



INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Autarquia Associada à Universidade de São Paulo

Implementação de um sistema lidar Raman para detecção de metano em baixa troposfera, na região metropolitana de São Paulo

FERNANDA DE MENDONÇA MACEDO

Tese apresentada como parte dos requisitos para obtenção do Grau de Doutor em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear - Materiais

Orientador:

Prof. Dr. Eduardo Landulfo

São Paulo

2020

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Autarquia Associada à Universidade de São Paulo

**Implementação de um sistema lidar Raman para detecção de metano
em baixa troposfera, na região metropolitana de São Paulo**

Versão Original

FERNANDA DE MENDONÇA MACEDO

**Tese apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de
Doutor em Ciências na Área
de Tecnologia Nuclear - Materiais**

Orientador:

Prof. Dr. Eduardo Landulfo

São Paulo

2020

Auxílio: Proex 0041041-USP-Tecnologia Nuclear.

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

Macedo, Fernanda de Mendonça. ***Implementação de um sistema lidar Raman para detecção de metano em baixa troposfera, na região metropolitana de São Paulo. 2020.*** 63 p. Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares- IPEN-CNEN/SP. São Paulo. Disponível em: <<http://www.teses.usp.br>>.

Macedo, Fernanda de Mendonça

Implementação de um sistema lidar Raman para detecção de metano em baixa troposfera, na região metropolitana de São Paulo / Fernanda de Mendonça macedo. Orientador Eduardo Landulfo. São Paulo, 2020.

63 p.

Tese (Doutorado) – Programa de Pós-graduação em Tecnologia Nuclear. Área de concentração (Materiais) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. Universidade de São Paulo.

1. Lidar. 2. Rotacional Raman. 3. Sensoriamento Remoto. 4. Metano. 5. Emissões fugitivas.

FOLHA DE APROVAÇÃO

Autor: Fernanda de Mendonça Macedo

Título: Implementação de um sistema lidar Raman para detecção de metano em baixa troposfera, na região metropolitana de São Paulo.

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Nuclear da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Doutor em Ciências.

Data ____/____/____

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr: _____

Instituição: _____ Julgamento _____

Prof. Dr: _____

Instituição: _____ Julgamento _____

Prof. Dr: _____

Instituição: _____ Julgamento _____

Prof. Dr: _____

Instituição: _____ Julgamento _____

Prof. Dr: _____

Instituição: _____ Julgamento _____

Dedico este trabalho aos meus filhos,
Mariella e Victor Hugo. Minhas fontes de
vida, amor e perseverança.

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Cantidiano José de Mendonça Neto e Vânia Aparecida Pereira de Mendonça, por toda dedicação em minha educação, apoio durante este trabalho, amor incondicional, manifestações de carinho e incentivo durante esta jornada. Nunca teria conseguido sem vocês por perto!

Ao meu marido, Vagner dos Santos Macedo, por sempre estar ao meu lado me fazendo acreditar que todo esforço seria válido, por sempre levantar o meu astral, me apoiar nas horas difíceis e me ouvir quando eu mais precisava.

Ao Dr. Eduardo Landulfo, pela incansável orientação, empenho, paciência, confiança, por ser a pessoa que me deu inspiração para tornar este título possível.

Ao Dr. Roberto Guardani, pela coorientação, amizade, respeito e confiança, depositados em mim.

À Dra. Martha Simões Ribeiro pela contribuição no início deste trabalho.

Aos amigos do LEAL pela colaboração, amizade e apoio em todos os momentos.

Aos amigos Antônio, Cássia, Elaine, Izabel, Jonatan, Juliana, Maria Helena e Thaís, presentes em todos os momentos, formando uma energia positiva indescritível.

A todos os funcionários do Centro de Lasers e Aplicações que colaboraram direta ou indiretamente para realização deste trabalho.

Ao RCGI, Research Centre for gas Innovation, e Capes – Eletronuclear, pela concessão de recursos financeiros.

À pós-graduação do IPEN, pela oportunidade de realizar este trabalho.

À Deus, por abençoar as escolhas feitas por mim, me guiando no caminho do bem e aumentando minha fé todos os dias.

“Essa é a hora que você deve continuar tentando

Sorria, de que adianta chorar?

Você descobrirá que a vida ainda vale a pena

Se você apenas sorrir”.

Charles Chaplin

RESUMO

Macedo, Fernanda de Mendonça. ***Implementação de um sistema lidar Raman para detecção de metano em baixa troposfera, na região metropolitana de São Paulo***. 2020. 63 p. Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares- IPEN-CNEN/SP. São Paulo.

As emissões fugitivas, definidas como vazamentos não intencionais ou irregulares de gases e vapores, são uma importante fonte de poluição do ar, difícil de monitorar e controlar. Esses sítios, incluindo megacidades como São Paulo, estão crescendo em tamanho e atividade econômica. Ao mesmo tempo, há um crescimento notável nas preocupações com as questões ambientais associadas a essas atividades. As concentrações crescentes de gases de efeito estufa (GEE), entre eles metano (CH_4), torna o monitoramento na região metropolitana de São Paulo muito relevante e de grande importância como ferramenta de mitigação para conter o aquecimento global. As técnicas de sensoriamento remoto óptico como o lidar podem atender à necessidade de informações em tempo real e confiáveis sobre emissões fugitivas. A técnica de espectroscopia a laser de cavidade ressonante (CRDS) foi adotada por ser amplamente utilizada e ter a capacidade de detectar frações molares até o nível de partes por trilhão. O sistema lidar rotacional, vibracional Raman utilizado inclui um laser pulsado, de Nd: YAG, Quantel AS, modelo CFR 200, com três diferentes comprimentos de onda, 355 nm, 353 nm e 396 nm. A proporção de mistura de CH_4 pode ser observada dentro da camada limite planetária. Os perfis de metano medidos nas linhas de detecção Raman se correlacionaram com as aquisições realizadas com o CRDS, tornando um estudo com alta sensibilidade.

Palavras-chave: lidar, Raman rotacional, sensoriamento remoto, metano, emissões fugitivas.

ABSTRACT

Macedo, Fernanda de Mendonça. ***Implementação de um sistema lidar Raman para detecção de metano em baixa troposfera, na região metropolitana de São Paulo.*** 2020. 63 p. Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares- IPEN-CNEN/SP. São Paulo.

Fugitive emissions, defined as unintended or irregular leaks of gases and vapors, are an important source of air pollution that is difficult to monitor and control. These sites, including megacities like São Paulo, are growing in size and economic activity. At the same time, there is a notable growth in concerns about issues related to these activities. As increasing greenhouse gases (GHG), such as methane (CH₄), it becomes a field campaign in the metropolitan region of São Paulo very relevant and of great importance as a mitigation tool to contain global warming. Optical remote sensing techniques as lidar can provide a real time and trustable information on fugitive emissions. The technique of spectroscopy in the ring laser cavity (CRDS) has been adopted to be widely used and have the ability to detect concentrations until the level of parts per trillion. The Raman LIDAR system used includes a commercial laser pulsed Nd:YAG Quantel S.A., model CFR 200, with three different wavelengths. The mixing ratio of CH₄ can be observed within the planetary boundary layer. The methane profiles measured in the Raman detection lines correlated with the acquisitions made with the CRDS, making it a highly sensitive study.

Keywords: lidar, rotacional Raman, remote sensing, methane, fugitive emissions.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Perfil vertical de pressão (h.Pa), densidade (kg.m ³) e colisões moleculares (m) para a atmosfera padrão dos EUA.....	20
Figura 2 – Perfil vertical de temperatura da atmosfera.....	21
Figura 3 – Mudanças observadas nas concentrações atmosféricas de gases de efeito estufa.....	23
Figura 4 – Emissões anuais antropogênicas totais de gases de efeito estufa, no período de 1970 até 2010.....	24
Figura 5 – Média mensal da abundância global de CH ₄ na atmosfera.....	25
Figura 6 – Evolução de tempo médio em larga escala do CH ₄ determinada a partir de medições de superfície.....	27
Figura 7 – Evolução nas emissões antrópicas de metano.....	29
Figura 8 – Diagrama de funcionamento do Cavity Ringdown Laser Spectroscopy.....	36
Figura 9 – Diagrama de Jablonski.....	38
Figura 10 – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN).....	39
Figura 11 – Participação dos municípios no VTI do estado de São Paulo.....	40
Figura 12 – Centro de Capacitação e Pesquisas em meio ambiente, da escola politécnica da USP.....	41
Figura 13 – RPBC – Refinaria Presidente Bernardes Cubatão.....	42
Figura 14 – Configuração típica de um lidar Raman de metano e aerossol.....	43
Figura 15 – Detector multiespectral desenvolvido pela Licel e diagrama esquemático do equipamento.....	48
Figura 16 – Espectrômetro (esquerda) e módulo detector (direita) que compõem o detector multiespectral da Licel.....	49
Figura 17 – Taxa de contagem de fótons e incertezas estatísticas das medições da fração de mistura de metano para uma concentração de metano de 2 ppm e três valores de coeficiente de extinção de aerossol.....	57
Figura 18 – Sistema lidar rotacional-vibracional Raman após montagem completa de seus componentes.....	62
Figura 19 – Energia de pulso em função da potência do laser.....	63

Figura 20 – Ilustração da intensidade do sinal característico obtido nas fotomultiplicadoras, medida por um osciloscópio.....	64
Figura 21 A – Plotagem 3D de um procedimento de aquisição preliminar.....	65
Figura 21 B – Contorno multidimensional de um procedimento de aquisição preliminar.....	65
Figura 22 – Tela de integração espectral.....	66
Figura 23 A – Esquema de calibração do espectrômetro de fluorescência.....	67
Figura 23 B - Lâmpada de Hg de média pressão.....	67
Figura 24 A - Exemplos de espectros de fluorescência atmosférica coletados durante o dia.....	68
Figura 24 B - Exemplos de espectros de fluorescência atmosférica coletados durante a noite.....	68
Figura 25 - Sinal de fluorescência de bioaerossóis e água detectado em 13/09/2018.....	69
Figura 26 - Período total (horas) de aquisição de dados de CH ₄ durante o doutoramento.....	70
Figura 27 - Teste preliminar em um túnel com vazamento controlado de CH ₄ com auxílio de cromatógrafo gasoso.....	71
Figura 28 - Sinal de retroespalhamento Raman (396 nm), coletado em um túnel com emissões controladas de metano.....	71
Figura 29 - Primeira aquisição de dados para medidas de metano atmosférico, na Secretaria de Desenvolvimento Econômico, Ciência, Tecnologia e Inovação do estado de São Paulo.....	72
Figura 30 - Resultado do sistema operando a um ângulo de 10° com a horizontal, na Secretaria de Desenvolvimento Econômico, Ciência, Tecnologia e Inovação do estado de São Paulo.....	73
Figura 31 - Seção transversal relativa de espalhamento Raman para diferentes gases, notando a frequência do CH ₄ , o qual é excitado com λ 355 nm.....	74
Figura 32 - Perfil vertical do restroespalhamento da fração de metano e de aerossol a 355 nm, em 20/08/2018.....	76
Figura 33 - Sobreposição do perfil vertical de retroespalhamento Raman e elástico.....	77
Figura 34 - Colocação do Notch filter no sistema lidar Raman.....	77
Figura 35 - Relação entre altura e distância da molécula alvo.....	80

Figura 36 - Análise do sinal Raman de CH ₄ , entre distância (A) e altura (B) no dia 08/12/2019, no sítio de análise CEPEMA.....	80
Figura 37 - Análise da fração de mistura de CH ₄ do dia 08/12/2019, no sítio de análise CEPEMA.....	81
Figura 38 - Análise da concentração de CH ₄ em ppm, no dia 08/12/2019, no sítio de análise CEPEMA, onde a linha vermelha indica a média móvel para esse período.....	81
Figura 39 - Perfil vertical de aerossol no dia 08/12/2019, no sítio de análise CEPEMA.....	82
Figura 40 - Análise do sinal Raman de CH ₄ , entre distância (A) e altura (B) no dia 10/01/2020, no sítio de análise CEPEMA.....	83
Figura 41 - Análise da fração de mistura de CH ₄ do dia 10/01/2020, no sítio de análise CEPEMA.....	84
Figura 42 - Análise da concentração de CH ₄ em ppm, no dia 10/01/2020, no sítio de análise CEPEMA, onde a linha vermelha indica a média móvel para esse período.....	84
Figura 43 - Perfil vertical de aerossóis, no dia 10/01/2020, no sítio de análise CEPEMA.....	84
Figura 44 - Fogo atinge o pico de Jaraguá em São Paulo.....	85
Figura 45 - Perfil vertical de sinal Raman de CH ₄ , entre distância (A) e altura (B) no dia 03/04/2019, no sítio de análise IPEN.....	87
Figura 46 - Análise da fração de mistura de CH ₄ no dia 03/04/2019, no sítio de análise IPEN.....	88
Figura 47 - Perfil vertical de aerossóis, no dia 03/04/2019, no sítio de análise IPEN.....	88
Figura 48 - Análise da concentração de CH ₄ em ppm, no dia 10/01/2020, no sítio de análise IPEN.....	88

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Composição do ar (seco e sem poluentes)	30
Tabela 2 – Estimativas de emissões globais de CH ₄ de várias fontes.....	39
Tabela 3 – Mudança de frequência Raman para moléculas de H ₂ O, CO ₂ , CH ₄ e suas respectivas seções transversais de espalhamento normalizadas para a seção transversal de nitrogênio.	66
Tabela 4 – Configuração do sistema para aquisição realizada no dia 13/09/2018.....	80
Tabela 5 – Mudança de frequência Raman para diferentes moléculas e suas seções transversais de espalhamento normalizadas para a seção transversal de nitrogênio.....	86
Tabela 6 – Limites de detecção e estratégia de aquisição para medida do dia 08/12/2019.....	90
Tabela 7 – Limites de detecção e estratégia de aquisição para medida do dia 10/01/2020.....	94
Tabela 8 – Limites de detecção e estratégia de aquisição para medida do dia 03/04/2019.....	98

LISTA DE ABREVIATURAS E/OU SIGLAS

CH₄	Metano
Gg	Gigagrama
O₂	Oxigênio
CO₂	Dióxido de Carbono
~	Aproximadamente
ppmv	Partes por milhão em volume
CRDS	Espectroscópio a laser por cavidade
N₂	Nitrogênio
Ar	Argônio
CO	Gás carbônico
OH	Radical hidroxila
NO_x	Óxidos de nitrogênio
NO	Óxido nítrico
H₂O	Água
NO₂	Dióxido de nitrogênio
Ne	Neônio
He	Hélio
Xe	Xenônio
CLA	Centro de Lasers e Aplicações
%	Porcentagem
v/v	Volume por volume
°	<i>Graus</i>
°C	Graus Celsius
K	Kelvin
Km	Quilômetros
m	Metros
g	Gramas
GEE	Gases de Efeito Estufa
Pa	Pascal

hPa	Hectopascal
Hz	Hertz
m³	Metros cúbicos
EUA	Estados Unidos da América
IPEN	Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares
IPCC	Painel intergovernamental sobre mudanças climáticas
AR5	Relatório anual 5
SAR	Segundo relatório de avaliação
GWP100	Potencial de aquecimento global em 100 anos
NOAA	Administração nacional oceânica e atmosférica
KHz	Kilohertz
RMSP	Região metropolitana de São Paulo
VTI	Valor de transformação industrial
CEPEMA	Centro de pesquisa em meio ambiente
Lidar	Light detection and ranging
COVs	Compostos Orgânicos Voláteis
DIAL	Lidar de absorção diferencial
UV	Ultravioleta
SO₂	Dióxido de enxofre
CG	Cromatografia gasosa
λ	Comprimento de onda
ppb	Partes por bilhão
H₂O	Água
Cl₂	Cloro
HCl	Ácido clorídrico
NH₃	Amônia
nm	Nanômetro
cm	Centímetros
AL	Lentes acromáticas
IF	Filtro de interferência
DBS	Divisor de feixe dicróico
Nd: YAG	Alumínio de ítrio dopado com neodímio
W	Watts

s	Segundo
RFOV	Campo de visão do receptor
PMT	Fotomultiplicadores
ns	Nano segundos
TCM	Módulo de três canais
Hg	Merúrio
PC	Contador de fótons
CE	Corrente de escuro
PBL	Camada limite planetária
Shots	Disparos
FWHM	Largura e meia altura
Q-Switch	Formação de pulsos gigantes
FL-Q-Switch	Formação de pulsos gigantes – Lente Focal
APD	Avalanche photodiode
CETESB	Companhia ambiental do estado de São Paulo
a. U.	Unidade arbitrárias
LEAL	Laboratório de Aplicações Ambientais a Laser
N	Norte
S	Sul
NE	Nordeste
E	Leste
NW	Noroeste
W	Oeste
SE	Sudeste
SW	Sudoeste

SUMÁRIO

<u>1</u>	<u>INTRODUÇÃO</u>	13
1.2	ORGANIZAÇÃO	16
<u>2</u>	<u>OBJETIVOS</u>	17
2.1	OBJETIVO GERAL	17
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	17
<u>3</u>	<u>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</u>	18
3.1	ATMOSFERA	18
3.2	GASES DE EFEITO ESTUFA (GEE)	22
3.1.1	METANO (CH ₄)	25
3.2	SENSORIAMENTO REMOTO	30
3.2.1	TEORIA DO ESPALHAMENTO	31
2.1.1	ESPALHAMENTO ELÁSTICO	31
3.2.2	ESPALHAMENTO INELÁSTICO	32
3.3	LIDAR	33
3.5	ESPECTROSCOPIA POR CAVIDADE RESSONANTE (CRDS)	34
3.6	FLUORESCÊNCIA	36
<u>4</u>	<u>MATERIAIS E MÉTODOS</u>	39
4.1	CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO	39
4.1.1	REGIÃO METROPOLITANA DE SÃO PAULO (RMSP)	39
4.1.2	CUBATÃO	41
4.2	LIDAR ROTACIONAL, VIBRACIONAL RAMAN	42
4.3.1	LASER	43
4.3.2	EXPANSOR DE FEIXE	44
4.3.3	TELESCÓPIO	44
4.3.4	ÓPTICA DO RECEPTOR	45
3.3.5	SISTEMA DE AQUISIÇÃO DE DADOS	45

3.3.6 DESCRIÇÃO DO SISTEMA	46
3.3.7 DETECTOR DE FLUORESCÊNCIA MULTIESPECTRAL	47
4.3 METODOLOGIA RAMAN.....	49
4.4 METODOLOGIA DE ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO A LASER DE CAVIDADE	57
4.4 PROCEDIMENTO.....	59
<u>5 RESULTADOS E DISCUSSÃO</u>	<u>62</u>
<u>5.1 MONTAGEM E CONFIGURAÇÃO DO SISTEMA LIDAR RAMAN</u>	<u>62</u>
<u>5.2 CALIBRAÇÃO DA FONTE DE FLUORESCÊNCIA.....</u>	<u>66</u>
<u>5.3 TESTE DA FONTE DE FLUORESCÊNCIA.....</u>	<u>67</u>
<u>5.4 AQUISIÇÃO DE DADOS</u>	<u>70</u>
<u>6 CONCLUSÕES.....</u>	<u>90</u>
<u>7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</u>	<u>93</u>

1 INTRODUÇÃO

Há uma década atrás, menos de 2 ppm da atmosfera da Terra eram de metano (CH_4), um fator 2,5 a mais do que estava presente em 1750, antes da revolução industrial. Mesmo que essa abundância seja relativamente pequena, o CH_4 é o composto orgânico mais abundante presente na atmosfera e afeta significativamente o clima da Terra e a química atmosférica (Khalil, 2000).

O metano é um gás de efeito estufa porque absorve radiação infravermelha na região do espectro infravermelho, a qual não é afetada pelo vapor d'água e dióxido de carbono (CO_2), os dois gases de efeito estufa mais importantes. Quantidades crescentes de metano atmosférico atuam na mudança climática, contribuindo atualmente com $\sim 0,5 \text{ W.m}^{-2}$ para a forçante radiativa total (estimado em $2,84 \text{ W.m}^{-2}$) causado pelo aumento da carga atmosférica de gases de efeito estufa de longa duração desde 1750. Apenas o CO_2 contribui mais para este total ($\sim 1,82 \text{ W.m}^{-2}$) (Houghton *et al*, 1995).

O metano é removido da atmosfera predominantemente por oxidação gasosa iniciada pelo radical hidroxila (OH). Mudanças na abundância de CH_4 atmosférico afetam a capacidade oxidante da atmosfera. Prevê-se que o aumento de CH_4 diminuirá a concentração de OH na atmosfera, de modo que terá um efeito indireto no clima ao afetar os tempos de residência atmosférica de outros gases de efeito estufa, reduzidos e de longa duração que são removidos pela reação com OH. Sob condições em que as concentrações de compostos chamados óxidos de nitrogênio ($\text{NO}_x = \text{NO} + \text{NO}_2$) excedem um valor específico, a oxidação do CH_4 produz O_3 , o qual é um oxidante e gás de efeito estufa. Cerca de 5% do CH_4 emitido para a atmosfera é oxidado na estratosfera, onde produz vapor de H_2O , novamente afetando potencialmente o clima (Wallace e Hobbs, 2006).

Como o CH_4 tem potencial para impactar o clima de forma significativa, ele foi alvo do Protocolo de Kyoto para redução de emissões. As estratégias projetadas para mitigar o impacto potencial do CH_4 no clima devem se basear em uma compreensão detalhada do orçamento atmosférico do metano, ou seja, o equilíbrio das fontes que emitem CH_4 para a atmosfera e sumidouros que o removem (Weibring, 1998). Como muitas das fontes que emitem CH_4 para a atmosfera são difusas e altamente variáveis no espaço e no tempo, é difícil estimar as emissões totais. Restringir o orçamento global de CH_4 requer uma série de

estudos, incluindo medições atmosféricas de background, estudos das frações molares de emissão de CH₄ em escala laboratorial e de campo, bem como os fatores que afetam essas frações de emissão e estudos de modelagem matemática.

Dentre esses estudos e informações necessárias a serem fornecidas para mitigar as consequências ambientais, de saúde e atividades econômicas, estão as informações confiáveis e em tempo real necessárias sobre as frações de emissão de metano. Esta informação é uma ferramenta essencial para indústrias e autoridades ambientais. Técnicas de sensoriamento remoto a laser, como o lidar, podem fornecer informações em tempo real e transferir dados confiáveis sobre emissões fugitivas. Essa técnica não intrusiva é capaz de fornecer dados de locais distantes com alta resolução espacial. Este estudo utilizou o sistema lidar Raman (vibracional-rotacional), o qual uma ferramenta poderosa para identificação e quantificação de pequenas frações em misturas complexas, mesmo considerando a estrutura simétrica das moléculas de nitrogênio e metano, uma vez que os espectros são bem organizados e compreendidos pela sociedade acadêmica (Eisberg, 1985). Para uma alta medição da dispersão transversal de Raman, altas concentrações dos componentes atmosféricos estudados são indispensáveis; portanto, o nitrogênio é um gás de referência pois sua concentração atmosférica é conhecida e amplamente estudada (Weber, 1979). O princípio da técnica Raman é que a energia de incidência em uma molécula atmosférica pode alterar seu estado quântico e a frequência do fóton espalhado é alterada. De acordo com Weber (1979), a molécula de metano atua no processo de Stokes, isto é, quando a molécula transfere a energia dispersa do fóton, diminuindo o seu nível de energia e, aumentando a frequência do fóton disperso. A molécula de metano quando excitada com o comprimento de onda 355 nm, tem sua frequência Raman alterada para 396 nm. Este resultado pode ser confirmado quando suas seções transversais de dispersão são normalizadas para a seção transversal de nitrogênio, quando excitadas com um comprimento de onda de 355 nm. A linha vibracional Raman para metano, 2914 cm⁻¹, é bem isolada e possui uma seção transversal de dispersão 8 vezes maior que o nitrogênio, a razão pela qual há necessidade de acúmulo de sinal e um sistema Raman robusto, porque a concentração basal de metano é baixa, cerca de 1800 ppb (Weber, 1979). Ainda com base no acúmulo de sinal, Veselovskii (Veselovskii *et al.*, 2019) apresenta incerteza estatística para

perfis verticais, de três valores do coeficiente de extinção de aerossóis: 0,05; 0,1; 0,2 km⁻¹ e um tempo médio de sinal de 4 horas. A taxa de contagem de fótons no canal Raman do metano $v_{CH_4} = N_{CH_4}^{ph} \frac{2\Delta z}{c}$ onde c é a velocidade da luz. Para uma atmosfera limpa ($\alpha_{355} = 0,05$ km⁻¹), a incerteza nas medições abaixo de 10% é possível até 4 km, enquanto que para ($\alpha_{355} = 0,2$ km⁻¹), diminui o intervalo correspondente a 3 km. Os resultados da simulação confirmam a necessidade de um sinal de acumulação de longo prazo (várias horas) nas medições de metano usando o Raman lidar (Veselovskii *et al.*, 2019).

Para correlacionar os dados ópticos, foi utilizada a espectroscopia a laser de cavidade ressonante (CRDS), a qual é uma das técnicas desenvolvidas para monitorar gases fugitivos na atmosfera. No entanto, apesar da alta precisão na detecção de baixos níveis de gases poluentes na atmosfera e da diminuição relativa no custo dos detectores, essa técnica não é capaz de fornecer resolução espacial da quantidade e distribuição desses gases. Contudo ela ajudou na quantificação do gás metano durante as campanhas realizadas. Ao longo deste estudo, vários testes de sensibilidade foram realizados com o lidar Raman rotacional para investigar e entender o comportamento do ao medir a fração metano-nitrogênio de acordo com a literatura. Com base nessas premissas, foi desenvolvida uma rotina para um protocolo de aquisição de dados.

1.2 ORGANIZAÇÃO

Esta tese está organizada em seis capítulos, nos quais são expostos os objetivos, a revisão bibliográfica, os materiais e métodos, os resultados e discussões, as conclusões e o que mais possa fazer parte da descrição do trabalho realizado neste doutorado.

O primeiro capítulo compreende a introdução do que foi estudado e a organização da tese, no segundo é apresentado o objetivo proposto. O terceiro apresenta uma breve revisão bibliográfica sobre o sistema lidar Raman e gases do efeito estufa. No quarto capítulo contém a descrição dos principais componentes do sistema e o protocolo que foi seguido. O quinto capítulo trata dos principais resultados e discussão destes com a literatura pertinente.

Encerrando, o sétimo capítulo apresenta uma conclusão dos resultados obtidos neste doutorado e as perspectivas deste trabalho.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Desenvolver e validar um sistema de perfilhamento de metano em baixa troposfera, para aplicações na detecção de emissões fugitivas.

2.2 Objetivos específicos

- Estabelecer uma rotina para um protocolo de aquisição de dados com o sistema lidar Raman vibracional rotacional - rotacional (VRR).
- Obter dados da fração de mistura de metano no perfil vertical da baixa troposfera, a fim de detectar emissões fugitivas do processo de refino de petróleo.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Atmosfera

A atmosfera é constituída por gases e partículas, porém em sua massa os gases são predominantes. Comparando a composição da atmosfera terrestre atual e a primitiva, nota-se pouca semelhança, onde se acreditava ter uma mistura de dióxido de carbono (CO_2), nitrogênio (N_2), hidrogênio (H_2) e vapor d'água (H_2O) (Wallace e Hobbs, 2006).

Hoje, os gases que compõem a atmosfera terrestre estão em proporções específicas e distribuídos em camadas definidas que estão relacionadas por exemplo com sua densidade e concentração. Cada concentração desses gases, fracionada em volume, está baseada no número de moléculas, ou pressões parciais exercidas pelos mesmos (Seinfeld e Pandis, 2006). A Tabela 1 apresenta a concentração fracionada (% v/v), da camada mais próxima da superfície, troposfera, livre de umidade e poluentes. Na troposfera encontra-se a maior parte da massa atmosférica (~ 90 %), ou seja, a massa dos constituintes (composição química) que é conhecida atualmente (Favero e Lenzi, 2012; Wallace e Hobbs, 2006).

Na maior parte da atmosfera, as concentrações de N_2 , O_2 , Ar e outros constituintes de vida longa tendem a ser bastante uniformes e independentes da altura, devido à mistura por movimentos turbulentos de fluidos. Sendo assim, oxigênio e nitrogênio são responsáveis pela pressão atual, temperatura e estrutura de densidade da atmosfera da Terra. A pressão da atmosfera, calculada pela força do ar por unidade de área, pode ser determinada como o peso total de todas as moléculas de gás entre um plano horizontal e o topo da atmosfera e dividido pela área do plano. Assim, quanto mais oxigênio e nitrogênio presentes, maior a pressão atmosférica (Jacobson, 2002).

Tabela 1 – Composição do ar (seco e sem poluentes)

ESPÉCIE QUÍMICA	CONCENTRAÇÃO (% v/v)
Componentes principais	
Nitrogênio (N ₂)	78,084 %
Oxigênio (O ₂)	20,946 %
Componentes secundários	
Argônio (Ar)	0,934 %
Gás Carbônico (CO ₂)	0,035 % (variável)
Demais Gases Nobres	
Neônio (Ne)	18,18 ppm
Hélio (He)	5,24 ppm
Xenônio (Xe)	0,09 ppm

Fonte: Favero e Lenzi, 2012.

Por outro lado, o vapor de água tende a se concentrar nos poucos quilômetros mais baixos da atmosfera, pois em tal região ele se condensa e se precipita quando o ar é levantado. Acima de 105 km, onde a média de colisões moleculares excede 1 m (Figura 1), as moléculas individuais são suficientemente móveis para que cada espécie molecular se comporte como se estivesse presente sozinha, não havendo interação entre elas. Sob essas condições, as concentrações de constituintes mais pesados diminuem mais rapidamente do que as dos constituintes mais leves, conseqüentemente a densidade de cada constituinte cai exponencialmente com a altura, a qual é de escala inversamente proporcional ao peso molecular (Wallace e Hobbs, 2006).

A distribuição vertical de temperatura para condições típicas da atmosfera da Terra, mostrada na Figura 2, fornece uma base para dividir a atmosfera em quatro camadas (troposfera, estratosfera, mesosfera e termosfera), cujos limites superiores são indicados pelo sufixo pausa. A esfera tropo é marcada por temperaturas geralmente decrescentes com a altura, a uma taxa média de lapso de 6,5 ° C km⁻¹, conforme equação I.

$$\Gamma = \frac{\partial T}{\partial z} \sim 6,5^{\circ}\text{C Km}^{-1} = 0,0065^{\circ}\text{C m}^{-1}$$

(1)

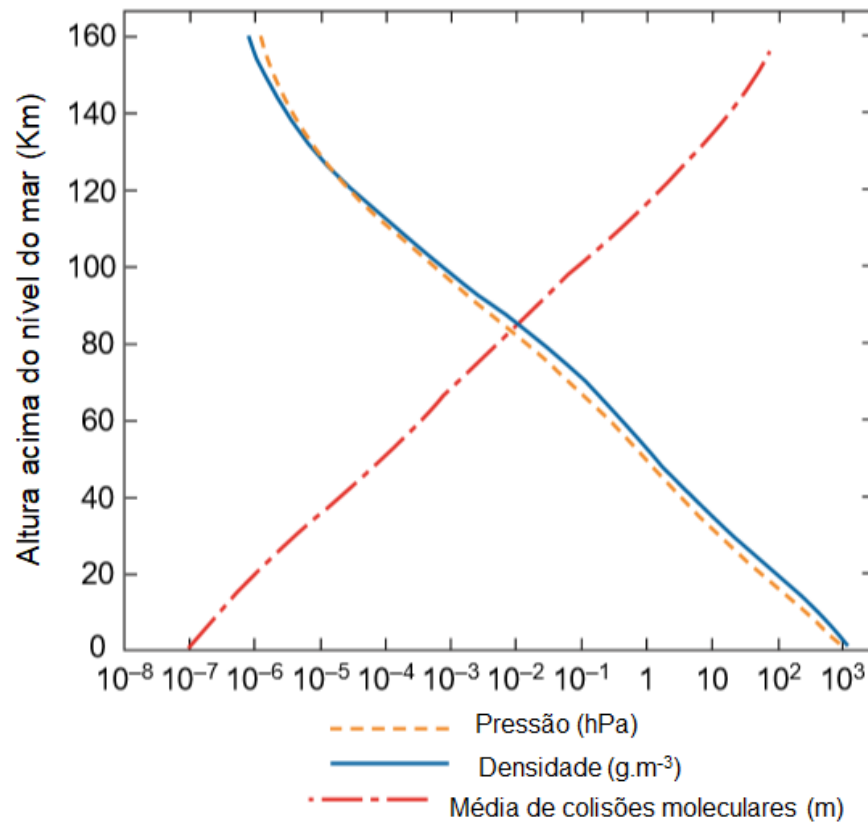


Figura 1 Perfil vertical de pressão (h.Pa), densidade (kg.m³) e colisões moleculares (m) para a atmosfera padrão dos EUA.

Fonte: Wallace e Hobbs, 2006.

Onde T é temperatura e Γ é a taxa de lapso. Embutidos na troposfera, existem camadas finas nas quais a temperatura aumenta com a altura (ou seja, a taxa de lapso é negativa). Dentro dessas chamadas inversões de temperatura, observa-se que a mistura vertical é fortemente inibida.

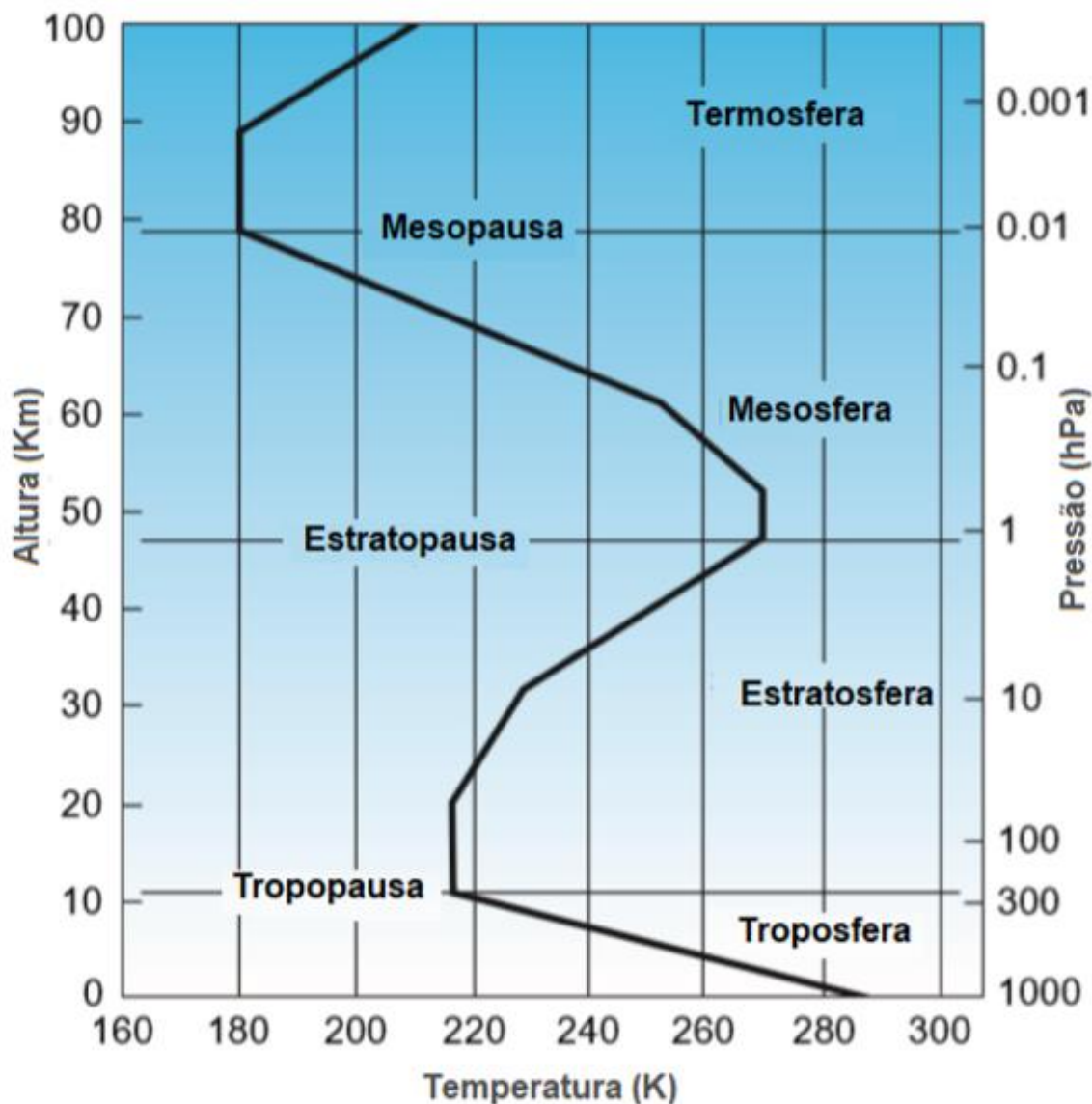


Figura 2 Perfil vertical de temperatura da atmosfera

Fonte: Wallace e Hobbs, 2006.

A troposfera, região da atmosfera onde foi realizado este trabalho, é subdividida em duas camadas, a camada limite atmosférica (CLA) e troposfera livre. A CLA é o limite inferior da atmosfera com a superfície da Terra, onde todos os seres humanos vivem, o que leva a apresentar um elevado acúmulo de gases poluentes (Wallace e Hobbs, 2006; Jacobson, 2002). As subdivisões diferem-se no perfil da temperatura, onde a CLA responde a mudanças nas temperaturas do solo. Esta característica é importante pelo fato de que durante o dia há uma camada agitada, podendo apresentar fortes mudanças na velocidade do vento. Já o perfil noturno apresenta-se mais constante, uma vez que o solo esfria radiativamente, fazendo com que as temperaturas do perfil atmosférico cresça juntamente com a

altura em relação a superfície. Uma vez que a inversão noturna natural da superfície se forma, os poluentes, quando emitidos, ficam confinados à camada limite superficial, em algumas dezenas de metros da superfície (Jacobson, 2002). Se um composto químico (meia vida longa) emitido da superfície terrestre não for devolvido à superfície ou transformado na CLA, este será levado para troposfera livre e transportado junto com o padrão de circulação global. Este mecanismo explica o transporte da queima de biomassa no hemisfério sul, o qual é aerotransportado interfronteiras (Jacobson, 2002; Tihay-Felicelli *et al*, 2017).

3.2 Gases de efeito estufa (GEE)

As concentrações atmosféricas dos Gases de Efeito Estufa (GEE) estão em níveis sem precedentes em pelo menos 800.000 anos. De 2000 a 2010, as emissões foram as mais altas da história, levando a uma alta absorção de energia pelo sistema climático. As concentrações de dióxido de carbono (CO₂), metano (CH₄) e óxido nitroso (N₂O) mostraram grandes aumentos desde 1750 (40%, 150% e 20%, respectivamente) (Figura 3). O aumento da fração molar de CO₂ entre 2002 - 2011 foi a mais rápida observada ($2,0 \pm 0,1$ ppm / ano). Houve um aumento significativo na fração molar de CH₄ no período de 1990 – 2007, se comparado a qualquer período anterior, onde a concentração mostrava-se praticamente constante. Já as concentrações de N₂O sofreram um aumento contínuo em uma taxa de $0,73 \pm 0,03$ ppb.ano⁻¹ nas últimas três décadas (IPCC- AR5,2014).

Os GEE são capazes de alterar o balanço energético do planeta, quando em concentrações acima do natural, podendo apresentar consequências catastróficas como o aumento da temperatura e consequente mudança no clima. Conforme observado na figura 3, desde 1850 os GEE antropogênicos começaram a contribuir com o início das mudanças climáticas, uma vez que a necessidade da queima dos combustíveis fósseis (carvão, gás natural e derivados de petróleo) está relacionada diretamente com a revolução industrial.

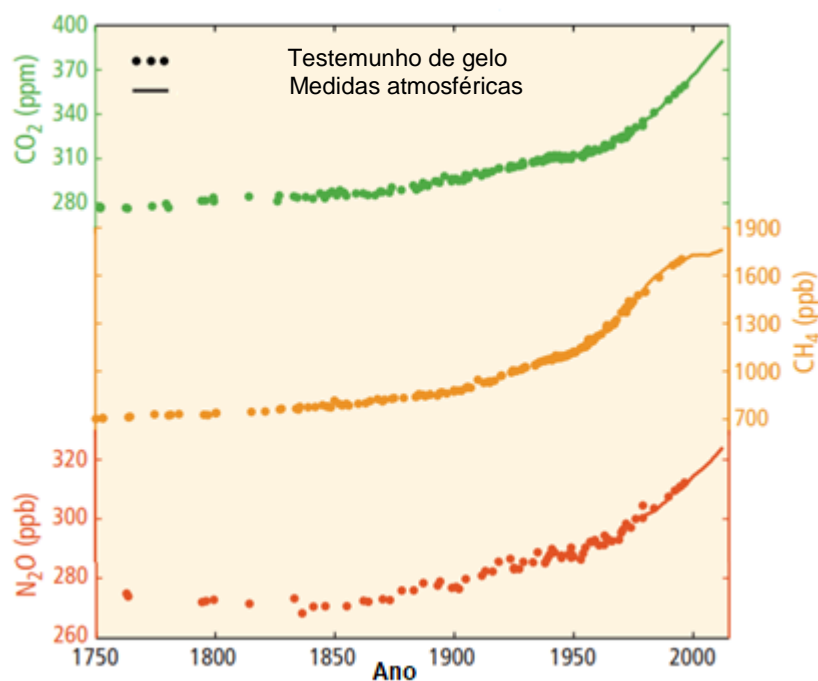


Figura 3 Mudanças observadas nas concentrações atmosféricas de gases de efeito estufa. Concentrações atmosféricas de dióxido de carbono (CO₂, verde), metano (CH₄, laranja) e óxido nitroso (N₂O, vermelho). Dados de núcleos de gelo (pontos) e medições atmosféricas diretas (linhas) são sobrepostos.

Fonte: Adaptado de IPCC-AR5, 2014.

As emissões antrópicas anuais totais de GEE tiveram aumentos absolutos entre 2000 e 2010. Apesar de haver um número crescente de políticas públicas para mitigação das mudanças climáticas, as emissões anuais de GEE cresceram em média 1,0 Gt CO₂ (2,2%) por ano, de 2000 a 2010, em comparação com 0,4 Gt CO₂ (1,3%) por ano, de 1970 a 2000 (Figura 4). As emissões antrópicas totais de GEE de 2000 a 2010 foram as mais altas da história da humanidade e alcançaram 49 (± 4,5) Gt CO₂.ano⁻¹ em 2010. A crise econômica global de 2007/2008 reduziu as emissões apenas temporariamente (IPCC-AR5, 2014).

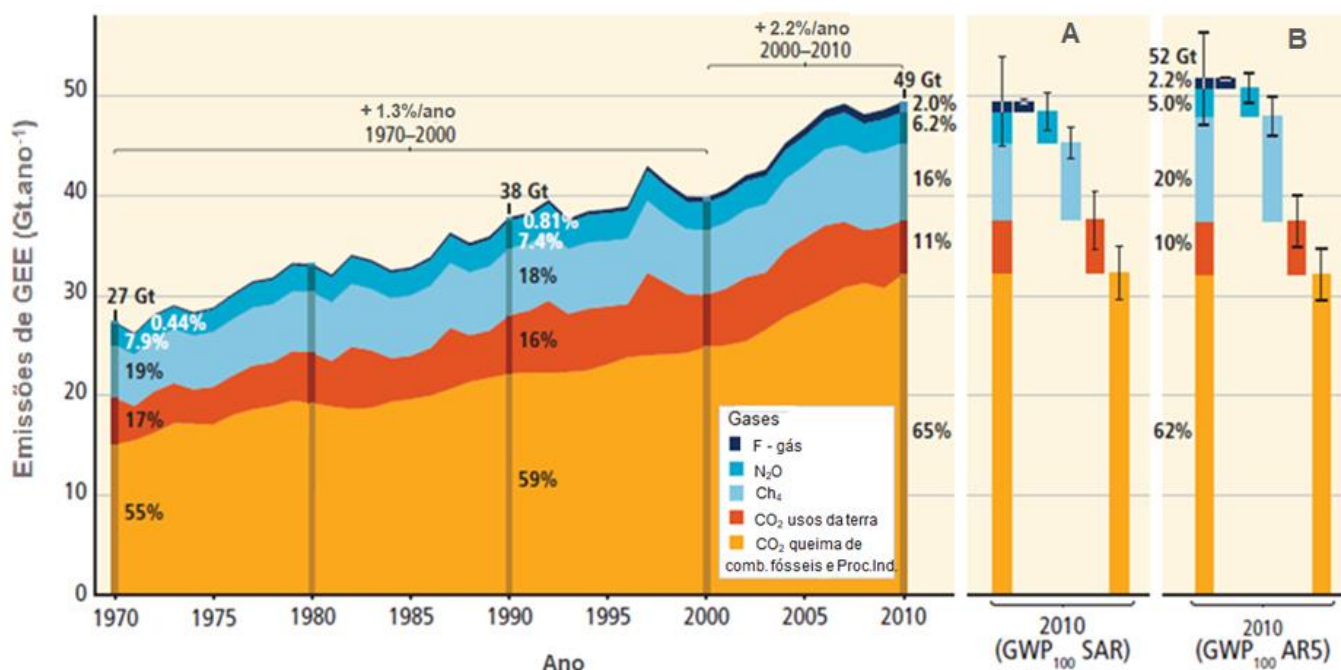


Figura 4 Emissões anuais antropogênicas totais de gases de efeito estufa, no período de 1970 até 2010.

Fonte: Adaptado de IPCC-AR5, 2014.

Essas emissões anuais antropogênicas totais de CO_2 e CH_4 em Gt.ano^{-1} equivalentes ao período mencionado acima, estão relacionadas a queima de combustíveis fósseis e processos industriais; silvicultura e outros usos do solo. Ainda analisando os dados do gás metano na figura 4, os gráficos 4a e 4b mostram as emissões de 2010, usando alternativamente ponderações de emissão equivalente de CH_4 e dos outros GEE com base no Segundo Relatório de Avaliação do IPCC (SAR) e valores do AR5, respectivamente.

Usando os valores do Potencial Aquecimento Global (GWP_{100}) e os mais recentes do AR5 (barras à direita) resultaria em maiores emissões anuais totais de GEE ($52 \text{ GtCO}_2\text{-eq / ano}$) com uma maior contribuição de metano. Os valores de 2010 são mostrados, onde seus componentes aparecem divididos, com as incertezas associadas (intervalo de confiança de 90%) indicadas pelas barras de erro. As emissões globais de CO_2 , CH_4 , N_2O e gases fluorados foram estimadas em 8%, 20%, 60% e 20%, respectivamente.

Segundo a Divisão de Monitoramento Global do Laboratório de Pesquisa do Sistema Terrestre da NOAA (Dlugokencky, 2020) em sua última atualização em 05 de Junho de 2020, a média mensal global de metano é de 1873,7 ppb (Figura 5).

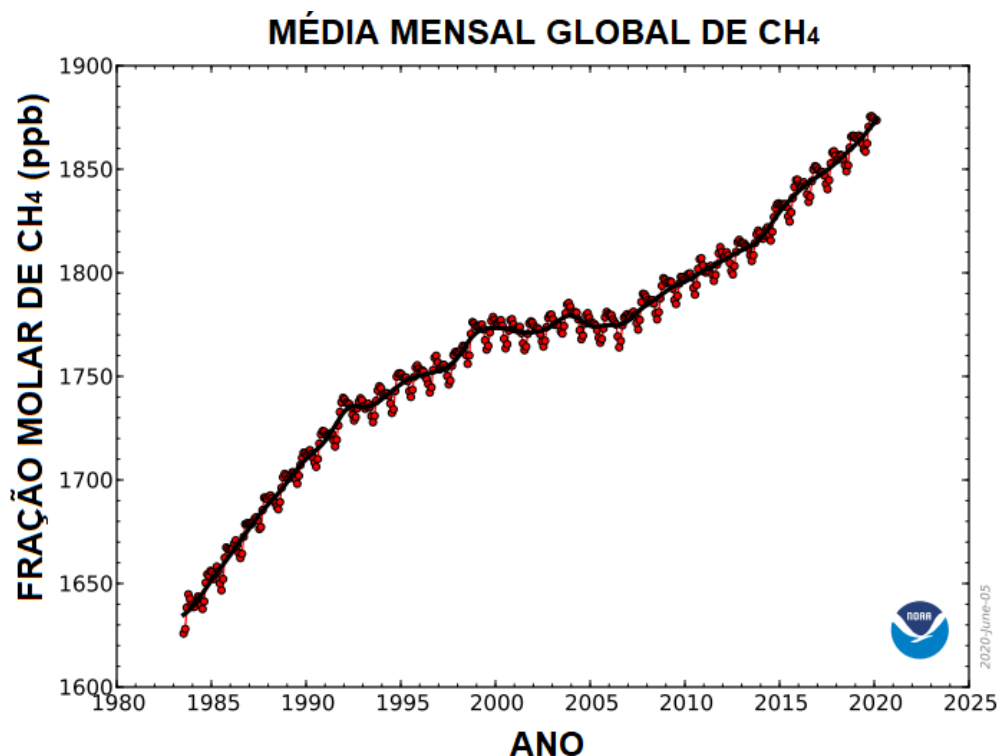


Figura 5 Média mensal da abundância global de CH₄ na atmosfera.
Fonte: Adaptado de Dlugokencky, 2020.

3.1.1 Metano (CH₄)

O metano atmosférico é considerado o gás traço mais importante envolvido nas mudanças climáticas causadas pelo homem. Por ser o segundo, atrás apenas do dióxido de carbono, na causa do aquecimento global. O metano também afeta a capacidade de oxidação da atmosfera, controlando os radicais OH troposférico, fato este importante a se considerar (Wallace e Hobbs, 2006).

A tendência do aumento da fração molar do metano é a razão mais importante para o seu atual interesse. Desde 1948, quando Migeotte (Migeotte, 1948) fez sua publicação, o metano acabou se tornando base para muitas pesquisas, com o objetivo principal e particular, sobre entender o balanço radiativo global, o qual está relacionado diretamente o aumento de gás.

Na escala global, o entendimento atual de fontes, sumidouros, carga atmosférica e tendências são quantitativamente equilibrados. A contribuição de fontes individuais para as concentrações atmosféricas atuais é substancialmente mais incerta, sendo uma área ativa de vários grupos de pesquisa. Abordando escalas ainda menores de tempo e espaço, como emissões de países, pequenas

regiões, e até mesmo sítios de processos químicos, as quais levam em conta balanços de massa que não são únicos e podem ser esclarecedores em muitos casos. Nessas pequenas escalas, a tecnologia atual para a avaliação do metano cria soluções e o sensoriamento remoto é um deles.

As tendências e variações anuais no CH_4 atmosférico global são monitoradas usando uma rede de medição, consistindo em cerca de 100 locais que recebem regularmente 'ar de background'. Sendo que "ar de background" é o ar que está bem misturado e representativo de um grande volume da atmosfera. O método mais econômico para determinar características em grande escala na distribuição global de CH_4 é a amostragem discreta. A Figura 6 (a) mostra a variação em grande escala do metano nas últimas décadas, derivada da rede cooperativa global de amostragem de ar da NOAA (Administração Nacional Oceânica e Atmosférica). Uma vez que CH_4 em muitos locais é variável, particularmente no hemisfério norte, é comum suavizar as medidas em valores médios em perfis longitudinais. A superfície é usada para calcular médias zonais; exemplos para os hemisférios norte e sul e médias globais estão representados na Figura 6 (a). Também plotados na mesma figura estão as curvas de tendência dessazonalizadas para cada série temporal. A derivada de tempo da tendência dá a taxa de crescimento instantâneo (mostrado para os hemisférios norte e sul apenas na Figura 6 (b)) (North, 2015).

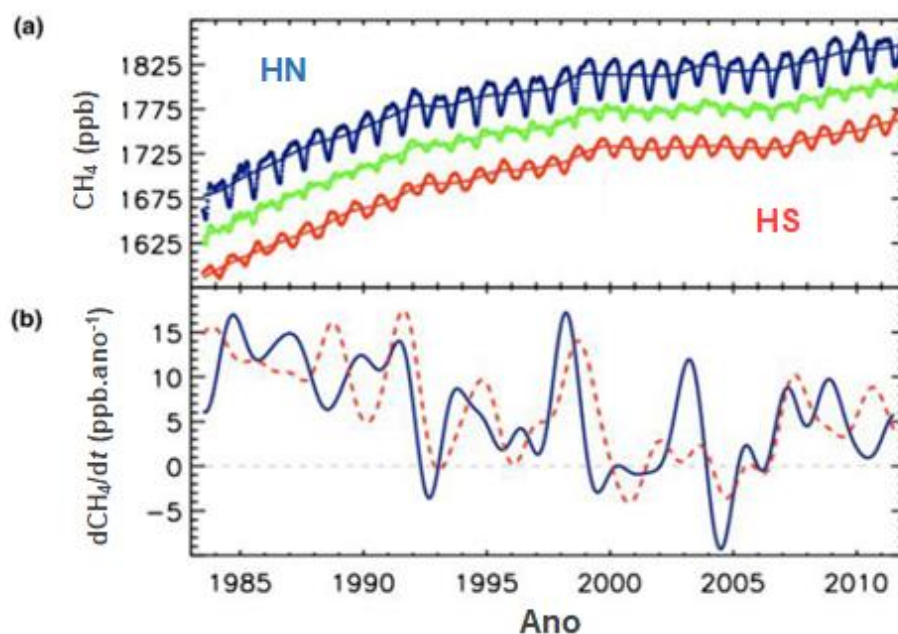


Figura 6 (a) Evolução de tempo médio em larga escala do CH₄ determinada a partir de medições de superfície. Estão plotadas as concentrações do hemisfério norte, global e hemisfério sul, de cima para baixo. Linhas de tendência dessazonalizadas também são plotadas para cada um. (b) Taxas de crescimento instantâneo de CH₄ determinadas como os derivados das linhas de tendência para os hemisférios norte (linha sólida) e sul (linha tracejada).
Fonte adaptada de North, 2015.

Devido a esses monitoramentos hoje, está bem estabelecido que, na troposfera livre, a proporção de mistura de CH₄ é de cerca de 2000 ppb, enquanto dentro da CLA, a proporção de mistura pode ser significativamente aumentada devido a possíveis de fontes de metano (Baray *et al.*, 2018).

As fontes de metano na superfície da Terra podem ser classificadas em 2 tipos principais, natural e antrópica, onde destas surgem subclassificações que são apresentadas na tabela 2 (Khalil, 2000).

Tabela 2 Estimativas de emissões globais de CH₄ de várias fontes

FONTE	EMISSÃO (Tg.ANO⁻¹)	ALCANCE
FONTES NATURAIS		
Áreas alagadas (mangues)	100	
Oceano	4	
Sedimento marinho	5	0,4-12,2
Geológico	14	12-36
Incêndios	2	
TOTAL NATURAL	145	
FONTES ANTRÓPICAS		
Arrozal	60	40-90
Animais	81	
Esterco	14	
Aterros	22	
Tratamento de efluentes	25	
Queima de biomassa	50	27-80
Mina de carvão	46	
Gás natural	30	7-70
Outros	13	7-30
Combustível em baixa temperatura	17	
TOTAL ANTRÓPICO	358	
TOTAL	503	

Fonte adaptada Khalil, 2000.

As frações de emissão podem variar em ordens de magnitude ao longo de alguns metros na escala espacial e estão distribuídas em enormes regiões geográficas. A estimativa das emissões de metano em escalas regionais a globais são poucas gerando algumas incertezas quanto a esses valores. Dependendo da natureza dos processos envolvidos, essas aquisições de dados fazem uso de modelos baseados em processos (principalmente para fontes naturais como áreas úmidas e queima de biomassa) ou inventários estatísticos (principalmente para emissões industriais e agrícolas). Ambos os métodos permitem a integração das informações disponíveis e avaliação em relação a vários tipos de aquisição de dados. Na figura 7 podemos observar que alguns processos mantiveram-se constantes ao longo de 35 anos, enquanto outros tiveram um aumento, muito provavelmente relacionado ao crescimento demográfico.

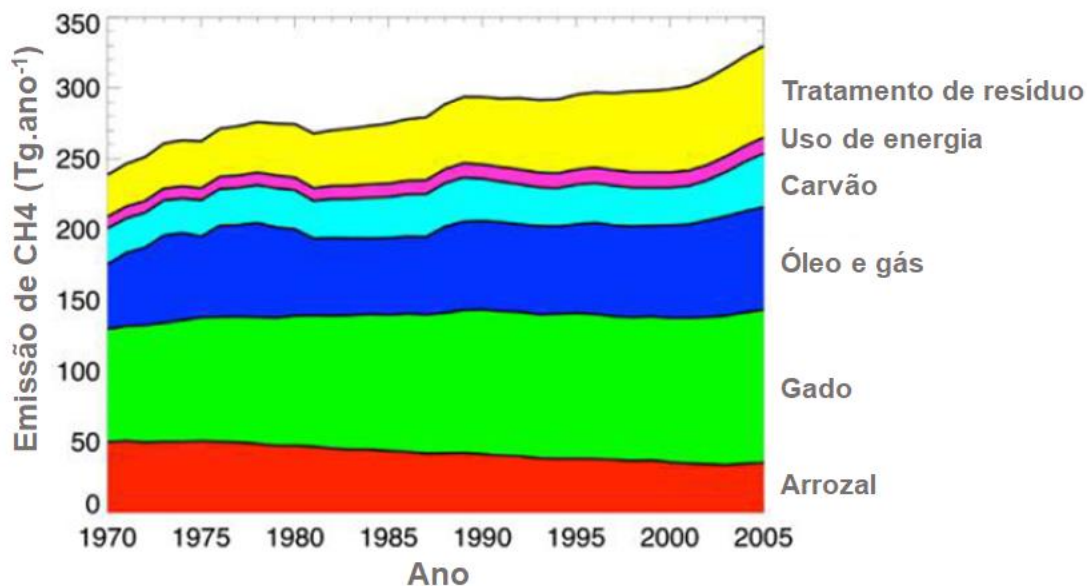


Figura 7 Evolução nas emissões antrópicas de metano
Fonte North, 2015

No impulso desta era, o desmatamento apropriou-se na ação da expansão agrícola em todo mundo, tendo como consequência o produto da queima de biomassa a emissão de CO_2 e CH_4 .

A queima de biomassa é uma fonte relativamente modesta de metano (<10%), no entanto é importante para compreender a variabilidade observada nas concentrações de metano, uma vez que há alta variabilidade espaço-temporal nas emissões. Grandes quantidades de biomassa são queimadas nos trópicos, principalmente em incêndios induzidos pelo homem, relacionados ao cultivo itinerante, desmatamento, queima de resíduos agrícolas e uso de biocombustíveis. A fração de carbono liberada como metano depende do tipo de combustível e das condições de queima. Por exemplo, a queima eficiente de savana seca libera quantidades relativamente pequenas de CH_4 em comparação com a floresta em brasa ou queimadas de turfa. Uma vez que o momento e a extensão da queima de biomassa tropical estão intimamente relacionados a fatores climáticos (precipitação e temperatura), essas fontes variam fortemente com a estação e contribuem para variações interanuais na abundância de metano atmosférico e suas razões isotópicas.

Segundo o relatório 5º do IPCC, o CH_4 se destaca com 16% das emissões globais, sendo uma das principais fontes de emissões fugitivas de processos industriais.

O processamento do óleo cru, bem como de gás natural pode ser amplamente dividido nos setores de produção, transmissão, armazenamento e distribuição. Cada um desses setores pode contribuir com emissões constantes ou fugitivas de metano e emissões intermitentes. Emissões fugitivas resultam de operações normais e resultam principalmente de componentes com vazamento, como válvulas, flanges e vedações. Emissões intermitentes resultam de procedimentos de manutenção de rotina, problemas no sistema e acidentes ocasionais em grande escala.

As emissões de metano do setor de produção geralmente incluem perfuração de poços, extração de gás, instalações de separação de campo e as plantas de processamento. As emissões da perfuração de poços resultam principalmente da ventilação e queima ocasionais empregadas para evitar rupturas. Durante a extração, o metano pode ser emitido por motores a gás natural usados para geração de energia, vários componentes de cabeça de poço coletivamente chamados de "árvore de Natal" e vazamentos e queima ocasionais quando os volumes de gás não justificam a recuperação. As plantas de processamento de gás e óleo cru geralmente estão localizadas próximas à área de produção e podem ser consideradas como parte do processo de produção (Khalil, 2000).

No Brasil a principal fonte é a agropecuária, biomas, tratamento de resíduos e processos industriais, respectivamente nesta ordem de emissão (Berndt, 2018).

3.2 Sensoriamento remoto

Com o crescente interesse no ambiente atmosférico da Terra, a aquisição de dados referente aos gases traços, aerossóis, vapor de água, nuvens, ventos, e temperatura tornaram-se cada vez mais importantes para a compreensão dos complexos mecanismos que governam a atmosfera. Medidas com alta resolução temporal e espacial podem ser realizadas com o equipamento denominado LIDAR (LIght Detection And Ranging). As quais tem atraído muito as atenções nos últimos anos (Veselovskii, 2019; Landulfo, 2018; Da Costa, 2018).

O sensoriamento remoto ou detecção remota é um processo baseado na interação da radiação eletromagnética com diferentes alvos. A aplicação desta técnica é multifacetada, podendo ser aplicada na agricultura, meio ambiente,

geologia, recursos hídricos, estudos do solo, florestas entre outros (Figueiredo, 2005).

Este é um método capaz de monitorar características físicas de partículas e moléculas gasosas, medindo sua radiação retroespalhada através de uma radiação previamente emitida. Como o próprio nome expõe, as aquisições de dados são realizadas sem interação direta com o alvo, com um potencial de alcance desde o solo até mais de 100 km de altitude (Colwell, 1983; Weitkamp, 2005). Em linhas gerais, o avanço desta técnica, há um pouco mais de 40 anos, foi marcada por uma evolução de sensores cada vez mais confiáveis, com melhores resoluções espaciais e temporais. Os sensores podem ser passivos ou ativos, onde a fonte de energia eletromagnética é natural ou a fonte é artificial, respectivamente. No caso do sensor passivo, a fonte é proveniente da luz solar e o sensor ativo a fonte artificial pode ser um laser (Figueiredo, 2005).

Nos dias de hoje é muito importante e seguro realizar pesquisa atmosférica utilizando a técnica do sensoriamento remoto, uma vez que possibilita o estudo da atmosfera sem interagir com a amostra em análise eliminando qualquer forma de alteração.

3.2.1 Teoria do espalhamento

O processo físico em que uma energia eletromagnética, ao se propagar em uma trajetória linear, ao encontrar uma partícula ou molécula sofre uma alteração em sua rota devido a interação sofrida por estas, denomina-se espalhamento. O espalhamento é considerado elástico, quando a frequência espalhada (W_s) for igual a frequência incidente (W), caso esta frequência seja alterada ocorrerá um espalhamento inelástico ou espalhamento Raman (Measures, 1992).

2.1.1 Espalhamento elástico

Espalhamento elástico em sua forma mais simples de definir, compreende um processo onde os fótons emitidos de qualquer fonte radioativa, em um único comprimento de onda (λ), interage com moléculas e partículas atmosféricas, estas por sua vez, retroespalham essa radiação sem alterar o

comprimento de onda incidente Weitkamp, 2005). Este processo é capaz de fornecer informações quanto a presença, bem como a localização das camadas de aerossóis e nuvens. Este tipo de espalhamento pode ser subdividido em espalhamento Rayleigh ou Mie (Hecht, 2002; Measures, 1992).

O espalhamento Rayleigh é o fenômeno no qual ocorre o espalhamento elástico de partículas com tamanho muito inferior ao comprimento de onda retroespalhado, ou seja, um espalhamento molecular. O nitrogênio e o oxigênio são considerados fontes de radiação Rayleigh, uma vez que esses gases compõem 99% da atmosfera terrestre. A intensidade de espalhamento de Rayleigh é proporcional a λ^{-4} e domina os sinais de retroespalhamento elástico em comprimentos de onda curtos do laser (Weitkamp, 2005).

Por outro lado, o espalhamento Mie ocorre quando o espalhamento elástico se dá em partículas cujo tamanho é comparável (ou até mesmo maior) ao comprimento de onda incidente. Enquanto o espalhamento Rayleigh mostra a dependência de espalhamento λ^{-4} , por serem partículas pequenas, o espalhamento Mie são muito grandes e não dependem o comprimento de onda. O espalhamento Mie pode ser usado para obter informações sobre tamanho e outros parâmetros de partículas de aerossóis atmosféricos cujo raio varia de cerca de 50 nm a alguns micrômetros (Weitkamp, 2005; Measures, 1992).

3.2.2 Espalhamento inelástico

O espalhamento inelástico ou espalhamento Raman, compreende a alteração do nível de energia durante o vibrar ou o rotacionar de uma molécula, a qual interagiu com uma radiação eletromagnética incidente, o que significa dizer que a luz pode ser espalhada em diferentes frequências. Esta mudança de energia no espalhamento é específica para cada molécula, pois está relacionada aos estados inicial e final desta interação. Tal variação de nível de energia e, conseqüentemente mudança na frequência, permite a análise e detecção de vários gases presentes na atmosfera. Toda via, esta constatação é limitada às seções de choque transversais Raman, cuja eficiência se dá apenas em concentrações elevadas desses gases, motivo pelo qual o nitrogênio e o oxigênio são gases de referência, pois os mesmos possuem suas concentrações bem definidas e conhecidas. Em virtude do comprimento de onda da seção transversal Raman

também ser proporcional a λ^{-4} , há necessidade de selecionar comprimentos de onda mais curtos, sendo a faixa mais adequada entre 320 e 550 nm (Weitkamp, 2005).

O processo de espalhamento Raman pode ser classificado em Stokes e anti-Stokes. O processo Stokes acontece quando a frequência do espalhamento é menor que a frequência da radiação incidente, ou seja, o processo de espalhamento absorve energia, a qual é retirada do campo de radiação e transformada no meio espalhador. Já no processo anti-Stokes a radiação espalhada apresenta frequência superior a da radiação incidente, isto é, o processo de espalhamento cedeu energia, a qual foi retirada do meio espalhador e transformada em energia do campo de radiação (Long, 1977).

3.3 Lidar

O lidar é uma técnica de sensoriamento remoto ativo, pois há uma fonte laser responsável pela emissão da energia eletromagnética e sua faixa de trabalho vai do infravermelho até a faixa do visível (Da Costa, 2011).

A técnica lidar se torna atrativa pelo fato das medidas terem alta resolução espacial e temporal, possibilitando a observação em várias condições ambientais.

A introdução dos princípios da técnica lidar datam da era pré-laser, mais precisamente em 1930, quando houve a primeira tentativa em medir o perfil da densidade do ar na atmosfera superior através da intensidade de espalhamento do feixe de holofote (Synge, 1930). Em 1938, pulsos de luz foram usados pela primeira vez para medir a base da altura de nuvens, introduzindo a era pulsada por faíscas e a mudança das configurações, tendo o início das medidas da altura deduzida na média do tempo de ida e volta entre a emissão do pulso e a detecção do sinal (Bureau, 1946). O rápido desenvolvimento da tecnologia lidar moderna começou com a invenção do laser em 1960 e os pulsos gigantes ou Q-Switched laser, em 1962 (Mc Clung, 1962). Começou então um grande progresso relacionando a tecnologia óptica e a eletrônica.

As investigações científicas que envolvem a técnica lidar sempre estiveram em paralelo com o desenvolvimento de lasers, porém muitos instrumentos são dedicados e específicos para atender as demandas e o requisitos

propostos (potência do laser, comprimento de onda, largura de pulso, pureza spectral) muitas vezes não atendidos pelo mercado.

Fazendo uso de uma configuração singular, o processo de interação da radiação emitida com os constituintes atmosféricos que podem ser utilizados na técnica lidar, permite a determinação de diversas variáveis atmosféricas básicas de estado como temperatura (Lidar atuando por espalhamento Raman), umidade (Lidar atuando por espalhamento Raman), vento (lidar Doppler atuando por espalhamento elástico), nuvens (Lidar atuando por espalhamento elástico), aerossóis (Lidar atuando por espalhamento elástico) e gases traço (Lidar atuando por espalhamento Raman) (Stacewicz *et al*, 2012). Com base nesses dados, a alta contribuição desta técnica em relação ao conhecimento adquirido de vários eventos ocorridos na atmosfera terrestre durante a década passada é imensurável. Atualmente sua utilidade para investigação de parâmetros atmosféricos altamente variáveis como taxas de emissão industrial e níveis de concentração de gases traços, como CH₄, CO₂ e COVs é notável e relativamente novo se comparado ao desenvolvimento da técnica (Weitkamp, 2005; Steffens *et al*, 2011; Da Costa *et al*, 2011; Weibring *et al*, 1998).

O uso da técnica lidar Raman no estudo de vibração e rotação de moléculas gasosas é muito útil, pois está relacionado à estrutura e simetria das mesmas, uma vez que os espectros estão bem organizados e compreendidos pela literatura (Weber, 1979).

3.5 Espectroscopia por cavidade ressonante (CRDS)

A espectroscopia por cavidade ressonante, conhecida por CRDS, baseia-se na interação da radiação eletromagnética com a matéria, em particular átomos isolados, moléculas e pequenos aglomerados. A técnica condiz em avaliar o decaimento da intensidade de luz na intracavidade, transmitida por um dos espelhos que a compõe (Anderson, 1984).

A era CRDS teve início após a publicação do trabalho de O'Keefe e Deacon em 1988. Métodos espectroscópicos foram aprimorados na cavidade melhorando e valorizando o trabalho de O'Keefe e abrindo seu uso em diferentes segmentos e aplicações.

Quanto a quantificação realizada por espectroscopia a laser por cavidade *ring-down* (CRDS) mostra-se rápida e altamente precisa na análise de gases-traços (Leen, 2013) sem a necessidade de gases comprimidos como na cromatografia em fase gasosa (Farrell, 2013). A espectroscopia de absorção direta de átomos e moléculas na fase gasosa, determina concentrações absolutas quantitativas e seções transversais dependentes das frequências absolutas. Esse carácter absoluto é a razão pela qual as técnicas de espectroscopia de absorção sensível ganharam um interesse renovado, mesmo em campos de pesquisa onde as técnicas mais sofisticadas de diagnóstico a laser são comumente aplicadas. Entre as várias técnicas de absorção direta, a técnica CRDS provou ser uma adição valiosa.

Nesta técnica a amostra de gás é analisada em uma cavidade óptica de alta espessura, onde a absorbância óptica da amostra é determinada pela taxa de dissipação de luz na cavidade óptica (Chen, 2010).

A configuração básica de um CRDS consiste basicamente em um laser, acoplado em cavidade óptica de alta espessura composta por dois ou mais espelhos, e um fotodetector, o qual detecta gases traços simultaneamente. A figura 8, consiste em um diagrama desenvolvido por Stacewicz (2012), que demonstra a disposição dos componentes, bem como o seu funcionamento.

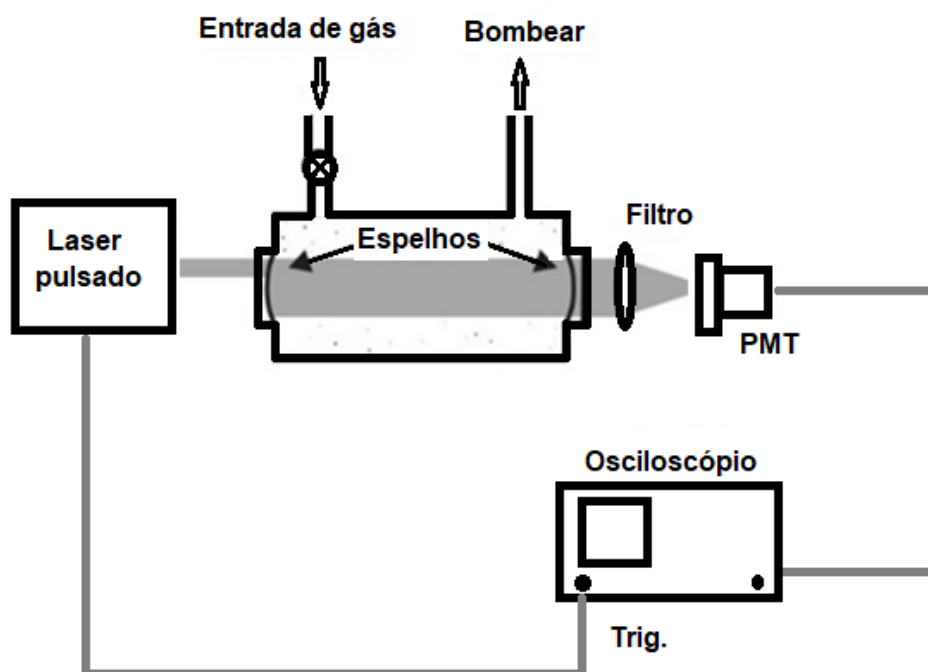


Figura 8 Diagrama de funcionamento do *Cavity Ringdown Laser Spectroscopy*. Fonte Adaptado de Stacewicz *et al.*, 2012.

3.6 Fluorescência

A fluorescência, subcategoria da luminescência, é um método de alta sensibilidade de detecção (Skoog e Leary, 1992).

A fluorescência é a designação aplicada ao espalhamento inelástico de luz provocado pelo decaimento de estados excitados para o estado fundamental em intervalo de tempo menor que 10^{-5} s (Skoog e Leary, 1992).

A absorção de fóton por uma molécula, conduzindo-o à excitação de elétron de um estado eletrônico mais elevado é, na maioria das vezes, acompanhada de uma transição de estado vibracional.

Sabendo que a massa dos núcleos é bem maior que a dos elétrons, estes podem ser classificados como estáticos na escala do tempo da transição eletrônica (princípio de Frank-Codon). Com o elétron em um nível eletrônico mais energético, os núcleos irão reagir a esta nova configuração localizando-se em um estado vibracional diferenciado. Fundamentalmente temos:

$$\overline{\mu_{if}} = \langle \Psi_{el}^i \Phi_v^i | \mu | \Psi_{el}^f \Phi_{v'}^f \rangle \approx \mu_{if} \langle \Phi_v^i | \Phi_{v'}^f \rangle = \mu_{if} \mu_{vv'} \quad (I)$$

Onde: $|S_{vv'}|^2 = |\langle \Phi_v^i | \Phi_{v'}^f \rangle|^2$ são fatores de Frank-Condon, Φ representa a função de onda dos estados vibracionais, Ψ representa a função de onda dos estados eletrônicos e μ é o momento de dipolo associado. Após a excitação a um estado vibracional mais elevado, a molécula torna a relaxar por meio da interação com o meio que a circunda. O tempo do estado de relaxação, de um nível vibracional mais alto para o nível vibracional menor de certo estado eletrônico pode dar-se em 10^{-12} s (ou menos) em meios condensados. Processos de conversão interna, isto é, a passagem da molécula de um estado eletrônico de mais alta energia (com nível vibracional de mais baixa energia) para um estado eletrônico de mais baixa energia, mas com nível vibracional excitado, ocorre na mesma escala de tempo (10^{-12} s). Os decaimentos não-radiativos podem ocorrer sucessivamente até o estado fundamental (também por conversão interna). Estes ocorrem em tempos que variam de 10^{-12} s a 10^{-6} s. A taxa de decaimento radiativo localiza-se em torno de 10^{-7} s a 10^{-8} s para uma transição óptica com alta taxa de decaimento radiativo. A probabilidade de ocorrência dessas emissões é maior no nível vibracional de menor energia (10^{-12} s para transições vibracionais contra 10^{-8} s para transições fluorescentes). Portanto, após ocorrerem decaimentos não-radiativos, na maioria dos casos, a energia do fóton emitido é menor que a do fóton absorvido. A fluorescência de uma molécula é o decaimento de um estado excitado para o estado fundamental por meio de emissão espontânea de um fóton (Lakowicz, 2006).

Quando excitada por luz com um determinado comprimento de onda, o surgimento da fluorescência de uma molécula, é vinculada à contrastação dos coeficientes de decaimento pelo(s) caminho(s) não-radiativo(s). A ocorrência de fluorescência se dá quando as taxas de decaimento radiativo e não-radiativo são pelo menos comparáveis.

Um ponto característico forte e interessante da espectroscopia de fluorescência é a sensibilidade, pois o limite de detecção é, em geral, de uma a três ordens de magnitude menor se comparado à espectroscopia de absorção. Esta alta sensibilidade ocorre por existirem detectores capazes identificar um fóton, no limite de escala de detecção de partes por bilhão (detector photon counting).

A ocorrência de fluorescência se dá em sistemas químicos simples ou complexos, sejam eles líquidos, sólidos ou gases. As bandas de fluorescência

molecular, contudo, encontram-se, muito mais frequentemente, centradas em comprimentos de onda maiores (energias menores) que o da linha de ressonância.

O diagrama de Jablonski (Figura 9) é apropriado para visualizar em um modo simples os possíveis mecanismos: absorção de fótons, conversão interna, fluorescência, cruzamento entre intersistema, fosforescência, fluorescência com retardo e transição tripleto-tripletto. Os estados eletrônicos singletos são representados por S_0 (estado eletrônico fundamental), S_1 , S_2 , ... e estados tripletos, T_1 , T_2 , ...

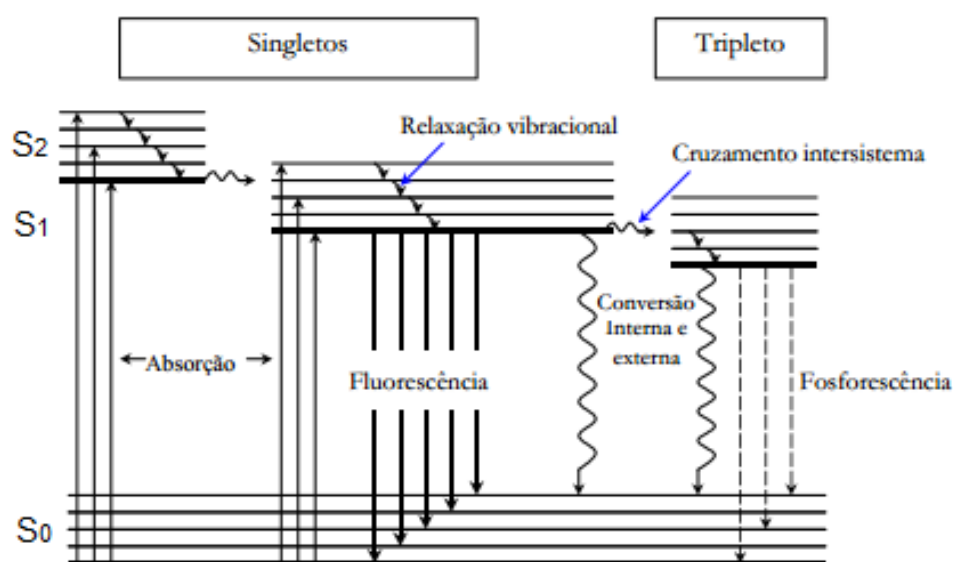


Figura 09 Diagrama de Jablonski.
Fonte Adaptado de Lakowicz, 2006.

É sabido que a maioria das moléculas está no nível mais baixo de energia vibracional S_0 , por este motivo as setas verticais correspondem ao início da absorção neste nível. A absorção de um fóton pode levar a molécula para um dos níveis vibracionais de S_1 , S_2 , Os possíveis processos não radioativos subsequentes de desexcitação da molécula podem ser: relaxação vibracional, a conversão interna, a conversão externa e o cruzamento intersistemas. Estes processos podem competir com as transições radiativas ou complementá-las.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Caracterização da área de estudo

Este trabalho teve como área de estudo a região metropolitana de São Paulo e a cidade de Cubatão, pois ambas possuem características específicas no que se refere ao conjunto de análises realizadas para detecção de metano na atmosfera.

4.1.1 Região Metropolitana de São Paulo (RMSP)

O desenvolvimento deste estudo foi realizado no Laboratório de Aplicações Ambientais com Lasers (LEAL), nas dependências do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN) ($23^{\circ}33'59.10''S$; $46^{\circ}44'16.80''O$), localizado no campus da Universidade de São Paulo (Figura 10).



Figura 10 Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN) Fonte: Google Earth Pro V 7.3.3.7699 (18 de abril de 2019). São Paulo, Brasil $23^{\circ}33'58.85''S$ de latitude e $46^{\circ}44'16.95''O$ longitude, altitude do ponto de visão 859 m.

A cidade de São Paulo foi fundada em 1554, é considerada uma das quatro maiores metrópoles do mundo, a RMSP rodeia a Capital Paulista ocupando uma área de total de 7.946,96 km² (IBGE, 2018). Esta região é conhecida por ter o maior e mais populoso aglomerado urbano do Brasil e de todo hemisfério sul do

planeta, com cerca de 21.571.281 habitantes (IBGE, 2018). A RMSP abraça todo setor leste do estado, distribuído em 39 municípios, e tendo como sede a cidade de São Paulo, sendo 3,2% da população estadual.

A atmosfera da região é muito heterogênea principalmente por apresentar 30,9% do valor da transformação industrial (VTI) do estado de São Paulo (SEADE, 2019), sendo que somente a capital apresenta 6,7% (Figura 11).

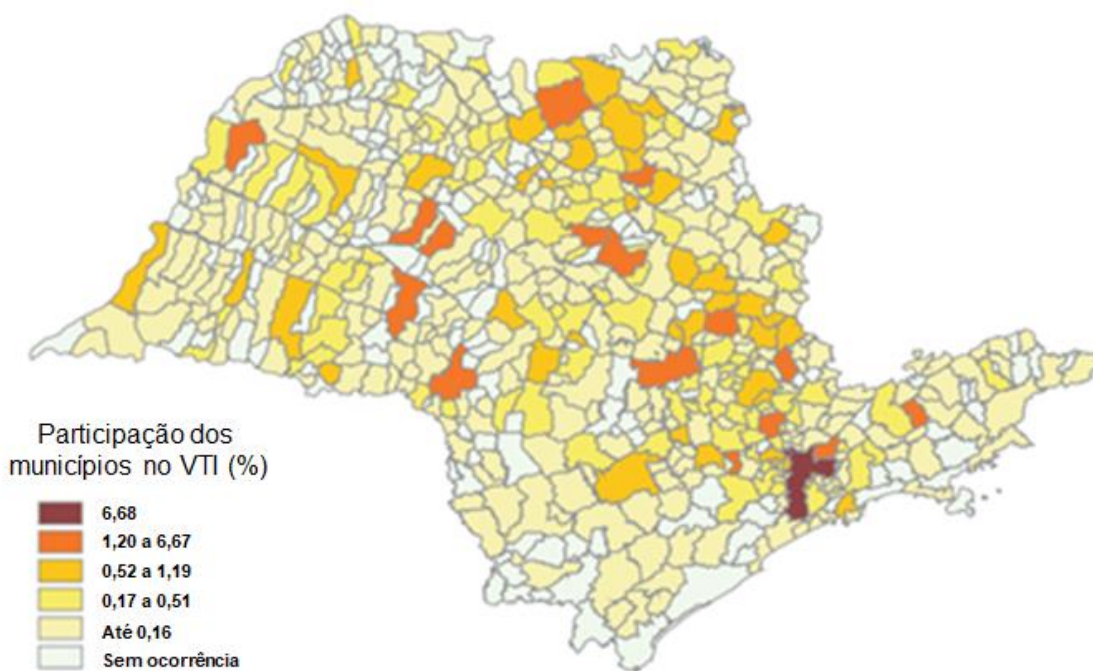


Figura 11 Participação dos municípios no VTI do estado de São Paulo.
Fonte: Mapa da indústria paulista, SEADE 2019.

Um outro fator importante são as fontes móveis, responsáveis por 90% da emissão de poluentes em São Paulo (Braga, 2001), onde a frota circulante é de 9.117.373 automóveis, 29% de todo estado (Detran, 2019). Destes, que mais de 46% dos automóveis utilizam gasolina, e apenas 3% utiliza exclusivamente o etanol. Apesar disso, no Brasil aproximadamente 50% do combustível queimado é álcool hidratado, o que faz do Brasil, o único país que utiliza etanol em larga escala (CETESB, 2014; CETESB, 2012).

4.1.2 Cubatão

A segunda área de estudo abordada neste trabalho foi no Centro de Capacitação e Pesquisas em Meio Ambiente da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (CEPEMA). O CEPEMA está localizado na cidade de Cubatão, situado na Rodovia Cônego Domênico Rangoni, Km 270, (23°53'11.00"S;46°26'16.30"O) (Figura 12), instalado na área industrial, sudeste do estado de São Paulo, à 50 Km da megacidade e 12 Km do Oceano Atlântico.

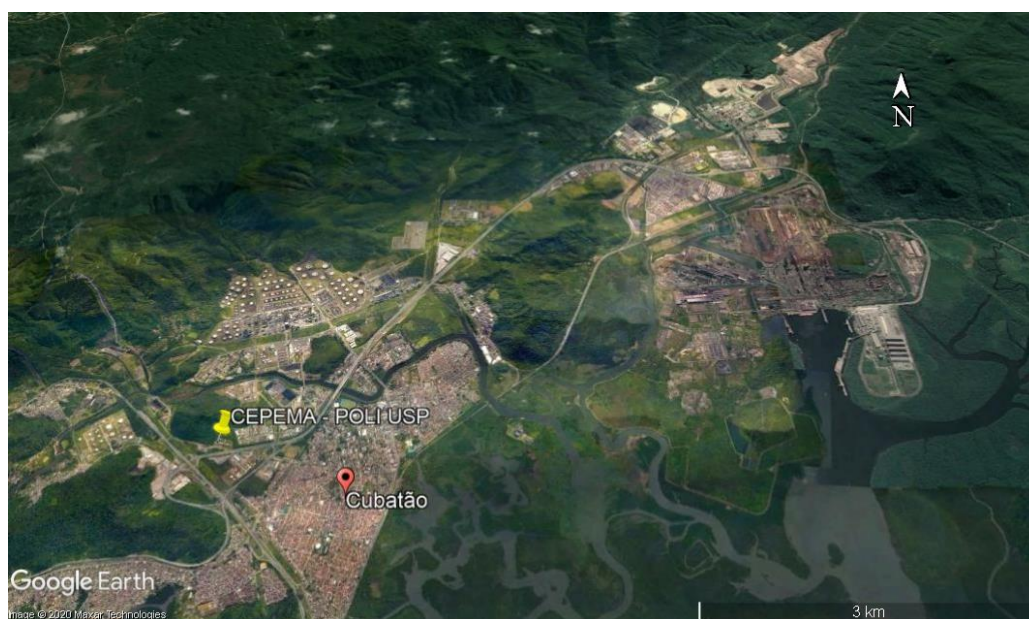


Figura 12 CEPEMA – Centro de Capacitação e Pesquisas em meio ambiente, da escola politécnica da USP. Fonte: Google Earth Pro V 7.3.3.7699 (06 de novembro de 2018). Cubatão, Brasil 23°53'11.00"S de latitude e 46°26'16.30"O de longitude, altitude do ponto de visão 709 m.

Na década de 50 a cidade de Cubatão ganhou o símbolo da transformação do Brasil, atraindo indústrias, sendo economicamente competitiva, fruto do desenvolvimento industrial paulista, bem como federal. Nesta época não houve nenhum plano de orientação para as instalações do parque industrial, uma vez que as indústrias foram se alocando ao sabor das vantagens imobiliárias ou pré-requisitos às suas operações (perto ou longe de núcleos urbanos/cursos d'água, a favor ou contra as correntes de vento). Após mais de 20 anos de emissões não controladas, Cubatão tornou-se a cidade mais poluída do mundo, com episódios graves de poluição do ar. Na década de 80, a mídia a caracterizou como “Vale da Morte”, devido a graves problemas de saúde em idosos e crianças,

e especialmente com o aumento no número de nascimentos infantis anencefálicos (Alonso, 1992; Pires, 2012).

Estas questões levaram o governo a criar programas de controle ambiental, um deles foi a Comissão Especial para Restauração da Serra do Mar na região de Cubatão. Um grande número de estudos e de ações foram realizados cujo objetivo foi reduzir para concentrações aceitáveis as emissões atmosféricas e reabilitar a vegetação nativa das encostas da Serra do Mar (Galvão Filho, 1985; CETESB, 1986). Segundo Alonso e Godinho (1992), ao final de 1990, 206 das 230 fontes de poluição já se encontravam sob controle.

Esta área de estudo foi escolhida devido à proximidade a planta de refinamento de petróleo, Refinaria Presidente Bernardes Cubatão (RPBC), cujo intuito foi o monitoramento de gases fugitivos de seu processo (Figura 13).

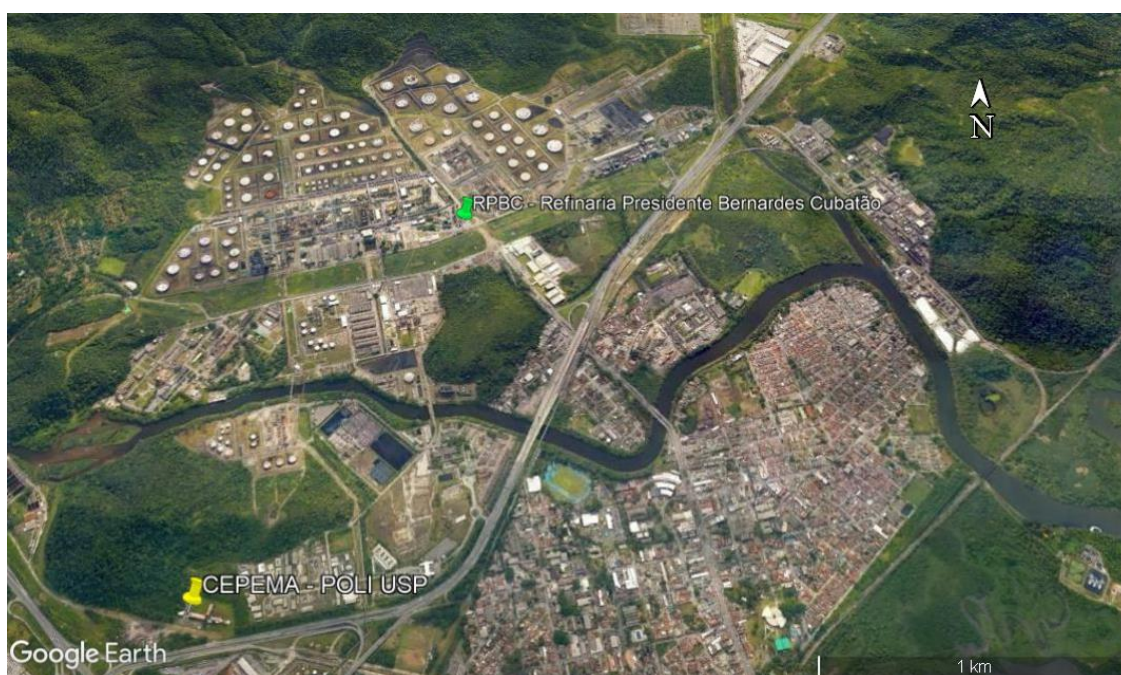


Figura 13 RPBC – Refinaria Presidente Bernardes Cubatão. Fonte: Google Earth Pro V 7.3.3.7699 (06 de novembro de 2018). Cubatão, Brasil 23°52'18.98"S de latitude e 46°25'47.57"O de longitude, altitude do ponto de visão 709 m.

4.2 Lidar rotacional, vibracional Raman

A baixa intensidade dos sinais de retroespalhamento Raman requer uma configuração específica da técnica LIDAR sendo necessário um transmissor a laser

de alta potência e um sistema altamente eficiente de recepção e detecção. A figura 14 mostra esquematicamente a configuração de um Raman lidar capaz de medir aerossol e metano com três comprimentos de onda emitidos (353, 355 e 396 nm). Este LIDAR consiste em um laser, um expensor óptico e um transmissor de feixe, um telescópio receptor, três canais de detecção para a medição dos sinais Raman de gás metano e nitrogênio e o sinal elástico, uma unidade de aquisição de dados e um computador para armazenamento e análise dos dados. Os requisitos específicos para cada um dos componentes são explicados a seguir.

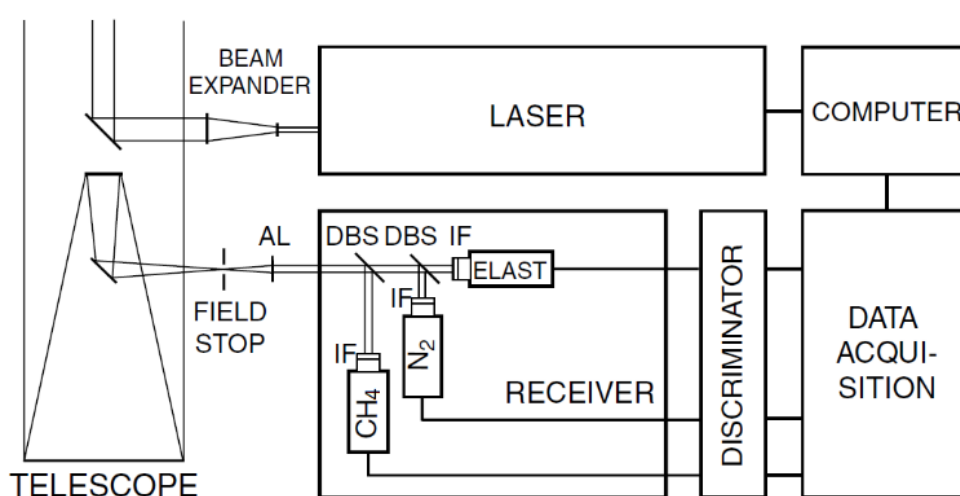


Figura 14 Configuração típica de um LIDAR Raman de metano e aerossol. AL – lentes acromáticas, IF – filtro de interferência, DBS – divisor de feixe dicróico.

4.3.1 Laser

A técnica de Lidar Raman não requer comprimentos de onda de emissão específica ou alta pureza espectral da luz laser emitida, mas uma alta potência de laser e um intervalo eletivo de emissão do comprimento de onda entre 320 e 550 nm devido à dependência com λ_1^{-4} da seção de espalhamento Raman.

O laser Nd:YAG é o mais utilizado na técnica de Lidar Raman (Goldsmith et al, 1998; Dietrich et al, 2000; Mattis et al, 2002). Seu comprimento de onda primário de 1064 nm podendo ser convertido para 532 e 355 nm por meio de técnicas de duplicação e triplicação da frequência do comprimento de onda primário. Lasers com taxas de repetição de pulso de laser de 20 a 50 s⁻¹ e, energias de pulso de 0,5 a 1,5 J no comprimento de onda primário, resultando em uma potência média maior que 10 W, são tipicamente usados. Para a mesma potência

média, uma energia de pulso maior a uma taxa de repetição de pulso mais baixa pode ser uma configuração mais apropriada para medições diurnas, pois assim é melhorada a relação sinal-ruído das medições.

4.3.2 Expansor de Feixe

Uma divergência típica do feixe de laser é aproximadamente 1 mrad deve ser reduzida por meio de um expansor de feixe apropriado com a finalidade de permitir um campo de visão estreito do telescópio contribuindo para diminuir a incidência da luz de fundo e, assim, melhorar a relação sinal-ruído. O expansor de feixe de fator n reduz a divergência pelo mesmo fator. Um fator de redução típico para o expansor de feixe é $n = 10$, porém, a redução da divergência para menos de 0,1 mrad não melhora as características dos sistemas LIDAR posicionados na superfície terrestre porque a turbulência na baixa troposfera leva a uma divergência de feixe efetiva maior (Weitkamp, 2005).

Espelhos ou lentes de telescópios podem ser usados como expansores de feixe. É necessário um revestimento de superfície no caso dos refletores de espelho por conta da alta refletividade do laser no comprimento de onda de emissão. As lentes precisam de um revestimento antirreflexo para evitar a reflexão das superfícies na cavidade do laser. Uma óptica acromática também será necessária se a luz for emitida em mais de um comprimento de onda.

4.3.3 Telescópio

Os telescópios receptores de diâmetros da ordem de 0,5 a 1m são normalmente usados nos sistemas Raman. Um diafragma no ponto focal do telescópio determina o campo de visão do receptor (RFOV). O RFOV é normalmente um fator de 2-10 vezes maior que a divergência do feixe do laser. Um compromisso deve ser encontrado entre um valor pequeno de RFOV necessário para uma melhor supressão do ruído de fundo e um valor grande RFOV para manter um ajuste estável do feixe de laser dentro do RFOV, garantindo uma intensidade de sinal suficiente a curtas distâncias.

No projeto do telescópio, deve-se ter cuidado com o fator de sobreposição entre o RFOV e feixe de laser, o qual é influenciado pela divergência

do feixe de laser, o RFOV, as propriedades de imagem do telescópio (profundidade de foco), sombras geométricas do espelho secundário e de montagens dentro do RFOV, e o ângulo de inclinação relativo entre o raio laser e o eixo óptico do telescópio.

4.3.4 Óptica do receptor

A óptica do receptor por trás do telescópio deve ser otimizada para alta transmissão dos sinais Raman. Além disso, a luz elasticamente retroespalhada nos canais Raman deve ser suprimida. Os divisores de feixes dicróicos e os filtros de interferência são usados principalmente para este fim (Goldsmith *et al*, 1998; Dietrich *et al*, 2000; Mattis *et al*, 2002). Os divisores de feixes dicróicos refletem a luz de uma certa faixa de comprimentos de onda com alta eficiência, enquanto transmitem luz de outras regiões espectrais. Filtros de interferência com uma largura de banda menor que 0,5 nm, uma transmissão de pico de 50 - 70% e uma excelente supressão fora de banda tornaram-se disponíveis durante a última década. Eles são uma das razões pelas quais hoje em dia a técnica de LIDAR Raman se mostra muito estável e robusta tornando-se um bom candidato para observações rotineiras e automatizadas.

3.3.5 Sistema de Aquisição de dados

Fotomultiplicadores (PMT) no modo contagem de fótons são normalmente usados nos sistemas lidar Raman, pois é necessário uma alta eficiência quântica e baixo ruído. Na região ultravioleta, uma eficiência quântica de 25% e uma taxa de ruído de fundo menos que 5 s^{-1} pode ser alcançada. Os pulsos de saída do detector podem ser pré-amplificados antes da discriminação e da aquisição. Para iniciar a aquisição de dados com precisão no momento em que o pulso do laser entra na atmosfera, pode ser usado um sinal de disparo de um detector (fotodiodo rápido) que detecta uma fração do pulso de saída.

Toda a cadeia de detectores da fotomultiplicadora para o sistema de aquisição de dados deve permitir taxas de contagem maiores ou iguais a 250 MHz ou um tempo morto menor ou igual a 4 ns. Então, assumindo a estatística de Poisson para a distribuição temporal de fótons retroespalhados, os efeitos do tempo morto não influenciarão significativamente as taxas de contagem menores ou iguais a 10 MHz. Por conseguinte, a taxa de contagem máxima deve ser limitada a cerca

desse valor por redução de sinal apropriada, por exemplo, inserindo filtros de densidade neutra. A correção do tempo morto é possível até cerca de 80 MHz, se o comportamento do tempo morto do sistema for exatamente conhecido (Donovan *et al*, 1993; Whiteman , 2003). Sob condições de luz do dia e no alcance próximo, os sinais Raman também permitem a detecção analógica. Uma combinação de detecção de contagem de fótons e analógica pode ajudar a aumentar a faixa dinâmica do sistema (Whiteman *et al*, 2002).

3.3.6 Descrição do sistema

O sistema lidar, utilizado neste trabalho, foi projetado para permitir as medições de aerossol, metano e compostos orgânicos. O lidar é baseado em um laser Nd: YAG triplicado com uma taxa de repetição de 20 Hz e energia de pulso de 70 mJ a 355 nm. A luz retroespalhada é coletada por um telescópio newtoniano de 30 cm de abertura. O sinal óptico é entregue ao módulo de detecção por meio de uma fibra óptica. O lidar contém dois módulos de detecção separados. Um é um módulo de três canais (TCM) para detecção de retrodispersão elástica a 355 nm, retrodispersão rotacional Raman a 353,9 nm e dispersão vibracional por metano de Raman a 396 nm. Outro é um espectrômetro de 32 canais para a medição de fluorescência. A fibra óptica pode ser alternada entre os módulos de detecção para tarefas específicas. O sinal óptico da fibra é colimado no TCM por uma lente de sílica e o feixe colimado é separado para os componentes espectrais por dois espelhos dicróicos. Os componentes espectrais são isolados pelos filtros de interferência e detectados pelos R9880 PMTs. As saídas dos detectores são gravadas com resolução de alcance de 7,5 m usando gravadores transitórios Licel que incorporam componentes eletrônicos analógicos e de contagem de fótons. A sobreposição geométrica completa do feixe de laser e do campo de visão do telescópio (FOV) é alcançada a aproximadamente 200 m de altura por 1,0 mrad do campo de visão usado. O TCM permite medições de Mie - Raman aerossol (O'Keefe *et al*, 2012) e Raman metano. O filtro de interferência (Alluxa, CA, EUA) centrado em 393,9 nm de 1 nm FWHM seleciona o grupo de linhas rotacionais Raman de oxigênio e nitrogênio próximo ao ponto isosbestic, para minimizar a dependência da temperatura da seção transversal de espalhamento eficiente. O uso da dispersão rotacional Raman permite aumentar a potência retroespalhada

para mais do que o fator 10 em comparação com o componente vibracional de nitrogênio Raman a 387 nm.

Além disso, a separação dos comprimentos de onda de 353/397 nm por espelho dicróico é mais fácil do que 387/397 nm. A supressão da dispersão elástica de 354,7 nm pelo filtro rotativo Raman está acima de 10^4 , portanto, dois filtros de interferência normalmente instalados foram usados juntos para fornecer mais de 8 ordens de magnitude de rejeição do sinal elástico. O filtro de interferência (Alluxa, CA, EUA) no canal Raman do metano foi centrado em 395,7 nm. A largura de banda do filtro era de 0,3 nm e o pico de transmissão estava acima de 80%. Devido ao retrodispersor Raman com baixo teor de metano, as medições foram realizadas apenas no período noturno. O espectrômetro Licel de 32 canais usa PMT de 32 canais operado no modo de contagem de fótons em combinação com o espectrômetro de grade, possibilitando as medições na faixa espectral de 378 - 555 nm com Resolução de 5,5 nm.

3.3.7 Detector de fluorescência multiespectral

O sistema lidar Raman possui um detector de fluorescência multiespectral que permite a detecção simultânea de múltiplos comprimentos de onda resultantes da fluorescência gerada. O equipamento baseia-se em um multianodo, fotomultiplicador de diodos de metal. Um total de 32 elementos de foto cátodo em conjunto com 32 sistemas de contagem de fótons individuais, os quais fornecem dados bidimensionais, de resolução espectral e espacial (figura 15).

No módulo estão integrados um alimentador de alta tensão, um discriminador ajustável e um disparador lógico. Uma interface Ethernet é usada em conjunto com o software desenvolvido em ambiente LabVIEW para controlar a medição e ler os dados adquiridos.

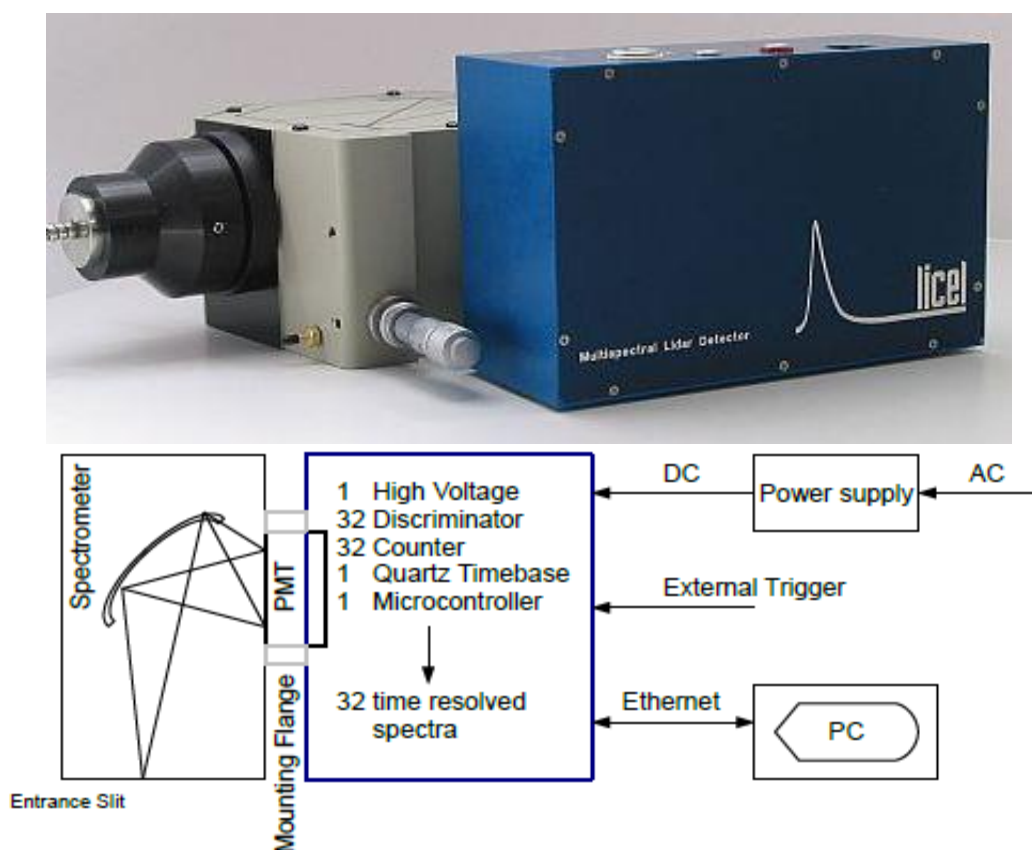


Figura 15 Detector multiespectral desenvolvido pela Licel e diagrama esquemático do equipamento.

O contador contém um microcontrolador que recebe seus comandos pela Ethernet, o qual define a tensão para a PMT e o nível do discriminador. Este transmite o espectro médio de resolução temporal pela Ethernet para o computador (PC). O contador de 32 canais recebe os sinais de ânodo brutos do PMT. Este também fornece alta voltagem controlada por software para o PMT. Os 32 sinais crus são então amplificados e alimentados ao discriminador. O nível de limite é controlado por software. Por trás dos 32 discriminadores estão 32 contadores que contam os fótons individuais para cada canal individualmente. Começando com um gatilho externo, as contagens de todos os 32 canais são registradas. Uma base de tempo fixa baseada em quartzo será usada para ler todos os 32 contadores em paralelo. O microcontrolador calcula a média dos espectros em vários eventos de disparo. Uma vez que dados suficientes tenham sido adquiridos, os espectros resumidos podem ser transferidos para o PC (Veselovskii *et al*, 2019).

Esta configuração permite que um único sistema funcione como um Lidar Raman, de Fluorescência e de Temperatura.

A figura 16 mostra o espectrôscópio e o módulo detector para a caixa de detecção de fluorescência. O detector de feixe multiespectral, fornecido pelo Licel, permite a detecção simultânea de múltiplos comprimentos de onda do espectrômetro. O módulo detector pode ser combinado com vários espectrógrafos de campo plano e, assim, fornece medições de fluorescência de gases traços, como o CH₄.



Figura 16: Espectrômetro (esquerda) e módulo detector (direita) que compõem o detector multiespectral da Licel.

4.3 Metodologia Raman

A técnica lidar Raman, quando empregada em medições de perfis de coeficientes de extinção de aerossóis atmosféricos, apresenta grandes vantagens quando comparada à técnica de retroespalhamento elástico. Na técnica de retroespalhamento elástico, os coeficientes de retroespalhamento e extinção do aerossol devem ser determinados a partir de um único sinal medido. O sinal de retroespalhamento inelástico é afetado apenas pelo termo de extinção do aerossol, mas não pelo seu retroespalhamento (Ansmann e Riebessell, 1992). Em outras palavras, o termo retroespalhamento devido às partículas não aparecerem na equação lidar Raman, que é dada por:

$$(\Delta\lambda_{Ra}, r) = P_0 \frac{c\tau}{2} \frac{A}{r^2} \beta_{Ra}(\lambda, r) \exp \left\{ - \int_0^r [\alpha(\lambda, r') + \alpha(\lambda_{Ra}, r')] dr' \right\} \quad (II)$$

em que β_{Ra} representa a dispersão Raman de moléculas, $\alpha(\lambda, r)$ o coeficiente de extinção no caminho do laser do comprimento de onda de λ , $\alpha(\lambda_{Ra}, r)$ o coeficiente de extinção no caminho do laser com um comprimento de onda Raman, λ_{Ra} . A partir da equação (II) é obtido o coeficiente de extinção de aerossóis para o sistema Lidar Raman. O coeficiente de retroespalhamento molecular $\beta_{Ra}(\lambda, r)$ pode ser calculado por meio da densidade molecular N_{Ra} , que para medições de Raman é geralmente obtida pela densidade molecular de N_2 , e também usando a seção de choque molecular diferencial para o processo de espalhamento Raman com comprimento de onda λ e com um ângulo de espalhamento de 180° , de modo que

$$\beta_{aer}(\lambda, r) = N_{Ra}(r) \frac{d\sigma(\lambda, \pi)}{d\Omega} \quad (III)$$

A seção de choque molecular diferencial e a densidade molecular podem ser obtidas usando radiossondas ou perfis de temperatura e pressão atmosférica padrão. Após inserir a equação (III) na equação (II) e realizar algumas manipulações algébricas, obtém-se a equação para o coeficiente de extinção de aerossóis (IV) (Cao *et al*, 2013; US-EPA, 2012), de modo que

$$\alpha_{aer}(\lambda, r) = \frac{\frac{d}{dr} \left\{ \ln \left[\frac{N_{Ra}(r)}{X(\lambda_{Ra}, r)} \right] \right\} - \alpha_{mol}(\lambda, r) - \alpha_{mol}(\lambda_{Ra}, r)}{1 + \left(\frac{\lambda}{\lambda_{Ra}} \right)^{\ddot{a}(r)}} \quad (IV)$$

onde $X(\lambda_{Ra}, r)$ é o sinal Raman corrigido pela distância ao quadrado, o qual tem o objetivo de reduzir a atenuação do sinal retroespalhado. O termo $\ddot{a}(r)$ definido como Expoente de Ångström, descreve a taxa de dependência dos coeficientes de extinção em relação ao comprimento de onda

$$\frac{\alpha_{aer}(\lambda, r)}{\alpha_{aer}(\lambda_{Ra}, r)} = \left[\frac{\lambda_{Ra}}{\lambda} \right]^{\ddot{a}(r)} \quad (V)$$

Assim, torna-se possível obter o perfil de extinção da atmosfera usando a equação (V) sem que seja feita nenhuma suposição a priori. O coeficiente de retroespalhamento de partículas pode ser determinado usando os sinais elásticos e inelásticos medidos. Se dois pares de sinais $P\lambda$ e $P\lambda_{Ra}$ são necessários para uma altura de referência, essa altura é escolhida de forma a garantir apenas a presença do sinal molecular (Ansmann e Riebesell, 1992; Weibring *et al*, 1998).

$$\frac{P(\lambda_{Ra,r_0}) P(\lambda, r)}{P(\lambda, r_0) P(\lambda_{Ra,r})} \quad (VI)$$

Ao inserir as respectivas equações lidar para os quatro sinais e reorganizar a equação, o coeficiente de retroespalhamento de partículas é obtido pela técnica de Raman.

$$\begin{aligned} \beta_{aer}(\lambda, r) = & -\beta_{mol}(\lambda, r) + [\beta_{aer}(\lambda, r_0) + \beta_{mol}(\lambda, r_0)] \times \\ & \times \frac{P(\lambda_{Ra,r_0}) P(\lambda, r) N_{Ra}(r)}{P(\lambda, r_0) P(\lambda, r) N_{Ra}(r_0)} \times \\ & \times \frac{\exp\left\{-\int_{r_0}^r [\alpha_{aer}(\lambda_{Ra}, r') + \alpha_{mol}(\lambda_{Ra}, r')] dr'\right\}}{\exp\left\{-\int_{r_0}^r [\alpha_{aer}(\lambda, r') + \alpha_{mol}(\lambda, r')] dr'\right\}} \end{aligned} \quad (VII)$$

Assim, usando as equações (IV) e (VII), é possível determinar os valores da razão lidar para o perfil atmosférico, uma razão que relaciona o coeficiente de extinção e de retroespalhamento, sem nenhuma suposição feita a priori, de modo que:

$$LR_{aer}(\lambda, r) = \frac{\alpha_{aer}(\lambda, r)}{\beta_{aer}(\lambda, r)} \quad (VIII)$$

A concentração de metano é calculada usando a abordagem de normalização pelo sinal de nitrogênio (O'Keefe *et al*, 2009; Baray *et al*, 2018). A intensidade dos sinais Raman, recebidos pelo sistema lidar, de metano e nitrogênio são dados por

$$P_S(\lambda_1) = P_t \frac{c\tau}{2} N_1 \left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_1 \frac{A}{R^2} \eta(\lambda_1) T(\lambda_0) T(\lambda_1) \quad (IX)$$

$$P_S(\lambda_2) = P_t \frac{c\tau}{2} N_2 \left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_2 \frac{A}{R^2} \eta(\lambda_2) T(\lambda_0) T(\lambda_2) \quad (X)$$

no qual o subscrito 1 se relaciona com o metano e seu canal de detecção, e o subscrito 2 se relaciona com o nitrogênio e seu canal de detecção.

As variáveis nessas equações são:

P_t : intensidade do sinal recebido;

c : velocidade da luz;

τ : duração do pulso do laser;

N_1, N_2 : densidade do metano e do nitrogênio respectivamente;

$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_1, \left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_2$: secção de retroespalhamento Raman do metano e do nitrogênio respectivamente;

A : área efetiva do receptor;

R : distância;

$\eta(\lambda)$: fator de eficiência óptica do sistema para um dado λ ;

$T(\lambda)$: transmissão atmosférica unidirecional para um dado λ ;

λ_0 : comprimento de onda incidente;

As saídas de tensão nos dois canais receptores são dadas por

$$V_1 = P_s(\lambda_1)S(\lambda_1)Z_1$$

(XI)

$$V_2 = P_s(\lambda_2)S(\lambda_2)Z_2$$

(XII)

no qual $S(\lambda)$ é a sensibilidade do detector nos respectivos comprimentos de onda, e Z representa o valor da impedância nos respectivos canais, convertendo as correntes do detector em tensões de saída. Essa conversão é feita automaticamente pelos componentes eletrônicos do sistema Licel.

A relação k das tensões de saída dos dois canais é dada por

$$k = \frac{V_1}{V_2} = \frac{N_1 \left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_1 \eta(\lambda_1) T(\lambda_1) S(\lambda_1) Z_1}{N_2 \left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_2 \eta(\lambda_2) T(\lambda_2) S(\lambda_2) Z_2}$$

(XIII)

N_1 , a densidade do metano, pode, portanto, ser expressa como

$$N_1 = \frac{k N_2 \left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_2 \eta(\lambda_2) T(\lambda_2) S(\lambda_2) Z_2}{\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_1 \eta(\lambda_1) T(\lambda_1) S(\lambda_1) Z_1} = k k_1 N_2$$

(XIV)

no qual a identidade do k_1 é auto-evidente.

Na equação (XIV), k é a quantidade medida experimentalmente fornecida pelo sistema lidar em uma dada distância R , e N_2 é a densidade de nitrogênio no mesmo local. Dos termos que compreendem as secções de retroespalhamento Raman, as eficiências ópticas dos canais receptores, as sensibilidades do detector e os valores de impedância podem todos ser determinados experimentalmente através de medições de calibração em concentrações conhecidas de misturas de metano e nitrogênio.

A intensidade do sinal retroespalhado pela atmosfera nos dois comprimentos de onda Raman dependem das condições atmosféricas no momento em que as medições são realizadas. No entanto, supondo que a relação dos dois sinais seja unitária, incorre em um erro de 2% sobre a faixa operacional máxima efetiva do equipamento ou na melhor visibilidade atmosférica. Portanto, a relação N_1/N_2 pode ser determinada a partir da equação (XIV).

Como N_2 , a densidade de nitrogênio, está relacionada com a densidade total do ar N_A por um fator bem estabelecido, que será representada por k_2 , então

$$N_2 = k_2 N_A.$$

(XV)

Para baixas altitudes (até 1000 m acima da superfície), o valor de k_2 é de 0,781 a melhor que 1% na ausência de vapor de água. A concentração máxima de vapor de água a 100% de umidade relativa pode aproximar-se de 2%. Para medições de teste em misturas de metano-nitrogênio puro, o valor de k_2 torna-se 1,0 em vez de 0,781.

Combinando todos os itens acima, a concentração de metano no volume medido é determinada como

$$(CH_4)_{concentração} = \frac{N_1}{N_1 + N_A} = \frac{1}{1 + (N_A/N_1)} = \frac{1}{1 + (N_2/k_2 N_1)} = \frac{1}{1 + (1/k k_1 k_2)}.$$

(XVI)

Com base na definição relatada, foi realizada uma simulação numérica (Veselovskii *et al*, 2018) para estimar a potência do retroespalhamento Raman para a fração do background da mistura metano e nitrogênio. A equação lidar que descreve o número de fótons detectados N_x^{ph} , espalhados pela molécula "x" na distância z devido a um único pulso de laser pode ser escrita como:

$$N_x^{ph}(Z) = O(Z)A_x \frac{E}{h\nu} \Delta Z \frac{S}{Z^2} N_x \sigma_x \exp \left\{ - \int_0^Z (\alpha_L^a + \alpha_L^m + \alpha_x^a + \alpha_x^m) dZ' \right\} \quad (\text{XVII})$$

Onde $O(Z)$ é o fator de sobreposição geométrica, A_x é um fator de eficiência, incluindo a transmissão da ótica e a eficiência quântica dos detectores. E e $h\nu$ são energia do fóton e pulso do laser, ΔZ é a resolução de alcance, S a área de recepção do telescópio, N_x é a concentração da molécula "x" e σ_x é a seção transversal de espalhamento diferencial Raman da molécula "x", α - é o coeficiente de extinção, onde os sobrescritos "a" e "m" indicam as contribuições do aerossol e molecular, respectivamente. Os subscritos "L" e "x" correspondem ao comprimento de onda do laser λ_L e ao comprimento de onda do retroespalhamento Raman λ_x .

A Tabela 3 mostra os parâmetros das moléculas de H₂O, CO₂ e CH₄, como frequência "Shift" Raman e a seção transversal de espalhamento diferencial Raman σ_x , normalizados para a seção transversal de nitrogênio N₂ σ_{N_2} . Os resultados são apresentados para um comprimento de onda de excitação de 337 nm com base em Weber (1979). A tabela também fornece concentrações típicas dos gases na troposfera. A eficiência de detecção da molécula "x" é determinada pelo fator $n_x \times \frac{\sigma_x}{\sigma_{N_2}}$ (n_x é a proporção de mistura da molécula "x"), que é de aproximadamente 10^4 para a molécula de H₂O e cerca de 320 para CO₂. No entanto, para o CH₄, esse fator é cerca de 20 vezes menor do que para o CO₂, portanto, a detecção das concentrações de background de metano exige um poderoso Raman lidar e um tempo de acumulação de sinal significativo.

Tabela.3 Mudança de frequência Raman para moléculas de H₂O, CO₂, CH₄ e suas respectivas seções transversais de espalhamento normalizadas para a seção transversal de nitrogênio. Os resultados são dados para um comprimento de onda de excitação de 377 nm (Weber, 1979). As frações típicas da mistura de gases do background n_x na baixa troposfera e o produto $n_x \times \frac{\sigma_x}{\sigma_{N_2}}$ também é fornecida.

Molécula	Frequência cm ⁻¹	$\frac{\sigma_x}{\sigma_{N_2}}$	Valores típicos de n_x ppm	$n_x \times \frac{\sigma_x}{\sigma_{N_2}}$
H ₂ O	3657	3,1	3x10 ³	~10 ⁴
CO ₂	1285	0,8	400	320
CH ₄	2914	8,2	2	16,4

A fração de mistura de metano proveniente do lidar pode ser calculada a partir da proporção de sinais Raman para CH₄ e N₂ (P_{CH_4} e P_{N_2}), corrigidos para a extinção diferencial de aerossol e molecular:

$$n_{CH_4}(Z) = K \frac{P_{CH_4}}{P_{N_2}} \exp \left\{ - \int_0^Z \left[\alpha_{N_2}^a \left(1 - \left(\frac{\lambda_{CH_4}}{\lambda_{N_2}} \right)^{-4} \right) + \alpha_{N_2}^m \left(1 - \left(\frac{\lambda_{CH_4}}{\lambda_{N_2}} \right)^{-4} \right) \right] dZ' \right\} \quad (XVIII)$$

Nesta equação, λ_{N_2} e λ_{CH_4} são os comprimentos de onda dos componentes Raman do nitrogênio e do metano; $\alpha_{N_2}^a$, $\alpha_{N_2}^m$ são as extinções de aerossol e molecular em λ_{N_2} ; γ é o expoente Ångstrom e K - é a constante de calibração. Em nossas medições, assumimos que a fração de mistura basal de CH₄ é de 2 ppm, como relatado no capítulo 3 e em algumas referências (Kavitha, 2016; Baray, 2018). Este valor foi usado para fins de calibração, uma vez que a sensibilidade do sistema foi capaz de detectar uma fração volumétrica de CH₄ menor que 0.1% (expresso no capítulo 4). A calibração, em princípio, pode ser realizada a partir dos primeiros princípios, utilizando uma lâmpada de calibração com espectro conhecido, como foi feito para lidares de vapor d'água Raman (Venable et al., 2011). A proporção de mistura de metano em (XVIII) é calculada a partir da proporção dos sinais lidar, de modo que os fatores geométricos de overlap sejam pelo menos parcialmente compensados e, portanto, medições abaixo da altura da sobreposição total são possíveis. Ainda precisamos extrapolar o coeficiente de extinção para a região de sobreposição incompleta, no entanto, a influência do termo de extinção diferencial de aerossol em (XVIII) é menor do que

nas medições de vapor de água devido à menor separação de comprimento de onda entre os componentes Raman de nitrogênio e metano.

A partir das observações realizadas, constatou-se que o sinal fica muito atenuado a partir de 2 km de altura. Na modelagem dos coeficientes de extinção de aerossol em 355 nm, foram considerados os valores de extinção de 0,05, 0,1 e 0,2 km⁻¹ sendo que o valor de extinção 0,05 é para uma atmosfera limpa, livre de aerossóis. O número de fótons detectados foi calculado a partir de (XVII) para $\Delta Z = 100$ m, $A_x = 0,1$ e $n_{CH_4} = 2$ ppm. A energia do pulso do laser assumida foi de 50 mJ a 355 nm, o que corresponde à energia do laser durante as observações relatadas. A seção transversal de espalhamento de Raman de nitrogênio de $5,4 \times 10^{-31}$ cm² / sr a 488 nm é retirada de (Penney et al., 1974) e recalculado para 355 nm. Finalmente, assumindo que $\frac{\sigma_{CH_4}}{\sigma_{N_2}} = 8,2$ (Weber, 1979), foi usado o valor de $\sigma_{CH_4} = 1,9 \times 10^{-29}$ cm² / sr a 355 nm. As incertezas estatísticas das medições são determinadas principalmente pelo retroespalhamento fraco do Raman CH₄ e, na ausência de ruído de background, a incerteza pode ser estimada como $\varepsilon \approx \frac{1}{\sqrt{N_{CH_4}^{ph}}}$.

A Fig.17 mostra perfis verticais de incertezas estatísticas, realizadas por Veselovskii (2018) para três valores de coeficiente de extinção de aerossol: 0,05, 0,1, 0,2 km⁻¹ e um tempo médio de sinal de 4 horas. A figura mostra também a taxa de contagem de fótons no canal Raman de metano $V_{CH_4} = N_{CH_4}^{ph} \frac{2\Delta Z}{c}$, onde c é a velocidade da luz. Para a atmosfera limpa ($\alpha_{355} = 0,05$ km⁻¹) as medições com incerteza abaixo de 10% são possíveis até 4 km, enquanto para $\alpha_{355} = 0,2$ km⁻¹ o intervalo correspondente diminui para 3 km. Os resultados da simulação confirmam a necessidade de acúmulo de sinal de longo prazo (várias horas) em medições de metano usando o lidar Raman.

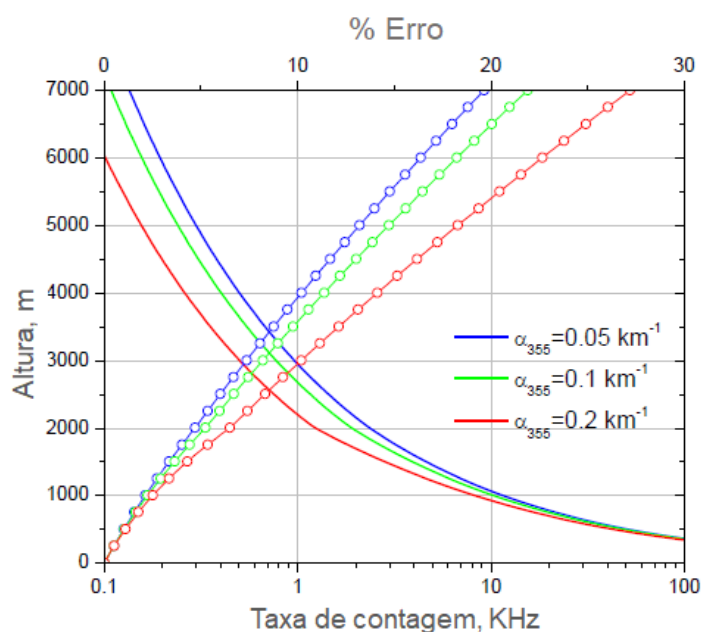


Figura 17 Taxa de contagem de fótons (linhas) e incertezas estatísticas das medições da fração de mistura de metano (linhas + símbolos) para uma concentração de metano de 2 ppm e três valores de coeficiente de extinção de aerossol $\alpha_{355} = 0,05, 0,1, 0,2 \text{ km}^{-1}$. O aerossol se estende de $z = 0$ a $z = 2.000 \text{ m}$. O tempo médio do sinal é de 4 horas.

4.4 Metodologia de espectroscopia de absorção a laser de cavidade

A espectroscopia de absorção a laser de cavidade tem sido amplamente utilizada na detecção de amostras de gás que absorvem luz em comprimentos de onda específicos e, por sua vez, para determinar frações molares até o nível de partes por trilhão (O'Keefe et al, 2009).

Sua estrutura consiste em um laser, que ilumina a cavidade óptica ultrafina, que em sua forma mais simples consiste em dois espelhos altamente refletivos. Quando o laser está em ressonância com um modo de cavidade, a intensidade aumenta na cavidade devido a interferências construtivas. O laser é então desligado para permitir a medição da intensidade da luz em decomposição exponencial que vaza da cavidade. Durante essa decadência, a luz é refletida milhares de vezes entre os espelhos, dando uma extensão efetiva de estrada à extinção na ordem de alguns quilômetros.

Se um gás que absorve luz atinge a cavidade, sua vida média diminui à medida que menos saltos no meio são necessários antes que a luz seja absorvida. Uma configuração de CRDS mede quanto tempo a luz leva para atingir $1/e$ de sua

intensidade inicial e esse "tempo de toque" pode ser usado para calcular a concentração da substância absorvente na mistura gasosa na cavidade.

Supondo que o tempo de comutação da célula de Pockels seja curto em relação ao tempo de decaimento da cavidade, a saída medida da cavidade decai exponencialmente de acordo com a expressão de primeira ordem:

$$I(t) = I_0 \times \exp\left[\frac{-t}{\tau}\right] \quad (\text{XIX})$$

Onde τ é a constante de tempo de decaimento (ringdown) da cavidade. Se a perda de cavidade é devida exclusivamente à transmissão dos espelhos e assumindo que a transmissão de espelho, T , seja dada por:

$$T \approx 1 - R \quad (\text{XX})$$

Então o tempo de decaimento da saída da cavidade pode estar relacionado a R via:

$$\tau = \frac{L}{c} \times \left[\frac{\sqrt{R}}{(1 - \sqrt{R})} \right] \quad (\text{XXI})$$

Onde L é o espelho de separação, c é a velocidade da luz, e $R = R_1 R_2$ é a refletância para configuração de dois espelhos.

A espectroscopia por cavidade é uma forma de espectroscopia por absorção a laser, onde um laser pulsado está preso em uma cavidade altamente reflexiva ($R > 99,9\%$). A intensidade dos pulsos diminuirá em uma porcentagem fixa durante cada ida e volta na célula de detecção, devido a absorção e dispersão pelo meio e perda de refletividade. A intensidade de luz dentro da cavidade é então determinada como uma função exponencial do tempo.

Diferentemente dos arranjos multipassos convencionais, que normalmente são limitados ao comprimento do caminho inferiores a duzentos metros, esta é uma célula de absorção que tira efetivamente do eixo o fóton de laser, para que em média, eles façam milhares de passagens antes de sair da célula. Como um resultado, o comprimento efetivo do caminho óptico pode ser de vários milhares de metros usando alta refletividade de espelhos e, portanto, a absorção medida da luz após a passagem pela cavidade óptica é significativamente aprimorada. Por exemplo, para uma célula composta por dois espelhos de

refletividade de 99,99% espaçados por 25 cm, o comprimento do caminho óptico é de 2500 metros.

Para medições de gás com base na espectroscopia convencional de absorção a laser, um feixe de laser é direcionado através de uma amostra e a taxa de mistura (ou fração molar) de um gás é determinada a partir da absorção medida usando a Lei de Beer, que pode ser expressa:

$$\frac{I_0}{I_v} = e^{-SL\lambda P\phi r} \quad (\text{XXII})$$

onde I_v é a intensidade transmitida através da amostra na frequência ν , I_0 é a intensidade do laser (de referência) antes de entrar na célula, P é a pressão do gás, S é a força da linha de absorção da transição sondada, L é o comprimento do caminho óptico. Nesse caso,

$$\int \phi(\nu) d\nu = 1 \quad (\text{XXIII})$$

Se a largura da linha do laser for muito mais estreita que a largura do recurso de absorção, os espectros de absorção de alta resolução podem ser registrados ajustando o comprimento de onda do laser sobre o recurso detectado.

$$x = \frac{1}{SLP} \int \ln\left(\frac{I_0}{I_v}\right) d\nu \quad (\text{XXIV})$$

Esta estratégia foi comprovada com sucesso na determinação de concentrações de gases em mitigação, contendo várias espécies, em fluxos diferentes a temperaturas e pressões elevadas e em ambientes hostis, sem utilizar gases de calibração ou padrões de referência.

4.4 Procedimento

Ao longo deste estudo a sensibilidade do lidar rotacional, vibracional Raman foi testada para assimilar a interação e o comportamento do sinal inelástico (353 nm e 396 nm) para com as moléculas de N_2 e CH_4 , bem como o sinal elástico (355 nm).

O primeiro passo foi atentar-se ao arranjo geométrico óptico entre o sistema emissor e o sistema receptor, os quais determinam o grau de compressão do sinal (Weitkamp 2005). A função resultante da combinação de todos os efeitos geométricos é chamada de função de sobreposição do campo de visão do receptor do feixe de laser, ou função overlap. Seu valor é zero no lidar e se torna unidade quando o feixe de laser é completamente visualizado no detector.

Levando em consideração que o estudo realizado foi com um lidar biaxial, onde os eixos ópticos são espacialmente separados, apenas parte do sinal de retorno real é medida. Para que isso seja minimizado, aprimorando a entrada do caminho óptico no campo de visão do telescópio, foi necessário realizar o alinhamento do sistema tornando a função overlap, para distâncias adjacentes, mais próxima possível do campo de visão do receptor. Utilizando um osciloscópio faz-se o ajuste entre amplitude e frequência de modo a indicar uma boa função de overlap.

O segundo passo importante que foi tomado, foi avaliar o comportamento eletrônico do sistema de detecção, medindo a corrente escura. Após cobrir totalmente o telescópio e a caixa de detecção óptica com um tecido preto, a fim de evitar que qualquer radiação atinja o sistema de detecção, o sistema foi colocado em funcionamento e verificou-se a resposta exibida pelas PMTs e pelo APD durante o período de 10 minutos. Para realizar o teste da CE também foi necessário que todos os parâmetros de medições, tais como a tensão aplicada aos detectores, frequência de repetição e potência do laser fossem configurados em condições normais das medições (Guerrero-Rascado, 2014). A terceira etapa é decidir a estabilidade do sinal relacionada ao número de shots. É importante determinar o número de shots que o registrador transiente acumula para gerar um arquivo com a média dos sinais acumulados. Para cada disparo é realizada uma medida completa do perfil atmosférico ao longo do caminho óptico do laser. Quanto maior o número de disparos do laser, maior o intervalo de integração e mais medidas são realizadas em um único perfil, gerando maior estabilidade do sinal nesse arquivo (Facundes, 2015). Neste caso a resolução temporal adotada foi de 30 e 60 minutos. A quarta etapa está ligada a angulação ideal e a qual é associada a topografia da região. Na RMSP foi notado muito transporte atmosférico, onde foi utilizada uma angulação mais elevada. No caso de Cubatão, a topografia da região não contribui tendo a serra do mar muito próxima do local da medida, foram

utilizadas angulações menores. Neste caso, o intuito foi adquirir dados de gases fugitivos do processamento de petróleo, o que também levou a angulação estudada ser menor. As condições meteorológicas são um fator importante, uma vez que o sistema não pode operar com chuva, neblina e baixa nebulosidade.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Montagem e configuração do sistema Lidar Raman

O sistema lidar rotacional vibracional Raman é um sistema inovador, único no Brasil e o segundo em escala global. Tal sistema possui a versatilidade em obter dados de sensoriamento remoto Raman e fluorescência. A figura 18 mostra o sistema completo, com todos os componentes conectados, em meados de Setembro de 2017.



Figura 18 Sistema lidar rotacional-vibracional Raman após montagem completa de seus componentes.

O sistema principal foi projetado com a ajuda de engenheiros ópticos especializados da empresa russa OptoSystems. Os componentes eletrônicos foram adquiridos da Licel, empresa alemã especializada em hardware e software de processamento para sistemas lidar, e o sistema de transmissão, laser e fonte, foram fornecidos pela Quantel, tradicional empresa francesa dedicada à fabricação de lasers para aplicações científicas e industriais.

A fonte de energia do laser, composta por um laser Nd: YAG (modelo Q-smart 450 da Quantel SA) que opera no comprimento de onda 355 nm, possui taxa de repetição fixa de 20 Hz e energia por pulso de 400 mJ no comprimento de onda fundamental. A primeira etapa da configuração foi a verificação do pulso de energia

e da potência do laser, mostrado na Figura 19, revelando uma energia máxima de 120 mJ.

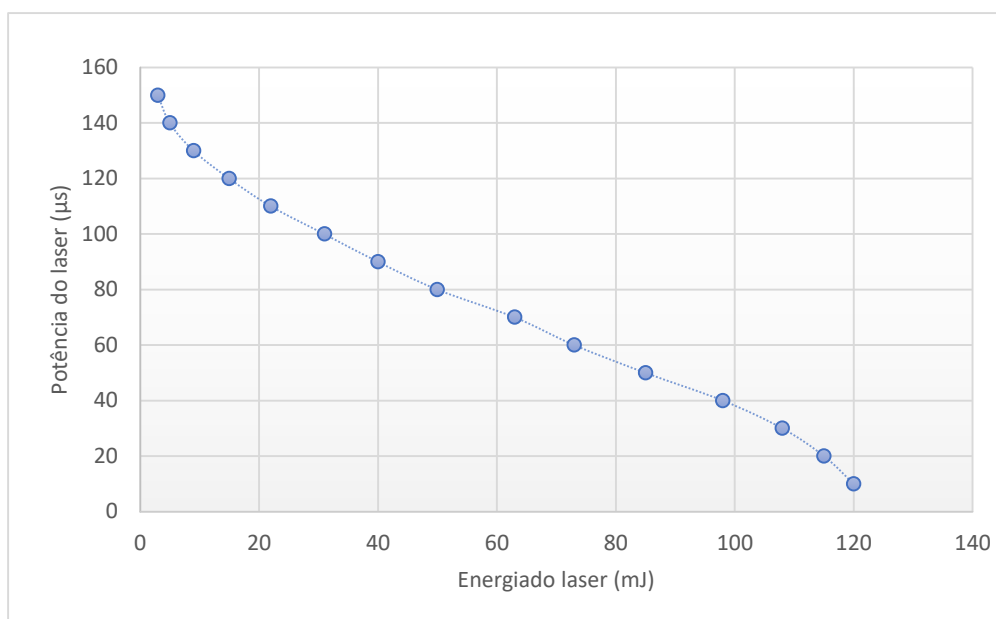


Figura 19 Energia de pulso em função da potência do laser.

A segunda etapa a ser configurada foi a detecção do sinal das três fotomultiplicadoras (PMT). A caixa de detecção PMT Raman foi projetada com três canais (355, 353 e 394 nm). O primeiro canal para detecção elástica de aerossóis, o segundo para detecção do espectro Raman do nitrogênio, que servirá como sinal de referência, e o último para detecção dos sinais Raman vibracionais e rotacionais do metano. Com o apoio de um Osciloscópio de fósforo digital (Tektronix, TDS 580D), foi possível constatar que a intensidade do sinal das fotomultiplicadoras é adequado para as medidas que seriam realizadas. A Figura 20 ilustra o sinal primário obtido no procedimento de verificação.

A terceira e a quarta etapas foram as configurações do espectroscópio e software de aquisição, respectivamente, sendo ambas foram realizadas simultaneamente. Para a montagem do espectroscópio e do módulo detector da caixa de detecção de fluorescência, foi necessária a instalação do software de aquisição espectroscópio.

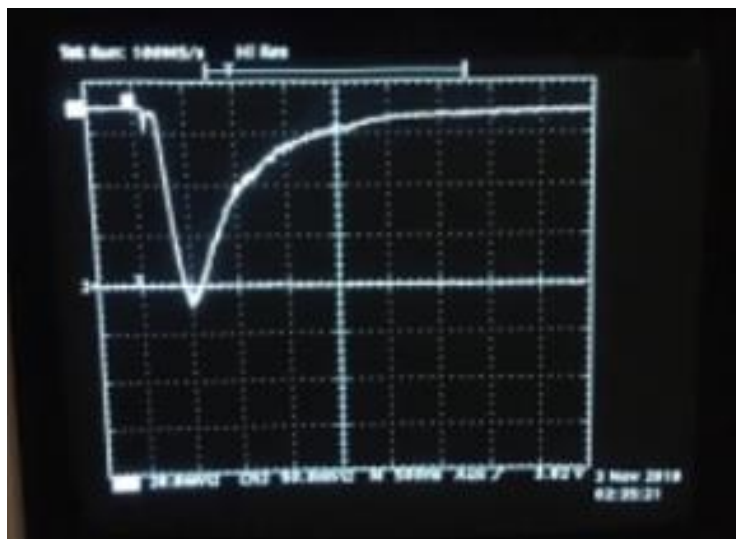


Figura 20 Ilustração da intensidade do sinal característico obtido nas fotomultiplicadoras, medida por um osciloscópio.

A Licel fornece um pacote de módulos de software para configurar o Detector Licel Multispectral Lidar para operação em rede. Esses módulos de software são escritos na linguagem LabVIEW G. Após a configuração adequada dos módulos de software, foi possível adquirir as distribuições de altura de pulso para todos os 32 canais ou canais selecionados do Detector Lidar Multiespectral Licel.

A Figura 21 A mostra os gráficos 3D da aquisição preliminar realizada apenas para a configuração do sistema. Vários parâmetros podem ser definidos durante a aquisição preliminar, como tensão de operação e faixa de cada canal específico.

A Figura 21 B mostra dois indicadores de exibição para a mesma aquisição, um para cada canal individual e outro para plotagem de contorno multidimensional. Para cada canal individual, a taxa média de contagem é exibida. A faixa de integração do display espectral também pode ser ajustada durante a aquisição preliminar. Isso pode ser definido pelo switch Channel Display em Index ou Wavelength (Figura 22).

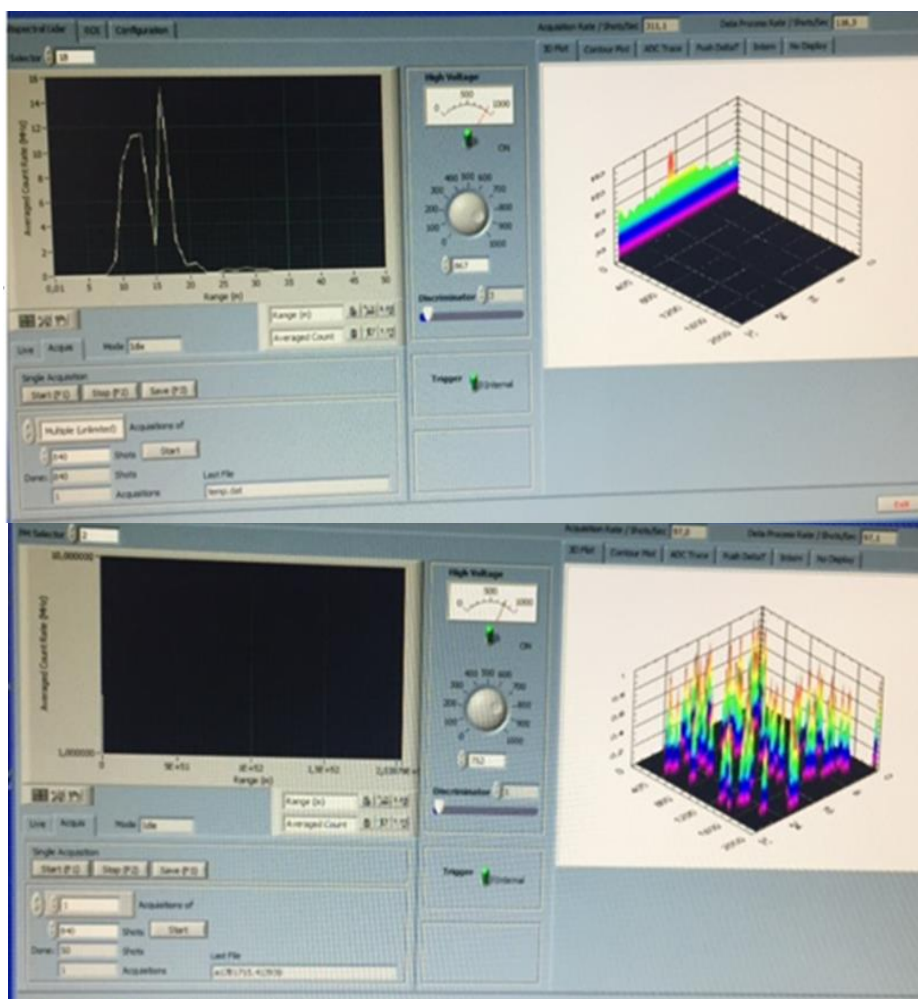


Figura 21 A Plotagem 3D de um procedimento de aquisição preliminar

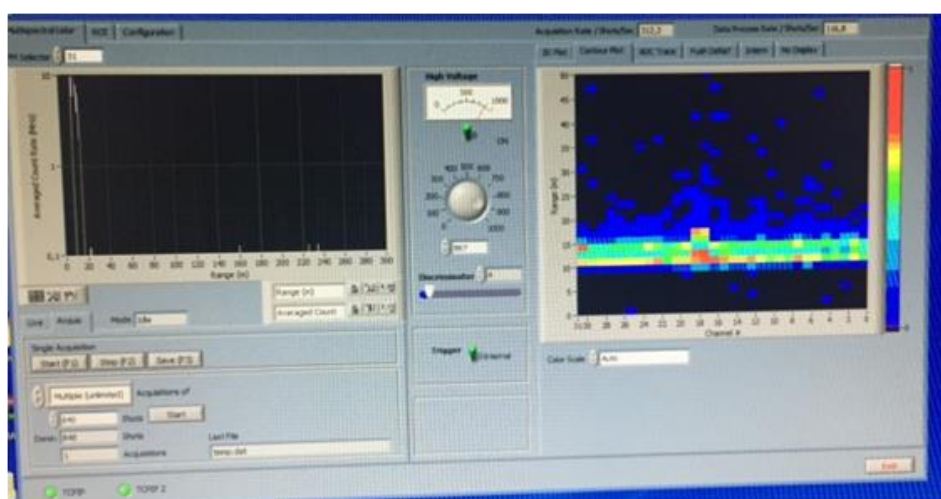


Figura 21 B Contorno multidimensional de um procedimento de aquisição preliminar

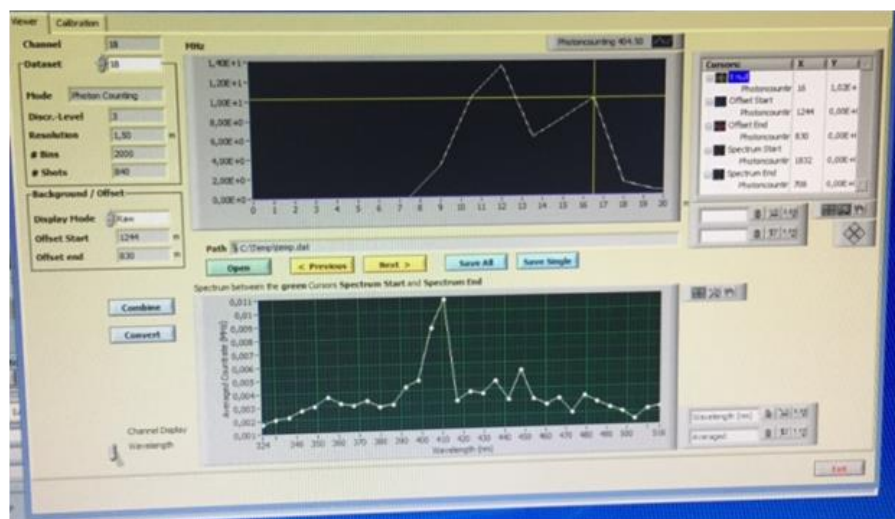


Figura 22 Tela de integração espectral

5.2 Calibração da fonte de fluorescência

O espectrômetro de fluorescência é uma poderosa ferramenta analítica, considerando ser um método altamente sensível e seletivo, tanto para análises quantitativas quanto qualitativas. Por esse motivo, o sinal de fluorescência tem a desvantagem da necessidade de padronização ou calibração, prévia ao uso. Para uma calibração típica, os espectrômetros costumavam usar lâmpadas de calibração apenas para iluminar o espectrômetro e a posição da linha de calibração dos comprimentos de onda (λ) conhecidos. Para uma função de calibração procurada com altos rendimentos, é necessário um ajuste polinomial de ordem quadrática ou superior aos dados. Nesse caso, uma lâmpada de calibração de vapor de mercúrio (Hg) de média pressão (Philips HP de 250 W) foi usada conforme apresentado no esquema da Figura 23 A. A lâmpada de Hg (Figura 23 B) fornece uma linha de emissão em um λ de trabalho específico (CH_4), para os espectros dos 32 canais de fluorescência. As bandas de fluorescência são ajustáveis, para operação entre UV e banda visível, acima de 350 nm, visando a realização de medições atmosféricas.

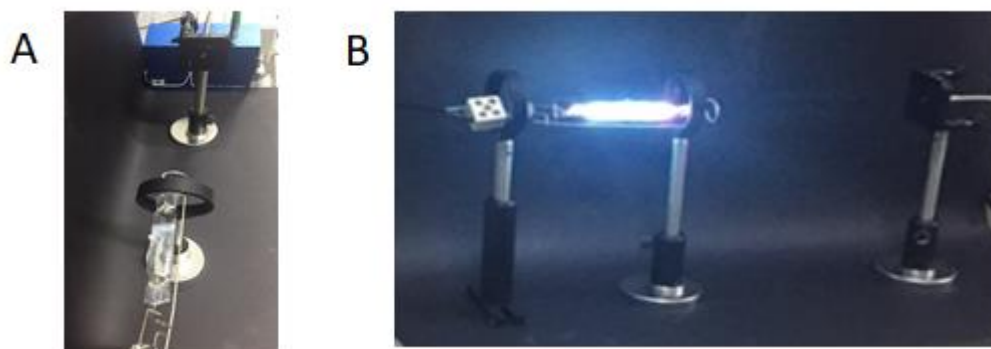


Figura 23 Esquema de calibração do espectrômetro de fluorescência (A) e lâmpada de Hg de média pressão (B).

5.3 Teste da fonte de fluorescência

O primeiro teste de fluorescência foi realizado nas dependências do IPEN, fixando um ângulo de 45° com o sistema voltado para a atmosfera, onde o objetivo foi a coleta de dados de intensidade de luz em diferentes condições (dia, noite, com céu claro ou com nuvens) para emissão de laser no comprimento de onda de 355 nm. A figura 24 apresenta dois exemplos do tipo de informação primária coletada. Podemos observar que durante o dia (Figura 24 A) a interferência da luz solar é intensa, considerando que o CH_4 é um gás traço a fluorescência deste compete com a radiação solar, impedindo de ser analisado com eficiência. Quando comparado ao teste realizado no período noturno (Figura 24 B), foi possível observar os espectros de fluorescência sem interferência. Isto leva a crer que uma maior potência na fonte laser do sistema poderia contemplar a aquisição de fluorescência atmosférica durante o período diurno.

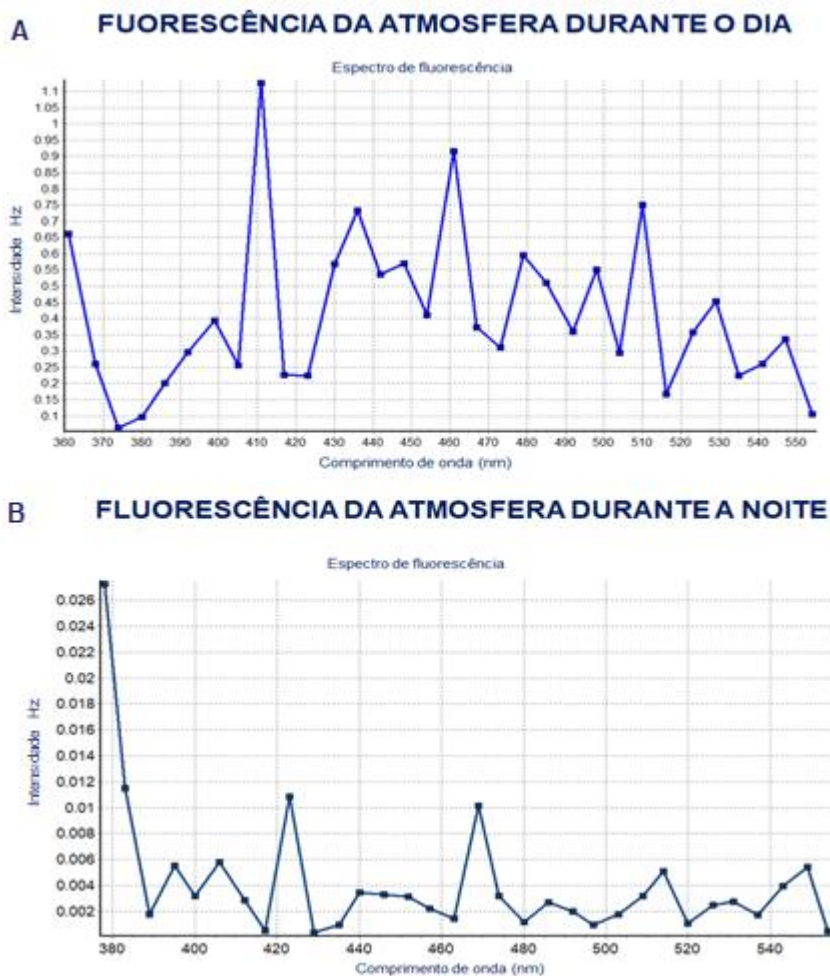


Figura 24 Exemplos de espectros de fluorescência atmosférica coletados durante o dia (A) e durante a noite (B), em condições de céu claro.

A eficiência de detecção de fluorescência atmosférica, realizada com o sistema lidar Raman rotacional-vibracional, durante o período noturno, com poucas nuvens, ocorreu em 13/09/2018. Esta aquisição respeitou a ordem de configuração do sistema expresso na tabela 4. Nota-se a provável detecção de bioaerossóis (fungos) e água (Figura 25), uma vez que é constatada a presença de fluorescência no comprimento de onda 465 nm e 408 nm respectivamente. A escala de cor é diretamente proporcional a intensidade fluorescente.

Tabela 4 Configuração do sistema para aquisição realizada no dia 13/09/2018.

Data da aquisição	13/09/2018
Ângulo de Inclinação	45°
Canal- 355 nm	Tensão 700 V
Taxa de repetição do Q -Switch	20 Hz
Atraso no FL-Q-Switch	50 μ s
# Shots	1200

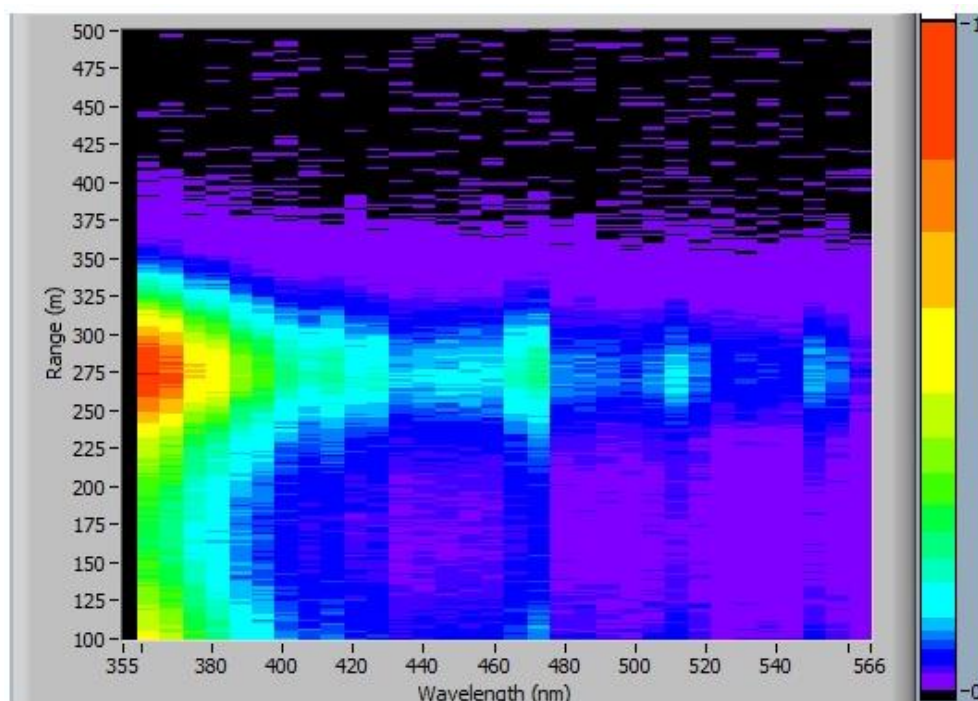


Figura 25 Sinal de espalhamento Raman da molécula de água e fluorescência de bioaerossóis detectado em 13/09/2018.

A investigação do perfil da fração de CH_4 na atmosfera prosseguiu sem o uso de fluorescência, pois foi necessário consolidar a técnica de Raman no novo sistema. Contudo, a técnica de fluorescência induzida por laser mostrou-se favorável na detecção de moléculas de baixa intensidade de sinal e concentração na baixa troposfera (até 500 m). A partir de tais resultados, é possível observar que a continuação dos estudos neste segmento torna-se favorável.

5.4 Aquisição de dados

Os resultados que serão apresentados a seguir são produtos de várias campanhas realizadas na RMSP ao longo do período de doutoramento. Foram 264 horas de aquisição de dados distribuídos em quatro sítios de análise dentro da RMSP (Figura 26).

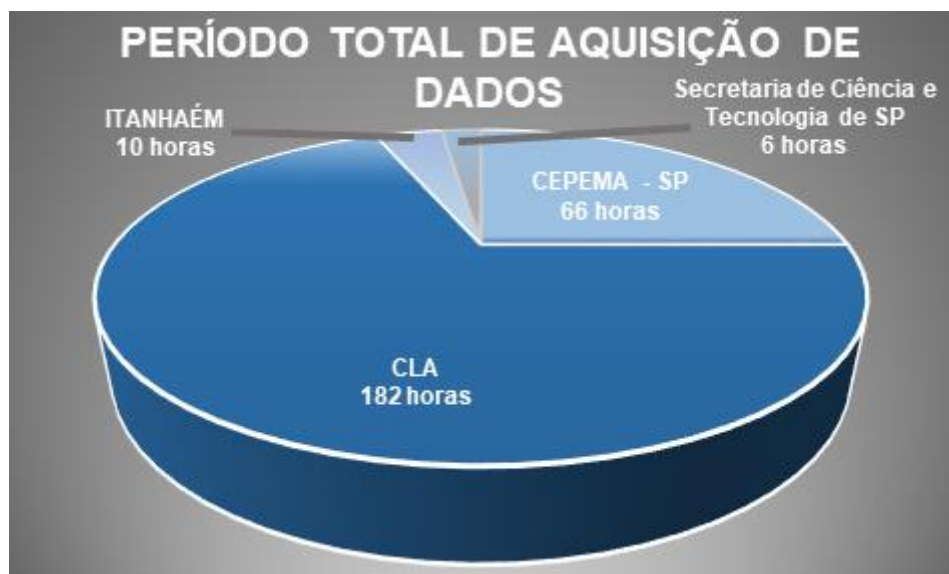


Figura 26 Período total (horas) de aquisição de dados de CH₄ durante o doutoramento.

Um teste preliminar foi realizado com o objetivo de verificar a capacidade do limite de detecção de metano em um vazamento simulado na atmosfera. Os experimentos exploratórios foram realizados em um túnel improvisado, que consistia em um corredor vazio com uma seção retangular (cerca de 3 por 3 m), na qual um cilindro de metano era descarregado a uma pequena taxa constante (Figura 27). A concentração de metano no local de descarga foi monitorada com um cromatógrafo a gás calibrado (Figura 27 B), com um limite de detecção de 0,1% (fração volumétrica). O sistema lidar (Figura 27 A) foi posicionado a uma distância de 45 m da fonte de emissão. A figura 28 mostra os resultados obtidos para o sinal medido pelo sistema (espalhamento Raman a 396 nm) em função da distância do sistema lidar. O cromatógrafo, que estava a 45 m do lidar, não detectou a presença de metano no ar, no entanto, o sistema lidar Raman foi capaz de expressar claramente o sinal correspondente ao metano, que tem um perfil padrão correspondente à dispersão ao longo do túnel. Dentre os valores mostrados no

gráfico, as distâncias menores que 20 m devem ser descartadas, pois estão fora do limite de detecção do sistema operacional.

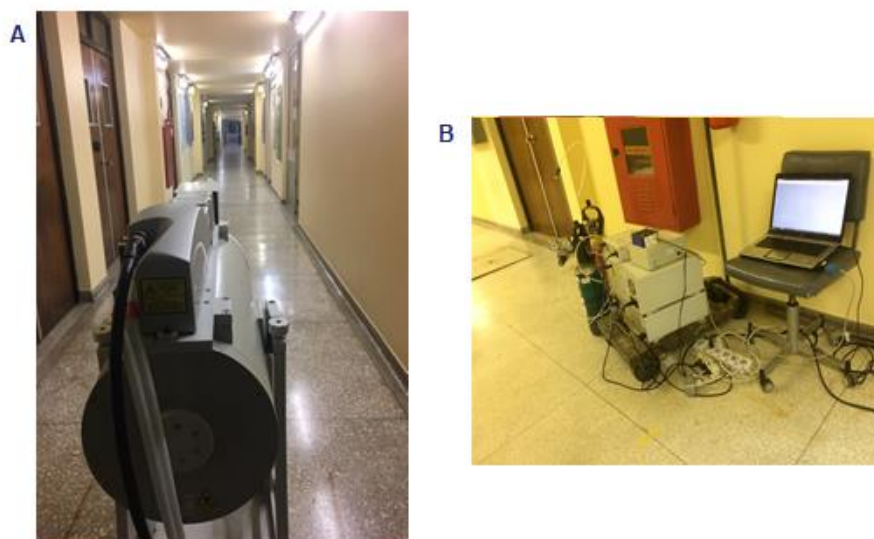


Figura 27 Teste preliminar em um túnel com vazamento controlado de CH_4 com auxílio de cromatógrafo gasoso.

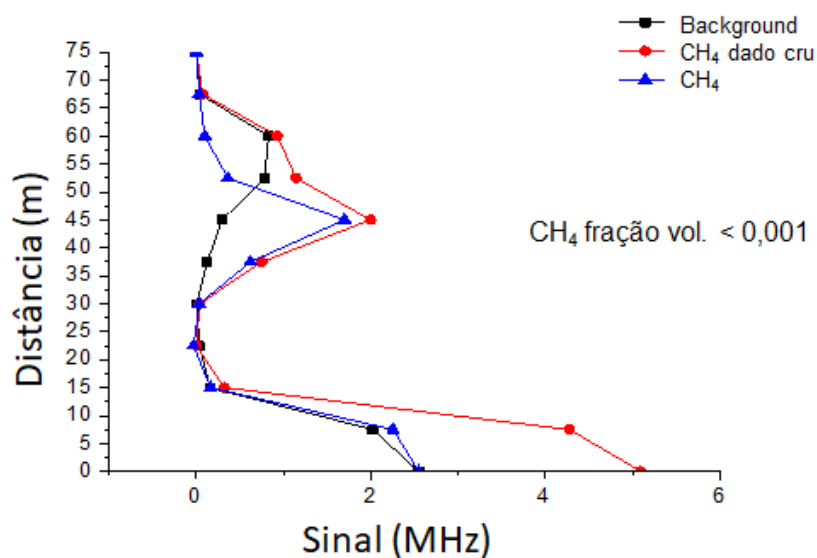


Figura 28 Sinal de retroespalhamento Raman (396 nm), coletado em um túnel com emissões controladas de metano.

A primeira aquisição de campo foi realizada em 23 de março de 2018, na Secretaria de Desenvolvimento Econômico, Ciência, Tecnologia e Inovação do estado de São Paulo (Figura 29), com o objetivo principal de detectar o metano emitido pelo Rio Pinheiros e analisar o alcance de detecção.



Figura 29 Primeira aquisição de dados para medidas de metano atmosférico, na Secretaria de Desenvolvimento Econômico, Ciência, Tecnologia e Inovação do estado de São Paulo.

A detecção de sinal de metano na atmosfera, correspondente ao espalhamento Raman, foi observada no comprimento de onda de 396 nm para o laser operando a 355 nm. A aquisição de dados respeitou dois critérios de configuração: o primeiro com o equipamento voltado para a atmosfera, com ângulo de elevação em 10° , à noite, em condições de céu claro, e o segundo alterando somente o ângulo de elevação para 60° . Em ambos critérios a taxa de contagem de fótons no canal de metano foi de 20 Hz, um atraso de 50 μ s no FL-Q-Switch e um tempo de aquisição total de 6 horas.

A Figura 30 mostra os resultados do sinal de retroespalhamento Raman de metano para a primeira configuração, com 10° de elevação. Em vermelho observamos o sinal de aerossol e em azul o sinal propriamente dito de metano, em sua linha de base ou background.

Nota-se que até a faixa de 1000 m, há sinal de detecção de metano em uma atmosfera com ausência de nuvens, o que significa dizer que o sistema foi capaz de detectá-lo na atmosfera. Outras configurações fizeram-se necessárias para avaliar o grau de alcance e detecção do sistema.

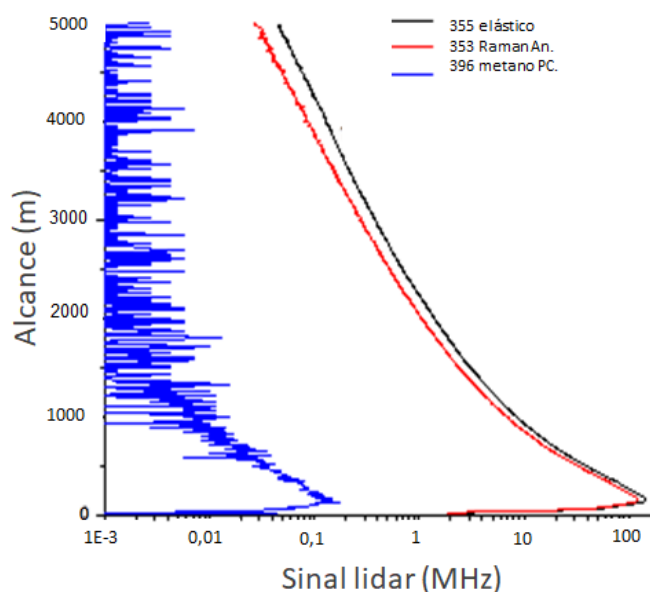


Figura 30 Resultado do sistema operando a um ângulo de 10° com a horizontal, na Secretaria de Desenvolvimento Econômico, Ciência, Tecnologia e Inovação do estado de São Paulo.

Antes de iniciar os comentários sobre a nova configuração abordada, é válido lembrar o princípio do processo Raman, onde a incidência de energia em uma molécula atmosférica pode alterar seu estado quântico e a frequência do fóton espalhado é alterada. O processo Raman Stokes, citado no capítulo 3, se dá quando a molécula transfere energia espalhada do fóton, pelo decréscimo do seu nível de energia, aumentando a frequência do fóton disperso. Segundo Weber (1979) o metano atua em um processo Stokes, quando excitado com o comprimento de onda 355 nm, mudando a frequência Raman para 396 nm. Este resultado pode ser confirmado quando suas seções transversais de espalhamento são normalizadas para a seção transversal de nitrogênio $\left(\frac{\sigma}{\sigma_{N_2}}\right)$ (Figura 31), quando excitado com um comprimento de onda 355 nm.

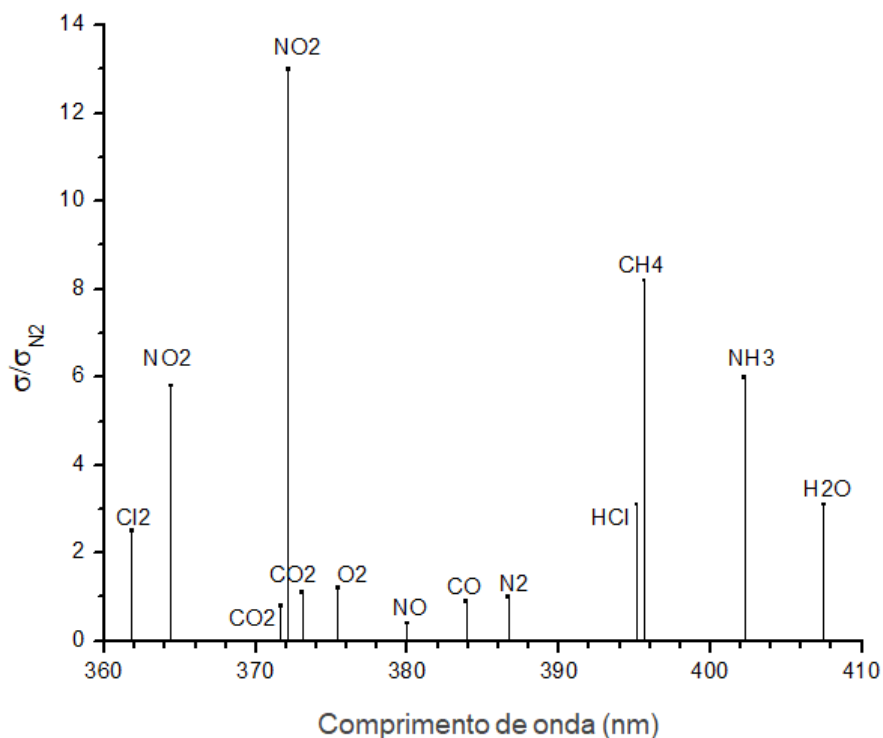


Figura 31 Seção transversal relativa de espalhamento Raman para diferentes gases, notando a frequência do CH₄, o qual é excitado com λ 355 nm.

O motivo pelo qual há necessidade da acumulação de sinal e um sistema Raman robusto, é devido a concentração basal de metano ser baixa, cerca de 1800 ppb. A Tabela 5 apresenta os parâmetros das moléculas de H₂O, CO₂ e CH₄, como desvio de frequência Raman e seção transversal de espalhamento diferencial Raman σ_x , normalizada para a seção transversal de nitrogênio σ_{N_2} . É válido salientar que estes são dados apresentados para um comprimento de onda de excitação de 337 nm (WEBER, 1979).

Tabela 5 Mudança de frequência Raman para diferentes moléculas e suas seções transversais de espalhamento normalizadas para a seção transversal de nitrogênio. Os resultados são apresentados para o comprimento de onda de excitação 337 nm.

Molécula	Shift, cm-1	σ/σ_{N_2}	Concentração basal
Cl ₂	554	2.5	1 ppt
HCl	2886	3.1	1 ppb
N ₂	2331	1	
CO	2143	0.9	50-150 ppb
CO ₂	1285	0.8	400 ppm
H ₂ O	3652	3.1	
NO ₂	1320	13	10-45 ppb
NH ₃	3334	6.0	70-150 ppb
CH ₄	2917	8.2	1800 ppb
O ₂	1555	1.2	
NO	1877	0.4	

Baseado nas considerações de Weber (1979), uma nova configuração de aquisição foi desenhada. A elevação angular foi alterada para 45°, taxa de contagem de fótons no canal de metano foi mudada para 20 Hz. Além do mais, um atraso de 50 μ s no FL-Q-Switch foi aplicado e o tempo de aquisição total passou para 5 horas, sendo este o período de acumulação dos dados de sinal Raman adquiridos em toda medida. Nesta etapa também foram ajustadas as sensibilidades das fotomultiplicadoras (PMTs), ou seja, os detectores de fótons, os quais são ajustados com a tensão do sistema, para não deixar que o laser sature durante a operação. No caso do laser, que opera com comprimento de onda fixo em 355 nm, pode-se variar a energia possibilitando a operação em seu limite máximo.

Observando o perfil da Figura 32, pode-se notar o efeito positivo do acúmulo de sinal nas 5 horas de aquisição de dados, pois houve uma melhora no sinal Raman 396 (em vermelho), bem como no alcance, determinando que em até 1500 m os dados podem ser considerados. É válido ressaltar que o perfil de aerossol, linha azul, sempre será maior que o de metano (vermelho), uma vez que há uma maior quantidade de aerossol na atmosfera, além de que o retroespalhamento de aerossol é maior que o do caso Raman. Esse perfil de aerossol ajuda a monitorar o próprio sistema, por isso a importância da análise concomitante dos canais elástico e Raman.

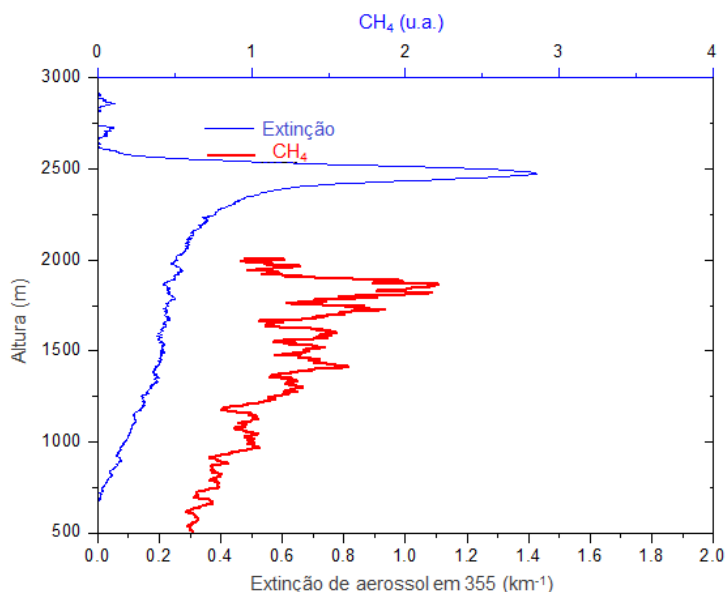


Figura 32 Perfil vertical do restroespalhamento da fração de metano e de aerossol a 355 nm, em 20/08/2018.

Na campanha de 11/12/2018, foi detectado uma possível contaminação no canal Raman. Como existe a possibilidade de alguns aerossóis fluorescerem no mesmo comprimento de onda do metano, é possível que este fenômeno tenha ocorrido nesta fase de teste. É imperativo destacar que a fluorescência de aerossóis no comprimento de onda do metano é um fato natural.

Ao analisar os dados da Figura 33, é notória a sobreposição do sinal de retroespalhamento Raman e sinal elástico, o que tornou este resultado de aquisição duvidoso e não confiável. Porém, o ocorrido tornou-se interessante e proveitoso, uma vez que possibilitou a realização de outros ajustes no sistema para melhorar a performance do mesmo durante as medidas.

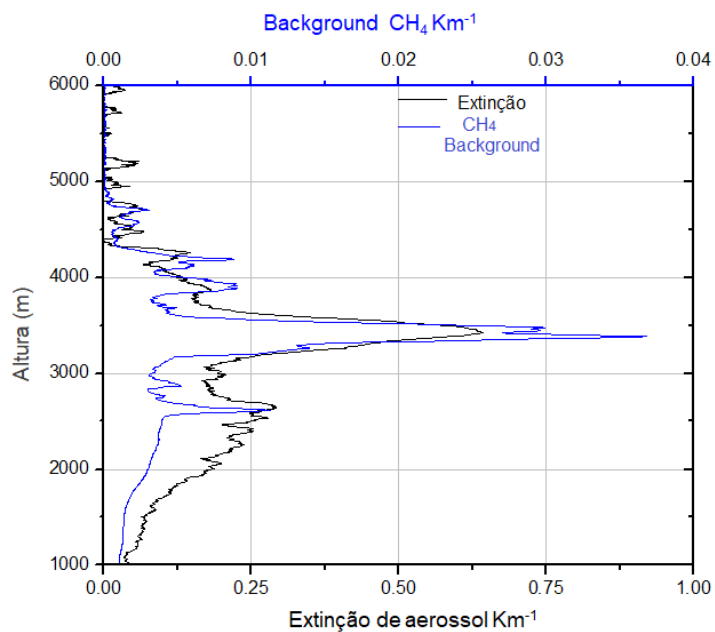


Figura 33 Sobreposição do perfil vertical de retroespalhamento Raman e elástico.

A fim de evitar uma nova contaminação de sinal, um filtro do tipo “Notch” ou um filtro de bloqueio de banda (ilustrado na Figura 34 A e B), que rejeita ou atenua o sinal dentro de uma banda de frequência específica, foi inserido no sistema para corrigir o erro durante a aquisição. O Notch filter da Andover Corporation, com densidade óptica 4 (transmissão de 0,01%), rejeita o sinal elástico no intervalo de 348 até 360 nm.

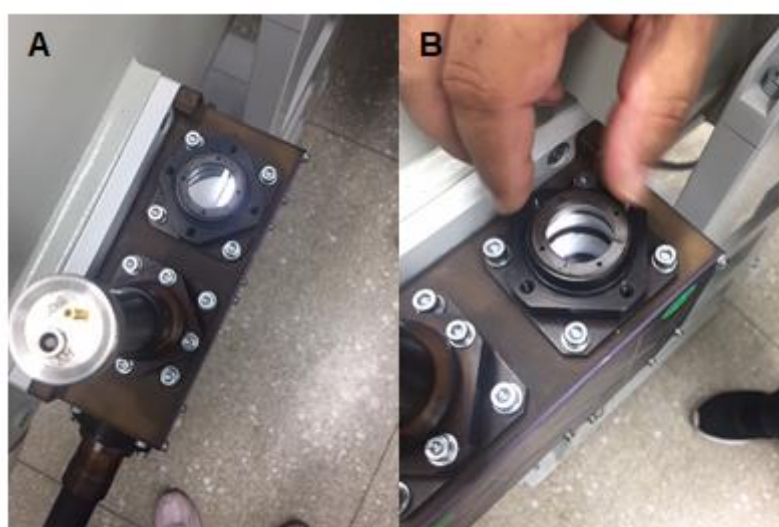


Figura 34 A e 34 B Colocação do Notch filter no sistema lidar Raman.

Após a configuração do sistema ter sido redefinida, as estratégias de aquisição foram montadas, ponderando horário, local de interesse e temperatura média da superfície.

Dentre todas as medidas realizadas no período de doutoramento, foram selecionadas três, onde podemos contemplar a eficiência do equipamento em situações distintas e locais que potencialmente poderiam ter fontes de metano. Foi escolhida a aquisição de detecção de background (linha de base), onde o equipamento é capaz de detectar níveis de aproximadamente 2 ppm de CH₄ mostrando a sensibilidade ao limite de detecção. A detecção de gases fugitivos em processo de refino de petróleo também foi escolhida, uma vez que há o interesse no uso desta ferramenta para o controle de possíveis vazamentos ou até mesmo para manutenção preventiva e protetiva de operação industrial. A notável e imprescindível detecção de CH₄ proveniente de queimadas, durante a fase flamejante e fase de calor latente (Tihay-Felicelli, 2017), que neste caso foi transportado até o sítio de aquisição.

O sistema de detecção de gases de efeito estufa por cavidade ressonante (CRDS) começou a ser utilizado como um sistema de calibração das medidas realizadas pelo sistema lidar Raman. O CRDS é um equipamento autocalibrante pois a medida é efetuada com relação ao tempo de decaimento ressonante da cavidade. Para sua autocalibração, basta ligar o equipamento sem a passagem de ar em sua cavidade. As medidas de gases de efeito estufa são realizadas no ambiente em que o equipamento se encontra, podendo variar com o “*in let*” (entrada de ar) apropriado, isto é, pode ser colocado próximo da possível fonte emissora de metano.

Para este estudo foi escolhida uma inclinação otimizada para medida de campo realizada no CEPEMA (08/12/2019), com relação a elevação angular de maneira que o caminho óptico fique próximo das possíveis fontes de vazamento de metano. A sensibilidade de detecção e os ajustes dos parâmetros específicos do sistema, como voltagem das PMTs relacionado ao ganho sinal, taxa de repetição, tempo de integração de cada amostragem, temperatura, também foram considerados, conforme exposto na Tabela 6.

Tabela 6 Limites de detecção e estratégia de aquisição para medida do dia 08/12/2019.

Data	08/12/2019
Local	CEPEMA –SP 23°53'11.00"S ; 46°26'16.30"W
Período de aquisição	20h – 05 h
Inclinação	54°
Tempo de integração (min)	30 - 60
Voltagem (V)	353 nm - 640 355 nm - 700 394 nm - 800
Taxa de repetição (Hz)	20
# Shots	500
Temperatura superficial média (°C)	22.3
Limite de detecção (ppm)	2 - 3
Tempo de detecção (s)	60
Resolução (m)	7.5 (30 – 100)
Range de detecção (Km)	~1.0

Ao relacionar altura e distância da molécula alvo estudada, devemos obedecer a relação entre o caminho óptico e o solo, onde forma-se um triângulo retângulo (Figura 35), pois é a partir dessa relação que se baseiam parte dos cálculos relacionados às interações de aerossóis e gases com os comprimentos de onda do sistema lidar Raman.

As Figuras 36 A e B apresentam os dados obtidos neste dia de aquisição. Foram constatado sinais complementares, no que se refere a altura e distância, de aproximadamente 1 h e 30 min com medidas de altura (Figura 36 A) e distância (Figura 36 B). Ao analisar as linhas amarela verde e vermelha, encontramos um comportamento comum entre os três períodos, porém ao analisar a linha laranja percebemos que houve eventualmente alguma emissão. É evidente um pico sobressalente em relação a 800 m de distância do sistema, enquanto a altura vemos que em torno 1100 m há uma elevação.

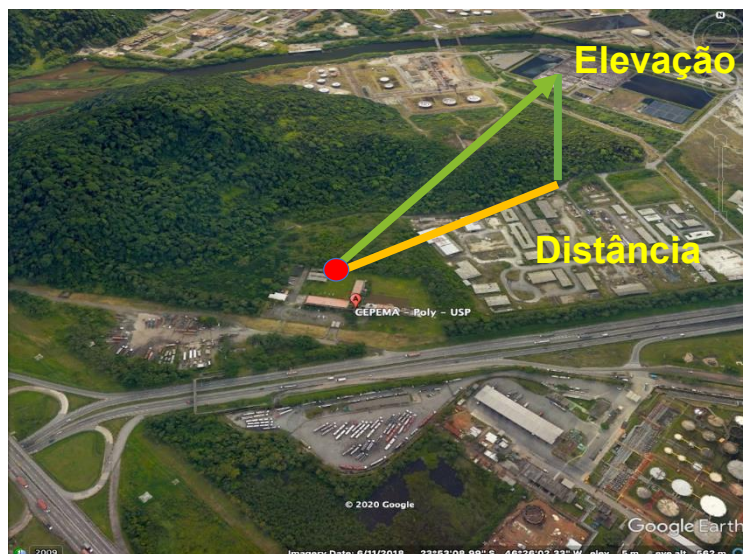


Figura 35 Relação entre altura e distância da molécula alvo.

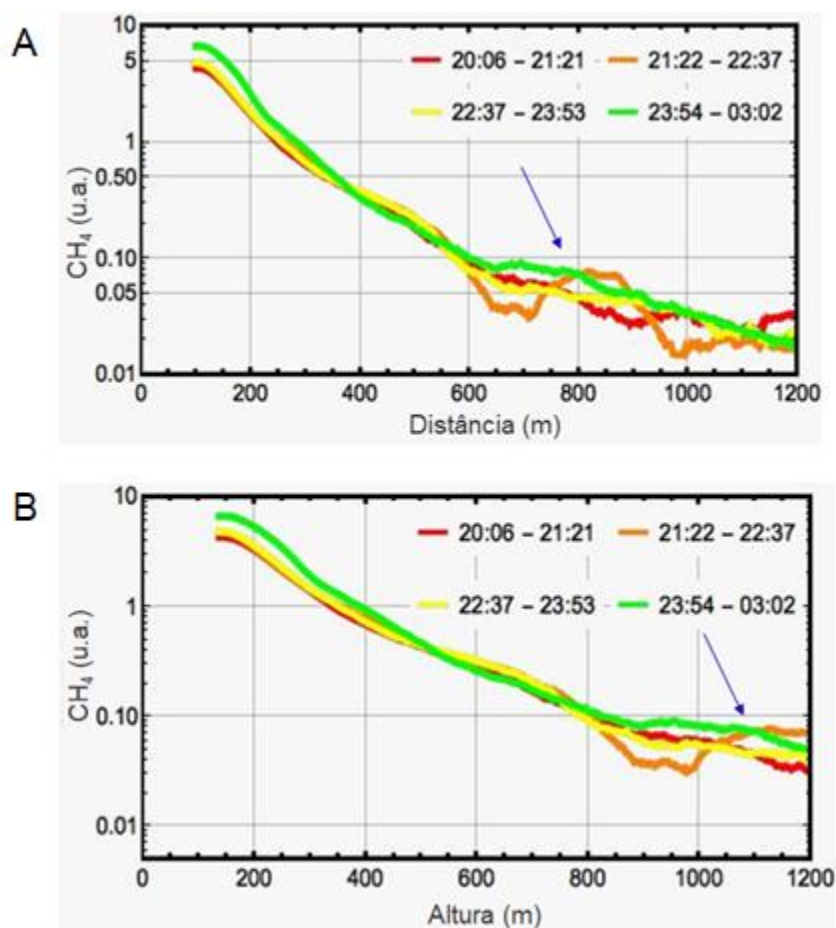


Figura 36 Análise do sinal Raman de CH_4 , entre distância (A) e altura (B) no dia 08/12/2019, no sítio de análise CEPEMA.

A Figura 37 demonstra a fração de mistura do CH_4 em unidades arbitrárias para o sinal Raman demonstrado na figura anterior. Evidencia-se uma sutil elevação em 800 m, assim como representado no sinal Raman da Figura 36.

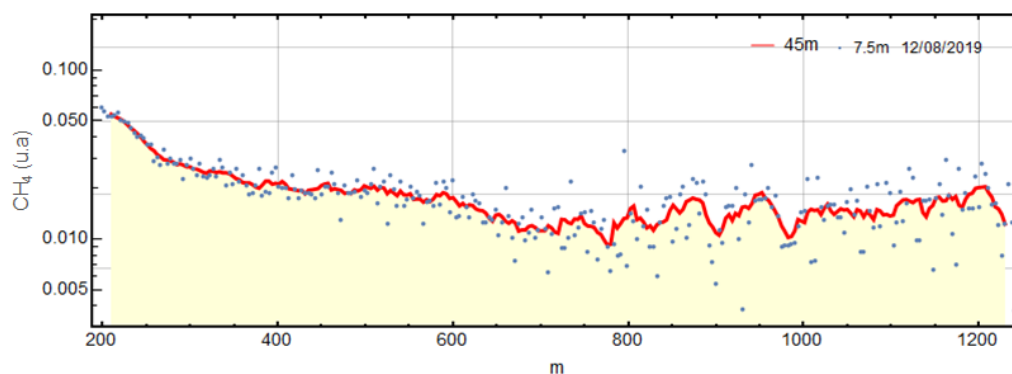


Figura 37 Análise da fração de mistura de CH_4 do dia 08/12/2019, no sítio de análise CEPEMA.

A análise com CRDS (Figura 38) correu em paralelo com a aquisição do sinal Raman. Ao analisar os dados constatou-se uma média móvel da concentração de CH_4 em ppm, demonstrando que durante o período de aquisição a concentração CH_4 permaneceu em sua linha de base (background).

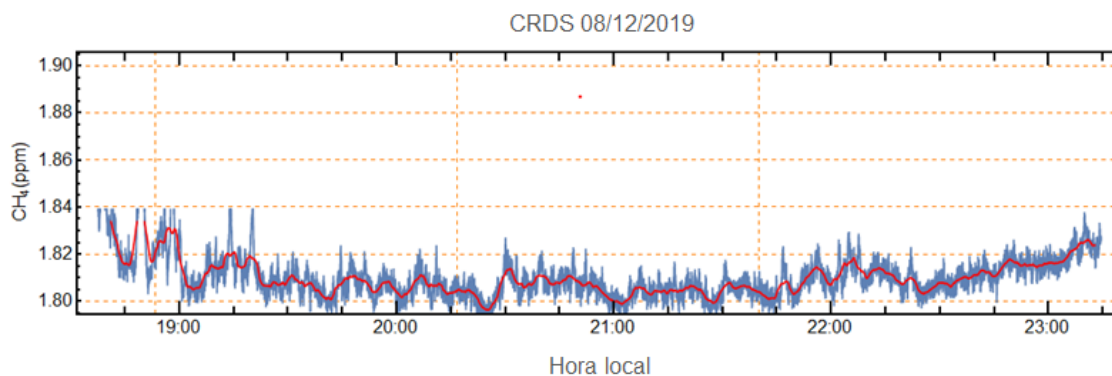


Figura 38 Análise da concentração de CH_4 em ppm, no dia 08/12/2019, no sítio de análise CEPEMA, onde a linha vermelha indica a média móvel para esse período.

A medida elástica de aerossol é apresentada na Figura 39, podemos ter a percepção espaço-temporal da distribuição dos aerossóis, salientando um adensamento de material particulado na última hora de aquisição.

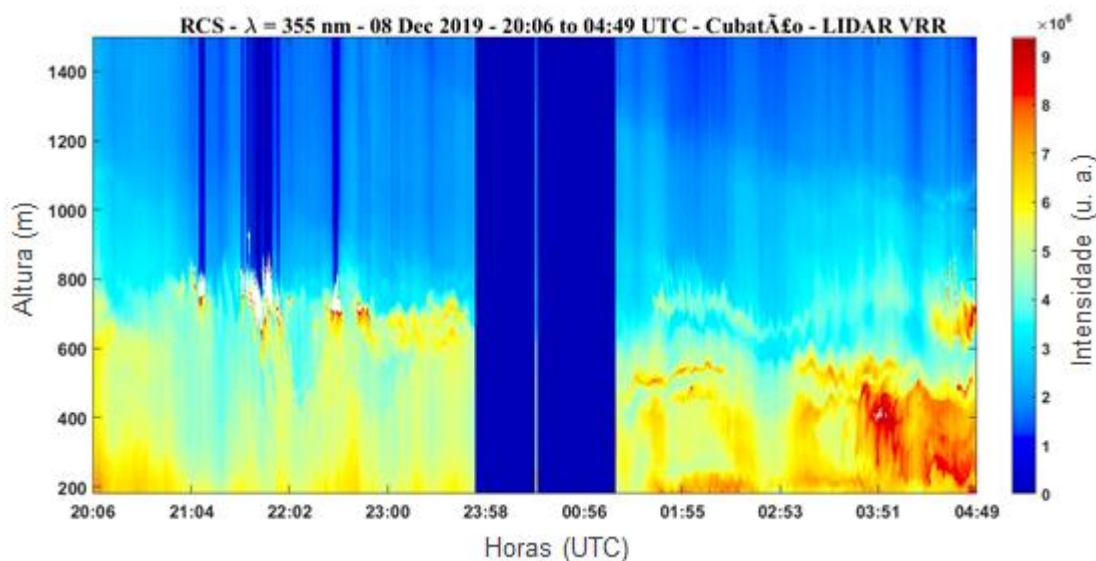


Figura 39 Perfil vertical de aerossol no dia 08/12/2019, no sítio de análise CEPEMA.

Neste segundo caso de detecção de metano, foram alterados os seguintes parâmetros: a inclinação, número de shots e dadas as condições naturais, houve variação na temperatura de superfície. Estes dados também foram no sítio de aquisição CEPEMA, no dia (10/01/2020) durante o período noturno. A sensibilidade de detecção e os ajustes dos parâmetros específicos do sistema estão demonstrados na Tabela 7.

Tabela 7 Limites de detecção e estratégia de aquisição para medida do dia 10/01/2020.

Data	10/01/2020
Local	CEPEMA –SP 23°53'11.00"S ; 46°26'16.30"W
Período de aquisição	22h – 05 h
Inclinação	21°
Tempo de integração (min)	30 - 60
Voltagem (V)	353 nm - 640 355 nm - 700 394 nm - 800
Taxa de repetição (Hz)	20
# Shots	1200
Temperatura superficial média (°C)	35.7
Limite de detecção (ppm)	2 - 3
Tempo de detecção (s)	60
Resolução (m)	7.5 (30 – 100)
Range de detecção (Km)	~1.0

A Figura 40 apresenta o perfil vertical do sinal Raman obtidos neste dia de aquisição. Os sinais foram integrados a cada 1 h e 30 min aproximadamente, com medidas de altura (Figura 40 A) e distância (Figura 40 B). Ao analisar o sinal Raman para este período de aquisição, encontramos um perfil de elevação de sinal

Raman praticamente durante todo período, destacando o último (linha verde) onde o sinal parece mais frequente e intenso ao longo. Ao analisar o sinal durante os três últimos períodos, observamos além da frequência, um aumento na elevação desse sinal.

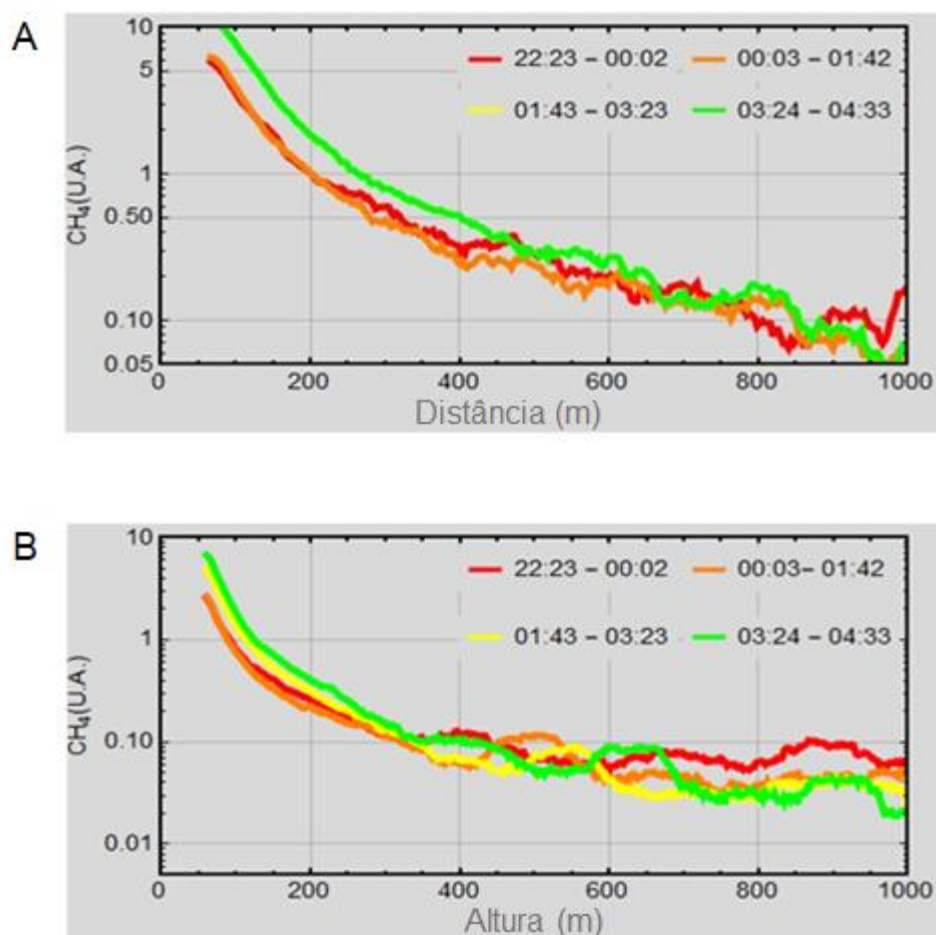


Figura 40 Análise do sinal Raman de CH_4 , entre distância (A) e altura (B) no dia 10/01/2020, no sítio de análise CEPEMA.

Percebe-se na Figura 41 a fração de mistura do CH_4 em unidades arbitrárias para o sinal Raman, relacionado aos mesmos dados demonstrados na figura anterior. É nítido que há uma emissão frequente de CH_4 ao longo do período de aquisição, e que torna mais intensa após os 600 m, assim como analisado na Figura anterior.

A análise com CRDS (Figura 42) deste dia e período, deixa claro o que foi evidenciado nas análises das duas figuras anteriores. A frequência e o aumento do sinal Raman estão relacionados com o aumento da concentração de CH_4 em ppm, medido por CRDS, na região do CEPEMA. Este dado leva-nos a crer que neste

período houve uma fuga de gás CH₄ na direção da planta de processamento de gasolina de aviação, da Refinaria Presidente Bernardes Cubatão, pois o caminho óptico apontava para esta direção.

A análise do perfil vertical de aerossóis (Figura 43) para esse dia demonstra que os aerossóis não influenciaram na análise.

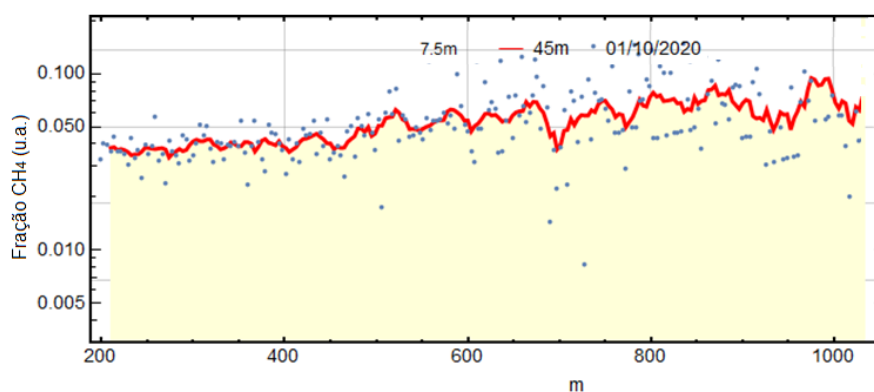


Figura 41 Análise da fração de mistura de CH₄ do dia 10/01/2020, no sítio de análise CEPEMA.

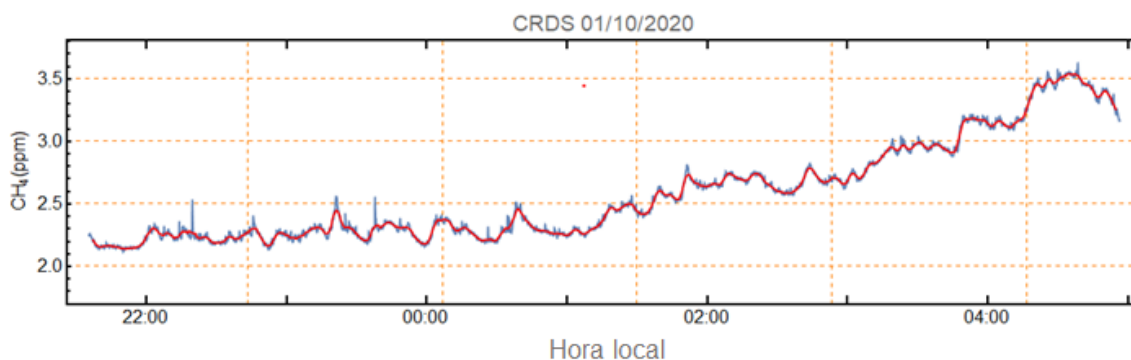


Figura 42 Análise da concentração de CH₄ em ppm, no dia 10/01/2020, no sítio de análise CEPEMA, onde a linha vermelha indica a média móvel para esse período.

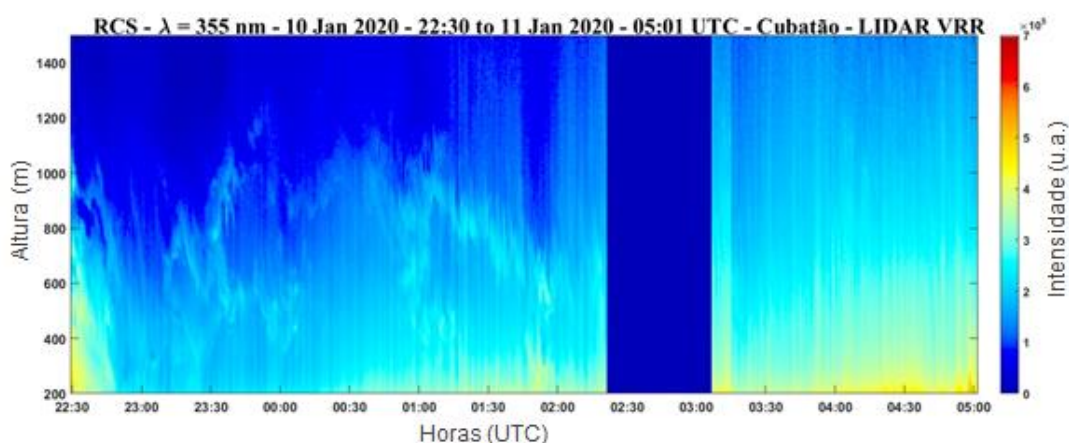


Figura 43 Perfil vertical de aerossóis, no dia 10/01/2020, no sítio de análise CEPEMA.

Neste caso a mudança para um ângulo de inclinação menor resultou em uma aproximação do caminho óptico a uma possível fonte de emissão fugitiva de CH₄, proveniente da planta de processamento de petróleo ou de alguma estação de tratamento de efluentes industriais, dentro do sítio de processamento de óleo cru. Assim como comentado em Rahimpour, 2012, os ¹flares das unidades produtoras de derivados de petróleo necessitam ser alimentados com gás de flare¹ constantemente, onde em sua composição majoritária está o CH₄. Tal fato apresenta indícios de que um dos fatores possíveis seria um escape não intencional na linha de gás de flare, por este se encontrar a aproximadamente 400 m (Facundes, 2015) do local de aquisição. O aumento da temperatura ambiente na superfície também é um fato importante de se destacar, pois Segers (1998) confirma que o aumento da temperatura é diretamente proporcional a emissão de metano. Se comparado ao estudo anterior, houve um aumento significativo de 13.4°C o que fez diferença na emissão e na detecção de CH₄.

O próximo estudo, o terceiro a ser analisado, foi desenvolvido no sítio de aquisição do IPEN, no dia 03/04/2019 e a estratégia de detecção foi um pouco diferente das outras duas (Tabela 8).

Tabela 8 Limites de detecção e estratégia de aquisição para medida do dia 03/04/2019.

Data	03/04/2019
Local	IPEN –SP 23°33'59.10"S ; 46°44'16.80"
Período de aquisição	18 h:30 min – 04 h:30 min
Inclinação	54°
Tempo de integração (min)	30 - 60
Voltagem (V)	353 nm - 790 355 nm - 700 394 nm - 910
Taxa de repetição (Hz)	20
# Shots	2000
Temperatura superficial média (°C)	22.8
Limite de detecção (ppm)	2 - 3
Tempo de detecção (s)	60
Resolução (m)	7.5 (30 – 100)
Range de detecção (Km)	~1.0

Na noite do dia 03/04/2019, o sistema Raman conseguiu detectar um episódio fortuito natural, em uma proporção média o qual elevou o sinal Raman a

¹ Flare é um sistema de segurança final nas unidades industriais, o qual evita situações de anormalidades como pressão no interior das linhas de processo de refino de petróleo ou equipamentos, ultrapassem os valores máximo admissível de operação (Cheremisinoff, 2013).

próximo do dobro se comparado a linha de base. Este evento foi um incêndio, que ocorreu na mata do pico do Jaraguá em São Paulo (Figura 44), local há aproximadamente 10 Km do sítio de aquisição.



Figura 44 Fogo atinge o pico de Jaraguá em São Paulo.

Fonte: <https://g1.globo.com/sp/sao-paulo/noticia/2019/04/04/incendio-atinge-pico-do-jaragua-na-zona-norte-de-sp.ghtml>

Comparando o sinal Raman das Figuras 45 A e 45 B, com os dados anteriores (Figuras 36 e 40), este é significativamente maior. Percebemos um padrão de emissão nas linhas vermelha e laranja, que estão relacionadas ao início do período de aquisição e ao período intermediário. Ao analisar o período final (linha amarela) notamos um ligeiro aumento em 400 m de distância do ponto de análise dos dados e em sequência uma queda. Segundo as mídias locais, o incêndio teve início às 20 h e o fogo começou ser controlado por volta de meia noite. Tal fato apresenta indícios da relação com a queda no sinal Raman.

Por ser um fato relacionado a queima de biomassa, a atmosfera teve um aumento de aerossóis, o que pode ter contribuído com o aumento do sinal Raman, caso estes aerossóis ainda tenham fluorescido com a excitação em 355 nm.

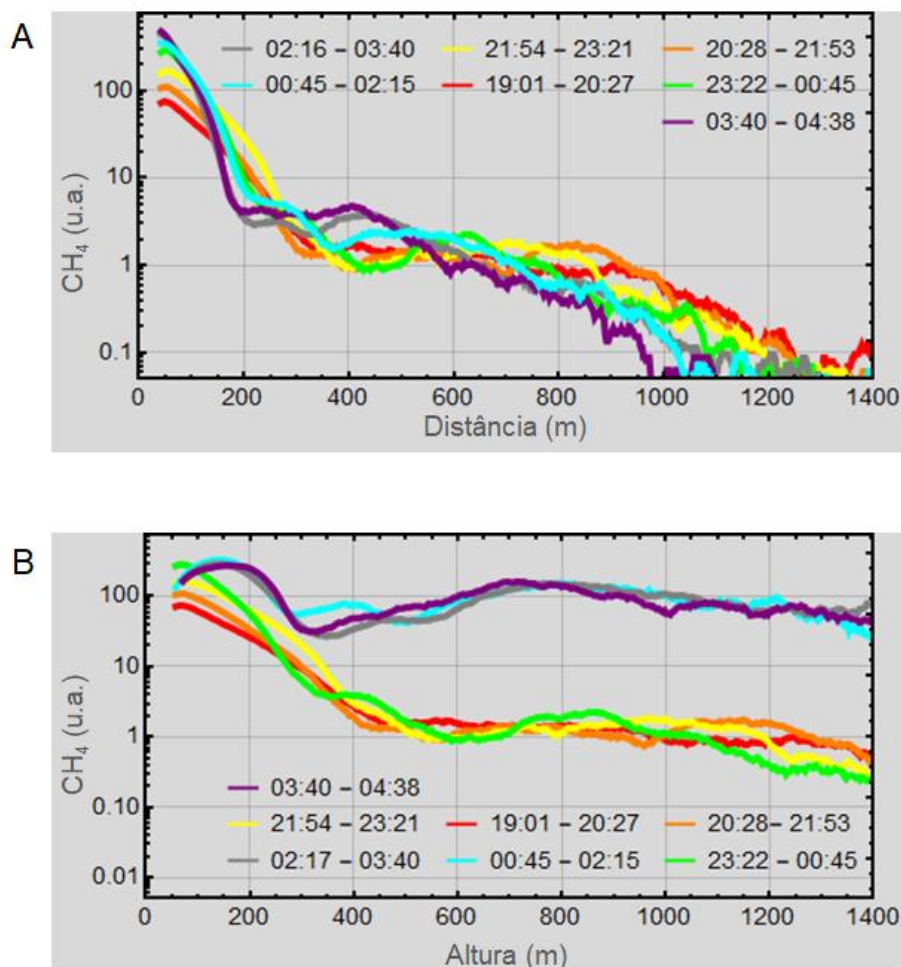


Figura 45 Perfil vertical de sinal Raman de CH₄, entre distância (A) e altura (B) no dia 03/04/2019, no sítio de análise IPEN.

A Figura 46 apresenta o sinal Raman para fração da mistura de metano. Neste perfil conseguimos observar um sinal semelhante ao da Figura 41, indicando presença de metano. Quando comparamos as unidades arbitrarias entre as Figuras 45 A e 45 B e Figura 47 percebemos que pode ter alguma relação com os aerossóis provenientes da queimada. Fato este que fica explícito na Figura 47 ao detectar um intenso sinal elástico entre 500 m e 1400 m, assim como demonstrado na Figura 46, na elevação de sinal Raman.

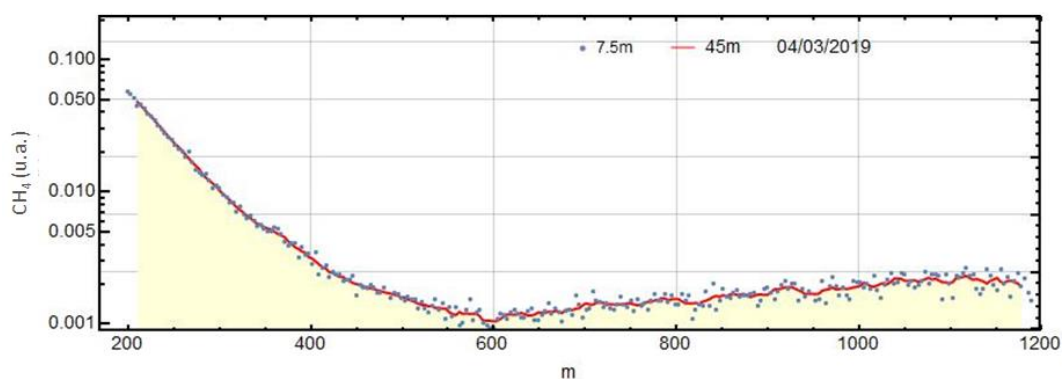


Figura 46 Análise da fração de mistura de CH_4 no dia 03/04/2019, no sítio de análise IPEN.

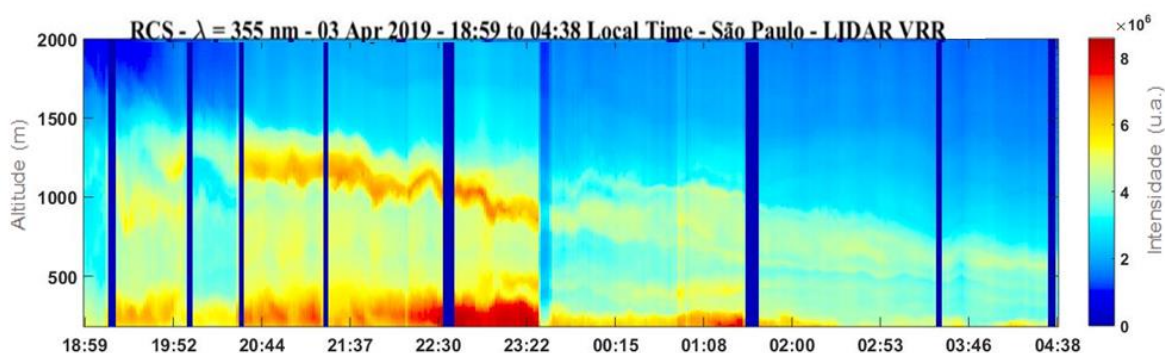


Figura 47 Perfil vertical de aerossóis, no dia 03/04/2019, no sítio de análise IPEN.

A análise por CRDS (Figura 48) indica uma concentração elevada de CH_4 , que atingiu do dobro da linha de base durante o período de aquisição. Fato este confirmado pelos gráficos da Figura 45, onde o maior aumento da concentração de metano e o maior aumento de unidades arbitrárias ocorre após meia noite.

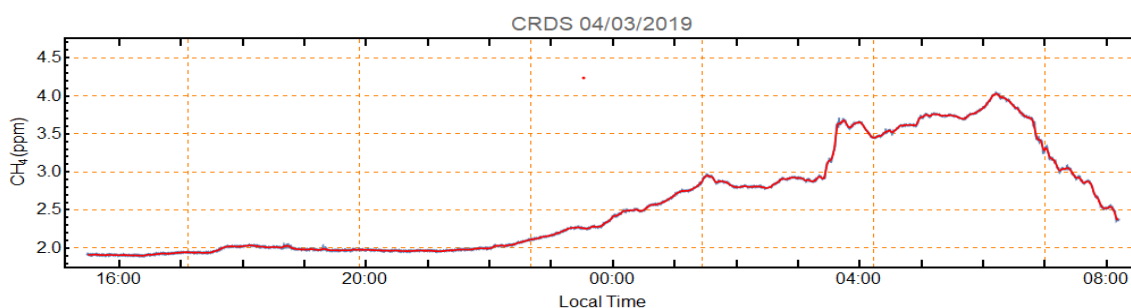


Figura 48 Análise da concentração de CH_4 em ppm, no dia 10/01/2020, no sítio de análise IPEN.

Geralmente, a queima de biomassa é a fonte mais séria de gases, combinando gases de efeito estufa, como o metano (CH_4). De acordo com Tihay-Felicelli (2017), a contribuição do CH_4 como gás de efeito estufa é 62 vezes maior que a do CO_2 quando analisada durante as fases de queima (fase de propagação, combustão flamejante e combustão lenta). Ao longo da incandescência, a descarga da mistura química é muito complexa para ser completamente oxidada e liberar um composto mal oxidado, como o CH_4 . Um fato importante ocorre nas fases de combustão e combustão lenta, o CH_4 pode ser liberado nas duas fases citadas. No primeiro, uma rica mistura de gases de degradação do ar pode prevalecer uma combustão incompleta, induzindo uma produção de CH_4 . A combustão lenta é uma reação em fase sólida e possui uma menor troca de O_2 , induz uma taxa de liberação de calor que modifica a combustão normal produzindo uma combustão incompleta e gera emissão de CH_4 . Nas análises apresentadas nas Figuras 45, 46 e 48 percebemos que o aumento de sinal Raman, bem como aumento da concentração da fração de metano ocorreu após o controle do incêndio na mata, ou seja, na fase de combustão lenta (calor latente).

6 CONCLUSÕES

Neste trabalho de doutorado foi estabelecido um protocolo para aquisição de dados de Metano com sistema lidar rotacional vibracional Raman, em diferentes sítios de aquisição.

Por ser um equipamento único no Brasil e o segundo em escala global em detectar CH₄ por sensoriamento remoto Raman e fluorescência induzida por laser, foi necessário uma série de análises e ajustes conforme o sítio de aquisição ou possíveis fontes de emissão.

Foi notado que antes de cada aquisição de CH₄ por fluorescência é necessária a calibração da fibra óptica, com a lâmpada de mercúrio de média pressão, isto se o equipamento for deslocado entre um sítio de aquisição e outro. Caso contrário, há necessidade de realizar a calibração a cada dois meses.

Com relação ao alinhamento do laser com o campo de visão do telescópio, é imprescindível sua realização antes de qualquer medida, mesmo que o sistema fique no mesmo sítio de aquisição. O alinhamento dá segurança quanto a funcionalidade da função overlap e que o sinal de retroespalhamento está sendo captado pelo sistema.

A análise da corrente escura, ou sinal de ruído, deve ser efetuada antes e após todas as aquisições, durante dez minutos. É importante salientar que esta análise deve respeitar os ajustes dos parâmetros do sistema como a voltagem das fotomultiplicadoras, por exemplo. Verificou-se que sem esses dados o sinal carrega muita interferência do ruído elétrico do sistema, prejudicando a análise real.

Identificou-se a importância da realização das aquisições em período noturno, pois a luz natural interfere nos resultados, alterando a captação de retroespalhamento do gás em questão, tornando uma medida com resultado falso positivo. Mesmo a penumbra noturna e diurna pode interferir nas aquisições, sendo necessário desprezar os dados nesse período de análise. Para realização de medidas com luz natural seria necessário uma fonte laser com maior energia.

Os limites de detecção puderam ser aferidos com o respaldo de um cromatógrafo gasoso aferido em 0.1% de concentração mínima de CH₄. O sistema lidar Raman de fluorescência pôde detectar uma fração de metano inferior ao limite de detecção do cromatógrafo, uma vez que o mesmo não conseguiu detectar o gás

na mesma distância. Podemos afirmar que o sistema lidar Raman possui sensibilidade de detecção menor que 0.1% em condições controladas. Isto significa dizer que em um túnel de detecção, ou ainda, em sistemas fechados o equipamento possui um excelente limite de detecção.

Foi notado que para um alcance de até 1500 m temos confiabilidade nos resultados, para um alcance maior seria necessário uma fonte laser com maior potência.

Com base em estudos anteriores e com os parâmetros que o sistema nos proporciona hoje, para realizar aquisições em ambiente aberto é necessário um acúmulo de dados de no mínimo 5 horas, a fim de ter uma resolução de sinal adequada e dados confiáveis.

A utilização de um filtro do tipo Notch, o qual barra o comprimento de onda elástico, e com baixo valor de transmissão, foi um detalhe muito importante feito durante o processo de validação da performance do sistema. Esta instalação deixou os resultados com ajustes mais finos e seguro. Portanto, é válido iniciar um sistema já com o filtro instalado para evitar contaminações de fluorescência elástica.

Foi notado a importância de ter um equipamento em paralelo para validar e calibrar as aquisições. No caso deste trabalho, a utilização do CRDS foi importante. Mesmo tendo o posicionamento do *in let* em altura diferente a do alcance detectado pelo sistema lidar Raman, este equipamento deu respaldo às medidas realizadas neste trabalho, dando um retorno positivo ao que foi realizado. É oportuno lembrar que o CRDS é um equipamento auto calibrável, tornando seu uso mais facilitado.

Verificamos que as diferenças nas localizações geográficas das possíveis fontes nos sítio de aquisição podem interferir no grau de elevação do sistema. Quando a fonte emissora for próxima ao solo, como as linhas em uma planta de produção de refino de petróleo deve-se usar a menor elevação possível. Como neste caso trata-se de escape involuntário de metano, a concentração de emissão é muito baixa e de difícil detecção, se o caminho óptico estiver muito elevado essa fração de metano pode se dissipar na atmosfera, dificultando sua detecção. O que já não acontece com metano transportado pela direção do vento. Este seria o caso de metano produto da queima de biomassa, que é transportado

em altitudes maiores e por um tempo prolongado, uma vez que sua emissão continua durante a fase de calor latente.

Quando a pesquisa, o desenvolvimento tecnológico e o investimento nela empregado resultam em um produto inovador, passível de uso imediato, torna um alicerce de desenvolvimento sustentável para uma nação. O sistema lidar rotacional vibracional Raman entra em uma fase onde irá substituir ofertas já existentes, com um custo menor, resolvendo problemas cotidianos de um processo industrial em tempo real. Poderá atender as necessidades de segurança, no que diz respeito a manutenção preventiva e preditiva de uma planta de refino de petróleo, por exemplo. Torna-se, neste caso, uma ferramenta potente promovendo vantagens que permitem executar tarefas com eficiência em curto tempo.

Ao relacionar o desenvolvimento deste trabalho com a melhoria contínua do meio ambiente, o sistema rotacional vibracional Raman, poderá auxiliar a detecção de um dos principais gases que implicam na intensificação do efeito estufa, responsável pela manutenção do balanço energético do planeta.

Em tempos de crise econômica, o sistema lidar rotacional vibracional Raman para detecção de CH_4 , oferece um retorno real e concreto à sociedade, relacionado ao investimento realizado no desenvolvimento deste trabalho de doutorado.

Finalmente conclui-se que o sistema lidar Raman de fluorescência é um sistema que funciona muito bem, e conseguiu detectar o gás metano em diferentes sítios de aquisição.

Por ser um equipamento piloto, alguns rearranjos poderiam ser efetuados para melhorar sua performance, como por exemplo uma fonte laser com uma potência maior.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALONSO, C. D., GODINHO, R.; **A evolução da qualidade do ar em Cubatão**. Quím.Nova 15 (2), 126 e136, 1992.

ANDERSON, D. Z.; FRISCH, J. C.; MASSER, C. S. **Mirror reflectometer based on optical cavity decay time**, Appl. Opt. 1984, 23, 1238–1245.

ANSMANN A., RIEBESSELL M. **Measurement of atmospheric aerosol extinction profiles with a raman lidar**. Opt. Lett. 15, 746–748, 1992.

BARAY, S.; DARLINGTON, A.; GORDON, M.; HAYDEN, K. L.; LEITHEAD, A.; LI, S.-M.; LIU, P. S. K.; MITTERMEIER, R. L.; MOUSSA, S. G.; O'BRIEN, J.; STAEBLE, R.; WOLDE, M.; WORTHY, D.; MCLAREN, R.. **Quantification of methane sources in the Athabasca Oil Sands Region of Alberta by aircraft mass balance**, Atmos. Chem. Phys., 18, 7361–7378, 2018.

BERNDT, A. et al. **Estimativas anuais de emissões de gases de efeito estufa no Brasil**. Ministério da ciência, tecnologia, inovações e comunicações, 4º edição, 2018.

BRAGA, R; Política urbana e gestão ambiental, considerações sobre o plano diretor e o zoneamento urbano. LPM-UNESP, p. 95-109, 2001.

BUREAU, R, **La Météorologie** 3, 292, 1946.

CAO, Y.; JIN, W.; HO, H. L.; MA, J.; **Miniature fiber-tip photoacoustic spectrometer for trace gas detection**. Opt. Lett. 38, 434, 2013.

CHEN, H., J. WINDERLICH, C. GERBIG, A. HOEFER, C. W. RELLA, E. R. CROSSON, A. D. VAN PELT, et al. 2010. **High-Accuracy Continuous Airborne Measurements of Greenhouse Gases (CO₂ and CH₄) Using the Cavity Ring-down Spectroscopy (CRDS) Technique**. Atmos. Meas. Tech. 3, no. 2: 375–386. doi:10.5194/amt-3-375, 2010.

CETESB. **Comissão Especial para restauração da Serra do Mar na região de Cubatão. Plano de ações de emergência 1985/1986: relatório de situação**. São Paulo: CETESB, 45 p., 1986.

CETESB, **Relatório da qualidade do ar**, <https://cetesb.sp.gov.br/ar/publicacoes-relatorios/> Acesso em Junho 2020.

COWELL, R. N. **Manual of remote sensing**. American Society of photogrammetry, 1983.

DA COSTA, R. F.; STEFFENS, J.; LANDULFO, E.; GUARDANI, R.; NAKAEMA, W. M.; MOREIRA, P. F.; LOPES, F. J. S.; FERRINI, P.; **Real-time mapping of an industrial flare using lidar**. Proceedings of SPIE, v. 8182, p. 81820Y 2011.

DA COSTA, RENATA F.; MARQUES, MARCIA T. A.; M MACEDO, FERNANDA DE; ANDRADE, IZABEL DA SILVA; ARAUJO, ELAINE CRISTINA; CORREA, THAIS; DE ANDRADE SALANI, MARIA HELENA GONCALVES; LOPES, DANIEL SILVEIRA; GONCALVES GUARDANI, MARIA LUCIA; LANDULFO, EDUARDO; GUARDANI, ROBERTO. **Monitoring the industrial sources of aerosol in Cubatao, Brazil, using a scanning elastic lidar and a lidar Doppler.** The European Physical Journal Conferences. 176, 04011, 2018.

DETRAN, SP.

<https://www.detran.sp.gov.br/wps/wcm/connect/portaldetran/detran/detran/estatisticas/castransito/sa-frotaveiculos> Acesso em Junho,2020

DIETRICH ALTHAUSEN, DETLEF MULLER, ALBERT ANSMANN, ULLA WANDINGER, HELGARD HUBE, ERNST CLAUDER,* AND STEFFEN ZORN **Scanning 6-Wavelength 11-Channel Aerosol Lidar.** J. Atmos. Oceanic Technol. 17, 1469, 2000.

DLUGOKENCKY, ED.; NOAA/GML <www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends_ch4/>, Acesso em junho de 2020.

DONOVAN, D. P.; WHITEWAY, J. A.; CARSWELL, A. I.; “**Correction for nonlinear photon-counting effects in lidar systems** Appl. Opt. 32, 6742, 1993.

EISBERG, R.; RESNICK, R. Quantum physics of of Atoms, Molecules, Solids, Nuclei, and Particles. John Wiley & Sons; 2nd Edition, 1985.

FACUNDES, R. C. **Sensoriamento remoto a laser de aerossóis em uma refinaria de petróleo.** 2015 120 p. Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear) Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.

FARRELL, P.; LEIFER, I.; CULLING, D.; **Transcontinental methane measurements: Part 1. A mobile surface platform for source investigations.** Atmos. Environ., 74, 422–431, 2013.

FAVERO, L. O. B e LENZI, E. **Química da Atmosfera – Ciência, vida e sobrevivência** – 2012.

FIGUEIREDO, D. **Conceitos básicos de sensoriamento remoto**, Setembro de 2005<https://www.conab.gov.br/conabweb/download/SIGABRASIL/manuais/conceitos_sm.pdf> - Acesso em 02/07/2020.

GALVÃO FILHO, J.B.; RODRIGUES, A.A.; SHIRAIVA, N. **Dois anos de controle da poluição ambiental em Cubatão.** Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 13, 1985.

GOLDSMITH, J. E. M.; BLAIR, F. H.; BISSON, S. E.; TURNER, D. D. **Turn-key Raman lidar for profiling atmospheric water vapor, clouds, and aerosols.** Appl. Opt. 37, 4979, 1998.

GUERRERO-RASCADO, J. L.; **Multispectral elastic scanning lidar for industrial flare research: characterizing the electronic subsystem and application.** Optics Express, V.22; pp. 31063-31077, 2014.

HECHT, E.; **Optics.** Pearson education, 4th edition, 2002.

HOUGHTON, J. T.; FILHO, L. G. M.; CALLANDER, B. A.; HARRIS, N.; KATTENBERG, N.; MASKELL, K. **Climate change 1995: the science of climate change.** Applied Geography, 2, 17: 163-163, 1995.

IBGE – Dados demográficos 2018 – São Paulo, disponível em <https://cidades.ibge.gov.br/brasil/sp/sao-paulo/panorama> Acesso em 04/09/2020.

JACOBSON, M. Z. **Atmospheric pollution: History, Science and regulation.** Cambridge University Press, 1st Ed., 2002.

KAVITA, M., K; PRABHA, R.N.; **Non-homogeneous vertical distribution of methane over Indian region using surface, aircraft and satellite based data.** Atmospheric Environment, 141, 174-185, 2016.

KHALIL, M. A. K.; **Atmospheric Methane Its Role in the Global Environment.** 1st Ed., Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, 2000.

LAKOWICZ, J. R.; **Principles of fluorescence spectroscopy,** 3rd Ed.; Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, 2006.

LANDULFO, E., GUARDANI, R., MACEDO, F. M., COSTA, R. F., ARLEQUES, A. G., KORENSKII, M., VESELOVSKII, I. **A novel lidar system for CH₄ and VOC's detection of fugitive emissions and environmental monitoring.** Proc. of SPIE, v. 10791 107910B-1, 2018.

LEEN, J. B.; YU, X. Y.; GUPTA, M; BAER, D. S.; HUBBE, J. M.; KLUZEK, C. D.; TOMLINS, J. M.; HUBBELL, M. R.; **2nd: Fast in situ airborne measurement of ammonia using a mid-infrared off-axis ICOS spectrometer,** Environ. Sci. Tech., 47, 10446–10453, 2013.

LONG, D.A. **Raman Spectroscopy,** McGraw-Hill, London, 1977.

MATTIS, I.; ANSMANN, A.; ALTHAUSEN, D.; **Raman Lidar.** Appl. Opt. 41, 6451, 2002.

MC CLUNG, F. J.; HELLWARTH, R. W.; **Giant optical pulsations from ruby.** J. Appl. Phys.; 33, 828, 1962.

MEASURES, M. RAYMOND; **Laser remote sensing, fundamentals and applications.** 2. Ed. Krieger Publishing Company Malabar, 1992.

MIGEOTTE, M. V.; **Spectroscopic Evidence of Methane in the Earth's Atmosphere.** Physics review, V. 73; p. 519; 1948.

NORTH, G. R.; *Encyclopedia of atmospheric sciences*. 2. Ed.; Academic Press is an imprint of Elsevier, 2015.

O'KEEFE, A.; SCHERER, J. J.; PAUL, J. .; SAYKALLY, R. J. **Cavity-Ringdown laser spectroscopy history, development, and applications**. Cavity-Ringdown spectroscopy, Vol. 720, 71-92, 2009.

PAINEL INTERGOVERNAMENTAL SOBRE MUDANÇAS CLIMÁTICAS (IPCC), AR5: < https://archive.ipcc.ch/pdf/assessment-report/ar5/syr/SYR_AR5_FINAL_full_wcover.pdf> Acesso em junho de 2020.

PENNEY, C. M.; PETERS, R. L. St., LAPP, M. **Absolute rotational Raman cross sections for N₂, O₂ and CO₂**. Journal of the Optical Society of America. V.64, p.712-716, 1974.

PIRES, F.; **Vale da morte foi o símbolo de Cubatão**. Valor Econômico, São Paulo (01.08.14.), 2012. Disponível em: <https://valor.globo.com/brasil/noticia/2012/03/15/vale-da-morte-foi-o-simbolo-de-cubatao.ghtml> Acesso em junho de 2012.

RAHIMPOUR, M. R.; JAMSHIDNEJAD, Z.; JOKAR, S. M.; GHORBANI, A.; MOHAMMADI, A. H. **A comparative study of three different methods for flare gas recovery of Asalooe Gas Refinery**. Journal of Natural Gas Science and Engineering. V.4, p.17-28, 2012.

SEADE – portal de estatística do estado de São Paulo, disponível em <https://www.seade.gov.br/> Acesso em 04/09/2020.

SEGERS, R. **Methane production and methane consumption: a review of processes underling wetland methane fluxes**. Biogeochemistry, 41, 23-51, 1998.

SEINFELD, J. H.; PANDIS, S. N. **Atmospheric chemistry and physics: From air pollution to climate change**. 1st Ed. Wiley, 2006.

SKOOG, D.A.; LEARY, J.J.; **Principles of Instrumental analysis**; 4.Ed. Saunders College Publishing, 1992.

STACEWICZ et al. **Cavity ring down spectroscopy: detection of trace amounts of substance**. Opto–electronics review 20(1), 53–60, 2012.

STEFFENS, J.; DA COSTA, R. F.; LANDULFO, E.; GUARDANI, R.; MOREIRA, P. F.; HELD, G; **Remote Sensing Detection of atmospheric pollutants using Lidar, Sodar and correlation with air quality data in an industrial area**. Proceedings of SPIE, v. 8182, p. 81820Z, 2011.

SYNGE, E. H.; **A method of investigating the higher atmosphere**. The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science, 9:60, 1014-1020, 1930.

TIHAY-FELICELLI, V.; SANTONI, P. A.; GERANDI, G.; BARBONI, T. **Smoke emissions due to burning of green waste in the Mediterranean area: Influence of fuel moisture content and fuel mass.** Atmospheric Environment, v. 159, p. 92-106, 2017.

US-EPA, U. E. P. A. **Proposes Clean Air Standards for Harmful Soot Pollution/99 percent of U.S. counties projected to meet proposed standards without any additional actions,** 2012. Disponível em: <http://yosemite.epa.gov/opa/admpress.nsf/0/F51C2FDEDA736EA285257A1E0050C45F>>.

VENABLE, D. D.; WHITEMAN, D. N.; CALHOUN, M. N.; DIRISU, A. O.; CONNELL, R. M.; LANDULFO, E. **Lamp mapping technique for independent determination of the water vapor mixing ratio calibration factor for a Raman lidar system.** Applied Optics, v. 50; p.4622-4632; 2011.

VESELOVSKII, I; GOLOUB, P; HU, O.; PODVIN, T; WHITEMAN, D. N.; KORENSKIY, M.; LANDULFO, E. **Profiling of CH₄ background mixing ratio in the lower troposphere with Raman lidar: a feasibility experiment.** Atmospheric Measurements Techniques Discuss, v. 12; 119-128, 2019.

WALLACE, J. M. e HOBBS, P.V – **Atmospheric Science, An Introductory Survey** – Elsevier, 2. Ed, 2006.

WEBER, A. **High-resolution rotational Raman spectra of gases.** Springer, New York, 1979.

WEIBRING, P.; ANDERSSON, M.; EDNER, H.; SVANBERG, S. **Remote monitoring of industrial emissions by combination of lidar and plume velocity measurements.** Appl. Phys. B 66, 383–388 (1998).

WEITKAMP, C. LIDAR **Range-Resolved Optical Remote Sensing of the Atmosphere.** [S.l.]: Springer, (2005).

WHITEMAN, D. N.; EVANS, K.; DEMOZ, B.; In Lidar Remote Sensing in Atmosphere and Earth Sciences. Reviewed and revised papers presented at the twenty-first International Laser Radar Conference (ILRC21), Québec, Canada, 8–12 July 2002. L.R. Bissonnette, G. Roy, G.Vallée, eds. (Defence R&D Canada Valcartier, Val-Bélair, QC, Canada), Part 2, p. 551.

WHITEMAN, D. N.; **Examination of the traditional Raman lidar technique. I. Evaluating the temperature-dependent lidar equations.** Appl. Opt. 42, 2571 2003.

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Diretoria de Pesquisa, Desenvolvimento e Ensino
Av. Prof. Lineu Prestes, 2242 – Cidade Universitária CEP: 05508-000
Fone/Fax(0XX11) 3133-8908
SÃO PAULO – São Paulo – Brasil
<http://www.ipen.br>

**O IPEN é uma Autarquia vinculada à Secretaria de Desenvolvimento,
associada à Universidade de São Paulo e gerida técnica e
administrativamente pela Comissão Nacional de Energia Nuclear,
órgão do Ministério da Ciência, Tecnologia, Inovações e
Comunicações.**