy that reaches the surface and is absorbed by the atmosphere. These two factors therefore play an essential role in the planet's climate. There is an increasing interest in the radiative effects of aerosols, particularly because of anthropogenic activity, which increases its concentration in the atmosphere, and its close relationship with the formation of clouds.

Particles that can be activated and gain water to become cloud droplets in the presence of water vapor supersaturation are called Cloud Condensation Nuclei. The study of particles that increase in size with the water gain with increasing relative humidity (hygroscopic) then becomes of fundamental importance in understanding the contribution of aerosols in regulating the planet's climate.

The LIDAR is a promising tool for studying the hygroscopic atmospheric aerosols, because it can operate in undisturbed atmosphere and very close to saturation conditions. The Raman LIDAR has the advantage of being able to obtain the profile of water vapor and aerosol backscatter in the same atmospheric volume and no a priori assumption is needed.

This study evaluates the hygroscopic growth of urban particulate matter in São Paulo, Brazil, and Washington, DC, US, using the Raman LIDAR technique, obtaining the hygroscopic growth factor. The results were in agreement with what was previously found in the literature.

Key words: Raman LIDAR, hygroscopicity, aerosol

Sumário

1 – Introdução	1
2 – Objetivos e estrutura da tese.....	8
3 – Fundamentos Teóricos	9
3.1 – Extinção e Espalhamento de luz por material particulado	9
3.1.1 – Extinção e transmissão da luz	9
3.1.2 – Espalhamento elástico e Função de fase de espalhamento.....	10
3.1.3 - Espalhamento Rayleigh	13
3.1.4 - Espalhamento Mie	15
3.1.5 - Espalhamento Raman.....	19
3.2 – Técnica de Sensoriamento Remoto com LIDAR	21
3.2.1 – O LIDAR Elástico.....	24
3.2.2 – O LIDAR Raman	27
3.2.3 – Medidas da Razão de Mistura de Vapor de água	29
3.2.4 – Incerteza na medida da razão de mistura de vapor de água	30
3.2.5 - A calibração das medidas de vapor de água	32
3.2.6 – Medidas de aerossol	33
3.3 – Higroscopicidade de aerossóis atmosféricos.....	34
3.3.1 – A teoria de Köhler.....	34
3.3.2 – O fator de crescimento por higroscopicidade e sua determinação com o LIDAR	38
4 – Instrumentação	42
4.1 – O Sistema Raman LIDAR do CLA IPEN.....	42
4.2– Modificações no antigo sistema LIDAR para medidas de vapor de água.....	43
4.2.1 – O novo sistema de detecção	45
4.3 – O sistema LIDAR Raman da Howard University (HURL).....	46
4.4 – Radiosondas	49
5 - Metodologia	52
5.1– Campanhas de aquisição de dados	52
5.1.1 – NASA DISCOVER-AQ.....	52
5.1.2 – Campanhas de inverno 2012, 2013 e 2014.....	53

5.2 – Escolha dos dados de interesse.....	54
5.3 – Metodologia de Calibração	55
5.4– Softwares e algoritmos de análise	56
5.4.1 - Obtenção da razão de mistura de vapor de água do MSP-LIDAR I	56
5.4.2 – O algoritmo HYGROW	57
5.5 - O modelo HYSPLIT	61
6 – Resultados e Discussão	62
6.1 – Dados do MSP-LIDAR I.....	64
6.1.1 - 10 de Setembro de 2012.....	64
6.1.2 - 03 de maio de 2013	68
6.1.3 - 11 de Julho de 2013	71
6.1.4 - 12 de setembro de 2013	75
6.1.5 - 30 de Janeiro de 2014	78
6.2 – Dados do HURL.....	82
6.2.1 - 05 de Julho de 2011	83
6.2.2 - 21 de Julho de 2011	86
6.3 – Discussões gerais e comparação com outros trabalhos encontrados na literatura.....	91
7 – Conclusões	92
Referências.....	94

Lista de Figuras

Figura 1.1 - Forçantes naturais e antropogênicas para o clima em 2005, segundo o Painel Internacional de Mudanças Climáticas. Fonte: Adaptado de (IPCC, 2007).....	1
Figura 1.2 - Forçantes naturais e antropogênicas para o clima em 2013, segundo o Painel Internacional de Mudanças Climáticas. Fonte: Adaptado de (IPCC, 2013).....	2
Figura 1.3 – Representação esquemática dos efeitos indiretos dos aerossóis. CDNC significa Cloud Drop Number Concentration (ou concentração de gotas nas nuvens) e LWC significa Liquid Water Content (ou conteúdo de água líquida). Adaptado de: (IPCC, 2007).....	3
Figura 1.4 – Imagem de satélite de uma tempestade de areia originada no deserto do Saara a caminho da Groelândia. E possível perceber a inibição da formação de nuvens no caminho da tempestade de areia. Fonte: http://news.bbc.co.uk/2/hi/science/nature/661091.stm	5
Figura 3.1 – representação esquemática de um feixe de luz paralelo incidente sobre um meio de espessura s	9
Figura 3.2 - Padrão de espalhamento para $a = 0.1$ (correspondendo a uma partícula de raio $\cong 15$ nm (150 Å) para um comprimento de onda incidente de 1 μ m. A partícula está localizada na origem. Esse é um regime de espalhamento isotrópico (Whiteman, 2006).....	10
Figura 3.3 - Padrão de espalhamento para $a = 1$ (correspondendo a uma partícula de raio $\cong 150$ nm (1500 Å) para um comprimento de onda incidente de 1 μ m. A partícula está localizada na origem. Esse é um regime de espalhamento que conserva ainda alguma simetria, enquanto pode-se perceber algum espalhamento preferencial frontal. (Whiteman, 2006).....	11
Figura 3.4 - Padrão de espalhamento para $a = 10$ (correspondendo a uma partícula de raio $\cong 1,5$ μ m) para um comprimento de onda incidente de 1 μ m. A partícula está localizada na origem. Esse é um regime de espalhamento com extrema assimetria no espalhamento frontal. (Whiteman, 2006).....	11
Figura 3.5 – Definição do ângulo de espalhamento no plano. $\Omega_{in} = (\theta_{in}, \phi_{in})$ representa as coordenadas da orientação de incidência, $\Omega_{esp} = (\theta_{esp}, \phi_{esp})$ representa as coordenadas da orientação de espalhamento ou emergente após o espalhamento e Θ é o ângulo de espalhamento (ângulo entre a direção incidente e a direção espalhada). Adaptado de: http://www.soest.hawaii.edu/porter/Scattering_Angle.bmp	12
Figura 3.6 – Fator de eficiência de espalhamento em função do parâmetro de tamanho a para a parte real do índice de refração, $m_r=1,5$, e para quatro valores diferentes da parte imaginária m_i . Figura adaptada de Wallace e Hoobs (2006).....	17
Figura 3.7 – Representação esquemática do espectro de transição Raman, mostrando a transição Stokes e Anti-Stokes nas bandas S, Q e O (Weitkamp, 2005).....	23
Figura 3.8 – Representação esquemática das configurações monoestáticas (coaxial e biaxial) e biestáticas, mostradno a posição relativa do transmissor e do receptor. Fonte http://www.clu-in.org/programs/21m2/openpath/lidar/images/	22
Figura 3.9 – Representação dos elementos geométricos presentes na equação de LIDAR, para um sistema Monoestático Coaxial. Adaptado de Weitkamp (2005).....	25
Figura 3.10 – Equilíbrio resultante para o crescimento higroscópico de uma partícula de sulfato de amônia de 40 nm $((NH_4)_2 SO_4)$. Adaptado de: (Rissler, 2003).....	37

Figura 3.11 – Crescimento higroscópico de uma partícula de NaCl de diâmetro inicial $D_{dry}=100$ nm, mostrando uma típica curva de histerese. (Granados-Munõz, 2014).....	38
Figura 4.1 – Representação esquemática do sistema MSP-LIDAR I.....	41
Figura 4.2 – 1) Módulo transmissor do sistema MSP-Lidar1, 2) Módulo receptor do sistema MSP-Lidar composto por um Telescópio Newtoniano, a caixa de detecção de sinal composta por 6 tubos fotomultiplicadores e filtros espectrais, 3) Visão do teto do laboratório com a emissão do feixe nos três comprimentos de onda, com a cor verde dada pelo segundo harmônico em 532nm.....	43
Figura 4.3 – a) Antiga caixa de detecção do LIDAR, com três canais, mostrando o canal Raman de vapor de água em 408nm (1) , o canal Raman do nitrogênio em 387nm (2) e o canal elástico 355nm (3) , e os separadores de feixe e espelhos (4) . b) Configuração da antiga caixa de detecção com o canal de vapor de água inativo (5)	43
Figura 4.4 – a) Esquema dos suportes para os tubos fotomultiplicadores, com espaço para o filtro de interferência. b) Visão próxima do suporte dos divisores (2)	44
Figura 4.5 – a) Esquema superior da caixa, mostrando a posição dos separadores de feixe (1) . Iris da caixa (2) . Divisor que reflete comprimentos de onda menores que 510nm. b) Caixa de detecção instalada no corpo do telescópio.....	45
Figura 4.6 – Sistema LIDAR Raman da Howard University (HURL), mostrando a posição do laser e dos elementos ópticos. O espelho indicado em M3 é móvel, permitindo a realização de testes e medição de energia.....	46
Figura 4.8 – Composição mostrando o espelho de transmissão (1) , o corpo do telescópio (2) e a posição da janela de Starphire com a abertura de quartzo (3)	48
Figura 4.9 – a) Lançamento de uma sonda diurna no Campus de Pesquisas Atmosféricas da Howard University em Beltsville. b) Posição relativa entre o MSP-LIDAR1 e as sondagens liberadas no Campo de Marte.....	49
Figura 5.1 – Trajetória de vôo do avião P-3B e os locais onde havia vôo em espiral. O sistema HURL está localizado em um dos locais onde esses vôos eram realizados, na Universidade de Maryland, campus de Beltsville.....	52
Figura 5.2 – Condições suficientes para uma atmosfera bem misturada, e para possível crescimento higroscópico, conforme dados de radiossondagem. a) Razão de mistura de vapor de água constante (em torno de 6 g/kg). b) Temperatura Potencial constante (em torno de 310K). c) Umidade relativa crescente (entre 30% e 70%).....	54
Figura 5.3 – Print da interface do software de análise, mostrando um sinal LIDAR característico em 355nm (aerossóis) e a linha base do sinal molecular obtidos com a sondagem..	56
Figura 5.4 – Print da interface do algoritmo de análise HYGROW.....	57
Figura 5.5 – Comparação entre as equações descritas na literatura para cálculo da pressão de vapor de saturação do vapor de água sobre a água líquida com a equação de Goff-Gratch. Fonte: http://128.138.136.5/~voemel/vp.html	59
Figura 5.6 – Comparação entre a umidade relativa calculada e a umidade relativa da sondagem para o dia 10/07/2011.....	61
Figura 5.7 – Backscattering obtido por cálculo a partir da ASR para o dia 10/07/2011 ($m^{-1}sr^{-1}$).....	62

Figura 5.8 – ASR e WVMR medidos com o HURL para o dia 17/07/2011. Pode-se ver o aumento do backscattering (direita) e a drástica atenuação do sinal Raman (esquerda).....	63
Figura 6.1 – Condições suficientes para uma atmosfera bem misturada, e para possível crescimento higroscópico, conforme dados de radiossondagem. a) Razão de mistura de vapor de água constante (em torno de 6 g/kg). b) Temperatura Potencial constante (em torno de 310K). c) Umidade relativa crescente (entre 30% e 70%). A região em destaque compreende as altitudes entre 1537.5 m e 2362.5m.....	64
Figura 6.2 – a) Retrotrajetória de 48 horas obtida com o modelo HYSPLIT, mostrando a origem continental limpa dos aerossóis superficiais e continental poluída dos aerossóis acima de 1500 metros (região metropolitana de São Paulo). b) Retroespalhamento obtido com o LIDAR mostrando região onde há aumento do coeficiente de retroespalhamento, dadas as condições de atmosfera bem misturada. A região em destaque compreende as altitudes entre 1537.5 m e 2362.5m.....	64
Figura 6.3 – a) Comparação entre a razão de mistura de vapor de água obtida com a LIDAR e com a sondagem, após aplicada a constante de calibração. b) Perfil do desvio percentual da razão de mistura de vapor de água obtido com o LIDAR e com a sonda, mostrando que dentro da região de interesse essa variação é sempre menor que 10%.....	65
Figura 6.4 – a) Comparação entre a umidade relativa obtida com o LIDAR e com a sondagem. Dentro da faixa de interesse para cálculo do crescimento higroscópico, a umidade relativa obtida com o LIDAR variou entre 46% e 63% e a obtida com a sonda variou entre 44% e 63%. b) Perfil do desvio percentual da umidade relativa obtida com o LIDAR e com a sonda, mostrando que dentro da faixa de interesse essa variação é sempre menor que 10%.....	66
Figura 6.5 – a) Umidograma não parametrizado mostrando o ajuste dos dados à curva teórica, e os valores ajustados de γ para o LIDAR e para a sonda. b) Ajuste após parametrização, onde $f_{\beta}(40\%)$ é igual a 1, e os valores de γ parametrizado (γ_p) ajustados para o LIDAR e para a sonda.....	66
Figura 6.6 – Condições suficientes para uma atmosfera bem misturada, e para possível crescimento higroscópico, conforme dados de radiossondagem. a) Razão de mistura de vapor de água constante (em torno de 10g/kg). b) Temperatura Potencial constante (em torno de 305K). c) Umidade relativa crescente (entre 30 e 70%). A região em destaque compreende as altitudes entre 1222.5 m e 1627.5m.....	67
Figura 6.7 – a) Retrotrajetória de 48 horas obtida com o modelo HYSPLIT, mostrando a origem continental limpa e marítima dos aerossóis. b) Retroespalhamento obtido com o LIDAR mostrando região onde há aumento do coeficiente de retroespalhamento, dadas as condições de atmosfera bem misturada. A região em destaque compreende as altitudes entre 1222.5 m e 1627.5m.....	68
Figura 6.8 – a) Comparação entre a razão de mistura de vapor de água obtida com a LIDAR e com a sondagem, após aplicada a constante de calibração. b) Perfil do desvio percentual da razão de mistura de vapor de água obtido com o LIDAR e com a sonda, mostrando que dentro da região de interesse essa variação é sempre menor que 10%.....	69
Figura 6.9 – a) Comparação entre a umidade relativa obtida com o LIDAR e com a sondagem. Dentro da faixa de interesse para cálculo do crescimento higroscópico, a umidade relativa obtida com o LIDAR variou entre 72% e 84% e a obtida com a sonda variou entre 71% e 84%. b) Perfil do desvio percentual da umidade relativa.....	69
Figura 6.10 – a) Umidograma não parametrizado mostrando o ajuste dos dados à curva teórica, e os valores ajustados de γ para o LIDAR e para a sonda. b) Ajuste após parametrização, onde	70

$f_{\beta}(40\%)$ é igual a 1, e os valores de γ parametrizado (γ_p) ajustados para o LIDAR e para a sonda.....

Figura 6.11– Condições suficientes para uma atmosfera bem misturada, e para possível crescimento higroscópico, conforme dados de radiossondagem. **a)** Razão de mistura de vapor de água constante (em torno de 8g/kg). **b)** Temperatura Potencial constante (em torno de 300K). **c)** Umidade relativa crescente (entre 70 e 95%). A região em destaque compreende as altitudes entre 663.75 m e 945.75m..... 71

Figura 6.12 – **a)** Retrotrajetória de 48 horas obtida com o modelo HYSPLIT, mostrando a origem marítima dos aerossóis em todas as altitudes **b)** Retroespalhamento obtido com o LIDAR mostrando região onde há aumento do coeficiente de retroespalhamento, dadas as condições de atmosfera bem misturada. A região em destaque compreende as altitudes entre 663.75 m e 945.75m..... 72

Figura 6.13 – **a)** Comparação entre a razão de mistura de vapor de água obtida com a LIDAR e com a sondagem, após aplicada a constante de calibração. **b)** Perfil do desvio percentual da razão de mistura de vapor de água obtida com o LIDAR e com a sonda, mostrando que dentro da região de interesse essa variação é sempre menor que 10%..... 72

Figura 6.14 – **a)** Comparação entre a umidade relativa obtida com o LIDAR e com a sondagem. Dentro da faixa de interesse para cálculo do crescimento higroscópico, a umidade relativa obtida com o LIDAR variou entre 64% e 78% e a obtida com a sonda variou entre 68% e 75%. **b)** Perfil do desvio percentual da umidade relativa obtida com o LIDAR e com a sonda, mostrando que dentro da região de interesse essa variação é sempre menor que 10%..... 73

Figura 6.15 – **a)** Umidograma não parametrizado mostrando o ajuste dos dados à curva teórica, e os valores ajustados de γ para o LIDAR e para a sonda. **b)** Ajuste após parametrização, onde $f_{\beta}(40\%)$ é igual a 1, e os valores de γ parametrizado (γ_p) ajustados para o LIDAR e para a sonda..... 73

Figura 6.16 – Condições suficientes para uma atmosfera bem misturada, e para possível crescimento higroscópico, conforme dados de radiossondagem. **a)** Razão de mistura de vapor de água constante (em torno de 6g/kg). **b)** Temperatura Potencial constante (em torno de 305K). **c)** Umidade relativa crescente (entre 30% e 70%). A região em destaque compreende as altitudes entre 1721.25m e 2028.25m..... 74

Figura 6.17 – **a)** Retrotrajetória de 48 horas obtida com o modelo HYSPLIT, mostrando a origem continental limpa dos aerossóis em todas as altitudes. **b)** Retroespalhamento obtido com o LIDAR mostrando região onde há aumento do coeficiente de retroespalhamento, dadas as condições de atmosfera bem misturada. A região em destaque compreende as altitudes entre 1721.25m e 2028.25m..... 75

Figura 6.18 – **a)** Comparação entre a razão de mistura de vapor de água obtida com a LIDAR e com a sondagem, após aplicada a constante de calibração. **b)** Perfil do desvio percentual da razão de mistura de vapor de água obtida com o LIDAR e com a sonda, mostrando que dentro da região de interesse essa variação é sempre menor que 10%..... 75

Figura 6.19 – **a)** Comparação entre a umidade relativa obtida com o LIDAR e com a sondagem. Dentro da faixa de interesse para cálculo do crescimento higroscópico, a umidade relativa obtida com o LIDAR variou entre 55% e 70% e a obtida com a sonda variou entre 59% e 69%. **b)** Perfil do desvio percentual da umidade relativa obtida com o LIDAR e com a sonda, mostrando que dentro da região de interesse essa variação é sempre menor que 10%..... 76

Figura 6.20 – **a)** Umidograma não parametrizado mostrando o ajuste dos dados à curva teórica, e os valores ajustados de γ para o LIDAR e para a sonda. **b)** Ajuste após parametrização, onde $f_{\beta}(40\%)$ é igual a 1, e os valores de γ parametrizado (γ_p) ajustados para o LIDAR e para a sonda..... 77

Figura 6.21 – Condições suficientes para uma atmosfera bem misturada, e para possível crescimento higroscópico, conforme dados de radiossondagem. a) Razão de mistura de vapor de água constante (em torno de 7g/kg). b) Temperatura Potencial constante (em torno de 310K). c) Umidade relativa crescente (entre 35% e 70%). A região em destaque compreende as altitudes entre 693.75 m e 1856.25m.....	78
Figura 6.22 – a) Retrotrajetória de 48 horas obtida com o modelo HYSPLIT, mostrando a origem continental limpa dos aerossóis superficiais e maior influência marítima nos aerossóis acima de 1000 m. b) Retroespalhamento obtido com o LIDAR mostrando região onde há aumento do coeficiente de retroespalhamento, dadas as condições de atmosfera bem misturada. A região em destaque compreende as altitudes entre 693.75 m e 1856.25m.....	78
Figura 6.23 – a) Comparação entre a razão de mistura de vapor de água obtida com a LIDAR e com a sondagem, após aplicada a constante de calibração. b) Perfil do desvio percentual da razão de mistura de vapor de água obtida com o LIDAR e com a sonda, mostrando que dentro da região de interesse essa variação é sempre menor que 10%.....	79
Figura 6.24 – a) Comparação entre a umidade relativa obtida com o LIDAR e com a sondagem. Dentro da faixa de interesse para cálculo do crescimento higroscópico, a umidade relativa obtida com o LIDAR variou entre 41% e 68% e a obtida com a sonda variou entre 39% e 70%. b) Perfil do desvio percentual da umidade relativa obtida com o LIDAR e com a sonda, mostrando que dentro da região de interesse essa variação é sempre menor que 10%.....	79
Figura 6.25 – a) Umidograma não parametrizado mostrando o ajuste dos dados à curva teórica, e os valores ajustados de γ para o LIDAR e para a sonda. b) Ajuste após parametrização, onde f_{β} (40%) é igual a 1, e os valores de γ parametrizado (γ_p) ajustados para o LIDAR e para a sonda.....	80
Figura 6.26 – Condições suficientes para uma atmosfera bem misturada, e para possível crescimento higroscópico, conforme dados de radiossondagem. a) Razão de mistura de vapor de água constante (em torno de 7g/kg). b) Temperatura Potencial constante (em torno de 310K). c) Umidade relativa crescente (entre 30 e 70%). A região em destaque compreende as entre 843.75 m e 1503.75m.....	82
Figura 6.27 – a) Retrotrajetória de 48 horas obtida com o modelo HYSPLIT, mostrando a origem continental limpa dos aerossóis superficiais e continental poluída dos aerossóis acima de 1500 metros. b) Retroespalhamento obtido com o LIDAR mostrando região onde há aumento do coeficiente de retroespalhamento, dadas as condições de atmosfera bem misturada. A região em destaque compreende as altitudes entre 843.75 m e 1503.75m.....	83
Figura 6.28 – a) Comparação entre a razão de mistura de vapor de água obtida com a LIDAR e com a sondagem, após aplicada a constante de calibração. b) Perfil do desvio percentual da razão de mistura de vapor de água obtida com o LIDAR e com a sonda, mostrando que dentro da região de interesse essa variação é sempre menor que 10%.....	84
Figura 6.29 – a) Comparação entre a umidade relativa obtida com o LIDAR e com a sondagem. Dentro da faixa de interesse para cálculo do crescimento higroscópico, a umidade relativa obtida com o LIDAR variou entre 63% e 86% e a obtida com a sonda variou entre 64% e 88%. b) Perfil do desvio percentual da umidade relativa obtida com o LIDAR e com a sonda, mostrando que dentro da região de interesse essa variação é sempre menor que 10%.....	84
Figura 6.30 – a) Umidograma não parametrizado mostrando o ajuste dos dados à curva teórica, e os valores ajustados de γ para o LIDAR e para a sonda. b) Ajuste após parametrização, onde f_{β} (40%) é igual a 1, e os valores de γ parametrizado (γ_p) ajustados para o LIDAR e para a sonda.....	85
Figura 6.31 – Condições suficientes para uma atmosfera bem misturada, e para possível crescimento higroscópico, conforme dados de radiossondagem. a) Razão de mistura de vapor de água constante (em torno de 7g/kg). b) Temperatura Potencial constante (em torno de 310K). c)	86

Umidade relativa crescente (entre 30 e 70%). A região em destaque compreende as altitudes entre 693.75 m e 1488.75m.....

Figura 6.32 – a) Retrotrajetória de 48 horas obtida com o modelo HYSPLIT, mostrando a origem continental limpa dos aerossóis em todas as altitudes **b)** Retroespalhamento obtido com o LIDAR mostrando região onde há aumento do coeficiente de retroespalhamento, dadas as condições de atmosfera bem misturada. A região em destaque compreende as altitudes entre 693.75 m e 1488.75m.....

87

Figura 6.33– a) Comparação entre a razão de mistura de vapor de água obtida com a LIDAR e com a sondagem, após aplicada a constante de calibração. **b)** Perfil do desvio percentual razão de mistura de vapor de água obtida com o LIDAR e com a sonda, mostrando que dentro da região de interesse essa variação é sempre menor que 10%.....

87

Figura 6.34 – a) Comparação entre a umidade relativa obtida com o LIDAR e com a sondagem. Dentro da faixa de interesse para cálculo do crescimento higroscópico, a umidade relativa obtida com o LIDAR variou entre 61% e 90% e a obtida com a sonda variou entre 62% e 87%. **b)** Perfil do desvio percentual umidade relativa obtida com o LIDAR e com a sonda, mostrando que dentro da região de interesse essa variação é sempre menor que 10%.....

88

Figura 6.35 – a) Umidograma não parametrizado mostrando o ajuste dos dados à curva teórica, e os valores ajustados de γ para o LIDAR e para a sonda. **b)** Ajuste após parametrização, onde $f_{\beta}(40\%)$ é igual a 1, e os valores de γ parametrizado (γ_p) ajustados para o LIDAR e para a sonda.....

89

Lista de Tabelas

Tabela 1 – Comprimento de onda Raman para moléculas atmosféricas para o comprimento de onda de 337,1 nm da radiação incidente.....	20
Tabela 2 – Descrição das principais características e componentes do Sistema HURL.....	47
Tabela 3 – Descrição das principais características da sonda RS92-SGP.....	50
Tabela 4 – Sumário dos resultados para os dias de medida do MSP-LIDAR I.....	81
Tabela 5 – Sumário de resultados para os dias de medida do HURL.....	89
Tabela 6 – Sumário de resultados encontrados neste trabalho e comparação com outros trabalhos encontrados na literatura.....	90

Lista de Abreviaturas

AD – Analogic Detection
AOD – Aerossol Optical Deph
AOT – Aerossol Optical Tickness
ASR – Aerosol Scattering Ratio
BMX – Beam Expander
CCN – Cloud Condensation Nuclei
CDNC – Cloud Drop Number Concentration
CLA – Centro de Laser e Aplicações
DIAL – Diferential Absortion LIDAR
DISCOVER-AQ – Deriving Information on Surface conditions from Column and Vertically Resolved Observations Relevant to Air Quality
DRH – Deliquescence Relative Humidity
ERH – Efflorescence Relative Humidit
EPA – Environmental Protection Agency
FOV – Field of View
FWHM –Full width at half maximum
HURL –Howard University Raman LIDAR
HW – Hyland-Wexler
IPCC – International Panel of Climate Changes
IPEN – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares
IR – Infra-Red
LAAL – Laboratório de Aplicações Ambientais a Laser.
LIDAR – Light Detections and Ranging
LWC – Liquid Water Content
MD – Densidade Molecular
MSP – Município de São Paulo
NASA – National Aeronautics and Space Administration
Nd:YAG – neodmium-doped yttrium aluminium garnet
NOAA – National Oceanic and Atmospheric Administration
PC – Photo Counting
PMT – Photomultiplier Tube
RH – Relative Humidity
RMVA – Razão de Mistura de Vapor de Água
RL – Razão Lidar
SI – Sistema Internacional
UTC – Cordinated Universal Time
UV – Ultra-Violet

1 - Introdução

Com a publicação da nova edição do Painel Internacional de Mudanças Climáticas (Stocker, 2013) notou-se que há uma necessidade de se compreender melhor os efeitos provocados pela interação entre os aerossóis e as nuvens. Forçante Radiativa é um termo definido como a mudança na radiação líquida na tropopausa causada por uma perturbação aplicada em uma variável atmosférica quando se mantém todas as outras fixas, e se permite à temperatura alcançar o equilíbrio (Houghton, 2001). Até 2000, como o próprio IPCC apresentava, o nível de compreensão destas forçantes no que se refere à contribuição de aerossóis era muito baixo, e, apesar haver a compreensão de que a forçante devida aos aerossóis é negativa, a barra de incerteza era muito alta e não havia quantificação disponível. A partir de 2005, conforme o mostrado na figura 1.1, ganhou-se uma melhor percepção sobre estes efeitos, e apesar das incertezas ainda serem bastante elevadas, e ainda haver uma quantificação dúbia entre efeitos de aerossóis e nuvens. A partir do relatório de 2013 (figura 1.2), houve um melhor entendimento das forçantes positivas causadas por aerossóis absorvedores, como black carbono e forçantes negativas provocadas por aerossóis espalhadores, além da contribuição através da interação com nuvens.

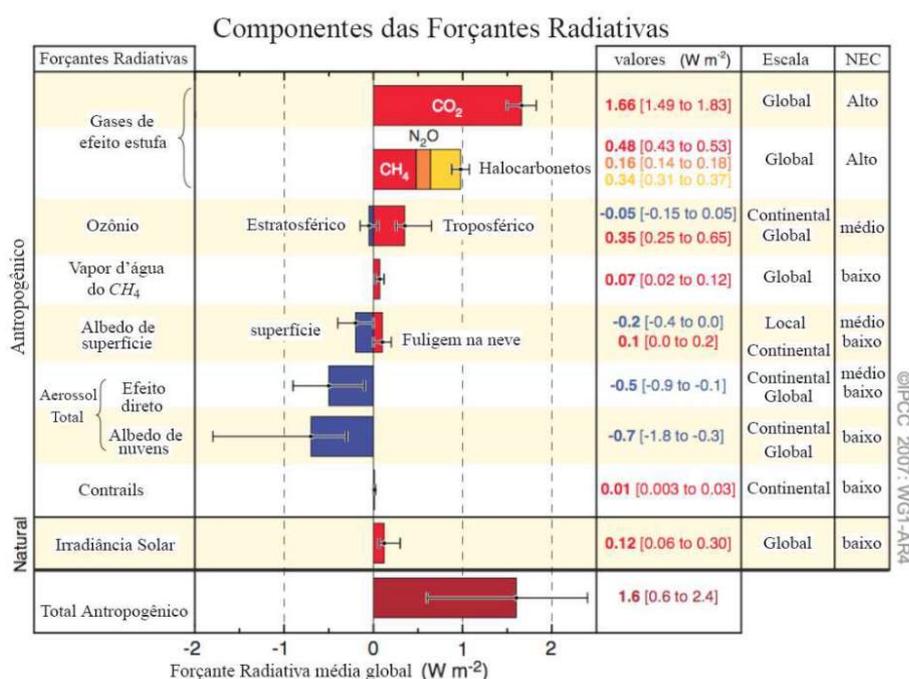


Figura 1.1 - Forçantes naturais e antropogênicas para o clima em 2005, segundo o Painel Internacional de Mudanças Climáticas. Fonte: Adaptado de (IPCC, 2007).

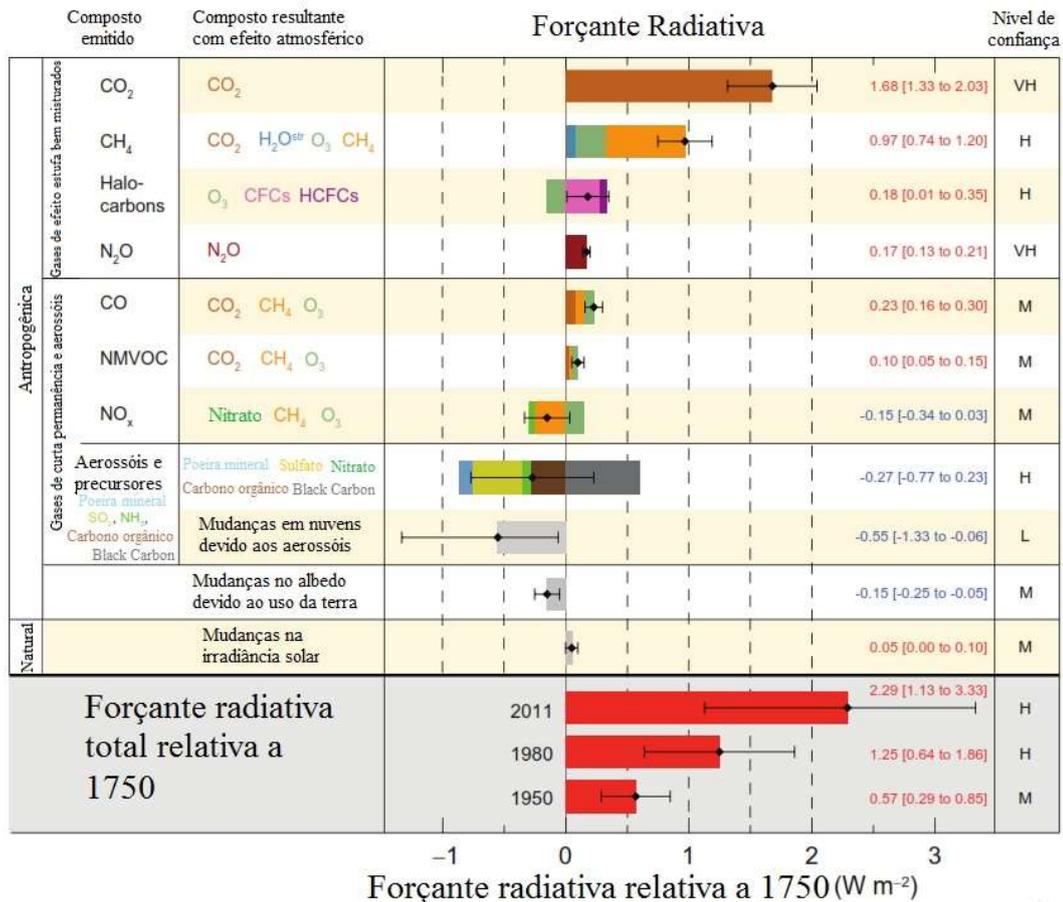


Figura 1.2 - Forçantes naturais e antropogênicas para o clima em 2013, segundo o Painel Internacional de Mudanças Climáticas. Fonte: Adaptado de (IPCC, 2013).

A cobertura de nuvens e os aerossóis são os dois principais fatores que modulam a energia solar que atinge a superfície e é absorvida pela atmosfera. Esses dois fatores, portanto, têm um papel essencial no clima do planeta. Compreender esse papel é um trabalho bastante desafiador, pois é preciso conhecer a distribuição espacial, a evolução temporal, e os processos que controlam suas mudanças e interação com outros componentes do sistema climático terrestre.

Há atualmente um interesse nos efeitos radiativos dos aerossóis, particularmente por causa da atividade antropogênica que aumenta sua concentração na atmosfera. Esses aerossóis antropogênicos influenciam do balanço radiativo do sistema Terra-Atmosfera de duas maneiras diferentes: o primeiro é o efeito direto, que se refere às propriedades que têm os aerossóis de espalhar e absorver radiação no espectro solar e terrestre, alterando o albedo terrestre. O

segundo é o efeito indireto, que se refere às modificações provocadas nas propriedades microfísicas (portanto radiativas e temporais) das nuvens.

O ajustamento da estratosfera é importante para perturbações atmosféricas que causam mudanças na temperatura. Como a variabilidade dos aerossóis troposféricos é muito grande, muitos estudos se referem a uma média de forçante radiativa anual para aerossóis, o que é importante para perceber a influência da atividade antropogênica.

Como mostrado na figura 1.3, os efeitos indiretos de aerossóis são normalmente divididos em dois: o primeiro efeito indireto, que se refere ao aumento da população de gotas e à diminuição do tamanho médio das gotas, para um conteúdo fixo de água líquida (efeito Twomey), e o segundo efeito indireto, que se refere à interferência na eficiência de precipitação devido à diminuição do tamanho das gotas, tendendo a aumentar o conteúdo de água líquida nas nuvens, bem como seu tempo médio de vida e espessura óptica.

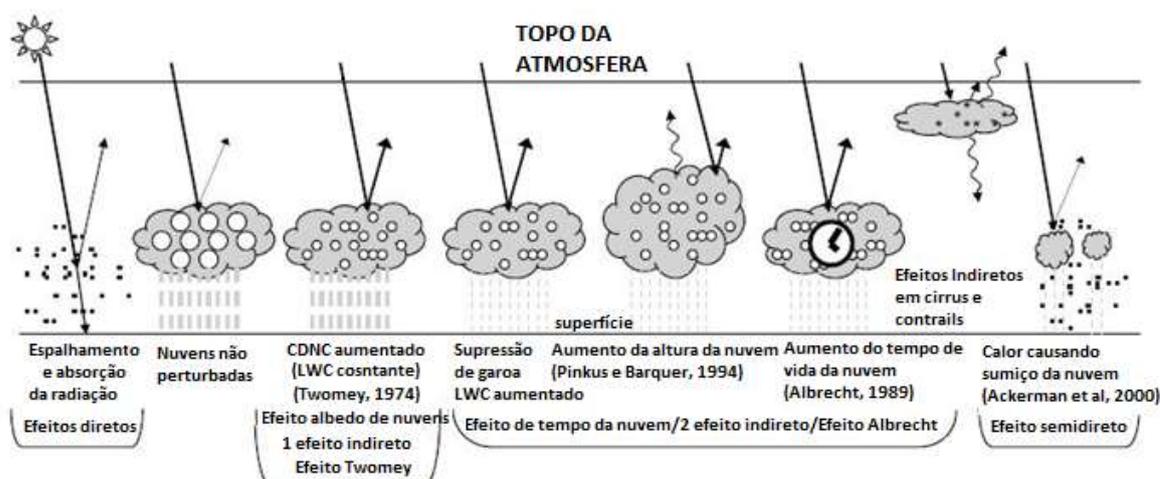


Figura 1.3 – Representação esquemática dos efeitos indiretos dos aerossóis. CDNC significa Cloud Drop Number Concentration (ou concentração de gotas nas nuvens) e LWC significa Liquid Water Content (ou conteúdo de água líquida). Adaptado de: (IPCC, 2007)

Há alguns aerossóis atmosféricos de interesse quando queremos considerar efeitos diretos, sendo eles os sulfatos, a poeira mineral, o *black carbon* e o carbono orgânico (Menon, 2004). Enquanto a forçante radiativa devido a gases de efeito estufa pode ser determinada com um grau satisfatório de acurácia, o grau de incerteza devido aos efeitos diretos de aerossóis ainda é muito alto, e as estimativas dependem de modelos que ainda são imprecisos e difíceis de verificar. Três grandes áreas de incerteza existem: na quantidade atmosférica, nos parâmetros

ópticos e na implementação da quantidade atmosférica e dos parâmetros ópticos na forçante radiativa.

A carga atmosférica de uma espécie de aerossol antropogênico é determinada por fatores como combustão, emissão, idade, transporte convectivo e processo de remoção, cada um com uma incerteza associada. Os parâmetros ópticos carregam incertezas na distribuição de tamanho, composição química, tipo de mistura, modo de mistura e esfericidade. Incertezas nos cálculos da forçante se devem à parametrização dos efeitos da umidade relativa, da distribuição horizontal e vertical de aerossóis, entre outros parâmetros. (Haywood e Boucher, 2000)

Os efeitos indiretos são geralmente colocados em duas categorias: o efeito no albedo e o efeito na duração.

O efeito no albedo (também chamado de primeiro efeito indireto) é resultado do seguinte fenômeno: as gotas de nuvens se formam na baixa atmosfera pela condensação de água nas partículas de aerossol existentes. Consequentemente, a concentração, tamanho e propriedades higroscópicas da partícula de aerossol têm influência na concentração e tamanho dessas gotas. Essa influência, por sua vez, afeta as propriedades radiativas das nuvens para ondas curtas, mesmo sem a mudança nas propriedades termodinâmicas macroscópicas da nuvem. Especificamente, o aumento na concentração de CCN resulta no aumento da concentração de gotas e do albedo da nuvem para radiação de onda curta. Em contraste, a perturbação na absorção de onda longa é muito menor, porque as nuvens troposféricas já são opticamente espessas nesse espectro. Os sulfatos e o material particulado emitido por queima de biomassa parecem ser os principais aerossóis antropogênicos que contribuem para esse efeito (IPCC, 2007).

Já o segundo efeito indireto, ou efeito na duração, ocorre com a diminuição do tamanho médio das gotas associado com um aumento da concentração de gotas de nuvem, causando uma diminuição da precipitação e portanto pelo aumento na duração da nuvem. Esse aumento na duração, e consequentemente na fração de cobertura de nuvens, aumentaria tanto as propriedades radiativas para ondas curtas quanto para ondas longas. Mas, como esse efeito afetaria predominantemente nuvens baixas, para as quais a espessura óptica é elevada para radiação de onda longa, o efeito geral seria de resfriamento.

A inibição da precipitação pode alterar a distribuição vertical de umidade na atmosfera e modificar o ciclo hidrológico. Embora esses efeitos não possam ser quantificados ainda, eles parecem exercer uma influência geral no clima planetário tão importante quanto os dos gases de efeito estufa. Muitos estudos são feitos no sentido de quantificar esse efeito, com desafios bastante grandes e com a inclusão de simplificações, exigindo ajustes nos modelos de predição que hoje ainda não se mostram totalmente eficientes.

Os efeitos semidiretos referem-se à diminuição da formação de nuvens. Os aerossóis da queima de biomassa possuem altas concentrações de black carbon e, por isso, possuem propriedades absorvedoras significativas quando comparadas à atmosfera limpa. A absorção de radiação na atmosfera pode alterar sua umidade relativa e seu perfil vertical de temperatura, afetando a estabilidade atmosférica e, por conseguinte, reduzindo a formação de nuvens, fenômeno recentemente denominado como efeito semidireto dos aerossóis (Solomon, 2007). Pouco ainda é conhecido sobre esse feito. O mesmo pode ocorrer para aerossóis de outras fontes, como poeira mineral.

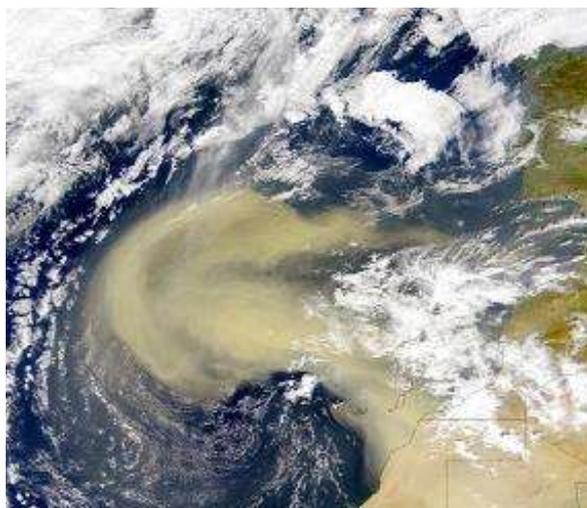


Figura 1.4 – Imagem de satélite de uma tempestade de areia originada no deserto do Saara a caminho da Groelândia. É possível perceber a inibição da formação de nuvens no caminho da tempestade de areia. Fonte: <http://news.bbc.co.uk/2/hi/science/nature/661091.stm>

Percebe-se que então existe uma grande importância em conhecer a maneira como os aerossóis se relacionam com a formação de nuvens. Partículas que podem ser ativadas e ganhar água para se tornarem nevoeiro ou gotas de nuvens, na presença de supersaturação de vapor de água são chamadas de Núcleo de Condensação de Nuvens (CCN – Cloud Condensation Nuclei). Para uma dada massa de material solúvel em particular, existe um valor crítico de

supersaturação de vapor de água, abaixo do qual a partícula existe em um estado estável, e acima do qual a partícula espontaneamente cresce até se tornar uma gota de 10 μ m ou mais de diâmetro. O número de partículas de uma determinada população de aerossóis que pode se comportar como CCN é, portanto, uma função da supersaturação. Para stratus marinhos, a supersaturação é da ordem de 0,1 a 0,5%, e o diâmetro mínimo das partículas é da ordem de 0,05 μ m a 0,14 μ m. A concentração de CCN varia de 100/cm³ em regiões marinhas remotas a milhares por cm³ em áreas urbanas poluídas. (Seinfeld e Pandis, 2006)

Uma parcela de ar passa, em média, algumas horas em uma nuvem e dias fora dela. A vida média de um CCN é de cerca de uma semana. Desta maneira, um mesmo CCN passa por 5 a 10 ciclos de ativação-evaporação antes de ser removido na forma de precipitação.

Detalhes sobre os aerossóis que se comportam como CCN serão abordados ao longo desse trabalho. Os objetivos de estudo que aqui se apresentam estão relacionados exatamente ao melhor entendimento das propriedades dos aerossóis de se comportarem como CCN, ou melhor, da capacidade desses aerossóis de ganharem água e se tornarem gotas de nuvens, o que é conhecido como crescimento higroscópico.

O crescimento higroscópico depende de propriedades físico-químicas das partículas (Whiteman, 2003), (Feingold e Morley 2003), (Feingold e Grund, 1994), (Tardif, 2002) e quando tratamos de atmosferas urbanas, essa composição química, e certas propriedades como distribuição de tamanho, estado de mixing, etc, não são simples de serem determinadas e nem sempre estudos estão disponíveis.

O sensoriamento remoto com LIDAR (Light Detection and Ranging) tem se mostrado muito útil no estudo do crescimento higroscópico de aerossóis, por permitir o estudo das propriedades ópticas dos aerossóis in situ e em condições muito próximas da saturação (Feingold e Morley 2003), (Feingold e Grund, 1994). Para isso, vários tipos de LIDAR são utilizados, sendo mais frequente o uso dos LIDAR elástico e do LIDAR Raman.

Esse trabalho se propoe a contribuir para o entendimento do crescimento higroscópico de aerossóis em atmosferas urbanas, principalmente continental poluída, como é o caso de São Paulo. Para isso, como é a primeira vez que este estudo está sendo conduzido no Brasil, foi preciso desenhar uma metodologia e aprimorar o sistema MSP-LIDAR I, que se encontra no Centro de Laser e Aplicações do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. Após

aprimorado o sistema, a metodologia foi aplicada à análise de 63 dias de medida de dados em São Paulo e 80 casos de medidas obtidas durante a campanha NASA DISCOVER-AQ. Procura-se obter um parâmetro empírico representativo da tendência higroscópica de aerossóis. Foi possível encontrar cinco casos em São Paulo e dois casos em Washington-DC. Esses resultados foram então comparados com outros dados encontrados na literatura, mostrando boa concordância.

2 – Objetivos e estrutura da tese

Este trabalho dividiu-se em duas partes, uma instrumental e outra de análise de dados.

A primeira parte objetivou aprimorar o MSP-LIDAR I, para que ele se tornasse um LIDAR Raman e fosse capaz de fazer medidas de vapor de água atmosférico.

A segunda parte objetivou obter perfis de vapor de água para estudo da higroscopicidade de aerossóis atmosféricos com o MSP-LIDAR I, bem como a análise dos dados obtidos pelo LIDAR Raman da Howard University durante a campanha NASA DISCOVER-AQ, objetivando também o mesmo estudo da higroscopicidade de aerossóis.

No capítulo 3 são apresentados os fundamentos teóricos que baseiam a técnica aqui aplicada, de sensoriamento remoto da atmosfera com uso de um sistema LIDAR Raman para obtenção da razão de mistura de vapor de água atmosférico e todas as bases físicas envolvidas neste processo, além dos conceitos relacionados ao crescimento higroscópico de aerossóis.

No capítulo 4 são apresentados ambos os sistemas LIDAR utilizados, a saber o MSP-LIDAR I em São Paulo e o HULR (Howard University Raman Lidar) em Washington, DC. São apresentadas as melhorias no sistema MSP-LIDAR I.

No capítulo 5 é apresentada a metodologia, bem como todos os algoritmos que foram desenvolvidos para a análise dos dados.

No capítulo 6 são apresentados os resultados das análises para cinco dias em São Paulo e dois dias em Washington, D.C.; e finalmente no capítulo 7 são apresentadas as conclusões e perspectivas futuras.

3 – Fundamentos Teóricos

3.1 – Extinção e Espalhamento de luz por material particulado

3.1.1 – Extinção e transmissão da luz

Quando um feixe de luz incide em um meio contendo material espalhador, ocorre um desvio desse feixe em todas as direções, variando em intensidade que depende do ângulo de incidência da luz e das características físicas dos espalhadores presente no meio. A atmosfera é um meio que contém grande quantidade de espalhadores, sejam eles moléculas, partículas de aerossol ou nuvens contendo gotas e cristais de gelo.

Na atmosfera, o espalhamento é geralmente acompanhado por absorção, sendo que os absorvedores predominantes são materiais como carvão e black carbon. Tanto o espalhamento quanto a absorção removem energia de um feixe de radiação que atravessa um meio, causando sua atenuação. A atenuação total é denominada extinção.

Na quantificação dos processos de espalhamento e absorção, utilizam-se leis empíricas derivadas do seguinte raciocínio: tomemos como referência um feixe de luz propagando-se segundo uma orientação Ω e espectralmente bem definido, com radiância espectral $L_o(\lambda, \Omega)$ ($\frac{W}{m^2 sr}$), viajando por um meio de espessura s , como na figura 3.1. Esse feixe sofrerá atenuação em sua intensidade devido aos processos de espalhamento e absorção ao longo do seu caminho óptico e passará a ter uma intensidade $L_1(\lambda, \Omega)$, menor que a inicial.

Suponhamos que esse meio seja dividido em pequenas partes com espessura diferencial ds . A intensidade de radiação na direção de propagação após atravessar uma camada ds , $L(\lambda, \Omega) + dL(\lambda, \Omega)$, pode ser escrita como:

$$dL(\lambda, \Omega, s) = -L(\lambda, \Omega, s)\alpha(\lambda, s)ds \quad (3.1.1)$$

onde $\alpha(\lambda, s)$ é o coeficiente linear de extinção e é função da densidade do meio e da seção de choque de extinção por unidade de massa. (Liou, 2002). A expressão 3.1.1 é conhecida como Lei de Beer-Bouguer-Lambert, e descreve o decréscimo da intensidade de radiação ao atravessar um meio homogêneo (Seinfeld e Pandis, 2006), (Liou, 2002)

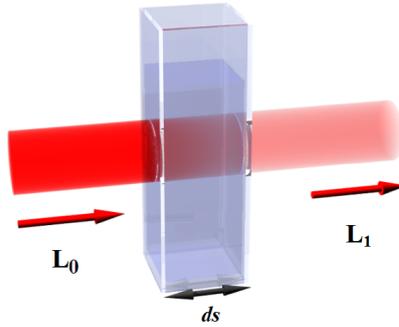


Figura 3.1 – representação esquemática de um feixe de luz paralelo incidente sobre um meio de espessura s .

Integrando a equação 3.1.1 em todo o caminho óptico, ou seja, nos limites de integração de 0 até s , obtém-se a intensidade do feixe ao emergir do meio dada pela seguinte equação (Yamasoe, 2006):

$$L_1(\lambda, \Omega, s) = L_0(\lambda, \Omega, s) \exp\left\{-\int_0^s \alpha(\lambda, s) ds\right\} \quad (3.1.2)$$

A partir dessa expressão define-se a transmitância ou transmissividade do meio, que é a capacidade do meio de transmitir radiação, dada por:

$$T = \frac{L_1(\lambda, \Omega)}{L_0(\lambda, \Omega)} \quad (3.1.3)$$

Os valores de transmitância variam de 0 a 1. Para meios em que nenhuma radiação emergente é detectada a transmitância é igual a zero, quando a radiação emergente é igual aquela que entrou no meio a transmitância é igual a 1.

Da equação 3.1.1 define-se ainda uma outra grandeza, a espessura óptica do meio s , entre as posições s_1 e s_2 do caminho óptico, dada por (Yamasoe, 2006):

$$\tau(\lambda) = \int_{s_1}^{s_2} \alpha(\lambda) dz \quad (3.1.4)$$

O termo $\alpha(\lambda)$ na integral é conhecido como coeficiente linear de extinção, que representa a medida da atenuação do feixe de radiação ao atravessar um meio material, ou a redução da intensidade do feixe por unidade de caminho óptico.

3.1.2 – Espalhamento elástico e Função de fase de espalhamento

Quando uma onda eletromagnética com comprimento de onda λ incide sobre uma partícula cujo índice de refração difere daquele do meio no qual a onda se propaga, ocorre uma

absorção de energia da onda incidente e a remissão de uma fração dessa energia, num ângulo sólido total cujo centro é a própria partícula, o que se denomina espalhamento. Quando o comprimento da onda reemitida pela partícula é igual ao comprimento da onda incidente, o espalhamento se denomina elástico. Trataremos de dois casos de espalhamento elástico nas seções seguintes, a saber, o espalhamento Raman e o espalhamento Mie. Quando há diferença nos comprimentos de onda incidente e reemitido, o espalhamento é chamado inelástico, caso que será estudado na discussão do espalhamento Raman.

A distribuição da radiação espalhada em diferentes orientações é dependente de características das partículas espalhadoras. Uma dessas características é a proporção entre o tamanho da partícula e o comprimento de onda da radiação incidente, conhecida como **parâmetro de tamanho**, sendo que D_a é o diâmetro da partícula.

$$a = \frac{D_a \pi}{\lambda} \quad (3.1.5)$$

Uma partícula de pequeno diâmetro espalha radiação nas direções frontal e traseira com a mesma proporção. Quando há um aumento dessa relação entre o tamanho da partícula e o comprimento de onda da radiação incidente, a radiação espalhada concentra-se nas regiões frontais, apresentando padrões de maior complexidade, como é possível ver nas figuras que se seguem.

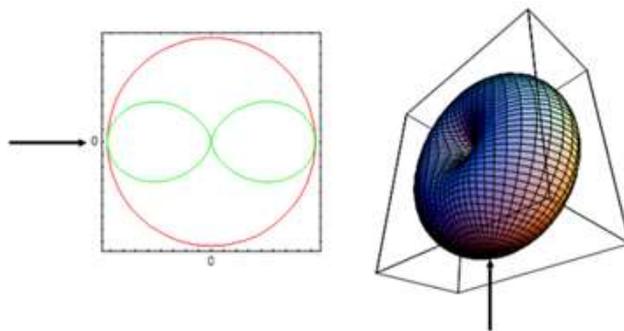


Figura 3.2 - Padrão de espalhamento para $a = 0.1$ (correspondendo a uma partícula de raio $\cong 15$ nm (150 Å) para um comprimento de onda incidente de 1 μ m. A partícula está localizada na origem. Esse é um regime de espalhamento isotrópico (Whiteman, 2006).

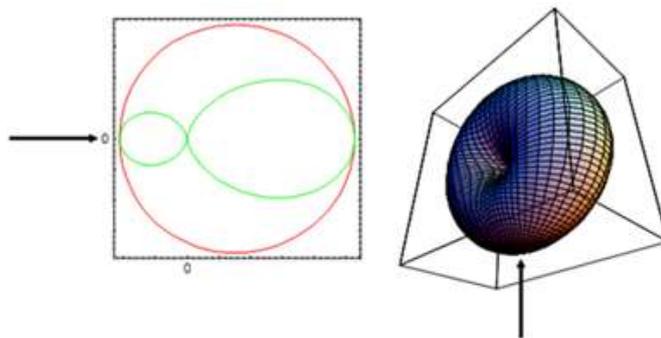


Figura 3.3 - Padrão de espalhamento para $a = 1$ (correspondendo a uma partícula de raio $\cong 150$ nm (1500 Å) para um comprimento de onda incidente de $1 \mu\text{m}$. A partícula está localizada na origem. Esse é um regime de espalhamento que conserva ainda alguma simetria, enquanto pode-se perceber algum espalhamento preferencial frontal. (Whiteman, 2006).

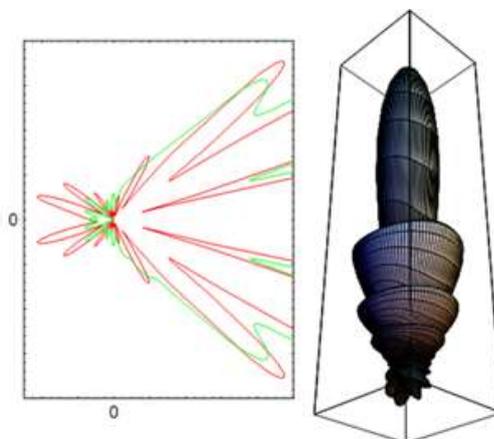


Figura 3.4 - Padrão de espalhamento para $a = 10$ (correspondendo a uma partícula de raio $\cong 1,5 \mu\text{m}$) para um comprimento de onda incidente de $1 \mu\text{m}$. A partícula está localizada na origem. Esse é um regime de espalhamento com extrema assimetria no espalhamento frontal. (Whiteman, 2006).

A função matemática que trata o padrão angular de espalhamento é denominada função de fase, aqui representada pela letra P . É um termo adimensional que depende da direção de incidência e do ângulo de espalhamento, θ , que é o ângulo entre as direções de incidência e de espalhamento, como mostra a figura 3.5.

Outra característica determinante no espalhamento é o índice de refração da partícula (m_t), que é uma grandeza complexa, e pode ser escrito da seguinte forma:

$$m_t = m_r + im_i \quad (3.1.6)$$

onde a parte real, m_r , é responsável pelo espalhamento e a parte imaginária, m_i , é responsável pelos processos de absorção da radiação eletromagnética (Seinfeld e Pandis, 2006).

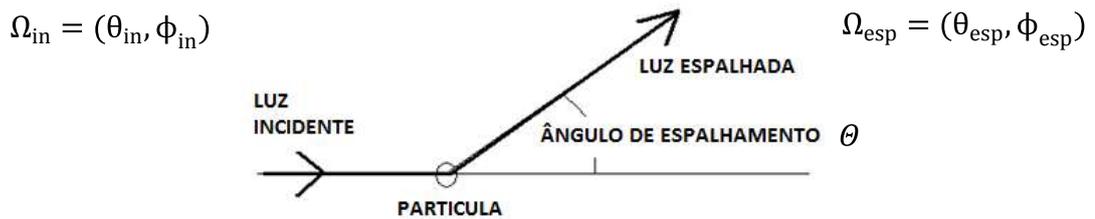


Figura 3.5 – Definição do ângulo de espalhamento no plano. $\Omega_{in} = (\theta_{in}, \phi_{in})$ representa as coordenadas da orientação de incidência, $\Omega_{esp} = (\theta_{esp}, \phi_{esp})$ representa as coordenadas da orientação de espalhamento ou emergente após o espalhamento e Θ é o ângulo de espalhamento (ângulo entre a direção incidente e a direção espalhada). Adaptado de: http://www.soest.hawaii.edu/porter/Scattering_Angle.bmp

3.1.3 - Espalhamento Rayleigh

O espalhamento Rayleigh se aplica ao estudo do espalhamento de partículas muito menores que o comprimento de onda da radiação incidente (partículas com raio menor que $0,1\mu\text{m}$), considerando-a exposta à radiação eletromagnética como um dipolo oscilante (Yamasoe, 2006). Como esse espalhamento se comporta de maneira isotrópica, a função que o descreve é obtida fazendo a integração da probabilidade de espalhamento no ângulo sólido descrito pela esfera, obtendo-se a seguinte equação normalizada:

$$\int_0^{2\pi} \int_0^\pi \frac{P(\theta)}{4\pi} \sin\theta d\theta d\varphi = 1 \quad (3.1.7)$$

para qual a solução é da forma:

$$P(\theta) = \frac{3}{4} (1 + \cos^2\theta) \quad (3.1.8)$$

O espalhamento Rayleigh apresenta forte dependência espectral, de forma que quanto menor o comprimento de onda da radiação eletromagnética incidente, maior é a quantidade de energia removida do feixe devido ao espalhamento molecular. Conforme o tamanho das partículas aumenta, menor é a dependência espectral de suas propriedades ópticas.

A intensidade do espalhamento Rayleigh é dada por:

$$I(z, \theta, \lambda) = \frac{I_o}{z^2} \eta^2 \left(\frac{2\pi}{\lambda}\right)^4 \left[\frac{1 + \cos^2\theta}{2}\right] \quad (3.1.9)$$

onde η representa a polarizabilidade do espalhador, I_o é a intensidade da radiação incidente, θ é o ângulo de espalhamento, λ é o comprimento de onda e z é a distância do volume espalhador.

Combinando as equações 3.1.8 e 3.1.9, vem:

$$I(z, \theta, \lambda) = \frac{I_o}{z^2} \eta^2 \frac{32\pi^4}{3\lambda^4} P(\theta) \quad (3.1.10)$$

Essa relação mostra que o espalhamento Rayleigh é dependente do inverso da quarta potência de λ , o que significa que para espalhadores pequenos os menores comprimentos de onda são espalhados com mais eficiência. Isso explica a coloração azul do céu, já que a radiação proveniente do sol com comprimento de onda na região do azul, em torno de 450nm são preferencialmente espalhadas pelas moléculas presentes na atmosfera, atingindo a terra como radiação difusa.

Pode-se deduzir ainda a potência espalhada como sendo a integral da densidade de fluxo de energia ($I\Delta\Omega$) sobre uma esfera de raio R e com um ângulo sólido $\Delta\Omega$ sob o qual a radiação foi espalhada.

$$Pot_s = \int_{\Omega} (I\Delta\Omega) R^2 d\Omega = F_o \eta^2 \frac{128\pi^5}{3\lambda^4} \quad (3.1.11)$$

sendo F_o a densidade de fluxo incidente $I\Delta\Omega$. Pode-se definir agora a seção de choque de espalhamento como sendo:

$$\sigma_s = \frac{Pot_s}{F_o} = \eta^2 \frac{128\pi^5}{3\lambda^4} \quad (3.1.12)$$

que representa a área efetiva da partícula ou espalhador com a qual a radiação interage. O termo de polarizabilidade, η , deriva do princípio de dispersão da onda eletromagnética (Liou, 2002), e é dado por:

$$\eta = \frac{3}{4\pi MD'_s} \frac{(m_r^2 - 1)}{(m_r^2 + 2)} \quad (3.1.13)$$

sendo MD'_s a densidade molecular do espalhador em nível do mar, e m_r a componente real do índice de refração.

A parte real do índice de refração do ar pode ser calculada segundo a formulação de (Bodhaine, 1999):

$$(m_r - 1) \times 10^8 = 8060.51 + \frac{2.480,990}{132,274 - (1/\lambda)^2} + \frac{17.455,7}{39,32957 - (1/\lambda)^2}, \quad \text{se } \lambda < 0.23 \mu\text{m} \quad (3.2.14)$$

ou

$$(m_r - 1) \times 10^8 = \frac{5.791,817}{238,0185 - (1/\lambda)^2} + \frac{167,909}{57,362 - (1/\lambda)^2}, \quad \text{se } \lambda > 0.23 \mu\text{m} \quad (3.2.15)$$

Usando 3.1.12 e 3.1.13, podemos escrever a seção de choque de espalhamento molecular da seguinte maneira:

$$\sigma_s = \frac{24\pi^3(m_r^2 - 1)^2}{\lambda^4 MD_s^2(m_r^2 + 2)^2} \left(\frac{6 + 3\rho}{6 - 7\rho} \right) \quad (3.1.16)$$

incluindo o termo de correção $\left(\frac{6+3\rho}{6-7\rho}\right)$, que conta para a anisotropia molecular (Liou, 2002; Whiteman, 2006). Esse termo é conhecido como fator de King (F) e leva em consideração a polarizabilidade ρ , devido ao fato das moléculas espalhadoras diatômicas no ar serem esferas homogêneas.

O Fator de King e pode ser calculado em função da concentração de CO₂ também usando a formulação de Bates (1984), da seguinte forma:

$$F(\text{air}, \text{CO}_2) = \frac{78,084 F(\text{N}_2) + 20,946 F(\text{O}_2) + 0,934 F(\text{Ar}) + F(\text{CO}_2) + C_{\text{CO}_2}}{78,084 + 20,946 + 0,934 + C_{\text{CO}_2}} \quad (3.1.17)$$

sendo $F(\text{N}_2) = 1,034 + \frac{3,17 \times 10^{-4}}{\lambda^2}$, $F(\text{O}_2) = 1,096 + \frac{1,385 \times 10^{-4}}{\lambda^2} + \frac{1,448 \times 10^{-4}}{\lambda^4}$, $F(\text{Ar}) = 1$ (molécula monoatômica) e $F(\text{CO}_2) = 1.15$

Sabendo-se ser o coeficiente de retroespalhamento Rayleigh a uma temperatura padrão dado pela formulação abaixo, onde $MD_s(r)$ é a densidade molecular em função da altitude,

$$\beta_s^\pi(z, \lambda) = MD_s(r) \sigma_s \quad (3.1.18)$$

temos finalmente, substituindo a equação 3.1.12 nas equações 3.1.16:

$$\beta_s^\pi(z, \lambda) = MD_s \frac{24\pi^3(m_r^2 - 1)^2}{\lambda^4 MD_s^2(m_r^2 + 2)^2} F(\text{air}, \text{CO}_2) \quad (3.1.19)$$

que é a formulação utilizada para cálculo do retroespalhamento Rayleigh.

3.1.4 - Espalhamento Mie

O espalhamento causado por uma partícula esférica cujo tamanho aumenta e se aproxima da ordem de grandeza do comprimento de onda foi descrito em 1908 por Mie, a partir

das equações de Maxwell. No modelo Mie, existe uma mudança na fase do campo elétrico com a mudança no tamanho da partícula, ocorrendo efeitos que podem ser construtivos ou destrutivos. Ao contrário do espalhamento Rayleigh, que podia ser descrito por um modelo de dipolos, o espalhamento Mie necessita de um modelo de multipolos (Whiteman, 2006).

Considerando-se o índice de refração complexo da partícula, o parâmetro de tamanho e a forma (que ainda será considerada esférica), são definidos o coeficiente de espalhamento e as seções de choque eficazes de espalhamento e absorção da seguinte maneira, considerando um material espalhador cujas partículas apresentam o mesmo tamanho:

$$\alpha_s(z, \lambda) = MD_s(z)[\sigma_a + \sigma_s] \quad (3.1.20)$$

$$\sigma_s(z, \lambda) = \pi z^2 Q_s \left[\left(\frac{2\pi r}{\lambda} \right), m_t(z, \lambda) \right] \quad (3.1.21)$$

$$\sigma_a(z, \lambda) = \pi z^2 Q_a \left[\left(\frac{2\pi r}{\lambda} \right), m_t(z, \lambda) \right] \quad (3.1.22)$$

sendo α o coeficiente linear de extinção (m^{-1}), MD é a densidade de partículas, σ_s e σ_a as seções de choque de espalhamento e absorção, respectivamente. (Yamasoe, 2006)

Se assumirmos partículas de diferentes composições e tamanhos, MD pode ser escrita:

$$MD = \int_{z_1}^{z_2} N(z) dz \quad (3.1.23)$$

onde r_1 e r_2 são os raios limite da população, ou seja, o maior e o menor raios, e N é o número de partículas com um determinado raio. Essa integral é chamada função distribuição de tamanho.

A teoria Mie é resolvida em função do ângulo de espalhamento, do parâmetro de tamanho da partícula definido em 3.1.5 e do índice de refração complexo definido em 3.1.6:

$$S_1(\theta) = \sum_{i=1}^{\infty} \frac{2i+1}{i(i+1)} [a_i \pi_i \cos(\theta) + b_i \tau_i \cos(\theta)] \quad (3.2.24)$$

$$S_2(\theta) = \sum_{i=1}^{\infty} \frac{2i+1}{i(i+1)} [a_i \pi_i \cos(\theta) + a_i \tau_i \cos(\theta)] \quad (3.2.25)$$

sendo θ o ângulo de espalhamento e os termos π_i e τ_i descritos por:

$$\pi_i \cos(\theta) = \frac{1}{\sin(\theta)} P_i^1 \cos(\theta) \quad (3.1.26)$$

$$\tau_i \cos(\theta) = \frac{d}{d\theta} P_i^1 \cos(\theta) \quad (3.1.27)$$

nas quais P_i^1 é o Polinômio de Legendre associado (Liou, 2002) e (Whiteman, 2006) e a_i e b_i são os coeficientes de espalhamento Mie, definidos por:

$$a_i = \frac{k\psi_i(kx)\psi_i'(x) - \psi_i(x)\psi_i'(kx)}{k\psi_i'(kx)\xi_i'(x) - \xi_i(x)\psi_i'(kx)} \quad (3.1.28)$$

$$b_i = \frac{\psi_i(kx)\psi_i'(x) - k\psi_i(x)\psi_i'(kx)}{\psi_i'(kx)\xi_i'(x) - k\xi_i(x)\psi_i'(kx)} \quad (3.1.29)$$

onde o termo x representa o parâmetro de tamanho e o termo k a componente imaginária do índice de refração. Os termos $\psi_i(kx)$ e $\xi_i(x)$ são as funções de Ricatti-Bessel e escritas em termos da função esférica de Bessel (Whiteman, 2006)

Os fatores de extinção, espalhamento e retroespalhamento são definidos como:

$$Q_{ext}(k, x) = \frac{2}{x^2} \sum_{i=1}^{\infty} (2i + 1) \text{Re}[a_i(k, x) + b_i(k, x)] \quad (3.1.30)$$

$$Q_s(k, x) = \frac{2}{x^2} \sum_{i=1}^{\infty} (2i + 1) [|a_i(k, x)|^2 + |b_i(k, x)|^2] \quad (3.1.31)$$

$$Q_{backs}(k, x) = \left| \frac{1}{x^2} \sum_{i=1}^{\infty} (2i + 1) (-1)^i [a_i(k, x) - b_i(k, x)] \right|^2 \quad (3.1.32)$$

Devido à evidente complexidade da função de fase na aproximação por polinomial de Legendre, é conveniente utilizar aproximações analíticas para a função de fase que simplifiquem seu grau de anisotropia ou assimetria. Isso é feito com a introdução de um fator de assimetria g utilizando a função de Henvey-Greenstein (The Henvey-Greenstein phase function, 2011):

$$P_{HG}(\cos \theta, g) = \frac{1 - g^2}{(1 + g^2 - 2g \cos \theta)^{\frac{3}{2}}} \quad (3.1.33)$$

onde g assume o valor zero quando o espalhamento simétrico (e se obtém $P_{HG}(\cos \theta, g) = 1$, a função de fase normalizada) e o valor 1 quando o espalhamento é completamente frontal (Yamasoe, 2006).

Conforme os valores do parâmetro a aumentam, a eficiência de espalhamento tende a 2 devido a processos de difração da luz (Liou, 2002), conforme apresentado na figura 3.6. Pode-se perceber que para pequenos valores de parâmetro de tamanho, com r menor ou da mesma ordem do comprimento de onda, a dependência espectral é alta. Essa dependência diminui conforme o aumento do parâmetro de tamanho, aproximando-se do valor 2.

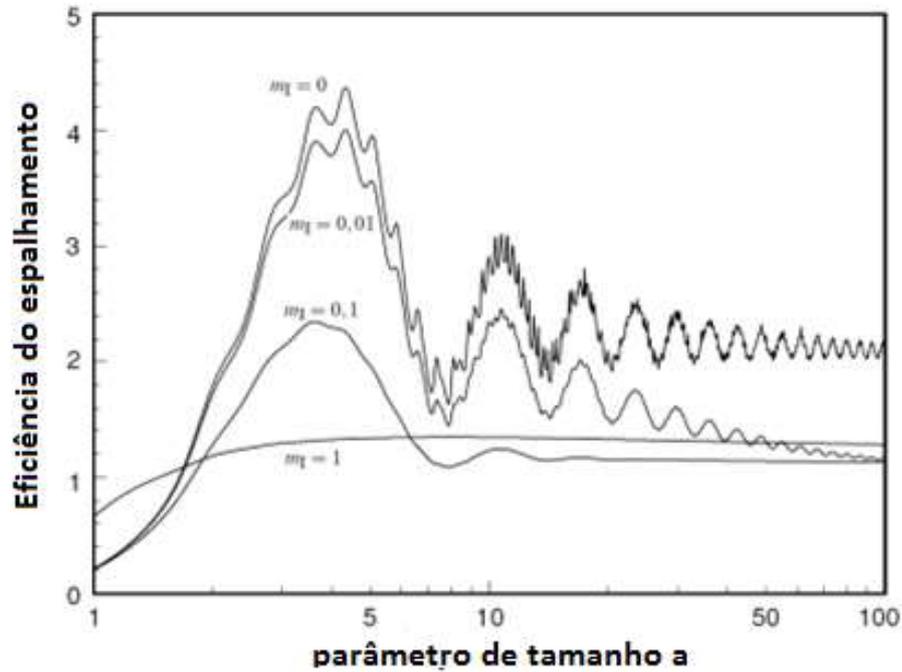


Figura 3.6 – Fator de eficiência de espalhamento em função do parâmetro de tamanho a para a parte real do índice de refração, $m_r=1,5$, e para quatro valores diferentes da parte imaginária m_i . Figura adaptada de Wallace e Hoobs (2006).

O coeficiente de espalhamento pode ser escrito em função do termo de eficiência (Measures, 1984):

$$\beta_{scat} = \frac{\lambda^3}{8\pi} \int_{z_1}^{z_2} r^2 Q_s(k, x) N(z) dr \quad (3.1.34)$$

Partindo-se do coeficiente de extinção definido em 3.1.20, define-se a profundidade óptica de aerossóis (AOD):

$$\tau(\lambda, z) = \int_{\infty}^z \alpha(\lambda, z') dz' \quad (3.1.35)$$

Sabendo que o espalhamento molecular apresenta forte dependência espectral, como discutido anteriormente, e que a dependência diminui com o aumento do parâmetro de tamanho, pode-se estimar o tamanho médio das partículas de aerossol existentes numa determinada região

da atmosfera a partir do valor da profundidade óptica de aerossóis em diferentes comprimentos de onda. O coeficiente de Ångström é definido:

$$\delta(\lambda_1, \lambda_2) = \frac{-\ln[\tau(\lambda_1)/\tau(\lambda_2)]}{\ln[(\lambda_1)/(\lambda_2)]} \quad (3.1.36)$$

Quanto maior o valor de δ , maior a dependência espectral, e portanto menor o parâmetro de tamanho. Para a maioria dos aerossóis atmosféricos, δ se encontra entre 1 e 2 (Yamasoe, 2006). E por último, como as partículas de aerossol podem remover energia do feixe eletromagnético por espalhamento ou por absorção, define-se ainda um parâmetro que quantifica a fração da extinção devida à absorção e a fração complementar devida ao espalhamento. Esse parâmetro é chamado de albedo simples e é definido como:

$$\omega(\lambda, z) = \frac{\beta_{\text{scat}}(\lambda, z)}{\beta_{\text{scat}}(\lambda, z) + \beta_{\text{abs}}(\lambda, z)} = \frac{\beta_{\text{scat}}(\lambda, z)}{\beta_{\text{tot}}(\lambda, z)} \quad (3.1.37)$$

Nos casos em que o albedo é igual a 1 há ausência de absorção e nos casos em que é igual a zero há ausência de espalhamento.

3.1.5 - Espalhamento Raman

Para compreender o efeito Raman é útil recordar as principais características dos espectros moleculares. Uma molécula pode absorver energia radiante no infravermelho longínquo ou em micro-ondas, convertendo-a em energia cinética de rotação. Pode também absorver fótons infravermelhos e utilizar essa energia para transitar para estados vibracionais; pode finalmente absorver energia no visível e no ultravioleta através de transições eletrônicas, tal como os átomos.

Note que este estado não é necessariamente um estado excitado. Quando esta molécula absorve um fóton de energia $h\nu$ e transita para um estado intermediário (ou virtual), a partir do qual emite ou difunde imediatamente um fóton de energia $h\nu_s < h\nu_i$, trata-se de uma transição de Stokes (red-shift). Como a energia se conserva, a diferença $h\nu_i - h\nu_s = h\nu_n$, sendo $h\nu_i$ a energia do fóton incidente e $h\nu_s$ a energia fóton espalhado, faz passar a molécula para um estado vibracional de energia mais elevada. É igualmente possível criar um estado rotacional ou mesmo eletrônico. Nos casos em que o estado inicial é um estado excitado (o que se pode conseguir aquecendo a amostra, por exemplo), a molécula depois de absorver e emitir um fóton pode passar de um estado de energia inferior ao estado inicial, realizando uma transição anti-

Stokes (blue-shift). Neste caso $h\nu_s > h\nu_i$, o que significa que parte da energia vibracional da molécula ($h\nu_n = h\nu_s - h\nu_i$) deve ter sido convertido em energia radiante. Em ambos os casos, as diferenças entre ν_s e ν_i correspondem a diferenças entre níveis de energia específicas da substância em estudo e permitem induzir algumas características da sua estrutura molecular (Wheitkamp, 2005).

O laser é a fonte ideal para estudos de difusão espontânea de Raman; trata-se de uma fonte intensa, quase monocromática e disponível numa larga gama de frequências. Embora o espalhamento Raman associado a estados rotacionais tenha sido observado antes da invenção do laser, a sensibilidade dos instrumentos mais recentes é muito elevada o que torna a análise mais fácil e permite analisar efeitos decorrentes do movimento dos elétrons (Inaba e Kobayashi, 1972).

Em geral as moléculas possuem baixa secção de espalhamento para Raman e alta dependência espectral, o que torna preferíveis comprimentos de onda mais curtos. Por causa da atenuação do feixe de laser por moléculas atmosféricas (principalmente ozônio) comprimentos de onda entre 320nm (UV) e 550nm (verde) são indicados. No espectro da luz visível, porém, a alta transmissão atmosférica (baixa extinção do sinal por espalhamento Raman) compensa parcialmente a baixa secção de espalhamento (Ansmann, Riebesell e Weitkamp, 1990).

A figura 3.7 representa o espectro das transições Raman Stokes e Raman Anti-Stokes, respeitadas as regras de seleção para as transições energéticas moleculares, que são: $\nu = 0, \pm 1$ e $J = 0, \pm 2$; transições com $\Delta\nu = 0$ e $\Delta J = 0$ são espalhamento Rayleigh; $\Delta\nu = +1 \rightarrow Stokes$; $\Delta\nu = -1 \rightarrow Anti - Stokes$; Se $\Delta J = 0$, as linhas Raman têm pouca mudança de frequência entre si e são agrupadas no ramo chamado *Q*; $\Delta J = +2 \rightarrow Ramo S$; $\Delta J = -2 \rightarrow Ramo O$; se $\Delta\nu = 0$, o espectro resultante é chamado Stokes e Anti-Stokes puros (Weitkamp 2005). Em condições atmosféricas, o fenômeno do espalhamento Stokes ocorre com muito mais probabilidade que o espalhamento Anti-Stokes. (Ansmann, Riebesell, e Weitkamp, 1990).

A tabela 1 mostra os desvios do ramo Q do espectro vibracional-rotacional Raman para algumas moléculas de interesse no monitoramento da poluição atmosférica, envolvendo o sensoriamento remoto com um laser com um comprimento de onda de 337,1nm.

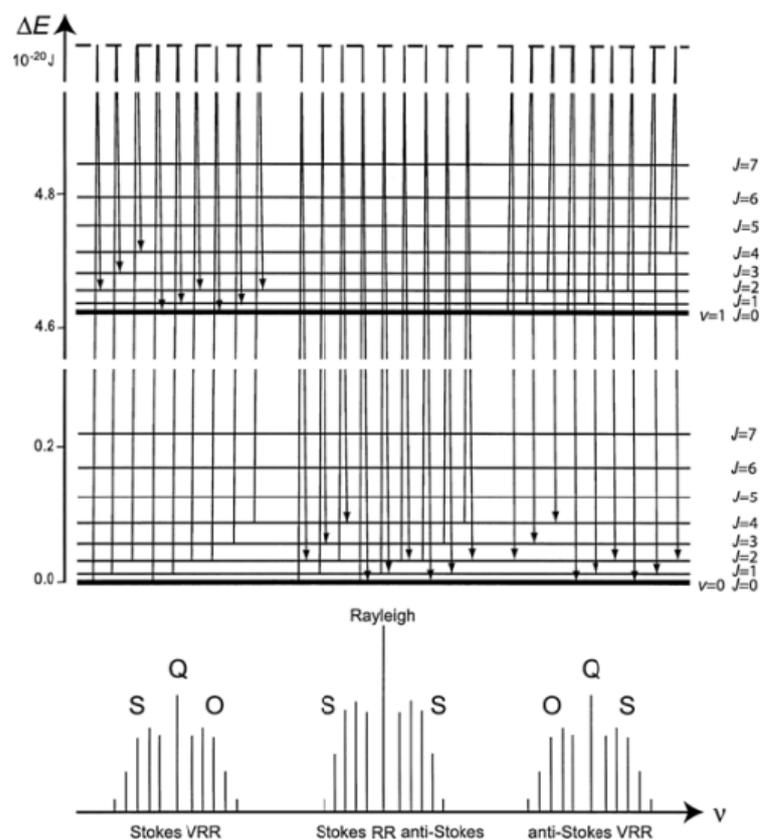


Figura 3.7 – Representação esquemática do espectro de transição Raman, mostrando a transição Stokes e Anti-Stokes nas bandas S, Q e O (Weitkamp, 2005).

Tabela 1 – Comprimento de onda Raman para moléculas atmosféricas para o comprimento de onda de 337,1 nm da radiação incidente.

Molécula	λ Raman (nm)
N_2	365,9
H_2	392,2
O_2	355,9
H_2O	384,4
CO_2	353,7
SO_2	350,8

Fonte: adaptado de (Weitkamp, 2005).

3.2 – Técnica de Sensoriamento Remoto com LIDAR.

A técnica LIDAR é o sensoriamento remoto da atmosfera utilizando uma fonte de radiação laser. O nome vem do acrônimo de Light Detection And Ranging. São utilizados princípios físicos semelhantes à técnica de radar.

Apesar de existirem técnicas LIDAR diferenciadas de acordo com o tipo de interação da radiação com os constituintes atmosféricos (como por exemplo, LIDAR Elástico, LIDAR Raman, LIDAR Doppler, DIAL – LIDAR de Absorção Diferencial, LIDAR de Fluorescência, LIDAR de Ressonância, HSRL – LIDAR de Alta Resolução Espectral (Measures, 1984), (Weitkamp, 2005), (Whiteman, 2006), este trabalho trata apenas do LIDAR Elástico e do LIDAR Raman, que serão utilizados para o propósito de investigação do problema apresentado.

O princípio básico de funcionamento da técnica é: um pulso de laser é usado para emitir um feixe através da atmosfera. Esse pulso emitido com intensidade de propagação I através da atmosfera interage com os constituintes atmosféricos em seu percurso. Uma fração da luz laser emitida é espalhada por partículas e moléculas na atmosfera, que em menor proporção pode ser absorvida. O espalhamento do laser é emitido em todas as direções de incidência do laser. Somente uma pequena parte desse espalhamento do laser retorna para o sistema de recepção e coleta óptica do LIDAR, fenômeno esse chamado de retroespalhamento.

Quanto à posição relativa entre o transmissor e o receptor, os sistemas LIDAR podem adquirir a configuração monoestática ou biestática. Monoestática é a configuração onde o transmissor e o receptor encontram-se no mesmo lugar. Para essa configuração há duas possibilidades, a monoaxial, onde o feixe e o campo visual do telescópio são coaxiais, e a biaxial, onde o transmissor é adjacente ao receptor. Na configuração biestática, o transmissor e o receptor encontram-se em locais diferentes, as vezes separados por alguns quilômetros de distância (Whiteman, 2006).

O telescópio capta o sinal retroespalhado e direciona para o fotoreceptor, onde é convertido de luz para sinal elétrico. A atmosfera determina o sinal Lidar através de dois fatores: coeficiente de retroespalhamento (β) e coeficiente de extinção (α) (Measures, 1984).

Apesar de haver muitos tipos de lasers utilizados na técnica LIDAR operando em comprimentos de onda que variam desde 250nm (UV) a 11 μ m (infravermelho), o laser Nd:YAG (neodymium-doped yttrium aluminium garnet; Nd:Y₃Al₅O₁₂), cujo comprimento de onda fundamental é 1064nm, que pode ser dobrada, duplicada e quadruplicada (532 nm, 355nm, 266 nm, respectivamente), apresenta vantagens em relação à diversidade de comprimentos de onda que oferece. Também há vantagem na escolha dos lasers pulsados, devido à estreita largura de banda e baixa divergência do feixe, e pulsos estreitos e curtos temporalmente.

A área do céu que pode ser vista pelo receptor (telescópio) é chamada campo visual (field of view, FOV). É conveniente que essa área seja pequena, para que o ruído de fundo (luz proveniente de outras fontes que não o espalhamento da luz transmitida pelo feixe, como a luz solar, das estrelas ou de iluminação urbana) seja diminuído. Existe uma função que mede a intersecção entre o feixe e o campo visual do telescópio, a função de overlap. Quando há completa sobreposição entre o feixe e o campo visual do telescópio, essa função é igual a 1. Para diminuir a divergência do feixe, pode se fazer uso de um sistema de lentes colimadoras ou ainda de um sistema que expande o diâmetro do feixe ao mesmo tempo que aumenta seu paralelismo. Esse sistema é chamado de expensor de feixe ou beam expander.

A monocromaticidade do laser é uma característica bastante vantajosa, pois permite que a luz retroespalhada seja espectralmente filtrada com o uso de filtros de interferência colocados na frente dos tubos fotomultiplicadores (PMTs). Esses filtros de banda estreita transmitem uma fração do sinal retroespalhado e uma parte muito pequena do ruído.

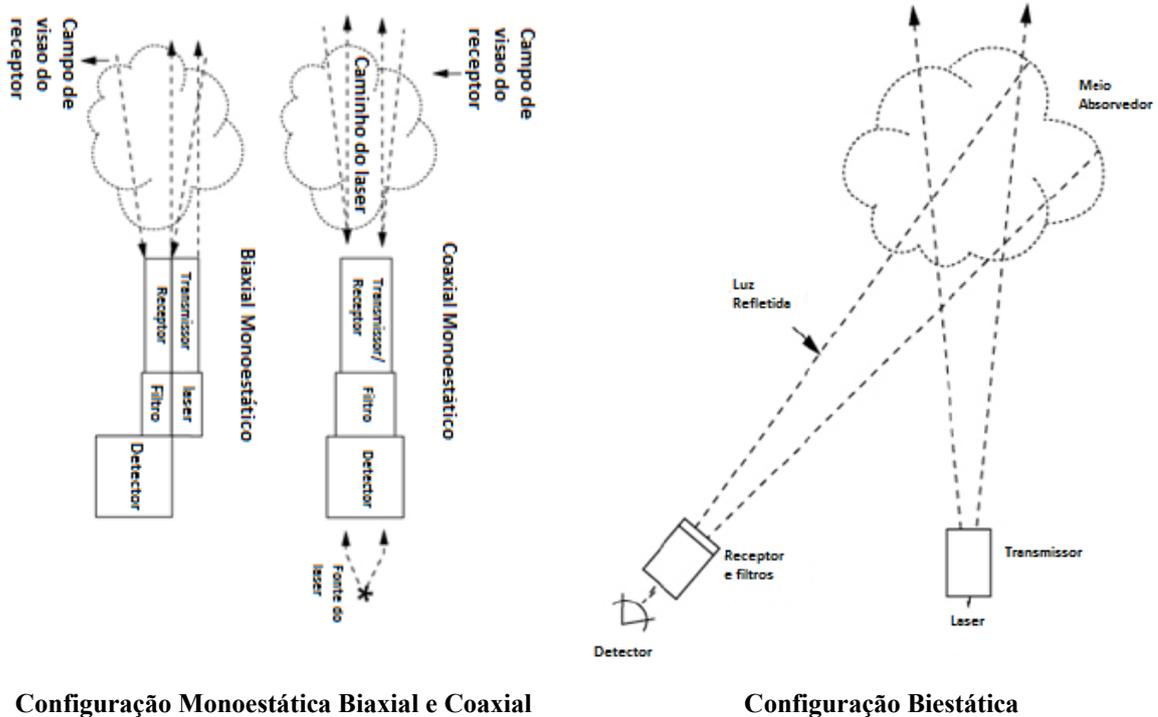


Figura 3.8 – Representação esquemática das configurações monoestáticas (coaxial e biaxial) e biestáticas, mostrando a posição relativa do transmissor e do receptor. Fonte <http://www.clu-in.org/programs/21m2/openpath/lidar/images/>

Uma outra vantagem do laser pulsado é que ele permite a medida do tempo entre a transmissão e o espalhamento do pulso na atmosfera, sendo que a resolução espacial do sistema será dada exatamente pela largura temporal do pulso. A taxa de repetição precisa ser ajustada para que um pulso possa ser transmitido e retroespalhado, alcançando o receptor antes que o próximo pulso seja disparado. Isso faz com que a taxa de repetição fique próxima dos 20 Hz para sistemas que trabalham em baixas altitudes (Lopes, 2011).

O sistema de recepção é formado por telescópio contendo um espelho primário, responsável pela captação do sinal retroespalhado, e um espelho secundário, que foca o sinal na caixa de detecção. O tamanho do espelho primário é um fator determinante na potência do sinal retroespalhado, portanto, é um dos parâmetros da equação do sistema LIDAR, como será discutido posteriormente. Os telescópios podem ter geometria Newtoniana ou Cassegriana (Measures, 1984). Após coletado, na caixa de detecção, o sinal retroespalhado é selecionado, filtrado e dirigido aos dispositivos fotomultiplicadores. Estes convertem os fótons incidentes em pulsos de corrente elétrica, que são detectados pelo registrador permanente de intensidade do pulso, que tem como saída essa intensidade corrigida em função da altitude.

Os sinais captados pelas fotomultiplicadoras podem ser registrados de duas maneiras: por meio de contagem de fótons, na qual os pulsos são individualmente contados e justamente por ser mais sensível é usada para medidas de sinais menos intensos, provenientes de grandes distâncias; ou por meio de detecção analógica, na qual uma corrente média devida aos fótons é medida e registrada, geralmente utilizada para distâncias próximas ao sistema, as quais possuem um forte sinal de retroespalhamento (Lopes, 2011).

Esses dois sinais podem ser utilizados de forma conjunta, fazendo o procedimento de “glueing”, que consiste na combinação dos sinais analógicos (AD) e contagem de fotos (PC) para as regiões onde cada um desses sinais é mais favorecido. O princípio é formar pares ordenados de dados (AD, PC) em uma região onde ambos são considerados razoavelmente lineares e realizar uma regressão. A regressão determina o coeficiente de “glueing” que é usado para converter a escala AD em uma escala de contagens de fótons “virtual”. (Torres, 2008)

3.2.1 – O LIDAR Elástico

O Lidar elástico é uma forma bastante utilizada da técnica LIDAR. Em linhas gerais, o feixe de luz é emitido e espalhado de forma elástica por partículas e moléculas, conforme foi

descrito nos espalhamentos Mie e Rayleigh. No processo de retroespalhamento, são obtidos dois fatores, o coeficiente de retroespalhamento (β) e o coeficiente de extinção (α).

O coeficiente de retroespalhamento obtido é a somatória da contribuição do retroespalhamento de moléculas e partículas.

$$\beta(\lambda, z) = \beta_m(\lambda, z) + \beta_{aer}(\lambda, z) \quad (3.2.1)$$

O coeficiente de extinção deriva da Lei de Beer-Lambert, e foi descrito na equação 3.2.1, e também é a somatória da extinção devida aos aerossóis e moléculas. Como a extinção é a somatória do espalhamento e da absorção, vem:

$$\alpha(\lambda, z) = \alpha(\lambda, z)_m^{abs} + \alpha(\lambda, z)_m^{scat} + \alpha(\lambda, z)_{aer}^{scat} + \alpha(\lambda, z)_{aer}^{abs} \quad (3.2.2)$$

onde $\alpha(\lambda, z)_m^{abs}$, $\alpha(\lambda, z)_{aer}^{abs}$ são os fatores de extinção devido à absorção por moléculas e por aerossóis, respectivamente, e $\alpha(\lambda, z)_m^{scat}$, $\alpha(\lambda, z)_{aer}^{scat}$ são os fatores de extinção devido ao espalhamento por moléculas e por aerossóis, respectivamente.

Os dois fatores, $\alpha(\lambda, z)$ e $\beta(\lambda, z)$ compõem a equação do LIDAR elástico, que também envolve parâmetros atmosféricos e parâmetros geométricos do sistema:

$$P(z) = P_0 \frac{c\tau}{2} Q_{ef} A \frac{\beta(\lambda, z)}{z^2} \exp[-2 \int_0^z \alpha(\lambda, z') dz'] \quad (3.2.3)$$

onde $P(z)$ é o sinal (potência) retornado da distância r no tempo t (Watts), z é a distância do volume investigado na atmosfera (metros), P_0 é o sinal recebido no tempo t_0 (Watts), c é a velocidade da luz (m/s), τ é a duração do pulso do laser (ns), Q_{ef} é o fator eficiência do sistema, A é a área da seção transversal do telescópio (m^2), $\beta(\lambda, z)$ é o coeficiente de retroespalhamento a distância r ($km^{-1}sr^{-1}$), $\alpha(\lambda, z)$ é o coeficiente de extinção na distância z (km^{-1}). A figura 3.9 é uma representação esquemática dos elementos geométricos relacionados à equação de LIDAR.

As medidas feitas com um lidar elástico fornecem informação sobre o coeficiente de espalhamento e de extinção, considerando que de alguma maneira essas duas informações possam ser separadas. O retroespalhamento e a extinção, devido às moléculas presentes na atmosfera, podem ser obtidos com o uso de dados meteorológicos obtidos por radiossondagem, que fornecem a densidade molecular em função da altitude. Dessa maneira, precisa-se obter a fração devida ao material particulado, dominada pelo espalhamento Mie.

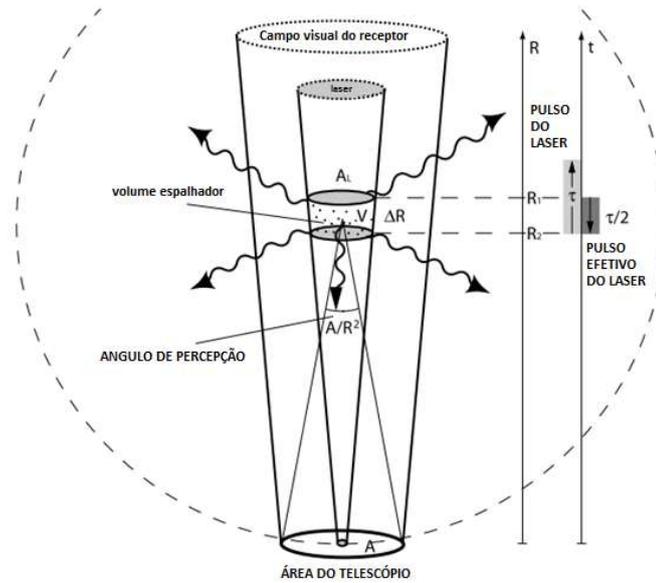


Figura 3.9 – Representação dos elementos geométricos presentes na equação de LIDAR, para um sistema Monoestático Coaxial. Adaptado de Weitkamp (2005)

O método de inversão de Klett (1981, 1983, 1986) é um método analítico muito utilizado para extrair o coeficiente de extinção e de retroespalhamento em uma atmosfera não homogênea a partir do sinal de retorno em um único comprimento de onda. Segundo esse tratamento, o sinal mais adequado para análise é o logaritmo natural do sinal de retorno corrigido pelo quadrado da distância:

$$S(z) = \ln[Pz^2(z)] \quad (3.2.4)$$

Tomando um valor de referência $S(z)$ e $S_0 = S(z_0)$, no qual r_0 é uma distância de referência, temos:

$$S(z) - S(z_0) = \ln[Pz^2(z)] - \ln[Pz_0^2(z_0)] = \ln \left[\frac{Pz^2(z)}{Pz_0^2(z_0)} \right] \quad (3.2.5)$$

Utilizando a equação clássica de LIDAR 3.2.3 e substituindo a 3.2.5, vem:

$$S(z) - S(z_0) = \ln \left[\frac{\beta(z)}{\beta(z_0)} \right] - 2 \int_r^{r_0} \alpha(\lambda, z') dz' \quad (3.2.6)$$

Derivando (3.2.6) em função de z , vem:

$$\frac{dS}{dz} = \frac{1}{\beta} \frac{d\beta}{dz} - 2\alpha \quad (3.2.7)$$

Esse resultado mostra que a aproximação de Klett é dependente ainda do coeficiente de retroespalhamento e de extinção. Para solucionar esse problema, introduz-se a RL (Razão LIDAR), que é o quociente entre o coeficiente de extinção e o de retroespalhamento:

$$RL = \frac{\alpha(z)}{\beta(z)} \quad (3.2.8)$$

A RL depende de propriedades físicas, químicas e morfológicas das partículas, que dependem da umidade relativa e da altitude. Exatamente pela múltipla dependência, a determinação da razão de LIDAR é umas das principais dificuldades da técnica de uso do LIDAR elástico num único comprimento de onda. Nesse caso, é necessária a utilização de instrumentos complementares, como o fotômetro solar (Landulfo, 2003), que fornece dados da espessura óptica (definida como a integral do coeficiente de extinção em todo o perfil atmosférico (Seinfeld e Pandis, 2006).

Utilizando então os valores fornecidos pelo fotômetro, pode-se aplicar a seguinte relação:

$$\tau(\lambda) = \int_{\infty}^z \alpha(\lambda, z) dz = \int_z^{z_0} RL(\lambda, z) \beta(\lambda, z) \quad (3.2.9)$$

Assim, de posse dos valores de retroespalhamento, pode-se inferir o valor da extinção.

3.2.2 – O LIDAR Raman

A técnica LIDAR Raman tem sido freqüentemente usada nas medidas atmosféricas e apresenta vantagens em relação ao LIDAR elástico. Uma delas reside exatamente que nenhuma suposição a priori dos valores da LR precisa ser feita. O sinal de retroespalhamento inelástico é afetado unicamente pelo termo de extinção do aerossol, mas não por seu retroespalhamento (Ansmann, Riebesell e Weitkamp, 1990). Assim, o termo de retroespalhamento devido às partículas não aparece na equação LIDAR Raman, que é dada por:

$$P(\Delta\lambda_{Ra}, z) = P_0 \frac{c\tau}{2} A \frac{\beta(\lambda_{Ra}, z)}{z^2} \exp \left\{ - \int_0^r [\alpha(\lambda, z') + \alpha(\lambda_{Ra}, z')] dz' \right\} \quad (3.2.10)$$

na qual $(\Delta\lambda_{Ra}, z)$ é a potência do sinal detectado a uma distância z , P_0 é a potência do sinal transmitido, c é a velocidade da luz, τ a duração do pulso emitido pelo laser, A a área efetiva do receptor (telescópio), $\beta(\lambda_{Ra}, z)$ representam o espalhamento Raman de moléculas, $\alpha(\lambda, z')$

o coeficiente de extinção no caminho de ida do laser com comprimento de onda α e $\alpha(\lambda_{Ra}, z')$ o coeficiente de extinção no caminho de volta do laser com o comprimento de onda Raman, λ_{Ra} . A partir da equação 3.2.10 pode-se obter o coeficiente de extinção de aerossóis para o sistema LIDAR Raman.

O termo que representa o retroespalhamento molecular $\beta(\lambda_{Ra}, z)$ pode ser calculado por meio da densidade molecular MD_{Ra} , que para medidas Raman geralmente é obtida pela densidade molecular do N_2 , e também utilizado a seção de espalhamento Raman para o comprimento de onda λ e num ângulo de espalhamento de 180° , tal que:

$$\beta_{mol}(\lambda, z) = MD_{Ra} \frac{d\sigma(\lambda, \pi)}{d\Omega} \quad (3.2.11)$$

onde $\frac{d\sigma(\lambda, \pi)}{d\Omega}$ é a seção diferencial de espalhamento Raman e pode ser obtida a partir de dados de radiossondagem ou a partir de perfis atmosféricos padrão de temperatura e pressão. A densidade molecular pode ser obtida da mesma forma, conforme já descrito no espalhamento Rayleigh.

Inserindo a equação 3.2.11 na equação 3.2.10 e realizando algumas manipulações algébricas, é possível obter a equação para o coeficiente de extinção de aerossóis (Ansmann, Riebesell, e Weitkamp, 1990)

$$\alpha_{aer}(\lambda, z) = \frac{\frac{d}{dz} \left\{ \ln \left[\frac{MD_{Ra}(z)}{X(\lambda_{Ra}, z)} \right] \right\} - \alpha_{mol}(\lambda, z) - \alpha_{mol}(\lambda_{Ra}, z)}{1 + \left(\frac{\lambda}{\lambda_{Ra}} \right)^{\delta(z)}} \quad (3.2.12)$$

sendo $X(\lambda_{Ra}, z)$ a potência do sinal detectado corrigido pelo quadrado da distância ($P(\Delta\lambda_{Ra}, z)$) e o termo $\delta(z)$ é o coeficiente de Ångstron definido em 3.1.36. Assim, torna-se possível obter o perfil de extinção de aerossóis utilizando a equação 3.2.12 sem que seja feita qualquer suposição *a priori* como no caso do LIDAR Elástico.

O coeficiente de retroespalhamento das partículas pode ser determinado usando os sinais elástico e inelásticos medidos, sendo necessários dois pares de sinais $P\lambda$ e $P\lambda_{Ra}$ para uma altura z e z_0 de referência, sendo essa altura escolhida de tal maneira que seja garantida a presença de sinal molecular (Ansmann, Riebesell e Weitkamp, 1990):

$$\frac{P(\lambda, z) P(\lambda_{Ra}, z_0)}{P(\lambda, z_0) P(\lambda_{Ra}, z)} \quad (3.2.13)$$

Inserindo as equações correspondentes para os quatro sinais e manipulando algebricamente, obtemos o coeficiente de retroespalhamento por partículas pela técnica LIDAR Raman:

$$\beta_{aer}(\lambda, z) = -\beta_{mol}(\lambda, z) + [\beta_{aer}(\lambda, z_0) + \beta_{mol}(\lambda, z_0)] \frac{P(\lambda, z)P(\lambda_{Ra}, z_0) MD_{Ra}(z)}{P(\lambda, z_0)P(\lambda_{Ra}, z) MD_{Ra}(z_0)} \frac{\exp\{-\int_{z_0}^z [\alpha_{aer}(\lambda_{Ra}, z') + \alpha_{mol}(\lambda_{Ra}, z')] dz'\}}{\exp\{-\int_{z_0}^z [\alpha_{aer}(\lambda, z') + \alpha_{mol}(\lambda, z')] dz'\}} \quad (3.2.14)$$

E assim, utilizando as equações 3.2.11 e 3.2.14 podemos determinar o valor da Razão LIDAR sem nenhuma suposição *a priori*

$$RL_{aer}(\lambda, z) = \frac{\alpha_{aer}(\lambda, z)}{\beta_{aer}(\lambda, z)} \quad (3.2.15)$$

3.2.3 – Medidas da Razão de Mistura de Vapor de água

A razão entre a massa de vapor de água e de ar seco em um determinado volume é chamada de razão de mistura de vapor de água (RMVA). Logo, a razão entre o sinal corrigido de espalhamento Raman de vapor de água e de nitrogênio é um indicativo da RMVA, a menos de uma constante de calibração do sistema, e pode ser representada da seguinte forma, incluindo os efeitos da temperatura:

$$\frac{P(\Delta\lambda_{W,z})}{P(\Delta\lambda_{N,z})} = \frac{O_W(z)F_W[T(z)]MD_W(r)[d\sigma_W(\lambda, \pi)/d\Omega]\xi(\lambda_W)}{O_N(z)F_N[T(z)]MD_N(r)[d\sigma_N(\lambda, \pi)/d\Omega]\xi(\lambda_N)} \Delta\tau(\lambda_W, \lambda_N, z) \quad (3.2.16)$$

onde a notação abreviada:

$$\Delta\tau(\lambda_W, \lambda_N, z) = \exp\left\{-\int_0^z [\alpha(\lambda_{W,z'}) + \alpha(\lambda_{N,z'})] dz'\right\} \quad (3.2.17)$$

é usada para o termo de transmissão diferencial, que representa o fato da transmissão atmosférica diferir para os dois comprimentos de onda em questão. $P(\Delta\lambda_{W,X})$ é a potência de saída do laser no comprimento de onda X para os canais de nitrogênio e vapor de água, $O_X(r)$ é a função de overlap. $\xi(\lambda_X)$ é a eficiência total do receptor óptico LIDAR no comprimento de onda Raman para o nitrogênio e o vapor de água, e inclui fatores como a óptica de transmissão, transmissão dos filtros envolvidos e eficiência quântica do detector. Como foi definido na equação 3.2.11, $\beta_{mol}(z, \lambda) = MD_X(z)[d\sigma_X(\lambda, \pi)/d\Omega]$ é o produto entre a densidade molecular

(MD) e a seção de choque de retroespalhamento Raman. Por fim, $F_X[T(z)]$ é a função de dependência com a temperatura definida como:

$$F_X[T] = \int_{\Delta\lambda_X} \frac{[d\sigma_X(\lambda', \pi, T)/d\Omega]\xi(\lambda')d\lambda'}{[d\sigma_X(\pi)/d\Omega]\xi(\lambda_X)} \quad (3.2.18)$$

na qual X se refere ao espalhamento Rayleigh (caso em que as linhas rotacionais Raman carregam a dependência com a temperatura) ou o modo Raman vibracional das espécies moleculares X. O intervalo $\Delta\lambda_X$ é aquele no qual em que o sistema LIDAR apresenta transmissão significativa para a espécie X.

Considerando que o N_2 existe em uma fração constante na baixa atmosfera (Whiteman, 2003),

$$w = \frac{MW_W MD_W(r)}{MW_{dry\ air} MD_{dry\ air}(r)} \cong \frac{MW_W MD_W(r)}{MW_{dry\ air} MD_N(r)/0.78} \cong 0.485 \frac{MD_W(z)}{MD_N(z)} \quad (3.2.19)$$

na qual w é a razão de mistura de vapor de água (exceto por uma constante), MW_W é o peso molecular do vapor de água (18 gramas/mol) e $MW_{dry\ air}$ é o peso molecular do ar seco (28,4 gramas/mol).

Combinando as equações 3.2.16 e 3.2.19, obtemos:

$$w = k \frac{F_W[T(z)]P(\Delta\lambda_{W,z})}{F_N[T(z)]P(\Delta\lambda_{W,z})} \Delta\tau(\lambda_W, \lambda_N, z) \quad (3.2.20)$$

onde k é a constante de proporcionalidade ou fator de calibração do sistema LIDAR Raman, e é representada por:

$$k = 0.485 \frac{O_W(z)[d\sigma_W(\lambda, \pi)/d\Omega]\xi(\lambda_W)}{O_N(z)[d\sigma_N(\lambda, \pi)/d\Omega]\xi(\lambda_N)} \quad (3.2.21)$$

e carrega todas as características ópticas do sistema.

3.2.4 – Incerteza na medida da razão de mistura de vapor de água

As incertezas na determinação da razão de mistura de vapor de água usando o Raman LIDAR foram extensamente discutidas em Whiteman (2003). Basicamente, leva-se em consideração o erro randômico de todos os elementos da equação 3.2.16 e é obtido por propagação de erros a partir desta equação.

$$\frac{\sigma_w^2}{w^2} = \frac{\sigma_k^2}{k^2} + \frac{\sigma_{R_w}^2}{R_w^2} + \frac{\sigma_{\Delta\tau}^2}{\Delta\tau^2} \quad (3.2.22)$$

onde $R_w = \frac{P(\lambda_w, z)}{P(\lambda_w, z)}$. A calibração do sistema Raman se mostrou estável por anos, e então o erro na constante pode ser considerado muito baixo. Os erros na transmissão diferencial também podem ser considerados muito baixos, usando a extinção de aerossóis do LIDAR Raman e a densidade molecular a partir da sondagem. Portanto, o erro na razão entre os sinais domina o erro na razão de mistura. Quantifica-se o erro no sinal usando análise estatística de uma distribuição de Poisson.

Assumindo que $P(\lambda, z)$ é o que já teve o ruído de fundo subtraído (chamado aqui B), podemos estender e assumir que $P(\lambda, z) = S(\lambda, z) - B(\lambda, z)$, e então teríamos:

$$\frac{\sigma_{R_w}^2}{R_w^2} = \frac{\sigma_{S_w}^2 + \sigma_{B_w}^2}{(S_w - B_w)^2} + \frac{\sigma_{S_N}^2 + \sigma_{B_N}^2}{(S_N - B_N)^2} \quad (3.2.23)$$

$$\sigma_{R_w}^2 = \frac{(S_w - B_w)^2}{(S_N - B_N)^2} \left[\frac{\sigma_{S_w}^2 + \sigma_{B_w}^2}{(S_w - B_w)^2} + \frac{\sigma_{S_N}^2 + \sigma_{B_N}^2}{(S_N - B_N)^2} \right] \quad (3.2.24)$$

Essa equação leva em consideração o erro no ruído de fundo, porque em condições diurnas o ruído pode ser alto o suficiente para introduzir erros nos resultados. Em condições noturnas, pode-se desprezar este termo, e portanto o erro final no vapor de água é dado por:

$$\sigma_{R_w}^2 = \frac{(P_w)^2}{(P_N)^2} \left[\frac{\sigma_{S_w}^2}{(P_w)^2} + \frac{\sigma_{S_N}^2}{(P_N)^2} \right] \quad (3.2.25)$$

$\sigma_{S_w}^2$ e $\sigma_{S_N}^2$ são derivados diretamente da potência do sinal adquirido pelo LIDAR, e o tratamento estatístico é o de uma distribuição de Poisson. Aproxima-se $\sigma = \sqrt{Np(z)}/Np(z)$, onde Np é o número de fótons contados pelo sistema, corrigidos para o tempo morto da fotomultiplicadora de maneira tal que $Np = Nc/(1-Nc\mu)$, onde Nc é o número de fótons contados e μ é o tempo morto do detector, que caracteristicamente é da ordem de 10ns para um sistema de contagem de 100Mhz (Whiteman, 2006). A contagem de fótons a partir da frequência do canal de contagem de fótons do sinal do LIDAR pode ser obtida dividindo-se o sinal pela frequência de pulsação do laser e multiplicando-se pelo número de shots.

3.2.5 - A calibração das medidas de vapor de água

A calibração do Raman LIDAR foi extensamente discutida na literatura. (Vaughan et al, 1988, Whiteman, 2003, Leblanc et al, 2008, Moss, 2012). Whiteman et al 1992 mostrou que uma única constante de calibração pode ser usada para converter a razão entre os canais de nitrogênio e vapor de água no LIDAR Raman em razão de mistura de vapor de água, expressa em massa de água dividida por massa de ar seco, em g/kg.

Existem três abordagens principais para obter a constante de calibração. A primeira necessita de um conhecimento acurado da transmissão óptica do sistema LIDAR e a razão entre as seções de espalhamento do vapor de água e do nitrogênio (Venable, 2011), e é chamado de calibração por primeiros princípios. Nesta calibração independente, é feito um mapeamento utilizando uma lâmpada de calibração acoplada a um sistema de translação programável, objetivando obter a constante que carrega as características ópticas do sistema, como visto na equação 3.2.21. O método de calibração independente leva em consideração características de eficiência de detecção do sistema, que está relacionada aos elementos ópticos, como os filtros, espelhos e telescópio.

Outra alternativa é comparar os perfis da razão entre os sinais do LIDAR com perfis bem conhecidos de vapor de água obtidos com o uso de outros instrumentos. O uso de radiossondas é o mais difundido. O terceiro procedimento é comparar a água precipitável total obtida pela integração vertical dos perfis de vapor de água obtidos pelo LIDAR com sistemas GPS colocados ou com radiômetros de micro-ondas. Quando usado um procedimento externo, a acurácia da calibração segue a do instrumento usado como referência. Atualmente, a acurácia das melhores radiossondagens, GPS e radiometria de micro-ondas é estimada em 5%, 7% e 10%, respectivamente (Whiteman, 1992).

No caso da calibração com o uso de radiossondagem, o processo pode ser feito usando um ajuste entre os valores obtidos pela sonda e os valores obtidos pelo LIDAR, em uma faixa de altitude onde haja atmosfera bem misturada (Moss, 2012). No caso de sondagens colocadas, procura-se as sondas que tenham sofrido pouco desvio em relação ao LIDAR. Esse ajuste é feito através de uma regressão linear ou com um teste de mínimos quadrados, como na equação que segue:

$$\min = \sum_{i=1}^n (\text{sonda}_i - (K * \text{LIDAR}_i))^2 \quad (3.2.26)$$

onde n é cada um dos dados do LIDAR ou da sondagem interpolados para uma mesma resolução espacial, dentro da faixa de altitude de referência (Moss, 2012).

3.2.6 – Medidas de aerossol

A razão de espalhamento por aerossóis (Aerosol Scattering Ratio, ASR) – é usada para quantificar a razão entre o espalhamento Mie (do aerossol) e o espalhamento molecular, sendo definida pela razão entre o coeficiente de espalhamento total e o coeficiente de retroespalhamento molecular, a saber:

$$ASR(\lambda, z) = \frac{\beta_{tot}^{\pi}(\lambda, z)}{\beta_{mol}^{\pi}(\lambda, z)} = \frac{\beta_{aer}^{\pi}(\lambda, z) + \beta_{mol}^{\pi}(\lambda, z)}{\beta_{mol}^{\pi}(\lambda, z)} = 1 + \frac{\beta_{aer}^{\pi}(\lambda, z)}{\beta_{mol}^{\pi}(\lambda, z)} \quad (3.2.27)$$

onde o coeficiente de retroespalhamento molecular $\beta_{mol}^{\pi}(\lambda, z)$ foi definido na equação 3.2.11.

É possível, com o uso do LIDAR Raman, quantificar a ASR de forma direta, pois LIDAR Raman mede um sinal que é proporcional à densidade do nitrogênio (ou da molécula sendo medida pelo LIDAR) e o valor desse sinal pode ser utilizado diretamente no denominador da 3.2.26. O LIDAR elástico não fornece tal informação, sendo necessária a utilização de métodos de inversão, como por exemplo o de Klett, já discutido anteriormente.

A ASR é calculada a partir da razão entre os sinais obtidos no canal elástico e o sinal obtido no canal Raman do N_2 (ou da molécula sendo utilizada como gás de referência):

$$\frac{P(\Delta\lambda_{z,z})}{P(\Delta\lambda_{W,z})} = \frac{O_L(z) \xi(\lambda_L) F_L[T(z)] \beta_{aer}^{\pi}(\lambda, z) + \beta_{mol}^{\pi}(\lambda, z)}{O_N(z) \xi(\lambda_N) F_N[T(z)] MD_N(z) [d\sigma_N(\lambda, \pi)/d\Omega]} \Delta\tau(\lambda, \lambda_N, z) \quad (3.2.28)$$

O coeficiente de retroespalhamento Raman para a molécula de N_2 é definido em 3.2.11 e é proporcional ao coeficiente de retroespalhamento Rayleigh para o ar, pois N_2 é um gás bem misturado na baixa atmosfera. Essa relação pode ser escrita da seguinte forma:

$$\beta_N^{\pi}(z, \lambda) = C_N \beta_{mol}^{\pi}(z, \lambda) \quad (3.2.29)$$

O fator de proporcionalidade C_N pode ser calculado para diferentes tipos de fontes de laser dimensionando os valores da seção de espalhamento a partir do 337,1 nm e do fato que o N_2 forma uma parcela constante na atmosfera (Whiteman, 2003).

As equações 3.2.27 e 3.2.28 podem ser combinadas da seguinte forma:

$$\begin{aligned} ASR(\lambda, z) - 1 &= \frac{\beta_{aer}^{\pi}(z, \lambda)}{\beta_{mol}^{\pi}(z, \lambda)} & (3.2.30) \\ &= C_N(\lambda) F_N[T(z)] \frac{O_N(z)}{O_L(z)} \frac{\xi(\lambda_N)}{\xi(\lambda)} \frac{P(\Delta\lambda, z)}{P(\Delta\lambda_N, z)} \Delta\tau(\lambda, \lambda_N, z) - F_L[T(z)] \end{aligned}$$

Suprimindo-se a função de overlap, $O_N(z)$ e a eficiência óptica $\xi(\lambda_N)$ através da introdução de um termo $C_N^*(\lambda)$ que os contenha, obtém-se:

$$ASR(\lambda, z) - 1 = \frac{\beta_{aer}^{\pi}(z, \lambda)}{\beta_{mol}^{\pi}(z, \lambda)} = C_N^*(\lambda, z) F_N[T(z)] \frac{P(\Delta\lambda, z)}{P(\Delta\lambda_N, z)} \Delta\tau(\lambda, \lambda_N, z) - F_L[T(z)] \quad (3.2.31)$$

onde

$$C_N^*(\lambda) = C_N(\lambda) \frac{O_N(z)}{O_L(z)} \frac{\xi(\lambda_N)}{\xi(\lambda)} \quad (3.2.32)$$

Percebe-se então que, uma vez conhecida a ASR, é possível obter o sinal de retroespalhamento por aerossóis, já que o sinal molecular por ser obtido diretamente do canal do nitrogênio.

3.3 – Higroscopicidade de aerossóis atmosféricos

3.3.1 – A teoria de Köhler

Um dos principais componentes do aerossol atmosférico é a água condensada, que pode significar metade do volume das partículas em umidades relativas superiores a 80% e ser a espécie dominante em umidades relativas maiores que 90%. (Kreidenweis, 2014).

O aumento de tamanho das partículas de aerossóis devido ao ganho de água (crescimento higroscópico) tem influência no espalhamento direto da radiação solar (efeito direto), mas também tem influência no chamado efeito indireto, relacionado à capacidade

dessas partículas de funcionar como núcleos de condensação de nuvens (CCN), ou seja, a capacidade dessas partículas de absorverem água até se tornarem gotas de nuvens.

Essa característica depende da natureza química da população de aerossol e é bem conhecido que aerossóis mais higroscópicos têm maior tendência a funcionarem como CCN. Há partículas, como o black carbon, que funcionam mais como absorvedores, levando a uma diminuição do albedo total da Terra. (Dubovik, Holben e Eck, 2002).

A baixas umidades relativas, partículas de aerossóis contendo sais permanecem sólidas. Conforme a umidade relativa aumenta, essas partículas se mantêm sólidas até que um limiar (que é característico de cada aerossol) é alcançado. Nesse nível de umidade relativa (conhecido como Umidade Relativa de Deliquescência - DRH), a partícula sólida espontaneamente absorve água, normalmente num crescimento rápido, produzindo uma solução aquosa saturada. Se a umidade relativa aumenta, há adicional condensação no sal, para manter o equilíbrio termodinâmico. Se houver uma diminuição da umidade relativa, a evaporação ocorre, mas em geral não existe cristalização na solução quando a DRH é alcançada. Este comportamento é conhecido como histerese, isto é, o ponto de deliquescência e cristalização são diferentes. (Kreidenweis, 2014; Seinfeld, 2006; Tardif, 2002)

Para quantificar os fenômenos e descrever a condensação de vapor de água em uma gota, seja ela de água pura ou uma solução salina, levando em consideração o ganho de água pela partícula em ambientes de diferentes umidades e sua ativação até uma gota de nuvem, foi desenvolvida uma teoria na década de 20 pelo sueco Hilding Köhler.

Na teoria clássica de Köhler, e até recentemente, apenas compostos inorgânicos eram considerados de importância para o crescimento higroscópico das partículas. Entretanto, muitos estudos recentes mostram que compostos inorgânicos, em alguns casos, podem afetar o crescimento higroscópico das partículas de maneira significativa. (Seinfeld, 2006; Sveningsson, 2006)

A umidade do ar pode ser descrita de diversas maneiras (razão de mistura, a umidade relativa e absoluta), sendo que a umidade relativa (UR) é a mais utilizada e é definida como a razão entre a pressão de vapor atual e a pressão de vapor de saturação, expressa em porcentagem

$$UR = \frac{e}{e_s} 100\% \quad (3.3.1)$$

onde e é a pressão de vapor atual e e_s a pressão de vapor de saturação.

A pressão de vapor de saturação é a pressão do vapor de água sobre uma superfície plana, quando há equilíbrio (o mesmo potencial químico em ambas as fases). O equilíbrio depende apenas da temperatura e varia exponencialmente com ela.

As equações de Köhler levam em consideração dois efeitos no equilíbrio entre a fase líquida e a fase gasosa: o efeito da curvatura (efeito Kelvin) e o efeito do soluto (lei de Raoult).

No caso de uma gota líquida, a superfície é curva, o que leva a um aumento na pressão de vapor devido ao aumento na tensão superficial. Esse fenômeno é especialmente importante para gotas pequenas, como D_p (diâmetro da gota) $< 0.1 \mu\text{m}$, e se torna mais importante quanto menor é a temperatura. Como a pressão de vapor é maior na superfície curva, é necessária uma supersaturação do ambiente, para que a gota se mantenha em equilíbrio, e essa supersaturação é maior quanto menor é o diâmetro da gota. Esse aumento na pressão de vapor devido à curvatura é corrigido com a introdução do fator de correção Kelvin (C_K), no cálculo da pressão de vapor de uma superfície plana. O efeito Kelvin é uma função do peso molecular da água M_w , da tensão superficial da solução σ_w , temperatura, T , densidade da solução, ρ_w , e diâmetro da gota, D_p , de acordo com a equação:

$$C_K = \exp\left(\frac{4M_w\sigma_w}{RT\rho_w D_p}\right) \quad (3.3.2)$$

Imaginemos, no caso de uma gota de água pura, que ocorra a seguinte situação: uma gota em um ambiente supersaturado ganha algumas moléculas de água, fazendo com que seu diâmetro sofra um acréscimo infinitesimal. Esse acréscimo faz com que haja uma diminuição infinitesimal na pressão de vapor. Como a umidade relativa do ambiente não mudou, há deposição de mais moléculas de água na gota, fazendo com que ela cresça indefinidamente. Agora imaginemos a condição oposta: uma gota em equilíbrio perde algumas moléculas, fazendo com que o diâmetro diminua infinitesimalmente. Isso causaria um aumento infinitesimal da pressão de vapor, causando a saída de mais moléculas da gota, e ela diminuiria até se extinguir.

Esses dois argumentos mostram que uma gota de água pura tem um equilíbrio absolutamente instável. Em realidade, na atmosfera, as gotas não se apresentam puras, sempre contendo solutos dissolvidos (Seinfeld e Pandis, 2006).

Consideremos então um sistema binário constituído por dois componentes: sal dissolvido em água líquida. A pressão de vapor de equilíbrio neste caso diminui porque o potencial químico do solvente em uma solução é menor do que aquela do solvente puro (o potencial químico é função da fração molar do solvente, que é menor nas soluções). Isso é corrigido pela lei de Raoult.

Então, o novo equilíbrio de saturação p/p_s , levando em consideração os efeitos da curvatura e da presença do soluto, pode ser definido como:

$$\ln\left(\frac{p(D_p)}{p_s}\right) = \frac{4M_w\sigma_w}{RT\rho_w D_p} - \frac{6n_s M_w}{\pi\rho_w D_p^3} \quad (3.3.3)$$

onde n_s é o número de mols do solvente.

Essa é a conhecida formulação de Köhler, e o primeiro termo à direita na equação 3.3.3 leva em consideração o efeito da curvatura e o segundo termo o efeito do soluto.

Como pode ser observado na figura 3.10, mostrando ambos os efeitos, o efeito da curvatura é grande para gotas pequenas, e prevalece sobre o efeito do soluto, até que é alcançado do diâmetro limite para ativação (ponto de deliquescência).

Se a partícula contém material solúvel, a pressão de vapor declina com o aumento do número de partículas do soluto e é a razão para que gotas se formem sobre o material particulado presente na atmosfera. É por isso também que uma pequena supersaturação é necessária para que haja o crescimento das gotas menores, pois a presença de solutos ajuda na diminuição da pressão de vapor. Essa é a explicação também para a formação de gotas a partir de partículas mais solúveis, que se comportam mais facilmente como CCN.

Os compostos orgânicos são de grande importância nas propriedades higroscópicas das partículas. Eles podem afetá-la de duas maneiras principais: influenciando o número de íons disponíveis, o que diminuiria a atividade da água, ou no caso de substâncias tensoativas, diminuindo a tensão superficial provocada pelo efeito Kelvin (Rissler, 2003).

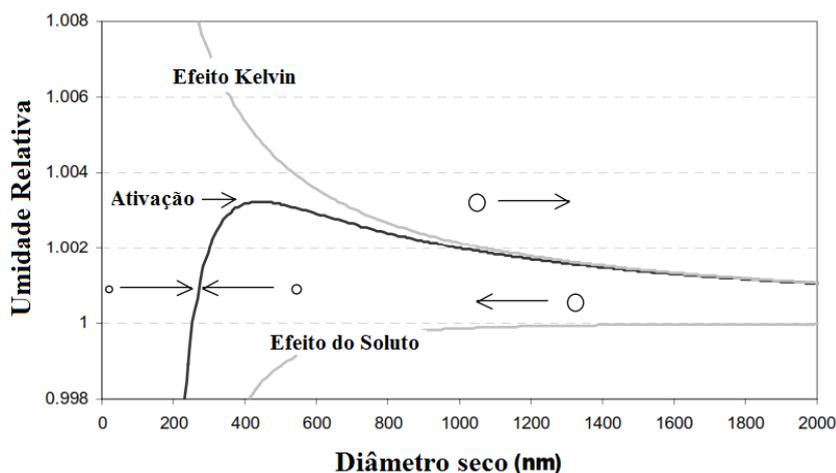


Figura 3.10 – Equilíbrio resultante para o crescimento higroscópico de uma partícula de sulfato de amônia de 40 nm ($(NH_4)_2 SO_4$). Adaptado de: (Rissler, 2003)

3.3.2 – O fator de crescimento por higroscopicidade e sua determinação com o LIDAR

Nas últimas décadas, uma grande variedade de técnicas experimentais tem sido usada para medir os efeitos do crescimento higroscópico do material particulado. (Hänel, 1976; Kotchenruther, 1998; Feingold, 2003; Zieger et al., 2013). Essas técnicas se baseiam no aumento do diâmetro das partículas ou em medidas indiretas, avaliando os efeitos na massa ou propriedades ópticas.

Partículas de aerossóis reagem de maneira diferente na presença de umidade, indo de um comportamento hidrofóbico a um comportamento higroscópico. Há dois tipos de comportamento: monotônico, quando a partícula reage continuamente para todos os valores de UR, e deliquescente, quando a partícula permanece praticamente seca até certo valor de UR, chamado ponto de deliquescência, quando a transição de sólido para líquido começa a acontecer. Sais inorgânicos e alguns compostos orgânicos podem formar partículas sólidas (cristais) em baixas umidades relativas. Se a partícula é seca e sólida (como por exemplo NaCl), ela começará a ganhar água a uma umidade relativa bem definida, chamada umidade relativa de deliquescência (DRH). A partícula continuará ganhando água se a umidade relativa for aumentada, para manter o equilíbrio termodinâmico, seguindo a curva de Köhler. A partícula evaporará se a umidade relativa diminuir, porém a cristalização não ocorrerá na DRH, e permanecerá supersaturada até que ocorra a cristalização numa umidade chamada umidade relativa de eflorescência. Esse fenômeno é chamado histerese e é mostrado na figura 3.11

Portanto, o estado físico da população de aerossóis influencia no comportamento higroscópico. Além disso, as propriedades como distribuição de tamanho, parâmetros ópticos e composição química influenciam diferentemente o comportamento conforme a UR aumenta ou então diminui. (Santarpia et al, 2014). Esses fenômenos podem afetar a avaliação dos impactos radiativos de aerossóis.

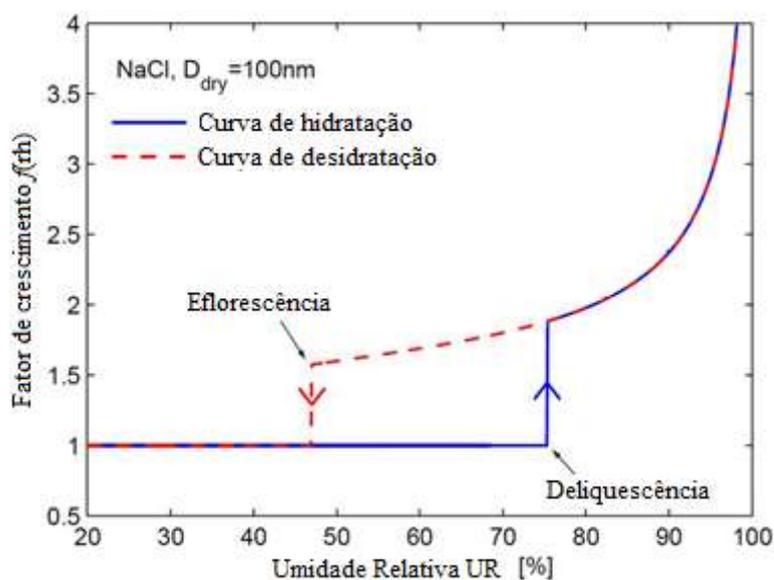


Figura 3.11 – Crescimento higroscópico de uma partícula de NaCl de diâmetro inicial $D_{dry} = 100\text{ nm}$, mostrando uma típica curva de histerese. (Granados-Munõz, 2014)

As propriedades ópticas, como coeficiente de extinção ou retroespalhamento são bastante dependentes da umidade relativa para aerossóis higroscópicos. A quantificação do efeito da umidade relativa nestas propriedades é necessária para estimar adequadamente a forçante radiativa devida aos aerossóis (Charlson, 1992; Haywood, 2000; Im, 2001; Ross, 1008). Van Dorland et al (1997) estimaram que a forçante radiativa média anual global de aerossóis de sulfato é -0.36 W/m^2 , quando assumimos uma umidade relativa média uniforme 80% e -0.32 W/m^2 quando variações locais são consideradas. Kotchenruther et al (1999) mostraram que os aerossóis presentes na costa oeste do Estados Unidos a uma umidade relativa de 80% são ao menos duas vezes mais eficientes na forçante radiativa quando comparados aos aerossóis em uma umidade relativa de 30%.

Esta dependência das propriedades ópticas foi analisada em detalhes há algumas décadas. (Hänel, 1976). Como todos os parâmetros necessários à solução da equação de Köhler nem sempre são conhecidos, uma parametrização mais simples foi proposta por Hänel e amplamente adotada na literatura. O aumento no diâmetro das partículas de aerossóis devido

ao seu crescimento higroscópico é conhecido como fator de crescimento por higroscopicidade, e usualmente é definido da seguinte forma:

$$f_{(RH)} = \frac{\beta_i}{\beta_{ref}} \quad (3.3.4)$$

onde β_{ref} é o coeficiente de retroespalhamento a uma umidade relativa de referência e β_i é o coeficiente de retroespalhamento de aerossóis submetidos a níveis de umidade relativa maiores que o de referência, e que se espera ser também maior que o de referência (pode ser outro parâmetro óptico, como a extinção). De fato, o retroespalhamento dos aerossóis apresenta tanto uma dependência do índice de refração como do tamanho da partícula. Há uma diminuição no índice de refração conforme a o aumento da umidade relativa mas este efeito não é suficiente para compensar o efeito do crescimento do diâmetro da partícula, e o efeito do tamanho domina, causando o aumento do retroespalhamento (Feingold e Morley, 2003)

A umidade relativa de referência é também chamada de “seca”, porque os estudos de higroscopicidade de aerossóis são tradicionalmente feitos em câmaras de umidade controlada, onde uma amostra da população de aerossóis é seca e depois submetida a umidades relativas crescentes, em condições controladas. Esses valores de referência estão tipicamente entre 20% e 40%. São mais comumente usados os Tandem Differential Mobility Analysers (H-TDMA) (Brechtel, 1999), ou nefelômetros (Zeiger, 2013; Kotchenruther, 1999; Ross; 1998), com componentes gerados em laboratório ou amostras padrão de aerossóis. As limitações das câmaras acontecem pela condensação de água nos espelhos refrigerados, impedindo que o estudo do crescimento por higroscopicidade seja feito em umidades relativas superiores a 85%, região onde o crescimento dos aerossóis é mais pronunciado. Também acontece a perturbação da população de aerossóis. (Feingold e Morley, 2003)

Feingold e Morley (2003) mostraram a habilidade de um LIDAR de comprimento de onda único em prover informação sobre o ganho de água por aerossóis em uma camada limite planetária com cobertura de nuvens e bem misturada. A habilidade de verificar o fator de crescimento higroscópico com um LIDAR de comprimento de onda único é baseada no fato de que, se uma população de aerossóis está mudando sua distribuição de tamanho, então espera-se verificar uma mudança nos valores medidos de retroespalhamento e no coeficiente de extinção. (MacKinnon, 1969)

O método LIDAR para determinação do crescimento higroscópico tem inúmeras vantagens, incluindo o fato de que o aumento do retroespalhamento devido a mudanças no RH é medido sob condições ambientais ambientes e não perturbadas e a as medidas podem ser feitas até muito próximo da saturação.

Usando a parametrização proposta por Hänel, o fator de crescimento por higroscopicidade pode ser ajustado à seguinte equação:

$$\frac{\beta_i}{\beta_{ref}} = \left(\frac{1 - RH}{1 - RH_{ref}} \right)^{-\gamma} \quad (3.3.5)$$

onde o fator exponencial γ é um fator de ajuste empírico e é tão maior quanto mais higroscópica for a população de aerossóis.

Durante o NASA Discover-AQ (descrito em detalhes no capítulo 4), Ziemba et al (2011) estudaram o comportamento higroscópico dos aerossóis no corredor Washington-Baltimore usando nefelômetros a bordo de avião. Foi possível modelar a extinção de aerossóis do ambiente ($\sigma_{scat,amb}$) usando $f_{(RH)}$ e uma medida da umidade relativa do ambiente RH_{amb} através das seguintes equações:

$$\sigma_{scat,amb} = \sigma_{scat,dry} \left[\frac{1 - \frac{RH_{amb}}{100}}{1 - \frac{RH_{dry}}{100}} \right]^{-\gamma} \quad (3.3.6)$$

$$\gamma = \frac{\ln \left[\frac{\sigma_{scat,wet}}{\sigma_{scat,dry}} \right]}{\ln \left[\frac{100 - RH_{dry}}{100 - RH_{wet}} \right]} \quad (3.3.7)$$

Percebe-se então que o parâmetro empírico de ajuste depende da umidade relativa de referência adotada para o conjunto de dados.

4 – Instrumentação

4.1 – O Sistema Raman LIDAR do CLA IPEN

O sistema LIDAR utilizado neste estudo é chamado MSP-Lidar I (LIDAR do Município de São Paulo) e pertence à Rede Latino-americana de LIDAR (Guerrero-Rascado, 2014) (LALINET - <http://lalinnet.org/>), que por sua vez é uma rede que contribui para o programa Global Atmosphere Watch (GAW) da World Meteorological Organization (WMO) (http://www.wmo.int/pages/prog/arep/gaw/GAW_contr_networks.html).

É uma Raman LIDAR de múltiplos comprimentos de onda, operado pelo Grupo de Aplicações de Lasers em Pesquisa Ambiental do Centro de Lasers e Aplicações (CLA), do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), em São Paulo (-23°56' S, 46°74' O, 740m acima do nível do mar). É um sistema coaxial monoestático, apontado verticalmente para o zênite, operando com um laser comercial Nd-YAG da Quantel, modelo Brillant B, com um comprimento de onda fundamental de 1064nm, e com geração de segundo harmônico em 532nm e terceiro harmônico em 355nm, respectivamente, a uma taxa de repetição de 10Hz. A energia de saída por pulso é de 850mJ para 1.064nm, 400mJ para 532nm e 230mJ para 355nm. A duração do pulso é de 6 ± 2 ns.

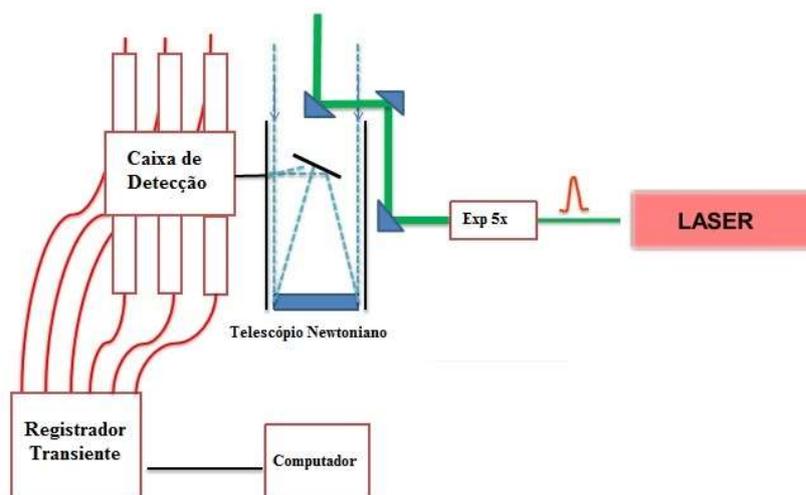


Figura 4.1 – Representação esquemática do sistema MSP-LIDAR I

O feixe de laser tem um diâmetro médio de 9mm e é dirigido para um expansor de feixe (expande os três comprimentos de onda), a qual aumenta o diâmetro do feixe em cerca de 5 vezes, com uma divergência de menos de 0,1mrad. O feixe de laser expandido é então dirigido para a atmosfera através de um segundo conjunto de espelhos (periscópio).

Um telescópio de diâmetro 30cm (distância focal de 1,5m) é usado para coletar a luz retroespalhada do laser. O campo visual do telescópio (FOV) pode ser ajustado, utilizando um pequeno diafragma. O sistema é atualmente utilizado com um FOV fixado em 0,1mrad, o que permite a sobreposição (overlap) completa entre o campo visual do telescópio e do feixe de laser em altitudes superiores a 1000m acima do nível do solo. Este valor de FOV, em conformidade com o sistema eletrônico de detecção, permite a sondagem da atmosfera até a troposfera livre. A caixa de detecção recolhe os comprimentos de onda retroespalhados e os separa em 6 diferentes canais (o elástico 355nm e os correspondentes sinais Raman do nitrogênio em 387nm e de vapor de água em 408nm; e o elástico 532nm e os correspondentes sinais Raman do nitrogênio em 607nm e o vapor de água em 660nm) utilizando uma combinação de filtros de passa-alta e filtros de passa-baixa. Cada feixe separado é direcionado para filtros espectrais de banda estreita ($532 \pm 1,0\text{nm}$ FWHM, $355 \pm 1,0\text{nm}$ FWHM, $387 \pm 0,25\text{nm}$ FWHM, $408 \pm 0,25\text{nm}$ FWHM, $607 \pm 0,25\text{nm}$ FWHM, $660 \pm 0,25\text{nm}$ FWHM) e, em seguida, dirigidos para tubos fotomultiplicadores (PMTs). Tubos fotomultiplicadores R7400 da Hamamatsu são utilizados para todos os canais, com exceção de 607nm e 660nm, onde são usados tubos R9880U-20. O R9880U-20 tem uma melhor eficiência quântica (cerca de 20%) na região entre 550-700nm, melhorando a razão sinal-ruído do fraco sinal Raman nestes comprimentos de onda.

Os sinais dos PMTs são digitalizados por um registrador transiente TR 20-80/160 para 532nm, TR 20-160 para 355nm, 387nm e 408nm e TR 20-40 para 607nm e 660nm, todos fornecidos pela LICEL. Eles são registrados tanto no modo analógico como em contagens de fótons. Correções de ruído de fundo a corrente escura são aplicadas antes da análise.

Na aquisição de dados para este trabalho apenas o canal 355nm foi utilizado, e correspondentes canais Raman para o vapor de água e nitrogênio. A razão para esta escolha é que neste comprimento de onda a transmissão atmosférica é superior, melhorando a razão sinal-ruído para os canais Raman. Os dados foram adquiridos durante a noite (das 21:00 UTC às 01:00 UTC), e integrados a cada 5 minutos. A resolução espacial vertical é de 15 metros.

4.2 – Modificações no antigo sistema LIDAR para medidas de vapor de água

Durante os anos de 2010 e 2011 várias adaptações foram feitas ao sistema LIDAR para que ele fosse capaz de detectar o vapor de água atmosférico e adquirisse a configuração descrita

na seção anterior. Uma primeira tentativa de medida de vapor de água foi feita em 2010 com a caixa de detecção que originalmente compunha o sistema (Figura 4.3). Essa caixa e detecção possuía três canais, o de detecção do sinal elástico em 355nm (segundo harmônico do laser), e os sinais Raman do nitrogênio (387nm) e do vapor de água (408nm). Dois divisores de feixe, o primeiro transmitindo em $\lambda > 360\text{nm}$ e o segundo transmitindo em $\lambda = 387\text{nm}$ e refletindo em $\lambda = 408\text{nm}$ e um espelho transmitindo em $\lambda = 355\text{nm}$ formavam a primeira configuração (Figura 4.3a). Após testes com a caixa e verificados problemas como penetração de luz externa e a pequena potência do sinal de vapor de água detectado. Os dois divisores de feixe foram então substituídos por apenas um que transmitia em $\lambda > 360\text{nm}$, e o canal de vapor de água foi inativado (figura 4.3b) Também verificou-se a necessidade da substituição do laser para aumentar a energia do feixe emitido.



Figura 4.2 – 1) Módulo transmissor do sistema MSP-Lidar1, 2) Módulo receptor do sistema MSP-Lidar composto por um Telescópio Newtoniano, a caixa de detecção de sinal composta por 6 tubos fotomultiplicadores e filtros espectrais, 3) Visão do teto do laboratório com a emissão do feixe nos três comprimentos de onda, com a cor verde dada pelo segundo harmônico em 532nm.

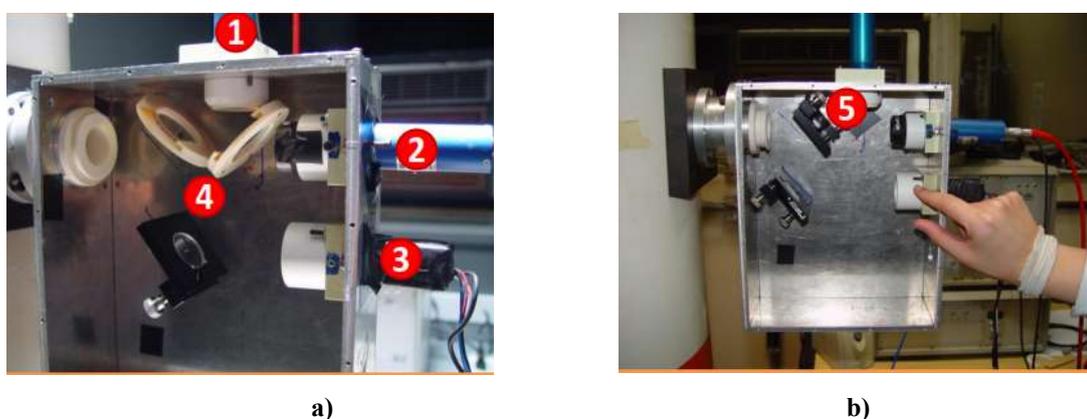


Figura 4.3 – a) Antiga caixa de detecção do LIDAR, com três canais, mostrando o canal Raman de vapor de água em 408nm (1), o canal Raman do nitrogênio em 387nm (2) e o canal elástico 355nm (3), e os separadores de feixe e espelhos (4). b) Configuração da antiga caixa de detecção com o canal de vapor de água inativo (5)

O sistema passou então por uma remodelação, (processo FAPESP 2009/16001-0), compreendendo: **a)** substituição do laser, que era um laser comercial Brillant Quantel Nd:YAG, possuindo um comprimento de onda fundamental de 1064nm, com geradores de segundo e terceiro harmônicos, 532nm e 355nm respectivamente, funcionando a uma taxa de repetição de 20Hz. A energia de saída por pulso era de 100 mJ para o comprimento de onda de 532nm e 40mJ para 355nm. O novo laser é um laser comercial Nd-YAG da Quantel, modelo Brillant B, com um comprimento de onda fundamental de 1064nm, e com geração de segundo harmônico em 532nm e terceiro harmônico em 355nm, respectivamente, a uma taxa de repetição de 10Hz. A energia de saída por pulso é de 850mJ para 1.064nm, 400mJ para 532nm e 230mJ para 355nm; **b)** substituição do sistema de detecção, descrito mais detalhadamente a seguir.

4.2.1 – O novo sistema de detecção

O novo sistema de detecção é um projeto da Raymetrics (<http://www.raymetrics.gr/>) executado pelo MetalCard (<http://www.metalcad.com.br/>). Ele é composto por seis tubos fotomultiplicadores para detecção dos sinais elásticos em 532nm e 355nm, e os sinais Raman em 387nm, 408nm, 607nm e 660nm. A caixa também contém os suportes para os filtros de interferência de banda estreita, lentes colimadoras e os separadores de feixe.

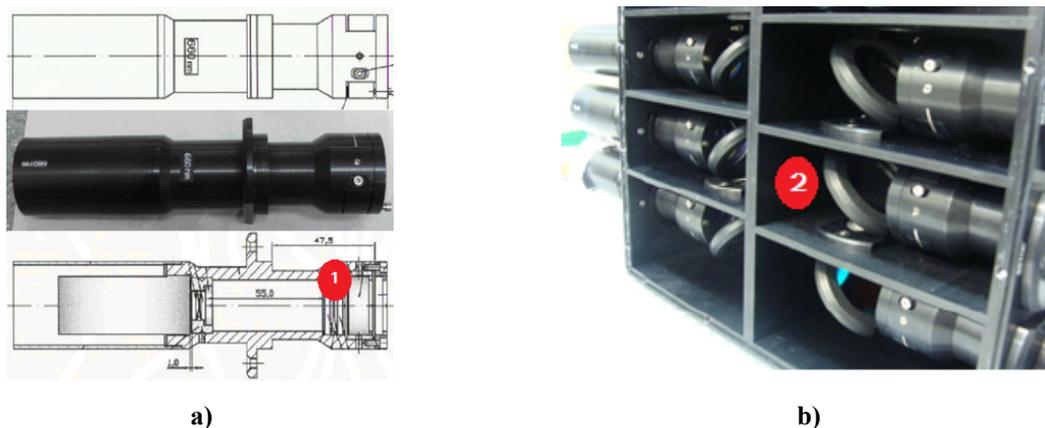


Figura 4.4 – a) Esquema dos suportes para os tubos fotomultiplicadores, com espaço para o filtro de interferência. b) Visão próxima do suporte dos divisores (2).

O sinal do laser retroespalhado na atmosfera retorna e é direcionado para o sistema de detecção, atingindo a íris da caixa de detecção, posicionada no foco do telescópio (1). O primeiro divisor de feixes (2) direciona os comprimentos de onda acima de 510nm para o ramo direito da caixa e os inferiores para o ramo esquerdo, onde são refletidos por um espelho (3). O lado direito da caixa então é responsável pela detecção dos sinais Raman em 607nm e em

660nm, assim como o elástico em 532nm, e o lado esquerdo da caixa é responsável pela detecção dos sinais Raman 387nm e 408nm, além do elástico em 355nm. O sinal elástico é removido primeiramente neste ramo para evitar fluorescência.

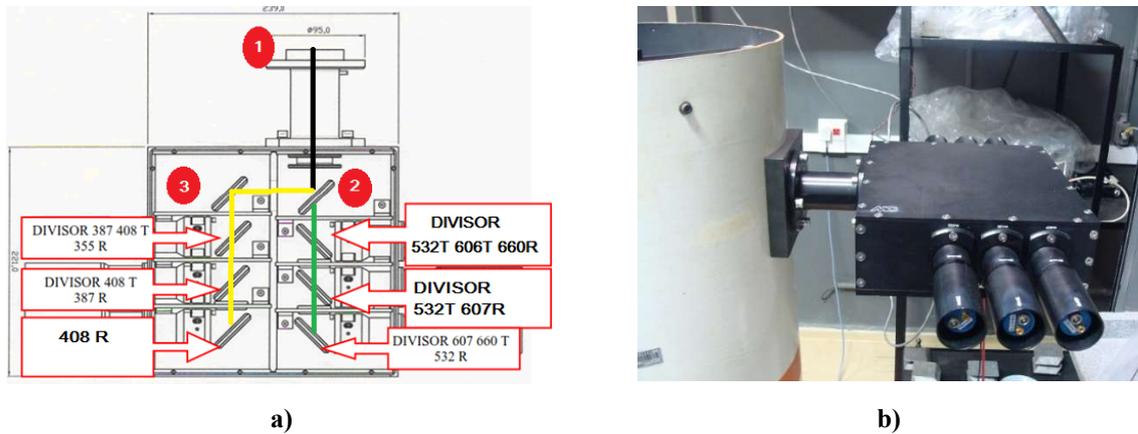


Figura 4.5 – a) Esquema superior da caixa, mostrando a posição dos separadores de feixe (1). Iris da caixa (2). Divisor que reflete comprimentos de onda menores que 510nm. b) Caixa de detecção instalada no corpo do telescópio.

4.3 – O sistema LIDAR Raman da Howard University (HURL)

O HURL (Howard University Raman LIDAR) está situado no campus da Universidade de Howard em Beltsville, Maryland, Estados Unidos, e foi projetado para realizar medidas de vapor de água e de aerossóis na atmosfera, tanto durante o dia como durante a noite.

Este sistema LIDAR é composto de um laser Nd:YAG de três canais, modelo *Continuum Lasers Precision 9500*. Ele é capaz de operar no segundo, terceiro ou quarto harmônicos e é com mais frequência operado no terceiro harmônico (354,7nm), fornecendo uma potência máxima de 14W para esse comprimento de onda. A potência média de operação é de 7 W. A divergência do feixe é de 0,5mrad e o perfil do feixe é próximo de uma gaussiana. O resfriamento é realizado por um sistema de refrigeração de 4kW da Affinity. Filtros de banda estreita são utilizados para medir os sinais elásticos puros rotacionais Raman em 354,7nm, os sinais inelásticos Raman das moléculas de nitrogênio a 386,7nm, e das moléculas de vapor d'água a 407,5nm.

Uma das principais funções desse sistema é caracterizar a distribuição temporal e vertical do vapor d'água e processos dinâmicos na camada limite para avaliação de modelos de mesoscala (Venable, 2011).

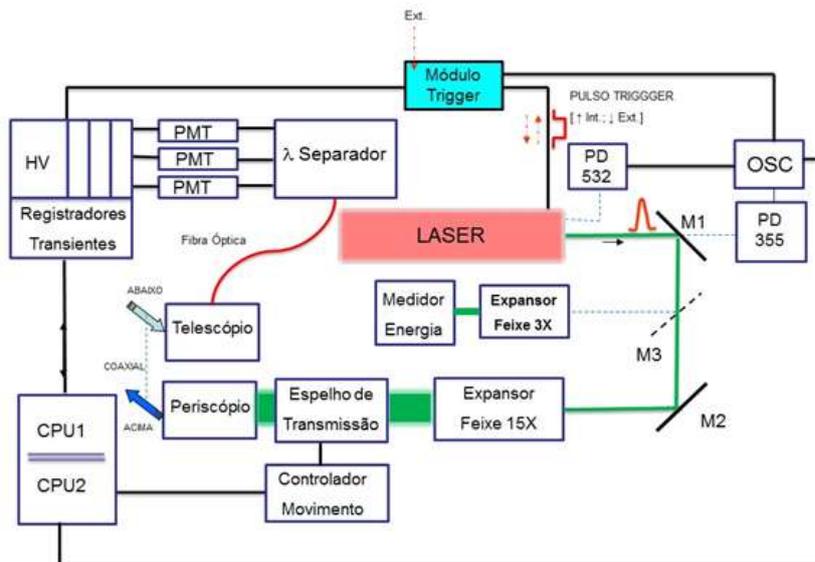


Figura 4.6 – Sistema LIDAR Raman da Howard University (HURL), mostrando a posição do laser e dos elementos ópticos. O espelho indicado em M3 é móvel, permitindo a realização de testes e medição de energia.

Recentemente foi colocada uma janela de um vidro denominado Starphire, um tipo de vidro claro, com baixíssima reflexão, tipo soda-cal, preparado com materiais como carbonato de sódio, cal, dolomita, dióxido de silício, óxido de alumínio e outros.

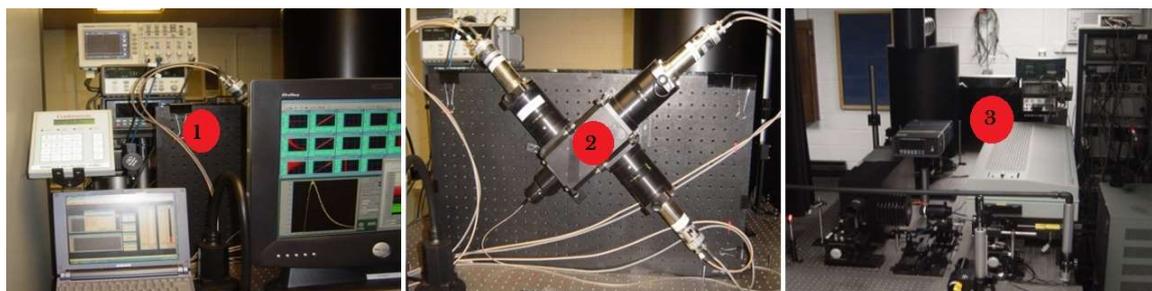


Figura 4.7 – Visão geral do sistema HURL mostrando: (1) Computadores de controle e osciloscópio. (2) Módulo separador do sinal de retorno e (3) Laser

É um tipo comum de vidro utilizado em janelas e recipientes, porém com reduzido teor de ferro, que aumentaria a absorção. Seu índice de refração é de 1.5183 em 588nm, e apresenta transmissão de cerca de 50% na faixa de 350nm e maior que 90% entre 380nm e 680nm (informações do fabricante, para 5.6mm de espessura). Na região do vidro por onde passa o feixe do laser existe uma pequena janela de quartzo, que possui propriedades como baixo coeficiente de expansão térmica ($5.5 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ em uma média de 20°C a 320°C), índice de refração menor que o do vidro comum (1.45 para 587,6nm) e transmissividade em 355nm acima

de 90% (Beder, Bass e Shackelford, 1971). Essa propriedade é necessária uma vez que grande parte das operações do HURL são feitas no terceiro harmônico, ou seja, 355nm.

Tabela 2 – Descrição das principais características e componentes do Sistema HURL

Característica	Descrição
Geometria	Coaxial com o periscópio, apontado para o zênite.
Laser	Continuum Modelo 9500; 3º harmônico do Nd:YAG, 354.7nm, taxa de repetição de 30 Hz, divergência de 0.5 mrad na saída do feixe, diâmetro do laser: 9.5mm, energia de 350mJ por pulso.
Telescópio	Diâmetro 400mm, f# 2.3, Distância Focal Efetiva 920mm, parabólico, Campo Visual nominal 250 mrad; Diâmetro de Abertura 230mm.
Expansor de Feixe	15x, difração limitada a 25.4mm de diâmetro, lentes de entrada com 500mm de distância focal e duas lentes de saída com 150mm de diâmetro, cada uma com 1000mm de distância focal.
Módulo de separação	Sistema de 3 canais com filtros de interferência 354.7nm, 386.7 nm, and 407.5 nm, Lentes colimadoras: 2-Melles LQF066, 50mm de diâmetro. Filtros de Banda Estreita ~ 0.25nm, T ~ 40%, Beam Splitters: T > 90% 380-420, R > 99% off band; T > 90% 405, R > 99% 387nm
PMT	Hamamatsu R1924P, 20mm de diâmetro
Softwares e Aplicativos	Licel/LabView Control Package via PCI-DIO32HS card; rotinas de análise de dados em MATHEMATICA, HTBasic

A colocação de uma janela é importante para que a temperatura da sala possa ser controlada pelos sistemas de condicionadores de ar e também para evitar que haja entrada de partículas de poeira ou gotas de chuva que atingiriam diretamente o espelho do telescópio. Entretanto, deve-se sempre observar se não há formação de orvalho no vidro durante as medidas. Para evitar que isso aconteça, o HURL conta com um sistema de aquecimento ligado diretamente à janela.

O sistema de aquisição de dados consiste em um registrador transiente ótico da Licel Corporation, que é capaz de registrar aquisições simultâneas de sinal analógico e modo contagem de fótons (PC). Uma vez que não linearidades podem ser significantes em certas taxas de contagem de fótons, a detecção combinada de contagem analógica – contador de fótons - pode aumentar o intervalo dinâmico significativamente. O sistema inteiro é controlado via

uma placa PCI-DIO32HS de Interface Labview[®] (<http://www.ni.com/labview/>). Um software foi desenvolvido em MATHEMATICA[®] (<http://www.wolfram.com/>) para subtração de ruído de fundo e corrente escura, correção da função de overlap e correção dos efeitos da temperatura (efeitos estes não discutidos neste trabalho). Essa rotina também realiza o procedimento de “glueing” dos dados coletados e cálculo da ASR e da WVMR.

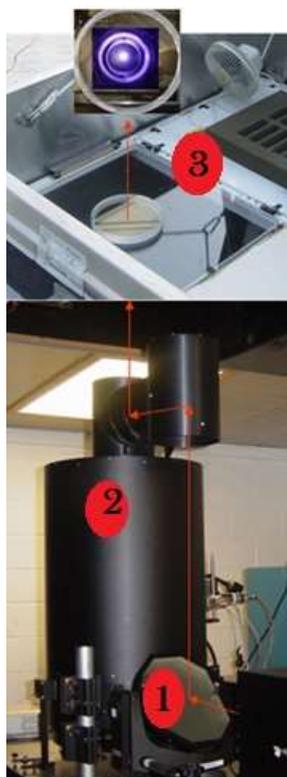


Figura 4.8 – Composição mostrando o espelho de transmissão (1), o corpo do telescópio (2) e a posição da janela de Starphire com a abertura de quartzo (3).

4.4 – Radiosondas

Uma radiossonda é um conjunto de equipamentos e sensores transportado por balões meteorológicos, os quais medem vários parâmetros atmosféricos e os transmitem a um aparelho receptor fixo. As radiossondas operam nas frequências de rádio de 403MHz ou 1680MHz e ambas as frequências podem ser ajustadas ligeiramente para mais ou para menos caso seja necessário.

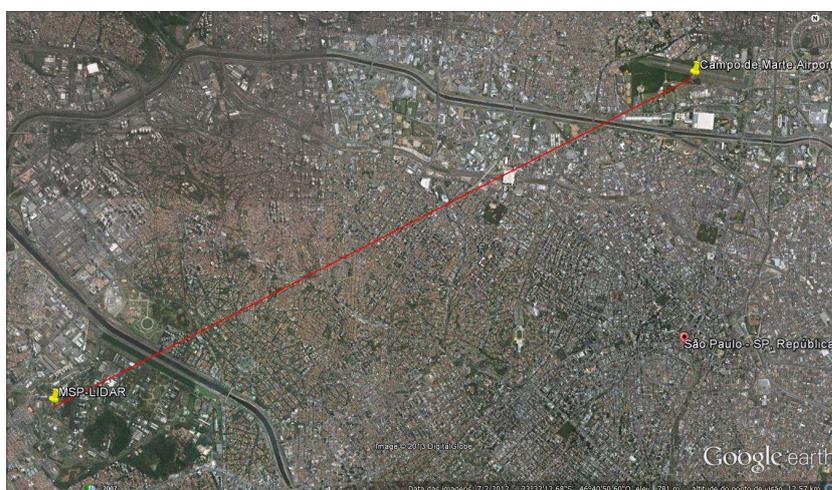
Um balão de borracha ou látex é inflado com hélio ou hidrogênio e carrega a sonda na atmosfera. A máxima altitude alcançada é determinada pelo diâmetro e pela espessura do balão, que termina por romper-se. A maioria das sondas possuiu um pequeno paraquedas para

amortecer a queda e uma etiqueta contendo informações para devolução do dispositivo, caso seja encontrado (o que é bastante raro, cerca de 15% dos dispositivos comuns são encontrados, segundo informações do NOAA (<http://www.noaa.gov/>)). É possível ainda rastrear a posição das sondas usando um radar. O peso típico de uma radiossonda completa é 250g. Algumas sondas são carregadas em aviões e soltas ao invés de serem transportadas por balões. Essas sondas são chamadas de dropsondes.

As sondagens modernas se comunicam com um computador que armazena as variáveis em tempo real. Essas variáveis incluem: tempo de registro do dado, pressão, temperatura, temperatura de orvalho (dewpoint), velocidade do vento, altura, umidade relativa, razão de mistura de vapor de água, latitude e longitude, entre outros. Os dados coletados variam entre os modelos disponíveis no mercado.



a



b

Figura 4.9 – a) Lançamento de uma sonda diurna no Campus de Pesquisas Atmosféricas da Howard University em Belltsville. **b)** Posição relativa entre o MSP-LIDAR1 e as sondagens liberadas no Campo de Marte

As radiossondas utilizadas até o momento nesse trabalho são do tipo Vaisala RS92 (<http://www.vaisala.com>) que operam em 400MHz ou 1680MHz dependendo do modelo. Em particular, foi utilizado o modelo RS92-SGP, que tem informações contínuas sobre velocidade do vento em alta resolução. Foram utilizadas com o propósito de calibração e fornecimento de parâmetros atmosféricos, como pressão e temperatura. As sondas utilizadas em Washington-DC estavam localizadas no mesmo local do HURL e as que forma utilizadas em São Paulo são

liberadas duas vezes ao dia (12UTC e 00UTC) no aeroporto Campo de Marte, distante 12km do MSP-LIDAR1.

Tabela 3 – Descrição das principais características da sonda RS92-SGP

Peso	<90 g
Tamanho	94 mm x 94mm x 60mm
Bateria	Dry Lithium
Frequência	< 20 kHz
Desvio na frequência	+/- 5kHz
Resolução na temperatura	0.1 °C
Acurácia na temperatura	< 0.2°C
Resolução na umidade	1%
Acurácia na umidade	< 5%
Acurácia na pressão	< 1hPa
Acurácia na altura geopotencial	< 20 m
Acurácia na velocidade do vento	< 0.2 m/s
Acurácia na posição horizontal	< 5 m

5 - Metodologia

5.1– Campanhas de aquisição de dados

5.1.1 – NASA DISCOVER-AQ

DISCOVER-AQ (Deriving Information on Surface conditions from Column and Vertically Resolved Observations Relevant to Air Quality) é um experimento conduzido pela NASA que empregou vários instrumentos a bordo de dois aviões para realizar medidas de gases e material particulado em áreas metropolitanas em várias cidades da costa leste dos Estados Unidos. Espera-se também que o experimento contribua para aumentar o entendimento de como o programa de monitoramento da qualidade do ar desenvolvido pela EPA (United States Environmental Protection Agency) poderia ser utilizado para melhorar observações via satélite, contribuindo para previsão da qualidade do ar, melhor determinação de fontes de poluentes e flutuações nos níveis de emissão.

O primeiro seguimento do projeto foi o de coleta de dados, ocorrido ente 1 a 31 de julho de 2011, quando dois aviões sobrevoaram simultaneamente o corredor interestadual 95 entre Washington e Baltimore, coletando dados de ozônio, dióxido de nitrogênio, formaldeído, aerossóis e dióxido de enxofre (figura 5.1).

O primeiro avião voou a aproximadamente 8000 metros e usou tecnologia de sensoriamento remoto para obter amostras de ar da coluna abaixo dele. O outro avião voou a aproximadamente 300 metros coletando amostras de ar nesta altitude. Também realizou vôos em espiral, desde 1500 metros até 300 metros, sobre regiões monitoradas em terra pela EPA, pelo Departamento de Meio Ambiente de Maryland e por várias instituições acadêmicas, incluindo a Howard University. O propósito foi obter um perfil vertical de medidas de poluentes que será utilizado para determinar as ligações entre a poluição medida em superfície e a coluna medida pelo avião.

Os aviões – NASA Langley King Air B-200 e NASA P-3B — fizeram 20 vôos em ulho, cada um com duração de 8 horas. Como o tempo aberto foi necessário às medidas, cada vôo foi agendado com 24 horas de antecedência.

Durante os vôos, o sistema HURL permaneceu em operação contínua, nos dias 2, 3, 5, 10, 11, 12, 14, 16, 17, 18, 20, 21, 22, 23, 24, 26, 27, 28, 29, 30 de julho de 2011, por períodos variáveis. As operações foram determinadas pelo organograma dos vôos.

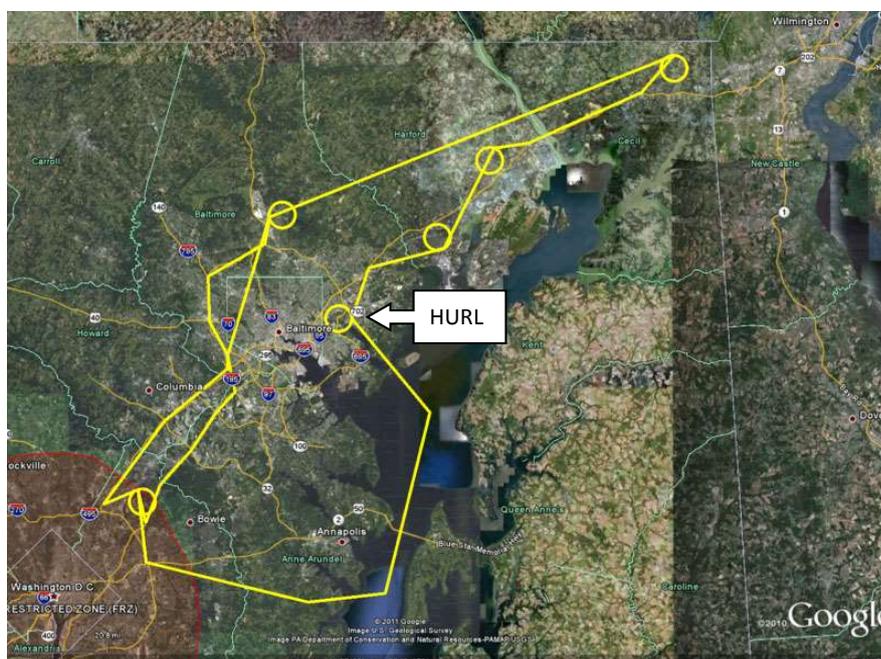


Figura 5.1 – Trajetória de vôo do avião P-3B e os locais onde havia vôo em espiral. O sistema HURL está localizado em um dos locais onde esses vôos eram realizados, na Universidade de Maryland, campus de Beltsville.

De posse dos dados, foram selecionados os dias que apresentavam as condições de interesse para o estudo da higroscopicidade de aerossóis, descritas na seção 5.2.

5.1.2 – Campanhas de inverno 2012, 2013 e 2014

Os meses de inverno em São Paulo são bastante secos, e, ao contrário dos meses de verão, nota-se uma menor nebulosidade e baixos índices pluviométricos. Essas características, associadas a uma alta concentração de aerossóis devido à baixa precipitação e à inversão térmica, tornam as condições apropriadas para o estudo da higroscopicidade com o LIDAR, já que, apesar de nos meses de verão haver mais umidade, a alta nebulosidade e os altos índices de chuva tornam difíceis a ocorrência de dias propícios para as medidas com o instrumento.

Durante os meses de junho, julho, agosto e setembro de 2012, 2013 e 2014 foram realizadas campanhas de medida, objetivando: 1. Quantificar a razão de mistura de vapor de água utilizando o Raman LIDAR; 2. Obter casos adequados para o estudo de higroscopicidade; 3. Realizar a calibração do sistema LIDAR em São Paulo utilizando o método comparativo de sondagem e calibração independente com lâmpada.

5.2 – Escolha dos dados de interesse

Como discutido na seção 3.3.3, espera-se que um aumento na umidade relativa acarrete um aumento no coeficiente de retroespalhamento de aerossóis, sendo que a relação entre esses dois fenômenos é determinada por características físico-químicas da população de aerossóis. Como o presente trabalho se concentra em uma área urbana, espera-se que o material particulado apresente um crescimento higroscópico intermediário entre aerossóis marinhos e aerossóis não higroscópicos, como os provenientes de queimada e os provenientes de poeira mineral.

A metodologia aqui adotada já foi antes descrita na literatura (Feingold e Grund, 1994; Feingold e Morley, 2003; Im e Saxena, 2001; Veselowsky, 2009). Uma condição fundamental para o estudo da higroscopicidade é que a mesma mistura de aerossóis exista em todas as altitudes sendo consideradas. Isso é garantido se a atmosfera está bem misturada por convecção ou se aerossóis semelhantes estão sendo transportados para o site de medidas, o que pode ser garantido pela análise de retrotrajetória. Uma análise da razão de mistura de vapor de água é indicativa das condições de mistura da atmosfera, indicando uma atmosfera bem misturada caso seu valor seja constante com a altitude. O mesmo pode ser esperado se a temperatura potencial também é constante com a altitude.

Uma vez garantidas essas condições, faz-se uma análise dos valores de umidade relativa. Umidades relativas crescentes nas mesmas altitudes onde há constante razão de mistura de vapor de água demonstram maior disponibilidade de água para o crescimento dos aerossóis. Logo, em uma atmosfera bem misturada, uma alteração do retroespalhamento obtido pelo LIDAR nesta região é indicativo de crescimento higroscópico.

As figuras abaixo exemplificam as condições ideais obtidas para um dia de medidas em São Paulo, em 10 de setembro de 2012.

Durante o ano de 2012, houve medidas usando o LIDAR Raman em maio, julho, agosto, setembro e outubro. No ano de 2013, houve medida em fevereiro e de abril a dezembro. Em 2014, as medidas incluídas neste trabalho foram tomadas entre janeiro e julho. No total foram 63 dias de dados. Uma rotina foi construída em MATHEMATICA[®] para avaliar as condições de possível crescimento higroscópico utilizando exclusivamente os dados das radiossondagens lançadas à 00:00 UTC no Campo de Marte em São Paulo. Uma vez identificadas as condições

a partir das sondas, os dados do LIDAR foram analisados em busca da variação crescente do retroespalhamento na mesma altitude onde as sondas apresentaram as condições favoráveis. Essa metodologia permitiu encontrar cinco casos para estudo do crescimento higroscópico, um em 2012, três em 2013 e um em 2014. Esses dados estão apresentados no capítulo 6.

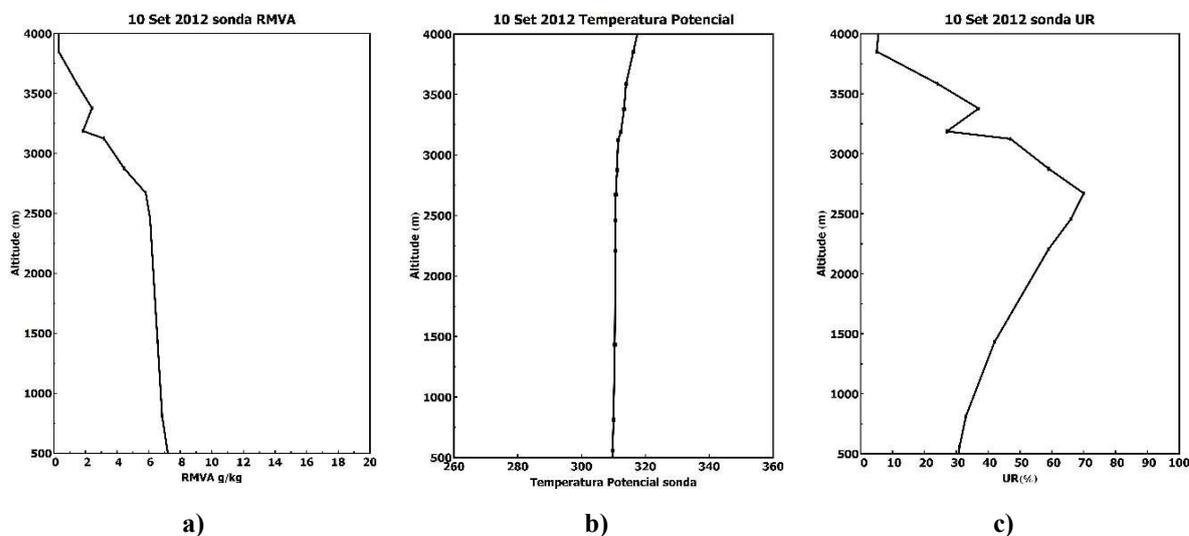


Figura 5.2– Condições suficientes para uma atmosfera bem misturada, e para possível crescimento higroscópico, conforme dados de radiossondagem. **a)** Razão de mistura de vapor de água constante (em torno de 6 g/kg). **b)** Temperatura Potencial constante (em torno de 310K). **c)** Umidade relativa crescente (entre 30% e 70%).

A mesma metodologia foi aplicada na seleção dos dados do HURL, com a diferença de que o retroespalhamento foi obtido a partir da razão de espalhamento de aerossóis (conforme descrito na seção 3.2.6), que é um produto da rotina de análise desenvolvida localmente na Universidade de Howard.

5.3 – Metodologia de Calibração

Como discutido na seção 3.2.3, os perfis de razão de mistura de vapor de água podem ser obtidos a partir da razão entre os canais de nitrogênio e vapor de água, a menos de uma constante.

Neste trabalho, utilizamos a segunda abordagem, comparando os perfis do LIDAR com radiossondagens. No caso do HURL em Washington DC, as sondagens foram lançadas no mesmo lugar onde se encontra o HURL, tanto durante o dia como durante a noite.

Quando os dados do HURL são tomados, é usada uma constante de calibração default, que precisa ser recalculada utilizando a radiossondagem. Para tanto, é necessário selecionar um

conjunto de dados tomados simultaneamente à liberação da sondagem, dividir os dados do HURL pela calibração default (para obter novamente apenas a razão entre os sinais de retorno de vapor de água e de nitrogênio) e realizar uma regressão linear com os dados da sonda para obter a nova constante. Isso é feito no processamento posterior dos dados e é um dos produtos das rotinas de análise do HURL

Para a determinação da constante de calibração do MSP-LIDAR I, um algoritmo desenvolvido pelo Instituto Interuniversitario de Investigación del Sistema Tierra en Andalucía (IISTA-CEAMA), em Granada (Navas-Guzmán, 2014), foi utilizado. Este algoritmo perfaz uma regressão linear convencional pelo método dos mínimos quadrados. Os dados utilizados estão compreendidos entre 1km e 3km acima do nível do solo, região onde o vapor de água é mais abundante e os erros das sondagens são menores (Ferrare *et al.*, 1995), além de garantir um melhor ajuste entre o LIDAR e a sonda em caso de desvio da sonda com a altitude e evitar os erros devidos ao overlap em altitudes inferiores.

Um procedimento iterativo dentro deste algoritmo procura pelo melhor ajuste, fazendo o ajuste inicial, e computando o desvio padrão. Todos os pontos que se encontram mais distantes que um desvio são eliminados. Um novo ajuste então é feito, repetindo o processo até que a inclinação da curva de ajuste varie menos que 1%. Se o número de pontos restantes é menor que 50% do número inicial de pontos, então o ajuste é considerado inválido, e um novo range em altitude pode ser definido.

Os valores das constantes obtidas e respectivos desvios são apresentados nos resultados, no capítulo 6.

5.4– Softwares e algoritmos de análise

5.4.1 - Obtenção da razão de mistura de vapor de água do MSP-LIDAR I

A determinação da razão de mistura de vapor de água é feita a partir da razão entre as potências dos sinais dos canais Raman de nitrogênio e vapor de água, corrigidos para a diferente transmissão diferencial e a menos de uma constante, conforme descrito nas equações 3.2.16 e 3.2.17.

Para a obtenção da razão de mistura de vapor de água e do retroespalhamento a partir dos dados do MSP-LIDAR I, um software desenvolvido pelo Physics Instrumentation Center,

Moscou, Rússia foi utilizado. Este software possui uma interface interativa, e possibilita a obtenção de parâmetros ópticos, como coeficiente de extinção e retroespalhamento, com o uso de diferentes métodos, razão LIDAR, razão de mistura de vapor de água (com a opção de valores pressão e temperatura a partir de modelos ou dados de sondagem), entre outras informações.

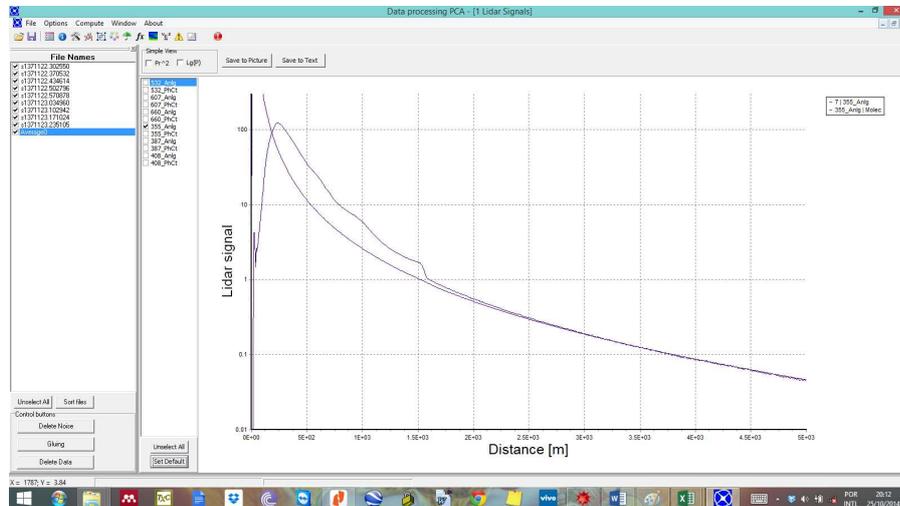


Figura 5.3 – Print da interface do software de análise, mostrando um sinal LIDAR característico em 355nm (aerossóis) e a linha base do sinal molecular obtidos com a sondagem

5.4.2 – O algoritmo HYGROW

De posse dos dados de vapor de água e umidade relativa de ambos os sistemas LIDAR Raman, um algoritmo foi desenvolvido em MATHEMATICA[®] para chegar ao ajuste do fator de crescimento por higroscopicidade a partir dos dias de interesse. Esse algoritmo apresenta várias etapas, e está sumarizado nas subseções seguintes:

a) Verificação das condições atmosféricas para identificação de crescimento higroscópico

As radiossondagens lançadas às 00:00UTC em dias onde houve medidas noturnas obtidas pelo MSP-LIDAR I (63 casos) e as lançadas durante o DISCOVER-AQ (80 casos) foram verificadas para as condições de crescimento higroscópico através da avaliação dos perfis de razão de mistura de vapor de água, temperatura potencial e umidade relativa.

b) A obtenção da umidade relativa a partir da razão de mistura de vapor de água

A determinação da umidade relativa utilizando-se a razão de mistura de vapor de água é feita de posse de alguns parâmetros atmosféricos. Como descrito na 3.1.1, a umidade relativa

é uma relação entre a pressão de vapor de água para determinada condição de pressão e temperatura atmosféricas e a pressão de vapor de saturação, definida como a máxima quantidade de vapor de água suportada por uma determinada massa de ar submetida às mesmas condições de pressão e temperatura.

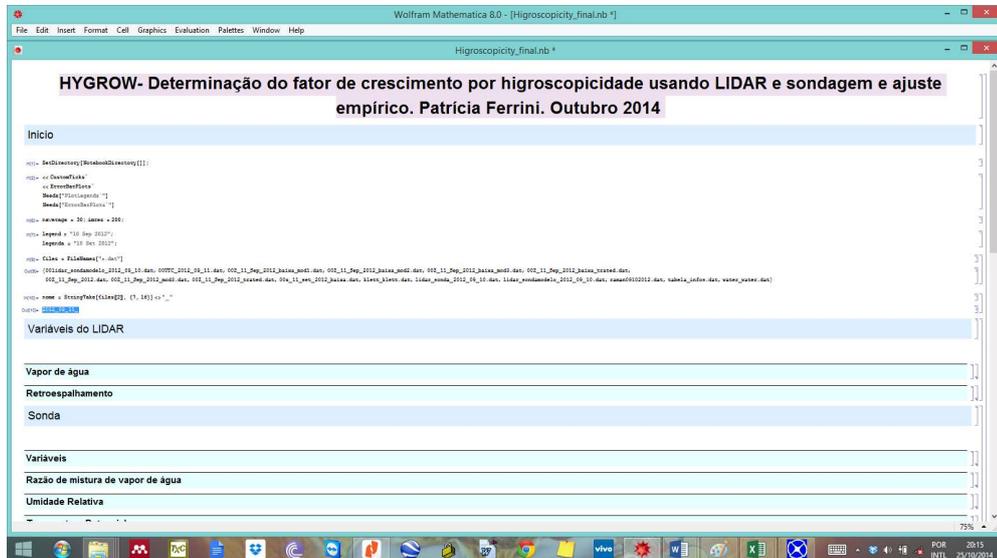


Figura 5.4 – Print da interface do algoritmo de análise HYGROW

A pressão de vapor é definida por Rogers e Yau (1988):

$$e(z) = \frac{p(z)m_{H_2O}}{0.622 + m_{H_2O}} \quad (5.4.1)$$

onde $e(z)$ é a pressão de vapor, $p(z)$ é a pressão atmosférica que deve ser determinada a partir da radiossondagem ou de modelo e m_{H_2O} é a razão de mistura de vapor de água (obtido neste caso pelo LIDAR).

Algumas equações são comumente utilizadas na literatura para determinação da pressão de vapor de saturação da água. Neste trabalho, foram escolhidas duas equações para efeito de comparação. Primeiramente, a equação obtida nas tabelas meteorológicas Smithsonianas (TS) (List, 1951) utilizadas nos trabalhos de Mattis e Ansmann (2002):

$$e_w(z) = 6,107 \exp \left\{ \frac{ma[T(z) - 273]}{mb + [T(z) - 273]} \right\} \quad (5.4.2)$$

onde $e_w(z)$ é a pressão de vaporização de saturação, $m_a=17.84$ ou 17.08 e $m_b = 245.4$ ou 234.2 , para temperaturas acima e abaixo de $273K$, respectivamente. (List, 1951) e $T(z)$ é a temperatura em Kelvin obtida a partir das radiossondagens.

Uma outra formulação utilizada é a de Hyland e Wexler (1983) (HW), que segue abaixo:

$$\begin{aligned} \text{Log}e_w(z) = & \frac{-0.56745359 \cdot 10^4}{T(z)} + 0.63925247 \times 10^1 - 0.96778430 \times 10^{-2} T(z) + & (5.4.3) \\ & 0.62215701 \times 10^{-6} T^2(z) + 0.20747825 \times 10^{-8} T^3(z) - \\ & 0.94840240 \times 10^{-12} T^4(z) + 0.41635019 \times 10^1 \log(T)(z) \end{aligned}$$

Outras formulações existem na literatura e gráficos comparativos entre estas equações e a equação de Goff-Gratch (List, 1951) estão resumidas na figura a seguir. Nota-se que há uma concordância entre elas para valores até $0^{\circ}C$, a partir do qual pode ser encontrada grande divergência.

Como a altitude de seleção dos dados está abaixo de $2500m$, observou-se a concordância entre as equações avaliadas. Utilizou-se neste trabalho, entretanto, a equação 5.4.3, e uma rotina foi desenvolvida em MATHEMATICA[®] para os cálculos.

c) Determinação do retroespalhamento por aerossóis a partir dos dados do HURL

As equações envolvidas no cálculo do retroespalhamento por aerossóis a partir da ASR foram desenvolvidas nas seções 3.2.6. Os dados do HURL são analisados em uma rotina localmente desenvolvida, que não oferecem o retroespalhamento como produto. Então, para este trabalho, uma rotina foi desenvolvida em MATHEMATICA[®] para, a partir da ASR fornecida como produto do HURL obter o retroespalhamento.

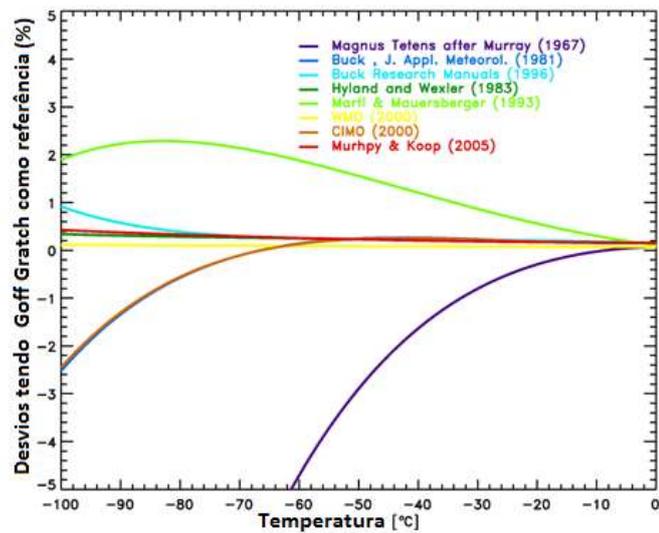


Figura 5.5 – Comparação entre as equações descritas na literatura para cálculo da pressão de vapor de saturação do vapor de água sobre a água líquida com a equação de Goff-Gratch. Fonte: <http://128.138.136.5/~voemel/vp.html>.

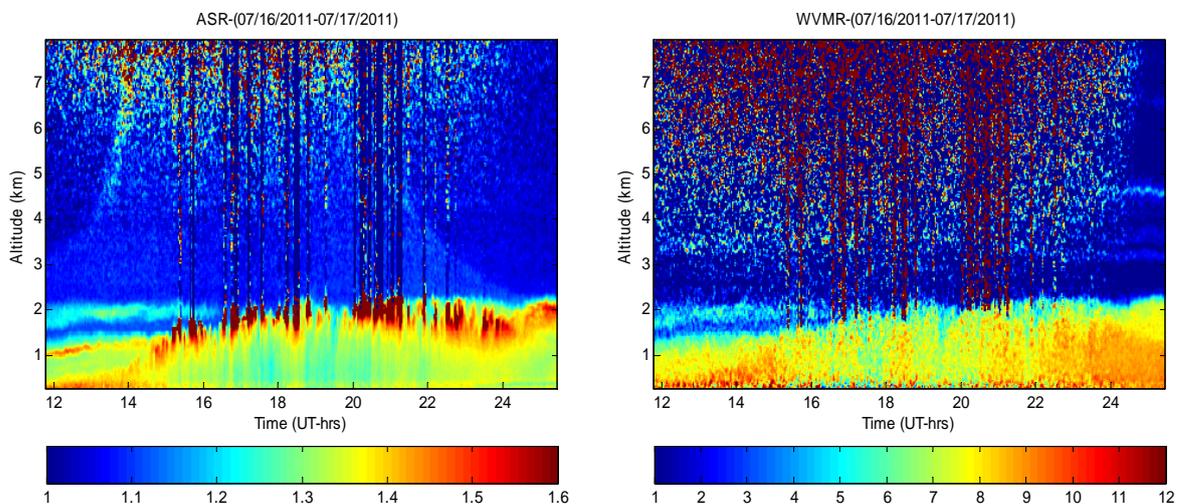


Figura 5.6 – Produtos do HURL: ASR e WVMR em 17/07/2011. Pode-se ver o aumento do retrospalhamento (direita) com atenuação do sinal elástico e a drástica atenuação do sinal Raman (esquerda).

d) Determinação do fator de crescimento por higroscopicidade

O fator de crescimento por higroscopicidade e o ajuste empírico foram definidos nas equações 3.3.4 e 3.3.5, repetidas aqui por motivos de esclarecimento:

$$f_{(RH)} = \frac{\beta i}{\beta_{ref}} \quad (3.3.4)$$

$$\frac{\beta i}{\beta_{ref}} = \left(\frac{1 - RH}{1 - RH_{ref}} \right)^{-\gamma} \quad (3.3.5)$$

Para determinação de $f_{(RH)}$ e de γ , foram escolhidos os dias que apresentavam as condições de atmosfera bem misturada, com crescente umidade relativa e crescente retroespalhamento encontrado pelo LIDAR, num determinado intervalo de altitude. O coeficiente da equação de ajuste proposta por Hänel (1976), foi determinado para os valores de umidade relativa de referência encontrados para cada dia. Como o valor de γ depende da umidade relativa de referência adotada, uma parametrização foi necessária, e escolhemos o valor de referência $RH = 40\%$. A parametrização é feita da seguinte forma: ajusta-se o valor de γ com a umidade relativa de referência encontrada nos dados. A partir daí, calcula-se o valor de $f_{(RH)}$ com essa umidade relativa. Em sequência, todos os dados são divididos por este valor, e um novo γ é ajustado. As diferenças entre os dados parametrizados e não parametrizados, bem como os diferentes valores de γ ajustados estão discutidos nos resultados (capítulo 6).

5.5 - O modelo HYSPLIT

A retrotrajetórias calculadas neste trabalho foram feitas com a o modelo HYSPLIT (HYbrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trayectory) (Draxler e Rolph, 2003), desenvolvido em conjunto pela Agência Nacional de Administração Oceânica e Atmosférica dos Estados Unidos (NOAA) e Agência de Meteorologia da Austrália, que descreve, por simulação computacional, tanto as trajetórias de massas de ar quanto os processos de dispersão e deposição de partículas e trajetória de aerossóis, como poeira vulcânica. O modelo pode ser rodado em uma interface web interativa ou através de um executável que pode ser baixado diretamente do site (www.arl.noaa.gov/HYSPLIT).

Neste trabalho, uma retrotrajetória de três dias de massas de ar chegando a São Paulo e a Beltsville em diferentes níveis de altitude de interesse foram computadas usando a interface web do modelo HYSPLIT_v4. A base de dados Global Data Assimilation System (GDAS) foi usada como base de dados meteorológica para todos os dias.

6 – Resultados e Discussão

Os resultados apresentados neste capítulo correspondem ao período de 2012 a 2014 para os dados obtidos em São Paulo e ao período do Julho de 2011 para os dados obtidos em Washington DC. Ao todo, foram 63 dias de dados noturnos analisados em São Paulo, ao longo de três anos. Para os dados de Washington DC, foram analisados 80 casos, todos dentro do mesmo mês, e o critério de seleção em ambos os conjuntos de dados foi a detecção de potenciais casos de crescimento higroscópico, como descrito na seção 5.2. Além destes critérios, a qualidade dos dados de ambos os sistemas LIDAR foi avaliada. Desta maneira, os casos encontrados para análise de crescimento higroscópico são raros, tanto em um local como em outro, resumindo-se a cinco casos em São Paulo e dois casos em Washington, que serão discutidos detalhadamente nas subseções subsequentes.

Os perfis de vapor de água do MSP-LIDAR I foram obtidos utilizando o software descrito em 5.4, e o perfil de umidade relativa a partir da metodologia descrita em 5.5.1. Já para os dados do HURL, a razão de mistura de vapor de água é um produto do software de análise usado localmente (já calibrado usando as sondagens), assim como a razão de espalhamento de aerossóis (ASR). O perfil de retroespalhamento do HURL foi obtido a partir da ASR, segundo a metodologia descrita em 5.5.2. Os dados da razão de mistura de vapor de água obtidos com o MSP-LIDAR I foram calibrados usando as radiossondagens, usando o algoritmo iterativo de calibração descrito em 5.3

Para todos os dias analisados, retrotrajetórias de 48 horas foram calculadas usando o modelo HYSPLIT, nas respectivas altitudes de interesse e terminando no momento em que a radiossondagens foram lançadas. Esse modelo auxilia na avaliação da origem do aerossol, podendo ser usado na inferência de sua possível composição.

Os perfis verticais de temperatura potencial e razão de mistura de vapor de água foram verificados para análise da constância necessária para uma atmosfera bem misturada. Uma vez preenchidas as condições, o fator de crescimento por higroscopicidade foi calculado de acordo com a equação 3.3.4, e ajustados de acordo com a equação 3.3.5. Esses valores foram então comparados com os dados obtidos na literatura, principalmente com o valor obtido por Veselovskii et al. (2009) *na* costa Oeste dos Estados Unidos, utilizando a extinção de aerossóis como parâmetro óptico. Neste estudo foi obtido o valor de $f_{\alpha}(90\%) = 5$, na presença de um

aerossol continental típico, usando uma umidade relativa de referência de 60%. Conforme já discutido, os valores de γ dependem da composição química dos aerossóis, da distribuição de tamanho e também da umidade relativa de referência. Como além dos estudos feitos por Veselovskii et al. e Granados-Muñoz (2014), não existem muitos outros estudos feitos com LIDAR na avaliação da higroscopicidade de aerossóis publicados nos últimos anos, uma comparação se faz necessária com os dados obtidos a partir de estudos controlado em câmaras para poder contextualizar os resultados. Estes estudos estão baseados no coeficiente de extinção dos aerossóis e não no coeficiente de retroespalhamento, como usado aqui, e frequentemente comparam os valores de $f(85\%)$ e $f(40\%)$ ou menor. Objetivando então comparar os resultados encontrados aqui e os resultados obtidos nestes estudos, foi necessária uma parametrização. Primeiramente, o γ foi obtido no ajuste dos dados do fator de crescimento por higroscopicidade nas umidades relativas de referência, que variam de acordo com o dia estudado. Em sequência, o valor de $f_{\beta}(40\%)$ foi obtido usando este valor de γ . Todos os valores da curva foram então divididos pelo valor de $f_{\beta}(40\%)$ e um novo valor de γ ajustado. Este valor final pode ser usado então para efeitos de comparação.

Quanto ao uso do coeficiente de extinção ou do coeficiente de retroespalhamento, fizemos uma avaliação da configuração óptica em ambos os sistemas LIDAR usados neste estudo. O HURL é um sistema LIDAR Raman projetado e otimizado para estudo de vapor de água, medida esta que é uma razão entre os canais de vapor de água e nitrogênio. Essa divisão faz com que os efeitos do overlap para ambos os canais acabem sendo compensados. Quando se olha apenas para o canal de aerossóis, os efeitos do overlap ficam evidentes, e no caso do sistema HURL, este overlap total está em cerca de 1500 metros. Já para o MSP-LIDAR I este valor está em revisão, mas está acima de 1000 metros. Isso faz com que os efeitos do overlap incompleto sejam muito grandes em altitudes menores, causando uma distorção nos valores obtidos nas propriedades ópticas, principalmente na extinção. Optamos então pelo uso do retroespalhamento em ambos os sistemas. Apesar de medirem propriedades ópticas diferentes, Feingold e Morley (2003) encontraram muito boa concordância entre os valores de f_{β} e f_{α} em um intervalo de umidade relativa entre 85% e 95%.

Para avaliação da incerteza em γ foi feito uma análise de sensibilidade. Com a sondagem, usando 5% UR de variância total dos valores de umidade relativa (variância fornecida pelo fabricante). Para os sistemas LIDAR, primeiramente foi calculada a incerteza no

vapor de água, e depois propagada esta incerteza para a umidade relativa, levando a uma variância total de 10%. Estes valores foram então utilizados para ao cálculo da incerteza em γ .

6.1 – Dados do MSP-LIDAR I

Os dados Raman noturnos do MSP-LIDAR I vêm sendo obtidos desde junho de 2012. Após a modificação do sistema de detecção para que ele fosse capaz de detectar os sinais Raman de nitrogênio e vapor de água, testes de alinhamento e qualidade do sinal foram feitos. Os sinais Raman provenientes do comprimento de onda de 532nm (607nm para o nitrogênio e 660nm para o vapor de água) têm menor transmissividade atmosférica quando comparados aos sinais provenientes de 355nm (387nm para o nitrogênio e 407nm para o vapor de água), e as fotomultiplicadoras que detectam os sinais na região do amarelo tiveram que ser substituídas por modelos de maior eficiência quântica em 2013. Mesmo com essa modificação, os sinais apresentam uma baixa relação sinal-ruído, de maneira que neste trabalho apenas os ramos no ultravioleta foram utilizados.

Para todos os dias de dados do MSP-LIDAR I foram utilizadas radiossondagens lançadas do campo de Marte a 00:00 UTC. Os dados foram tomados das 21:00 UTC à 01:00 UTC do dia subsequente. Para a análise, foram considerados os dados tomados entre 00:00 UTC e 00:30 UTC, concomitantes ao lançamento da sondagem. Em conformidade com o descrito na metodologia, as condições atmosféricas medidas pelas sondagens foram avaliadas, em especial os parâmetros temperatura potencial, umidade relativa e razão de mistura de vapor de água. Os dados utilizados a partir das sondagens não possuem alta resolução espacial, já que não são os dados crus, e sim os obtidos através da Universidade de Wyoming, que possui os dados disponíveis apenas em certas altitudes, que variam de acordo com o dia estudado. Dados em alta resolução certamente seriam melhores para as análises, porém o lançamento das sondagens a partir do Campo de Marte está sob responsabilidade da Aeronáutica e os dados crus não estão disponíveis para a comunidade científica.

6.1.1 - 10 de Setembro de 2012

A avaliação dos dados da sondagem lançada em 11 de Setembro de 2012 às 00 UTC mostra a presença de condições para possível crescimento higroscópico, como é possível observar na Figura 6.1. A faixa em destaque mostra a região onde foi possível observar melhor ajuste entre os dados da radiossondagem e do LIDAR (entre 1537.5 m e 2362.5m) para a

avaliação do crescimento higroscópico. Essa região foi escolhida por se observar um aumento do retroespalhamento do LIDAR, conforme mostrado na Figura 5.2.

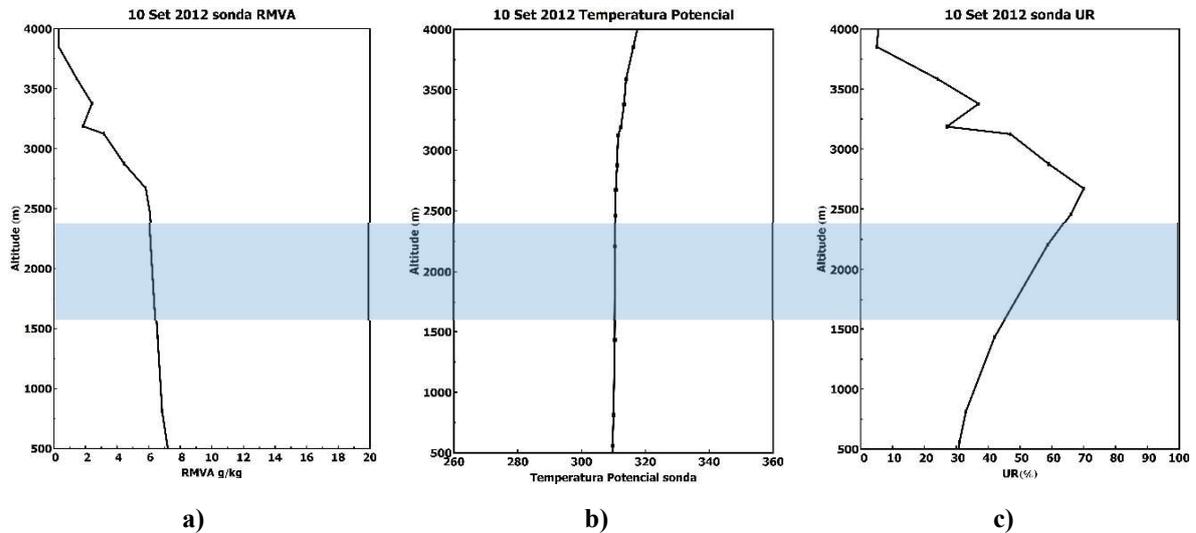


Figura 6.1– Condições suficientes para uma atmosfera bem misturada, e para possível crescimento higroscópico, conforme dados de radiossondagem. **a)** Razão de mistura de vapor de água constante (em torno de 6 g/kg). **b)** Temperatura Potencial constante (em torno de 310K). **c)** Umidade relativa crescente (entre 30% e 70%). A região em destaque compreende as altitudes entre 1537.5 m e 2362.5m

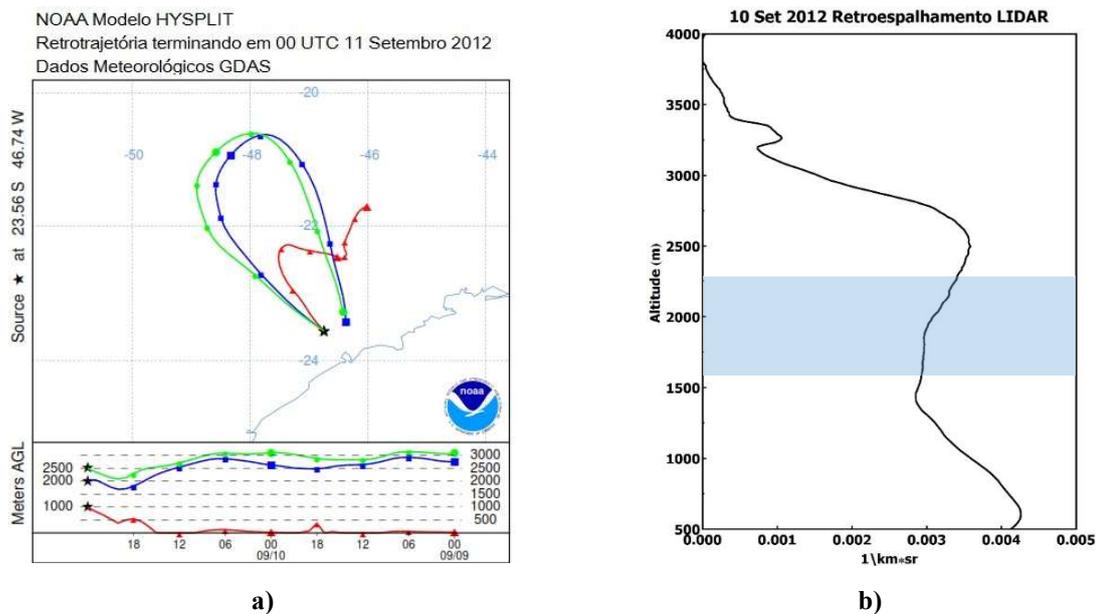


Figura 6.2 – **a)** Retrotrajetória de 48 horas obtida com o modelo HYSPLIT, mostrando a origem continental limpa dos aerossóis superficiais e continental poluída dos aerossóis acima de 1500 metros (região metropolitana de São Paulo). **b)** Retroespalhamento obtido com o LIDAR mostrando região onde há aumento do coeficiente de retroespalhamento, dadas as condições de atmosfera bem misturada. A região em destaque compreende as altitudes entre 1537.5 m e 2362.5m

A retrotrajetória obtida com o modelo HYSPLIT (Figura 6.2) mostra que os aerossóis até 1000 m neste dia são provenientes de baixas altitudes e provavelmente de origem continental limpa, enquanto os aerossóis que se encontram acima de 2000 m são provenientes da própria região metropolitana de São Paulo, compreendendo aerossol continental poluído. Essa região acima de 1500 metros se mostrou de grande interesse, pois foi possível verificar variação no retroespalhamento obtido pelo LIDAR, entre $0.0029 \text{ 1/km}^*\text{sr}$ e $0.0034 \text{ 1/km}^*\text{sr}$ (1,17 vezes maior).

Para este dia, o valor da constante de calibração foi de 1.25 ± 0.06 . O perfil da diferença percentual entre os valores para a razão de mistura de vapor de água obtidos pelo LIDAR e pela sondagem aparecem na Figura 6.3b, enquanto a figura 6.4b mostra o mesmo desvio percentual obtido para a umidade relativa. Dentro da faixa de altitude de interesse são observados os menores desvios (menores que 10%).

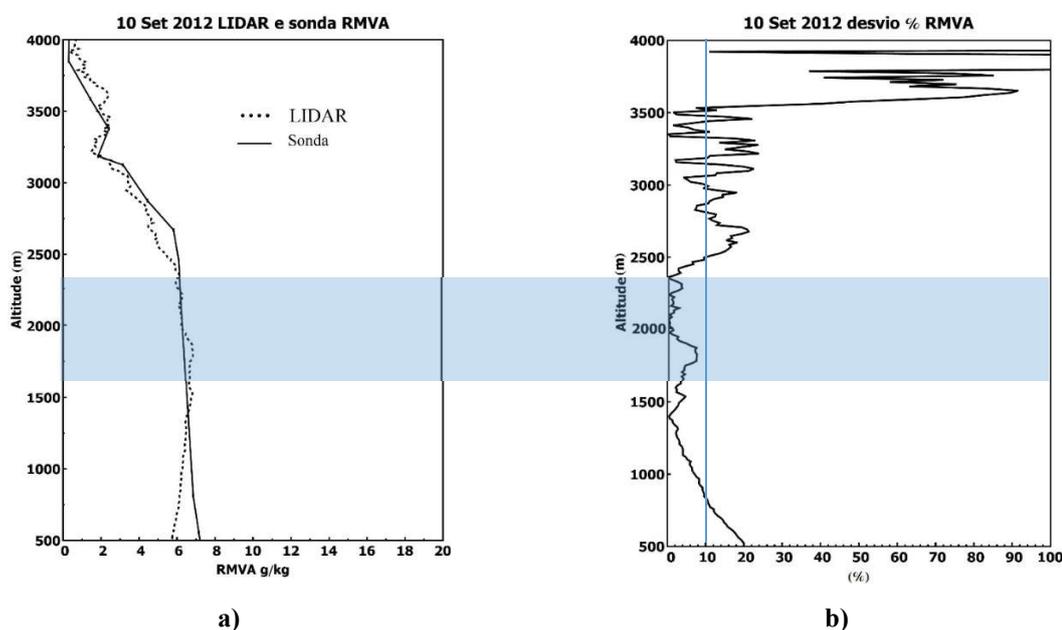


Figura 6.3 – a) Comparação entre a razão de mistura de vapor de água obtida com a LIDAR e com a sondagem, após aplicada a constante de calibração. **b)** Perfil do desvio percentual da razão de mistura de vapor de água obtido com o LIDAR e com a sonda, mostrando que dentro da região de interesse essa variação é sempre menor que 10%.

O umidograma não parametrizado e o parametrizado estão apresentados na figura 6.5. É possível perceber que os valores obtidos pelo LIDAR e pela sonda estão muito próximos, o que já era esperado devido à boa concordância na umidade relativa obtida com ambos instrumentos. A comparação dos valores obtidos com os valores para todos os dias do HURL, bem como valores encontrados na literatura estão sumarizados na Tabela 04 e Tabela 06.

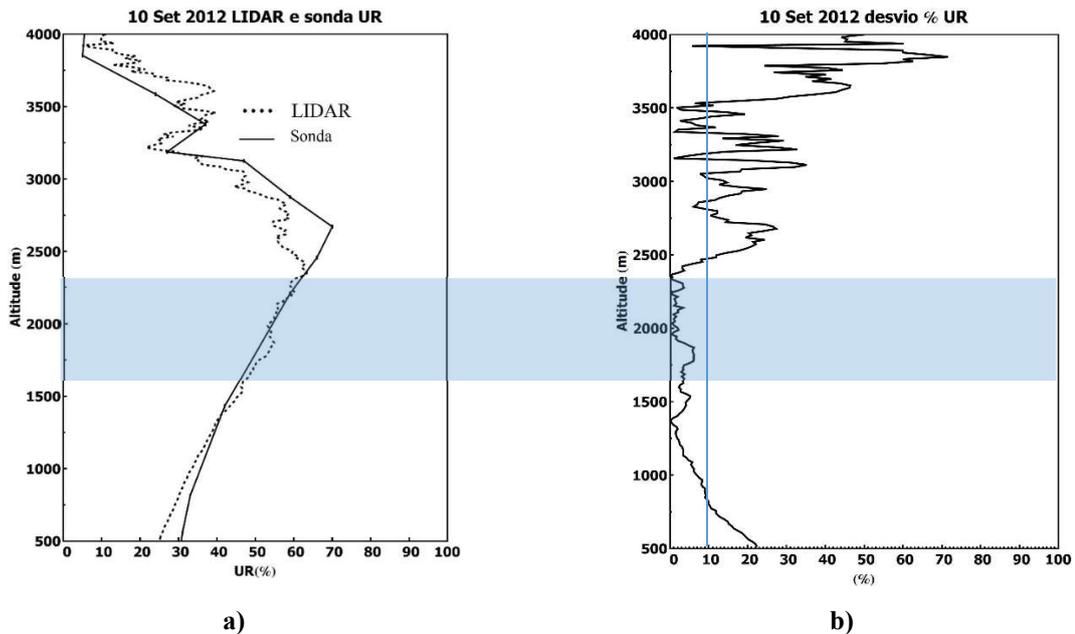


Figura 6.4– a) Comparação entre a umidade relativa obtida com o LIDAR e com a sondagem. Dentro da faixa de interesse para cálculo do crescimento higroscópico, a umidade relativa obtida com o LIDAR variou entre 46% e 63% e a obtida com a sonda variou entre 44% e 63%. **b)** Perfil do desvio percentual da umidade relativa obtida com o LIDAR e com a sonda, mostrando que dentro da faixa de interesse essa variação é sempre menor que 10%.

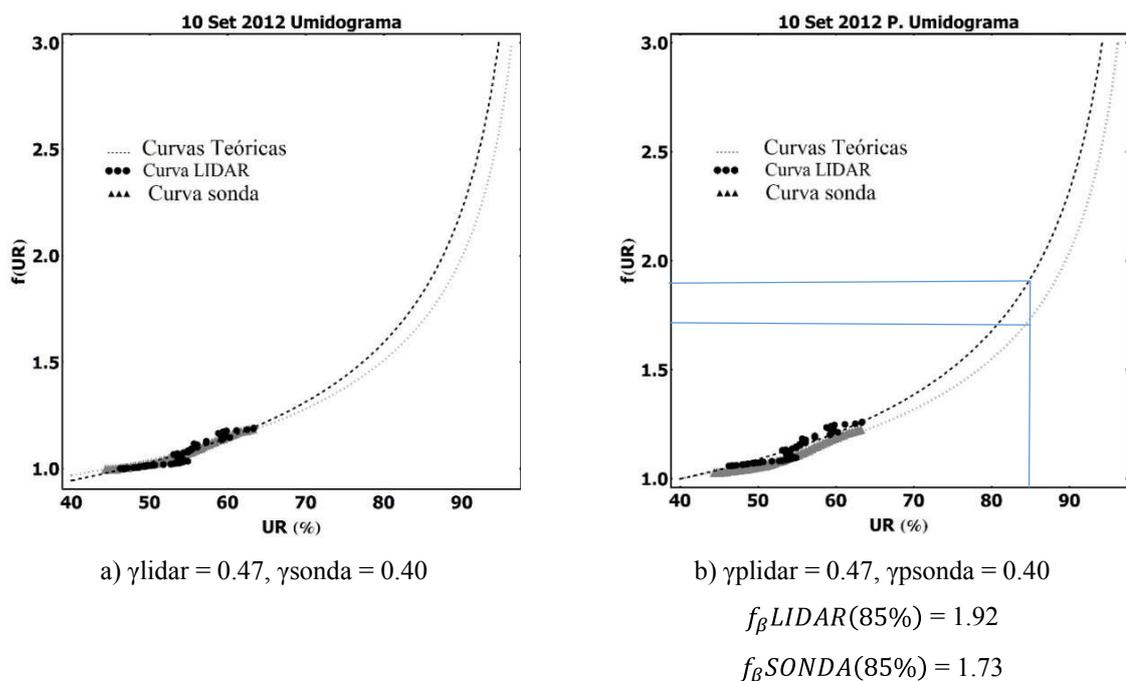


Figura 6.5 – a) Umidograma não parametrizado mostrando o ajuste dos dados à curva teórica, e os valores ajustados de γ para o LIDAR e para a sonda. **b)** Ajuste após parametrização, onde $f_{\beta}(40\%)$ é igual a 1, e os valores de γ parametrizado (γ_p) ajustados para o LIDAR e para a sonda

6.1.2 - 03 de maio de 2013

A avaliação dos dados da sondagem lançada em 04 de Maio de 2013 às 00 UTC mostra a presença de condições para possível crescimento higroscópico, como é possível observar na Figura 6.6. A faixa em destaque mostra a região onde foi possível observar melhor ajuste entre os dados da radiossondagem e do LIDAR (entre 1222.5 m e 1627.5m) para a avaliação do crescimento higroscópico. Essa região foi escolhida por se observar um aumento do retroespalhamento do LIDAR, conforme mostrado na Figura 6.7.

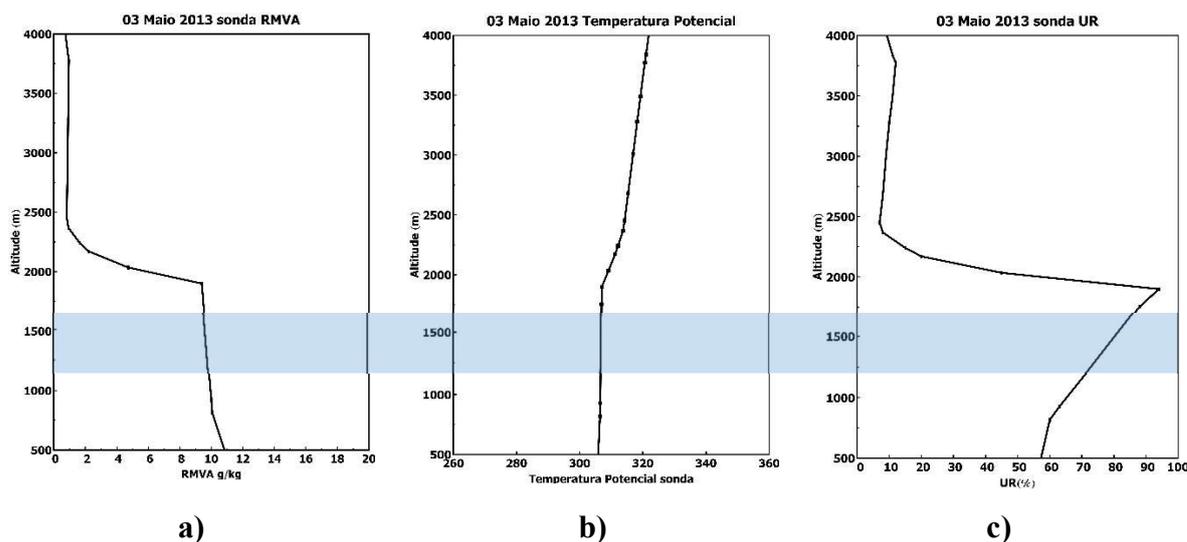
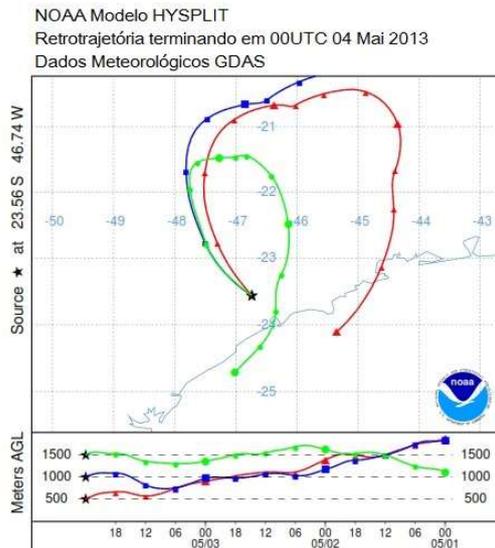
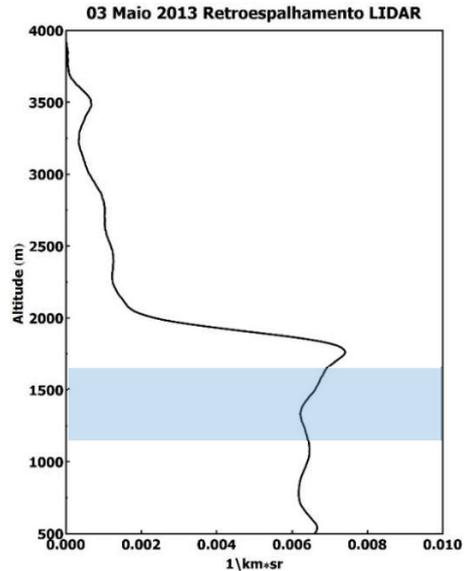


Figura 6.6– Condições suficientes para uma atmosfera bem misturada, e para possível crescimento higroscópico, conforme dados de radiossondagem. **a)** Razão de mistura de vapor de água constante (em torno de 10g/kg). **b)** Temperatura Potencial constante (em torno de 305K). **c)** Umidade relativa crescente (entre 30 e 70%). A região em destaque compreende as altitudes entre 1222.5 m e 1627.5m

A retrotrajetória obtida com o modelo HYSPLIT (Figura 6.7) mostra que os aerossóis na altitude de interesse têm origem mista entre continental limpo e marítimo. A variação no retroespalhamento obtido pelo LIDAR ficou no intervalo entre 0.0063 $1/km*sr$ e 0.0069 $1/km*sr$ (1,09 vezes maior).



a)



b)

Figura 6.7 – a) Retrotrajetória de 48 horas obtida com o modelo HYSPLIT, mostrando a origem continental limpa e marítima dos aerossóis. b) Retroespalhamento obtido com o LIDAR mostrando região onde há aumento do coeficiente de retroespalhamento, dadas as condições de atmosfera bem misturada. A região em destaque compreende as altitudes entre 1222.5 m e 1627.5m

Para este dia, o valor da constante de calibração foi de 1.70 ± 0.02 . O perfil da diferença percentual entre os valores para a razão de mistura de vapor de água obtidos pelo LIDAR e pela sondagem aparecem na Figura 6.8b, enquanto a figura 6.9b mostra o mesmo desvio percentual obtido para a umidade relativa. Dentro da faixa de altitude de interesse são observados os menores desvios (menores que 10%).

O umidograma não parametrizado e o parametrizado estão apresentados na Figura 6.10. É possível perceber que os valores obtidos pelo LIDAR e pela sonda são praticamente idênticos, devido à boa concordância na umidade relativa obtida com ambos instrumentos. A comparação dos valores obtidos com os valores para todos os dias do HURL, bem como valores encontrados na literatura estão sumarizados na Tabela 04 e Tabela 06.

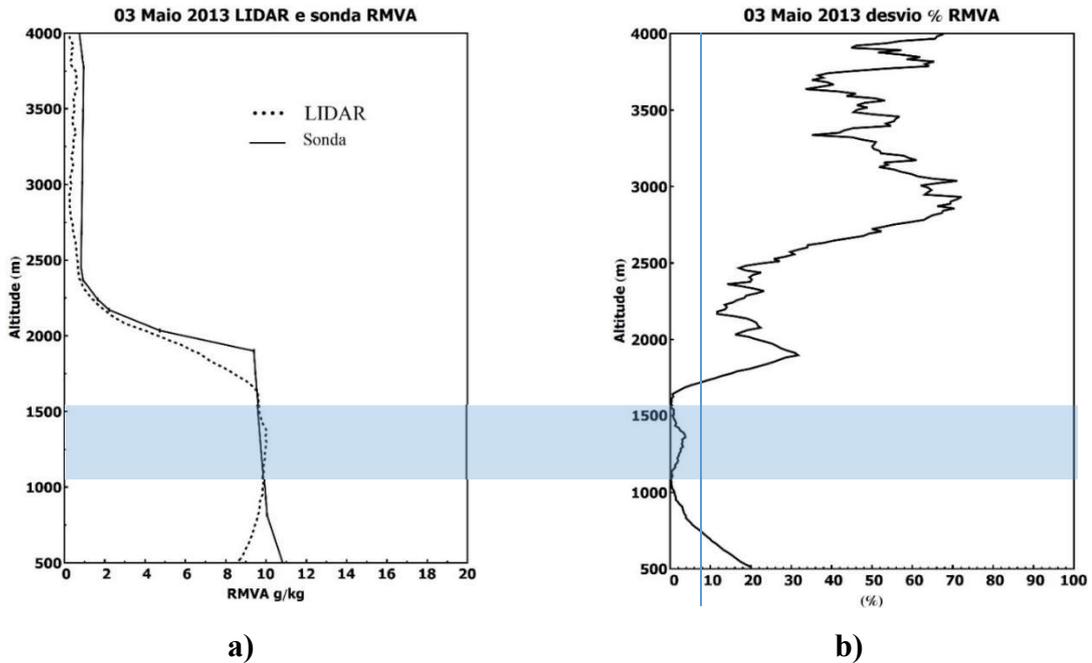


Figura 6.8 – a) Comparação entre a razão de mistura de vapor de água obtida com a LIDAR e com a sondagem, após aplicada a constante de calibração. b) Perfil do desvio percentual da razão de mistura de vapor de água obtido com o LIDAR e com a sonda, mostrando que dentro da região de interesse essa variação é sempre menor que 10%.

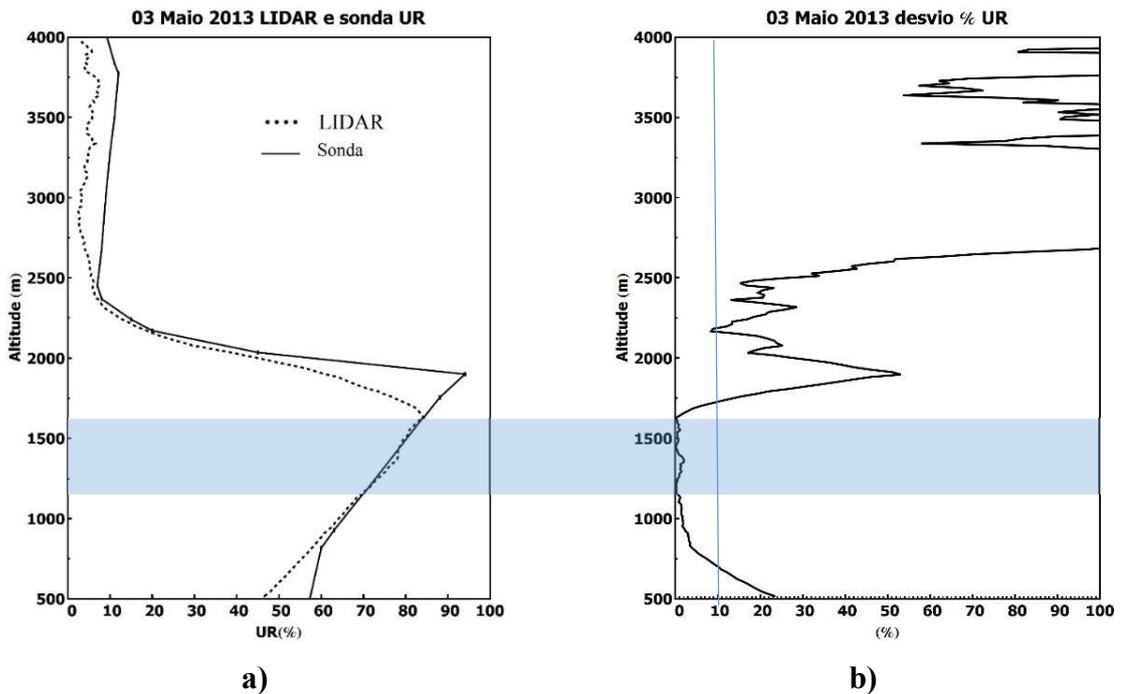


Figura 6.9 – a) Comparação entre a umidade relativa obtida com o LIDAR e com a sondagem. Dentro da faixa de interesse para cálculo do crescimento higroscópico, a umidade relativa obtida com o LIDAR variou entre 72% e 84% e a obtida com a sonda variou entre 71% e 84%. b) Perfil do desvio percentual da umidade relativa obtida com o LIDAR e com a sonda, mostrando que dentro da região de interesse essa variação é sempre menor que 10%.

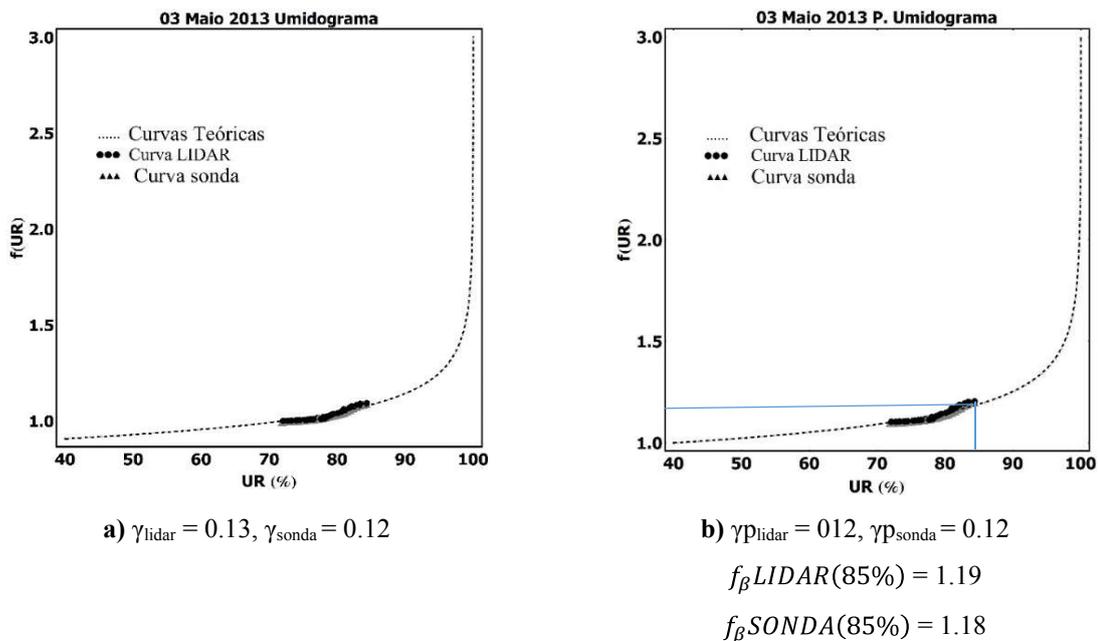


Figura 6.10 – a) Umidograma não parametrizado mostrando o ajuste dos dados à curva teórica, e os valores ajustados de γ para o LIDAR e para a sonda. **b)** Ajuste após parametrização, onde $f_{\beta}(40\%)$ é igual a 1, e os valores de γ parametrizado (γ_p) ajustados para o LIDAR e para a sonda

6.1.3 - 11 de Julho de 2013

A avaliação dos dados da sondagem lançada em 12 de Julho de 2013 às 00 UTC mostra a presença de condições para possível crescimento higroscópico, como é possível observar na Figura 6.11. A faixa em destaque mostra a região onde foi possível observar melhor ajuste entre os dados da radiossondagem e do LIDAR (entre 663.75 m e 945.75m) para a avaliação do crescimento higroscópico. Essa região foi escolhida por se observar um aumento do retroespalhamento do LIDAR, conforme mostrado na Figura 6.12.

A retrotrajetória obtida com o modelo HYSPLIT (Figura 6.12) mostra que os aerossóis são de origem marítima, em todas as altitudes. O retroespalhamento obtido pelo LIDAR na região de interesse variou entre $0.0036 \text{ 1/km}^2\text{sr}$ e $0.0050 \text{ 1/km}^2\text{sr}$ (1,52 vezes maior). O retroespalhamento apresenta um padrão que não condiz com a expectativa de atmosfera bem misturada se formos considerar todo o intervalo de altitude onde a sonda nos dá essa indicação (até 1500m). Devemos lembrar que a sonda e o LIDAR estão a 12km de distância, e que é possível haver variações na atmosfera nesta escala. Por isso, apenas a porção inferior até 1000 metros foi utilizada para análise, já que dentro desta faixa o comportamento do

retroespalhamento foi compatível com uma atmosfera bem misturada. Porém, nesta faixa temos maior influência da distorção dos valores obtidos ao overlap incompleto do LIDAR.

Para este dia, o valor da constante de calibração foi de 2.10 ± 0.03 . O perfil da diferença percentual entre os valores para a razão de mistura de vapor de água obtidos pelo LIDAR e pela sondagem aparecem na Figura 6.13b, enquanto a figura 6.14b mostra o mesmo desvio percentual obtido para a umidade relativa. Dentro da faixa de altitude de interesse são observados os menores desvios (menores que 10%).

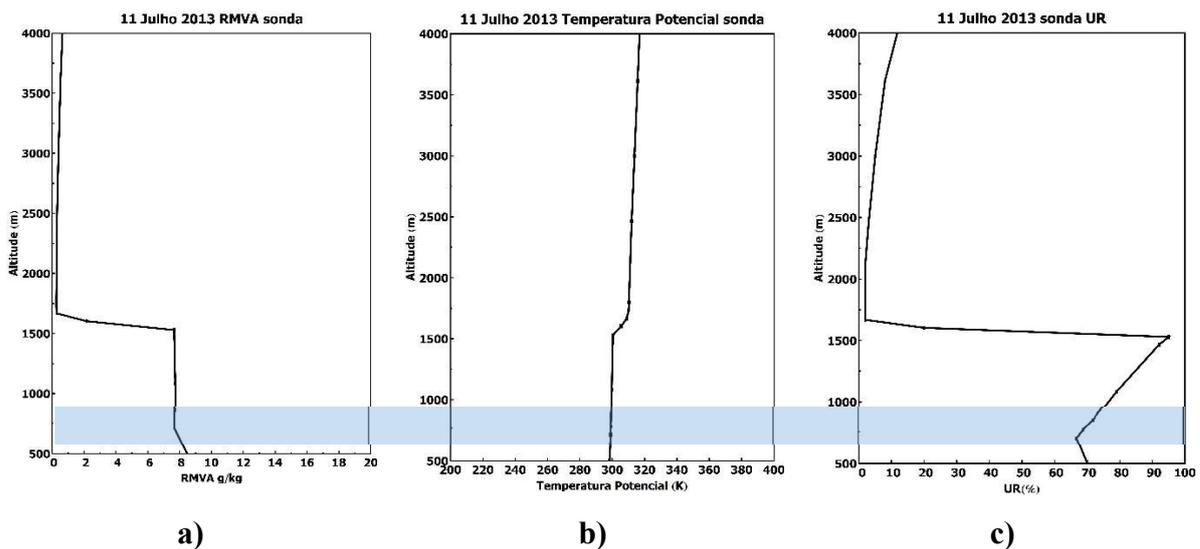
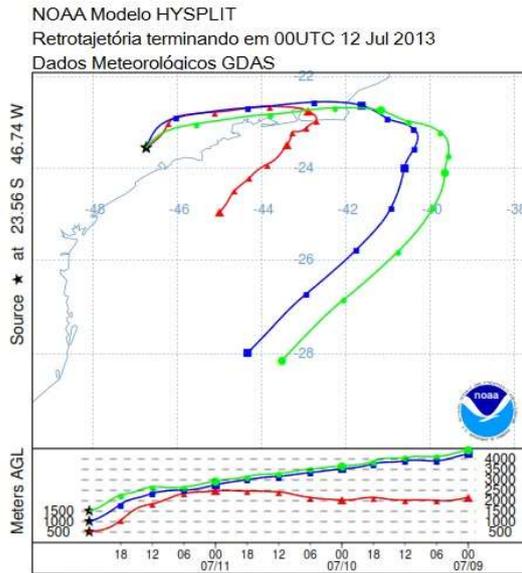
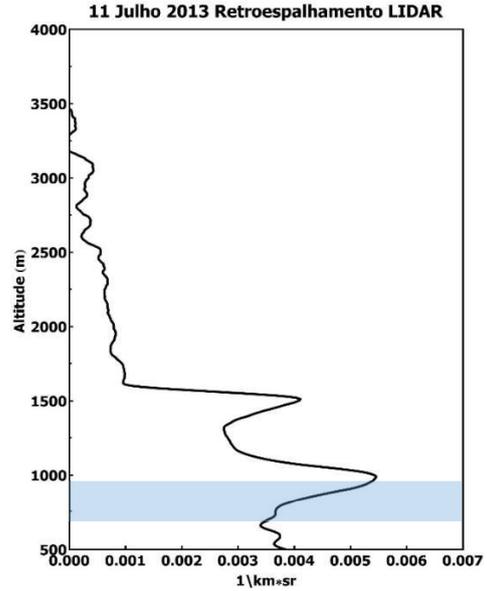


Figura 6.11– Condições suficientes para uma atmosfera bem misturada, e para possível crescimento higroscópico, conforme dados de radiossondagem. **a)** Razão de mistura de vapor de água constante (em torno de 8g/kg). **b)** Temperatura Potencial constante (em torno de 300K). **c)** Umidade relativa crescente (entre 70 e 95%). A região em destaque compreende as altitudes entre 663.75 m e 945.75m

O umidograma não parametrizado e o parametrizado estão apresentados na Figura 5.10. É possível perceber que os valores obtidos pelo LIDAR e pela sonda estão muito distantes, o que já era esperado devido ao que foi discutido em relação à confiabilidade dos dados do LIDAR e também às diferenças notadas no perfil de umidade relativa obtida com ambos os instrumentos na região de interesse. A comparação dos valores obtidos com os valores para todos os dias do HURL, bem como valores encontrados na literatura estão sumarizados na Tabela 04 e Tabela 06.

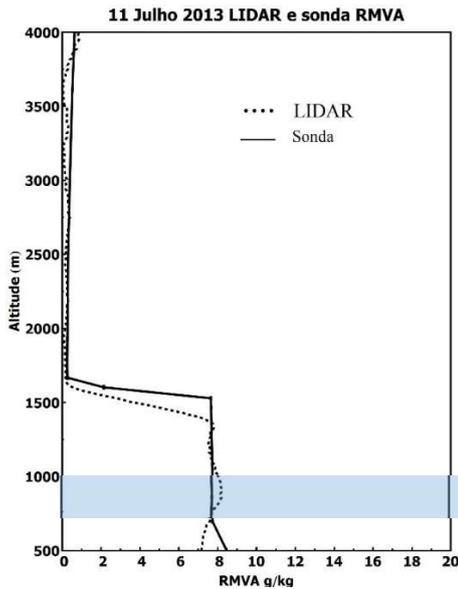


a)

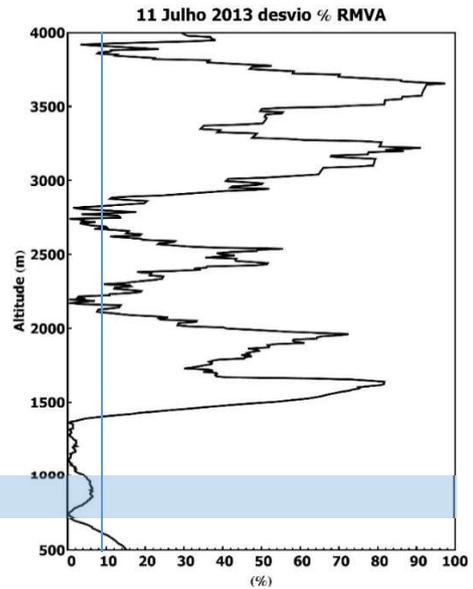


b)

Figura 6.12 – a) Retrotrajetória de 48 horas obtida com o modelo HYSPLIT, mostrando a origem marítima dos aerossóis em todas as altitudes **b)** Retroespalhamento obtido com o LIDAR mostrando região onde há aumento do coeficiente de retroespalhamento, dadas as condições de atmosfera bem misturada. A região em destaque compreende as altitudes entre 663.75 m e 945.75m



a)



b)

Figura 6.13 – a) Comparação entre a razão de mistura de vapor de água obtida com a LIDAR e com a sondagem, após aplicada a constante de calibração. **b)** Perfil do desvio percentual da razão de mistura de vapor de água obtida com o LIDAR e com a sonda, mostrando que dentro da região de interesse essa variação é sempre menor que 10%.

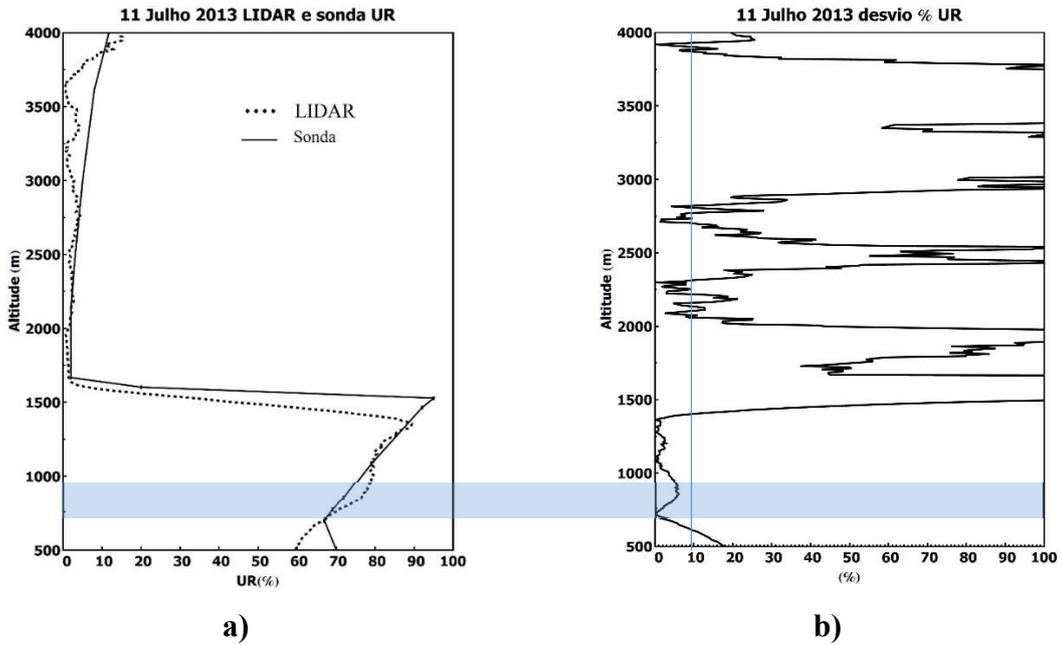


Figura 6.14 – a) Comparação entre a umidade relativa obtida com o LIDAR e com a sondagem. Dentro da faixa de interesse para cálculo do crescimento higroscópico, a umidade relativa obtida com o LIDAR variou entre 64% e 78% e a obtida com a sonda variou entre 68% e 75%. **b)** Perfil do desvio percentual da umidade relativa obtida com o LIDAR e com a sonda, mostrando que dentro da região de interesse essa variação é sempre menor que 10%.

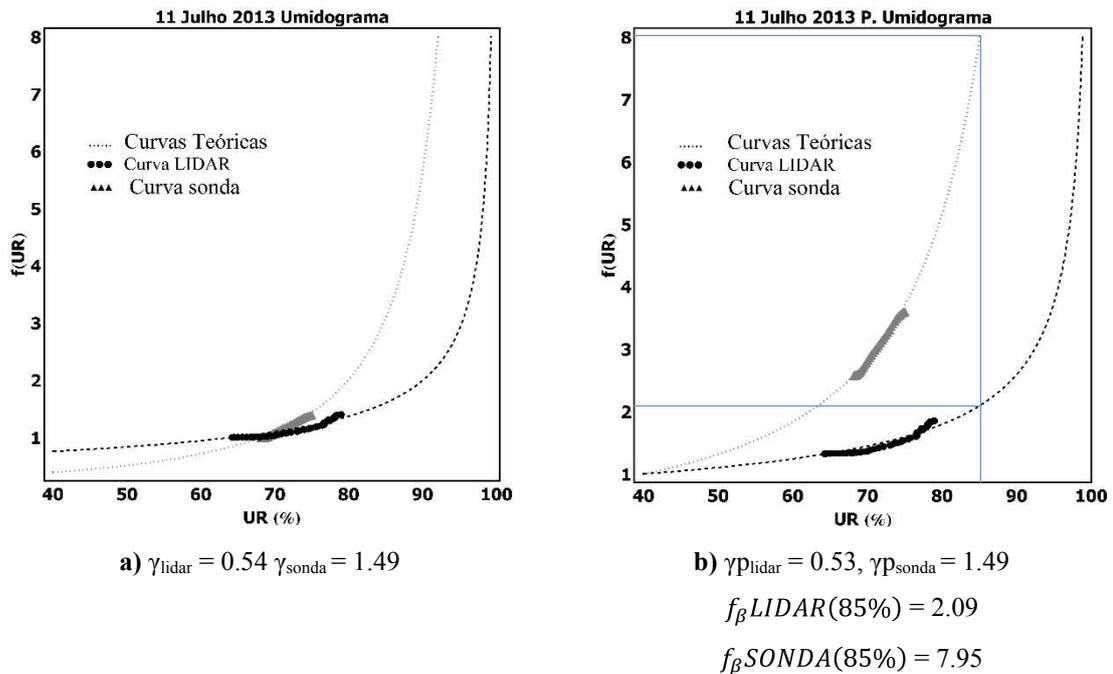


Figura 6.15 – a) Umidograma não parametrizado mostrando o ajuste dos dados à curva teórica, e os valores ajustados de γ para o LIDAR e para a sonda. **b)** Ajuste após parametrização, onde $f_{\beta}(40\%)$ é igual a 1, e os valores de γ parametrizado (γ_p) ajustados para o LIDAR e para a sonda

6.1.4 - 12 de setembro de 2013

A avaliação dos dados da sondagem lançada em 13 de Setembro de 2013 às 00 UTC mostra a presença de condições para possível crescimento higroscópico, como é possível observar na Figura 5.16. A faixa em destaque mostra a região onde foi possível observar melhor ajuste entre os dados da radiossondagem e do LIDAR (entre 1721.25m e 2028.25m) para a avaliação do crescimento higroscópico. Essa região foi escolhida por se observar um aumento do retroespalhamento do LIDAR, conforme mostrado na Figura 5.17.

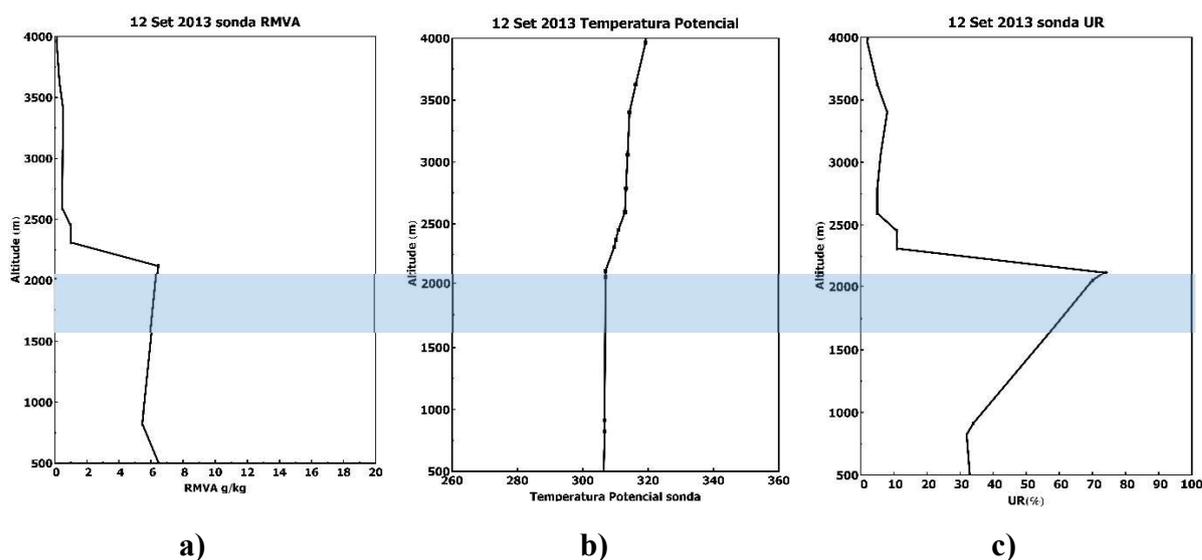
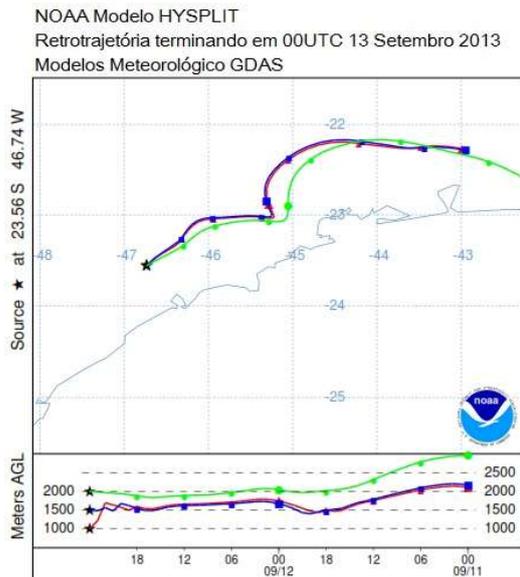


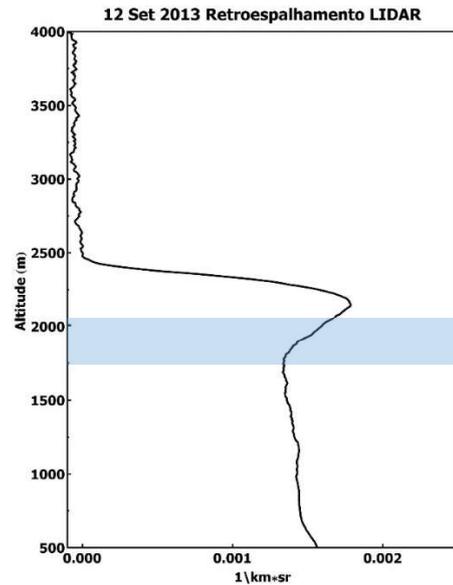
Figura 6.16 – Condições suficientes para uma atmosfera bem misturada, e para possível crescimento higroscópico, conforme dados de radiossondagem. **a)** Razão de mistura de vapor de água constante (em torno de 6g/kg). **b)** Temperatura Potencial constante (em torno de 305K). **c)** Umidade relativa crescente (entre 30% e 70%). A região em destaque compreende as altitudes entre 1721.25m e 2028.25m

A retrotrajetória obtida com o modelo HYSPLIT (Figura 6.17) mostra a origem continental limpa dos aerossóis em todas as altitudes. O retroespalhamento obtido pelo LIDAR variou entre $0.0013 \text{ 1/km}^2\text{sr}$ e $0.0016 \text{ 1/km}^2\text{sr}$ (1,87 vezes maior) na região de interesse.

Para este dia, o valor da constante de calibração foi de 1.92 ± 0.05 . O perfil da diferença percentual entre os valores para a razão de mistura de vapor de água obtidos pelo LIDAR e pela sondagem aparecem na Figura 6.18b, enquanto a figura 6.19b mostra o mesmo desvio percentual obtido para a umidade relativa. Dentro da faixa de altitude de interesse são observados os menores desvios (menores que 10%).

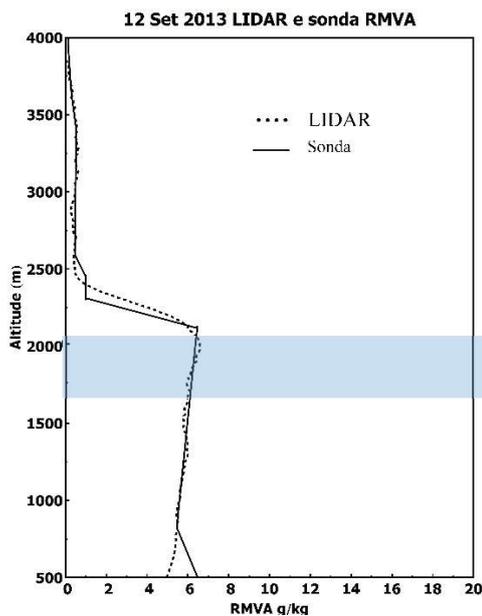


a)

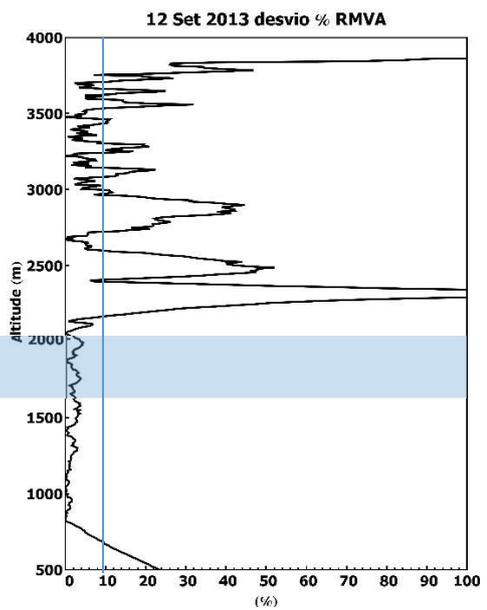


b)

Figura 6.17 – a) Retrotrajetória de 48 horas obtida com o modelo HYSPLIT, mostrando a origem continental limpa dos aerossóis em todas as altitudes. **b)** Retroespalhamento obtido com o LIDAR mostrando região onde há aumento do coeficiente de retroespalhamento, dadas as condições de atmosfera bem misturada. A região em destaque compreende as altitudes entre 1721.25m e 2028.25m



a)



b)

Figura 6.18 – a) Comparação entre a razão de mistura de vapor de água obtida com a LIDAR e com a sondagem, após aplicada a constante de calibração. **b)** Perfil do desvio percentual da razão de mistura de vapor de água obtida com o LIDAR e com a sonda, mostrando que dentro da região de interesse essa variação é sempre menor que 10%.

O umidograma não parametrizado e o parametrizado estão apresentados na Figura 6.20. É possível perceber que os valores obtidos pelo LIDAR e pela sonda diferem, devido às importantes diferenças observadas na umidade relativa. A comparação dos valores obtidos com os valores para todos os dias do HURL, bem como valores encontrados na literatura estão sumarizados na Tabela 04 e na Tabela 06

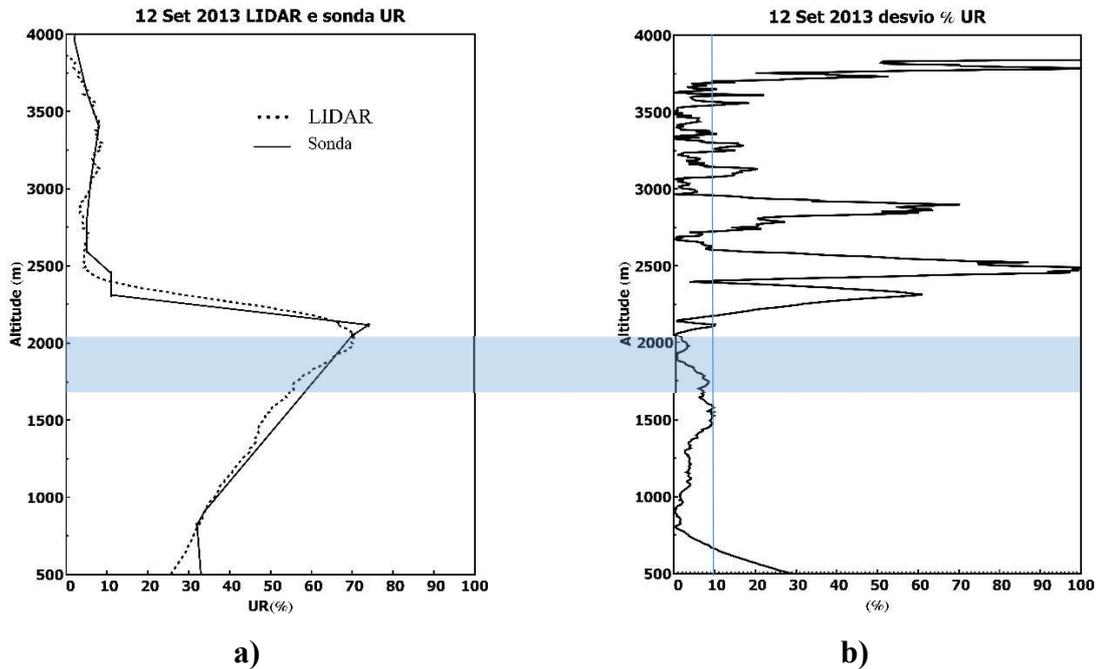


Figura 6.19 – a) Comparação entre a umidade relativa obtida com o LIDAR e com a sondagem. Dentro da faixa de interesse para cálculo do crescimento higroscópico, a umidade relativa obtida com o LIDAR variou entre 55% e 70% e a obtida com a sonda variou entre 59% e 69%. **b)** Perfil do desvio percentual da umidade relativa obtida com o LIDAR e com a sonda, mostrando que dentro da região de interesse essa variação é sempre menor que 10%.

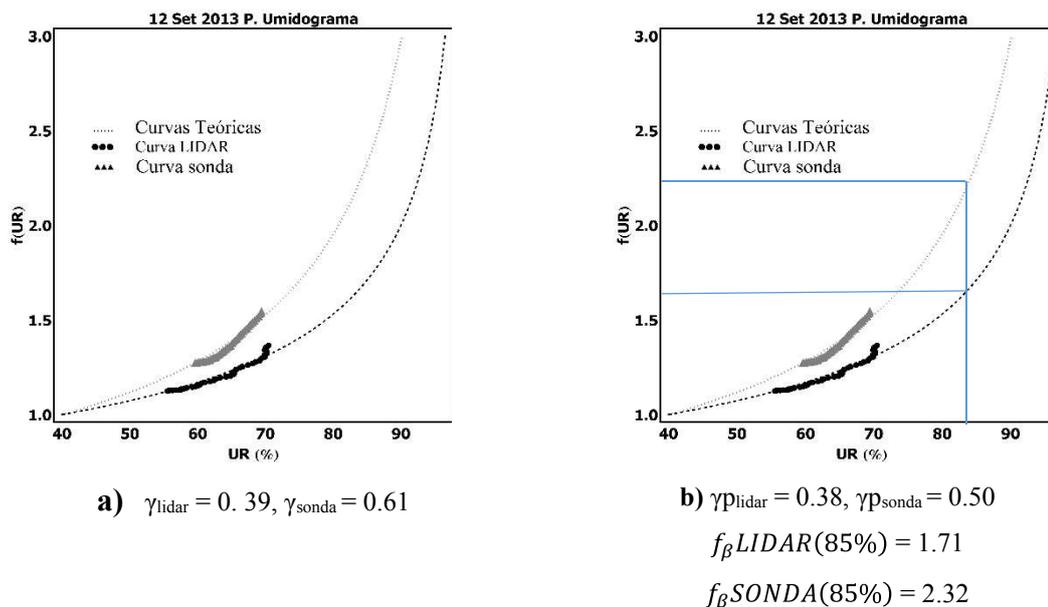


Figura 6.20 – a) Umidograma não parametrizado mostrando o ajuste dos dados à curva teórica, e os valores ajustados de γ para o LIDAR e para a sonda. **b)** Ajuste após parametrização, onde $f_{\beta}(40\%)$ é igual a 1, e os valores de γ parametrizado (γ_p) ajustados para o LIDAR e para a sonda

6.1.5 - 30 de Janeiro de 2014

A avaliação dos dados da sondagem lançada em 31 de Janeiro de 2012 às 00 UTC mostra a presença de condições para possível crescimento higroscópico, como é possível observar na Figura 6.21. A faixa em destaque mostra a região onde foi possível observar melhor ajuste entre os dados da radiossondagem e do LIDAR (entre 693.75 m e 1856.25m) para a avaliação do crescimento higroscópico. Essa região foi escolhida por se observar um aumento do retroespalhamento do LIDAR, conforme mostrado na Figura 6.22.

A retrotrajetória obtida com o modelo HYSPLIT (Figura 6.22) mostra que os aerossóis são de origem continental em todas as altitudes, porém com influência marítima acima de 1000m. O retroespalhamento na altitude de interesse aumentou de $0.0024 \text{ 1/km}^* \text{sr}$ a $0.0042 \text{ 1/km}^* \text{sr}$ (1,75 vezes maior).

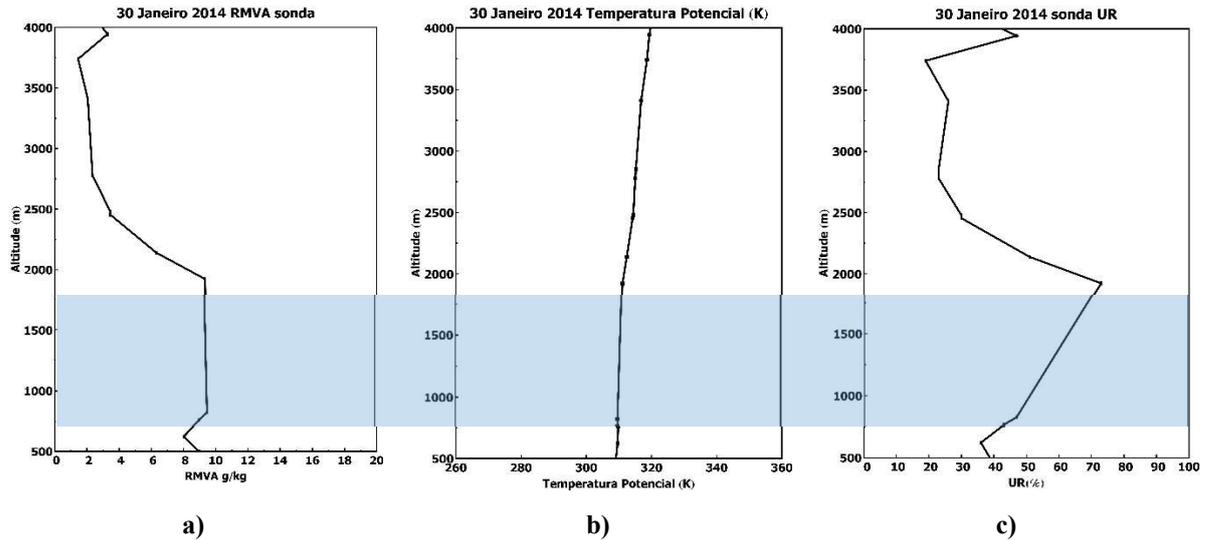


Figura 6.21– Condições suficientes para uma atmosfera bem misturada, e para possível crescimento higroscópico, conforme dados de radiossondagem. **a)** Razão de mistura de vapor de água constante (em torno de 7g/kg). **b)** Temperatura Potencial constante (em torno de 310K). **c)** Umidade relativa crescente (entre 35% e 70%). A região em destaque compreende as altitudes entre 693.75 m e 1856.25m

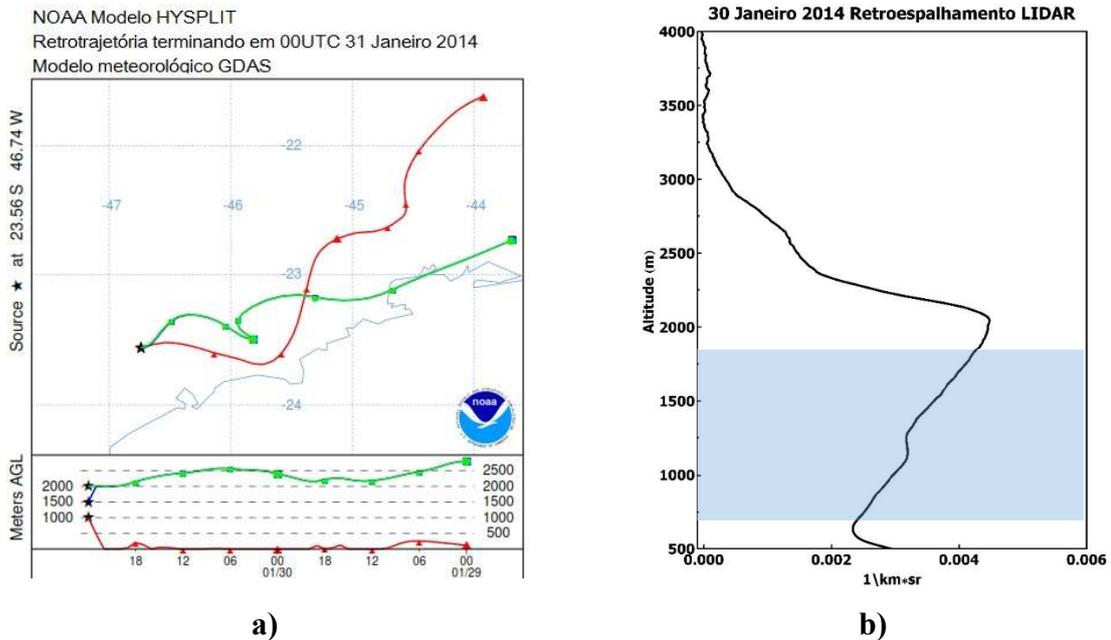


Figura 6.22 – **a)** Retrotrajetória de 48 horas obtida com o modelo HYSPLIT, mostrando a origem continental limpa dos aerossóis superficiais e maior influência marítima nos aerossóis acima de 1000 m. **b)** Retroespalhamento obtido com o LIDAR mostrando região onde há aumento do coeficiente de retroespalhamento, dadas as condições de atmosfera bem misturada. A região em destaque compreende as altitudes entre 693.75 m e 1856.25m

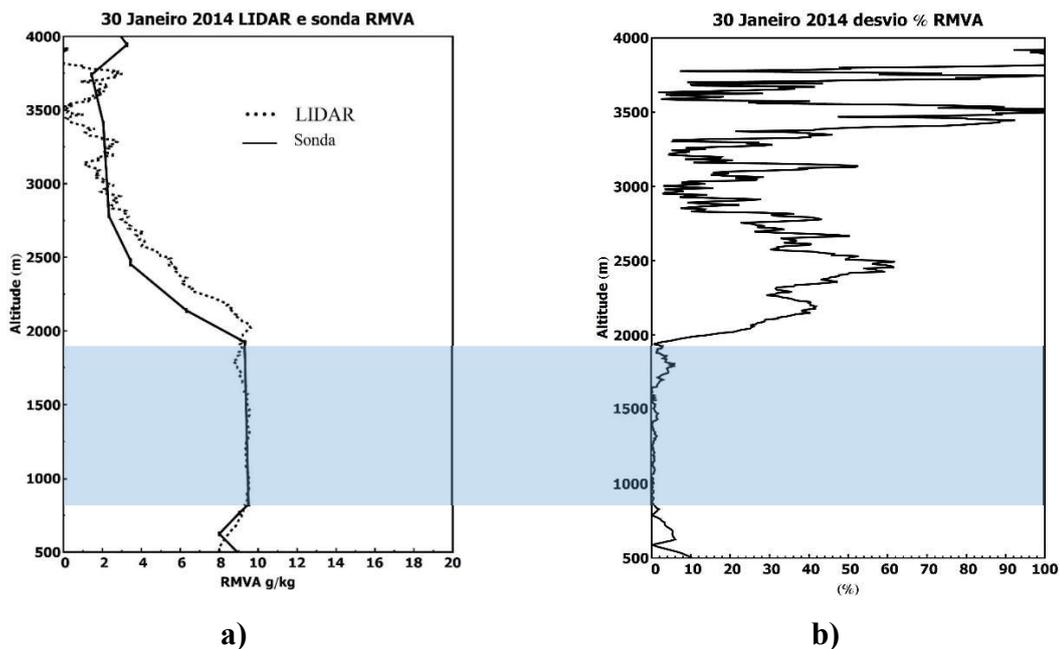


Figura 6.23 – a) Comparação entre a razão de mistura de vapor de água obtida com a LIDAR e com a sondagem, após aplicada a constante de calibração. b) Perfil do desvio percentual da razão de mistura de vapor de água obtida com o LIDAR e com a sonda, mostrando que dentro da região de interesse essa variação é sempre menor que 10%.

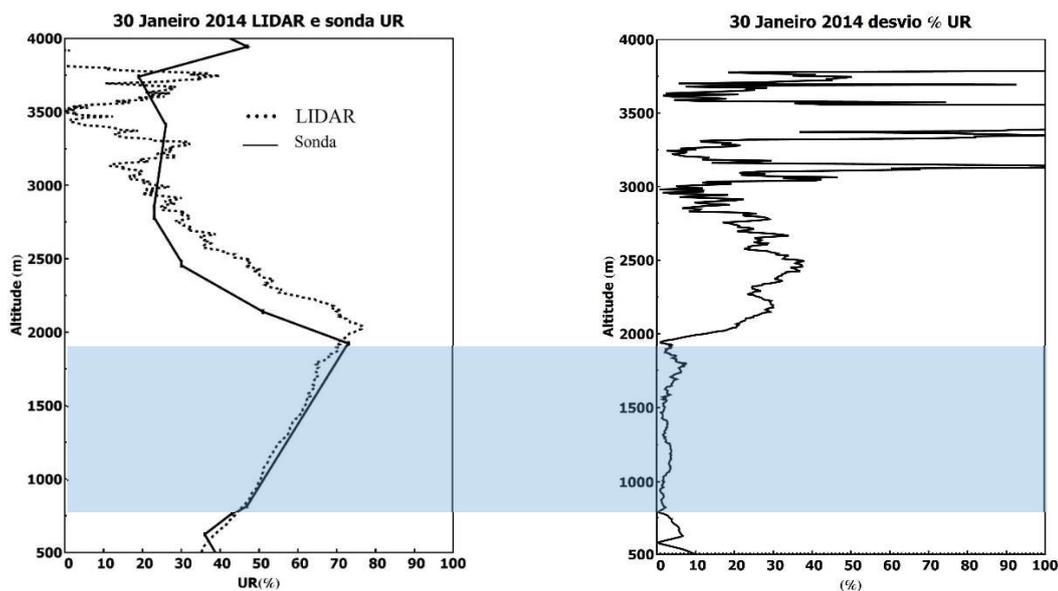


Figura 6.24 – a) Comparação entre a umidade relativa obtida com o LIDAR e com a sondagem. Dentro da faixa de interesse para cálculo do crescimento higroscópico, a umidade relativa obtida com o LIDAR variou entre 41% e 68% e a obtida com a sonda variou entre 39% e 70%. b) Perfil do desvio percentual da umidade relativa obtida com o LIDAR e com a sonda, mostrando que dentro da região de interesse essa variação é sempre menor que 10%.

Para este dia, o valor da constante de calibração foi de 2.00 ± 0.10 . O perfil da diferença percentual entre os valores para a razão de mistura de vapor de água obtidos pelo LIDAR e pela sondagem aparecem na Figura 6.23b, enquanto a figura 6.24b mostra o mesmo desvio percentual obtido para a umidade relativa. Dentro da faixa de altitude de interesse são observados os menores desvios (menores que 10%).

O umidograma não parametrizado e o parametrizado estão apresentados na Figura 6.25. É possível perceber que os valores obtidos pelo LIDAR e pela sonda são praticamente idênticos, o que já era esperado devido à boa concordância na umidade relativa obtida com ambos instrumentos, e os limites antes e depois da parametrização também estão muito próximos. A comparação dos valores obtidos com os valores para todos os dias do HURL, bem como valores encontrados na literatura estão sumarizados na Tabela 04 e na Tabela 06.

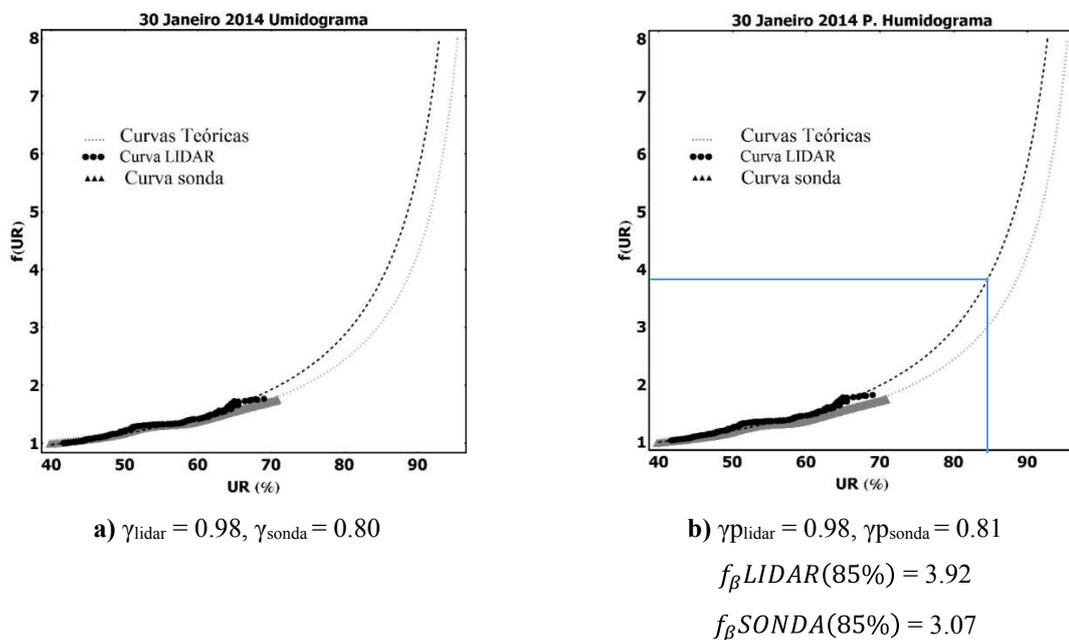


Figura 6.25 – a) Umidograma não parametrizado mostrando o ajuste dos dados à curva teórica, e os valores ajustados de γ para o LIDAR e para a sonda. b) Ajuste após parametrização, onde $f_{\beta}(40\%)$ é igual a 1, e os valores de γ parametrizado (γ_p) ajustados para o LIDAR e para a sonda

Para os dias de estudo neste trabalho, uma constante de calibração média de 1.79 ± 0.07 (desvio de 3.9%) foi encontrada. Trabalhos anteriores mostram desvios entre 2% e 5% (Navas-Guzman, 2014, Whiteman, 2003; Mattis et al, 2002).

Os resultados obtidos para o γ ajustado para o LIDAR e a sondagem estão sumarizados na Tabela 04, bem como as altitudes de referência, os valores de $f_{\beta}(85\%)$ e a origem do

aerossol. Pode-se observar que os aerossóis com influência marinha têm uma tendência a ter os maiores valores de γ .

A maior diferença entre o LIDAR e a sondagem acontece no dia 11/07/2013. Pode-se notar que a altitude de referência deste dia está abaixo do overlap completo estimado do LIDAR. Acredita-se ser um bom indicativo de que, apesar de haver condições atmosféricas ideais e aumento de retroespalhamento, os dados do LIDAR podem não ser confiáveis. Sendo o aerossol de origem marinha, é esperado que o valor de γ esteja mais próximo do encontrado pela sonda.

A altitude inicial para o dia 30/01/2014 também está abaixo da altitude esperada para o overlap total, porém, existe um intervalo de altitude acima do overlap esperado. Isso faz com que o ajuste do LIDAR seja menos discrepante, mas ainda assim é possível esperar que o resultado encontrado pela sondagem seja mais confiável.

Deve-se ainda lembrar que o LIDAR e as sondagens estão separados, e grandes variações no vapor de água atmosférico podem ocorrer em uma distância de 12km. Portanto, as diferenças entre os dois instrumentos ainda podem ser explicadas por este fato.

Existe ainda a constatação de que apenas um dia nos dados analisados (30/01) corresponde a um dado durante o verão em São Paulo, onde a umidade relativa é maior. Os outros dias são dados de estações secas, e portanto os erros na determinação do vapor de água pelo LIDAR são maiores.

Tabela 04 - Sumário dos resultados para os dias de medida do MSP-LIDAR I

Dia	γ LIDAR	γ sonda	Alt inicial (m)	Alt final (m)	Const. Cal	f_{β}(85%) LIDAR	f_{β}(85%) sonda	Origem
10/09/2012	0.47±0.03	0.39±0.02	1537.5	2362.5	1.25±0.05	1.92±0.09	1.73±0.05	Continental Poluído
03/05/2013	0.12±0.02	0.12±0.01	1222.5	1627.5	1.70±0.08	1.19±0.03	1.18±0.02	Continental limpo e Marítimo
11/07/2013	0.53±0.06	1.49±0.12	663.75	948.75	2.10±0.09	2.09±0.17	7.95±1.30	Marítimo
12/09/2013	0.38±0.03	0.61±0.04	1706.25	2036.25	1.92±0.05	1.71±0.08	2.32±0.13	Continental limpa
30/01/2014	0.98±0.07	0.81±0.04	693.75	1856.25	2.00±0.10	3.92±0.37	3.07±0.19	Continental e marítimo

6.2 – Dados do HURL

Para os dados obtidos em DC, as radiossondagens foram lançadas várias vezes ao dia e durante a noite durante os vinte dias onde os dados do HURL também estão disponíveis. Os

dados analisados para obtenção do perfil de retroespalhamento formam integrados em 30 minutos concomitantes ao lançamento da sonda. A temperatura potencial não está disponível para estes dados, de maneira que foi avaliada a constância da razão de mistura de vapor de água.

Os dados da radiossondagem estavam disponíveis em alta resolução, o que permite uma melhor calibração.

6.2.1 - 05 de Julho de 2011

A avaliação dos dados da sondagem lançada em 05 de julho de 2011 às 18:46 UTC mostra a presença de condições para possível crescimento higroscópico, como é possível observar na Figura 6.31. A faixa em destaque mostra a região onde foi possível observar melhor ajuste entre os dados da radiossondagem e do LIDAR (entre 843.75 m e 1503.75m) para a avaliação do crescimento higroscópico. Essa região foi escolhida por se observar um aumento do retroespalhamento do LIDAR, conforme mostrado na Figura 6.32.

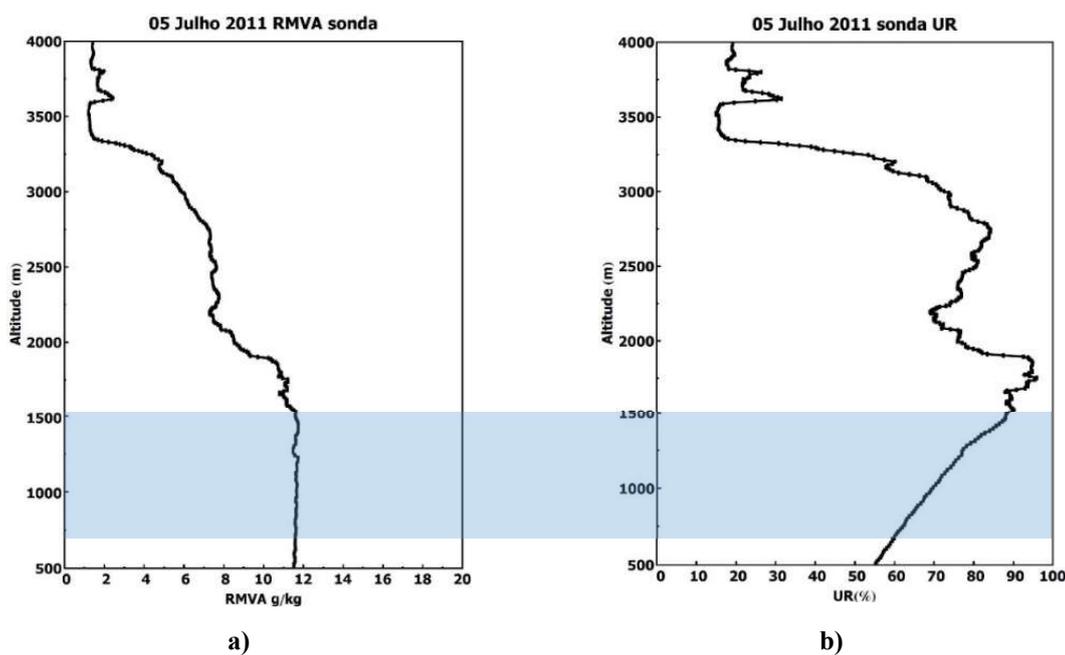


Figura 6.26 – Condições suficientes para uma atmosfera bem misturada, e para possível crescimento higroscópico, conforme dados de radiossondagem. **a)** Razão de mistura de vapor de água constante (em torno de 7g/kg). **b)** Temperatura Potencial constante (em torno de 310K). **c)** Umidade relativa crescente (entre 30 e 70%). A região em destaque compreende as entre 843.75 m e 1503.75m

A retrotrajetória obtida com o modelo HYSPLIT (Figura 6.27) mostra que os aerossóis têm origem continental em todas as altitudes limpa e o retroespalhamento obtido pelo LIDAR variou entre $0.0043 \text{ 1/km}^2\text{sr}$ e $0.00551 \text{ 1/km}^2\text{sr}$ (1,28 vezes maior).

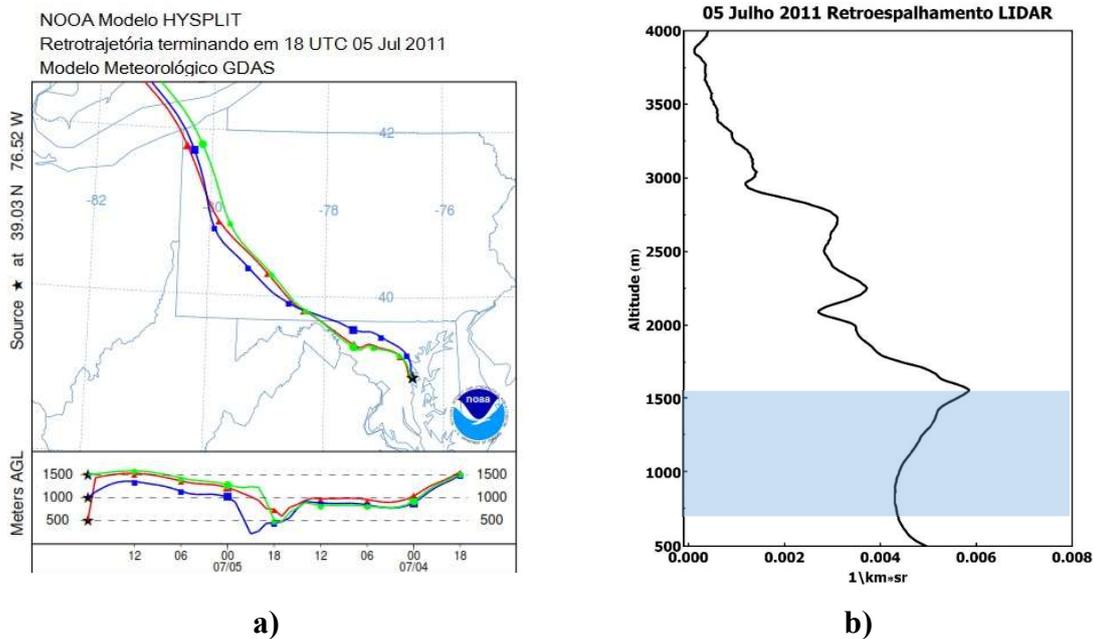


Figura 6.27– a) Retrotrajetória de 48 horas obtida com o modelo HYSPLIT, mostrando a origem continental limpa dos aerossóis superficiais e continental poluída dos aerossóis acima de 1500 metros. **b)** Retroespalhamento obtido com o LIDAR mostrando região onde há aumento do coeficiente de retroespalhamento, dadas as condições de atmosfera bem misturada. A região em destaque compreende as altitudes entre 843.75 m e 1503.75m

O perfil da diferença percentual entre os valores para a razão de mistura de vapor de água obtidos pelo LIDAR e pela sondagem aparecem na Figura 6.28b, enquanto a figura 6.28b mostra o mesmo desvio percentual obtido para a umidade relativa. Dentro da faixa de altitude de interesse são observados os menores desvios (menores que 10%).

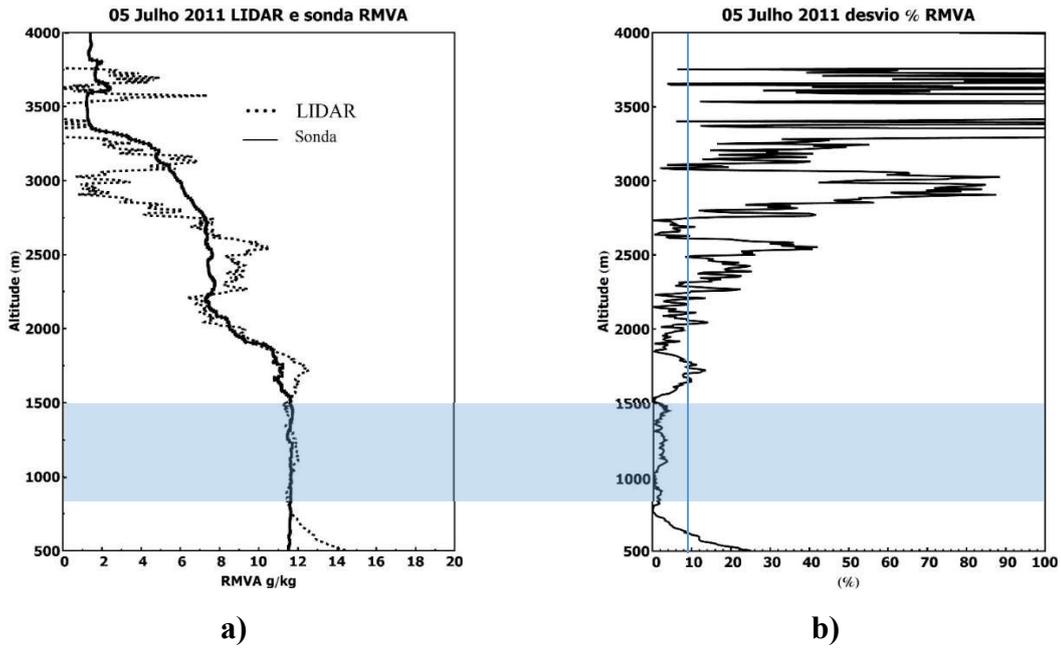


Figura 6.28 – a) Comparação entre a razão de mistura de vapor de água obtida com a LIDAR e com a sondagem, após aplicada a constante de calibração. b) Perfil do desvio percentual da razão de mistura de vapor de água obtida com o LIDAR e com a sonda, mostrando que dentro da região de interesse essa variação é sempre menor que 10%.

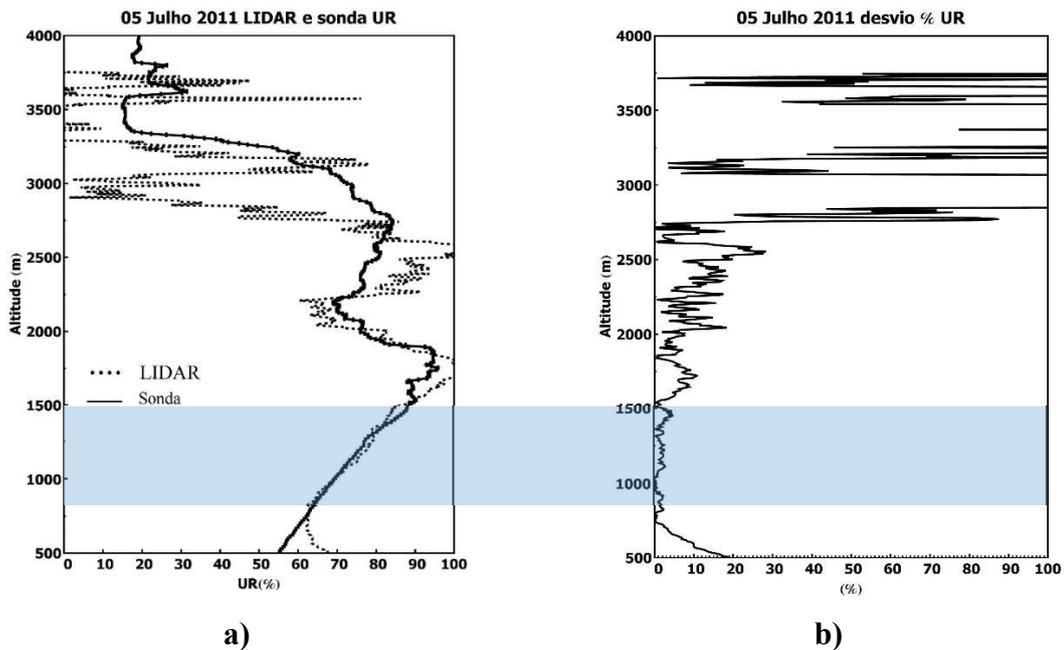


Figura 6.29 – a) Comparação entre a umidade relativa obtida com o LIDAR e com a sondagem. Dentro da faixa de interesse para cálculo do crescimento higroscópico, a umidade relativa obtida com o LIDAR variou entre 63% e 86% e a obtida com a sonda variou entre 64% e 88%. b) Perfil do desvio percentual da umidade relativa obtida com o LIDAR e com a sonda, mostrando que dentro da região de interesse essa variação é sempre menor que 10%.

O umidograma não parametrizado e o parametrizado estão apresentados na Figura 6.30. É possível perceber que os valores obtidos pelo LIDAR e pela sonda são praticamente idênticos, o que já era esperado devido à boa concordância na umidade relativa obtida com ambos instrumentos. A comparação dos valores obtidos com os valores para todos os dias do HURL, bem como valores encontrados na literatura estão sumarizados na Tabela 05 e na Tabela 06.

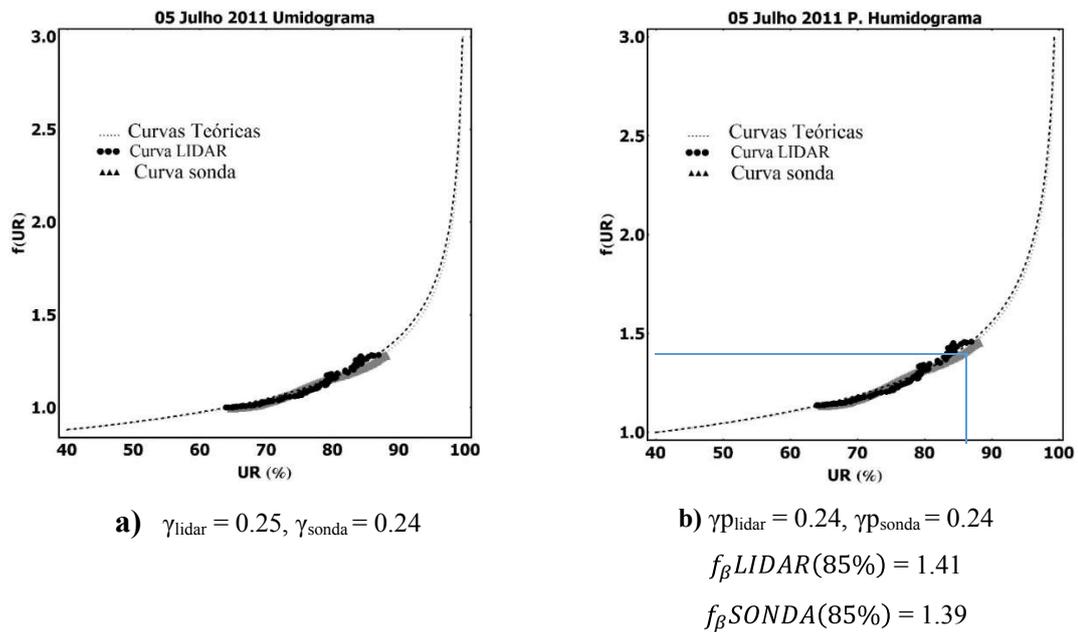


Figura 6.30 – a) Umidograma não parametrizado mostrando o ajuste dos dados à curva teórica, e os valores ajustados de γ para o LIDAR e para a sonda. **b)** Ajuste após parametrização, onde $f_{\beta}(40\%)$ é igual a 1, e os valores de γ parametrizado (γ_{p}) ajustados para o LIDAR e para a sonda

6.2.2 - 21 de Julho de 2011

A avaliação dos dados da sondagem lançada em 21 de Julho de 2011 às 18:41 UTC mostra a presença de condições para possível crescimento higroscópico, como é possível observar na Figura 6.31. A faixa em destaque mostra a região onde foi possível observar melhor ajuste entre os dados da radiossondagem e do LIDAR (entre 693.75 m e 1488.75m) para a avaliação do crescimento higroscópico. Essa região foi escolhida por se observar um aumento do retroespalhamento do LIDAR, conforme mostrado na Figura 6.32.

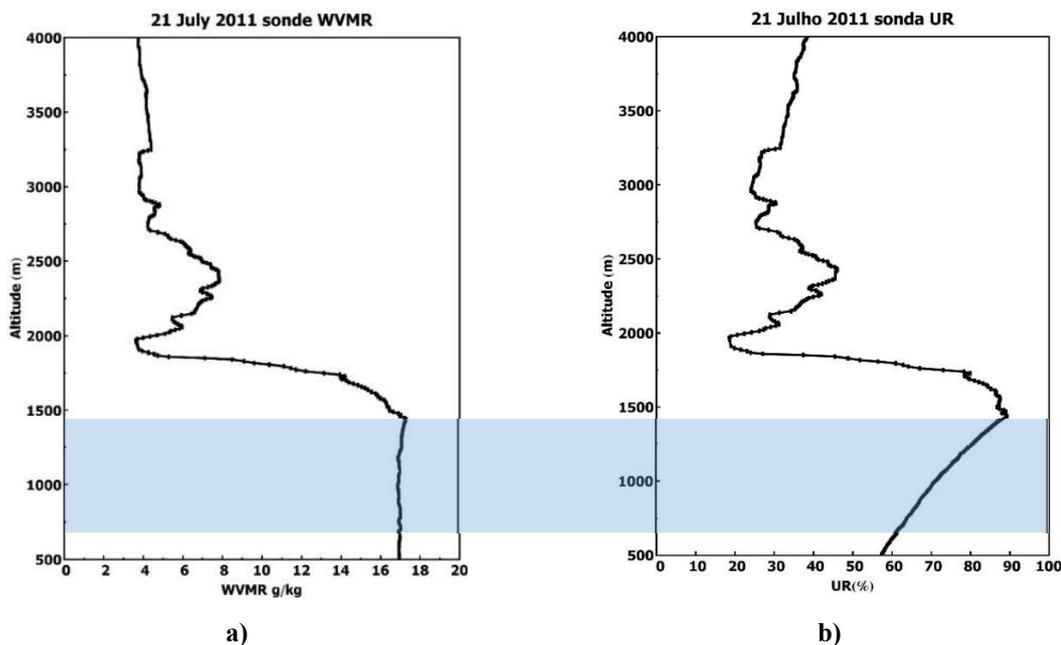
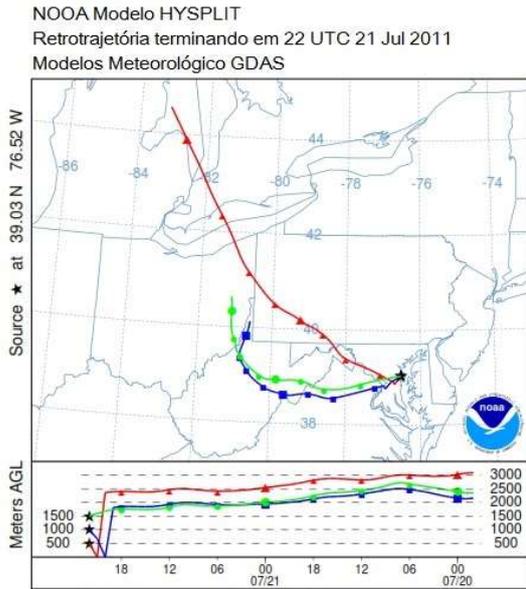


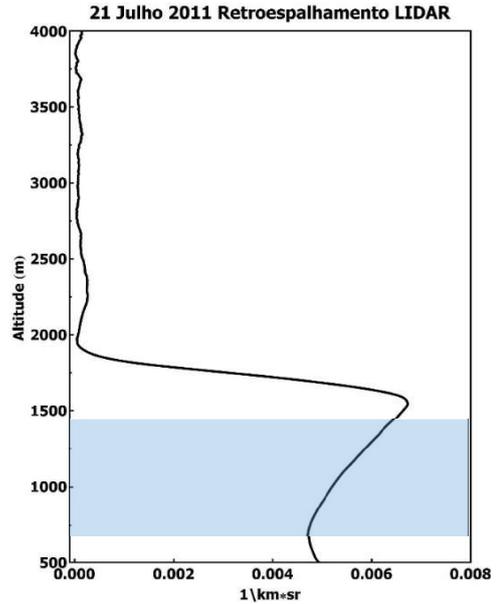
Figura 6.31– Condições suficientes para uma atmosfera bem misturada, e para possível crescimento higroscópico, conforme dados de radiossondagem. **a)** Razão de mistura de vapor de água constante (em torno de 7g/kg). **b)** Temperatura Potencial constante (em torno de 310K). **c)** Umidade relativa crescente (entre 30 e 70%). A região em destaque compreende as altitudes entre 693.75 m e 1488.75m

A retrotrajetória obtida com o modelo HYSPLIT (Figura 6.32) mostra a origem continental não poluída dos aerossóis em todas as altitudes e a variação no retroespalhamento obtido pelo LIDAR ficou entre 0.0047 1/km*sr e 0.0065 1/km*sr (1,38 vezes maior).

O perfil da diferença percentual entre os valores para a razão de mistura de vapor de água obtidos pelo LIDAR e pela sondagem aparecem na Figura 6.38b, enquanto a figura 6.39b mostra o mesmo desvio percentual obtido para a umidade relativa. Dentro da faixa de altitude de interesse são observados os menores desvios (menores que 10%).

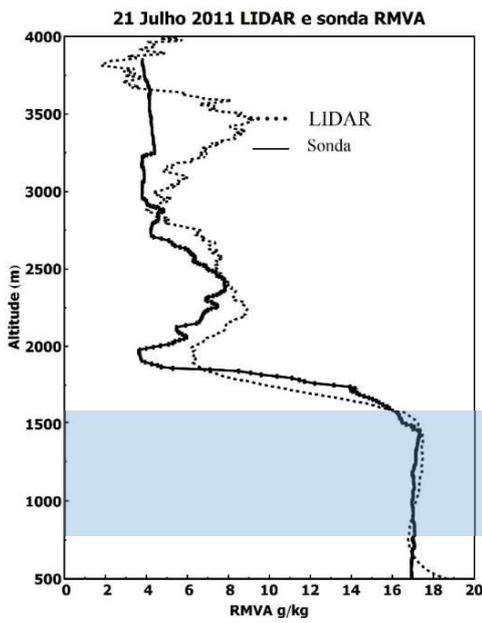


a)

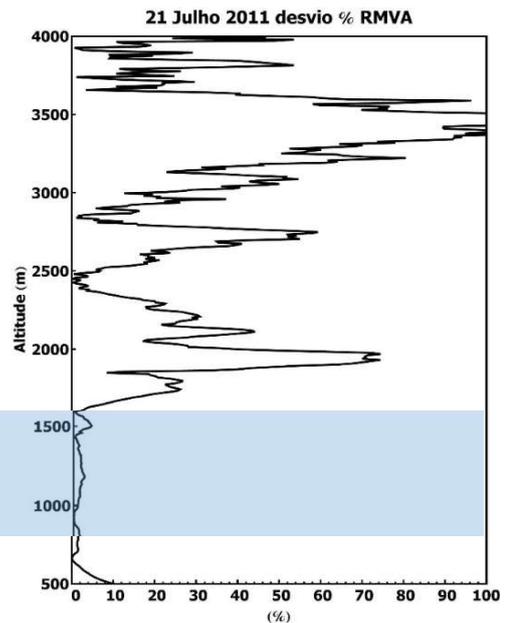


b)

Figura 6.32 – a) Retrotrajetória de 48 horas obtida com o modelo HYSPLIT, mostrando a origem continental limpa dos aerossóis em todas as altitudes b) Retroespalhamento obtido com o LIDAR mostrando região onde há aumento do coeficiente de retroespalhamento, dadas as condições de atmosfera bem misturada. A região em destaque compreende as altitudes entre 693.75 m e 1488.75m



a)



b)

Figura 6.33– a) Comparação entre a razão de mistura de vapor de água obtida com a LIDAR e com a sondagem, após aplicada a constante de calibração. b) Perfil do desvio percentual razão de mistura de vapor de água obtida com o LIDAR e com a sonda, mostrando que dentro da região de interesse essa variação é sempre menor que 10%.

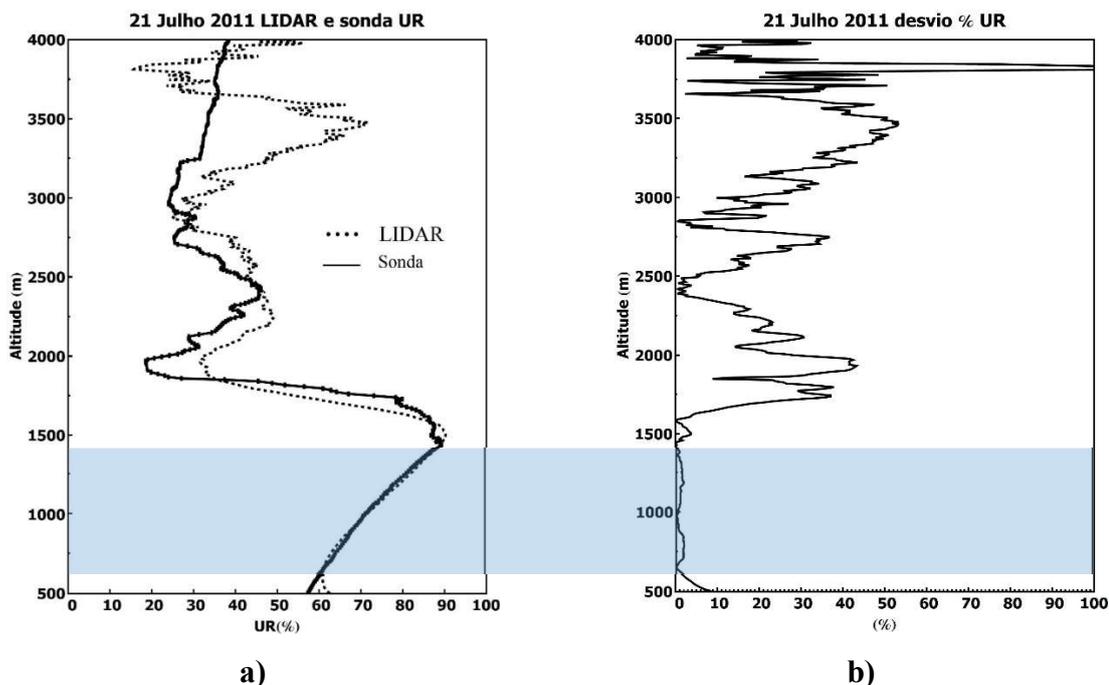


Figura 6.34 – a) Comparação entre a umidade relativa obtida com o LIDAR e com a sondagem. Dentro da faixa de interesse para cálculo do crescimento higroscópico, a umidade relativa obtida com o LIDAR variou entre 61% e 90% e a obtida com a sonda variou entre 62% e 87%. **b)** Perfil do desvio percentual umidade relativa obtida com o LIDAR e com a sonda, mostrando que dentro da região de interesse essa variação é sempre menor que 10%.

O umidograma não parametrizado e o parametrizado estão apresentados na Figura 6.35. É possível perceber que os valores obtidos pelo LIDAR e pela sonda são praticamente idênticos, o que já era esperado devido à boa concordância na umidade relativa obtida com ambos instrumentos. A comparação dos valores obtidos com os valores para todos os dias do HURL, bem como valores encontrados na literatura estão sumarizados na Tabela 05 e na Tabela 06.

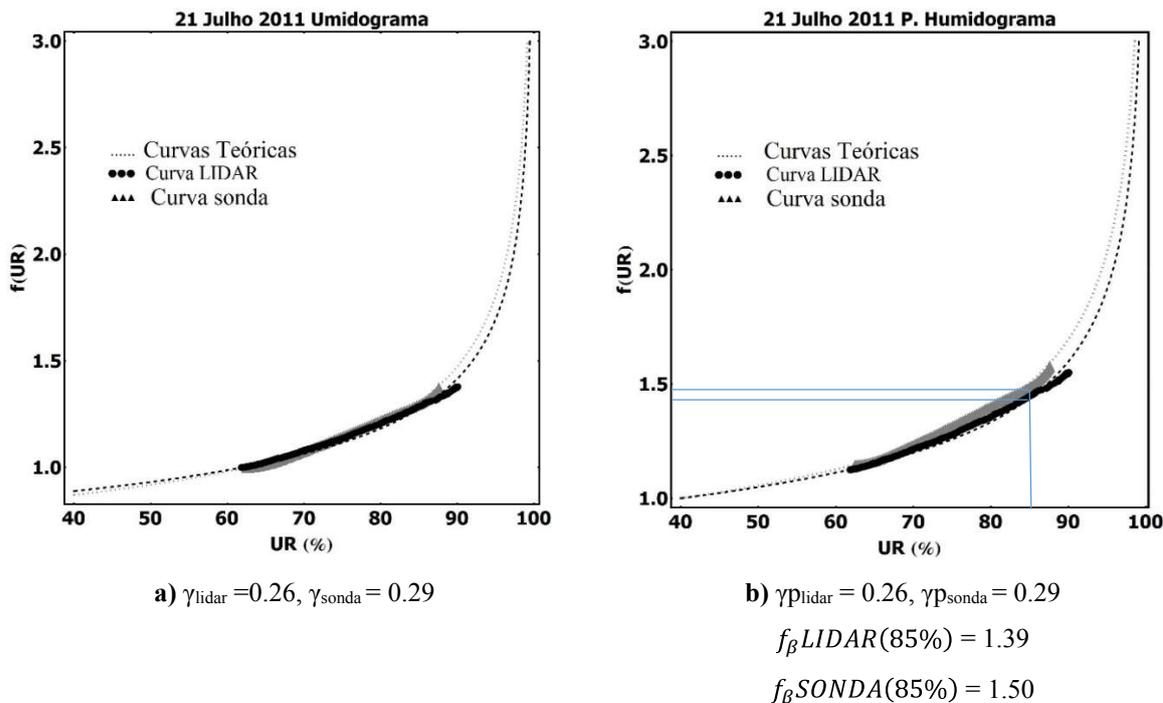


Figura 6.35 – a) Umidograma não parametrizado mostrando o ajuste dos dados à curva teórica, e os valores ajustados de γ para o LIDAR e para a sonda. **b)** Ajuste após parametrização, onde $f_{\beta}(40\%)$ é igual a 1, e os valores de γ parametrizado (γ_p) ajustados para o LIDAR e para a sonda

Para os dados obtidos com o HURL, os dados são muito semelhantes para os dois dias. As altitudes de referência se encontram em regiões onde ainda não há overlap total, porém os dados do HURL são corrigidos para efeitos de overlap, de maneira que os valores de retrospalhamento podem ser utilizados para altitudes acima de 500m. A origem dos aerossóis também é muito semelhante.

Tabela 05 – Sumário de resultados para os dias de medida do HURL

Dia	γ LIDAR	γ sonda	Alt inicial	Alt final	$f_{\beta}(85\%)$ LIDAR	$f_{\beta}(85\%)$ sonda	Origem
05/07/2011	0.25±0.04	0.24±0.02	843.75	1503.75	1.41±0.06	1.39±0.04	Continental limpo
21/07/2011	0.26±0.04	0.29±0.03	693.75	1488.75	1.43±0.07	1.50±0.06	Continental Limpo

Os dados em Washington DC foram tomados durante o período de verão, tipicamente encontrando altos valores de umidade relativa. Isso reduz os erros nas medidas de vapor de água pelo LIDAR, mesmo no período diurno.

6.3 – Discussões gerais e comparação com outros trabalhos encontrados na literatura

De acordo com a tabela é possível ver que comparar os trabalhos é bastante difícil, na medida que existem muitos deles usando nefelometria, utilizando o mesmo comprimento de onda, e os poucos trabalhos existentes com o LIDAR usam parâmetros ópticos ou comprimentos de onda diferentes. Para os dados em São Paulo não existem comparativos, mas para os dados de DC, Ziemba (2013) utilizou o nefelômetro a bordo do avião e os resultados obtidos estão de acordo com os obtidos pelo HURL.

Tabela 6 – Sumário de resultados encontrados neste trabalho e comparação com outros trabalhos encontrados na literatura

Autor e ano	Local	Natureza do Aerossol	Instrumento	λ (nm)	Parâm óptico	$f(85\%)$	γ
Zieger (2013)	Jungfrauoch (Suiça)	Marítimo poluído	Nefelômetro	550	α	1.95±0.14	-
Zieger (2013)	Jungfrauoch (Suiça)	Marítimo pouco poluído	Nefelômetro	550	α	2.97±0.20	-
Zieglr (2013)	Jungfrauoch (Suiça)	Marítimo limpo	Nefelômetro	550	α	3.38±0.31	-
Zieger (2013)	Jungfrauoch (Suiça)	Poeira do Saara	Nefelômetro	550	α	1.28±0.10	-
Zieger (2013)	Jungfrauoch (Suiça)	Ártico (sem sal marinho)	Nefelômetro	550	α	3.41±0.66	-
Granados-Munhoz (2014)	Granada (Espanha)	Continental Poluído	LIDAR	532	β	2.1 3.5	0.56±0.01 1.07±0.01
Granados-Munhoz (2014)	Granada (Espanha)	Continental Poluído	LIDAR	532	β		
Este trabalho 10 Set 2012	São Paulo	Continental Poluído	LIDAR	355	β	1.92±0.09	0.47±0.03
Este trabalho 03 Mai 2013	São Paulo	Continental limpo e Marítimo	LIDAR	355	β	1.19±0.03	0.12±0.02
Este trabalho 11 Jul 2013	São Paulo	Marítimo	LIDAR	355	β	2.09±0.17	0.53±0.06
Este trabalho 12 Set 2013	São Paulo	Continental limpa	LIDAR	355	β	1.71±0.08	0.38±0.03
Este trabalho 30 Jan 2014	São Paulo	Continental e marítimo	LIDAR	355	β	3.92±0.37	0.98±0.07
Ziemba (2013) 05 Jul 2011	D.C	Continental limpo	Nefelômetro	550	α	1.45±0.07	-
Ziemba (2013) 05 Jul 2011	D.C	Continental limpo	Nefelômetro	550		1.70±0.06	-
Este trabalho 05 Jul 2011	D.C.	Continental limpo	LIDAR	355	β	1.41±0.06	0.25±0.04
Este trabalho 21 Jul 2011	D.C.	Continental limpo	LIDAR	355	β	1.43±0.07	0.26±0.04
Veselovski (2009)	D.C.	Marinho com influências antropogênicas	LIDAR	355	α	2.1	0.9
Randriamiarisoa (2006)	Paris	Urbano poluído	Nefelômetro	550	α	1.2-4.5	0.47-1.35
Gasso (2000)	Sagres (Portugal)	Marítimo poluído	Nefelômetro	550	α	1.4	0.27
Gasso (2000)	Sagres (Portugal)	Marítimo limpo	Nefelômetro	550	α	1.8	0.60

7 – Conclusões

Esta seção apresenta as principais conclusões obtidas ao longo deste trabalho. Quanto ao uso do LIDAR como ferramenta de avaliação da higroscopicidade de aerossóis, verificou-se algumas características que um sistema LIDAR deve possuir para que seja possível realizar este estudo. Em primeiro lugar, um sistema Raman apresenta vantagens sobre um sistema elástico pela possibilidade de poder realizar medidas independentes de vapor de água. Ainda assim, a calibração, o perfil de temperatura e de pressão são obtidos por instrumento externo ou derivados por considerações termodinâmicas em condições muito específicas, mostrando que o uso de radiossondagem é bastante importante. Assim, quando as sondas se encontram localizadas no mesmo lugar onde está o LIDAR, espera-se que os resultados sejam melhores.

A limitação da radiossondagem é sua resolução temporal. Um instrumento que permitisse monitoramento contínuo de temperatura, como o radiômetro de micro-ondas poderia ser bastante útil no estudo da higroscopicidade com o LIDAR.

Devido ao uso necessário do canal de aerossóis e dos canais Raman do LIDAR para este estudo, é necessário que o LIDAR esteja corretamente alinhado e que sejam aplicadas correções de overlap. Por exemplo, para os dados de D.C, 19 radiossondagens apontavam condições para o estudo, mas os dados do lidar estavam fora de alinhamento principalmente no canal elástico, pois o HURL é projetado para estudo de vapor de água.

Quanto as condições para estudar higroscopicidade, elas estão mais presentes durante o dia devido a mistura da camada limite, porém existe uma limitação técnica do LIDAR Raman que é a dificuldade de realização de medidas diurnas. O sistema MSP-LIDAR I precisaria passar por modificações para que fosse capaz de realizar medidas durante o dia, como o HURL. É por isso que durante o inverno é mais possível encontrar as condições em São Paulo, pois a camada limite é menos desenvolvida, porém a umidade também é mais baixa, tornando mais difícil encontrar casos onde a umidade relativa suba o suficiente para estudar os efeitos higroscópicos mais pronunciados. Lembrando que a vantagem do LIDAR em relação às câmaras é exatamente poder estudar os efeitos higroscópicos acima de 85% UR, é bem interessante que se garanta a existência dessa condição para que o LIDAR se torne um instrumento interessante no estudo da higroscopicidade.

Também seria interessante neste estudo poder avaliar distribuição de tamanho do aerossol estudado, o que seria possível com dados de fotômetro solar, uso de modelos ou com a adição do canal de detecção em 1064nm no sistema LIDAR. Também seria de interesse fazer uma correlação entre os valões aqui encontrados e as propriedades químicas dos aerossóis.

Quanto às rotinas de análise, o que seria mais interessante é que todas elas pudessem ser feitas utilizando algoritmos localmente construídos, o que pode ser um desdobramento futuro deste trabalho.

Outros desdobramentos incluem estudos relacionados à forçante radiativa dos aerossóis higroscópicos, bem como a avaliação de outros instrumentos colocados de monitoramento contínuo, como o radiômetro de micro-ondas.

Referências

1. ANSMANN, A. Independent measurements of extinction backscatter profiles in cirrus clouds by using a combined Raman elastic-backscatter LIDAR. **Applied Optics**, v. 31, n.33, p. 7113-7131, 1992.
2. ANSMANN, A.; RIEBESELL, M.; WEITKAMP, C. Measurements of Atmospheric aerosol extinction profiles with a Ramna LIDAR. **Applied Optics**, v.15, n. 13, p. 746-748, 1990.
3. BATES, D.R. Rayleigh scaattering by air. **Planetary Space Science**, v. 32, p. 785-790, 1984.
4. BEDER, E.C.; BASS, C.D.; SHACKLEFORD. Transmissivity and Absortion of Fused Quartz Between 0.22micrometers and 3.5 micrometers from room temperature to 1500 Celcius. **Applied Optics**, v.10, n.10, p. 2263, 1971.
5. BODHAINE, B.A. On Rayleigh Optical Deph Calculations. **Journal of Atmospheric and Oceanic Technology**. v.16, p. 1854-1861, 1999.
6. BRECHTEL, F.J.; KREIDENWEIS, S.; Predicting Particle Critical Supersaturation from Hygroscopic Growth Measurements in the Humidified TDMA. Part I: Theory and Sensitivity Studies. **Journal of Atmospheric Sciences**. v.57, p. 1854-1871, 1999.
7. CARRICO, C.M. Water uptake and chemical composition of fresh aerosols generated in open burning of biomass. **Atmosferic Chemistry and Physics**, p. 3627-3658, 2010.
8. CHARLSON, R.J. Climate Forcing by Anthropogenic Aerosols. **Science**, 24 de Janeiro, p. 423-430, 1992.
9. COSTA, R.F. **Estudo das propriedades óticas de aerossóis no estado de São Paulo com a técnica LIDAR Raman**. Tese (Mestrado), São Paulo: Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, 2011.
10. DEMOZ, B. Raman LIDAR Detection of Cloud Base. **Geophysical Research Letters**, v. 27 n,13, p. 1899-1902, 2000.
11. DRAXLER, R. R; ROLPH, G. D. HYSPLIT (HYbrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory). Disponível em: <<http://www.arl.noaa.gov/ready/hysplit4.html>>. NOAA Air Resources Laboratory, Silver Spring, Md. (2003). Acesso em 10 de novembro de 2014
12. DUBOVIK, O.; HOLBEN,B.; AND ECK, T.F. Variability of absorption and optical properties of key aerosol types observed in worldwide locations. **Journal of Atmosferic Science**. v. 59, p. 590-608, 2002.
13. EICHINGER, W.E.; KOVALEV, V.A. **Elastic LIDAR: Theory, Practice and Analysis Methods**. Nova Jersey: Whiley Publishers, 2004.
14. FEINGOLD, G; GRUND, C. Feasibility of using multiwavelength LIDAR Measurements to Measure Cloud Condensation Nuclei. **Journal of Atmospheric and Oceanic Technology**. v.2, p. 1543-1558, 1994.
15. FEINGOLD, G.; MORLEY, B. Aerosol hygroscopic properties as measured by LIDAR and comparison with in situ measurements. **Journal of Geophysical Research**. v.108, p. 1-11, 2003.

16. FERRARE, R.A. et al. A comparison of water vapor measurements made by Raman LIDAR and radiosondes. **Journal of Atmospheric and Oceanic Technology**. v.12, p. 1177-1195, 1995.
17. GUERRERO-RASCADO, J.L. et al. Towards an instrumental harmonization in the framework of LALINET: dataset of technical specifications. In: **Proceedings of SPIE**. Amsterdã: SPIE Digital Library, 2014. v. 9246
18. HÄNEL, G. The properties of atmospheric aerosol particles as functions of relative humidity at thermodynamic equilibrium with surrounding moist air. **Geophysics**. v.19, p. 73-188, 1976.
19. HAYWOOD, J.; BOUCHER, O. Estimates of direct and indirect radiative forcing due to tropospheric aerosols: a review. **Reviews of Geophysics**. v.38. p.513-543, 2000.
20. HOLBEN, B.N. AERONET: a federal instrument network and data archive for aerosol characterization. **Remote Sensing of Environment**. v.66, p.1-16, 1998.
21. HOUGHTON, J.T. ET AL. **Climate Change 2001: The Scientific Basis, Contribution of Working Group I to the Third Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change**. United Kingdom:Cambridge University Press, 2001.
22. IM, J.S.; SAXENA, V.K. An assessment of hygroscopic growth factors for aerosols in the surface boundary layers for computing direct radiative forcing. **Journal of Geophysical Research**. v. 106, p . 20213-20224, 2001.
23. INABA, H.; KOBAYASHI, T. Laser Raman radar. **Opto-eletronics**. v.4, p. 101-123, 1972.
24. JACOBSON, M.C. Organic Atmospheric Aerosols: Review and State of Science. **Reviews of Geophysics**, p. 267-294, 2000.
25. JUNGE, C.E. **Air Chemistry and Radioactivity**. New York: Academic Press, 1963.
26. KETT, J.D. Extinction boundary value algorithms for LIDAR inversion. **Applied Optics**. v.25, p.2462, 1986.
27. KLETT, J.D. LIDAR calibration and extinction coefficients. **Applied Optics**. v.22, p. 514, 1983.
28. KLETT, J.D. Stable analytical inversion solution for processing LIDAR returns. **Applied Optics**. v.20, p. 211-220, 1981.
29. KOTCHENRUTHER, R.A.; HOBBS, P.V. Humidification factors of aerosols from biomass burning in Brazil. **Journal of Geophysical Research: Atmospheres**. v. 103, 32081-32089, 1998
30. KOTCHENRUTHER, R.A.; HOBBS, P.V.; HEGG, D. A. Humidification factors for atmospheric aerosols off the mid-Atlantic coast of the United States. **Journal of Geophysical Research: Atmospheres**. v. 104, 2239-2251. 1999.
31. KREIDENWEIS, S.M. et al. Aerosol hygroscopicity: Particle Water Content and its role in atmospheric processes. In: Holland, H.D. (ed). **Treatise on Geochemistry**. 2 ed. Oxford: Elsevier, 2014. cap.5.13, p.331-361.
32. LANDULFO, E. et al. Synergic measurements of aerosols over São Paulo, Brazil, using LIDAR, sunphotometer and satellite data during dry season. **Atmospheric Chemistry and Physics**. v.3, p. 1523-1539, 2003.

33. LANDULFO, E.; PAPAYANNIS, A.; FREITAS, A. Z. Tropospheric aerosol observations in São Paulo, Brazil, using a compact LIDAR system. **International Journal of Remote Sensing**. v. 13, p. 2797-2816, 2005.
34. LEBLANC, T.; MCDERMID, I. S.; ASPEY, R. A. First-year operation of a new water vapor Raman LIDAR at the JPL Table Mountain Facility, California, **J. Atmos. Ocean. Tech.**, v. 25, p. 1454–1462, 2008.
35. LIOU, K.N. **An Introduction to Atmospheric Radiation**. 2 ed. California: Academic Press, 2002.
36. LIST, R.J. **Smithsonian Meteorological Tables**. Washington, D.C.: Smithsonian Institution, 1951.
37. LOPES, F.J. **Validação dos dados do satélite CALIPSO usando um sistema LIDAR de retroespalhamento elástico e o fotômetro solar da rede AERONET**. Tese (Doutorado), São Paulo, Brasil: Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, 2011.
38. GASSO, S. et al. Influence of humidity on the aerosol scattering coefficient and its effect on the upwelling radiance during ACE-2. **Tellus B**. v. 52(2), 546-567, 2000.
39. GRANADOS-MUÑOZ, M.J. **Characterizing the atmospheric aerosol by active and passive remote sensing: microphysical properties and hygroscopic growth effects**. Tese (Doutorado), Granada, Espanha. Universidad de Granada, 2014.
40. MACKINNON, D.J. The Effect of Hygroscopic Particles on the Backscattered Power from a Laser Beam. **Journal of The Atmospheric Sciences**. v.26, p. 500-510, 1969.
41. MATTIS, I.; ANSMANN, A. Relative-humidity profiling in the troposphere with a Raman LIDAR. **Applied Optics**. v. 41, n.30, p. 6451-6462, 2002.
42. MEASURES, R.M. **Laser Remote Sensing Fundamentals and Applications**. 1 ed. Florida: Krieger Publishing Company, 1984.
43. MENON, S. et al. Current Uncertainties Assessing Aerosol Effects on Climate. **Annu. Rev. Environmental Researches**. p. 1-30, 2004.
44. MOCHIDA, M. ET AL. Relationship between hygroscopicity and cloud condensation nuclei activity for urban aerosols in Tokyo. **Journal of Geophysical Research**. v.111, p-1-20. 2006.
45. MOSS, A. EL ALL. Calibration and Validation of water vapour LIDAR measurements from Eureka, Nunavut, using radiosondes and the Atmospheric Chemistry Experiment fourier transform spectrometer. **Atmos. Meas. Tech. Discuss**, v.5, p. 5665-5689, 2012.
46. NAVAS-GUZMÁN, F. et al. Tropospheric water vapour and relative humidity profiles from lidar and microwave radiometry. **Atmos. Meas. Tech.**, v.7, p.1201–1211, 2014.
47. PENNER, J.E.; CHUANG, C.C.; LIOUSSE, C.; The contribution of Carbonaceous Aerosols to Climate Change. In: **Proceedings of 14th International Conference on Nucleation and Atmospheric aerosols**. Helsinki, Finlândia. 1996.
48. PENNEY, C.M. **Light Scattering and Fluorescence in the Approach to resonance - Strong Probing Technics**. Plenum Press, 1974.
49. PLACZEC, G. **Rayleigh-streuung und Raman-effekt**. Akademische Verlag, 1934.

50. RANDRIAMIARISOA, H. et al., Relative humidity impact on aerosol parameters in a Paris suburban area. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 6(5), p. 1389-1407, 2006.
51. RAMANATHAN, V. Aerosols, Climate, and the Hydrological Cycle. **Science**. V. 294. P. 2119-2124. 2001
52. RAUT, J. C.; CHAZETTE, P.; Retrieval of aerosol complex refractive index from a synergy between LIDAR, sunphotometer and in situ measurements during LISAIR experiment, **Atmospheric Chemistry and Physics**, v.7(11), p. 2797-2815, 2007
53. RISSLER, J. **Hygroscopic Properties of biomass burning and combustion aerosols**. Thesis (Licentiate), Lund, 2003.
54. RODRIGUES, P.F. et al. Indirect aerosol hygroscopic growth observations with a backscattering LIDAR, part II: five day breeze onset data analyses. In: **Proceedings of SPIE**. Prague: SPIE Digital Library, 2011.
55. ROGERS, R.R.; YAU, M.K. **A short course in Cloud Physics**. New York: Pergamon, 1988.
56. ROSS, J.L.; HOOBS, P.V.; HOLBEN, B. Radiative characteristics of regional hazes dominated by smoke from biomass burning in Brazil: Closure tests and direct radiative forcing. **J. Geophys. Res.** v. 103, p. 31925 – 31941, 1998.
57. SANTARPIA, J.L.; LI, R.; COLLINS, D.R. Direct measurement of the hydration state of ambient aerosol populations. **Journal of Geophysical Research**. v.109, p. 1-16, 2004.
58. SEINFELD, J.H.; PANDIS, S.N. **Atmospheric Chemistry and Physics: from Air Pollution to Climate Change**. New Jersey: Wiley-Interscience, 2006.
59. SOLOMON, S.; QIN, D; MANNING, M; **Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change**. United Kingdom: Cambridge University Press, 2007.
60. STOKER, T. **Climate Change 2013: The Scientific Basis, Contribution of Working Group I to the Third Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change**. United Kingdom: Cambridge University Press, 2013.
61. SVENINGSON, B., RISSLER, J.; SWUETLICKI, E. Hygroscopic growth and critical supersaturations for mixed aerosol particles of inorganic and organic compounds of atmospheric relevance. **Atmospheric Chemistry and Physics**. v.6, p. 1937-1952, 2006.
62. TARDIF, R. **Boundary layer aerosol backscattering and its relationship to relative humidity from a combined raman-elastic backscattering LIDAR**. Boulder: University of Colorado, 2002.
63. **The Henyey-Greenstein phase function**. Disponível em http://www.astro.umd.edu/~jph/HG_note.pdf. Acesso em: 21 de novembro de, 2013.
64. TORRES, A.S. **Desenvolvimento de uma metodologia de calibração independente para um LIDAR Raman na obtenção e estudo de perfis de vapor de água atmosféricos**. Tese (Doutorado), São Paulo: Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, 2008.
65. VAUGHAN, G.; WAREING, D.; THOMAS, L.; MITEV, V. Humidity measurements in the free troposphere using Raman backscatter, **Q. J. Roy. Meteorol. Soc.**, v. 114, p. 1471–1484, 1988.

66. VENABLE, D. Lamp Mapping technique for independent determination of the water vapor mixing ratio calibration factor for a Raman LIDAR system. **Applied Optics**. v. 50, p. 4622-4632, 2011.
67. VESELOVSKII, I; WHITEMAN, D.N. Demonstration of Aerosol Property Profile by Multiwavelength LIDAR under Varying Relative Humidity Conditions. **Journal of Atmospheric and Oceanic Technology**. v. 6, p. 1543-1557, 2009.
68. WALLACE, J.M.; HOOBS, P.V. **Atmspheric Science - An introductory Survey**. 2 ed. California: Academic Press, 2006.
69. WEITKAMP, C. **Lidar Range-Resolved Optical Remote Sensing of the Atmosphere**. Springer, 2005.
70. WHITEMAN, D.N; MELFI, S.H.; FERRARE, R.A. Raman LIDAR sytem for the measurement of water vapor and aerosol in the earth atmosphere. **Applied Optics**, v.31, n.16. p. 3068-3082, 1992.
71. WHITEMAN, D.N. et al. Examination of the tradicional Raman LIDAR Technic II. Evaluating the ratios for water vapor and aerosols. **Applied Optics**. v.42, n. 15, p. 2593-2608, 2003.
72. WHITEMAN, D.N. et al. Raman LIDAR Measurements during the International H₂O Project. Part I: Instrumentation and Analysis Techniques. **Journal of Atmospheric and Oceanic Technology**. v.23, p. 157-169, 2006.
73. WHITEMAN, D.N. **LIDAR - a computacional approach Lectures**. Washington, D.C.: Howard University, 2006.
74. WULFMEYER, V.; FEINGOLD, G. On the relationship between relative humidity and particle backscattering coefficient in the marine boundary layer determined with differential absorption LIDAR. **Journal Of Geophysical Research**. v. 105, p. 4729-4741, 2000.
75. YAMASOE, M. **Notas de aula da disciplina de meteorologia fisica II**. São Paulo: Universidade de São Paulo, 2006.
76. ZIEGER, P. et al. Effects of relative humidity on aerosol light scattering: results from different European sites. **Atmospheric Chemistry and Physics Discussions**, v. 13(4), p. 8939-8984, 2013.
77. ZIEMBA, LUKE D. Airborne observations of aerosol extinction by in situ and remote-sensing techniques: Evaluation of particle hygroscopicity. **Geophysical Research Letters**. V.40, p. 417-422, 2013.

This document was created with Win2PDF available at <http://www.win2pdf.com>.
The unregistered version of Win2PDF is for evaluation or non-commercial use only.
This page will not be added after purchasing Win2PDF.