UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS
LABORATÓRIO DE LASERS E APLICAÇÕES – LLA

PAULO CÉSAR DE SOUZA

**DESENVOLVIMENTO DE UM ESPECTRÔMETRO POR ABSORÇÃO
DIFERENCIAL PARA MEDIDAS DE POLUENTES NA ATMOSFERA**

SÃO CARLOS

2007

PAULO CÉSAR DE SOUZA

**DESENVOLVIMENTO DE UM ESPECTRÔMETRO POR ABSORÇÃO
DIFERENCIAL PARA MEDIDAS DE POLUENTES NA ATMOSFERA**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo, para obtenção do título de Doutor em Ciências.

Área de Concentração: Física Aplicada
Orientador: Prof. Dr. Luiz Antonio de Oliveira
Nunes

São Carlos

2007

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.

Ficha catalográfica elaborada pelo Serviço de Biblioteca e Informação IFSC/USP

Souza, Paulo César

Desenvolvimento de um espectrômetro por absorção diferencial para medidas de poluentes na atmosfera /Paulo César Souza; orientador Luiz Antonio de Oliveira Nunes.-- São Carlos, 2007.

183 f.

Tese (Doutorado em Ciências - Área de concentração: Física Aplicada) – Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo.

1. Espectroscopia por Absorção Diferencial. 2. Detecção de gases-traço. 3. DOAS. 4. Emissão veicular. 5. Monitoramento. I. Título.

FOLHA DE APROVAÇÃO

IFSC UNIVERSIDADE
DE SÃO PAULO
Instituto de Física de São Carlos

Caixa Postal 969
13560-970 São Carlos, SP
Av. Trabalhador São-carlosense, 400,
13566-590 São Carlos, SP

Fone/Fax: (16) 3373-9777
www.ifsc.usp.br
svpocgrad@ifsc.usp.br

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE DOUTORADO DE PAULO CESAR DE SOUZA
APRESENTADA AO INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS, UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM
06/09/2007.

COMISSÃO JULGADORA:

Prof(a). Dr(a). Luiz Antonio de Oliveira Nunes (Orientador e Presidente) - IFSC/USP

Prof(a). Dr(a). Arnaldo Alves Cardoso - UNESP-Araraquara

Prof(a). Dr(a). Paulo Eduardo Artaxo Netto - IF/USP

Prof(a). Dr(a). Raul Almeida Nunes - PUC/RJ

Prof(a). Dr(a). Sergio Carlos Zilio - IFSC/USP

DEDICATÓRIA

Digno és, **Senhor**, de receber glória, e honra, e poder; porque tu criaste todas as coisas, e por tua vontade são e foram criadas. (Apocalipse 4:11)

A minha esposa Kathia pelo apoio sempre presente e aos meus filhos Daniel, Karina e Rafaela. E aos meus pais Dionísio e Doralice.

AGRADECIMENTOS

- Ao meu orientador prof. Luiz Antônio por ter me ajudado em minhas falhas e ter me proporcionado uma sólida formação em física experimental.
- Aos técnicos do Laboratório de Lasers e Aplicações (LLA): Josimar, Possato (Bio) e Fukuhara. Ao Flávio Pascoal estagiário de excelência no LLA.
- Ao prof. Edmilson e sua família pelo apoio sem medidas em São Carlos.
- Ao prof. Tomaz Catunda pelos conselhos e sugestões.
- Ao prof. Zílio pelo empréstimo do espectrômetro HR4000.
- Aos técnicos da oficina mecânica: Carlinhos, Pereirinha, Robertinho e Gerson.
- Aos técnicos da RMN: Odir e Cido.
- D. Nadir e Well pela força que veio de Cuiabá.
- Ao prof. Ulrich Platt, do Institut für Umweltphysik (Heidelberg) pelo fornecimento de raros manuscritos sobre os primórdios da técnica DOAS.
- Ao prof. R. J. Pizarro, Harvard Dept. Earth and Planetary Sciences, pelo fornecimento dos padrões de BTEX e pelos esclarecimentos valiosos.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	1
1.1	OS GASES-TRAÇOS E A ATMOSFERA.....	1
1.2	O PROBLEMA DAS EMISSÕES VEÍCULARES E OS COMPOSTOS ORGÂNICOS VOLÁTEIS	5
1.3	A NECESSIDADE DE DETECÇÃO DE GASES-TRAÇO NA ATMOSFERA	7
2	ALGUMAS TÉCNICAS ESPECTROSCÓPICAS NA DETECÇÃO DE POLUENTES NA ATMOSFERA E A ESPECTROSCOPIA ÓTICA POR ABSORÇÃO DIFERENCIAL	13
2.1	LIDAR	13
2.2	DIAL	17
2.3	LIDAR RAMAN	21
2.4	A LEI DE BEER-LAMBERT-BOUGUER: ABSORÇÃO DA LUZ E ESPALHAMENTO NA ATMOSFERA	23
2.5	DESVIOS EXPERIMENTAIS DA LEI DE ABSORÇÃO (BLB)	27
2.6	ESPECTROSCOPIA POR ABSORÇÃO ÓTICA NA ATMOSFERA	31
2.6.1	<i>Espalhamento Rayleigh</i>	38
2.6.2	<i>Espalhamento Mie</i>	41
2.6.3	<i>Efeitos da cintilação atmosférica</i>	45
2.7	CONCEITO DA ABSORÇÃO DIFERENCIAL	47
2.8	INTERFERÊNCIA ESPECTRAIS EM MEDIDAS DOAS	57
2.9	SENSIBILIDADE E LIMITE DE DETECÇÃO	59

2.10	QUAIS AS ESPÉCIES QUÍMICAS DETECTÁVEIS COM DOAS?	60
3	DESCRIÇÃO DE TODO APARATO EXPERIMENTAL DOAS.....	63
3.1	MONTAGENS EXPERIMENTAIS UTILIZADAS NA DETECÇÃO DE ESPÉCIES QUÍMICAS POR DOAS.....	68
3.1.1	<i>A primeira montagem.....</i>	68
3.1.2	<i>Do detector monocal a um multicanal</i>	70
3.1.3	<i>Eliminando os efeitos da cintilação atmosférica.....</i>	72
3.2	UMA MONTAGEM DOAS COMPACTA.....	74
3.3	SISTEMA DOAS DE VARREDURA LENTA	75
4	DESENVOLVIMENTO DO ESPECTRÔMETRO DOAS	78
4.1	DESCRIÇÃO INSTRUMENTAL, CARACTERIZAÇÃO E DESENVOLVIMENTO.	78
4.1.1	<i>Telescópios de Transmissão e Recepção Newtonianos.....</i>	80
4.1.2	<i>Lâmpada e fonte de alimentação</i>	84
4.1.3	<i>Monocromador.....</i>	88
4.1.4	<i>Multicanal.....</i>	90
5	SOFTWARE DE CONTROLE E PROCESSAMENTO DOAS – PROGDOAS.....	101
5.1	DESCRIÇÃO GERAL DO PROGDOAS.....	101
5.2	O CONTROLE DO HARDWARE.....	107
5.3	A DECONVOLUÇÃO ESPECTRAL DOAS PASSO A PASSO.....	109

6	CALIBRAÇÃO DO ESPECTRÔMETRO DOAS E MEDIDAS DE EMISSÕES VEICULARES.....	119
6.1	FORMA DE LINHA, FUNÇÃO DO INSTRUMENTO E CONVOLUÇÃO.	119
6.2	SEÇÃO DE CHOQUE DE ABSORÇÃO.....	127
6.3	MEDIDAS DOS PADRÕES DE CALIBRAÇÃO DOAS	129
6.3.1	<i>Benzaldeído, Benzeno, Etilbenzeno, m-Xileno, o-Xileno, p-Xileno e Tolueno</i>	131
6.3.2	<i>SO₂</i>	131
6.3.3	<i>Formaldeído</i>	132
6.3.4	<i>Fenol e Naftaleno</i>	132
6.3.5	<i>Resultados das medidas dos padrões e verificação de linearidade</i> <i>132</i>	
6.4	MEDIDAS DE EMISSÕES VEICULARES	137
6.4.1	<i>Descrição dos veículos</i>	138
6.4.2	<i>Resultados das emissões dos veículos 1, 2, 3 e 4.</i>	139
7	CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS.....	146
8	BIBLIOGRAFIA	148
9	APÊNDICE	153
9.1	FOTOS DO INSTRUMENTAL DOAS.....	153
9.2	MULTICANAL	155

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1-1 ILUSTRAÇÃO DA CONTRIBUIÇÃO NEGATIVA DOS GASES-TRAÇO PRESENTES NA ATMOSFERA NOS PROBLEMAS AMBIENTAIS.	2
FIGURA 1-2 ESQUEMA DAS TÉCNICAS ESPECTROSCÓPICAS PARA DETECÇÃO DE GASES-TRAÇO[4].	8
FIGURA 1-3 ESQUEMA DAS TÉCNICAS NÃO-ESPECTROSCÓPICAS PARA A DETECÇÃO DE GASES-TRAÇO[4].	9
FIGURA 2-1 O PRINCÍPIO DE FUNCIONAMENTO DO LIDAR. FEIXE DE LASER É DIRECIONADO PELOS ESPELHOS EM DIREÇÃO AO ALVO A UMA DISTANCIA R . O SINAL (ECO) É COLETADO PELO TELESCÓPIO E DESTE ATRAVÉS DA FIBRA E DIRECIONADO AO SISTEMA DE AQUISIÇÃO E PROCESSAMENTO.	15
FIGURA 2-2 ESPECTRO DE TRANSMISSÃO ATRAVÉS DE UMA NUVEM CONTENDO SO_2. NOTE OS DOIS COMPRIMENTOS DE ONDA (ASSINALADO NA FIGURA) NORMALMENTE UTILIZADOS PARA A DETECÇÃO DIAL, I.E. $\lambda_{on} = 300 \text{ NM}$ E $\lambda_{off} =$ 299 NM.	18
FIGURA 2-3 PRINCÍPIO DE FUNCIONAMENTO DO DIAL.	19
FIGURA 2-4 SINAIS DOS ESPALHAMENTOS ELÁSTICO E RAMAN DO N_2 CONTRA UM ALVO SÓLIDO A 850 M. AS MEDIDAS FORAM REALIZADAS COM UM LASER DE NITROGÊNIO OPERANDO EM 337 NM. INTERNAMENTE VEMOS UM ESPECTRO DE UM RETROESPALHAMENTO ATMOSFÉRICO, APRESENTANDO OS PICOS DEVIDO AO OXIGÊNIO, NITROGÊNIO E VAPOR DE ÁGUA[21].	21

FIGURA 2-5 REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA ABSORÇÃO DE UMA LUZ

MONOCROMÁTICA ATRAVÉS DE UM DADO COMPOSTO. MOSTRA-SE O FEIXE DE INTENSIDADE I_0 ATRAVESSANDO UMA AMOSTRA DE COMPRIMENTO ÓTICO L RESULTANDO EM I . O PROCESSO TAMBÉM PODE SER VISTO COMO UM FEIXE I E n FÓTONS INTERAGINDO COM UMA MOLÉCULA (DE DISTANCIA INFINITESIMAL dl) DE DOIS NÍVEIS (SUPERIOR E INFERIOR) E POPULAÇÕES N_2 E N_1 , RESPECTIVAMENTE. A ABSORÇÃO INDUZIDA NO SISTEMA NÃO INFLUENCIA A FREQUÊNCIA DA RADIAÇÃO ELETROMAGNÉTICA, MAS REDUZ A SUA AMPLITUDE. ESSE EFEITO NA RADIAÇÃO SE DÁ NO NÚMERO DE FÓTONS ($dn < 0$) E NA AMPLITUDE ($dI < 0$). 25

FIGURA 2-6 ABSORÇÃO DA LUZ NUM CAMINHO ÓTICO FECHADO. A PASSAGEM DO

FEIXE DA FONTE DE LUZ, COM PERFIL ESPECTRAL $I_{FL}(\lambda)$, NUMA CÉLULA DE GÁS (DE COMPRIMENTO L) COM CONCENTRAÇÃO INICIAL NULA ORIGINA O FEIXE DE LINHA DE BASE, $I_0(\lambda)$. SEMELHANTEMENTE, A PASSAGEM DE $I_{FL}(\lambda)$ NA CÉLULA CONTENDO UM GÁS COM CONCENTRAÇÃO c RESULTA NO FEIXE DE PROVA $I(\lambda)$ 34

FIGURA 2-7 MONTAGEM BÁSICA DO PRINCÍPIO DA ESPECTROSCOPIA DE DETECÇÃO DE

GASES-TRAÇO POR ABSORÇÃO NA ATMOSFERA (EM CAMINHO ABERTO). A FONTE DE LUZ COLIMADA É UTILIZADA COMO UM FEIXE DE PROVA NA DETECÇÃO DE GASES NA ATMOSFERA (CAMINHO ÓTICO L) E POSTERIORMENTE ANALISADA POR UM ESPECTRÓGRAFO CONECTADO A UM MICROCOMPUTADOR. NESSA FIGURA VEMOS OS PRINCIPAIS PROCESSOS QUE INFLUENCIAM NA DETECÇÃO EM

CAMINHO ÓTICO ABERTO, SÃO ELES: ESPALHAMENTOS RAYLEIGH E MIE, TURBULÊNCIA E A DIVERGÊNCIA.....	36
FIGURA 2-8 DETALHE DA INTERAÇÃO DA RADIAÇÃO COM UM VOLUME DE AR NA ATMOSFERA. NO CASO DA INTERAÇÃO DAS MOLÉCULAS E/OU AEROSSÓIS NA ATMOSFERA COM FÓTONS NA FAIXA DO IR AO UV OS FENÔMENOS POSSÍVEIS SÃO: ABSORÇÃO, FLUORESCÊNCIA, E OS ESPALHAMENTOS RAYLEIGH, MIE E RAMAN.	37
FIGURA 2-9 INTERAÇÃO DA RADIAÇÃO ELETROMAGNÉTICA COM UM ÁTOMO OU MOLÉCULA NA ATMOSFERA. $\vec{E}_0$ É O VETOR DO CAMPO ELÉTRICO INCIDENTE, ω A FREQUÊNCIA DA LUZ E $\vec{r}$ VETOR POSIÇÃO DO ELÉTRON.	39
FIGURA 2-10 TRANSMISSÃO ATMOSFÉRICA ESTIMADA DEVIDO AO (A) ESPALHAMENTO RAYLEIGH NA FAIXA ESPECTRAL DE 200 – 700NM PARA VÁRIOS CAMINHOS ÓTICOS (0,1 – 20 KM). O ESPALHAMENTO MIE É ESTIMADO UTILIZANDO $n = 1,3$ E VARIANDO β PARA OS VALORES TÍPICOS DE UM MEIO (B) RURAL LIMPO, (C) SUBURBANO, E (D) PARA UMA ATMOSFERA URBANA POLUÍDA. AS VISIBILIDADES DESTES TRÊS ÚLTIMOS AMBIENTES SÃO: 28, 11 E MENOS QUE 5 KM, RESPECTIVAMENTE.	42
FIGURA 2-11 REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO PRINCÍPIO DOAS. NO PAINEL SUPERIOR TEMOS A SEÇÃO DE CHOQUE DE UMA ESPÉCIE APRESENTANDO DUAS BANDAS DE ABSORÇÃO SOBRE UMA TERCEIRA (PONTILHADA). NO PAINEL INFERIOR O RESULTADO DA ABSORÇÃO É VERIFICADO, ASSIM COMO OS PROCESSOS DE ESPALHAMENTO.	48

FIGURA 2-12 EXEMPLO DA SEPARAÇÃO DA SEÇÃO DE CHOQUE TOTAL, I.E. $\sigma(\lambda)$, DA MOLÉCULA DE SO_2 [72] NA SOMA DE DUAS COMPONENTES: A SEÇÃO DE CHOQUE DIFERENCIAL $\Delta\sigma(\lambda)$ (COMPONENTE VARIANDO RAPIDAMENTE EM COMPRIMENTO DE ONDA) E $\sigma_0(\lambda)$ A SEÇÃO DE CHOQUE DA ESPÉCIE QUÍMICA QUE VARIA LENTAMENTE EM λ . A OBTENÇÃO DE $\Delta\sigma(\lambda)$ FOI FEITA PELA APLICAÇÃO DO FILTRO POLINOMIAL DE 5º GRAU (RESULTANDO EM $\sigma_0(\lambda)$) EM $\sigma(\lambda)$ E POSTERIOR SUBTRAÇÃO. 53

FIGURA 2-13 EXEMPLO DO PROCESSO DE DECONVOLUÇÃO ESPECTRAL (POR MÍNIMOS QUADRADOS) APRESENTANDO AS SOBREPOSIÇÕES ESPECTRAIS DEVIDO ÀS MOLÉCULAS DE O_3 , NO_2 , SO_2 E HCHO . AS CONCENTRAÇÕES DE CADA ESPÉCIE (EM PPB) ASSINALADA (DE CIMA PARA BAIXO) SÃO: $(16,6 \pm 0,8)$, $(4,6 \pm 0,6)$, $(1,25 \pm 0,02)$ E $(2,0 \pm 0,3)$. O ESPECTRO RESIDUAL, I.E. QUE NÃO FOI AJUSTADO, É APRESENTADO NO FIM DA FIGURA[63]. 56

FIGURA 2-14 ESPECTROS DE ABSORÇÃO DIFERENCIAL NA FAIXA ESPECTRAL DE 207 A 217 NM. NO GRÁFICO SUPERIOR TEMOS UMA CONCENTRAÇÃO DE $408,73 \text{ mg/m}^3$ (156 PPM) DE SO_2 , NO INFERIOR UMA CONCENTRAÇÃO DE $12,78 \text{ mg/m}^3$ (18,3 PPM) DE NH_3 EM $408,73 \text{ mg/m}^3$ DE DIÓXIDO DE ENXOFRE[76]. 58

FIGURA 2-15 SEÇÕES DE CHOQUE DIFERENCIAIS $\Delta\sigma$ DE ALGUMAS ESPÉCIES QUÍMICAS QUE PODEM SER MEDIDAS PELA TÉCNICA DOAS. O EIXO DAS ABSCISSAS MOSTRA A FAIXA ESPECTRAL DE DETECÇÃO DE CADA ESPÉCIE (NOTE A QUEBRA NO EIXO). A ESCALA VERTICAL A DIREITA INDICA O LIMITE DE DETECÇÃO DE CADA ESPÉCIE E O CAMINHO ÓTICO L [64]. 61

FIGURA 3-1 ESQUEMA DO ARRANJO EXPERIMENTAL DO PRIMEIRO DOAS DE BAIXA

RESOLUÇÃO UTILIZADO POR PLATT ET AL. [60, 61] NA DETECÇÃO DE HNO_2 , CH_2O , O_3 E NO_2 . A FONTE DE LUZ É COLIMADA PELO ESPELHO CÔNCAVO, A LUZ COLETADA PELO TELESCÓPIO É FOCADA NA FENDA DE ENTRADA DO ESPECTRÔMETRO, O ESPECTRO DISPERSO NA SAÍDA É DIGITALIZADO E ENVIADO A UM COMPUTADOR PARA UM TRATAMENTO NUMÉRICO POSTERIOR. NO DETALHE APRESENTAMOS O DISPOSITIVO DE VARREDURA RÁPIDA (DISCO COM FENDAS) COM O OBJETIVO DE FAZER UMA PSEUDO-MULTIPLEXAÇÃO DO ESPECTRO DISPERSO PELO MONOCROMADOR UTILIZANDO UM ÚNICO DETECTOR, I.E. UMA PMT. 69

FIGURA 3-2 ESQUEMA DA MONTAGEM PROPOSTA POR AXELSSON ET AL. [86] PARA

DETECÇÃO DOAS. O ANEL EXTERNO DE LUZ DO ESPELHO RECEPTOR É USADO COMO FONTE DE LUZ EMITINDO, ASSIM, UM FEIXE OCO. DEVIDO À DIVERGÊNCIA O FEIXE TRANSMITIDO É RAPIDAMENTE PREENCHIDO. O FEIXE É REFLETIDO PELO CONJUNTO DE REFLETORES ELIMINANDO OS EFEITOS DA TURBULÊNCIA NO CAMINHO ÓTICO DE DETECÇÃO. 73

FIGURA 3-3 CONFIGURAÇÃO EXPERIMENTAL DO ESPECTRÔMETRO MINI-DOAS,

FIBRA ÓTICA E O TELESCÓPIO (NÃO EM ESCALA). OS RAIOS TRAÇADOS DENTRO DO ESPECTRÔMETRO, ESPECIFICADOS POR TRACEJADOS E CONTÍNUOS, CORRESPONDEM AO CAMINHO ÓTICO DA LUZ EM DOIS COMPRIMENTOS DE ONDA DISTINTOS, DEMONSTRANDO COMO O ESPECTRÔMETRO DISPERSA A LUZ NA FILA DE CCD. 74

FIGURA 3-4 DIAGRAMA ESQUEMÁTICO DO ESPECTRÔMETRO DOAS DE VARREDURA LENTA[97].	76
FIGURA 4-1 REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO SISTEMA DOAS CONSTRUÍDO NESSA PESQUISA. A LUZ DE UMA LÂMPADA DE ALTA PRESSÃO É COLIMADA POR UM TELESCÓPIO NEWTONIANO DE TRANSMISSÃO, O FEIXE COLETADO PELO TELESCÓPIO RECEPTOR É FOCADO NA ENTRADA DO MONOCROMADOR. APÓS A DISPERSÃO PELA GRADE, O SINAL É FOCALIZADO NO DETECTOR MULTICANAL E DESTE ENVIADO AO MICROCOMPUTADOR (PC).	79
FIGURA 4-2 APRESENTA A ÓTICA DE TRANSMISSÃO (FIGURA A DIREITA) E RECEPÇÃO (À ESQUERDA). O FEIXE DE PROVA PROVENIENTE DA LÂMPADA DE XENÔNIO INSTALADA NO FOCO DO TELESCÓPIO TRANSMISSOR É COLETADO PELO SISTEMA DE RECEPÇÃO.	80
FIGURA 4-3 ESQUEMA DA ÓTICA DE TRANSMISSÃO E RECEPÇÃO DOS TELESCÓPIOS UTILIZADOS NO SISTEMA DOAS NA ATMOSFERA. O ARCO DA LÂMPADA DE XENÔNIO DE TAMANHO AXIAL $2r_1$ É COLIMADO PELO TELESCÓPIO DE TRANSMISSÃO (COM ESPELHO DE DIÂMETRO $2r$, FOCO f) E UMA DIVERGÊNCIA ANGULAR α . O FEIXE APÓS PERCORRER UMA DISTÂNCIA L NA ATMOSFERA POSSUI UM TAMANHO $2R_b$ É COLETADO POR UM TELESCÓPIO DE DIÂMETRO $2R$ FOCALIZANDO EM F .	82
FIGURA 4-4 DIMENSÕES DA LÂMPADA DE ARCO DE XENÔNIO UTILIZADA NESSA PESQUISA E A CURVA ESPECTRAL DE INTENSIDADE TÍPICA É MOSTRADA NA PARTE SUPERIOR. NA PARTE INFERIOR A FONTE DE ALIMENTAÇÃO MODELO 68805 DA ORIEL UTILIZADA NA ALIMENTAÇÃO DA LÂMPADA DE XENÔNIO DE 150 W.	85

FIGURA 4-5 DETALHES INTERNOS DO MONOCROMADOR.	89
FIGURA 4-6 FORMA DE LINHA (Hg em 253,65 nm) MEDIDA PELO ESPECTRÔMETRO DOAS UTILIZADO NESSE TRABALHO. A LARGURA A MEIA ALTURA ($\Delta\lambda_H$) É DE 0,15 nm.	90
FIGURA 4-7 DIAGRAMA EM BLOCOS DO MULTICANAL BASEADO NO SENSOR LINEAR DE IMAGEM S8378-1024Q DA HAMAMATSU E A ESQUERDA A FOTO DO DETECTOR S8378-1024Q.	91
FIGURA 4-8 RESPOSTA ESPECTRAL DO SENSOR LINEAR DE IMAGEM S8378-1024Q DA HAMAMATSU A 25°C[99] DE 200 A 1000 nm.	92
FIGURA 4-9 CIRCUITO SIMPLIFICADO REPRESENTANDO UM FOTODIODO. A LUZ DETECTADA PELO FOTODIODO GERA UMA CORRENTE I_L E UMA CORRENTE ESCURA I_{CE} [89].	94
FIGURA 4-10 GRÁFICO DO RUÍDO ESCURO DO ESPECTRÔMETRO DOAS PARA VÁRIOS TEMPOS DE INTEGRAÇÃO.	96
FIGURA 4-11 MONTAGEM PARA A VERIFICAÇÃO DA LINEARIDADE DO MULTICANAL COM VÁRIOS FILTROS DE DENSIDADE NEUTRA. A LUZ DA LÂMPADA DE TUNGSTÊNIO É COLIMADA E INCIDE NO FILTRO DE DENSIDADE NEUTRA ANTES DE ENTRAR NO MONOCROMADOR AJUSTADO PARA O VERDE. O SINAL MEDIDO PELO MULTICANAL ESTÁ NUMA REGIÃO VÁLIDA DE RESPOSTA ESPECTRAL DO FILTRO DE DENSIDADE NEUTRA.	97
FIGURA 4-12 RESPOSTA DO SLI S8378-1024Q COM A TRANSMISSÃO DE VÁRIOS FILTROS DE DENSIDADE NEUTRA E POTÊNCIA DA LÂMPADA HALÓGENA FIXA. O	

TEMPO DE INTEGRAÇÃO DO MULTICANAL FOI DE 215 μ S. O AJUSTE DA RETA RESULTOU NUM COEFICIENTE DE CORRELAÇÃO LINEAR $R=0,9998$	98
FIGURA 4-13 MONTAGEM EXPERIMENTAL PARA A VERIFICAÇÃO DA LINEARIDADE DO MULTICANAL. LUZ DE UMA LÂMPADA DE TUNGSTÊNIO ALIMENTADA POR UMA FONTE DE CORRENTE CONTINUA ESTÁVEL SÃO DETECTADAS PELO MULTICANAL E MEDIDOR DE POTÊNCIA (NOVA DA OPHIR).	99
FIGURA 4-14 VARIAÇÃO DA CONTAGEM DO MULTICANAL COM O TEMPO DE INTEGRAÇÃO PARA VÁRIAS POTÊNCIAS DA LÂMPADA HALÓGENA MEDIDA COM O MEDIDOR DE POTÊNCIA AJUSTADO EM 500 NM. OS PONTOS (COM VÁRIOS SÍMBOLOS) REPRESENTAM A LEITURA PARA UMA POTÊNCIA FIXA E AS RETAS O AJUSTE LINEAR (TODOS COM $R \approx 1$).	100
FIGURA 5-1 TELA PRINCIPAL DO PROGRAMA DE CONTROLE E PROCESSAMENTO ESPECTRAL DOAS, I.E. O PROGDOAS.	102
FIGURA 5-2 FORMULÁRIO DE CONFIGURAÇÃO DAS ESPÉCIES (PADRÕES). O USUÁRIO NOMEIA CADA ESPÉCIE, COMPRIMENTO DE ONDA INICIAL E FINAL E O CAMINHO DE LOCALIZAÇÃO DO PADRÃO. APÓS A ENTRADA DO CAMINHO O PROGRAMA APRESENTA O GRÁFICO DO PADRÃO.....	103
FIGURA 5-3 FORMULÁRIO DE CONFIGURAÇÃO DO AJUSTE NUMÉRICO. AS ESPÉCIES À DIREITA SERÃO UTILIZADAS NO AJUSTE NUMÉRICO E A ESQUERDA AS DISPONÍVEIS.....	104
FIGURA 5-4 FORMULÁRIO DAS OPERAÇÕES NUMÉRICAS NO AJUSTE. NO MÉTODO DE SUAVIZAÇÃO O USUÁRIO ESCOLHE O TIPO DE SUAVIZAÇÃO ANTES DA DECONVOLUÇÃO ESPECTRAL. NOS PARÂMETROS DA REGRESSÃO ESCOLHE A	

ORDEM DO FILTRO POLINOMIAL E OS PARÂMETROS DE CONVERGÊNCIA DO MÉTODO DE LEVENBERG-MARQUARDT. É PERMITIDO AO USUÁRIO DEFINIR OS ESPECTROS DE NORMALIZAÇÃO (LÂMPADA) E DE SUBTRAÇÃO DE OFFSET (FUNDO). 105

FIGURA 5-5 EXEMPLO DE AJUSTE DOAS. NA JANELA PRINCIPAL O TRAÇO CONTÍNUO É O ESPECTRO DIFERENCIAL MEDIDO PELO ESPECTRÔMETRO E OS PONTOS O AJUSTE. NESSE ESPECTRO AS ESPÉCIES USADAS NO AJUSTE FORAM M-XILENO(0,7 PPM), O-XILENO(1,3 PPM), P-XILENO(1,4 PPM) E TOLUENO(41,4 PPM). NA JANELA INFERIOR O RESÍDUO APÓS O AJUSTE É MOSTRADO. 106

FIGURA 5-6 DISPOSITIVO ADAPTADOR TATO USB COM UMA PORTA SERIAL E MAIS UMA PORTA PARALELA DE 8 BITS DE ENTRADA/SAÍDA UTILIZADA PARA O INTERFACEAMENTO DE COMUNICAÇÃO DO MULTICANAL COM O COMPUTADOR. 107

FIGURA 5-7 DETALHE DA CONFIGURAÇÃO DO MULTICANAL (PARÂMETROS DE VARREDURA) NA TELA PRINCIPAL DO PROGDOAS. 108

FIGURA 5-8 ESQUEMA DE DETECÇÃO POR ABSORÇÃO NA ATMOSFERA DE GASES-TRAÇO. A LUZ COLIMADA APRESENTA PROCESSOS DE ABSORÇÃO NO SEU CAMINHO ÓTICO. O ESPECTRO (A) APRESENTA SOMENTE ABSORÇÃO DEVIDO ÀS MOLÉCULAS DE HCHO. ESSE ESPECTRO DE ABSORÇÃO MOSTRA AS ESTRUTURAS ROTACIONAIS DAS BANDAS DE ABSORÇÃO. EM (B), APÓS A ENTRADA NO ESPECTRÓGRAFO, TEMOS O ESPECTRO CONVOLUÍDO COM A FUNÇÃO DO INSTRUMENTO INCIDINDO NO DETECTOR. NO DETECTOR O

ESPECTRO É MAPEADO EM CANAIS (ÚLTIMO ESPECTRO) PARA A ANÁLISE POSTERIOR NO PC.	110
FIGURA 5-9 VISÃO GERAL DA ANÁLISE DE PROCEDIMENTO DE CÁLCULO DOAS. A CONDIÇÃO DE PARADA DAS ITERAÇÕES, UM NÚMERO MÁXIMO DE PASSOS OU CONVERGÊNCIA DE χ^2 PODE SER USADO. NO SEGUNDO CASO, A ITERAÇÃO PARA SE A MUDANÇA DE χ^2 DE UM PASSO AO OUTRO É MENOR DO QUE UM FATOR ϕ , QUE É TÍPICAMENTE DA ORDEM DE 10^{-6}	
	116
FIGURA 6-1 SEÇÃO DE CHOQUE MEDIDA DA BANDA PRINCIPAL DO BENZENO CENTRADA EM 253 NM PARA VÁRIAS DENSIDADES ÓTICAS. NOTE A INFLUÊNCIA DO AUMENTO DA DENSIDADE ÓTICA NA FORMA DO ESPECTRO DA SEÇÃO DE CHOQUE QUE DEVERIA SER INDEPENDENTE DA CONCENTRAÇÃO.	
	126
FIGURA 6-2 MONTAGEM EXPERIMENTAL PARA A GERAÇÃO DE PADRÕES E TESTES DE CALIBRAÇÃO. A LUZ DA LÂMPADA DE XENÔNIO É COLIMADA E ATRAVESSA UMA CÉLULA COM 2M DE COMPRIMENTO E É FOCALIZADA NA ENTRADA DO MONOCROMADOR.	
	130
FIGURA 6-3 SEÇÕES DE CHOQUE DIFERENCIAIS MEDIDAS NO LABORATÓRIO COM O ARRANJO EXPERIMENTAL DA FIGURA 6-2.	
	133
FIGURA 6-4 VERIFICAÇÃO DA LINEARIDADE DAS ÁREAS INTEGRADAS (DAS BANDAS PRINCIPAIS) COM A CONCENTRAÇÃO DO BENZENO(■), TOLUENO(●)E P-XILENO(▲). AS RETAS SÃO AJUSTES LINEARES.	
	134
FIGURA 6-5 DECONVOLUÇÃO ESPECTRAL DA MENOR QUANTIDADE POSSÍVEL INJETADA (0,1 µL DE BENZENO) COM A MICRO-SERINGA NA CÉLULA. O	

RESULTADO DO AJUSTE RETORNOU $(6,1 \pm 0,9)$ PPM DE BENZENO E UM RMS ~25%.....	135
FIGURA 6-6 DECONVOLUÇÃO ESPECTRAL DO BENZENO, M-XILENO, O-XILENO E TOLUENO RESULTARAM EM $(6,5 \pm 1,0)$, $(20,5 \pm 3,1)$, $(2,9 \pm 0,5)$ E $(0,20 \pm 0,03)$) PPM, RESPECTIVAMENTE. O ERRO RMS FOI DE APROXIMADAMENTE 9%. ...	136
FIGURA 6-7 MONTAGEM EXPERIMENTAL PARA DETECÇÃO DAS EMISSÕES GASOSAS DO ESCAPAMENTO DE VEÍCULOS AUTOMOTORES. O ESPECTRÔMETRO DOAS MEDIU A EMISSÃO GASOSA DE QUATRO TIPOS DE VEÍCULOS: COM TECNOLOGIA CATALÍTICA E ALTA EFICIÊNCIA (V4), SEM CATALISADOR E BAIXA EFICIÊNCIA (V2), VEÍCULO A DIESEL (V3) E UMA MOTOCICLETA MODERNA (V1).	139
FIGURA 6-8 ESPECTRO DIFERENCIAL MEDIDO PELO ESPECTRÔMETRO DOAS APÓS A EMISSÃO DE V1 E O REFERENTE AJUSTE.	141
FIGURA 6-9 ESPECTRO DIFERENCIAL MEDIDO APÓS A EMISSÃO DO ESCAPAMENTO DO V2 E O RESPECTIVO AJUSTE.....	142
FIGURA 9-1 TELESCÓPIO RECEPTOR MOSTRANDO O DETALHE DOS CONTROLES DE ALINHAMENTO DO ESPELHO PRINCIPAL E SECUNDÁRIO.	153
FIGURA 9-2 TELESCÓPIO NEWTONIANO TRANSMISSOR.	154
FIGURA 9-3 DETALHE DO MULTICANAL ANEXADO AO MONOCROMADOR.	155
FIGURA 9-4 FOTO DO SENSOR DE IMAGEM LINEAR CMOS S8378-1024Q À ESQUERDA E O SEU CIRCUITO GERENCIADOR C9001 A DIREITA, AMBOS DA HAMAMATSU PHOTONICS.....	155
FIGURA 9-5 ESQUEMA ELÉTRICO DO MULTICANAL.	156

LISTA DE TABELAS

TABELA 1-1 EFEITOS NA ATMOSFERA DOS GASES-TRAÇO[4].....	3
TABELA 1-2 OS CINCO MAIS IMPORTANTES GASES DO EFEITO ESTUFA DE CAUSA ANTRÓPICA E SUAS IMPORTÂNCIAS RELATIVAS AO AUMENTO DO EFEITO[5].	4
TABELA 4-1 ESPECIFICAÇÕES TÉCNICAS DOS TELESCÓPIOS DE TRANSMISSÃO E RECEPÇÃO. TODAS AS MEDIDAS MÉTRICAS ESTÃO EM MM.	81
TABELA 4-2 CARACTERÍSTICAS TÉCNICAS DA FONTE DE UV UTILIZADA PELO SISTEMA DE TRANSMISSÃO.	86
TABELA 4-3 CARACTERÍSTICAS TÉCNICAS DA FONTE DE ALIMENTAÇÃO DA LÂMPADA DE XENÔNIO.	87
TABELA 4-4 CARACTERÍSTICAS TÉCNICAS DO MONOCROMADOR.	88
TABELA 4-5 ESPECIFICAÇÕES TÉCNICAS DO SLI S8378 DA HAMAMATSU.....	93
TABELA 6-1 CARACTERÍSTICAS DOS VEÍCULOS UTILIZADOS NA ANÁLISE DAS EMISSÕES.	138
TABELA 6-2 CONCENTRAÇÃO DAS ESPÉCIES MEDIDAS APÓS V1.	140
TABELA 6-3 CONCENTRAÇÃO DAS ESPÉCIES MEDIDAS APÓS A EMISSÃO DE V2.....	143
TABELA 6-4 CONCENTRAÇÃO DAS ESPÉCIES MEDIDAS APÓS A EMISSÃO DE V3 E V4.	144

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ADC = Acrônimo de “Analog Digital Converter” ou conversor análogo-digital

atm = atmosfera, equivalente a pressão de $1,01325 \times 10^5$ Pa

BTEX = abreviatura de benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos.

CFC= Compostos de Clorofluorcarbono.

CH₄= metano.

CPTP= Condições Padrão de Temperatura e Pressão que correspondem às condições de temperatura e pressão de 273,15K (0 °C) e 100 000 Pa (1 bar), respectivamente.

CO₂ = Dióxido de carbono.

COV = Compostos orgânicos voláteis.

CV = Cavalo-Vapor

DIAL= Acrônimo do inglês de “Differential Absorption LIDAR”, i.e. absorção diferencial por LIDAR.

DOAS= Acrônimo do inglês de “Differential Optical Absorption Spectroscopy”, i.e. Espectroscopia ótica por absorção diferencial.

FFT = acrônimo do inglês de “Fast Fourier Transform” ou transformada rápida de Fourier.

FIL= Fluorescência induzida por laser.

H₂O= Molécula de água.

HC= hidrocarbonetos.

HCHO = Formaldeído.

I₂ = Iodeto.

IR= Acrônimo do inglês de “infrared”, i.e. infravermelho.

LIDAR= Acrônimo do inglês de “Light Detection and Ranging”, i.e. Radar a laser.

MP= Material particulado

N₂O= Óxido nitroso.

NO= Óxido nítrico.

NO₂= Dióxido de nitrogênio.

NO_x= Forma genérica para a soma de óxidos mono nitrogenados (e.g. NO e NO₂).

O₂= Oxigênio.

O₃= Ozônio.

PMT = Acrônimo de “photomultiplier tube” ou tubo fotomultiplicador (fotomultiplicadora)

ppb= Parte por bilhão (1:10⁹).

ppm= Parte por milhão (1:10⁶).

ppt = Parte por trilhão (1:10¹²).

RSR= Relação Sinal Ruído é definida como a relação do valor médio ($\bar{x}$) pelo

desvio padrão(σ), i.e. $RSR = \frac{\bar{x}}{\sigma}$.

SMOG = Termo criado no início do séc. XIX para designar a fumaça fotoquímica.

SO₂= Dióxido de enxofre.

SO_x= Forma genérica para a soma de óxidos de enxofre (e.g. SO, SO₂ e SO₃).

Torr = 1 mmHg ou 133,3224 Pa

UV= Ultravioleta.

LISTA DE SÍMBOLOS

ν frequência da radiação eletromagnética

k_B constante de Boltzmann igual a $1,380\,650\,3(24) \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$

h constante de Planck igual a $6.626\,068\,76(52) \times 10^{-34} \text{ Js}$

c velocidade da luz igual a $2,997\,924\,586 \times 10^8 \text{ ms}^{-1}$

eV energia correspondente a $1,602\,176\,462(63) \times 10^{-19} \text{ J}$

Resumo

Este trabalho apresenta os resultados da construção de um espectrômetro utilizando a espectroscopia ótica por absorção diferencial (DOAS) para determinação de poluentes na atmosfera. A determinação e a quantificação de gases-traço contaminantes na atmosfera são possíveis pelo registro da transmitância, e posterior avaliação das estruturas de absorção características de cada espécie, em um caminho ótico aberto conhecido na atmosfera. As partes óticas e eletrônicas foram caracterizadas e o software de comando e processamento espectral foi desenvolvido. O sistema construído foi testado em laboratório e medidas de emissões veiculares de quatro automóveis foram realizadas. Os resultados das emissões veiculares apresentaram uma sensível diferença entre os veículos no regime de operação (motor frio e quente) por um fator que varia entre 5 e 8.

Abstract

This work presents the results of the construction of a spectrometer using the differential optical absorption spectroscopy (DOAS) for determination of pollutants in the atmosphere. The determination and quantification of trace gas contaminations in atmosphere is possible by recording and later evaluation of characteristic absorption structures in a known path length in open atmosphere. The parts optics and electronic had been characterized and the software of command and spectral processing was developed. The system was built and tested in laboratory and vehicle emissions measures of four cars were performed. The results in vehicle emissions showed a noticeable difference between vehicles in the system of operation (hot and cold engine) by a factor ranging between 5 and 8.

1 Introdução

1.1 OS GASES-TRAÇOS E A ATMOSFERA

Atualmente é crescente a preocupação global com os assuntos relacionados ao meio ambiente. Muitos organismos internacionais têm se mobilizado e pressionado os governantes de países desenvolvidos e em desenvolvimento para os efeitos globais das emissões gasosas no planeta de origem antrópica.

Na conferência mundial das Nações Unidas sobre meio ambiente e desenvolvimento, realizado em 1992 no Rio de Janeiro (ECO 92), os pontos de maior interesse foram o do aquecimento global e o buraco na camada de ozônio (O_3). De alguma forma ou outra todos esses problemas estão relacionados com a composição atmosférica de gases-traços, como mostrado na Figura 1-1 , de forma esquemática.

Apresentamos na Tabela 1-1 [1] alguns gases-traço mais importantes, sua concentração média e tempo médio de residência na atmosfera, assim como sua contribuição aos diferentes fenômenos de avaliação das condições da atmosfera.

Como dito anteriormente o aquecimento global tem sido discutido largamente nas últimas décadas[2-4]. Essa preocupação reside no fato da

Terra apresentar uma radiação de corpo negro em torno de $-19,15^{\circ}\text{C}$ (254 K^*) visto do espaço, mas a temperatura média global observada está 33°C acima. Para se chegar nesse numero é necessário fazer um balanço energético da radiação emitida pelo sol que chega à terra. Do total de 100% da radiação incidente na terra 30%, aproximadamente, é refletida pelas nuvens (20%), partículas atmosféricas (5%) e pela superfície da terra (5%). O restante (70%) é absorvido pela terra (45%), atmosfera (20%) e nuvens (5%).

Figura 1-1 Ilustração da contribuição negativa dos gases-traço presentes na atmosfera nos problemas ambientais.

Grande parte da radiação infravermelha emitida pela terra é absorvida pelas nuvens e pelos gases do efeito estufa e grande parte dessa radiação (88%)

* Nessa temperatura a maior parte da energia espectral está entre 3 e $60\text{ }\mu\text{m}$.

são remitidas para a terra. Essa armadilha de radiação infravermelha resulta no efeito estufa.

A principal contribuição de um composto gasoso ao efeito estufa depende da sua absorção no infravermelho e pela sua abundância atmosférica[5]. Normalmente, atribui-se como o principal agente do efeito estufa o dióxido de carbono (CO_2) que contribui com somente 3%, sendo a grande parte é o negligenciado vapor de água (H_2O). Mas com o agravamento do efeito estufa as emissões causadas pelo homem tem se tornado importante fator nesse efeito. Isso pode ser observado na **Tabela 1-2**, onde os cinco mais importantes gases-traço antrópicos e suas contribuições relativas são assinalados.

Tabela 1-1 Efeitos na atmosfera dos gases-traço[4].							
Gás	Conc. média corrente	Tempo de residência médio	Efeito estufa	Depleção do ozônio estratosférico	SMOG	Deposição ácida	Redução de visibilidade
CO ₂	375 ppm	100 anos	Sim	Sim / Não			
CH ₄	1,7 ppm	10 anos	Sim	Sim / Não			
NO _x	10 ⁻³ – 10 ⁻³ ppb	Dias		Sim / Não	Sim	Sim	Sim
N ₂ O	310 ppb	170 anos	Sim	Sim / Não			
SO ₂	0,03 – 50 ppb	Dias a semanas	Não			Sim	Sim
CFC	~ 3 ppb	60 – 100 anos	Sim	Sim			
O ₃	20 – 100 ppb	Dias	Sim		Sim		
COV	1 – 100 ppb	Dias	Sim		Sim		

* A influência do composto depende de certas condições, e.g. a influência do CO_2 depende da altitude.

Pela **Tabela 1-2** constata-se que mais de 80% do efeito estufa é devido aos gases CO_2 e CH_4 e observou-se que nos últimos 100 anos um sensível aumento da concentração dessas espécies.

Tabela 1-2 Os cinco mais importantes gases do efeito estufa de causa antrópica e suas importâncias relativas ao aumento do efeito[5].	
<i>Gás do efeito estufa</i>	<i>Contribuição relativa (%)</i>
Dióxido de carbono (CO_2)	55
Metano (CH_4)	26
Ozônio troposférico (O_3)	9
Cloro flúor carbono (CFCs)	8
Oxido nitroso (N_2O)	2

Outro importante fenômeno é a depleção da camada de ozônio que bloqueia a radiação ultravioleta (UV) proveniente do sol. Sabe-se que hoje o grande responsável por essa depleção são os compostos a base de CFCs, mas também existem outros compostos não menos importantes na química atmosférica, conforme **Tabela 1-2** . Não podemos deixar de mencionar os efeitos de certos poluentes como o dióxido de enxofre (SO_2), conhecido como “fog” londrino muito importante anteriormente, e também, mais recentemente, o “Summer smog” cujo principal composto é o NO_x , compostos orgânicos voláteis (COV) e o ozônio (O_3)[6].

1.2 O PROBLEMA DAS EMISSÕES VEÍCULARES E OS COMPOSTOS ORGÂNICOS VOLÁTEIS

Além da poluição do ar ser causada pelas emissões das indústrias (fontes estacionárias), as emissões veiculares (fontes móveis) desempenham um papel muito importante[7]. Na queima dos combustíveis fósseis, e.g. gasolina e diesel, ou não (álcool anidro), o dióxido de carbono é um dos principais produtos da combustão além da água, conforme equação (1.1).

Entretanto, os escapamentos dos veículos emitem uma mistura com mais de 1000 poluentes diferentes devido à queima incompleta. Os mais importantes são: CO, aromáticos, NO_x, SO_x, aldeídos, ácidos orgânicos e MP[8]. A formação de NO_x ocorre devido ao nitrogênio e ao oxigênio existentes no ar e a emissão de SO_x devido ao enxofre geralmente contido nesses combustíveis. O resultado de uma queima incompleta é mostrado na equação (1.2) [9].

Estima-se que a frota veicular da cidade de São Paulo lance na atmosfera 80% de toda a poluição do ar (CO, HC, NO_x, MP e SO_x) na região metropolitana de São Paulo, sendo que essas emissões atingem cerca de 98% se forem consideradas apenas o monóxido de carbono[10]. Uma consequência importante desse fato é o aumento do risco de morte por

doenças respiratórias e cardiovasculares em torno de 12%, assim como o aumento em 50% do atendimento em hospitais[11].

A presença de muitos compostos orgânicos voláteis na atmosfera é resultado principalmente das emissões veiculares[12]. Entretanto, no Brasil o uso em larga escala de automóveis movidos a álcool ou da mistura álcool-gasolina reduz a emissão direta de CO e dos BTEX, mas há um aumento na emissão de aldeídos para a atmosfera[13, 14]. Pesquisas mostram que em várias cidades do Brasil esses compostos estão presentes em concentrações consideráveis[15].

O principal problema dos BTEX são seus efeitos adversos na saúde do organismo humano. No caso do benzeno este é um composto altamente carcinogênico (não existem níveis toleráveis) e quando o homem é exposto a altos níveis no meio ambiente existe um considerável risco a saúde, enquanto o tolueno é considerado tóxico ao sistema nervoso central[16]. A partir do ano 2000 a União Européia estabeleceu um limite para o benzeno $5 \mu\text{g m}^{-3}$ (1,44 ppb nas CPTP) com tolerância de 100%. Essa tolerância passa a ser reduzida em $1 \mu\text{g m}^{-3}$ por ano iniciando-se em janeiro de 2006 até ser zero em 2010[17]. A concentração dos BTEX no ambiente depende na sua maior parte devido à composição matriz energética da frota veicular. A degradação dos COV pode contribuir para a formação de ozônio, nitratos de peróxiacila e um número de outros produtos potencialmente tóxicos[18].

1.3 A NECESSIDADE DE DETECÇÃO DE GASES-TRAÇO NA ATMOSFERA

Como visto anteriormente os gases-traço tem um impacto considerável no meio ambiente e no clima global. A modelagem da química da atmosfera depende de vários constituintes e fatores, para isso existe uma necessidade de técnicas avançadas de monitoramento. Essas técnicas são de grande valor para o controle da poluição ou no controle de processos industriais e, também, a modelagem global do cenário da poluição ambiental.

Atualmente, existem muitos gases presentes[19] na atmosfera e sua química é muito complexa, pois vários fenômenos como o de transportes e outros fenômenos climáticos interferem na modelagem. Mas um dos fatores essenciais é o conhecimento da abundância de uma dada espécie. As concentrações normalmente variam de ppb a ppm, sendo os máximos e mínimos detectáveis entre ppt a percentuais (1:100). Essas faixas de concentração são um desafio para a detecção e monitoramento de poluentes atmosféricos. É condição de um sistema ideal de detecção o cumprimento dos quesitos abaixo:

- i) Praticidade na detecção de vários compostos com um instrumento;
- ii) Alta sensibilidade para permitir a detecção de concentrações muito baixas;
- iii) Alta seletividade para diferenciar espécies presentes numa mistura de muitos componentes;
- iv) Ampla faixa dinâmica de detecção para monitorar altas e baixas concentrações com um único instrumento;

- v) Boa resolução temporal para possibilitar o monitoramento on-line;
- vi) Boa portabilidade para medidas in situ.

O cumprimento desses itens integralmente é muito difícil e a necessidade na detecção de um dado composto ou de vários compostos irão ditar quais são os requisitos que devem ser cumpridos.

Hoje em dia existem muitas técnicas disponíveis para a realização de coleta e análises. Segundo Sigrist[4] essas técnicas em dois ramos: espectroscópicas e não-espectroscópicas, conforme Figura 1-2 e Figura 1-3.

Figura 1-2 Esquema das técnicas espectroscópicas para detecção de gases-traço[4].

Figura 1-3 Esquema das técnicas não-espectroscópicas para a detecção de gases-traço[4].

As técnicas não-espectroscópicas esquematizadas na Figura 1-3 utilizam algum processo químico ou físico para a realização da medida. De todos os processos mostrados na Figura 1-3, o mais adequado quanto à

seletividade é a separação feita pelo cromatógrafo de gás, que combinado com outras técnicas é o estado-da-arte.

Nas últimas décadas tem havido um grande interesse por técnicas espectroscópicas devido as suas características singulares. Essas técnicas podem ser separadas em dois segmentos: as que utilizam fontes de radiação convencional, e.g. lâmpada, e as que utilizam dispositivos baseados em lasers. O fundamento físico desses sistemas está baseado em processos de interação da luz com a matéria. De forma esquematizada as principais são exibidas na Figura 1-2.

Como observado na Figura 1-2 existem dois processos de detecção dos traços: por espalhamento da luz ou por absorção. Os processos de espalhamento são menos sensíveis que os de absorção, pois a luz é espalhada em todas as direções e somente uma porção é geralmente detectada pelo sistema de aquisição. Processos de espalhamento elástico da luz (Rayleigh e Mie), não mostrados na Figura 1-2, são adequados somente para a detecção de partículas na atmosfera. A detecção por espalhamento Raman é uma técnica altamente seletiva, mas com uma baixa seção de choque levando a uma busca por sistemas de excitação de alta intensidade. Já a fluorescência induzida por laser apresenta seção de choque da mesma ordem de grandeza que a absorção, com a desvantagem do sinal ser passível de extinção na atmosfera devido às colisões. Dessa forma o emprego da fluorescência é muito utilizado na espectroscopia da alta atmosfera.

Grande parte das ferramentas existentes utilizadas pela espectroscopia é baseada na absorção da radiação pela espécie molecular, conforme observado na Figura 1-2. Nessa abordagem somos capazes de identificar e determinar a concentração de diferentes espécies químicas através da análise espectroscópica da luz absorvida, i.e. através do espectro de absorção. Esses espectros característicos ocupam uma porção ampla do espectro da radiação eletromagnética, e vão da região das microondas, responsáveis pelas transições rotacionais da molécula, ao ultravioleta, onde as transições eletrônicas provêm das camadas exteriores. Entretanto, para as análises químicas e detecção espectroscópica as regiões mais utilizadas são o IR, entre 0,9 μm a 25 μm e a região do visível-UV de 800nm a 250nm. Nessas regiões do espectro os compostos moleculares/atômicos apresentam absorções provenientes de transições de elétrons ligados, vibracionais fundamentais combinadas com sobretons, bandas rotacionais e combinações vibro-rotacionais. Em comparação com a detecção por Raman a detecção por absorção, i.e. no IR na região de 2,5 μm a 0,9 μm , é muito sensível, sendo de 6 a 8 ordens de grandeza maior. Mas, a detecção no infravermelho na atmosfera é passível de fortes limitações. Uma barreira existente é a presença de vapor de água (H_2O) e dióxido de carbono (CO_2) na atmosfera que restringe a detecção a certas janelas do espectro: abaixo de 2,5 μm , de 3 a 5 μm e de 8 a 14 μm , pois a transmissão da luz além dessas janelas é comprometida.

Nos parágrafos anteriores vimos que a detecção de traços na atmosfera requer técnicas adequadas e confiáveis para medidas in situ de numerosos componentes gasosos. Dentro desse contexto, as técnicas espectroscópicas têm se tornadas promissoras e relevantes para o monitoramento aéreo. As técnicas espectroscópicas oferecem vantagens únicas como: não são evasivas, não necessita de preparação de amostras, possibilidade de monitoramento remoto, e a capacidade de acompanhamento on-line. Elas podem ser operadas localmente num monitoramento pontual, ou sobre certas áreas, ou sobre um perfil tridimensional.

2 ALGUMAS TÉCNICAS ESPECTROSCÓPICAS NA DETECÇÃO DE POLUENTES NA ATMOSFERA E A ESPECTROSCOPIA ÓTICA POR ABSORÇÃO DIFERENCIAL

Todas as técnicas espectroscópicas possuem seus pontos fortes e seus fracos. A escolha de determinada técnica em detrimento de outra, ou ainda, várias ao mesmo tempo, depende do que se deseja medir e quais critérios. Os critérios podem variar, mas em aspectos gerais os pré-requisitos são: facilidade, portabilidade, sensibilidade, seletividade e confiabilidade. Na Figura 1-2 apresentamos um quadro comparativo entre as mais variadas técnicas espectroscópicas utilizadas atualmente para detecção de espécies gasosas na atmosfera e um resumo dos pontos positivos e negativos. Agora passamos a fazer uma exposição entre as principais técnicas existentes e a Espectroscopia Ótica por Absorção Diferencial – DOAS. Nesse contexto podemos resumir as técnicas em dois segmentos: as que utilizam o espalhamento como forma de medida e aquelas que utilizam absorção.

2.1 LIDAR

A técnica LIDAR de sensoriamento remoto é utilizada predominantemente para medidas de parâmetros atmosféricos, tais como temperatura, composição e ventos. O princípio de funcionamento é baseado

em sistemas a radar; na realidade, ele é chamado de radar a laser (laser-radar). Ambas as técnicas utilizam feixes de ondas eletromagnéticas e posteriormente detectando a radiação retroespalhada. A radiação espalhada é analisada para determinar alguma propriedade ou propriedades do meio através do qual a radiação percorreu. Lidar e radar diferem do comprimento de onda da radiação utilizada.

Na técnica LIDAR um pulso é transmitido na atmosfera e a radiação retroespalhada é detectada em função do tempo, por um sistema de recepção ótica como num sistema de radar convencional. Se o feixe de laser é direcionado a um alvo distando R (Figura 2-1), um forte eco da radiação espalhada será detectada no tempo:

$$t = \frac{2 \cdot R}{c} \quad (2.1)$$

onde c é a velocidade da luz. Esse é o princípio da detecção topográfica usada na indústria militar. Nesse caso um laser de corante bombeado por nitrogênio é usado como fonte no azul; os pulsos são direcionados ao alvo e através do atraso na detecção determina-se a distancia do alvo. Portanto, para um pulso de largura δt , a largura mínima do sinal de eco detectado, expresso como δR , será:

$$\delta R = \frac{\delta t \cdot c}{2} \quad (2.2)$$

Figura 2-1 O princípio de funcionamento do lidar. Feixe de laser é direcionado pelos espelhos em direção ao alvo a uma distancia R . O Sinal (eco) é coletado pelo telescópio e deste através da fibra e direcionado ao sistema de aquisição e processamento.

Essa largura temporal, i.e. δt , pode ser freqüentemente maior devido ao tempo finito de resposta do sistema de detecção. A intensidade $P(\lambda, R)$ do eco depende de muitos fatores: a energia do pulso de laser, área de captação do telescópio, refletância difusa do alvo, etc. Como o feixe se propaga na atmosfera, e esta é composta de muitas espécies atômicas e moleculares, a interação da radiação com a matéria depende, também, da seção de choque de absorção $\sigma(\lambda)$ desses constituintes. Dessa a forma, a equação geral do LIDAR para uma faixa R é colocada a seguir[20]:

$$P(\lambda, R) = C \cdot W \cdot n_b(R) \cdot \sigma_b \cdot \left(\frac{\Delta R}{R^2} \right) \cdot \exp \left\{ -2 \int_0^R [\sigma(\lambda) \cdot N(r) + K_{ext}(r)] dr \right\} \quad (2.3)$$

Aqui C é uma constante do sistema; W é a energia do pulso transmitido; $n_b(R)$ é a densidade de objetos espalhadores com coeficiente de espalhamento σ_b . O termo exponencial descreve a atenuação da radiação (ida e volta) devido à presença de moléculas absorvedoras de concentração $N(r)$ e a seção de choque de absorção $\sigma(\lambda)$ e coeficiente de extinção independente do comprimento de onda $K_{ext}(r)$. Na equação (2.3) notamos a dependência com $\frac{1}{R^2}$, refletindo a lei da iluminação.

Na detecção de espécies na atmosfera podemos citar o uso do lidar: utilizando o espalhamento Raman, a Fluorescência e por absorção diferencial ótica (DIAL). Essa técnica tem características peculiares muito úteis como a capacidade de monitorar remotamente grandes. Com efeito, o tamanho da área coberto está relacionado com a disposição da plataforma para o sistema LIDAR. Além do exemplo que demos a respeito do uso do LIDAR como ferramenta topográfica, citamos o lidar no estudo de aerossóis (Rayleigh e Mie).

Na próxima seção iremos expor os princípios de funcionamento do lidar que se baseia em técnicas de absorção diferencial para caracterizar espécies químicas presentes na atmosfera.

2.2 DIAL

A técnica de absorção diferencial lidar utiliza pulsos de lasers em dois comprimentos de onda bem próximos, $\frac{\lambda_{on} - \lambda_{off}}{\lambda_{on}} \ll 1$, transmitidos através da atmosfera na detecção de determinadas espécies selecionadas pelo comprimento de onda da excitação. A escolha do intervalo, $\Delta\lambda$, depende da espécie a ser detectada e depende da estrutura da seção de choque da molécula; λ_{on} é escolhido de tal forma que coincida com uma forte linha de absorção da molécula que se deseja detectar e λ_{off} um pouco dessintonizado.

Apresentamos na Figura 2-2 um exemplo típico do emprego da técnica DIAL na detecção do SO_2 ; percebemos que o intervalo $\Delta\lambda$ é adequadamente escolhido. Observamos por essa figura que a escolha dos comprimentos de onda são tais que há uma diferença sensível na seção de choque de absorção de cada escolha.

Através da interação dos pulsos de prova com a espécie há uma emissão de luz em todas as direções, o sinal captado na direção do sistema de envio revela a concentração de uma determinada faixa R de detecção. Essa determinação é feita com base na equação (2.3).

Figura 2-2 Espectro de transmissão através de uma nuvem contendo SO₂. Note os dois comprimentos de onda (assinalado na figura) normalmente utilizados para a detecção DIAL, i.e. $\lambda_{on} = 300$ nm e $\lambda_{off} = 299$ nm.

O esquema de funcionamento da técnica DIAL é mostrado na Figura 2-3. No automóvel existe um sistema semelhante ao mostrado na Figura 2-1. Os pulsos de lasers, com comprimentos de onda λ_{on} e λ_{off} , atingem a nuvem de poluentes emitidos pela chaminé de uma fábrica; a radiação retroespalhada é coletada pelo telescópio instalado no automóvel.

Os ecos dos sinais coletados pelo telescópio em função da distância R são mostrados no primeiro gráfico da Figura 2-3. Observamos a dependência com $\frac{1}{R^2}$ de ambos os sinais até encontrar a nuvem de poluentes e vemos a sensível atenuação do feixe λ_{on} em função da distância em comparação com

Figura 2-3 Princípio de funcionamento do DIAL.

o feixe λ_{off} . Aplicando a equação geral para o LIDAR, i.e. equação (2.3), para cada comprimento de onda, a razão entre os sinais será:

$$\frac{P(\lambda_{on}, R)}{P(\lambda_{off}, R)} = \exp \left[-2(\sigma_{on} - \sigma_{off}) \int_0^R N(r) dr \right] \quad (2.4)$$

Para derivar essa equação supomos que: há uma distribuição uniforme de partículas, σ_b e $K_{ext}(r)$ são independentes do comprimento de onda para um

intervalo $\Delta\lambda$ suficientemente pequeno^{*}. Através da equação (2.4) podemos compreender porque o segundo gráfico da Figura 2-3 é exponencial no intervalo compreendido entre a passagem do feixe pela nuvem. Pela equação (2.4) podemos facilmente obter o perfil de concentração média $N_m(R, R + \Delta R)$ (último gráfico da Figura 2-3) no intervalo ΔR :

$$N_m(R, R + \Delta R) = \frac{\ln \left[\frac{P(\lambda_{off}, R)}{P(\lambda_{on}, R)} \right]}{2 \cdot \Delta R \cdot (\sigma_{on} - \sigma_{off})} \quad (2.5)$$

Fica claro que na equação (2.5) o intervalo ΔR escolhido deve ser suficiente para que haja uma concentração significativa N_m de poluentes.

Comercialmente existe sistemas móveis disponíveis que utilizam laser de Ti:Safira bombeado por um laser pulsado de Nd:YAG. Esse sistema pode ser utilizado para detectar NO₂, SO₂, ozônio, tolueno e benzeno; os limites de detecção são da ordem de 0,9 ppb e alcance máximo de 2100 m.

A técnica DIAL apresentada aqui tem pontos fortes como: alta seletividade, a possibilidade de eliminação da cintilação atmosférica e alta sensibilidade. Em contrapartida a utilização da técnica em sistemas móveis é complexa, pois lasers de alta potência necessitam de condições especiais para operação e ótica estabilizada. O sistema DOAS tem a vantagem de ser altamente portátil e não requer a complexidade do DIAL. A grande

^{*} A escolha de $\Delta\lambda$ deve ser tal que o efeito do espalhamento Mie não seja perceptível, ou seja, com ausência de espécies químicas no caminho ótico os feixes detectados obedecem a lei $1/R^2$.

desvantagem do DOAS em relação ao DIAL é a impossibilidade de se obter um perfil de concentração em função da distância.

2.3 LIDAR RAMAN

O efeito Raman é um processo de espalhamento bem definido, pode ser usado para medidas quantitativas de constituintes gasosos da atmosfera. A equação geral do lidar (equação (2.3)) passa a ter novos significados: $n_b(R)$

Figura 2-4 Sinais dos espalhamentos elástico e Raman do N₂ contra um alvo sólido a 850 m. As medidas foram realizadas com um laser de nitrogênio operando em 337 nm. Internamente vemos um espectro de um retroespalhamento atmosférico, apresentando os picos devido ao oxigênio, nitrogênio e vapor de água[21].

é a densidade das moléculas espalhadoras Raman e σ_b é a seção de choque Raman. Em contraste com os espalhamentos Rayleigh e Mie, o espalhamento Raman é inelástico. No espalhamento Raman um quantum vibracional da molécula é capturado pelo fóton incidente e a radiação emergente possui um deslocamento para o vermelho (deslocamento Stokes) devido a essa interação. O espalhamento Raman dos maiores constituintes atmosféricos O_2 , N_2 e H_2O é visto na parte interna da Figura 2-4, exibindo os deslocamentos Raman característicos (1556 , 2331 e 3652 cm^{-1}) para essas moléculas.

O sinal de lidar Raman é obtido pela supressão do forte retroespalhamento elástico da luz através de um filtro de interferência estreito, com uma grande rejeição fora da banda do comprimento de onda deslocado. Na Figura 2-4 um sinal Raman do nitrogênio é mostrado juntamente com o retroespalhamento elástico[21]. O laser de bombeio, nitrogênio ($\lambda=337\text{nm}$), é direcionado a uma chaminé a 850 m de distância (um forte eco do sinal elástico é observado). O sinal Raman do nitrogênio diminui uniformemente a uma taxa que depende do inverso do quadrado da distância e de repente some, após o encontro com o alvo sólido.

A principal dificuldade no uso do espalhamento Raman é o seu sinal ser muito fraco, tipicamente 1000 vezes menor que o espalhamento Rayleigh para a mesma molécula. Isso pode ser compensado para medidas com altas concentrações moleculares e faixa de detecção curta[22]. Uma outra desvantagem desse sistema é a escolha adequada da fonte de bombeio, pois a fluorescência pode mascarar completamente o sinal Raman. Apesar das

dificuldades citadas o LIDAR Raman é uma excelente técnica de seletividade de espécies moleculares, mas muito fraco em sensibilidade em comparação com a fluorescência e a absorção. Sobre a técnica DOAS o LIDAR Raman é superior na seletividade, apesar disso muito perde para esta em sensibilidade.

2.4 A LEI DE BEER-LAMBERT-BOUGUER: ABSORÇÃO DA LUZ E ESPALHAMENTO NA ATMOSFERA

Em 1729, Pierre Bouguer publicou em seu livro “*Essai d'optique sur la gradation de la lumière*” no qual quantificou a luz perdida, na sua passagem pela atmosfera, num caminho ótico conhecido[23]. Também no século XVIII J.H. Lambert observou e formulou uma expressão empírica para o fenômeno. Mas o uso da luz como feixe de prova, com base na absorção da luz, para quantificar a concentração de uma dada substância foi utilizada por Beer[24, 25] em 1852. Essa lei diz que um feixe de luz monocromática com um dado comprimento de onda λ atravessa um meio, que é disposto randomicamente, sofrendo atenuação em intensidade de forma exponencial:

$$I(\lambda) = I_0(\lambda) \cdot \exp[-\varepsilon(\lambda) \cdot L] \quad (2.6)$$

onde I_0 e I são as intensidades da radiação antes da atenuação ($L = 0$) e após o caminho ótico L , respectivamente; $\varepsilon(\lambda)$ é o coeficiente de atenuação dependente do comprimento da luz no meio de interação. Nota-se que a equação (2.6) permite a descrição da absorção de várias espécies (não interagentes) através do coeficiente de absorção[26]:

$$\varepsilon(\lambda) = \sum_{i=1}^m \varepsilon_i(\lambda) \quad (2.7)$$

$\varepsilon_i(\lambda)$ é o coeficiente de absorção da i-ésima espécie química.

A derivação da lei de Beer-Lambert-Bouguer (BLB) pode ser obtida diretamente da conservação de energia[23, 26] ou, sob certas simplificações, como uma solução da equação de transporte radiativo[27]. Em ambos os casos o resultado é heurístico. Apresentamos a seguir uma derivação mais rigorosa levando em consideração somente atenuação inelástica devido à absorção num sistema atômico ou molecular de dois níveis. Apesar da simplicidade, a análise permite obter conclusões dos limites de validade da lei de BLB aplicada a avaliação das concentrações dos gases-traço na atmosfera.

A Figura 2-5 mostra esquematicamente um feixe de luz monocromática com frequência $\nu = \frac{(E_2 - E_1)}{h}$ e intensidade inicial I_0 incidindo na amostra com extensão L , sendo atenuada pelas partículas em sua passagem. Tomando um comprimento infinitesimal dl a densidade de sistemas idênticos (átomos ou moléculas) é dada por N numa dada pressão e temperatura. O sistema é composto de dois níveis energéticos E_1 (inferior) e E_2 (superior) tendo populações N_1 e N_2 , respectivamente ($N = N_1 + N_2$). Quando um fóton é absorvido pelo sistema há uma promoção do nível um para o nível dois, isso é equivalente a dizer que:

$$dn = -dN_2 \quad (2.8)$$

ou seja, um decréscimo no numero de fótons do feixe é seguido por um

Figura 2-5 Representação esquemática da absorção de uma luz monocromática através de um dado composto. Mostra-se o feixe de intensidade I_0 atravessando uma amostra de comprimento ótico L resultando em I . O processo também pode ser visto como um feixe I e n fótons interagindo com uma molécula (de distancia infinitesimal dl) de dois níveis (superior e inferior) e populações N_2 e N_1 , respectivamente. A absorção induzida no sistema não influencia a freqüência da radiação eletromagnética, mas reduz a sua amplitude. Esse efeito na radiação se dá no número de fótons ($dn < 0$) e na amplitude ($dI < 0$).

acréscimo da população do nível superior. Relacionando com a intensidade do feixe temos:

$$-dI = \left(\frac{dN_2}{dt} \cdot h\nu \right) \cdot dl \quad (2.9)$$

Pela formulação de Einstein[28-31], a taxa de probabilidade de absorção (ou emissão estimulada), $W = \Phi \cdot \sigma(\nu)$, é proporcional ao fluxo de fótons $\Phi = \frac{I}{h\nu}$ e pela seção de choque de absorção na frequência de ressonância, i.e. $\sigma(\nu)$. No caso de uma luz policromática a taxa de probabilidade, $W = B \cdot \rho(\nu)$, é proporcional a densidade de energia por unidade de frequência, $\rho(\nu)$, e pelo coeficiente B de Einstein. Como os eventos de absorção são mutuamente exclusivos, a probabilidade de transição do nível inferior ao superior depende do número de átomos ou moléculas no nível inferior (N_1), assim:

$$\frac{dN_2}{dt} = W \cdot N_1 = [\Phi \cdot \sigma(\nu)] \cdot N_1 \quad (2.10)$$

A lei de BLB pode ser conseguida pela combinação das equações (2.9) e (2.10), resultando em:

$$-\frac{dI}{I} = \sigma(\nu) \cdot N \cdot dl \quad (2.11)$$

A validade da equação (2.11) está condicionada a maioria dos átomos ou moléculas dentro da fatia infinitesimal dl estar no nível de menor energia, i.e. $N_1 \gg N_2$. Para que essa condição seja obedecida devemos ter a transição $2 \leftarrow 1$ ocorrendo num tempo de vida muito curto, i.e. o evento tem alta probabilidade de ocorrer. Também, baixos fluxos de fótons Φ evitam a rápida depopulação do nível 1. Se o nível 2 é somente depopulado através da

emissão espontânea, a teoria[30, 31] prevê tempos de vida mais longos para comprimentos de onda no IR em comparação com o visível. O tempo de vida de um processo espontâneo é dado por $t_{1 \leftarrow 2} = \frac{1}{A} = \frac{\lambda^2}{8\pi S}$, onde A é a taxa de probabilidade de emissão espontânea de Einstein e,

$$S = \int_0^{\infty} \sigma(\nu) \cdot d\nu \quad (2.12)$$

é a força efetiva da transição $2 \leftarrow 1$.

A fonte usada em nesse trabalho (lâmpada de xenônio) tem um espectro amplo que vai de 200 nm a 1200 nm, e um feixe de luz colimada dessa fonte tem intensidade aproximada de 20W/m^2 . Esta intensidade de radiação corresponde a um fluxo da ordem de $10^{15} \frac{\text{fótons}}{\text{cm}^2 \cdot \text{s}}$ na faixa espectral de maior intensidade entre 400 a 600 nm. Esse fluxo de fótons é muito baixo para induzir uma apreciável população nos níveis excitados. Além disso, tipicamente a concentração dos absorvedores investigados geralmente é muito baixa, da ordem de ppb a ppm. Nessas condições as populações dos vários estados excitados são desprezíveis ($N_2 \ll N_1$) e a lei de Beer-Lambert-Bouguer (equação (2.6)) pode ser aplicada sem restrições..

2.5 DESVIOS EXPERIMENTAIS DA LEI DE ABSORÇÃO (BLB)

Através de uma cuidadosa inspeção da lei de absorção existem poucos desvios da lei de Beer-Lambert-Bouguer observadas experimentalmente. Em geral elas se restringem ao não cumprimento das condições de aplicabilidade

da lei. Enumeramos a seguir algumas situações que se pode encontrar na prática:

- i) A não linearidade entre absorvância e a concentração pode indicar a alteração do estado de equilíbrio que é deslocado pela diluição dos componentes. Isso não indica uma falha da lei, mas do experimentador em não incluir a absorção e as concentrações corretas de todos os componentes da mistura[32].
- ii) A aplicabilidade da equação (2.6) é restrita a uma radiação incidente com um comprimento de onda único, i.e. uma fonte monocromática. O uso de uma fonte monocromática é raramente possível devido à largura de linha dos instrumentos (i.e. resolução) de medida ser sempre finita. Isso causa uma aparente saturação da absorção com a concentração[33]. Para se evitar esse problema se trabalha com uma resolução instrumental que seja de $\frac{1}{5}$ a $\frac{1}{10}$ da largura da banda de absorção[34].
- iii) O espalhamento de uma porção da radiação representa uma diminuição da radiação incidente não devida à absorção, e, portanto, não chegará até o detector. Isso pode ser insignificante se a absorção for significativa.
- iv) A fluorescência e o espalhamento Raman (Figura 2-8) representam emissões que podem causar um erro positivo na medida da transmitância. Felizmente, esses efeitos são, na maioria dos casos, pequenos.

- v) O coeficiente de absorção pode mudar em soluções concentradas ou em diferentes temperaturas. Isso envolve a mudança na estrutura da substância sendo determinada.
- vi) O efeito da temperatura pode, também, mudar a distribuição dos estados de energia das moléculas, alterando a seção de choque para os fótons com uma dada energia[35].
- vii) A decomposição fotoquímica da amostra pode ocorrer durante a irradiação[36, 37], mudando a concentração da espécie. O uso de baixas intensidades pode diminuir esse efeito.
- viii) Altas intensidades da fonte de excitação podem levar a uma saturação. Assim, um grande número de moléculas num estado de energia mais alto, devido à absorção, leva a uma falsa absorção.

Podemos resumir os “desvios” da lei de Beer-Lambert em dois tipos: um de origem química e outro de origem instrumental. Exemplos ilustrativos da primeira origem são: diluição da espécie em análise e dissociação do analito no solvente (equilíbrio químico). Da parte instrumental podemos citar: a largura de banda efetiva do monocromador ou o filtro efetivo deve ser, no mínimo, um décimo da largura a meia altura de uma banda de absorção do composto em análise; radiação que emerge da fenda de saída, devido às várias reflexões ou espalhamentos, altera a quantidade de luz que deveria incidir na amostra causando o desvio[38, 39].

Dos problemas citados anteriormente nas medidas de absorção não podemos desconsiderar a luz espúria ou difusa*, que é um dos maiores problemas na seleção ou construção de um espectrômetro. As fontes de luz espúria incluem a luz espalhada dos elementos óticos (grade de difração e espelhos), reflexões de ordens da difração não usadas nas paredes do espectrômetro, reflexões de porções não utilizadas do espectro das paredes perto do plano focal e reflexões da superfície do detector[40]. Vale salientar que a luz difusa tende a ser comparavelmente alta em espectrômetros filtrando uma ampla faixa relativa do espectro em comprimento de onda de um espectro contínuo, como é o caso de aplicações DOAS. Para ilustrar esse ponto vamos considerar um nível típico de luz espúria sendo $\sim 10^{-5}$ para um espectrômetro Czerny-Turner[40]. Este nível acarreta uma fração na intensidade da luz encontrada em qualquer parte do espectro, quando um único feixe laser com uma largura espectral bem estreita entra no espectrômetro. A largura de linha real vista no plano focal será então igual à resolução espectral do instrumento. Uma luz de espectro contínuo entrando no espectrômetro pode ser visto como uma série de linhas igualmente espaçadas (centro a centro) de acordo com a resolução do espectrômetro. Visto que a faixa espectral da luz entrando no espectrômetro, e.g. de 300 a 600 nm, é da ordem de 1000 vezes maior que resolução espectral (tipicamente da ordem de 0,3 nm para um instrumento DOAS de baixa

* Conhecida na literatura como “stray light”.

resolução), o nível de luz difusa por intervalo em comprimento de onda é aproximadamente 3 ordens de grandeza maior em comparação com uma fonte laser (única linha). Assim, nas aplicações realizadas nesse trabalho o nível de luz difusa (I_{LD}) em comparação com a luz detectada (I) será mais próxima de $\sim 10^{-2}$ do que $\sim 10^{-5}$.

O efeito da luz espúria é a redução da densidade ótica (D) detectada (definida pela equação (2.17)) de acordo com a expressão abaixo:

$$\begin{aligned} D_{LD}(\lambda) &= \ln \left[\frac{I_0(\lambda) + I_{LD}}{I(\lambda) + I_{LD}} \right] \\ &= D + \ln \left[\frac{\frac{I_{LD}}{I_0(\lambda)} + 1}{\frac{I_{LD}}{I(\lambda)} + 1} \right] \end{aligned} \quad (2.13)$$

Por exemplo, uma luz difusa com um nível de 10^{-2} reduziria uma densidade ótica verdadeira $D = 1,00 \cdot 10^{-3}$ para um nível aparente de $D = 0,99 \cdot 10^{-3}$.

Apesar dos possíveis problemas apontados aqui a técnica de absorção é uma ferramenta poderosa na identificação de compostos e análises químicas muito usadas atualmente. Na próxima seção apresentamos os princípios da técnica que utilizamos em nosso trabalho.

2.6 ESPECTROSCOPIA POR ABSORÇÃO ÓTICA NA ATMOSFERA

Pela integração da equação (2.11) para uma mistura contendo vários absorvedores nos leva a expressão matemática clássica da lei de BLB (segundo equação (2.6)),

$$T(\lambda) = \frac{I(\lambda)}{I_0(\lambda)} = \exp \left[- \sum_{i=1}^m \sigma_i(\lambda) \cdot \int_0^L c_i(l) dl \right] \quad (2.14)$$

onde T é a transmitância, $c_i(l)^*$ é a função concentração do i -ésimo absorvedor no comprimento $0 \leq l \leq L$ em todo o caminho ótico de extensão L , e m o número de espécies contidas no cainho ótico de feixe de prova. A densidade da coluna do i -ésimo absorvedor,

$$\int_0^L c_i(l) dl = \bar{c}_i \cdot L \quad (2.15)$$

É expressa (usualmente) em termos da sua concentração média, $\bar{c}_i$, e do caminho ótico de absorção, i.e. L . A linearidade da lei de BLB com respeito a absorção de múltiplos compostos é uma consequência do princípio da independência mútua dos eventos absorptivos, ou seja, o emprego da equação (2.10) para a i -ésima espécie continua válida. Uma comparação com a equação (2.6) permite relacionar o coeficiente de extinção $(\varepsilon(\lambda))^\dagger$ ou atenuação devido a absorção molecular,

$$\varepsilon(\lambda) = \sum_{i=1}^m \sigma(\lambda) \cdot c_i \quad (2.16)$$

* Sendo o número densidade $c_i = N_i \cong N_{i,1}$, ou seja, a concentração é aproximadamente igual a população do nível de mais baixa energia.

† Alguns autores, e.g. Quentzel, referem-se ao coeficiente de extinção como uma densidade ótica.

A partir dessa equação escreveremos a concentração média, c_i , sem o traço superior no caractere para indicar a média. A introdução da absorbância ou densidade ótica (D)* permite a linearização da lei de BLB,

$$D \equiv -\ln[T(\lambda)] = L \cdot \sum_{i=1}^m \sigma_i(\lambda) \cdot c_i \quad (2.17)$$

A equação (2.17) é definida aqui como o logaritmo natural $\ln$, mas vários autores e por motivos históricos utilizam o logaritmo na base 10. Nesse trabalho optaremos por utilizar sempre o logaritmo natural.

A equação (2.17) tem implicações importantes:

- (a) As concentrações podem ser obtidas através dos espectros de transmitância desde que os componentes e suas seções de choque sejam conhecidos previamente. Além disso, o número de canais espectrais (comprimento de onda) deve ser em número igual ou maior que o de absorvedores.
- (b) Na investigação de um único absorvedor no intuito de determinar a sua seção de choque através do espectro da intensidade transmitida, $I(\lambda)$, necessita do conhecimento exato da intensidade da linha de base, $I_0(\lambda)$, da concentração e o caminho ótico. A medida da linha de base da intensidade é de longe a fonte de erro mais comum na determinação da seção de choque[41-43]. Assim como, a

* D é referenciado na literatura como profundidade ótica ou espessura ótica por alguns autores, e.g. Quentzel.

concentração na medida de espécies instáveis, muito reativas ou espécies ativas por superfície.

- (c) Quando o número de canais espectrais usados é maior do que o número de compostos absorvedores, técnicas de regressão linear múltipla fornecem uma forma estatística robusta de se obter as concentrações.

A Figura 2-6 mostra esquematicamente a interface ótica para uma medida de absorção de um gás num sistema fechado.

Figura 2-6 Absorção da luz num caminho ótico fechado. A passagem do feixe da fonte de luz, com perfil espectral $I_{FL}(\lambda)$, numa célula de gás (de comprimento L) com concentração inicial nula origina o feixe de linha de base, $I_0(\lambda)$. Semelhantemente, a passagem de $I_{FL}(\lambda)$ na célula contendo um gás com concentração c resulta no feixe de prova $I(\lambda)$.

Nessa figura ressaltamos que a fonte de luz possui um espectro de emissão dado por $I_{FL}(\lambda)$ e a sua passagem através da célula resulta na linha de base, i.e. $I_0(\lambda)$. E, pela passagem do feixe proveniente da fonte na célula com uma dada concentração de um gás temos o feixe de prova $I(\lambda)$. A transmissão será dada pela equação (2.14). Na aquisição de $I(\lambda)$ a linha de base deve permanecer invariável, i.e. o perfil de emissão espectral da lâmpada $I_{FL}(\lambda)$ deve ser constante. Para contornar essa possível causa de erro, e.g. em espectrômetros tipo feixe duplo, a linha de base é corrigida automaticamente normalizando-se pela intensidade.

A medida de absorção na atmosfera em caminho ótico aberto limita o emprego do esquema de detecção mostrado na Figura 2-6. Na Figura 2-7 apresentamos de forma esquemática a medida de absorção realizada na atmosfera em caminho ótico aberto. O feixe da fonte, $I_{FL}(\lambda)$, é colimado através da atmosfera aberta percorrendo o caminho ótico L e focado no espectrógrafo; o sinal detectado é enviado a um microcomputador.

Figura 2-7 Montagem básica do princípio da espectroscopia de detecção de gases-traço por absorção na atmosfera (em caminho aberto). A fonte de luz colimada é utilizada como um feixe de prova na detecção de gases na atmosfera (caminho ótico L) e posteriormente analisada por um espectrógrafo conectado a um microcomputador. Nessa figura vemos os principais processos que influenciam na detecção em caminho ótico aberto, são eles: espalhamentos Rayleigh e Mie, turbulência e a divergência.

Podemos perceber que não se é possível remover todo o ar para tomarmos uma linha de base. Além dessa dificuldade temos os efeitos de espalhamentos da luz por processos Rayleigh e Mie, turbulência e a divergência do feixe emergente da fonte não eliminada totalmente pela ótica colimadora. Esses processos atenuam a luz que chega ao espectrógrafo tanto por processos inelásticos (absorção pura), elásticos (espalhamento

Rayleigh e Mie) e mudanças no índice de refração do ar devido ao deslocamento de massas, i.e. turbulência[18, 44].

Dos processos mostrados na Figura 2-7 detalhamos na Figura 2-8 a interação da radiação com a matéria com um dado volume de ar atmosférico. No tratamento de processos absorptivos num volume de ar na atmosfera tanto a fluorescência, como o espalhamento Raman podem ser desprezados[4].

Figura 2-8 Detalhe da interação da radiação com um volume de ar na atmosfera. No caso da interação das moléculas e/ou aerossóis na atmosfera com fótons na faixa do IR ao UV os fenômenos possíveis são: absorção, fluorescência, e os espalhamentos Rayleigh, Mie e Raman.

Esse último possui uma seção de choque com várias ordens de grandeza menor que a absorção[45]. No caso da fluorescência, especialmente na baixa atmosfera, como mencionado na seção 1.3, as colisões enfraquecem o sinal

consideravelmente[46]. Já os espalhamentos Rayleigh e Mie tem efeitos consideráveis no sinal da absorção e não podem ser desconsiderados.

A seguir vamos ver as origens dos processos de espalhamentos Rayleigh e Mie bem como os efeitos da turbulência atmosférica.

2.6.1 Espalhamento Rayleigh

No tratamento da interação da radiação, com comprimento de onda λ , com as moléculas ou partículas na atmosfera definimos o parâmetro:

$$x = \frac{2\pi a}{\lambda} \quad (2.18),$$

onde a é o raio da partícula. Obedecendo-se a condição $x \ll 1$, podemos simplificar a interação da radiação com a matéria por um elétron ligado harmonicamente ao sistema atômico ou molecular, como mostra a Figura 2-9. Dessa forma, considerando esse sistema análogo ao conjunto massa-mola, pode-se fazer um tratamento clássico da radiação eletromagnética para determinar como será essa interação. Após essas considerações básicas podemos escrever a equação que governa o movimento do elétron ligado sendo[47-49]:

$$\ddot{\vec{r}} - \Gamma \dot{\vec{r}} + \omega_0^2 \vec{r} = -\frac{e}{m} \vec{E}_0 \exp(-i\omega t) \quad (2.19)$$

onde ω é frequência do campo elétrico $\vec{E}_0$ da luz incidente, ω_0 é a frequência harmônica natural do elétron ligado, Γ termo dissipativo, $\vec{r}$ é o vetor posição do elétron em relação ao centro de massa do sistema massa-mola, e e m são a carga e a massa eletrônica, respectivamente.

Figura 2-9 Interação da radiação eletromagnética com um átomo ou molécula na atmosfera. $\vec{E}_0$ é o vetor do campo elétrico incidente, ω a frequência da luz e $\vec{r}$ vetor posição do elétron.

A solução da equação (2.19) juntamente com o campo elétrico produzido por uma carga acelerada resulta numa seção de choque do elétron ligado dada aproximadamente por[47]:

$$\sigma_R \approx \sigma_0 \left(\frac{\omega}{\omega_0} \right)^4 \quad (2.20)$$

$\sigma_0 = \frac{8\pi}{3} r_0^2$ é a seção de choque efetiva de espalhamento do elétron livre e $r_0 = 5,292 \cdot 10^{-9} \text{ cm}$ é o raio clássico do átomo de Bohr. Da relação apresentada na equação (2.20) conclui-se que a razão das seções de choque

para uma radiação entre 400 nm e 700 nm é $\left(\frac{700}{400}\right)^4 \cong 9$. A luz azul será, portanto, mais espalhada do que uma radiação no vermelho – o céu é azul*.

Pelas Figura 2-7 e Figura 2-8 observamos que o efeito do espalhamento Rayleigh no sinal detectado é de atenuação, pois a luz espalhada não chegará ao detector. Podemos definir, através da equação (2.16), o coeficiente de extinção Rayleigh, $\varepsilon_R(\lambda)$, sendo[50]:

$$\varepsilon_R(\lambda) \equiv \sigma_R(\lambda)c_{ar} \quad (2.21)$$

onde c_{ar} é a concentração de moléculas presente no ar ($2,4 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ a 20°C , 1 atm). À seção de choque do espalhamento Rayleigh pode ser aproximada por:

$$\sigma_R(\lambda) \approx \frac{\alpha_R}{\lambda^4} \quad (2.22)$$

aqui, $\alpha_R \approx 4,4 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2 \cdot \text{nm}$, é a constante da seção de choque Rayleigh para uma composição padrão do ar atmosférico[51, 52]. Um tratamento mais rigoroso do espalhamento Rayleigh pode ser encontrado nas referências [53, 54], entretanto, para os objetivos desse trabalho a descrição apresentada na equação (2.22) é suficiente.

Até aqui vimos a influência do espalhamento Rayleigh na interação da radiação com as moléculas da atmosfera. Como dissemos essa interação pode influenciar as medidas de absorção na atmosfera levando-nos a uma

* É interessante notar que nessa dedução desprezamos aspectos importantes da contribuição individual de cada molécula. A variação da densidade é um aspecto importante e não foi levado em consideração.

falsa leitura. Mas esse fenômeno não é o único que pode influenciar as medidas na atmosfera, temos também o espalhamento por aerossóis presentes na atmosfera, esse espalhamento é o espalhamento Mie[55].

2.6.2 Espalhamento Mie^{*}

Gustav Mie em 1908 analisou o espalhamento de ondas eletromagnéticas por partículas esféricas[48, 49, 56]. A teoria[†] formulada por Mie estudou todas as possíveis razões entre comprimento de onda da luz incidente e diâmetro das esferas em meios homogêneos, isotrópicos, com respostas lineares iluminados por uma onda plana. O resultado obtido por Mie pode ser resumido, analogamente a equação (2.21), na expressão para o coeficiente de extinção:

$$\varepsilon_M(\lambda) \propto \lambda^{-n} \quad (2.23)$$

O valor de n varia entre 0 a 4 e $\varepsilon_M \approx 5 \times 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$, que é um valor típico, segundo Junge[57]. Esse espalhamento é muito útil, por exemplo, para sistemas de radar cujos espalhamentos são devidos principalmente por gotas de chuva, névoa, nuvens, etc. A equação (2.23) geralmente é modelada de acordo com a lei das potências de Ångstrom[58], como:

$$\varepsilon_M(\lambda) \approx \beta \cdot \left(\frac{\lambda}{\lambda_0} \right)^n \quad (2.24)$$

^{*} Também conhecida como teoria de Lorenz-Mie-Debye.

[†] Na verdade, o desenvolvimento de G. Mie para o espalhamento de ondas planas por esferas condutoras ou dielétricas não é uma teoria por si, pois ela emprega as equações de Maxwell como ponto de partida.

onde λ_0 é o comprimento de onda de referência (geralmente 1000 nm) . Os parâmetros de Angström n e β estão associados com a geometria, e com a densidade de aerossóis, respectivamente.

Figura 2-10 Transmissão atmosférica estimada devido ao (a) espalhamento Rayleigh na faixa espectral de 200 – 700nm para vários caminhos óticos (0,1 – 20 km). O espalhamento Mie é estimado utilizando $n=1,3$ e variando β para os valores típicos de um meio (b) rural limpo, (c) suburbano, e (d) para uma atmosfera urbana poluída. As visibilidades destes três últimos ambientes são: 28, 11 e menos que 5 km, respectivamente.

O valor de β varia de $\sim 0,1$ a $\sim 0,4 \text{ km}^{-1}$, correspondendo as situações de baixa e alta poluição. A ordem da potência do comprimento de onda, n ,

segue a mesma variação da equação (2.23), sendo um valor aceitável médio de $n \approx 1,3$.

Coeficientes de extinção típicos em 300 nm devido aos espalhamentos Rayleigh e Mie são $\sim 0,13 \text{ km}^{-1}$ e $\sim 0,1\text{--}1 \text{ km}^{-1}$, respectivamente. A Figura 2-10 mostra as simulações das atenuações baseadas nos modelos simplificados expostos anteriormente. A transmitância paramétrica mostra a forte dependência do comprimento de onda no espalhamento Rayleigh, e em ambientes urbanos a atenuação da luz devido a alta carga de aerossóis na atmosfera. Por exemplo, para uma fonte de radiação com feixe colimado em 300 nm e um caminho ótico de 1 km temos uma atenuação do feixe de $\sim 90\%$. Desse último número, $\sim 80\%$ é devido ao espalhamento por aerossóis presentes na atmosfera. É interessante notar que se levando em conta ambos os espalhamentos há uma variação suave da transmissão em função do comprimento de onda, esse fato será importante para as considerações a respeito da absorção diferencial que será visto posteriormente.

Com o conhecimento dos espalhamentos Rayleigh e Mie podemos melhorar a descrição dos processos existentes na atmosfera. É claro que o espalhamento não é um processo de absorção da luz; a luz espalhada, em qualquer um dos fenômenos citados previamente, não atingirá o detector e por esse motivo podemos tratar esses processos como absorptivos.

Além dos processos físicos de atenuação da luz, há perdas associadas com a divergência, as várias interfaces óticas e a não uniformidade da resposta espectral do sistema de detecção. Todas as perdas não-físicas são

agrupadas na transmissão em função do comprimento de onda do sistema, $0 \leq A(\lambda) \leq 1$. A equação de transmissão para um caminho aberto na atmosfera será,

$$T(\lambda) = \frac{I(\lambda)}{I_{FL}(\lambda) \cdot A(\lambda)} = \exp \left\{ -L \cdot \left[\varepsilon_M(\lambda) + \varepsilon_R(\lambda) + \sum_{i=1}^m \sigma_i(\lambda) \cdot c_i \right] \right\} \quad (2.25)$$

aqui $I_{FL}(\lambda)$ é o perfil espectral da fonte na ausência de qualquer atenuação (veja Figura 2-6), $I(\lambda)$ a intensidade medida, $A(\lambda)$ representa as atenuações das superfícies óticas, L é o caminho ótico, $\sigma_i(\lambda)$ e c_i são a seção de choque e a concentração da i -ésima espécie presente no caminho ótico e $\varepsilon_M(\lambda)$ e $\varepsilon_R(\lambda)$ são os coeficientes de atenuação Mie e Rayleigh, respectivamente. Esta equação mostra que a obtenção das concentrações dos espectros de intensidades transmitidos requer, em princípio, um conhecimento detalhado dos espectros de intensidade emitidos, da função de transmissão do sistema, das concentrações e das características geométricas dos aerossóis presentes no caminho ótico*. Em termos práticos, o conhecimento da linha de base (como acontece em sistemas com caminho ótico fechado), i.e. a intensidade na ausência de absorção, é desconhecida e impossível de ser determinada. Dessa forma, a obtenção da concentração das espécies, através do espectro de transmissão na atmosfera aberta, é na prática quase impossível de se obter. A solução, como será visto nas próximas seções, está na formulação da absorção diferencial.

* Supondo a atenuação por espalhamento Rayleigh ser um fenômeno bem compreendido.

A seguir apresentamos um outro fator que pode prejudicar a detecção de determinadas espécies químicas na atmosfera, i.e. a turbulência.

2.6.3 Efeitos da cintilação atmosférica

Quando a frente de onda de uma radiação eletromagnética se propaga através da atmosfera ela pode ser deformada por vários processos que podem influenciar em suas características, por exemplo, sua intensidade (amplitude) polarização e fase. Vimos que o espalhamento Rayleigh e Mie, juntamente com a absorção das espécies gasosas presentes na atmosfera, remove energia do feixe originando uma atenuação. Mas, geralmente, o mecanismo mais importante que influencia a propagação da luz na atmosfera é a mudança do índice de refração (n) do ar. Essas flutuações turbulentas no índice de refração na atmosfera levam a oscilação na intensidade, conhecidas como cintilações. Exemplos que mostram claramente o efeito da cintilação é a observação de estrelas, formação de imagens em superfícies quentes, etc.

A turbulência é descrita como movimentos de correntes de ar em três dimensões ou em redemoinhos cujos tamanhos podem variar de milímetros a dezenas de metros. Esse fenômeno é o mais efetivo meio de transporte presente na atmosfera no que diz respeito ao calor e vapor de água. Com isso o feixe que caminha na atmosfera pode encontrar variações bruscas no índice de refração n . Essas variações são caóticas e é difícil a construção de um modelo para $n(\lambda)$ em função do tempo.

Os efeitos da cintilação atmosférica devido à turbulência possuem frequências típicas entre 0,1 – 1 Hz e, acima de 10 Hz, são eventos pouco prováveis[59]. Dessa forma as medidas realizadas na atmosfera numa dada largura espectral, visando a caracterização de uma espécie química, deve ser menor que esse tempo característico (no mínimo uma ordem de grandeza). Assim, na pior das situações, uma frequência de cintilação atmosférica em torno de 10 Hz (um período de 100 ms) requer medidas espectrais em torno de 10 ms para que se possa eliminar o efeito da turbulência atmosférica. Portanto, aumentando a frequência de varredura espectral em uma ordem de grandeza nos garante uma aquisição espectral praticamente livre de cintilação.

A turbulência, como vimos anteriormente, provoca um efeito não uniforme na intensidade medida em comprimento de onda (λ), mas felizmente essa modulação em λ é suave. Portanto, podemos escrever sua influência na intensidade medida como:

$$I(\lambda) = I_0(\lambda) \times \exp \left\{ -L \cdot \left[\sum_{i=1}^n \sigma_i(\lambda) c_i + \varepsilon_R(\lambda) + \varepsilon_M(\lambda) \right] \right\} \times \tau(\lambda) \quad (2.26)$$

Aqui, na equação (2.26), $\tau(\lambda)$ é o efeito provocado pela turbulência atmosférica durante a medida. O efeito da agitação atmosférica (considerado na equação acima) leva em conta que o feixe $I(\lambda)$, que é detectado pelo sistema de aquisição, pode flutuar em intensidade devido às diferenças de pressão no caminho ótico L fazendo com que o feixe não atinja o detector.

Esse fenômeno da turbulência, também, induz a uma falsa leitura da absorção.

2.7 CONCEITO DA ABSORÇÃO DIFERENCIAL

Nas seções anteriores vimos que a determinação da linha de base, i.e. I_0 , em medidas de caminho aberto na atmosfera é impraticável. Não existem meios de remover seletivamente os compostos absorvedores (numa dada faixa espectral) de um caminho ótico aberto na atmosfera para se obter I_0 . A solução para essa dilema está na separação das variações espectrais em frequência em duas componentes: uma que varia “rapidamente” e outra “lentamente”[60, 61].

O sistema de duas bandas mostrada na Figura 2-11 permite uma ilustração do conceito de absorção diferencial. O painel superior dessa figura mostra duas bandas (a primeira entre λ_A e λ_B , a segunda entre λ_B e λ_C) na seção de choque com picos em λ_1 e λ_2 , respectivamente. Podemos observar que ambas as bandas estão sobre uma linha de base (diferente de zero) que varia lentamente, i.e. σ_0 . A introdução desse termo nos permite a separação da seção de choque sendo

$$\sigma(\lambda) = \sigma_0(\lambda) + \Delta\sigma(\lambda) \quad (2.27)$$

onde $\Delta\sigma(\lambda)$ é a componente da seção de choque que varia rapidamente ou a seção de choque diferencial. Num espectro de transmissão na atmosfera

estas duas bandas de absorção produzem dois “vales” na intensidade, ΔI_1 e ΔI_2 , conforme painel inferior da Figura 2-11.

Figura 2-11 Representação esquemática do princípio DOAS. No painel superior temos a seção de choque de uma espécie apresentando duas bandas de absorção sobre uma terceira (pontilhada). No painel inferior o resultado da absorção é verificado, assim como os processos de espalhamento.

Esses dois vales estão abaixo de uma “linha de base sintética”, I'_0 , que nesse caso pode ser calculada através de uma interpolação linear, para a banda centrada em λ_1 , resultando

$$I'_{0,1} = I'_0(\lambda_1) = I(\lambda_A) + [I(\lambda_B) - I(\lambda_A)] \cdot \left(\frac{\lambda_1 - \lambda_A}{\lambda_B - \lambda_A} \right) \quad (2.28)$$

Como a linha de base sintética, I'_0 , leva em conta todos os termos de atenuação atmosférica que variam lentamente, os vales estão relacionados exclusivamente com as absorções moleculares. De acordo com a lei de BLB (equação (2.11)), o vale presente na intensidade (ΔI) é proporcional a seção de choque diferencial ($\Delta\sigma(\lambda)$) e a densidade da coluna ($c \cdot L$). Se o vale é pequeno em comparação com a linha de base sintética, i.e. $\Delta I \ll I'_0$, a absorbância diferencial ou a densidade ótica diferencial, ΔD , é essencialmente idêntica a transmitância relativa,

$$\Delta D \cong 1 - T' = \frac{\Delta I}{I'_0} \quad (2.29)$$

Dessa forma, a lei de BLB pode ser expressa em termos da absorção fracional[62], ou seja,

$$\frac{\Delta I}{I'_0} \cong \Delta D = \Delta\sigma \cdot c \cdot L \quad (2.30)$$

Esta equação fornece uma solução para o dilema da espectroscopia de caminho aberto na atmosfera formulado anteriormente. Notamos que: a concentração absoluta pode ser obtida através da seção de choque diferencial e da absorbância diferencial (definida em termos da banda de

transição) sem qualquer conhecimento da linha de base verdadeira, i.e. I_0 (veja Figura 2-11). Entretanto, pela equação (2.30), implica que a obtenção da concentração só é possível para espécies que apresentam no mínimo uma banda de absorção (bem definida) dentro da faixa espectral utilizada para a determinação do sinal diferencial; se isso não for possível não podemos calcular a seção de choque diferencial. Esse pré-requisito deve ser cumprido mas não garante a detecção, pois há limitações instrumentais. Sistemas laser baseados na absorção diferencial atingem níveis de detecção em torno de $\sim 10^{-6}$ [62], entretanto os instrumentos utilizando fontes de luz convencionais operam tipicamente entre $\sim 10^{-2}$ a 10^{-4} [51, 52, 63].

Se numa medida a densidade da coluna é constante, i.e. a concentração é constante, as seções de choque diferenciais relacionam-se como:

$$\frac{\Delta D_2}{\Delta D_1} = \frac{\Delta \sigma_2}{\Delta \sigma_1} \quad (2.31)$$

Analisando a equação (2.31) chegamos a conclusão que existe uma robustez estatística na obtenção da concentração quando utilizamos tantas bandas de transição quanto forem possíveis nos cálculos.

Através das equações (2.27) e (2.25) permite-nos fazer uma derivação mais rigorosa para a equação (2.30) para múltiplos componentes resultando em:

$$\Delta D(\lambda) = \ln \left[\frac{I'_0(\lambda)}{I(\lambda)} \right] = L \cdot \sum_{i=1}^m \Delta \sigma_i(\lambda) \cdot c_i \quad (2.32)$$

A linha de base sintética, I'_0 ,

$$I'_0(\lambda) = I_{FL}(\lambda) \cdot A(\lambda) \cdot \exp \left\{ -L \cdot \left[\sum_{i=1}^m \sigma_{0,i}(\lambda) \cdot c_i + \varepsilon_R(\lambda) + \varepsilon_M(\lambda) \right] \right\} \quad (2.33)$$

transporta todos os termos de atenuação atmosférica que variam lentamente com o comprimento de onda λ , ou seja, é a intensidade medida na ausência da absorção diferencial[52, 61, 64].

Na prática a faixa espectral para a determinação das concentrações das espécies é escolhida tal que haja uma série de bandas de transição. A seção de choque diferencial, i.e. as estruturas características numa faixa espectral, é calculada pela subtração de uma curva sintética ou “tendência” obtida pela aplicação de um filtro, ou seja,

$$\Delta\sigma = \sigma(\lambda) - F_{passa-baixa}[\sigma(\lambda)] \quad (2.34)$$

onde a função $F_{passa-baixa}(\lambda)$ é um filtro passa-baixa será dada por:

$$\sigma_0(\lambda) = F_{passa-baixa}[\sigma(\lambda)] \quad (2.35)$$

O emprego das equações (2.34) e (2.35) está implícito a convolução prévia da seção de choque antes da aplicação do filtro passa-baixa. A subtração realizada na equação (2.34) é equivalente a passagem de um filtro passa-alta no espectro da seção de choque. Dessa forma, $\Delta\sigma$ é obtida através de um filtro passa-alta na seção de choque. Os filtros passa-baixa comumente usados são os ajustes polinomiais[64], tipicamente de 3º - 9º graus, o filtro por transformada rápida de Fourier[36, 51], i.e. FFT e também pela aplicação de sucessivas suavizações binomiais[65, 66]. Outros filtros

como do tipo Savitzky-Golay[67-69] são menos frequentemente empregados, mas aparentam melhorar a seletividade em certas aplicações com uma alta relação de sinal ruído[70]. Seletividade é obviamente um critério crítico de qualidade em faixas espectrais com um número considerável de espécies, e.g. na região dos hidrocarbonetos monocíclicos aromáticos com faixa espectral variando de 230 – 290 nm[71].

A Figura 2-12 mostra um exemplo da aplicação do conceito de seção de choque diferencial definida pela equação (2.34). Nessa figura a seção de choque ($\sigma(\lambda)$) do dióxido de enxofre[72] é decomposta em duas componentes que variam lentamente e rapidamente, i.e. $\sigma_0(\lambda)$ e $\Delta\sigma(\lambda)$, respectivamente. A obtenção da parte que varia lentamente, i.e. $\sigma_0(\lambda)$, é feita pela aplicação de um filtro polinomial de 5º grau sobre a seção de choque, a componente rápida ($\Delta\sigma(\lambda)$) é resultante da subtração da seção de choque pela parte que varia lentamente.

Numa medida na atmosfera a densidade ótica diferencial é calculada segundo o modelo da equação (2.34), ou seja,

$$\Delta D = \ln \left[\frac{I_{FL}(\lambda)}{I(\lambda)} \right] - F_{passa-baixa} \left\{ \ln \left[\frac{I_{FL}(\lambda)}{I(\lambda)} \right] \right\} \quad (2.36)$$

A normalização pelo espectro da fonte de luz, e.g. lâmpada de xenônio, remove qualquer componente de emissão espectral estreita proveniente desta. Qualquer que seja o tipo de filtro passa-baixa aplicado, um cuidado

deve ser tomado em relação à banda de passagem, i.e. uma banda de passagem incorreta resultará geralmente numa concentração permanente, ou seja um erro sistemático.

Figura 2-12 Exemplo da separação da seção de choque total, i.e. $\sigma(\lambda)$, da molécula de SO_2 [72] na soma de duas componentes: a seção de choque diferencial $\Delta\sigma(\lambda)$ (componente variando rapidamente em comprimento de onda) e $\sigma_0(\lambda)$ a seção de choque da espécie química que varia lentamente em λ . A obtenção de $\Delta\sigma(\lambda)$ foi feita pela aplicação do filtro polinomial de 5º grau (resultando em $\sigma_0(\lambda)$) em $\sigma(\lambda)$ e posterior subtração.

Por outro lado, uma banda de passagem excessivamente alta, utilizada no filtro passa-alta, acarretará na perda de estruturas diferenciais. Nesse último caso, a seção de choque seria comparável ao ruído e não ao sinal.

Há casos que a utilização da equação (2.33) como linha de base pode levar a um erro sistemático na concentração, e.g. a determinação das quantidades de NO_3 na atmosfera. Assim, a aplicação da equação (2.33), pode ser feita com a normalização prévia do espectro medido com o espectro diurno. Isso é possível, pois durante o dia qualquer quantidade de NO_3 durante o dia é praticamente nulo devido à fotólise.

A forma diferencial da lei de Beer-Lambert-Bouguer pode assim ser expressa como,

$$\Delta D(\lambda) \cong L \cdot \sum_i^m \Delta \sigma_i(\lambda) \cdot c_i \quad (2.37)$$

m é o número de compostos presentes no modelo.

A sensibilidade, de acordo com Calvert[73], é definida como o ganho de um sistema, ou seja, a derivada do sinal em função da concentração. Assim, a sensibilidade (S_i) do método de absorção diferencial para a detecção da i -ésima espécie será:

$$S_i = \frac{\partial \Delta D}{\partial c_i} \cong \Delta \sigma_i \cdot L \quad (2.38)$$

Esta equação indica três formas de melhorar a sensibilidade:

- (a) Aumentando o caminho ótico, L .
- (b) Selecionando adequadamente uma região espectral de determinação para maximizar a seção de choque diferencial, $\Delta\sigma_i$.
- (c) Aumentando a resolução espectral, i.e. reduzindo a largura da função do instrumento $\Delta\lambda_H$ (conforme equação (6.8)).

Em princípio, de acordo com a equação (2.37), as concentrações podem ser obtidas por uma regressão linear múltipla. Escrevendo a equação (2.37) na forma matricial temos

$$\begin{aligned} J &= X\beta \\ \beta &= [X^T X]^{-1} X^T J \end{aligned} \quad (2.39)$$

onde $\beta = (c_1, c_2, c_3, \dots, c_m)$ é a matriz linha dos coeficientes da concentração e $J = (\Delta D(\lambda_1), \Delta D(\lambda_2), \Delta D(\lambda_3), \dots, \Delta D(\lambda_n))$ a matriz da densidade ótica diferencial discretizada em n elementos (canais), λ_j é o j -ésimo comprimento de onda discretizado. A matriz das seções de choque diferenciais (X) será:

$$X = \begin{pmatrix} \Delta\sigma_1(\lambda_1) & \Delta\sigma_2(\lambda_1) & \dots & \Delta\sigma_m(\lambda_1) \\ \Delta\sigma_1(\lambda_2) & \Delta\sigma_2(\lambda_2) & \dots & \Delta\sigma_m(\lambda_2) \\ \vdots & \vdots & \dots & \vdots \\ \Delta\sigma_1(\lambda_n) & \Delta\sigma_2(\lambda_n) & \dots & \Delta\sigma_m(\lambda_n) \end{pmatrix} \quad (2.40)$$

Aqui m é o número de componentes utilizados no modelo. Assim, resolvendo o sistema linear da equação (2.39) encontramos as concentrações presentes no sinal diferencial.

Um exemplo do processo de deconvolução espectral é mostrado na Figura 2-13. Nessa figura o espectro do ar atmosférico da cidade de

Heidelberg contém as moléculas de O_3 , NO_2 , SO_2 e $HCHO$ [63]. A concentração das espécies moleculares é obtida por mínimos quadrados[69] e o resíduo espectral não ajustado é colocado na parte inferior da Figura 2-13.

Figura 2-13 Exemplo do processo de deconvolução espectral (por mínimos quadrados) apresentando as sobreposições espectrais devido às moléculas de O_3 , NO_2 , SO_2 e $HCHO$. As concentrações de cada espécie (em ppb) assinalada (de cima para baixo) são: $(16,6 \pm 0,8)$, $(4,6 \pm 0,6)$, $(1,25 \pm 0,02)$ e $(2,0 \pm 0,3)$. O espectro residual, i.e. que não foi ajustado, é apresentado no fim da figura[63].

O emprego da equação (2.39) é válido para situações ideais, i.e. espectrógrafo não pode apresentar erro de calibração e nem a fonte

apresentar oscilações espectrais[65]. Um tratamento mais abrangente, que leva em conta possíveis deslocamentos ou distorções espectrais nas medidas, é feito utilizando um método iterativo do tipo técnicas de Levenberg-Marquardt[63]. Esse método necessita de um tempo computacional considerável e o seu uso aumenta o tempo de avaliação das concentrações em pelo menos uma ordem de grandeza[74, 75]. Os tempos típicos podem variar de segundos a minutos e depende do poder de processamento do computador utilizado.

2.8 INTERFERÊNCIA ESPECTRAIS EM MEDIDAS DOAS

Um dos maiores problemas em medidas de absorção diferencial é garantir uma resolução adequada para que as interferências espectrais possam ser resolvidas. Isso se torna crítico quando vários compostos compartilham a mesma faixa espectral em concentrações variadas. Um exemplo bastante ilustrativo desse fato pode ser visto na Figura 2-14[76]. Na Figura 2-14 tanto a amônia quanto o dióxido de enxofre compartilham uma mesma região espectral, i.e. 207 a 217 nm. Na parte superior da figura uma concentração de dióxido de enxofre de 156 ppm e na inferior uma mistura de 18,3 ppm de amônia com 156 ppm de SO_2 . Nota-se que no gráfico inferior a porção de SO_2 visualmente domina o espectro da mistura $\text{SO}_2 + \text{NH}_3$.

Figura 2-14 Espectros de absorção diferencial na faixa espectral de 207 a 217 nm. No gráfico superior temos uma concentração de 408,73 mg/m^3 (156 ppm) de SO_2 , no inferior uma concentração de 12,78 mg/m^3 (18,3 ppm) de NH_3 em 408,73 mg/m^3 de dióxido de enxofre[76].

Em medidas que a quantidade de SO_2 é muito maior que a de NH_3 pode ser um grande problema. Uma forma de contornar esse problema é aproveitar a estrutura periódica de ambos os compostos (com períodos diferentes); portanto, pela aplicação da análise por transformada de Fourier nos dá uma solução. Nesse caso, esse método apresenta uma boa sensibilidade e exatidão quando a amônia é medida na presença de grandes quantidades de dióxido de enxofre. Em comparação com a abordagem tradicional, i.e. utilizando mínimos quadrados para encontrar a concentração, temos uma

sensível diminuição na incerteza associada com cada concentração encontrada por FFT. Já para a medida do SO₂ esse problema pode ser contornado escolhendo uma outra região do espectro, e.g. 290 – 310 nm, pois nessa região o dióxido de enxofre apresenta uma forte absorção e não possui interferência com a amônia. Uma outra solução seria fazer medidas em várias regiões do espectro.

2.9 SENSIBILIDADE E LIMITE DE DETECÇÃO

O limite de detecção para uma substância em particular pode ser calculado de acordo a partir da equação (2.37) resultando em:

$$c = \frac{\Delta D_0}{\Delta \sigma \cdot L} \quad (2.41)$$

ΔD_0 é densidade ótica diferencial mínima detectável.

A exatidão dos valores derivados da concentração depende, portanto do ruído residual no espectro sendo da ordem de ΔD_0 e da incerteza na determinação de $\Delta \sigma$. As incertezas típicas de $\Delta \sigma$ estão na faixa de 1 – 10%. Em concentrações próximas do limite de detecção a incerteza dominante advém de ΔD_0 , em altas concentrações a fonte principal está em $\Delta \sigma$. Também, um trabalho adicional é necessário na questão de um ótimo filtro dos espectros DOAS.

Em geral ΔD_0 é determinado pela estatística fotoelétrica (“shot noise” ou ruído de tiro), que em geral é uma função da intensidade da luz, e do ruído intrínseco do detector (i.e. $B \approx 10^{-4}$). O ruído fotoelétrico é proporcional a

$\sqrt{N}$, onde N é o número total de fótons adquiridos em torno da linha central de absorção durante o intervalo da medida, assim temos:

$$\Delta D_0 = \sqrt{\left(\frac{1}{N} + B^2\right)} \quad (2.42)$$

Se há luz suficiente disponível, ΔD_0 é limitado por B . Em sistemas DOAS utilizando fontes de luz artificiais e tempos de integração entre segundos e minutos a última condição é satisfeita. Na prática o critério utilizado é a medida de um sinal com RSR igual a 1[38, 77].

Ainda que para uma dada densidade ótica mínima detectável o limite de detecção melhora proporcionalmente com o caminho ótico, o limite de detecção real nem sempre aumenta com um caminho ótico maior. Isso se deve à redução do sinal $I(\lambda)$ detectado com a distância, aumentando assim o ruído fotoeletrônico e consequentemente a densidade ótica mínima detectável.

2.10 QUAIS AS ESPÉCIES QUÍMICAS DETECTÁVEIS COM DOAS?

A técnica DOAS necessita que as espécies a serem detectadas apresentem um espectro de absorção com estruturas bem definidas. Apresentamos na Figura 2-15 um esquema de algumas espécies detectáveis por essa técnica e a sua respectiva seção de choque diferencial $\Delta\sigma$, juntamente com o limite de detecção e o caminho ótico L [52].

Figura 2-15 Seções de choque diferenciais $\Delta\sigma$ de algumas espécies químicas que podem ser medidas pela técnica DOAS. O eixo das abscissas mostra a faixa espectral de detecção de cada espécie (note a quebra no eixo). A escala vertical a direita indica o limite de detecção de cada espécie e o caminho ótico L [64].

Note que para comprimentos de onda menores que 200 nm a absorção da molécula de oxigênio é muito intensa, juntamente com o espalhamento

Rayleigh, impossibilitando a detecção abaixo desse limite. O caminho ótico máximo que pode ser usado para medidas dos compostos como: NO, NO₂ (com a banda centrada em 215 nm), NH₃, aromáticos e SO₂ ficam limitados a centenas de metros devido aos efeitos da absorção pelas moléculas de oxigênio e do espalhamento Rayleigh muito sensível para comprimentos de onda dessa ordem. Na região de 230 a 260 nm estruturas de absorção devido ao ozônio (O₃), i.e. a banda de absorção Hartley, assim como bandas proibidas do O₂ dominam. Acima de 300 nm os principais compostos são o SO₂ (290 nm – 310 nm)[78], radicais como OH[79] e formaldeído[80].

Técnicas de absorção são menos sensíveis que a fluorescência, por exemplo, mas essa limitação pode ser contornada no caso de detecção por absorção diferencial através de dois importantes parâmetros: o caminho ótico utilizado na detecção, a seção de choque diferencial da espécie que se deseja detectar e a intensidade da luz. Dessa forma a detecção por absorção pode ser uma poderosa técnica de detecção de gases-traço presentes na atmosfera.

3 DESCRIÇÃO DE TODO APARATO EXPERIMENTAL DOAS

Os instrumentos utilizados nas técnicas espectroscópicas se apresentam de várias formas[42, 81-83], e.g. a utilização de espectrômetros baseado na transformada de Fourier. No trabalho publicado por Platt et al.[60, 61] em 1979 apresentam-se todas as componentes de um sistema DOAS. As componentes chaves para a detecção do sinal diferencial são: a fonte de luz, ótica de transmissão e recepção, elemento dispersor da luz (espectrógrafo) e detectores.

Um sistema DOAS necessita das seguintes componentes:

- (a) **Fonte de luz:** a principal característica que deve ter uma fonte DOAS é apresentar o mínimo de variação espectral em $I_0(\lambda)$, geralmente na escala das larguras das bandas de absorção moleculares, i.e. abaixo de 1nm. Em síntese, é necessário que o espectro de emissão da fonte $I_0(\lambda)$ varie lentamente com o comprimento de onda. As fontes usadas são:
- Fontes térmicas: As lâmpadas incandescentes, com temperaturas típicas de 3000 K, apresentam um espectro similar ao de um corpo negro, em contrapartida as lâmpadas de arco de xenônio (temperaturas de 6000 – 1000 K) possuem um espectro

suave na região de 200 nm a 500 nm, excetuando algumas linhas presentes entre 400 a 450 nm e 750 – 1800 nm.

- Dispositivos lasers: apesar de apresentar uma menor divergência e intensidade espectral superior a uma fonte incandescente, o principal problema na sua utilização DOAS reside no fato de apresentar uma largura de banda espectral de emissão muito estreita. Sua aplicação principal é a detecção de compostos com bandas estreitas (e.g. OH)[84]. Em contrapartida a sensibilidade desses dispositivos é melhor que 10^{-5} [85].
- Diodos emissores de Luz (LED): esses dispositivos são potencialmente promissores na utilização DOAS[65] devido ao espectro de emissão ser suave e uma banda de emissão em torno de ~20 nm. A potência de emissão é várias ordens de grandeza abaixo das fontes lasers e térmicas. Apresentam vantagens tais como: compactidade, baixo consumo e várias faixas espectrais de operação(UV ao IR). As desvantagens estão nas estruturas de etalon que variam com a temperatura e a relativa estreita faixa espectral.

- Fonte luminosa fora da atmosfera: a utilização da lua, sol ou estrelas é possível, mas devido à presença das linhas de Fraunhofer isso pode ser um empecilho.
- (b) **Elementos óticos:** Nos sistemas DOAS de caminho ótico longo (centenas de metros a quilômetros) a coleta da luz deve ser feita por um telescópio com espelho coletor de 150 – 300 mm de diâmetro. Devido aos gradientes térmicos existentes na atmosfera o alinhamento do telescópio com a fonte de luz pode ser tornar trabalhoso; uma alternativa é a utilização de um sistema coaxial, i.e. um sistema de transmissão e recepção são conjugados num único módulo[86]. São imprescindíveis o dimensionamento do espelho refletor e foco do telescópio estar de acordo com os parâmetros do espectrômetro, i.e. número F, a utilização de uma ótica de transferência é freqüentemente para a adequação do numero F entre os dois dispositivos. Também, o uso de fibras óticas é utilizado para conectar a luz recebida pelo telescópio ao espectrômetro permitindo uma grande mobilidade ao sistema.
- (c) **Espectrômetro:** Esses dispositivos possuem grande variabilidade o mais comum é do tipo Czerny–Turner[81]. Esse sistema é composto por dois espelhos esféricos e uma grade de difração. Um outro tipo é o espectrômetro de campo linear* comumente utilizado nos espectrômetros de mão ligados diretamente a um

* Em inglês Flat Field Spectrometer

computador via entrada USB[87]. Espectrômetros desse tipo (dispersivos) apresentam uma grande holográfica de baixa eficiência (20 – 40%), mas essa aparente deficiência é compensada pela ausência de perdas por reflexão. Espectrômetros baseados na transformada de Fourier, utilizados normalmente na espectroscopia no infravermelho, tem sido usados na região do ultravioleta e do visível por Simon et al.[88]. Um fator importante a ser levado em conta num espectrômetro é certas reflexões (espalhamento) dos elementos óticos usados que pode causar uma falsa leitura no valor da densidade ótica[52].

- (d) **Detectores:** A medida do sinal $I(\lambda)$ deve ser feita simultaneamente ou quase no intervalo desejado (geralmente dezenas de nanômetros) para diminuir o ruído da turbulência atmosférica. Atualmente existem dois tipos de sistema de detecção: dispositivo de varredura optomecânica – sistema com um único detector (mono canal detalhado na Figura 3-1) e detector multicanal de estado sólido, ambos capazes de medir densidades óticas da ordem de 10^{-4} .

No caso do dispositivo de varredura optomecânica uma parte do espectro disperso (de alguns nanômetros até 100 nm) no foco do espectrômetro é varrido por uma série de fendas entalhadas radialmente num disco movendo-se no plano focal do espectrógrafo, conforme Figura 3-1. Num dado instante, uma fenda em particular funciona como fenda de saída onde o

início da varredura é marcado por um pulso proveniente de uma barreira de luz no infravermelho. A luz emergente é detectada por uma fotomultiplicadora fixada atrás do plano focal. O sinal gerado pelo tubo fotomultiplicador é digitalizado por um conversor analógico–digital de alta velocidade ($\sim 10\mu\text{s}$) e gravado num computador. Uma varredura toma várias amostras do sinal (dezenas de centenas) e muitas varreduras são realizadas a uma taxa típica de 100 varreduras por segundo. A necessidade de se realizar uma varredura em torno de 10 ms evita os efeitos da cintilação atmosférica perto do solo cujos picos em frequência variam de 0,1 – 1 Hz e pouca energia acima de 10 Hz. Para melhorar a relação sinal–ruído milhares de espectros são co-adicionados (10.000 – 40.000), essa operação elimina variações temporais no sinal detectado e ruído. A principal desvantagem do sistema optomecânico é a grande perda pela multiplexação, ou seja, apenas uma pequena porção do espectro é coletada pela fotomultiplicadora (em torno de 1% do sinal) devido à varredura da fenda.

Os detectores multicanais de estado sólido representam o estado-da-arte na espectroscopia[52]. Esses dispositivos são compostos de muitos fotodetectores em linha (entre centenas e milhares), e.g. 1024 diodos[89]. As vantagens desses dispositivos são: a ausência de partes móveis, amostragem (quase) simultânea de todos os intervalos espectrais, não necessita de alta voltagem e apresenta uma alta eficiência quântica (no infravermelho é superior a um tubo fotomultiplicador). De acordo com o tipo de aquisição

realizada eles podem ser compostos por uma fila de diodos* cuja obtenção do sinal é feita seqüencialmente através de um endereçamento usando um via comum para leitura de cada detector. Em dispositivos do tipo CCD a leitura (acumulação de carga em cada dispositivo) é feita através dos deslocamentos da carga em todos os diodos para um eletrodo coletor. Geralmente o CCD é composto de várias linhas, por sua vez este pode ser empregado para a leitura vários espectros simultaneamente para o mapeamento 2D de varias espécies químicas[90, 91].

3.1 MONTAGENS EXPERIMENTAIS UTILIZADAS NA DETECÇÃO DE ESPÉCIES QUÍMICAS POR DOAS

Atualmente, existem muitas configurações experimentais e sistemas desenvolvidos para a detecção por absorção diferencial – DOAS. Apesar dessas montagens operarem através do mesmo princípio, há constantes aprimoramentos experimentais. Nessa seção apresentamos algumas montagens amplamente utilizadas nessa técnica.

3.1.1 A primeira montagem

A Figura 3-1 apresenta a configuração experimental utilizada por Platt e Perner[61] (pioneiros da técnica) na detecção de gases-traço. A fonte de luz, i.e. lâmpada de arco de xenônio, é colocada no foco de um espelho côncavo; assim, a luz irá percorrer o caminho ótico L com a mínima

* Na literatura esses dispositivos são conhecidos como “photo diode array” (PDA), i.e. fila de fotodiodos.

divergência possível. Após a chegada da radiação da lâmpada de xenônio colimada ao telescópio newtoniano, esta é coletada e direcionada a fenda de entrada do monocromador SPEX 1870 de 0,5 m.

Figura 3-1 Esquema do arranjo experimental do primeiro DOAS de baixa resolução utilizado por Platt et al. [60, 61] na detecção de HNO_2 , CH_2O , O_3 e NO_2 . A fonte de luz é colimada pelo espelho côncavo, a luz coletada pelo telescópio é focada na fenda de entrada do espectrômetro, o espectro disperso na saída é digitalizado e enviado a um computador para um tratamento numérico posterior. No detalhe apresentamos o dispositivo de varredura rápida (disco com fendas) com o objetivo de fazer uma pseudo-multiplexação do espectro disperso pelo monocromador utilizando um único detector, i.e. uma PMT.

A fenda de saída da luz dispersa é ajustada de tal forma a se coletar uma porção $\Delta\lambda$ do espectro eletromagnético. Devido aos efeitos da cintilação atmosférica, usa-se um disco rotativo com várias fendas, com o objetivo de coletar somente uma faixa muito estreita da largura da banda do espectro escolhido (ajustada na fenda de saída do monocromador) de cada vez. Essa varredura na faixa espectral escolhida deve ser num tempo menor que 100 ms, que é um tempo típico das cintilações atmosféricas. Destarte a fotomultiplicadora irá detectar o espectro, com largura $\Delta\lambda$, livre dos problemas de variações abruptas da intensidade da luz do sinal coletado. O sinal coletado pela fotomultiplicadora é digitalizado por um conversor AD rápido ($\sim 10\mu\text{s}$) e enviado ao microcomputador, que analisa os espectros armazenados para determinar as concentrações dos gases-traço presentes na atmosfera na faixa espectral de análise. O sinal de gatilho (trigger) é enviado ao microcomputador para acionar o período de digitalização do espectro, conforme Figura 3-1.

3.1.2 Do detector monocanal a um multicanal

O arranjo experimental visto na Figura 3-1 foi modificado por Dorn et al.[92] que usou um “photo diode array - PDA” ao invés da fotomultiplicadora e disco rotativo.

As grandes vantagens do uso desse sistema são: eliminação do uso do disco de fendas para a aquisição (sem partes mecânicas móveis) e aquisição simultânea do espectro, i.e. uma multiplexação verdadeira do sinal

aquisicionado. Pois a multiplexação mecânica do sinal na montagem original[93] permite aproximadamente 1% da luz coletada ser captada pela fotomultiplicadora; dessa forma tem-se a necessidade de se realizar muitas médias. Entretanto, o uso do PDA apresenta algumas restrições no uso com DOAS na aquisição de baixas absorções; são elas:

- a) “Dark current” ou corrente escura presente nos fotodiodos. Esses dispositivos são dependentes do sinal. Esse problema advém das diferentes voltagens médias existentes nas junções durante a exposição pela luz ou não[94]. Como a corrente escura depende da temperatura o conjunto de PDA deve ser resfriado a baixas temperaturas (-40°C a -80°C). Isso leva a necessidade de evacuar o sistema, complicando a operação do sistema.
- b) Estruturas de etalon Fabry-Pérot no espectro adquirido[95]. Esse efeito vem da cobertura (coating) de SiO_2 de proteção do conjunto e também a presença de depósitos de vapor de água difíceis de evitar. O efeito de etalon pode variar quando há um arrefecimento do PDA gerando uma fina camada de gelo na janela deste[96].

A montagem empregada por Platt e Perner é utilizada em vários instrumentos comerciais; isso mostra a confiabilidade adquirida da técnica e da montagem usada por esses pioneiros. Um exemplo desses equipamentos é o fabricado e comercializado pela empresa sueca Opsis, que utiliza basicamente o esquema proposto na Figura 3-1, o “Opto-Analyser” AR-500. Esse sistema integrado foi desenhado para monitoramento da qualidade do

ar; as espécies moleculares que são monitoradas são: NO_2 , SO_2 e O_3 . Outras espécies podem ser monitoradas sob demanda do requerente, em especial no caso de NO_2 , SO_2 e O_3 esse aparelho é equivalente ao método padrão adotado pela EPA americana. As leituras mínimas de concentrações possíveis nesse equipamento variam de 1 ppb (caminho ótico de 500 m e tempo de monitoramento de 60 segundos) a 10 ppb (caminho ótico de 20 m e tempo de aquisição de 60 segundos). Devido a sua robustez esse equipamento pode ser levado a campo para medidas sem o acompanhamento humano, os dados são enviados via modem para uma central de monitoramento.

3.1.3 Eliminando os efeitos da cintilação atmosférica

Uma montagem muito interessante é a proposta por Axelsson et al.[86] que usa um telescópio de transmissão e recepção coaxial em conjunção com retrorefletores de canto cúbico em linha, veja Figura 3-2. Nessa montagem o anel externo do espelho receptor é usado como um espelho emissor da fonte de luz, emitindo, assim, um feixe oco. Devido à divergência do feixe e a curta distância entre o espelho secundário e o espelho emissor, o centro do feixe é preenchido em curta distância. A fila de espelhos retrorefletores de alta precisão retorna a luz exatamente na mesma direção da fonte luminosa; entretanto, por causa da compensação lateral dos raios refletidos, assim como a turbulência atmosférica, faz com que uma fração da luz refletida atinja o centro do espelho primário do telescópio receptor. Dessa forma a luz que

atinge o espelho receptor (primário do telescópio) são os raios luminosos que sofrem pequenos deslocamentos e divergência quase nula, ou seja, somente os raios que incidem paralelos ao eixo de simetria dos retrorefletores podem ser captados pelo espelho primário e destes ao espectrômetro.

Figura 3-2Esquema da montagem proposta por Axelsson et al.[86] para detecção DOAS. O anel externo de luz do espelho receptor é usado como fonte de luz emitindo, assim, um feixe oco. Devido à divergência o feixe transmitido é rapidamente preenchido. O feixe é refletido pelo conjunto de refletores eliminando os efeitos da turbulência no caminho ótico de detecção.

Esse sistema cancela o efeito da turbulência atmosférica no feixe de luz; isso é uma tremenda vantagem em relação ao sistema proposto por Platt e

Perner[93]. A grande desvantagem é a perda considerável de luz e a necessidade de utilização de uma ótica mais dispendiosa.

3.2 UMA MONTAGEM DOAS COMPACTA

Na Figura 3-3 apresentamos a montagem utilizada por Bo Galle et al.[87] para a detecção fluxos de SO_2 provenientes de emissões vulcânicas.

Figura 3-3 Configuração experimental do espectrômetro mini-DOAS, fibra ótica e o telescópio (não em escala). Os raios traçados dentro do espectrômetro, especificados por tracejados e contínuos, correspondem ao caminho ótico da luz em dois comprimentos de onda distintos, demonstrando como o espectrômetro dispersa a luz na fila de CCD.

Nessa montagem a fonte de luz é a solar e o sinal coletado pelo telescópio (Figura 3-3) e direcionado pela fibra ótica ao espectrômetro (Ocean Optics

USB2000) assimétrico tipo Czerny-Turner. A grade é de 2400 linhas/mm com eficiência para a faixa espectral de 200 a 400 nm, que combinado com uma fenda de 50 μm nos dá uma resolução aproximada de 0,6 nm na região de 245-380 nm. A ótica do espectrômetro, detector e eletrônica (para a leitura da fila de CCD, conversor A/D, média espectral) são construídos numa unidade muito compacta (89 mm x 64 mm x 34 mm, 200 g). A unidade é alimentada (com 1 W de consumo) pela porta USB do computador onde os dados também são transferidos.

3.3 SISTEMA DOAS DE VARREDURA LENTA

Na Figura 3-4 mostramos uma montagem bem interessante proposta por Reisinger et al.[97] para detecção de NO, NO₂, SO₂ e O₃. A luz de uma fonte artificial remota (tungstênio-halogênica ou lâmpada de arco de xenônio) colimada é recebida por um telescópio com espelho de 300 mm e $f/4$ cujo foco e direcionado a uma fibra ótica. A luz, que emerge da fibra, encontra um difusor de quartzo antes da fenda de entrada do espectrômetro Czerny-Turner (com dispersão de 0,8 nm/mm) com a finalidade de uniformizar o espectro sobre o CCD. Após a dispersão pela grade, o feixe encontra um separador de feixes de quartzo a 45°. O feixe transmitido é detectado por um canal de 0,3 nm de resolução, o feixe refletido é detectado por um canal de baixa resolução, i.e. 20 nm. O logaritmo natural da razão entre o sinal do canal de alta pelo de baixa resolução resulta no sinal diferencial num dado ponto do espectro. Para se ter um espectro completo diferencial a grade varre o

espectro quisto numa velocidade aproximada de 1 nm/s, um espectro típico é em torno de 20 nm.

Figura 3-4 Diagrama esquemático do espectrômetro DOAS de varredura lenta[97].

O difusor de quartzo mostrado na Figura 3-4 pode ser utilizado para caminhos óticos de até 1 km. Pois caminhos óticos maiores que essa distância inviabiliza a detecção do sinal. Também, o reposicionamento da grade pode levar a variações do espectro de leitura em relação a seção de choque diferencial armazenada no microcomputador. Para se evitar esse problema o espectro medido é deslocado em torno de um valor (para mais e

para menos) para maximizar o ajuste de mínimos quadrados. A grande vantagem desse sistema é o baixo custo e simplicidade do instrumental.

4 DESENVOLVIMENTO DO ESPECTRÔMETRO DOAS

Nesse capítulo apresentamos o desenvolvimento do conjunto que compõe um aparato DOAS, sua caracterização e testes. O sistema compreende as seguintes partes:

- a) Instrumental: telescópios de transmissão (conhecido na literatura como “search light”) e recepção, monocromador e detector multicanal. A ótica de transmissão colima o feixe de prova e o telescópio receptor com baixa divergência coleta a luz. No foco do telescópio receptor está a fenda de entrada do monocromador e a luz difratada é detectada pelo detector multicanal.
- b) Software: Controle da aquisição do sinal do detector multicanal e deconvolução espectral DOAS. O sinal é adquirido e analisado pelo ProgDOAS e o resultado mostrado no console do operador.

4.1 DESCRIÇÃO INSTRUMENTAL, CARACTERIZAÇÃO E DESENVOLVIMENTO.

O sistema de espectroscopia por absorção diferencial (DOAS) biestático utilizado nessa pesquisa foi totalmente desenvolvido no Laboratório de Lasers e Aplicações(LLA) do Instituto de Física de São Carlos (IFSC). Várias fotos do sistema são apresentadas no apêndice.

Figura 4-1 Representação esquemática do sistema DOAS construído nessa pesquisa. A luz de uma lâmpada de alta pressão é colimada por um telescópio Newtoniano de transmissão, o feixe coletado pelo telescópio receptor é focado na entrada do monocromador. Após a dispersão pela grade, o sinal é focalizado no detector multicanal e deste enviado ao microcomputador (PC).

Uma representação esquemática do sistema DOAS é mostrado na Figura 4-1. Esse sistema é similar ao sistema empregado por Platt e Perner[60, 61, 98] na primeira montagem. Suas principais vantagens estão em:

- Simplicidade da ótica de transmissão e recepção, comparado com sistemas coaxiais mais complexos, e.g. Cassegraniano.
- Uma considerável quantidade de luz é coletada em relação aos sistemas óticos coaxiais.
- Aquisição contínua, sem a necessidade de intervenção do usuário.

As principais desvantagens são:

- Necessidade de dois pontos com energia elétrica para a alimentação do sistema de transmissão e recepção.
- O alinhamento é muitas vezes trabalhoso a grandes distancias.

Passamos a detalhar as partes do sistema nas seções seguintes.

4.1.1 Telescópios de Transmissão e Recepção Newtonianos

Com o intuito de colimar a luz da lâmpada de xenônio de alta pressão e coletar a luz após percorrer um caminho ótico L na atmosfera projetamos os telescópios Newtonianos de transmissão e recepção (mostrados na Figura 4-2), os parâmetros estão apresentados na Tabela 4-1.

Figura 4-2 Apresenta a ótica de transmissão (figura a direita) e recepção (à esquerda). O feixe de prova proveniente da lâmpada de xenônio instalada no foco do telescópio transmissor é coletado pelo sistema de recepção.

Os espelhos dos telescópios Newtonianos transmissor e receptor foram polidos artesanalmente e metalizados na oficina de ótica do IFSC.

Tabela 4-1 Especificações técnicas dos telescópios de transmissão e recepção. Todas as medidas métricas estão em mm.

Telescópio	Comprimento total	Diâmetro do tubo	Foco do espelho (f)	Diâmetro do Espelho (D)	Número $F\#(\frac{f}{D})$
Receptor	1327	250	1061	198	5,4
Transmissor	600	250	300	198	1,5

Para a máxima quantidade de luz seja transmitida pelo telescópio transmissor o número $F\#$ precisa ser em torno de 1, em nosso caso 1,5 conforme Tabela 4-1. Para o sistema receptor o número $F\#$ é igual a 5,4 e esse número deve ser próximo ou igual ao do monocromador.

Para calcular a eficiência do sistema, i.e. a quantidade de luz na entrada da fenda do espectrômetro, projetado por nós tomamos as dimensões mostradas na Figura 4-3. Então, a fração x_1 de luz emitida da superfície radiante da lâmpada que realmente é transformada em feixe luz será:

$$x_1 = \frac{\pi r^2}{4\pi f^2} \quad (4.1)$$

onde r denota o raio do espelho da ótica de transmissão, e f é a sua distância focal. Supondo que a superfície radiante da lâmpada* de xenônio seja circular (por simplicidade) com raio r_1 , a divergência do feixe é dada por

$$\alpha = \frac{r_1}{f} \quad (4.2)$$

Figura 4-3 Esquema da ótica de transmissão e recepção dos telescópios utilizados no sistema DOAS na atmosfera. O arco da lâmpada de xenônio de tamanho axial $2r_1$ é colimado pelo telescópio de transmissão (com espelho de diâmetro $2r$, foco f) e uma divergência angular α . O feixe após percorrer uma distância L na atmosfera possui um tamanho $2R_b$ é coletado por um telescópio de diâmetro $2R$ focalizando em F .

* Na verdade o arco da lâmpada de xenônio pode ser aproximado por um cilindro de altura em torno de 2 mm com base aproximada de 1 mm de diâmetro.

O raio R_b do feixe de luz no telescópio receptor localizado a uma distância L do telescópio transmissor é (supondo $R_b \ll r$ e $\alpha \cong \tan \alpha$):

$$R_b = \alpha L = \frac{r_1 \cdot L}{f} \quad (4.3)$$

A fração de luz atingindo o telescópio receptor é dada pela razão $\frac{\pi R^2}{\pi R_b^2}$, assim nós obtemos a fração x_2 do feixe de luz realmente coletado pelo telescópio:

$$x_2 = \left(\frac{R}{R_b} \right)^2 = \left[\frac{R \cdot f}{r_1 \cdot L} \right]^2 \quad (4.4)$$

Combinando as equações (4.4) e (4.1) resulta na fração x_e da potência total de saída da lâmpada coletada pelo telescópio:

$$x_e = x_1 \cdot x_2 = 0,25 \times \left[\frac{r \cdot R}{r_1 \cdot L} \right]^2 \quad (4.5)$$

Da equação (4.5) concluímos que aproximadamente 0,2% da luz será coletada pelo nosso telescópio receptor para uma distância de 100 m e $r_1 \ll 1$ mm. A intensidade luminosa no ponto focal (com raio R_F) do telescópio receptor será dada por :

$$I_{PF} = x_e \cdot \frac{P}{\left[\pi R_F^2 \right]} \quad (4.6)$$

onde P é a potência da lâmpada e I_{PF} a intensidade no ponto focal. Como

$R_F = \frac{rF}{L}$ a equação (4.6) resulta em:

$$I_{PF} = \frac{P}{4\pi \cdot \left[\frac{R}{r_{1F}} \right]^2} \quad (4.7)$$

Note que na expressão anterior não há restrição para qualquer caminho ótico escolhido; isso não é verdade, pois temos a atenuação da luz devido aos espalhamentos Rayleigh e Mie. Portanto, para uma lâmpada de xenônio de 150W a intensidade no ponto focal será de aproximadamente 1,4 mW/m²(^{*}). Apesar da aparente baixa intensidade no ponto focal do telescópio, em comparação com os ~200 W/m² emitidos pelo sol na superfície terrestre, a luz difusa captada do sol é muito baixa devido a baixa divergência, i.e. ~0,2 mrad[†].

4.1.2 Lâmpada e fonte de alimentação

A lâmpada utilizada pelo telescópio de transmissão foi uma lâmpada xenônio do tipo livre de ozônio (Figura 4-4); as características estão especificadas na Tabela 4-2. A lâmpada de xenônio[‡] possui uma curva espectral bem suave na região de 200 – 400 nm (conforme Figura 4-4) condição mandatária para a utilização na espectroscopia diferencial. A curva espectral é de um corpo negro com temperatura em torno de 6.000 K, ou seja, a fonte é bem próxima do espectro solar. Essa lâmpada possui uma boa

^{*} A intensidade típica de uma lâmpada de xenônio de 150W a uma distância 50 cm é da ordem de 15 mW/m² em torno de 550 nm.

[†] Em nossas medidas a fenda de entrada do monocromador utilizada foi de 100µm.

[‡] Informações tomadas do site http://catalog.myosram.com?~language=EN&~country=&it_p=4050300508788.

estabilidade no arco, condição essencial para a colimação do feixe transmitido.

Figura 4-4 Dimensões da lâmpada de arco de xenônio utilizada nessa pesquisa e a curva espectral de intensidade típica é mostrada na parte superior. Na parte inferior a fonte de alimentação modelo 68805 da Oriel utilizada na alimentação da lâmpada de xenônio de 150 W.

Flutuações na posição do arco são devidas às emissões eletrônicas irregulares pelo catodo e pelo envelhecimento deste com a operação. Os

fatores citados anteriormente exigem que o alinhamento do sistema seja avaliado frequentemente em longos períodos de operação não atendida.

Tabela 4-2 Características técnicas da fonte de UV utilizada pelo sistema de transmissão.	
Parâmetro	Descrição
Fabricante	OSRAM GbmH
Modelo	XBO150W/CR OFR
Potência	150W
Voltagem de operação	17,5 V
Corrente de operação	8,5 A
Luminância média	20.000 cd/cm ²
Luminosidade	290 cd (2900 lm)
Vida média (posição vertical)	3000 horas
Altura do arco	1,6 mm
Largura do arco	0,5 mm

A fonte de alimentação utilizada por nós nessa pesquisa foi uma fonte universal do fabricante Oriel, veja Figura 4-4. As características técnicas da fonte são mostradas na Tabela 4-3. Para a lâmpada entrar em operação é necessário uma partida de dezenas de kv.

Essa fonte de alimentação possui uma excelente regulação na intensidade da lâmpada. Variações expressivas na alimentação de entrada

(e.g. $\pm 20\%$) desse dispositivo acarretam somente uma variação menor que 1% na intensidade da lâmpada.

Tabela 4-3 Características técnicas da fonte de alimentação da lâmpada de xenônio.	
Parâmetro	Descrição
Fabricante	Oriel
Modelo	68805
Potência máxima	200 W
Corrente Limite de operação	12 A
Tensão máxima de saída	20 V
Flutuação da luz	<0,5% RMS
Regulação de linha	0,1% (variação de 95–135V)
Temperatura máxima de operação	40° C
Peso	8 kg

Esses fatores nos asseguram uma operação da lâmpada um regime bem estável. Concluimos (como era de se esperar) que as flutuações na intensidade da lâmpada medida pelo sistema de recepção são devidas a problemas de cintilação atmosférica*.

* Uma exceção a essa regra é o envelhecimento da lâmpada levando a uma variação da corrente de operação e conseqüente flutuação do arco da lâmpada.

4.1.3 Monocromador

O monocromador construído por nós foi do tipo Czerny-Turner com as especificações mostradas na Tabela 4-4. Uma foto do sistema é apresentada a Figura 4-5.

Tabela 4-4 Características técnicas do monocromador.	
Parâmetro	Medida
Dimensões	200 mm x 200 mm x 100 mm
Comprimento focal dos espelhos	300 mm
Diâmetros dos espelhos	50 mm
Número F#	6
Densidade da grade plana	2400 linhas/mm
Brilho	300 nm
Largura da fenda de entrada (variável)	Fixa em 100 μ m
Dispersão	1,7 nm/mm

Pela tabela acima vemos que o número F# do monocromador está bem próximo do valor para o telescópio receptor.

Figura 4-5 Detalhes internos do monocromador.

Assim, com esse casamento temos um máximo aproveitamento da intensidade luminosa adentrando no monocromador.

A Figura 4-6 mostrando a forma de linha do espectrômetro DOAS utilizado nesse trabalho com $\Delta\lambda_H = 0,15 \text{ nm}$. A linha utilizada foi a de uma

lâmpada de mercúrio a baixa pressão com o espectrômetro centralizado em torno de 253,6 nm, i.e. a linha mais intensa do mercúrio.

Figura 4-6 Forma de linha (Hg em 253,65 nm) medida pelo espectrômetro DOAS utilizado nesse trabalho. A largura a meia altura ($\Delta\lambda_H$) é de 0,15 nm.

4.1.4 Multicanal

Esse sistema foi totalmente desenvolvido no LLA e o diagrama em blocos de operação é mostrado na Figura 4-7 e o seu esquema elétrico no apêndice (Figura 9-5). A caixa onde o multicanal está montado é indicada em detalhe na Figura 9-3.

Figura 4-7 Diagrama em blocos do multicanal baseado no sensor linear de imagem S8378-1024Q da Hamamatsu e a esquerda a foto do detector S8378-1024Q.

A Figura 4-7 apresenta o esquema de funcionamento do multicanal DOAS. O espectro exposto sobre o sensor linear de imagem (SLI – S8378-1024Q) é lido e controlado continuamente pelo microcontrolador PIC 16F628. O microcontrolador principal, i.e. PIC 16F877A, habilita o envio de dados do SLI e os dados são armazenados e promediados na memória, o tamanho da palavra é de 10 bits. A interface entre o computador e o multicanal é feita via adaptador TATO* USB 1.0, veja Figura 5-6. A função desse último é se comunicar com o PIC 16F877A (que utiliza a porta serial RS 232) e o microcomputador via porta USB. O multicanal DOAS permite a escolha via software dos seguintes tempos de integração (μ s): 215, 415, 616, 2020,

* Mais detalhes do adaptador USB - Serial /Paralela pode ser obtido no site do fabricante: <http://www.tato.ind.br>

3020, 5020, 6020 e 8020. As promediações possíveis são aquisições com 1, 5, 100 e 1000 medidas.

Figura 4-8 Resposta espectral do sensor linear de imagem S8378-1024Q da Hamamatsu a 25°C[99] de 200 a 1000 nm.

O detector S8378 é uma série de dispositivos da Hamamatsu com 128, 256, 512 e 1024 canais (pixels) e janelas de quartzo, em nosso caso utilizamos o detector de 1024 canais (S8378-1024Q). É um dispositivo baseado na tecnologia CMOS de baixo consumo de energia, simples operação e pode ser empregado em espectroscopia; na Tabela 4-5 as suas especificações técnicas. Uma foto desse dispositivo e o seu um circuito de gerenciamento (C9001) são mostrados na Figura 9-4. A curva espectral de resposta desse dispositivo é mostrada na Figura 4-8.

Tabela 4-5 Especificações técnicas do SLI S8378 da Hamamatsu.

Parâmetro	Especificação
Número de catálogo	S8378-1024Q
Comprimento do sensor ativo	25,6 mm
Altura do sensor ativo	0,5 mm
Número de canais (pixels)	1024
Largura do canal	25 μm
Janela	Quartzo
Comprimento de onda mínimo detectável	200 nm
Comprimento de onda máximo detectável	1000 nm
Carga de saturação	6,3 pC

Note que para as nossas aplicações o SLI responde relativamente bem no ultravioleta, em especial na região em torno de 250 nm (região dos compostos orgânicos voláteis).

Cada canal ou pixel do sensor linear de imagem S8378 da Hamamatsu é um fotodiodo. Um esquema do processo físico de funcionamento do canal é mostrado na Figura 4-9. Antes da incidência da luz a junção no diodo é carregada reversamente com uma tensão de 2,5 V* e um número aproximado de $3,9 \times 10^7$ elétrons. Após a incidência de luz no diodo há uma recombinação

* O S8378 permite dois regimes de operação: alto e baixo ganho com tensões de 3,2 e 2,5V, respectivamente.

do par buraco-elétron que descarrega a capacitância da junção, através da corrente I_L .

Figura 4-9 Circuito simplificado representando um fotodiodo. A luz detectada pelo fotodiodo gera uma corrente I_L e uma corrente escura I_{CE} [89].

O sinal medido é diferença de carga quando o diodo está totalmente carregado após o tempo de integração. A unidade de medida que utilizamos para medir a diferença de carga é dada pela resolução* do ADC de 10 bits do multicanal; uma “contagem” equivale a $3,8 \times 10^4$ elétrons. Para uma saturação de 100% implica que menos de 10% da carga inicial ainda existe na junção do diodo.

Um problema existente em dispositivos semicondutores é a corrente térmica ou escura, I_{CE} (veja Figura 4-9). Essa corrente depende da carga na junção e da temperatura. Medidas com um considerável gradiente de

* A qualidade da eletrônica é outro fator importante.

temperatura e nível de luz incidindo sobre o detector podem acarretar erros consideráveis na densidade ótica diferencial[100]. Para evitar esses problemas em nossas medidas utilizamos níveis de intensidade de luz e temperatura de operação ($\sim 26^{\circ}\text{C}$) aproximadamente constante. Outro efeito importante é a formação de estruturas de etalon, não observadas por nós nas medidas realizadas em torno de 250 nm. Uma abordagem mais rigorosa do sinal medido em função da temperatura de operação e estruturas de etalon no SLI está além do escopo desse trabalho.

O espectro do ruído escuro do espectrômetro DOAS foi medido no laboratório e mostrado na Figura 4-10 em função do tempo de integração. O ruído escuro é medido na ausência de luz no espectrômetro. Esse sinal medido apresenta a soma do offset eletrônico e o ruído térmico existente. Como esperado, os níveis de ruído apresentam uma variação randômica em torno do valor médio, i.e. bem próximo de uma distribuição Gaussiana. A exceção são pixels apresentando uma contagem bem diferenciada da média. Esse fato é mais bem observado com o aumento do tempo de integração. Acreditamos que isso se deva a defeitos localizados nos pixels devido a uma intensa exposição de radiação UV sobre o sensor.

Figura 4-10 Gráfico do ruído escuro do espectrômetro DOAS para vários tempos de integração.

A verificação da linearidade do multicanal, ajustado com tempo de integração de 215 μs , foi feita através da incidência no detector com uma potência fixa de uma lâmpada halógena de 12 V. Também, utilizaram-se vários filtros de densidade neutra, conforme Figura 4-11. A luz da lâmpada halógena com uma potência fixa é colimada e atravessa um filtro de densidade neutra entrando no monocromador ajustado para o verde (~500 nm). O uso do monocromador, adequado para o verde, foi devido à curva de

resposta dos filtros de densidade neutra utilizados, pois estes estavam calibrados para esse comprimento de onda.

O resultado das medidas realizadas com o aparato experimental exposto na Figura 4-11 é mostrado na Figura 4-12.

Figura 4-11 Montagem para a verificação da linearidade do multicanal com vários filtros de densidade neutra. A luz da lâmpada de tungstênio é colimada e incide no filtro de densidade neutra antes de entrar no monocromador ajustado para o verde. O sinal medido pelo multicanal está numa região válida de resposta espectral do filtro de densidade neutra.

Notamos que a resposta do detector é linear com a incidência de radiação na matriz de diodos para vários valores de potência. Os filtros de densidade neutra utilizados variaram de 1 a 80% em transmissão.

Figura 4-12 Resposta do SLI S8378-1024Q com a transmissão de vários filtros de densidade neutra e potência da lâmpada halógena fixa. O tempo de integração do multicanal foi de 215 μ s. O ajuste da reta resultou num coeficiente de correlação linear $R=0,9998$.

Com o intuito de verificar o comportamento do multicanal com a variação do tempo de integração montamos o experimento mostrado na Figura 4-13 para vários valores de potência da lâmpada halógena.

O aumento da potência da lâmpada foi monitorado por um medidor de potência da Ophir (Nova) ajustado em 500 nm. O feixe transmitido da

lâmpada encontra um difusor antes de atingir a superfície do detector. A necessidade do difusor é mandatária, pois queremos que exista uma região iluminada uniformemente do sensor. Para construir o gráfico mostrado na Figura 4-14 utilizamos a média de 20 canais iluminados uniformemente para verificar o comportamento do sensor como o tempo de integração e intensidade luminosa.

Figura 4-13 Montagem experimental para a verificação da linearidade do multicanal. Luz de uma lâmpada de tungstênio alimentada por uma fonte de corrente contínua estável são detectadas pelo multicanal e medidor de potência (NOVA da Ophir).

O gráfico apresentado na Figura 4-14 mostra um comportamento linear do multicanal com o tempo de integração e vários níveis de potência incidindo sobre o detector.

Figura 4-14 Variação da Contagem do multicanal com o tempo de Integração para várias potências da lâmpada halógena medida com o medidor de potência ajustado em 500 nm. Os pontos (com vários símbolos) representam a leitura para uma potência fixa e as retas o ajuste linear (todos com $R \approx 1$).

Analisando os resultados obtidos sobre a resposta do espectro DOAS concluímos que o sistema é linear para um fluxo de radiação menor que a carga de saturação do fotodiodo no modo de integração de carga, i.e. menor que 6,3 pC (conforme Tabela 4-5).

5 SOFTWARE DE CONTROLE E PROCESSAMENTO DOAS – ProgDOAS

Desde os primórdios do desenvolvimento da técnica DOAS a função do processamento numérico foi imperativo. O primeiro sistema DOAS construído utilizava um computador PDP 11/2 para o processamento do sinal medido por um tubo fotomultiplicador[60]. Com o sensível aumento da capacidade de processamento dos computadores, a tarefa de avaliação espectral DOAS melhorou consideravelmente. Apresentamos nas próximas seções uma descrição geral do programa ProgDOAS que controla toda a operação de aquisição do espectrômetro DOAS, assim como o processamento da deconvolução espectral resultando nas concentrações dos compostos selecionados.

5.1 DESCRIÇÃO GERAL DO PROGDOAS

O programa de avaliação espectral e controle do espectrômetro DOAS foram totalmente desenvolvidos por nós no LLA, i.e. o ProgDOAS. O programa foi desenvolvido totalmente na linguagem Delphi™ 5 para o ambiente Windows com aproximadamente 50 mil linhas de código. Uma vista geral da tela principal do programa é mostrada na Figura 5-1. A operação do programa pode ser resumida em dois passos:

- (1) Interface com o multicanal (baixo nível)
- (2) Processamento e avaliação espectral (alto nível)

A comunicação do ProgDOAS com o sistema de aquisição multicanal é feita via comunicação USB. Uma descrição mais detalhada é encontrada na seção 5.2.

Figura 5-1 Tela principal do programa de controle e processamento espectral DOAS, i.e. o ProgDOAS.

A parte do processamento espectral realizada pelo ProgDOAS segue os passos do fluxograma mostrado na Figura 5-9. A aquisição do espectro é

feito no menu Aquisição-> Início de varredura e o sinal mostrado janela principal. Antes do início da aquisição o operador deve ajustar os parâmetros de varredura como o tempo de integração e o número de promediações. Para que o espectro medido possa ser avaliado pelo procedimento DOAS, o usuário deve informar previamente os padrões que estarão contidos no procedimento de análise espectral. Para isso, o operador deve criar previamente e armazenar esses padrões no menu Configurações->Configurações de Padrões (veja Figura 5-2).

Figura 5-2 Formulário de configuração das espécies (padrões). O usuário nomeia cada espécie, comprimento de onda inicial e final e o caminho de localização do padrão. Após a entrada do caminho o programa apresenta o gráfico do padrão.

Os padrões podem ser armazenados na forma de seção de choque absoluta ou diferencial. Se o usuário optar pela forma absoluta deverá habilitar a opção

“Aplicar Filtro em Padrões” no menu Configurações->Operações Numéricas no Ajuste , conforme Figura 5-4. Na seqüência o usuário deve selecionar quais espécies farão parte do ajuste numérico em Configurações->Espécies para o Ajuste, conforme Figura 5-3. Nessa parte é importante o operador escolher adequadamente as componentes para o ajuste, pois a escolhas de padrões não adequados pode acarretar uma falsa medida de concentração – principalmente quando numa faixa espectral os espectros de 2 ou mais espécies se assemelham. Geralmente esses erros podem ser dirimidos quando as seções de choque são tomadas adequadamente e outros erros residuais são diminuídos.

Figura 5-3 Formulário de Configuração do Ajuste numérico. As espécies à direita serão utilizadas no ajuste numérico e a esquerda as disponíveis.

Também, é necessária a definição dos parâmetros DOAS (Configurações->Operações Numéricas no Ajuste) como suavização espectral, grau do polinômio e espectro de normalização, conforme Figura 5-4.

Configurações das Operações Numéricas no Ajuste

Método de Suavização: Binomial 3 Número de Pontos Adjacentes: 5 Número de Iterações: 5

Parâmetros de Regressão/Deslocamento/Compressão/Expansão:

Ordem da Regressão Polinomial: 7 ☒ Aplicar Filtro nos Padrões ☒ Corrigir Offset ☒ Normalizar pela Lâmpada

Número Máximo de Iterações no Ajuste: 10 $\Delta\chi^2$ Relativo: 1.0E-4 Fator: 1

Valor Inicial do Deslocamento: 0.0E+0 Valor Inicial da Compressão: 1.0E+0

Normalização da Concentração:

Caminho Óptico: 2.0E+0 metros

Pressão: 1.0E+0 1E5 Pa

Temperatura: -2.2731816 °C

Arquivo de Normalização da Lâmpada: C:\DOAS\Aquisição\CCD\Medida em 12-05-2007\024 Lamp Xe t=215uS 1000 médias OFFSET FREE sem cano.dat

Arquivo de Subtração de Sinal de Offset: C:\DOAS\Aquisição\CCD\Medida em 07-05-2007\001 OFFSET t=215uS 1000 médias.dat

Lâmpada

Comprimento de Onda (nm)

Fundo

Comprimento de Onda (nm)

OK Cancelar

Figura 5-4 Formulário das operações numéricas no ajuste. No método de suavização o usuário escolhe o tipo de suavização antes da deconvolução espectral. Nos parâmetros da regressão escolhe a ordem do filtro polinomial e os parâmetros de convergência do método de Levenberg-Marquardt. É permitido ao usuário definir os espectros de normalização (lâmpada) e de subtração de offset (fundo).

Cumprido essas etapas e com o sinal adquirido o operador pode proceder com a avaliação espectral no menu Dados->Calcular Concentração. Os resultados ajustados são calculados e mostrados na janela “Resultados” com as concentrações das espécies respectivas. O resíduo do ajuste é mostrado na janela inferior (veja Figura 5-1).

Um exemplo de ajuste é mostrado na Figura 5-5 de uma mistura de aromáticos centrados em torno de 257 nm. Na janela principal o traço contínuo é o sinal diferencial medido e o resultado do ajuste são os pontos.

Figura 5-5 Exemplo de ajuste DOAS. Na janela principal o traço contínuo é o espectro diferencial medido pelo espectrômetro e os pontos o ajuste. Nesse espectro as espécies usadas no ajuste foram m-xileno(0,7 ppm), o-xileno(1,3 ppm), p-xileno(1,4 ppm) e tolueno(41,4 ppm). Na janela inferior o resíduo após o ajuste é mostrado.

Nessa medida os resultados ajustados foram m-xileno(0,7 ppm), o-xileno(1,3 ppm), p-xileno(1,4 ppm) e tolueno(41,4 ppm). Na parte inferior o resultado do resíduo espectral não ajustado.

5.2 O CONTROLE DO HARDWARE

A interface com o sistema multicanal (conforme Figura 4-7) é feita via comunicação USB 1.0 utilizando o dispositivo de interfaceamento TATO USB para a aquisição do sinal medido (veja Figura 5-6). Esse dispositivo tem a função de interfaceamento entre o computador e o sistema multicanal, pois este último utiliza a comunicação serial como protocolo.

Figura 5-6 Dispositivo adaptador TATO USB com uma porta serial e mais uma porta paralela de 8 bits de entrada/saída utilizada para o interfaceamento de comunicação do multicanal com o computador.

O multicanal é baseado no SLI S8378 da Hamamatsu e este por sua vez é controlado por um microcontrolador (PIC 16F877A). O controle do sistema

multicanal é realizado pelo ProgDOAS utilizando as funções de interface contidas na biblioteca de ligação dinâmica “GenUSB.dll” fornecida pelo vendedor do dispositivo*. Nessa biblioteca possui as funções básicas de entrada e saída de informação. Palavras de comando podem ser enviadas para configurar o multicanal, e.g. tempo de integração, reinicialização, etc. assim como o dado.

Figura 5-7 Detalhe da configuração do multicanal (Parâmetros de Varredura) na tela principal do ProgDOAS.

Na tela principal do ProgDOAS, i.e. Figura 5-7, o operador controla basicamente o tempo de integração e a promediação do sinal medido. Os tempos de integração do multicanal variam de 215 a 8020 μ s, e as

* www.tato.ind.br

promediações realizadas no próprio multicanal variam de 1, 5, 100 e 1000. A promediação escolhida pelo usuário é tomada como sendo um múltiplo da sequência anterior, i.e. o valor digitado pelo usuário é modificado automaticamente dos valores citados anteriormente.

5.3 A DECONVOLUÇÃO ESPECTRAL DOAS PASSO A PASSO

A Figura 5-8 descreve sinteticamente os processos envolvidos até a aquisição do espectro pelo sistema DOAS e o seu tratamento na forma digitalizada. Uma abordagem mais rigorosa do tratamento DOAS deve levar em consideração aspectos do sistema de detecção e possíveis variações físicas dos constituintes atmosféricos, assim a equação (2.25) deve ser rescrita como é mostrada na equação (5.1).

$$I(\lambda, L) = I_{FL}(\lambda) \cdot A(\lambda) \cdot \exp \left\{ \int_0^L \left[\varepsilon_M(\lambda, l) + \varepsilon_R(\lambda, l) + \sum_{j=1}^m \sigma_j(\lambda, p, T) \cdot c_j(l) \right] dl \right\} + N(\lambda) \quad (5.1)$$

Na equação anterior acrescentamos a dependência da seção de choque $\sigma(\lambda, p, T)$ com a pressão (p), temperatura (T) e o ruído fotoelétrico de tiro*, i.e. $N(\lambda)$. Também, o número densidade $c_j(l)$ da j -ésima espécie na posição l . Devido à limitada resolução do espectrógrafo com função instrumental $H(\lambda)$ a intensidade medida será $I^*(\lambda, L) = I(\lambda, L) \otimes H(\lambda)$, conforme Figura 5-8(b).

* Conhecido na literatura como "photon shot noise"

Figura 5-8 Esquema de detecção por absorção na atmosfera de gases-traço. A luz colimada apresenta processos de absorção no seu caminho ótico. O espectro (a) apresenta somente absorção devido às moléculas de HCHO. Esse espectro de absorção mostra as estruturas rotacionais das bandas de absorção. Em (b), após a entrada no espectrógrafo, temos o espectro convoluído com a função do instrumento incidindo no detector. No detector o espectro é mapeado em canais (último espectro) para a análise posterior no PC.

Durante a aquisição do espectro pelo detector o intervalo espectral é mapeado em n canais, enumerados por i , cada um integrando a luz no intervalo em comprimento de onda de $\lambda(i)$ a $\lambda(i+1)$. No caso de um

mapeamento linear temos $\lambda(i) = \lambda(0) + \gamma_0 \times i$, γ_0 é o coeficiente de dispersão espectral*. No caso mais geral o mapeamento (Γ_I) entre comprimento de onda e canal é dado por um polinômio de grau q :

$$\Gamma_I: \lambda(i) = \sum_{k=0}^q \gamma_k \times i^k \quad (5.2)$$

O parâmetro vetorial γ_k determina o mapeamento do i -ésimo canal ao comprimento de onda $\lambda(i)$. Uma mudança no parâmetro γ_0 descreve um deslocamento espectral, γ_1 uma compressão ou expansão espectral e os parâmetros γ_k com $k > 1$ descreve distorções na escala do comprimento de onda de altas ordens. Mudanças nos parâmetros vetoriais (γ_k) podem ser causadas por condições de medidas variadas como [63]:

- a) A rede de difração do espectrômetro pode apresentar uma mudança nos espaçamentos devido à temperatura, geralmente da ordem de um décimo de canal por grau kelvin.
- b) Variações na pressão do ar, observados em medidas feitas em aeronaves, muda o alinhamento em comprimento de onda devido a mudança no índice de refração do ar. Por exemplo, a 2400 m acima do nível do mar (aproximadamente 750 mbar), o espectro de um típico instrumento mudará sua posição sobre o detector aproximadamente

* Esse coeficiente leva em consideração a dispersão da rede de difração e as dimensões do detector multicanal.

em dois décimos por canal em comparação com medidas realizadas em terra[101].

O sinal $I'(i)$ observado pelo i -ésimo canal (omitindo qualquer fator instrumental, e.g. sensibilidade de cada canal no caso de um CCD ou PDA) é dado por:

$$I'(i) = \int_{\lambda(i)}^{\lambda(i+1)} I^*(\lambda') \cdot d\lambda' \quad (5.3)$$

Segundo a Figura 5-8(c) $I'(i)$ é o espectro gravado e armazenado no computador. Linearizando a equação (5.1) na forma discreta temos:

$$J(i) = J_0(i) + \sum_{j=1}^m a'_j \times S'_j(i) + B'(i) + R'_j(i) + A'_j(i) + N'_j(i) \quad (5.4)$$

Aqui $J_0(i) = \ln[I_{FL}(i)]$. As seções de choque diferenciais $S'_j(i)^*$ das m espécies gasosas medidas com o mesmo instrumento ou convoluindo com a função do instrumento; a parte lenta da seção de choque é $B'(i)$. O fator de escala de cada componente, $a'_j = \bar{c}_j \times L$, é então o produto da densidade média $\bar{c}_j$ pelo caminho ótico L . Qualquer variação espectral que depende da sensibilidade do detector ou do espectrógrafo é dado por $A'_j(i)$. $R'_j(i)$ é a componente do espalhamento Rayleigh e Mie. O termo $N'_j(i)$ representa o ruído do detector e a estatística dos fótons.

* $S'_j(i)$ é o mapeamento de $S'_j(\lambda) = \ln\{\exp[-\sigma'_j(\lambda)] \otimes H(\lambda)\}$.

O logaritmo da intensidade medida discretizada $J(i)$ é modelada pela função $F(i)$:

$$F(i) = P_r(i) + \sum_{j=1}^m a_j \times S_j(d_{j,0}, d_{j,1}, \dots)(i) \quad (5.5)$$

As estruturas de absorção dos gases-traço S_j (medidas no laboratório) são os dados de entrada do procedimento dependendo dos parâmetros espectrais de alinhamento $d_{j,0}$, $d_{j,1}$, etc. O fator de escala a_j é o resultado do ajuste e pode ser usado para calcular a concentração $\bar{c}_j$ da respectiva espécie gasosa, i.e.

$\bar{c}_j = \frac{a_j}{L}$. O polinômio de grau r modela todas as variações lentas é dado por:

$$P_r(i) = \sum_{h=0}^r \beta_h \times (i - i_c)^h \quad (5.6)$$

O parâmetro $i_c = \text{inteiro}\left(\frac{n}{2}\right)$ representa o canal central da região espectral utilizada para a avaliação. Os parâmetros de escala a_j e os coeficientes polinomiais β_h são encontrados por ajuste linear de $F(i)$ em $J(i)$.

O procedimento de análise alinha o espectro de referência $S_j(i)$ (com mapeamento canal-comprimento de onda Γ_j) ao espectro medido $J(i)$ (apresentando mapeamento canal-comprimento Γ_j). Assim, recalculando o espectro de referência $S_j^*(i)$ com o mapeamento canal-comprimento Γ_j . Isso pode ser visto como um deslocamento, compressão ou expansão do espectro de referência em comprimento de onda. Como Γ_j (veja equação (5.2)) é uma

função monotônica, a sua função inversa é também caracterizada por um polinômio:

$$\Gamma_j^{-1}: x(\lambda) = \sum_{k=0}^q g_k \times \lambda^k \quad (5.7)$$

$x(\lambda)$ representa o número de canal não-inteiro resultante da transformação inversa. $S_j(\lambda)$ pode ser calculado através do espectro contínuo de $S_j(x)$. Este espectro tem que ser aproximado por uma interpolação do tipo “cubic spline”^{*} no espectro discreto $S_j(i)$.

Agora nós podemos calcular $S_j^*(i)$ como o mapeamento canal-comprimento de onda Γ_j , resumindo temos:

$$S_j(i) \xrightarrow{\text{interpolação}} S_j(x) \xrightarrow{\Gamma_j^{-1}} S_j(\lambda) \xrightarrow{\Gamma_j} S_j^*(i) \quad (5.8)$$

Dessa forma o mapeamento entre canal e comprimento de onda J e S_j é dado por:

$$x(i) = i + \sum_{k=0}^{p_j} d_{j,k} \times (i - i_c)^k \quad (5.9)$$

onde p_j representa o grau do mapeamento. O espectro $S_j(d_{j,0}, d_{j,1}, \dots)(i) = S_j^*(i)$ tem agora o mapeamento canal-comprimento de onda Γ_j , que foi calculado através dos parâmetros $d_{j,k}$ através de uma interpolação cúbica em $S_j(i)$.

^{*} É uma metodologia de interpolação numérica, assim como a interpolação linear, exponencial, etc. De fato, representa uma forma de interpolação através de um polinômio de 3ª ordem.

Os parâmetros $d_{j,k}$ são obtidos através de um ajuste não-linear do modelo F em J , com os parâmetros β_h e a_j fixos. Se $p_j = 0$, o espectro de referência S_j é deslocado por $d_{j,0}$; se $p_j = 1$, o espectro é adicionalmente comprimido ou expandido linearmente de acordo com o parâmetro $d_{j,1}$.

O procedimento de análise é uma combinação do método não-linear de Levenberg-Marquardt[69, 102, 103] para determinar os parâmetros $d_{j,k}$ e/ou um ajuste padrão por mínimos quadrados[69, 104, 105] para encontrar β_h e a_j . Ambos os métodos minimizam a função:

$$\chi^2 = \sum_{i=0}^n [J(i) - F(i)]^2 \quad (5.10)$$

O procedimento de cálculo DOAS (veja Figura 5-9) começa com o cálculo do ajuste linear por mínimos quadrados com os valores iniciais de $d_{j,k}$. Os resultados desse ajuste, i.e. os parâmetros β_h e a_j , são usados como entrada no cálculo seguinte do ajuste não-linear por Levenberg-Marquardt. Um único passo dessa iteração não-linear é então realizado. O parâmetro resultante $d_{j,k}$ é utilizado na próxima chamada do ajuste linear. O procedimento utiliza a alternância de dois métodos, sempre usando o resultado de saída do último como entrada no próximo. Normalmente o ajuste é interrompido quando mudanças relativas de $\Delta\chi^2 \cong 10^{-6}$.

Figura 5-9 Visão geral da análise de procedimento de cálculo DOAS. A condição de parada das iterações, um número máximo de passos ou convergência de χ^2 pode ser usado. No segundo caso, a iteração pára se a mudança de χ^2 de um passo ao outro é menor do que um fator φ , que é tipicamente da ordem de 10^{-6} .

O ajuste linear por mínimos quadrados dará corretamente os melhores resultados possíveis e os respectivos erros se várias condições forem válidas[105]. Nesse trabalho supomos que:

- a) O erro em cada canal possui uma variância finita, isso é válido se o erro dominante em $J(i)$ for do tipo fotoelétrico.
- b) O ajuste linear por mínimos quadrados supõe que o erro na intensidade em cada canal deve ser independente[63].

Concluimos que se somente houver erros estatísticos os espectros residuais, i.e. $res(i) = J(i) - F(i)$, são puramente ruidosos. E, portanto, não apresentam nenhuma estrutura e os canais utilizados nos ajustes são independentes entre si. Apesar disso, um erro comumente encontrado na avaliação espectral é ocorrência de estruturas residuais que causam um erro sistemático que não pode ser descrito por métodos estatísticos. Estruturas permanentes podem indicar absorvedores desconhecidos ou uma seção de choque inadequada e estruturas ocorrendo randomicamente podem ser devido ao próprio instrumento.

A solução $\vec{\psi} = (\beta_0, \beta_1, \beta_2, \dots, a_0, a_1, a_2, \dots)$ por ajuste de mínimos quadrados será:

$$\begin{aligned}\vec{\psi} &= [\vec{X}^T \vec{X}]^{-1} \vec{X}^T \vec{J}, \\ \bar{\Theta} &= \hat{\sigma}^2 [\vec{X}^T \vec{X}]^{-1}, \\ \hat{\sigma}^2 &= \frac{[\vec{J} - \vec{X} \vec{\psi}]^T [\vec{J} - \vec{X} \vec{\psi}]}{[n - (m + r)]}\end{aligned}\tag{5.11}$$

Aqui $\vec{J} = J(i)$, a matriz dos coeficientes $\vec{X}$ é determinada por $(r+1)$ argumentos polinomiais $(i - i_c)^h$ e m espectros de referência S_j :

$$X = \begin{pmatrix} 1 & (-i_c)^1 & (-i_c)^2 & \cdots & (-i_c)^r & S_1(0) & S_2(0) & \cdots & S_m(0) \\ 1 & (1-i_c)^1 & (1-i_c)^2 & \cdots & (1-i_c)^r & S_1(1) & S_2(1) & \cdots & S_m(1) \\ 1 & (2-i_c)^1 & (2-i_c)^2 & \cdots & (2-i_c)^r & S_1(2) & S_2(2) & \cdots & S_m(2) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 1 & (n-i_c)^1 & (n-i_c)^2 & \cdots & (n-i_c)^r & S_1(n) & S_2(n) & \cdots & S_m(n) \end{pmatrix}$$

(5.12)

O número de colunas é dado pelo número de parâmetros ajustados, ou seja, $(r+1)+m$. O número de linhas é igual ao número de canais $(n+1)$ do intervalo de comprimento de onda da análise. Através da matriz de covariância calcula-se o erro de $\beta_j \rightarrow \Delta\beta_j = \sqrt{\Theta_{jj}}$. $\hat{\sigma}$ é o desvio padrão da intensidade de um canal estimado pelo ajuste[105], considerando-se todas elas iguais.

6 CALIBRAÇÃO DO ESPECTRÔMETRO DOAS E MEDIDAS DE EMISSÕES VEICULARES

Nesse capítulo apresentamos os resultados experimentais das medidas realizadas em alguns veículos para averiguar o funcionamento do espectrômetro em medidas fora do ambiente do laboratório. Medidas das seções de choque dos compostos utilizados nas medidas foram feitas para algumas substâncias. Também, utilizou-se a seção de choque da literatura convoluída com a função do espectrômetro DOAS.

A próxima seção mostra em detalhe o processo da convolução da função instrumental com a seção de choque da literatura, e os processos que produzem alargamento das linhas espectrais.

6.1 FORMA DE LINHA, FUNÇÃO DO INSTRUMENTO E CONVOLUÇÃO.

A seção de choque de absorção σ , como introduzido na equação (2.11), é um termo de proporcionalidade entre a transmitância fracional $(-\frac{dI}{I})$ e densidade da coluna $(c \cdot L)$, i.e. um indicador da absorção relativa por unidade de caminho ótico e concentração. Como mostrado na seção 2.4, σ é uma variável fundamental, que é proporcional a integral do momento de transição, ou seja, a força de uma ou mais transições induzidas pela radiação de um dado comprimento de onda.

Considerando um único, evento de absorção isolado, pode-se pensar na linha de transição como uma função do tipo delta de Dirac com frequência de ressonância, ω_0 . Também, pode-se considerar outros eventos de absorção mutuamente exclusivos acontecendo na mesma frequência, conservando assim a forma infinitamente estreita da transição. As considerações anteriores não acontecem na prática devido a vários fenômenos físicos:

- (a) Tempo de vida ou alargamento natural: a ocupação de um nível de energia de um estado excitado tem uma largura finita (Δt) que é igual ao inverso da taxa cuja sua população decai radiativamente ou não-radiativamente*. De acordo com o princípio de exclusão de Heisenberg temos uma incerteza na energia do estado excitado tal que $\Delta E \cdot \Delta t \geq \hbar$. Isso leva a transição a apresentar uma largura de linha finita dada por $\Delta \nu \geq \frac{1}{2\pi \cdot \Delta t}$ [106]. Pode-se demonstrar que a forma do alargamento espectral centrado na frequência de ressonância é do tipo Lorentziano[29, 107]. O alargamento natural é um mecanismo proveniente do comportamento quântico do sistema e não pode ser evitado. Entretanto, a largura típica para uma transição radiativa eletrônica é da ordem de 30 MHz e para um estado rotacional excitado varia de $10^{-4} - 10^{-5}$ Hz.

* Se o único mecanismo responsável pelo decaimento for o espontâneo, $\Delta t = \frac{1}{A}$, onde A é a constante de emissão espontânea de Einstein.

(b) Alargamento colisional: colisões inelásticas entre átomos ou moléculas resultam em transições entre os níveis de energia, contribuindo assim para o alargamento natural. Opostamente, colisões elásticas não envolvem transferência de energia, mas resultam em deslocamentos de fase aleatórios das funções de onda dos níveis de energia[29]. Neste caso, o resultado é um alargamento Lorentziano, a largura da linha é proporcional ao tempo médio de colisão ($\bar{\tau}_{colisão}$) entre as moléculas. Portanto, a largura em frequência será dada por $\Delta\nu_L = \frac{1}{2\pi \cdot \bar{\tau}_{colisão}}$ e intrinsecamente relacionada com a pressão do sistema[106].

(c) Alargamento Doppler: os processos de alargamentos mostrados acima são ditos homogêneos, pois eles agem em cada átomo ou molécula. Oposto a isso, tem-se o movimento translacional de cada átomo ou molécula individualmente no sistema resultando num deslocamento em frequência do tipo Doppler. A distribuição de velocidade, descrita pela equação de Maxwell, resulta num alargamento em torno da frequência de transição (ν_0) dependente da temperatura de forma Gaussiana. A

largura de linha Doppler é dada por $\Delta\nu_D = \frac{\nu_0}{c} \left(\frac{2k_B T \ln 2}{M} \right)^{\frac{1}{2}}$, M é a massa molecular do átomo ou molécula.

Os vários processos de alargamento em frequência descritos acima resultam num enfraquecimento da força de transição ressonante, S (veja

equação (2.12)), e consequentemente numa diminuição da seção de choque efetiva da transição. Se uma única transição é considerada, a força de transição é uma conservativa, um parâmetro constante. E, portanto, a seção de choque pode ser expressa como uma dispersão desta força conforme a forma de linha,

$$\sigma(\nu) = S \cdot G(\nu) \quad (6.1)$$

onde G é a função da forma de linha cuja a área é normalizada, i.e.

$$\int_0^{\infty} G(\nu) \cdot d\nu = 1.$$

Formas de linha advindas de um processo de alargamento homogêneo (tempo de vida e colisão) são descritos por um perfil Lorentziano,

$$G_L(\nu, \nu_0, \Delta\nu_L) = \frac{\Delta\nu_L / \pi}{(\nu - \nu_0)^2 + \Delta\nu_L^2} \quad (6.2)$$

aqui $\Delta\nu_L$ é a meia largura a meia altura da forma de linha. E para uma distribuição Gaussiana que descreve os processos inhomogêneos, alargamento térmico,

$$G_D(\nu, \nu_0, s_D) = \frac{1}{\sqrt{2\pi} \cdot s_D} \cdot \exp\left[-\frac{(\nu - \nu_0)^2}{2 \cdot s_D^2}\right] \quad (6.3)$$

onde s_D é o desvio padrão da distribuição Gaussiana. Se ambos os tipos ocorrerem num processo de alargamento, a forma de linha será uma convolução do perfil Lorentziano e Gaussiano, i.e. o perfil Voigt,

$$G_V(\nu, \nu_0, \Delta\nu_L, s_D) = G_L \otimes G_D = \int_{-\infty}^{\infty} G_L(\nu', \nu_0, \Delta\nu_L) \cdot G_D(\nu', \nu_0, s_D) \cdot d\nu' \quad (6.4)$$

É uma função transcendental e não pode ser calculada analiticamente.

Na temperatura ambiente, a forma de linha é predominantemente dependente da pressão. É estabelecido, como uma regra[108], que as transições rotovibracionais apresentam formas de linha do tipo Doppler e Lorentziano em pressões menores que 10 torr e maiores que 100 torr, respectivamente. Entre essas duas pressões, i.e. 10 – 100 torr, nem Doppler ou alargamento colisional predominam, mas uma convolução de ambas (forma de linha Voigt). Além do alargamento físico das linhas de transição devido à pressão e aos efeitos térmicos, limitações instrumentais causam a degradação da resolução dos espectros de transmissão. As causas dessa degradação são devidas:

- (a) ao poder finito de resolução do espectrógrafo utilizado na análise do feixe transmitido de luz policromática (e.g. uma lâmpada de xenônio de alta pressão).
- (b) a imperfeita monocromaticidade da fonte de luz, e.g. um laser de semiconductor sintonizável utilizado com um detector monocanal.

Nas condições expostas acima, o espectro de transmissão observado, T_H , mostra-se alargado devido a função do espectrômetro ou da largura de linha do laser, H ,

$$T_H(\nu) = T(\nu) \otimes H(\nu) = \exp[-\sigma(\nu) \cdot c \cdot L] \otimes H(\nu) \quad (6.5)$$

A partir da equação (6.5) a resolução do espectrômetro é finita e será igual a $H(\nu)$, ou seja, a largura de linha a meia altura.

Um exemplo do processo de convolução espectral (aplicando a equação (6.5)) é mostrado na Figura 5-8, i.e. uma representação esquemática

da detecção por absorção na atmosfera de gases-traço. Um feixe de luz colimado apresenta processos de absorção no seu caminho através da atmosfera. No primeiro espectro da Figura 5-8 (de cima para baixo) é suposto que a única absorção é devido às moléculas de HCHO. Esse espectro de absorção mostra as estruturas rotacionais das bandas de absorção. E no segundo espectro, após a entrada no espectrógrafo, temos o espectro convoluído com a função do instrumento incidindo no detector. No detector o espectro é mapeado em canais discretos (último espectro) para a análise posterior no computador (PC).

A operação da convolução espectral, como apresentado através da equação (6.5), resulta numa densidade ótica que é levemente uma função não-linear da densidade da coluna,

$$D_H(\nu) = -\ln[T_H(\nu)] \quad (6.6)$$

A linearidade entre a densidade ótica e a densidade da coluna é ainda válida se $[\sigma(\nu) \cdot c \cdot L] \ll 1$. Assim, podemos expressar pela série de Taylor*

$e^{[-\sigma(\nu) \cdot c \cdot L]} \cong 1 - \sigma(\nu) c L$, e a transmitância como:

$$T_H \cong 1 - \sigma_H \cdot c \cdot L \quad (6.7)$$

onde,

$$\sigma_H(\nu) = \sigma(\nu) \otimes H(\nu) \quad (6.8)$$

* $e^x = 1 + x + \frac{x^2}{2!} + \frac{x^3}{3!} + \dots$

é a seção de choque convoluída. Aplicando a expansão da série de Taylor* na equação (6.6) e estendendo a análise a múltiplos (m) absorvedores,

$$D_H(\nu) \cong L \cdot \sum_{i=1}^m \sigma_{H,i}(\nu) \cdot c_i \quad (6.9)$$

Uma análise matemática do erro de truncamento mostra que essa linearização é numericamente válida se a segunda ordem da equação (6.7) for menor ou igual a 1% do termo de primeira ordem. Isso é equivalente a dizer que $\frac{I_0 - I}{I_0} \leq 0.132$, ou seja, a intensidade medida I deve ser no mínimo ~87% de I_0 . Essa condição é inerentemente cumprida na espectroscopia de gases-traço na atmosfera. Nessas condições a densidade ótica e a transmitância são indistinguíveis, $D_H \cong 1 - T_H$.

Quando a equação (6.7) não é obedecida à seção de choque medida em laboratório (montagem apresentada na Figura 6-2) apresenta distorções com o aumento da densidade ótica, conforme é mostrado na Figura 6-1. Nessa figura a seção de choque do benzeno centrada em 253 nm apresenta distorções devido à extrapolação do limite da equação (6.7), ou seja, a densidade ótica D_H está além dos valores válidos das aproximações utilizadas anteriormente.

* $\ln(1+x) = x - \frac{x^2}{2} + \frac{x^3}{3} - \dots \quad |x| < 1$

Figura 6-1 Seção de choque medida da banda principal do benzeno centrada em 253 nm para várias densidades óticas. Note a influência do aumento da densidade ótica na forma do espectro da seção de choque que deveria ser independente da concentração.

Na literatura alguns autores[109] alegam que a seção de choque que deve ser convoluída. Essa assertiva está errada. A seção de choque é uma variável derivada e não é algo observável diretamente, pois os sistemas espectroscópicos detectam a intensidade transmitida. Nesse ponto de vista, é a transmitância que é convoluída sobre observação.

Uma outra abordagem matemática mais sofisticada consiste na deconvolução do espectro de transmissão medido conhecendo-se a função do instrumento previamente[110]. Essa técnica matemática utiliza o princípio da máxima verossimilhança e mostra um alto grau de confiabilidade quando a relação sinal ruído é alta. Infelizmente, isso não acontece frequentemente com a abordagem da absorção diferencial, pois as absorbâncias variam de $10^{-2} - 10^{-5}$. No uso da absorção diferencial é mais adequado usar as seções de choque convoluídas como espectros de referência para o ajuste, ao invés de tentar um processo deconvolutivo.

6.2 SEÇÃO DE CHOQUE DE ABSORÇÃO

O cálculo da seção de choque linha por linha é restrito, até o presente momento, a absorções no infravermelho. Seções de choque moleculares no UV–visível estão disponíveis somente como dados tabulares ou também pode ser gravado através do instrumento de medida. O número elevado de transições rovibrônicas associado com uma banda eletrônica impede uma descrição rigorosa e assim um cálculo de linha por linha. Além disso, em muitos casos as transições rotacionais dentro de uma banda vibrônica estão tão empacotadas que permanece não resolvida, mesmo quando utilizando espectrômetros estado-da-arte e fontes laser sintonizáveis. Por esta razão, o modo de operação corrente é o uso de seções de choque de alta resolução no UV – visível ao invés de calculá-las.

Um espectrômetro ideal deveria ter uma função instrumental do tipo delta de Dirac. Vamos nos referir a seção de choque medida por esse instrumento idealizado como σ_{∞} , e a seção de choque da literatura medida com um instrumento de alta resolução sendo $\sigma_R = \sigma_{\infty} \otimes R$. Sendo $R(\nu)$ a função do instrumento de alta resolução da seção de choque da literatura. Dessa forma, a seção de choque observada por instrumento DOAS de baixa resolução será $\sigma_H = \sigma_{\infty} \otimes H$, aqui $H(\nu)$ é a função instrumental desse aparelho. Existindo uma função de transferência $\Psi(\nu)$, a seção de choque do sistema DOAS de baixa resolução será:

$$\begin{aligned}\sigma_H(\nu) &= \sigma_R(\nu) \otimes \Psi(\nu) \\ &= \int_0^{\infty} \sigma_R(\nu) \cdot \Psi(\nu - \nu') \cdot d\nu'\end{aligned}\tag{6.10}$$

Se ambas as funções $H(\nu)$ e $\Psi(\nu)$ são supostamente Gaussianas (equação (6.3)), uma análise da equação (6.10) no espaço de freqüências de Fourier permite-nos escrever:

$$\Delta\nu_{\Psi} = \sqrt{\Delta\nu_H^2 - \Delta\nu_R^2}\tag{6.11}$$

onde $\Delta\nu_R$, $\Delta\nu_H$ e $\Delta\nu_{\Psi}$ são as meia largura a meia altura das distribuições Gaussianas das funções dos espectrômetros de alta resolução e baixa resolução, e da função de transferência, respectivamente. Vale salientar que nem sempre as seções de choque em alta resolução reportadas na literatura apresentam a função instrumental. Portanto, torna-se arriscado fazer uma

deconvolução ou calcular a função instrumental de transferência, conforme equação (6.11).

6.3 MEDIDAS DOS PADRÕES DE CALIBRAÇÃO DOAS

Na aplicação da técnica DOAS, há uma forte necessidade de um padrão confiável para que se possa determinar com segurança a avaliação das espécies medidas num dado intervalo espectral. A maior fonte de incerteza nas determinações dos compostos, i.e. numa medida realizada na atmosfera, são as incertezas relativas à determinação dos padrões. Geralmente, as incertezas podem variar de unidades a dezenas de percentuais.

A criação dos padrões citados anteriormente foi feita com a montagem experimental mostrada na Figura 6-2, exclui-se o fenol e o naftaleno. A fonte de luz é uma lâmpada de xenônio com espectro suave na região em torno de 250 nm. A luz da lâmpada é colimada e atravessa a célula com a espécie padrão e o feixe emergente é focalizado na entrada do espectrômetro DOAS. A célula com 200 cm de extensão e volume 4319,7 cm³ possui: entrada para fluxo de purga de nitrogênio, conexão para uma bomba de vácuo e um barômetro. A injeção da espécie padrão é colocada na parte indicada na figura. Com o intuito de se minimizar possíveis adsorções das espécies nas paredes da célula, esta foi envolvida e aquecida por uma resistência de Ni-Cr ligada a uma fonte de corrente contínua.

Figura 6-2 Montagem experimental para a geração de padrões e testes de calibração. A luz da lâmpada de xenônio é colimada e atravessa uma célula com 2m de comprimento e é focalizada na entrada do monocromador.

A temperatura de operação da célula com a resistência aquecida foi em torno de 50°C. O espectrômetro DOAS foi adequado para aquisição dos espectros centralizados em torno de 270 nm, numa faixa total de aproximadamente 40 nm. Os espectros medidos foram integrados 215µs e promediados 1000 vezes, isso nos dá uma relação sinal-ruído em torno de 5000.

6.3.1 *Benzaldeído, Benzeno, Etilbenzeno, m-Xileno, o-Xileno, p-Xileno e Tolueno*

No desenvolvimento dessa pesquisa por simplicidade optamos em princípio trabalhar com as seguintes espécies químicas: benzeno, o-xileno, m-xileno, p-xileno e tolueno. Esses compostos aromáticos foram relativamente fáceis de obter e com a utilização de uma micro-seringa da Hamilton (1,0 μL)^{*} a injeção controlada numa célula foi possível. Também, esses compostos (estáveis quimicamente) se encontram na forma líquida na temperatura ambiente. Por exemplo, um sistema dispendioso seria necessário para se obter padrões de espécies gasosas como o HONO, NO₂, NO₃, O₃, etc. Dessa forma, a nossa escolha foi adequada para verificar o funcionamento do espectrômetro DOAS.

6.3.2 *SO₂*

Para se obter o padrão para o dióxido de enxofre utilizou-se um cilindro fornecido pela White-Martins com 892 ppm em atmosfera de N₂. Tomando uma amostra de 20 mL com uma seringa do cilindro com SO₂ e diluindo a amostra na célula obtemos uma concentração de (14 ± 2) ppm. Notamos que nesse processo o padrão apresentará uma incerteza de em termos percentuais em torno de 15%.

^{*} Essas seringas são utilizadas comumente em cromatografia.

6.3.3 Formaldeído

O HCHO é um gás na temperatura ambiente, mas é comercializado em forma aquosa. Para determinar um padrão para o Formaldeído utilizamos uma solução de 12,3 M fornecido pela Sigma-Aldrich. Injetamos 10 μ L dessa solução na célula e admitimos que após 30 min o gás estava totalmente dissolvido. A concentração obtida foi de injeção (64 ± 13) ppm.

6.3.4 Fenol e Naftaleno

Nestes dois últimos compostos utilizamos as seções de choque da literatura de Trost et al.[43] e Suto et al.[111], respectivamente, convoluídas com a nossa função instrumental DOAS (veja Figura 4-6). A convolução foi realizada numericamente, utilizando o procedimento assinalado na equação (6.10).

6.3.5 Resultados das medidas dos padrões e verificação de linearidade

Na Figura 6-3 apresentamos as seções de choque diferenciais medidas no laboratório com o arranjo experimental mostrado na Figura 6-2. Sendo a pressão na célula igual a pressão ambiente, a quantidade injetada com a seringa diminui o erro no momento da injeção. As seções de choque do fenol e naftaleno foram convoluídas com a forma de linha do espectrômetro DOAS, como visto na Figura 4-6. Os filtros polinomiais utilizado para calcular as seções de choque diferenciam foi um filtro de 7º grau.

Figura 6-3 Seções de choques diferenciais medidas no laboratório com o arranjo experimental da Figura 6-2.

A verificação da linearidade do espectrômetro com a concentração é mostrada na Figura 6-4. Essas medidas foram realizadas para o benzeno, tolueno e p-xileno. Após cada injeção de uma dada quantidade e espécie a

célula foi cuidadosamente purgada com o fluxo de nitrogênio e pela utilização da bomba de vácuo. O vácuo conseguido era em torno de 10 mbar.

Figura 6-4 Verificação da linearidade das áreas integradas (das bandas principais) com a concentração do benzeno(■), tolueno(●) e p-xileno(▲). As retas são ajustes lineares.

A menor quantidade possível injetável em volume na célula de benzeno é de $0,1 \mu\text{L}^*$. Essa quantidade vaporizada na célula nos dá uma concentração de $1,57 \times 10^{15}$ moléculas/ cm^3 , ou seja, 6,5 ppm. A Figura 6-5 mostra o espectro diferencial medido no laboratório com um tempo de integração de $215 \mu\text{s}$ e 1000 promediações de $0,1 \mu\text{L}$ de benzeno injetado na célula; o

* Ou qualquer composto líquido.

resultado do ajuste feito é pelo ProgDOAS. O resultado obtido (6,1ppm) está bem próximo do valor esperado.

Figura 6-5 Deconvolução espectral da menor quantidade possível injetada (0,1 μ L de benzeno) com a micro-seringa na célula. O resultado do ajuste retornou $(6,1 \pm 0,9)$ ppm de benzeno e um RMS ~25%.

O resíduo após o ajuste do gráfico mostrado na Figura 6-5 mostra que existe certas estruturas que não foram ajustadas e isso se mostra no valor do RMS ~25%. A causa mais provável para que isso aconteça é devido ao

alinhamento ser muito sensível nessa configuração e a amplitude do sinal ser relativamente baixo. O limite de detecção para os parâmetros de aquisição da medida apresentada na Figura 6-5 é uma densidade ótica de aproximadamente 2×10^{-4} .

Figura 6-6 Deconvolução espectral do benzeno, m-xileno, o-xileno e tolueno resultaram em $(6,5 \pm 1,0)$, $(20,5 \pm 3,1)$, $(2,9 \pm 0,5)$ e $(0,20 \pm 0,03)$ ppm, respectivamente. O erro RMS foi de aproximadamente 9%.

Na célula de 200 cm e uma densidade ótica mínima detectável a concentração mínima de benzeno é de aproximadamente 0,9 ppm. O valor do

limite de detecção da literatura para o benzeno é de 0,4 ppb, com uma densidade ótica mínima de 10^{-3} e um caminho ótico de 500 m[64]. No aparelho “System 300” da empresa Opsis® esses limites são de $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (0,3 ppb) e um caminho ótico de 500 m com um tempo de integração de 15 minutos.

Os gráficos apresentados na Figura 6-6 indicam (após a deconvolução espectral DOAS) a presença de benzeno, m-xileno o-xileno e tolueno nas concentrações de: $(6,5 \pm 1,0)$, $(20,5 \pm 3,1)$, $(2,9 \pm 0,5)$ e $(0,20 \pm 0,03)$ ppm ,respectivamente. Os valores ajustados estão dentro dos valores esperados, i.e. injetados previamente na célula, com um erro médio de 15%. A relação sinal-ruído da medida apontado na Figura 6-6 é maior que o apresentado na Figura 6-5, e isso são refletidos no valor do RMS das duas medidas. Isso é verdadeiro se o resíduo espectral contiver somente um ruído randômico.

6.4 MEDIDAS DE EMISSOES VEICULARES

As emissões de fontes automotoras desempenham um importante papel na poluição urbana. Em 1994, a agência de proteção ambiental dos Estados Unidos (EPA) estimou que, para o ano anterior, os veículos nas estradas contribuíram 62%, 32%, e 26% de todo CO, óxidos de nitrogênio (NO_x), e as emissões dos compostos orgânicos voláteis (COV), respectivamente[112]. O tráfego veicular, através da emissão de compostos orgânicos voláteis não-metano, possui uma influência considerável nos níveis de ozônio em cidades[113].

Motivados pela importância da frota veicular e sua matriz energética no que tange as emissões gasosas na atmosfera, resolvemos investigar a emissão veicular de automotores. Também, testes de campo foram feitos para examinar o comportamento do espectrômetro DOAS, nas mais diferentes situações e ambientes de detecção. As medidas foram realizadas no estacionamento do IFSC no mês maio de 2007 durante o dia.

6.4.1 Descrição dos veículos

Nessa pesquisa utilizamos quatro veículos chamados aqui como V1 (motocicleta), V2, V3 e V4 (conforme Tabela 6-1).

Tabela 6-1 Características dos veículos utilizados na análise das emissões.				
Nomenclatura	Ciclo do motor	Combustível	Catalisador /Carburação	Potência
V1	Otto	Gasolina	Não/Mecânica	13 cv à 8.500 RPM
V2	Otto	Gasolina	Não/Mecânica	46 cv à 4.600 RPM
V3	Diesel	Óleo diesel	Não/Mecânica	95,3 cv à 2.800 RPM
V4	Otto	Gasolina	Sim/Eletrônica	70 cv à 5.500 RPM

6.4.2 Resultados das emissões dos veículos 1, 2, 3 e 4.

A montagem experimental para a detecção de emissão gasosa veicular é mostrada na Figura 6-7. O feixe da lâmpada de xenônio atravessa um tubo de PVC com extensão de 24 m, onde as emissões dos escapamentos dos veículos são lançadas, e o sinal é detectado pelo sistema de recepção DOAS.

Figura 6-7 Montagem experimental para detecção das emissões gasosas do escapamento de veículos automotores. O espectrômetro DOAS mediu a emissão gasosa de quatro tipos de veículos: com tecnologia catalítica e alta eficiência (V4), sem catalisador e baixa eficiência (V2), veículo a diesel (V3) e uma motocicleta moderna (V1).

Escolhemos quatro tipos de veículos com tecnologia catalítica e alta eficiência (V4), sem catalisador e baixa eficiência (V2), veículo a diesel (V3) e uma motocicleta (V1) moderna sem catalisador.

Tabela 6-2 Concentração das espécies medidas após V1.		
Composto	Concentração (ppm)	
	Partida	Após 10 minutos
Benzaldeído	$1,4 \pm 0,2$	$0,22 \pm 0,03$
Benzeno	$0,58 \pm 0,09$	$0,22 \pm 0,04$
Etilbenzeno	$2,3 \pm 0,3$	$0,33 \pm 0,05$
Fenol	-	$0,009 \pm 0,001$
Formaldeído	$4,2 \pm 0,7$	$0,42 \pm 0,07$
m-Xileno	$3,4 \pm 0,5$	$0,52 \pm 0,08$
Naftaleno	$0,08 \pm 0,01$	$0,025 \pm 0,004$
o-Xileno	$1,3 \pm 0,2$	-
p-Xileno	-	$0,035 \pm 0,006$
SO ₂	$0,6 \pm 0,1$	$0,16 \pm 0,02$
Tolueno	$2,0 \pm 0,3$	$0,48 \pm 0,08$
RMS (%)	17,0	16,9

O espectro diferencial dos gases emitidos pela motocicleta é mostrado na Figura 6-8 e o respectivo ajuste. O ajuste apresentou um erro RMS em torno de 17% e um resíduo de amplitude da ordem de 10^{-2} . Na Tabela 6-2 os resultados do ajuste é mostrado em função de dois momentos distintos, i.e. no

início das emissões (motor frio) e após 10 minutos (motor quente). Por essas concentrações em função do tempo percebemos que a reação da mistura estequiométrica é sensível a temperatura do motor[114].

Figura 6-8 Espectro diferencial medido pelo espectrômetro DOAS após a emissão de V1 e o referente ajuste.

A emissão veicular V2 foi analisada pelo espectrômetro DOAS e o seu sinal diferencial em torno de 260 nm é mostrado na Figura 6-9. Podemos notar que os espectros de V1 e V2 são semelhantes, isso se deve principalmente ao mesmo tipo de combustível, pela operação do motor e pela

ausência de catalisador. O ajuste nesse ultimo espectro apresentou as substâncias mostradas na Tabela 6-3.

Figura 6-9 Espectro diferencial medido após a emissão do escapamento do V2 e o respectivo ajuste.

Os resultados mostrados na Tabela 6-3 apontam uma emissão estabilizada das emissões detectadas pelo sistema DOAS após a partida (colunas 3 e 4), a causa principal desse fator deve-se a estabilização da temperatura do motor.

Tabela 6-3 Concentração das espécies medidas após a emissão de V2.

Composto	Concentração (ppm)			
	Partida	Após 15'	Após 30'	Acelerado
Benzaldeído	0,53±0,09	0,33±0,05	0,44±0,07	3,9±0,6
Benzeno	1,1±0,2	0,7±0,1	0,7±0,1	3,4±0,6
Etilbenzeno	3,3±0,5	1,6±0,3	1,4±0,2	8,0±1,0
Fenol	-	0,012±0,002	0,010±0,003	0,09±0,02
Formaldeído	1,6±0,2	0,9±0,2	0,9±0,3	8,6±2,0
m-Xileno	3, 8±0,6	1,9±0,3	1,6±0,4	10,3±2,0
Naftaleno	0,012±0,002	0,03±0,01	0,04±0,01	0,5±0,1
o-Xileno	3,5±0,6	1,1±0,3	1,0±0,2	0,3±0,1
p-Xileno	1,0±0,3	0,5±0,1	0,3±0,1	1,3±0,1
SO ₂	0,4±0,1	-	-	-
Tolueno	3,0±0,5	1,4±0,3	1,1±0,2	6,1±0,9
RMS (%)	12,6	12,0	15,7	18,8

Na ultima coluna podemos observar que quando o motor é exposto um esforço considerável, i.e. acelerado, as emissões aumentam de um fator médio em torno de 5,5.

A Tabela 6-4 apresenta o resultado das medidas feitas das emissões veiculares de V3 e V4. Essas medidas indicam que as emissões de aromáticos tanto em motores diesel como em V4 são menores, i.e. em

relação aos motores de ciclo Otto, conforme apresentado nas Tabela 6-2 e Tabela 6-3.

Tabela 6-4 Concentração das espécies medidas após a emissão de V3 e V4.		
Composto	Concentração (ppb)	
	V3	V4
Benzaldeído	120±20	26±4
Etilbenzeno	1200±300	800±20
m-Xileno	520±80	230±50
Naftaleno	39±8	25±4
o-Xileno	210±50	390±80
SO ₂	170±30	14±2
Tolueno	-	120±20
RMS (%)	45,3	32,9

A explicação para esse fato se deve a baixa composição de hidrocarbonetos nos combustíveis a diesel[115] e pela alta eficiência dos motores modernos aliados com a tecnologia catalítica. Em contrapartida a emissão de material particulado em motores ciclo diesel é duas ordens de grandeza maior que os motores ciclo Otto[116].

A análise apresentada aqui em relação aos componentes detectados demanda de mais estudos aprofundados devido à variabilidade de combustíveis, modo de operação da máquina, eficiência de motores e catalisadores catalíticos.

Dos espectros apresentados nas medidas de campo realizados nesse trabalho a presença de um resíduo não randômico pode ser indício de substâncias não levadas em conta no ajuste. Um resultado com alto RMS, como é o caso das medidas apresentadas na Tabela 6-4, indicam estruturas com uma ordem de grandeza menor que o sinal diferencial. Entretanto, esses valores de RMS não invalidam as concentrações obtidas para os compostos apresentados na tabela em questão, pois as estruturas ajustadas podiam ser visualizadas facilmente.

7 Conclusão e Perspectivas

O principal objetivo desse trabalho foi a construção de um sistema DOAS “ab initio”, visando o domínio tecnológico de construção do espectrômetro DOAS. As tecnologias envolvidas foram desde a parte de instrumental, e.g. monocromador, ótica de transmissão e recepção, multicanal e interfaceamento; assim, como, a parte de tratamento e aquisição do sinal medido. O sistema DOAS compreende duas partes: a parte de software e de hardware. A parte de controle e processamento, i.e. o ProgDOAS foi totalmente desenvolvido e implementado nesse trabalho – a parte “soft”. As componentes dos telescópios receptor e emissor, monocromador e detector multicanal, i.e. a parte “hard”, foi completamente desenvolvida nessa pesquisa.

O sistema foi caracterizado no LLA obtendo resultados satisfatórios nos quesitos de limite de detecção (densidade ótica mínima de 2×10^{-4}) e linearidade. O espectrômetro DOAS mostrou-se adequado na detecção de várias espécies gasosas e na sua quantificação pelo processamento de deconvolução espectral. Vários testes foram realizados com concentrações variadas dos COV, i.e. benzeno, m,o,p- xilenos e tolueno e obtemos resultados aceitáveis.

Os testes de campo mostraram que o espectrômetro DOAS pode ser utilizado em ambientes mais hostis. Os resultados das emissões veiculares mostraram que o sistema DOAS, além de permitir medidas em campo (ao ar livre) , também mostrou medidas confiáveis.

Futuramente, este espectrômetro pode ser aprimorado com um controle automático de posicionamento da rede de difração e um sistema de calibração de comprimento de onda com uma lâmpada de calibração, por exemplo. Com isso podemos selecionar várias faixas espectrais e, portanto, a detecção de várias espécies. Igualmente, o sistema ótico pode ser transformado num sistema coaxial permitindo a localização do espectrômetro DOAS num único local e vários espelhos retrorefletores, em diferentes locais, para vários caminhos óticos, visando à detecção numa área mais abrangente.

O espectrômetro DOAS dessa pesquisa é o primeiro espectrômetro da América Latina desenvolvido totalmente “ab initio”, pelo nosso conhecimento. Suas principais vantagens são o domínio da tecnologia pelo Brasil e o preço do nosso equipamento muito menor que um equipamento comercial (~100.000 US\$).

8 Bibliografia

- [1] T. E. Graedel, Crutzen, P.J., in *Scientific America*, Vol. 261, 1989, p. 28.
- [2] B. Bolin, Jäger, B.R., Warrick, R.A., *The Greenhouse Effect, Climate Change, and Ecosystems*, Wiley, Chichester, 1986.
- [3] S. H. Schneider, in *Scientific America*, Vol. 261, 1989, p. 38.
- [4] M. W. Sigrist, *Air Monitoring by Spectroscopic Techniques*, Wiley, New York, 1994.
- [5] R. E. Dickinson, Cicerone, R.J., *Nature* 319 (1986) 109.
- [6] P. J. Crutzen, *Tropospheric ozone: An overview*, Dordrecht, The Netherlands, 1988.
- [7] I. C. B. Campos, Pimentel, A.S., Corrêa, S.M., Arbilla, G., *Journal of Brazilian Chemistry Society* 10 (1999) 203.
- [8] P. D. Araújo, in *Faculdade de Engenharia Mecânica*, Vol. mestre, Unicamp, Campinas, 2004.
- [9] ANFAVEA, in *Workshop: Melhoria da Qualidade do Ar*, Associação Nacional dos Fabricantes de Veículos Automotores, São Paulo, 2002.
- [10] CETESB, (C. D. T. D. S. A. D. E. D. S. PAULO, ed.), CETESB, 2003.
- [11] P. H. N. Saldiva, Braga, A., Pereira, L.A.A., in *Sustentabilidade na geração e uso de energia no Brasil: os próximos 20 anos.*, Unicamp, Campinas, 2001.
- [12] C. C. O. Chan, H.; Spengler, J. D.; Sheldon, L., *Environ. Sci. Technol.* 25 (1991) 964
- [13] R. L. M. Tanner, A. H.; Andrade, J. B.; Gaffney, J. S.; Streit, G. E., *Environ. Sci. Technol.* 22 (1988) 1026
- [14] A. H. A. Miguel, F. R. N.; Cardoso, J. N.; Vasconcellos, P. C.; Pereira, A. S.; Marquez, K. S. G., *Environ. Sci. Technol.* 29 (1995) 338
- [15] D. M. Grosjean, A. H.; Tavares, T. M., *Atmospheric Environment* 24B (1990) 101
- [16] WHO, in *European Series 23, WorldHealth Authority Regional Publications*, Copenhagen, Denmark, 1987.
- [17] K. A. Z. Kourtidis, I.; Zerefos, C.; Kosmidis, E.; Symeonidis, P.; Christophilopoulos, E.; Karathanassis, Stavros; Mploutsos, A., *Atmospheric Environment* 36 (2002) 5355.
- [18] B. J. Finlayson-Pitts, Pitts, J.N., *Chemistry of the upper and lower atmosphere*, Academic Press, San Diego, 2000.
- [19] T. E. Graedel, *Chemical Compounds in the Atmosphere*, Academic Press, New York, 1978.
- [20] R. M. Measures, *Laser remote sensing*, Wiley, New York, 1984.

- [21] K. Fredriksson, Galle,B., Linder, A., Nyström, K.,Svanberg, S., Göteborg Institute of Physics, Göteborg - Sweden., 1977, p. Rep. GIPR.
- [22] T. Hirschfeld, Schildkraut, E.R.,Tannenbaum, H.,Tanenbaum,D. , Applied Physics Letters 22 (1973) 38.
- [23] J. Lenoble, (A. D. Hampton, ed.), Virginia, 1993, p. 18.
- [24] A. Beer, Ann. Physik (Poggendorf) 86 (1852) 78.
- [25] B. L. Oser, McGraw-Hill, New York, 1965, p. 989.
- [26] F. C. Strong, Analytical Chemistry 24 (1952) 338.
- [27] C. D. Mobley, Academic, San Diego, 1994, p. 254.
- [28] J. Weiner, Ho, P.-T. , LightMatter Interaction , Fundamentals and Applications, Wiley, New York, 2003.
- [29] B. E. A. Saleh, Teich,M.C. , Fundamentals of photonics, Wiley, New York, 1991.
- [30] R. Loudon, The quantum theory of light, Oxford university New York, 1995.
- [31] O. Svelto, Principles of Lasers Springer, New York, 1998.
- [32] A. A. Elsirafy, Applied Spectroscopy 35 (1981) 603.
- [33] J. Mellqvist, Rosén, A., Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer 56 (1996) 209.
- [34] F. C. Strong, Analytical Chemistry 48 (1976) 2155.
- [35] J. Mellqvist, Rosén, A., Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer 56 (1996) 187.
- [36] J. M. C. Plane, Nien, C.-Fu SPIE Measurement of Atmospheric Gases 1433 (1991) 8.
- [37] P. Zuman, Szafranski, W., Analytical Chemistry 48 (1976)
- [38] D. A. Skoog, Leary,J.J., Principles of instrumental analysis, Saunders College Publishing, 1992.
- [39] M. R. Sharpe, Analytical Chemistry 56 (1984) 339A.
- [40] A. Pierson, Goldstein, J., in Lasers optronics, 1989, p. 67.
- [41] T. Etzkorn, Klotz, B., Sorensen, S., Patroescu, I., Barnes, I., Becker, K.H., Platt, U., Atmospheric Environment 33 (1999) 525.
- [42] R. J. Pizarro, in Faculté Environnement Naturel, Architectural et Contruit, Vol. Doctor, École Polytechnique Fédérale de Lausanne, Lausanne, 2004, p. 230.
- [43] B. Trost, Stutz,J.,Platt,U., Atmospheric Environment 31 (1997) 3999.
- [44] H. Quenzel, (P. Camagni, Sandroni, S. , ed.), Elsevier, Ispra (Italy), 1983, p. 1.
- [45] H. Inaba, Detection of atoms and molecules by Raman scattering and resonance fluorescence, Springer-Verlag, Berlin, 1976.
- [46] S. Svanberg, in Air monitoring by spectroscopic technique, Vol. 127 (M. W. Sigrist, ed.), Wiley, New York, 1994, p. 85.
- [47] J. Frenkel, Princípios de eletrodinâmica clássica, Edusp, São Paulo, 1996.
- [48] J. D. Jackson, Classical electrodynamics, Wiley, New York, 1975.
- [49] J. A. Stratton, Electromagnetic Theory, McGraw-Hill, New York, 1941.

- [50] R. J. Penndorf, *Journal of Optical Society of America* 47 (1957) 176.
- [51] J. M. C. Plane, Smith, N., in *Spectroscopy in environmental science* (R. J. H. Clark, Hester, R.E., ed.), Wiley, Chichester (UK), 1995, p. 223.
- [52] U. Platt, in *Air monitoring by spectroscopic techniques*, Vol. 127 (M. W. Sigrist, ed.), Wiley, New York, 1994, p. 27.
- [53] B. A. Bodhaine, Wood, N.B., Dutton, E.G., Slusser, J.R. , *Journal of Atmospheric and Oceanic Technology* 16 (1999) 1854.
- [54] A. T. Young, *Journal of Applied Meteorology* 20 (1981) 328.
- [55] G. Mie, *Annalen der Physik* 25 (1908) 377.
- [56] H. C. v. d. Hulst *Light scattering by small particles*, Dover, New York, 1981.
- [57] C. E. Junge, *Air chemistry and radioactivity*, Academic Press, New York, 1963.
- [58] M. Iqbal, *An introduction to solar radiation*, Academic Press, Toronto, 1983.
- [59] D. Haugen, ed., *Workshop on micrometeorology* American Meteorological Society, Ephrata, 1973.
- [60] D. Perner, Platt, U., *Geophysical Research Letters* 6 (1979) 917.
- [61] U. Platt, Perner,D.,Pätz,H., *Journal Geophysical Research* 84D (1979) 6329.
- [62] M. S. Zahniser, Nelson, D.D., Kolb., C.E., in *Applied combustion diagnostics* (K. Kohse-Hoinghaus, Jeffries, J., ed.), Taylor & Francis, London, 2002, p. 648.
- [63] J. Stutz, Platt, U., *Applied Optics* 35 (1996) 6041.
- [64] U. Platt, in *Encyclopedia of Analytical Chemistry* (R. A. Meyers, ed.), Wiley, Chichester, 2000, p. 1936.
- [65] C. Kern, Trick, S., Rippel, B., Platt, U., *Applied Optics* 45 (2006) 2077.
- [66] C. Lee, Choi, Y.J., Junga, J.S., Lee, J.S., Kim, K.H., Kim, Y.J., *Atmospheric Environment* 39 (2005) 2225.
- [67] A. Savitzky, Golay, J.E. , *Analytical Chemistry* 36 (1964) 1627.
- [68] M. U. Bromba, Ziegler, H., *Analytical Chemistry* 53 (1981) 1583.
- [69] W. H. Press, Teukolsky, S.A., Vetterling,W. T., Flannery, B. P. , *Numerical Recipes in FORTRAN*, Cambridge University Press, Cambridge, 1992.
- [70] R. Jiménez, Taslakov, M., Simeonov, V., Calpini, B., Jeanneret, F., Hofstetter, D., Beck, M., Faist, J., Bergh, H. van den, *Applied Physics B: Lasers and Optics* 78 (2004) 249.
- [71] R. Volkamer, Etzkorn,T., Geyer, A., Platt, U., *Atmospheric Environment* 32 (1998) 3731.
- [72] A. C. Vandaele, Simon, P.C., Guilmot, J.M., Carleer, M., Colin, R. , *Journal of Geophysical Research* 99 (1994) 25599.
- [73] J. G. Calvert, *Pure Applied Chemistry* 62 (1990) 2167.
- [74] C. Leue, Wenig, M., Platt, U., Vol. III, Academic Press, San Diego, 1999, p. 783.
- [75] C. Leue, Vol. doutorado, Ruprecht-Karls-Universität, Heidelberg, 1999.
- [76] L. Axelsson, *Applied Spectroscopy* 48 (1994) 1003.

- [77] A. Turkevich, Knolle, K., Emmert, R. A., Anderson, W. A., Patterson, J.H., Franzgrote, E., *Review of Scientific Instruments* 37 (1966) 1681
- [78] K. H. Chiu, Sree, U., Tseng, S.H.; Wu, C.; Lo, J.; , *Atmospheric Environment* 39 (2005) 941.
- [79] G. Hübler, Perner, D., Platt, U., Tönnissen, A., Ehhalt, D.H. , *Journal of Geophysical Research* 89D (1984) 1309.
- [80] C. Cantrell, Davidson, J., McDaniel, A.H., Shetter, R.E., Calvert, J.G., *Journal of Physical Chemistry* 94 (1990) 3902.
- [81] U. Platt, *Physical Chemistry Chemical Physics* 1 (1999) 5409.
- [82] U. Platt, Perner, D., in *Optical and Laser Remote Sensing*, Vol. 39 (D. K. Killinger, Mooradian, A., ed.), Springer, Berlin, 1983, p. 97.
- [83] C. Fayt, Dufour, P., Hermans, C., Roozendael, M., Simon, P.C., in *Proceedings of EUROTRAC Symposium '92* (P. M. Borrell, ed.), SPB Academic Publishing BV, Den Haag, 1992, p. 231.
- [84] W. Armerding, Herbert, A., Spiekermann, M., Walter, J., Comes, F. J., *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry* 340 (1991) 654
- [85] W. Armerding, Spiekermann, M., Walter, J., Comes, F.J., *Journal of the Atmospheric Sciences* 52 (1995) 3381.
- [86] H. Axelsson, Galle, B., Gustavsson, K., Regnarsson, P., Rudin, M., in *Dig. Top. Meet. Opt. Remote Sens. Atmos.*, Vol. 4, OSA, 1990, p. 641.
- [87] B. Galle, Oppenheimer, C., Geyer, A., McGonigle, A., Edmonds, M., Horrocks, L., *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 119 (2002) 241.
- [88] P. C. Simon, in *EUROTRAC Final Report*, Vol. 8 (11) (J. Bösenberg, Brassington, D., Simon, P.C., ed.), Springer Verlag, New York, 1997.
- [89] J. Stutz, Platt, U., in *Proc. EUROPTO series: Optical Methods in atmospheric chemistry*, Vol. 1715 (H. I. Schiff, Platt, U., ed.), 1992, p. 329–340.
- [90] C. V. Friedeburg, Pundt, I., Mettendorf, K.U., Wagner, T., Platt, U., *Journal of Atmospheric Environment* 39 (2005) 977.
- [91] I. Pundt, Mettendorf, K.U., Laepple, T., Knab, V., Xie, P., Lösch, J., Friedeburg, C.v., Platt, U., Wagner, T., *Atmospheric Environment* 39 (2005) 967.
- [92] H. P. Dorn, Callies, J., Platt, U., Ehhalt, D.H., *Tellus* 40B (1988) 437.
- [93] U. Platt, Perner, D., *Measurements of atmospheric trace gases by long path differential UV/visible absorption spectroscopy*, 1983.
- [94] J. Stutz, Platt, U., in *Proc. SPIE*, Vol. 1715 (H. I. Schiff, Platt, U. , ed.), 1993, p. 329
- [95] F. Evangelisti, Baroncelli, A., Bonasoni, P., Giovanelli, G., Ravegnani, F., *Applied Optics* 34 (1995) 2737.
- [96] G. Giovanelli, Ravegnani, F., Becca, R., Evangelisti, F., Bonasoni, P., Kostadinov, I., *SPIE* 3106 (1997) 171.
- [97] A. R. Reisinger, Fraser, G.J., Johnston, P.V., McKenzie, R.L., Matthews, W.A., in *XVIII Quadrennial Ozone Symposium '96* University of L'Aquila L'Aquila (Italy), 1996.

- [98] D. Perner, Ehhalt, D.H., Pätz, H.W., Platt, U., Röth, E. P., Volz, A., Geophysical Research Letters 3 (1976) 466.
- [99] Hamamatsu, Hamamatsu, 2005.
- [100] J. Stutz, Ruprecht-Karls-Universität,, Heidelberg, 1996.
- [101] K. Pfeilsticker, Platt, U., Geophysical Research Letters 21 (1994) 1375.
- [102] D. W. Marquardt, Journal of the Society for Industrial and Applied Mathematics 11 (1963) 431.
- [103] K. Levenberg, Quarterly of Applied Mathematics 2 (1944) 164.
- [104] P. R. Bevington, Data Reduction and Error Analysis for the Physical Sciences, McGraw-Hill, New York, 1969.
- [105] D. L. Albritton, Schmeltekopf, A.L., Zare, R.N., in Molecular Spectroscopy: Modern Research (R. K. Narahari, Weldon, M.W., ed.), Academic, Orlando, 1976.
- [106] J. M. Hollas, Modern Spectroscopy, Wiley, Chichester, 2004
- [107] A. Yariv, Quantum electronics, Wiley, New York, 1988.
- [108] H. I. Schiff, MacKay, G.I., Bechara, J., in Air monitoring by spectroscopic techniques (M. W. Sigrist, ed.), Wiley, New York, 1994, p. 239.
- [109] C. Hermans, Vandaele, A.C., Carleer, M., Fally,S., Colin, R., Jenouvrier, A., Coquart, B., Mérienne, M.-F., Environmental Science and Pollution Research 6 (1999) 151.
- [110] W. E. Blass, Halsey, G.W., Deconvolution of absorption spectra, Academic Press, New York, 1981.
- [111] M. Suto, WANG, X., SHAN, J., Lee, L. C., Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer 48 (1992) 79.
- [112] U. S. E. A. Protection, (O. o. A. Q. P. Standards, ed.), U.S. Government Printing Office: Washington DC, 1996.
- [113] I. C. B. Camposa, Pimentela, A.S., Corrêa, S.M., Arbilla, G. , Journal of Brazilian Chemistry Society 10 (1999) 203.
- [114] J. N. Pitts, Biermann, H.W., Winer, A.M., Tuazon, E.C., Atmospheric Environment 18 (1984) 847.
- [115] J. P. A. Neeft, Makkee, M., Moulijn, J. A., Fuel Processing Technology 47 (1996) 1.
- [116] S. Braun, Appel, L.G., Schmal, M., Química Nova 27 (2004) 472.

9 Apêndice

9.1 FOTOS DO INSTRUMENTAL DOAS

Figura 9-1 Telescópio receptor mostrando o detalhe dos controles de alinhamento do espelho principal e secundário.

Figura 9-2 Telescópio Newtoniano transmissor.

Figura 9-3 Detalhe do multicanal anexado ao monocromador.

9.2 MULTICANAL

Figura 9-4 Foto do sensor de imagem linear CMOS S8378-1024Q à esquerda e o seu circuito gerenciador C9001 a direita, ambos da Hamamatsu Photonics.

Figura 9-5 Esquema elétrico do multicanal.