

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE ASTRONOMIA, GEOFÍSICA E CIÊNCIAS ATMOSFÉRICAS
DEPARTAMENTO DE CIÊNCIAS ATMOSFÉRICAS

Utilização da técnica MAX-DOAS na análise da distribuição vertical de aerossóis e gases traço

Autor: Érico Augusto Leiva

São Paulo/SP

Agosto/2017

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE ASTRONOMIA, GEOFÍSICA E CIÊNCIAS ATMOSFÉRICAS
DEPARTAMENTO DE CIÊNCIAS ATMOSFÉRICAS

Utilização da técnica MAX-DOAS na análise da distribuição vertical de aerossóis e gases traço.

Autor: Érico Augusto Leiva

Tese apresentada ao Departamento de
Ciências Atmosféricas da Universidade de
São Paulo para a obtenção do título de
Doutor em Ciências

Versão Corrigida. O original encontra-se disponível na Unidade

Orientadora: Marcia Akemi Yamasoe

São Paulo/SP

Agosto/2017

À minha família.

Agradecimentos

Agradecimentos especiais à minha orientadora Prof. Dra. Marcia Akemi Yamasoe pelo crédito, confiança, incentivo, honestidade nas críticas e pelas portas abertas durante o doutorado. A sua seriedade e comprometimento tanto no ensino como na pesquisa me auxiliaram enormemente.

Meus agradecimentos ao Prof. Dr. Udo Friess pela co-orientação durante o estágio sanduíche no Instituto de Física Ambiental da Universidade de Heidelberg. Os conhecimentos adquiridos junto ao grupo DOAS foram fundamentais para a minha evolução. Especiais agradecimentos ao Prof. Dr. Ulrich Platt, Prof. Dr. Klaus Pfeilsticker e aos colegas Jan Marcus Nasse, Johannes Zielcke e Katja Bigge.

Ao Prof. Dr. Roberto Ferreira da Silva pelas sugestões ao longo do trabalho e pela vanguarda na construção do instrumento MAX-DOAS em Campo Grande.

A todos os colegas do IAG e do IF nas produtivas discussões ao longo do cumprimento dos créditos e do desenvolvimento da pesquisa. Em especial aos colegas Mercel, Evandro, João, Fábio, Glauber, Natália, José, Diego, Henrique, Theotônio, Eliza, Pamela, Ana Maria, Júlio, Tássio, Kátia, Franciane, Nilton, Bruna e Mário.

Aos colegas do GREC, Rosmeri, Tércio, Luiz, Cristiano, Girlene, Lívia, Marta e Camila.

Agradecimento ao pessoal da secretaria de pós-graduação do IAG, Marcel, Carolina e Thiago pela prontidão nas questões burocráticas.

Agradeço a todo o corpo docente e administrativo do Departamento de Ciências Atmosféricas, em particular aos funcionários da secretaria e do suporte, Bete, Ana, Sonia, Samuca, Sebá, Djalma e Eduardo pelo apoio durante todo o projeto.

Ao CNPq pelo suporte financeiro durante o doutorado através dos processos 141866/2017-9 e 142194/2013-1.

À Capes pelo suporte financeiro no estágio sanduíche através do processo 99999.010538/2014-03.

À minha família, em particular meus pais, meus irmãos, minha namorada Érica e meu tio Darwim pelo apoio durante o caminhar deste trabalho.

À escola pública que mesmo diante de tantas adversidades permitiu-me a bagagem necessária para alcançar o ensino superior público e de qualidade.

O importante é não parar de questionar, a curiosidade tem sua própria razão
de existir.

Albert Einstein

Resumo

O presente trabalho objetivou a inversão das distribuições verticais de aerossóis e NO_2 troposférico através da técnica MAX-DOAS a partir de dados coletados no Brasil. Devido a problemas instrumentais, a análise foi complementada com dados coletados em Heidelberg/Alemanha. Assim, o escopo geral do trabalho consistiu em avaliar comparativamente as inversões considerando as diferentes bases de dados. Os perfis verticais de aerossóis em Campo Grande foram invertidos, porém com erros relativamente elevados como resultado das deficiências instrumentais. Após uma filtragem, a partir de grandezas indicativas da qualidade da inversão e do ajuste espectral, a comparação com os valores de profundidade óptica do aerossol da AERONET, apresentou boa concordância ($R=0,76$). Dois eventos de transporte de aerossóis de regiões fonte com grande ocorrência de focos de calor associados à queima de biomassa foram identificados por sobre Campo Grande a partir de dados dos sensores MODIS a bordo dos satélites Terra e Aqua e de trajetórias reversas a partir do software HYSPLIT. Nesses eventos, os perfis verticais de aerossóis invertidos mostraram uma pluma localizada entre 1,0 e 1,5 km de altura por sobre Campo Grande. Tais resultados foram comparados com dados mensais do sensor CALIOP a bordo do satélite CALIPSO e com resultados reportados na literatura e apresentaram similaridade. Devido aos erros relativamente altos no processo de inversão, pode-se afirmar que a pluma foi detectada, porém as magnitudes dos coeficientes de extinção de aerossóis exigem instrumentações mais adequadas. Os resultados referentes à base de dados de Heidelberg para os perfis verticais de aerossóis e NO_2 troposférico apresentaram boa concordância com dados de AOD dos sensores MODIS a bordo dos satélites Terra e Aqua e de NO_2 troposférico do sensor OMI a bordo do satélite Aura. Tais resultados mostram o potencial da técnica na caracterização das distribuições verticais de aerossóis e gases traço com possibilidades de investigações do desenvolvimento da camada limite planetária e eventos de transporte de poluentes na atmosfera livre. Como perspectiva futura é recomendável a operação de instrumentos MAX-DOAS no Brasil em regiões onde problemas de

poluição atmosférica sejam relevantes.

Abstract

The present work aimed at the inversion of the aerosols and tropospheric NO_2 vertical distributions through the MAX-DOAS technique from data collected in Brazil. Due to instrumental problems in the Brazilian setup, the analysis was extended to data collected at Heidelberg, Germany. Thus, the general scope of the work consisted in comparing the inversions considering the different databases. Aerosol vertical profiles in Campo Grande were retrieved but with high errors associated to the inversion process as a result of the instrumental deficiencies. After a filtering the profiles using quantities related to the quality of the inversion and of the spectral fitting, the comparison with values of aerosol optical depth from AERONET presented good agreement ($R=0,76$). Two aerosol transport events from source regions with large occurrence of hotspots associated with biomass burning were identified over Campo Grande from data from the MODIS sensor aboard the Terra and Aqua satellites and back-trajectories data from the HYSPLIT *software*. In these events, the retrieved vertical profiles of aerosols showed a plume located between 1,0 and 1,5 km above Campo Grande. These results were compared with monthly data from the sensor CALIOP aboard CALIPSO satellite and with results reported in the literature and presented similarity. Due to the relatively high errors in the inversion process, it can be stated that the plume was detected, however, the magnitudes of the aerosol extinction coefficients require more adequate instrumentation. The results for Heidelberg database showed good agreement in terms of aerosol AOD with data of the MODIS sensor aboard the Terra and Aqua satellites and with tropospheric NO_2 from the OMI sensor aboard the Aura satellite. These results show the potential of the technique in the characterization of the vertical distributions of aerosols and trace gases with possibilities of investigations of development of the planetary boundary layer and events of transport of pollutants in the free atmosphere. As future perspective it is recommended to operate MAX-DOAS instruments in Brazil in regions where air pollution problems are relevant.

Lista de Figuras

1.1	Diagrama idealizado contendo a distribuição de tamanho dos aerossóis separada por modas, as fontes e os mecanismos que controlam a emissão, formação e remoção das partículas da atmosfera. Fonte: Seinfeld and Pandis (2006).	39
1.2	Tempo de residência na atmosfera em função dos diâmetros das partículas de aerossóis para diferentes compartimentos atmosféricos e os mecanismos de remoção predominantes. Fonte: Jaenicke (1978) <i>apud</i> Deutschmann (2015).	40
1.3	Perfil vertical de temperatura típico das latitudes médias. Fonte: Wallace and Hobbs (2006).	44
1.4	Perfis verticais típicos de temperatura potencial θ , velocidade horizontal do vento M ($M^2 = v_x^2 + v_y^2$), razão de mistura do vapor de água x_{H_2O} e concentração de poluentes. Fonte: Stull (1988) <i>apud</i> Nasse (2014).	46
1.5	Desenvolvimento diurno típico da camada limite planetária. Fonte: Stull (1988).	47
1.6	Descrição gráfica da influência das atividades humanas na composição química da atmosfera global. Fonte: <i>apud</i> (do Rosário, 2011)	49
1.7	Transmissão atmosférica da radiação solar de onda curta e da radiação terrestre de onda longa. Fonte: http://www.geogrify.net/GEO1/Lectures/EnergyAtmosphere/SolarEnergy.html .	50

1.8	Balço entre a radiao solar SWR (<i>shortwave radiation</i>) entrando no sistema e radiao terrestre LWR (<i>longwave radiation</i>) saindo do sistema (IPCC, 2013).	51
1.9	Estimativas das forçantes radiativas em 2011 relativamente à 1750 concomitantemente às incertezas para os principais agentes climáticos. Os valores correspondem às médias globais. Fonte: IPCC (2013).	53
1.10	Figura esquemática das novas terminologias utilizadas no IPCC 2013 para as interações aerossol-radiao ari e aerossol-nuvens aci e como tais terminologias eram utilizadas no IPCC (2007). As setas em azul representam a radiao solar, as setas em cinza representam a radiao terrestre e as setas em marrom representam os acoplamentos entre a superfície e as nuvens. Fonte: (IPCC, 2013).	54
1.11	Distribuição global da profundidade óptica das partículas das modas (a) fina e (b) grossa obtida a partir das medições do sensor MODIS a bordo do satélite TERRA durante o mês de setembro de 2000. A profundidade óptica, representada na escala de cores, é uma medida da concentração de aerossóis na coluna atmosférica. As caixas brancas indicam as áreas com alta concentração de aerossóis. Moda fina: (a,c) Poluição urbana na América do Norte e Europa, (b,d) Queimadas na América do Sul e África. (e) Poluição no sul e sudeste da Ásia. Moda grossa: (a, c) plumas de poeiras da África e do Oriente Médio e (b) partículas de sal na região oceânica do hemisfério sul. Fonte: Holben et al. (2002).	56
1.12	Espectro de radiao solar no topo da atmosfera (curva superior) e ao nível do mar (curva inferior) para condições atmosféricas médias ao meio dia. As áreas rachuradas representam absorções pelos gases indicados. Fonte: Liou (2002).	62

1.13	Esquema ilustrativo da lei de Beer-Lambert-Bouguer. Fonte: http://frm4doas.aeronomie.be/index.php/project-overview/doas .	63
1.14	Processos associados à interação entre um feixe de radiação eletromagnética incidente e uma partícula. Fonte: Seinfeld and Pandis (2006)	64
1.15	Campos de radiação total, incidente e espalhada. A onda incidente é plana e linearmente polarizada. Fonte: Mishchenko (2009) <i>apud</i> Deutschmann (2015)	68
1.16	Regimes de espalhamento como função do tamanho das partículas e do comprimento de onda da radiação incidente. Dependendo do valor do parâmetro de tamanho α , o regime de espalhamento é definido no centro do quadro (Fonte:(Wallace and Hobbs, 2006)).	69
1.17	Padrão de espalhamento da radiação eletromagnética na região do visível, 500 nm, por partículas esféricas com três tamanhos diferentes: a) $10^{-4} \mu\text{m}$, b) $0.1 \mu\text{m}$, e c) $1 \mu\text{m}$. Fonte:(Liou, 2002)	69
1.18	Espalhamento Mie: diagrama polar da intensidade espalhada. $\alpha = 1,0, 1,5, 3,0, 6,0$ e $20,0$. Fonte: Palazzi (2008).	72
2.1	Seções de choque de absorção de gases traço passíveis de medição pela técnica DOAS abrangendo o ultravioleta e o visível. O espectro de <i>Fraunhofer</i> apresentado no topo na figura refere-se ao espectro solar em alta resolução espectral Kurucz et al. (1984). Fonte: Kern (2008).	76
2.2	Configuração de medidas realizadas em um sistema DOAS. Espectros coletados com ângulos solares zenitais menores são utilizados como referência $I_0(\lambda)$ em conjunto aos espectros $I(\lambda)$ em ângulos solares zenitais maiores. Fonte: http://frm4doas.aeronomie.be/index.php/project-overview/doas	78

2.3	Configuração típica de um sistema DOAS utilizado para medi- das de concentrações de gases traço na atmosfera. Em (a), a radiação anterior à entrada no espectrômetro já atenuada pelo gás na amostra (no caso, HCHO). (b), o mesmo espectro de- gradado após a saída da rede de difração. (c), é o espectro re- gistrado no computador de controle de forma discreta em cada canal disponível no espectrômetro. Fonte: (Platt and Stutz, 2008).	82
2.4	Larguras a meia altura para os instrumentos utilizados em me- didas em São Paulo SP, Campo Grande CG e Heidelberg HE nas regiões do visível e do ultravioleta. As linhas tracejadas em preto representam o espectro coletado pelo instrumento e a curva contínua em vermelho representa um ajuste gaussiano para a determinação da FWHM.	83
2.5	Painéis 1, 3 e 5: Espectros medidos pelos instrumentos em cinza e as linhas de emissão do mercúrio utilizadas para a calibração. Painéis 2, 4 e 6: Curvas de calibração para os 4 instrumentos. .	85
2.6	Seção de choque de absorção do NO_2 em alta resolução espectral (em azul) e demais convoluídas a partir das funções H de cada instrumento abrangendo a região do visível e do ultravioleta destacados nos quadros.	87
2.7	Esquema ilustrativo dos conceitos de <i>shifts</i> e <i>squeezing/stretching</i> na curva de calibração.	89
2.8	Curvas de calibração determinadas a partir do espectro de emis- são do mercúrio e a partir do alinhamento com o espectro solar em alta resolução de Kurucz.	92
2.9	Espectros de referência e Kurucz abertos com a curva de cali- bração do mercúrio (painel superior) e com a curva de calibra- ção final (painel inferior).	93

2.10	Esquema simplificado das geometrias de visualização em medidas MAX-DOAS. O telescópio mede radiação solar espalhada em diferentes elevações. As linhas amarelas indicam a trajetória da radiação anteriormente ao evento de absorção e após um evento de espalhamento simples. Fonte:(Yilmaz, 2012)	94
2.11	Influência dos aerossóis nas $DSCD'_{s_{O_4}}$ para elevações menores. O quadro a indica a situação sem a presença de aerossóis e o quadro b a condição com a presença de aerossóis. Fonte:Wagner et al. (2004).	96
2.12	$DSCD'_{s_{O_4}}$ em uma condição de fração de cobertura de nuvens próxima de 100%. Devido ao espalhamento múltiplo, toda dependência azimutal e zenital da radiação solar é perdida com uma distribuição isotrópica no instrumento em superfície. Um aumento das $DSCD'_{s_{O_4}}$ para todas as elevações é verificada. Fonte:Nasse (2014).	98
3.1	Perfis construídos a partir de parametrizações simples. Detalhes acerca da parametrização podem ser encontrados em Wagner et al. (2011).	102
3.2	Matriz de covariância dos erros admitidos <i>a priori</i> determinada pela expressão $S_{a,ij} = \sigma_{a,i}^2 \cdot e^{-\frac{ z_i - z_j }{\eta}}$, com $\sigma_{a,i} = 100\%$ e $\eta_a = 0.5\text{km}$	106
3.3	Função peso para as densidades ópticas O_4 e as intensidades relativas para as elevações utilizadas em Campo Grande e em Heidelberg.	107
3.4	Matriz <i>Averaging Kernel</i> para um processo de inversão ideal.	110
3.5	<i>Averaging Kernels</i> para uma sequência de observações para a base de dados de Campo Grande/MS considerando apenas as $OD'_{s_{O_4}}$ e adicionalmente as intensidades relativas.	112
3.6	<i>Averaging Kernels</i> para uma sequência de observações para a base de dados de Heidelberg considerando apenas as $OD'_{s_{O_4}}$, as $OD'_{s_{O_4}}$ e as intensidades relativas e as $OD'_{s_{NO_2}}$	112

3.7	Etapas envolvidas no processo de inversão de perfis verticais de aerossóis e gases traço (no caso, o BrO). Fonte:(Yilmaz, 2012).	115
4.1	Instrumento MAX-DOAS utilizado na coleta dos espectros em Campo Grande/MS e o entorno do local com indicação da direção azimutal das medidas (norte).	119
4.2	Instrumento MAX-DOAS utilizado na coleta dos espectros em São Paulo/SP.	120
4.3	Instrumento MAX-DOAS utilizado na coleta dos espectros em Heidelberg/Alemanha. Fonte: Yilmaz (2012)	121
5.1	<i>Dark current</i> e <i>offset</i> coletados com o instrumento MAX-DOAS de Campo Grande.	129
5.2	Exemplo da análise espectral realizada com o <i>software</i> DOASIS para uma sequência de medidas feita as 09 : 00 hora local no dia 09/08/2011 na elevação de 5° para o instrumento MAX-DOAS de Campo Grande considerando o cenário especificado na Tabela 5.1. Os valores são representados em termos de densidade óptica (produto entre as DSCD's e as seções de choque de absorção. O painel inferior mostra o resíduo total da Análise Espectral. As linhas vermelhas representam as densidades ópticas e as linhas em cinza representam as densidades ópticas somadas ao resíduo.	131
5.3	Exemplo da análise espectral realizada com o <i>software</i> DOASIS para uma sequência de medidas feita as 08 : 26 hora local no dia 22/07/2012 na elevação de 6° para o instrumento MAX-DOAS de São Paulo no cenário de análise entre 460-490nm da Tabela 5.1.	132

5.4	Exemplo da análise espectral realizada com o <i>software</i> DOASIS para uma sequência de medidas feita as 09 : 36 hora local no dia 02/04/2014 na elevação de 10° para o instrumento MAX-DOAS de Heidelberg no cenário de análise entre 460-490nm da Tabela 5.1.	133
5.5	Exemplos das análises espectrais realizadas com o <i>software</i> DOASIS para os cenários de 350-375nm, 425-490 e 550-587 para a base de dados de Heidelberg conforme Tabela 5.1.	134
5.6	Histogramas de frequências dos RMS's (<i>root mean squares</i>) para as 3 bases de dados considerando os cenários no intervalo espectral de 460-490nm.	135
5.7	Erros relativos de todos os gases incluídos no cenário de análise entre 460-490 nm para as bases de dados de Campo Grande e Heidelberg.	136
5.8	Histograma de frequências dos erros absolutos das $DSCD's_{O_4}$ separados por horários de medição.	137
5.9	Exemplo do processo de inversão para uma sequência de medidas realizadas às 07:00 hora local no dia 10/08/2011 em Campo Grande/MS. No painel inferior são mostrados os perfis <i>a priori</i> e o perfil ótimo invertido. Nos quadros superiores são mostradas as densidades ópticas do O_4 e as intensidades relativas, as simuladas e as observadas. Também são indicados os valores do grau de liberdade por sinal d_s e o χ^2 da função custo.	138
5.10	Exemplo do processo de inversão para uma sequência de medidas realizadas às 07:00 hora local no dia 06/04/2014 em Heidelberg. No painel inferior são mostrados os perfis <i>a priori</i> e o perfil ótimo invertido. Nos quadros superiores são mostradas as densidades ópticas do O_4 e as intensidades relativas, as simuladas e as observadas. Também são indicados os valores do grau de liberdade por sinal d_s e o χ^2 da função custo.	138

5.11	Exemplo do processo de inversão para uma sequência de medi- das realizadas às 06:36 hora local no dia 03/04/2014 em Hei- delberg. No painel inferior são mostrados os perfis <i>a priori</i> e o perfil ótimo invertido. No quadro superior são mostradas as densidades ópticas do O_4 simuladas e as observadas. Também são indicados os valores do grau de liberdade por sinal d_s e o χ^2 da função custo.	139
5.12	Histograma de frequências dos graus de liberdade por sinal d_s para as bases de dados de Campo Grande e Heidelberg consi- derando apenas as $DSCD'_{sO_4}$ e considerando, adicionalmente, as intensidades relativas.	140
5.13	Histograma de frequências dos χ^2 para as bases de dados de Campo Grande e Heidelberg considerando apenas as $DSCD'_{sO_4}$ e considerando, adicionalmente, as intensidades relativas.	141
5.14	Perfis invertidos com os correspondentes erros associados, erro total, de suavização e de observação.	143
5.15	<i>Averaging Kernels</i> para os perfis invertidos na Figura 5.14. . .	143
6.1	Variabilidade temporal da AOD_{500nm} , AOD_{440nm} e $\alpha_{440-870nm}$ me- didas pela AERONET e AOD_{477nm} invertida a partir da técnica MAX-DOAS para todo o período de observação em Campo Grande.	145
6.2	Variabilidade temporal da AOD_{500nm} medida pela AERONET e AOD_{477nm} invertida a partir da técnica MAX-DOAS com a barra de cores indicando os valores do grau de liberdade por sinal d_s para todo o período de observação.	146
6.3	Variabilidade temporal da AOD_{500nm} medida pela AERONET e AOD_{477nm} invertida a partir da técnica MAX-DOAS com a barra de cores indicando os valores do χ^2 para todo o período de observação.	147

6.4	Relação entre $DSCD'_{sO_4}$ e intensidades relativas simuladas e modeladas para os ângulos de $5^\circ, 10^\circ, 15^\circ, 20^\circ$ e 25° considerando toda a base de dados de Campo Grande.	148
6.5	Relação entre $DSCD'_{sO_4}$ e intensidades relativas simuladas e modeladas para os ângulos de $5^\circ, 10^\circ, 15^\circ, 20^\circ$ e 25° considerando os dias 245 e 246 da base de dados de Campo Grande com pouca presença de nuvens.	148
6.6	Análise de correlação linear por mínimos quadrados considerando limiares estabelecidos a partir das Figuras 6.2 e 6.3 com $d_s > 2,5$ e $\chi^2 < 1750$. O painel superior refere-se às AOD'_{s477nm} MAX-DOAS inferiores a 5,0 e às AOD'_{s477nm} AERONET. O painel inferior mostra a correlação linear aplicados os limiares no d_s e no χ^2	149
6.7	Variabilidade temporal da AOD_{440nm} , AOD_{500nm} e do expoente de Ångström $\alpha_{440-870nm}$ medidas pela AERONET e AOD_{477nm} invertidas pela sistema MAX-DOAS com a aplicação do filtro (painel 2), $DSCD'_{sO_4}$ e respectivos erros (painel 1) e intensidades relativas observadas (painel 3) durante o período entre os dias do ano 244 e 249.	151
6.8	Variabilidade temporal da AOD_{440nm} , AOD_{500nm} e do expoente de Ångström $\alpha_{440-870nm}$ medidas pela AERONET e AOD_{477nm} invertidas pela sistema MAX-DOAS com a aplicação do filtro (painel 2), $DSCD'_{sO_4}$ e respectivos erros (painel 1) e intensidades relativas observadas (painel 3) durante o período entre os dias do ano 255 e 261.	152
6.9	Perfis verticais do coeficiente de extinção do aerossol em 477nm para o período entre os dias do ano 244 e 248 considerando o filtro estabelecido a partir do χ^2 e do d_s e a exclusão dos perfis relativos às 3 últimas sequências do dia.	153

6.10	Perfis verticais do coeficiente de extinção do aerossol em 477nm para o período entre os dias do ano 255 e 261 considerando o filtro estabelecido a partir do χ^2 e do d_s e a exclusão dos perfis relativos às 3 últimas sequências do dia.	153
6.11	Trajetórias reversas para 6 dias anteriores começando no dia 244 e no dia 248 ao meio dia e a 1,5 km de altitude sobre Campo Grande. Detalhes de cada dia são indicados nas caixas menores onde os círculos coloridos representam focos de calor detectados pelo sensor MODIS a bordo dos satélites Terra e Aqua tanto para períodos noturnos como diurnos. Para os 5 últimos dias anteriores ao dia 244, as caixas estão localizadas no Sul da Argentina e Chile e no Oceano Pacífico.	154
6.12	Trajetórias reversas para 6 dias anteriores começando no dia 256 e no dia 259 ao meio dia e a 1,5 km de altitude sobre Campo Grande. Detalhes de cada dia são indicados nas caixas menores onde os círculos coloridos representam focos de calor detectados pelo sensor MODIS a bordo dos satélites Terra e Aqua tanto para períodos noturnos como diurnos. Para os 4 últimos dias anteriores ao dia 256, as caixas estão localizadas no Sul da Argentina e Chile e no Oceano Pacífico.	155
6.13	Distribuição espacial de AOD_{550nm} detectadas pelo sensores MODIS a bordo dos satélites Terra e Aqua nos dias 244 e 248. Os horários de passagem aproximados são de 10:30 e 13:30 hora local para o MODIS/Terra e o MODIS/Aqua, respectivamente. Os enquadramentos destacam, respectivamente o Brasil, o Mato Grosso do Sul e a cidade de Campo Grande com o círculo em verde indicando o local de medições MAX-DOAS e o círculo em rosa indicando o local de medições AERONET.	156

6.14	Distribuição espacial de AOD_{550nm} detectadas pelo sensores MODIS a bordo dos satélites Terra e Aqua nos dias 256 e 259. Os horários de passagem aproximados são de 10:30 e 13:30 hora local para o MODIS/Terra e o MODIS/Aqua, respectivamente. Os enquadramentos destacam, respectivamente o Brasil, o Mato Grosso do Sul e a cidade de Campo Grande com o círculo em verde indicando o local de medições MAX-DOAS e o círculo em rosa indicando o local de medições AERONET.	157
6.15	Valor médio (linha em preto) e desvio padrão (áreas sombreadas em cinza) dos perfis verticais de aerossóis em 477nm considerando apenas perfis verticais em concordância com a AERONET e que passaram nos filtros anteriormente discutidos. . . .	159
6.16	Perfis verticais de coeficientes de extinção em 532nm detectados pelo satélite CALIPSO desde 2006 a 2016 considerando os meses de setembro. As linhas coloridas são os perfis médios e as áreas sombreadas representam o desvio padrão relacionado a cada posição geográfica indicada no painel central.	159

- 6.17 Relação entre densidades ópticas, $DSCD's$ e intensidades relativas simuladas e observadas: Painéis 1, 2 e 3 mostram as densidades ópticas do O_4 para os cenários de análise nos intervalos espectrais entre 350-375 nm, 460-490 nm e 550-587 nm para a inversão dos perfis verticais de aerossóis a partir das $DSCD's_{O_4}$. Painel 4 mostra as $DSCD's_{NO_2}$ para o intervalo espectral entre 425-490 nm para a inversão dos perfis verticais de NO_2 . Painéis 5 e 6 mostram as densidades ópticas do O_4 e as intensidades relativas para o cenário de análise no intervalo espectral entre 460-490 nm para a inversão dos perfis verticais de aerossóis. Os painéis 5 e 6 destacados referem-se ao mesmo processo de inversão com a utilização das $DSCD's_{O_4}$ e intensidades relativas similarmente ao caso de Campo Grande. Em todos os casos, os ângulos de observação foram 1° , 2° , 5° , 10° , 20° e 90° , com os espectros a 90° utilizados como referência. 162
- 6.18 Variabilidade temporal das $AOD's_{477nm}$ invertidas através das $DSCD's_{O_4}$ (painel a esquerda) e invertidas através das $DSCD's_{O_4}$ e das intensidades relativas (painel a direita) e a variabilidade das $AOD's_{550nm}$ detectadas pelos sensores MODIS/Terra e MODIS/Aqua com proximidades de até 20 km com o local das medidas MAX-DOAS durante o mês de abril de 2014. As barras verticais das $AOD's_{550nm}$ referem-se aos desvios padrão da média de todos valores de $AOD's_{550nm}$ dentro do raio de 20 km. 164
- 6.19 Evento destacado em verde na Figura 6.18 em conjunto às variações das $DSCD's_{O_4}$ (painel 1), das intensidades relativas (painel 2) e dos perfis verticais invertidos a partir das $DSCD's_{O_4}$ (painel 3) e utilizando também as intensidades relativas (painel 4). . . 165
- 6.20 Variabilidade temporal das $AOD's_{360nm}$ e das $AOD's_{577nm}$ determinadas a partir dos perfis verticais invertidos com as $DSCD's_{360nm}$ e com as $DSCD's_{577nm}$. Os dias 97 e 102 são destacados nos quadros em verde para posterior análise dos perfis verticais. . . . 168

6.21	Variabilidade das $AOD'_{s_{360nm}}$ e das $AOD'_{s_{577nm}}$ em conjunto aos perfis verticais invertidos a partir das $DSCD'_{s_{360nm}}$, das $DSCD'_{s_{577nm}}$ e das $DSCD'_{s_{477nm}}$ em conjunto às intensidades relativas referentes aos dias 97 e 102 destacados na Figura 6.20.	169
6.22	Variabilidades temporais das $VCD'_{s_{NO_2}}$ troposféricas obtidas através do sensor OMI a bordo do satélite Aura dentro de um raio de 30 km do local de medidas em Heidelberg (com as barras verticais indicando o desvio padrão de todas $VCD'_{s_{NO_2}}$ troposféricas disponíveis dentro do raio de 30 km) e as $VCD'_{s_{NO_2}}$ troposféricas obtidas através da integração das concentrações de NO_2 dos perfis verticais obtidos na inversão. Os dias 92 e 118 indicam situações nas quais a fração de cobertura de nuvens foi baixa e alta, respectivamente.	171
6.23	Perfis verticais de NO_2 invertidos (painéis superiores) e as distribuições horizontais das $VCD'_{s_{NO_2}}$ troposféricas do sensor OMI nos horários de passagem por sobre Heidelberg (painéis inferiores). O círculo em verde indica o local das medidas MAX-DOAS.	173

Lista de Tabelas

1.1	Constituintes permanentes da atmosfera e suas respectivas razões de mistura em volume. Fonte: Platt and Stutz (2008).	35
1.2	Gases traço mais comuns na atmosfera e suas respectivas razões de mistura em volume. Fonte: Platt and Stutz (2008).	35
1.3	Estimativas das emissões globais das principais classes de aerossóis. Fonte: Seinfeld and Pandis (2006).	38
1.4	Sumário da composição química, mecanismos de formação, fontes, tempo de vida e abrangência espacial dos aerossóis das modas fina e grossa. Fonte: Seinfeld and Pandis (2006).	41
1.5	Dados experimentais de índice de refração complexo para diferentes substâncias e categorias de aerossóis atmosféricos para comprimentos de onda no visível. Fonte: Jacobson (2005) <i>apud</i> do Rosário (2011).	43
1.6	Intervalos espectrais associados à absorção de radiação no visível e no ultravioleta para diversos gases. Fonte: Palazzi (2008).	67
5.1	Cenários de análise aplicados	127

Sumário

Lista de Figuras	9
Lista de Tabelas	22
1 Introdução	26
1.1 A Atmosfera Terrestre	33
1.1.1 Composição e Estrutura Vertical	33
Gases permanentes e gases traço	33
Aerossóis atmosféricos	36
Estrutura Vertical	43
1.2 Contexto das Mudanças Climáticas	48
1.3 Transferência Radiativa na Atmosfera	59
1.3.1 Lei de Beer-Bouguer-Lambert	61
1.3.2 Processos de absorção	65
1.3.3 Processos de espalhamento	66
Espalhamento Rayleigh	70
Espalhamento Mie	70
Espalhamento Raman	71
Propriedades ópticas dos aerossóis	73
1.3.4 A Equação de Transferência Radiativa	74
2 A técnica DOAS	75
2.1 Princípios Básicos	75
2.2 Aspectos experimentais	81

2.2.1	Degradação espectral	81
2.2.2	Etapa 1 do processo de calibração	84
2.2.3	Convolução das seções de choque de absorção	86
2.3	Análise Espectral	87
2.3.1	Etapa 2 do processo de calibração	90
2.4	A Técnica MAX-DOAS	92
2.4.1	Perfis verticais de aerossóis e medidas MAX-DOAS do dímero O_4	95
3	A inversão de perfis verticais de gases traço e aerossóis	100
3.1	Definições	100
3.2	Equacionamento do processo de inversão	103
3.3	Propriedades do processo de inversão	108
3.4	Algoritmo de inversão HEIPRO (HEIdelberg PROfile)	114
3.4.1	Etapas do Processo de Inversão	114
4	Instrumentação e dados complementares	118
4.1	Sistema MAX-DOAS de Campo Grande	118
4.2	Sistema MAX-DOAS de São Paulo	120
4.3	Sistema MAX-DOAS de Heidelberg	121
4.4	AERONET	122
4.5	MODIS/Terra e Aqua	122
4.6	Sensor CALIOP	123
4.7	OMI	123
4.8	Modelo de trajetórias HYSPLIT	124
4.9	SCIATRAN 2.0	125
5	Análise de dados	126
5.1	Análise Espectral	126
5.2	Análise do processo de inversão	137

6	Resultados e Discussões	144
6.1	Base de dados de Campo Grande	144
6.1.1	Filtragem dos dados	144
6.1.2	Eventos de transporte de queima de biomassa	150
6.1.3	Comparativo com o sensor CALIOP/CALIPSO	156
6.2	Base de dados de Heidelberg	160
6.2.1	Comparativo das inversões com a utilização apenas das <i>DSCD's_{O₄}</i> e com a utilização das intensidades relativas .	163
6.2.2	Comparativo das inversões no ultravioleta e no visível .	167
6.2.3	Perfis verticais do <i>NO₂</i> troposférico	169
7	Considerações finais e recomendações para trabalhos futuros	174
	Referências Bibliográficas	178

Capítulo 1

Introdução

Aerossóis e gases traço são componentes chave em vários processos físicos e químicos na atmosfera terrestre relacionados a diversos ciclos biogeoquímicos e ao equilíbrio de ecossistemas. Como partículas sólidas ou líquidas, os aerossóis são provedores de superfícies para processos relacionados ao próprio envelhecimento dos aerossóis e à formação de gotas de nuvens e, consequentemente, à processos de deposição úmida e seca de gases e partículas (Raes et al., 2000; Reid et al., 1998). Altos níveis de poluição por aerossóis e determinados gases traço podem afetar direta e indiretamente os ecossistemas e a saúde humana, especialmente o sistema respiratório.

No contexto das Mudanças Climáticas, os aerossóis interferem no balanço radiativo devido a interações com a radiação e com as nuvens (IPCC, 2013). As interações com a radiação relacionam-se aos processos de espalhamento e absorção, com o aumento ou diminuição da radiação espalhada de volta ao espaço dependendo do posicionamento relativo dos aerossóis com as nuvens ou ao tipo de superfície refletora abaixo dos aerossóis (Twomey, 1977a,b). A quantificação destas interações é feita através de propriedades ópticas intrínsecas dos aerossóis, i.e. fator de assimetria e o albedo simples (discutidos na Subseção 1.3.3). Tais grandezas físicas são determinadas por características químicas e físicas dos aerossóis i.e., composição, formato, estado de mistura e tamanho, que podem levar a um efeito mais absorvedor ou mais espalhador (Liou, 2002; Yamasoe, 1999; Reid et al., 1998). Partículas compostas por

material não absorvedor, tais como sulfatos, nitratos e carbono orgânico espalhador, amplificam os processos de espalhamento aumentando a reflexão da radiação solar de volta ao espaço. Por outro lado, aerossóis que contêm material absorvedor tal como o carbono negro (do inglês, *black carbon*) podem aumentar a retenção de radiação solar (Yu et al., 2006). As interações com as nuvens relacionam-se à ação dos aerossóis como núcleos de condensação de nuvens NCN's podendo alterar o albedo e o tempo de vida das nuvens (Ramanathan et al., 2001; Poschl et al., 2010). Na quantificação desta interação são necessárias informações acerca da higroscopicidade dos aerossóis, da termodinâmica envolvida nos processos de condensação e da dinâmica de desenvolvimento de nuvens. Tais mecanismos eram definidos, respectivamente, como efeitos direto e indireto no IPCC (2007). Além dos dois efeitos, outro efeito definido no IPCC (2007) era o efeito semi-direto que relaciona-se à capacidade de absorção dos aerossóis com alteração do perfil vertical de temperatura podendo inibir a convecção e a formação de nuvens (Johnson et al., 2004; Wilcox et al., 2016). A partir do IPCC (2013), tal efeito passou a ser considerado um *feedback* (mecanismos de realimentação do sistema devidos à relações cíclicas envolvendo efeitos e respostas) do efeito direto. Devido ao potencial de *feedbacks* relacionados ao processo de formação das nuvens, um melhor conhecimento acerca deste efeito é extremamente relevante.

Dentre os efeitos mencionados, os efeitos direto e indireto são extensivamente estudados, mas sua quantificação ainda é bastante incerta no atual estado de arte (IPCC, 2013; Haywood and Boucher, 2000). As principais dificuldades estão relacionadas às distribuições horizontal, vertical e temporal além da caracterização das propriedades físicas e químicas dos aerossóis (Yu et al., 2006). Durante as últimas décadas, o emprego de sensores a bordo de satélites possibilitou significantes avanços na caracterização da distribuição temporal e horizontal dos aerossóis. Campanhas de campo utilizando diferentes técnicas de medição e a rede AERONET (do inglês, *AEROSOL ROBOTIC NETWORK*) (Holben et al., 1998) com fotômetros solares distribuídos ao longo do mundo têm contribuído significativamente com a caracterização das variabili-

dades temporal e horizontal com a quantificação dos aerossóis em termos de coluna atmosférica total. A AERONET, além da informação quantitativa de aerossóis em termos de coluna total, possibilita a inversão de informações das propriedades ópticas intrínsecas dos aerossóis a partir de medidas de radiancias difusas em diferentes geometrias (Dubovik and King, 2000; Liou, 2002; Yamasoe, 1999). No entanto, informações acerca da distribuição vertical dos aerossóis ainda são bastante incipientes e localizadas. Tanto na quantificação dos efeitos indireto e semi-direto, informações acerca da distribuição vertical de aerossóis são relevantes. Concomitantemente aos avanços dos satélites em órbita e a operacionalização da AERONET, várias técnicas para medidas de propriedades ópticas intrínsecas de aerossóis e suas distribuições verticais vêm sendo utilizadas integradas às redes de monitoramento. Técnicas de medição *in situ*, tais como nefelômetros, possibilitam informações localizadas acerca das distribuições verticais. Fotômetros solares possibilitam informações de propriedades ópticas dos aerossóis com alta resolução temporal. No entanto, tais informações restringem-se à coluna total e há altos custos relacionados aos processos de calibração dos instrumentos pela utilização de valores absolutos de radiação no processamento dos dados. Sistemas LIDAR (do inglês, *Light Detection And Ranging*) são capazes de medir a distribuição vertical de aerossóis. No entanto, estes sistemas requerem poderosas fontes de luz e diversos cuidados na montagem e calibração envolvendo altos custos de implementação.

No caso dos gases traço, termo que se refere a uma ampla classe de gases presentes na atmosfera terrestre a baixas razões de mistura, avaliações diretas de seus efeitos no sistema climático são difíceis por apresentarem muitos *feedbacks* em consequência de suas reatividades, da presença em diferentes ciclos biogeoquímicos e da participação na formação de aerossóis secundários e NCN's. Como exemplo, a oxidação do óxido de nitrogênio NO e dos chamados COV's (Compostos Orgânicos Voláteis) podem potencializar a formação de ozônio troposférico e de aerossóis secundários em centros urbanos e nas proximidades de eventos de queima de biomassa (Seinfeld and Pandis, 2006; Artaxo et al., 2005). Já a entrada de óxidos halogenados (IO, BrO e ClO),

no ambiente Antártico, pode promover eventos de depleção total do ozônio troposférico (Nasse, 2014; Friess et al., 2011). Devido a tais inter-relações, as avaliações precisam ser feitas através de modelos de circulação acoplados a modelos químicos/termodinâmicos que possibilitem o equacionamento dos fluxos de entrada e saída, das reações químicas envolvidas e de processos de condensação e aglomeração. Dados observacionais referentes às distribuições verticais podem auxiliar na caracterização destes gases nos modelos e também no estudo da dinâmica da camada limite planetária e de eventos de transporte a longas distâncias via atmosfera livre (Wang et al., 2016; Yilmaz, 2012).

Nos últimos anos, vários avanços na aplicação da técnica MAX-DOAS (do inglês, *Multi-Axis Differential Optical Absorption Spectroscopy*) na inversão de perfis verticais de aerossóis e gases traço têm sido feitos (Wang et al., 2016; Friess et al., 2006; Honninger et al., 2004; Pikelnaya et al., 2007; Palazzi, 2008; Clémer et al., 2010; Friess et al., 2011, 2016; Wagner et al., 2011, 2004; Friess et al., 2016). A técnica possibilita informações quantitativas de gases a partir da Análise Espectral de dados de radiação solar difusa medidos em diferentes geometrias de observação, buscando direções com maior influência das camadas mais próximas à superfície. Definido um intervalo espectral finito de análise, as atenuações dos gases opticamente ativos neste intervalo podem ser determinadas removendo-se as atenuações devidas a processos de espalhamento que podem ser aproximadas por funções polinomiais simples devido à sua variabilidade espectral. A Análise Espectral consiste, matematicamente, na resolução de um sistema de equações multivariadas e não lineares definidas a partir da Lei de Beer-Bouguer-Lambert (discutida no Capítulo 2). Considerando gases que possuem distribuições verticais conhecidas e com pouca variabilidade temporal, tais como o dímero O_4 ou o oxigênio molecular O_2 , é possível a mensuração do comprimento da trajetória da radiação ao longo da atmosfera, grandeza altamente influenciada pela distribuição vertical de aerossóis e pela presença de nuvens (Wagner et al., 2004; Honninger et al., 2004; Wagner et al., 2014; Leitão et al., 2010; Platt and Stutz, 2008; Clémer et al., 2010). Com a quantificação dos perfis verticais dos aerossóis é possível a análise da distribuição vertical de outros gases traço (Leitão et al., 2010; Palazzi, 2008; Nasse, 2014; Yilmaz, 2012). A idéia central do processo de inversão é a combinação do conjunto de dados observados, obtidos a partir da Análise Espectral, com o conjunto de dados simulados por códigos de transferência radiativa buscando os perfis verticais que melhor aproximam os dois conjuntos de dados (Friess et al., 2006; Yilmaz, 2012; Clémer et al., 2010; Nasse, 2014).

O objetivo deste trabalho foi a determinação da distribuição de gases traço e aerossóis utilizando a técnica MAX-DOAS. Dados de radiação solar difusa medidos a partir de um sistema MAX-DOAS localizado em Campo

Grande/MS durante o inverno e a primavera de 2011 foram utilizados para a inversão dos perfis verticais de aerossóis. Adicionalmente, dados de radiação solar difusa coletados em São Paulo/SP e Heidelberg/Alemanha foram utilizados. Devido a problemas instrumentais nas bases de dados coletadas no Brasil, o escopo geral do trabalho consistiu em comparar os resultados das diferentes etapas envolvidas na aplicação da técnica MAX-DOAS para as três bases de dados. A partir destes comparativos, os principais aspectos instrumentais relacionados à aplicação da técnica puderam ser compreendidos visando projetos futuros.

O presente trabalho foi estruturado da seguinte forma:

- No Capítulo 1, além da Introdução até aqui apresentada, são discutidos: conceitos gerais relacionados à composição e estrutura da atmosfera terrestre; o contexto das Mudanças Climáticas no qual a técnica utilizada pode auxiliar com informações relativas às distribuições verticais de aerossóis e gases traço e os conceitos teóricos relacionados à transferência radiativa na atmosfera necessários como ferramental para a inversão dos perfis verticais;
- No Capítulo 2, a técnica DOAS e sua variante, a técnica MAX-DOAS, são apresentadas com a discussão dos aspectos experimentais envolvidos na Análise Espectral, na qual, a partir dos espectros de radiação solar difusa coletados são separadas as atenuações devidas a cada gás incluído na análise e a cada direção de observação;
- No Capítulo 3, o equacionamento do processo de inversão dos perfis verticais é apresentado. Propriedades do processo de inversão são analisadas e alguns comparativos entre as bases de dados utilizadas são discutidos;
- No Capítulo 4, as instrumentações e dados complementares utilizados nas análises e validações são descritos;
- No Capítulo 5, as análises dos dados obtidos na etapa da Análise Espectral e no processo de inversão são apresentados e discutidos a partir de

comparativos entre as bases de dados;

- No Capítulo 6, os resultados em termos de perfis verticais e colunas totais de aerossóis e NO_2 são discutidos e comparativos com dados complementares objetivando a validação dos resultados são apresentados;
- No Capítulos 7 são apresentadas as considerações finais do trabalho e as recomendações para trabalhos futuros.

1.1 A Atmosfera Terrestre

A atmosfera é uma camada composta, majoritariamente, por gases que circunda o planeta Terra. Relativamente às dimensões de nosso planeta, ela é muito fina, cerca de 1% do raio da Terra. Apesar da espessura, é essencial para o estabelecimento de condições necessárias para a vida como a conhecemos, baseada em ligações carbônicas. Dentre as funções essenciais, as mais importantes são a absorção de radiação com alta energia nas camadas mais externas, a absorção da radiação terrestre mantendo a temperatura em níveis propícios à vida no chamado efeito estufa natural, a disponibilização do oxigênio aos animais e do dióxido de carbono para as plantas necessários aos seus processos fisiológicos e a capacidade oxidativa que permite a remoção de substâncias reativas em um efeito auto-limpante (Goody and Walker, 1972).

A principal fonte de energia do planeta Terra é o Sol. Dependendo do posicionamento relativo entre o Sol e a atmosfera, a entrada da radiação solar ocorre de forma mais ou menos oblíqua. A inclinação com que a radiação adentra na atmosfera determina a quantidade de energia fornecida a determinada região do planeta. Como a obliquidade é variável, são estabelecidos desequilíbrios energéticos regionais. A equalização destas diferenças é governada pela dinâmica e termodinâmica atmosférica através de processos de transporte de massas de ar, calor e vapor de água que estabelecem a conexão entre os diferentes compartimentos do sistema terrestre, resultando nas condições climáticas e meteorológicas correntes (Goody and Walker, 1972; Martin, 2014).

1.1.1 Composição e Estrutura Vertical

Gases permanentes e gases traço

Os principais constituintes da atmosfera são o nitrogênio molecular N_2 , o oxigênio molecular O_2 e o gás nobre argônio Ar, compondo 99.9% do ar seco. Adicionados a outros gases nobres (Ne, He, Kr e Xe), estas moléculas/átomos, devido às suas estabilidades químicas, apresentam tempo de vida na atmosfera maior que 1000 anos e, por isso, são classificadas como constituintes perma-

nentes. A Tabela 1.1 mostra os gases permanentes e suas respectivas razões de mistura em volume (Platt and Stutz, 2008).

Tabela. 1.1: Constituintes permanentes da atmosfera e suas respectivas razões de mistura em volume. Fonte: Platt and Stutz (2008).

Constituinte	Fórmula química	Razão de mistura em volume	Razão de mistura % volume
Nitrogênio	N_2	0.7808	78.08
Oxigênio	O_2	0.2095	20.95
Argônio	Ar	$9.3 \cdot 10^{-3}$	0.93
Neônio	Ne	$18 \cdot 10^{-6}$	0.0018
Hélio	He	$5.2 \cdot 10^{-6}$	0.00052
Criptônio	Kr	$1.1 \cdot 10^{-6}$	0.00011
Xenônio	Xe	$0.9 \cdot 10^{-6}$	0.00009

Adicionalmente aos gases permanentes, um grande número de gases traço, com tempo de vida variando de décadas a poucos segundos, podem ser encontrados na atmosfera. Dependendo de suas reatividades, podem apresentar alta variabilidade temporal e espacial (Platt and Stutz, 2008). A Tabela 1.2 mostra os mais comuns destes gases. O vapor de água apresenta comportamento particular devido a alta variabilidade na atmosfera dependendo da razão de mistura de saturação em função da pressão e temperatura circundante. Ao absorver e emitir radiação terrestre e, considerando a possibilidade de mudança de fase nas condições padrão da atmosfera, pode reter ou liberar energia, alterando as taxas de aquecimento/resfriamento nos diferentes níveis atmosféricos (Liou, 2002).

Tabela. 1.2: Gases traço mais comuns na atmosfera e suas respectivas razões de mistura em volume. Fonte: Platt and Stutz (2008).

Constituinte	Fórmula Química	Razão de mistura em volume	Razão de mistura % volume
Dióxido de carbono	CO_2	$365 \cdot 10^{-6}$	0.0365
Metano	CH_4	$1.7 \cdot 10^{-6}$	0.00017
Hidrogênio	H_2	$0.5 \cdot 10^{-6}$	0.00005
Óxido Nitroso	N_2O	$0.3 \cdot 10^{-6}$	0.00003
Vapor de Água	H_2O	$10 \cdot 10^{-6} - 0.04$	0.001 - 4

Aerossóis atmosféricos

Outro constituinte importante na atmosfera é o aerossol. O termo aerossol é definido como uma suspensão de partículas sólidas ou líquidas em um gás. Entretanto, o uso mais geral refere-se apenas a componente líquida ou sólida (Seinfeld and Pandis, 2006; Twomey, 1977a). Uma primeira classificação pode ser feita pela origem, ou natural ou antrópica. Uma outra distinção pode ser estabelecida entre aerossóis primários, emitidos diretamente na atmosfera, e secundários, formados na atmosfera (conversão gás-partícula, envolvendo diversos mecanismos físicos e químicos ilustrados na Figura 1.1). A Tabela 1.3 mostra as estimativas de fluxos globais anuais para as principais classes de aerossóis presentes na atmosfera. As emissões naturais são governadas, principalmente, pela dispersão do vento. A maior contribuição vem do sal marinho (do inglês, *sea spray*), partículas de aerossóis advindas do rompimento de bolhas de água do mar nas cristas das ondas, contendo principalmente cloreto de sódio (NaCl), sulfato de cálcio (CaSO_4) e cloreto de magnésio (MgCl_2). Em seguida, vêm as emissões de partículas de solo (do inglês, *dust*), compostas por minerais diversos. Erupções vulcânicas emitem tanto *ash* (do inglês, *cinza*) como SO_2 , o qual vai gerar partículas de sulfato que podem vir a se agregar a aerossóis pré-existentes ou formar novos núcleos. Além das listadas, florestas podem emitir pólen e detritos de insetos e de vegetação assim como aerossóis quando da ocorrência de queimadas naturais. As emissões antrópicas vêm da queima dos variados combustíveis e dos diversos processos industriais. Entre as categorias de aerossóis antrópicos mais relevantes estão o *black carbon* e os aerossóis orgânicos. Ambos são produzidos durante processos de combustão envolvendo altas temperaturas. Os aerossóis orgânicos, ainda, podem ser formados como subprodutos em reações atmosféricas envolvendo outros gases precursores e posterior aglomeração (Jimenez et al., 2009; Reid et al., 1998). Já o *black carbon*, também denominado *soot*, é emitido diretamente como produto da combustão incompleta e caracteriza-se pela alta capacidade de absorção de radiação na faixa do visível podendo alterar o perfil de temperatura como mencionado anteriormente no efeito semi-direto (Johnson et al., 2004;

Wilcox et al., 2016). Adicionalmente, emissões antrópicas de NO_2 e SO_2 podem resultar na formação de partículas de nitrato e sulfato através de processos de conversão gás-partícula (Seinfeld and Pandis, 2006; Twomey, 1977a).

Tabela. 1.3: Estimativas das emissões globais das principais classes de aerossóis. Fonte: Seinfeld and Pandis (2006).

Fonte	Fluxo estimado [Tg.yr⁻¹]
<i>Naturais Primárias</i>	
<i>Poeiras minerais</i>	1490
<i>Sal marinho</i>	10100
<i>Poeira Vulcânica</i>	30
<i>Detritos Biológicos</i>	50
<i>Naturais Secundárias</i>	
<i>Sulfatos de DMS (Dimetilsulfeto)</i>	12.4
<i>Sulfatos de SO₂ vulcânico</i>	20
<i>Aerossóis orgânicos de COVs biogênicos</i>	11.2
<i>Antrópicos Primários</i>	
<i>Poeira Industrial (exceto carbono negro)</i>	100
<i>Carbono Negro</i>	12 (Tg C)
<i>Carbono Orgânico</i>	81 (Tg C)
<i>Antrópicos Secundários</i>	
<i>Sulfatos de SO₂</i>	48.6 (Tg S)
<i>Nitratos de NO_x</i>	21.3 (Tg NO ₃ ⁻)

O diâmetro dos aerossóis pode variar entre dezenas de Ångströms a centenas de micromêtros. Partículas com diâmetros ϕ menores que $2,5\mu\text{m}$ são enquadradas na moda fina e as com diâmetros ϕ maiores que $2,5\mu\text{m}$ na moda grossa. A partir desta classificação, podemos distinguir suas origens típicas, processos de remoção e mecanismos de transformação. Uma vez na atmosfera, o tamanho dos aerossóis é definido por uma série de processos físicos e químicos, sintetizados no termo envelhecimento dos aerossóis, ilustrados na Figura 1.1 (Seinfeld and Pandis, 2006; Twomey, 1977a; Jimenez et al., 2009; Reid et al., 1998).

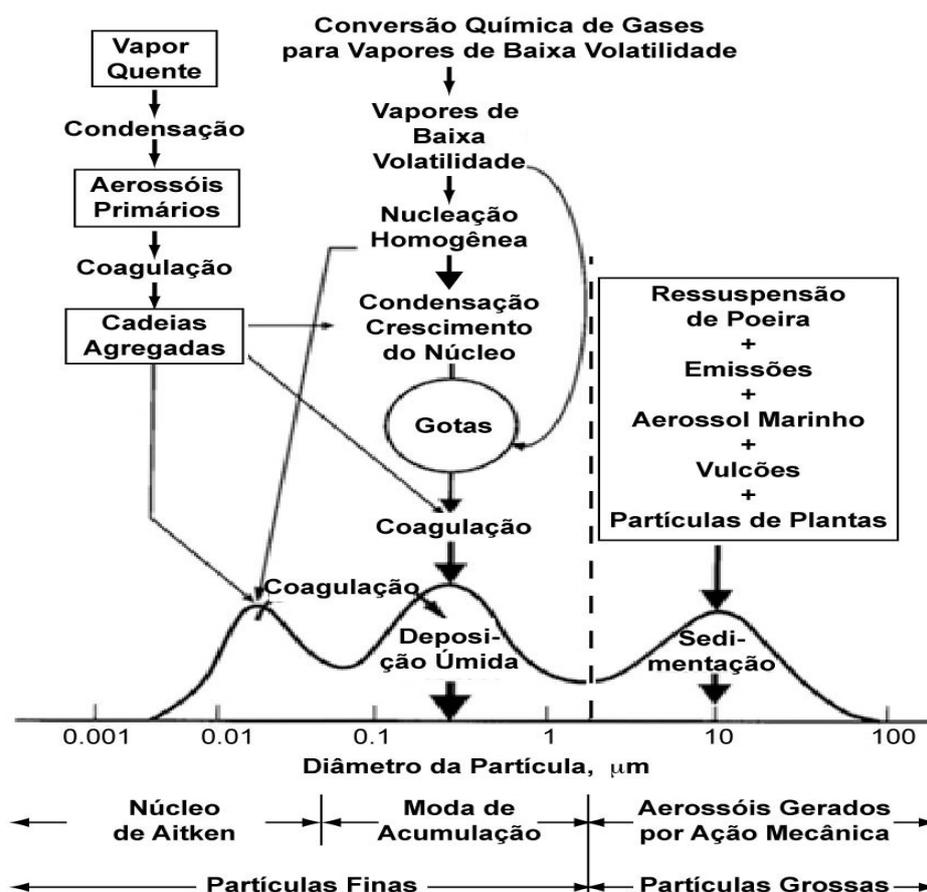


Figura. 1.1: Diagrama idealizado contendo a distribuição de tamanho dos aerossóis separada por modas, as fontes e os mecanismos que controlam a emissão, formação e remoção das partículas da atmosfera. Fonte: Seinfeld and Pandis (2006).

Para um melhor entendimento dos processos de transformação dos aerossóis na atmosfera, uma outra classificação se faz necessária: núcleos de Aitken ($\phi < 0,1 \mu\text{m} = 100\text{nm}$), moda de acumulação ($0,1 \mu\text{m} \leq \phi \leq 2,5 \mu\text{m}$) e moda grossa $\phi > 2,5 \mu\text{m}$ (Figura 1.1). Partículas na moda Aitken possuem diâmetro da mesma ordem de grandeza do livre caminho médio em condições normais de temperatura e pressão ($\sim 68\text{nm}$) e, em consequência, apresentam alta constante de difusão, alta eficiência de impacto e baixa velocidade de sedimentação. Evoluem a partir de processos de coagulação e condensação formando núcleos maiores. A moda de acumulação é formada basicamente pela coagulação de partículas maiores formadas na moda Aitken e/ou condensação de gases com baixa volatilidade ao ponto de se formarem gotas ou partículas sólidas. O termo acumulação refere-se, fisicamente, à baixa constante de difusão

e velocidade de sedimentação devido as suas dimensões, que retêm as partículas nesta faixa de tamanhos, aumentando o tempo de vida na atmosfera. Como consequência, nesta faixa de tamanhos aumenta-se a possibilidade de transporte vertical para a atmosfera livre e de transporte horizontal a longas distâncias. Ainda, aumenta-se a possibilidade de interação com a radiação e com o vapor de água para a formação de nuvens, sendo a remoção úmida o principal sumidouro desta moda. Na moda grossa, a velocidade de sedimentação é alta com baixo tempo de vida na atmosfera (Raes et al., 2000; Twomey, 1977a). Todos estes aspectos são sintetizados na Figura 1.2.

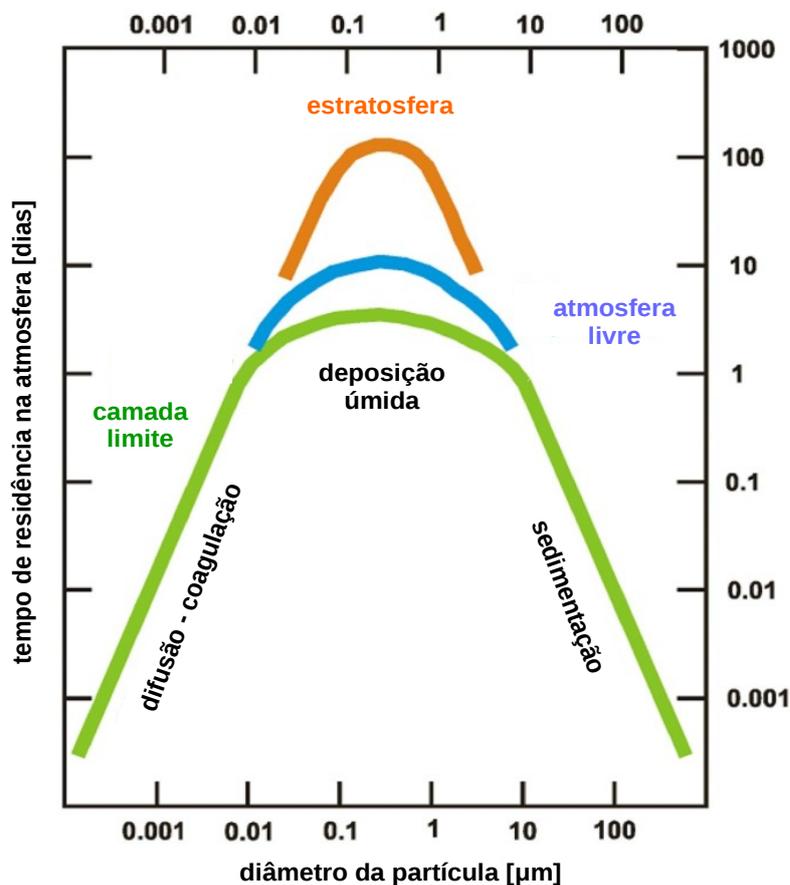


Figura. 1.2: Tempo de residência na atmosfera em função dos diâmetros das partículas de aerossóis para diferentes compartimentos atmosféricos e os mecanismos de remoção predominantes. Fonte: Jaenicke (1978) *apud* Deutschmann (2015).

Relativamente à composição química, a gama de possibilidades de constituição dos aerossóis é enorme. Seinfeld and Pandis (2006) reportam a identificação de mais de 40 elementos químicos em amostras de material particulado

na atmosfera. A Tabela 1.4 sintetiza os processos de formação, composição química, principais fontes e o tempo de vida das categorias de aerossóis mais comuns.

Tabela. 1.4: Sumário da composição química, mecanismos de formação, fontes, tempo de vida e abrangência espacial dos aerossóis das modas fina e grossa. Fonte: Seinfeld and Pandis (2006).

	Moda fina	Moda grossa
Vias de formação	Reações químicas Nucleação Condensação Coagulação Processamento por nuvens	Ação Mecânica Suspensão de poeiras
Composição	Sulfato Nitrato Amônia Carbono elementar Compostos orgânicos Água Metais (Pb, Cd, V, Ni, Cu, Zn, Mn, Fe, etc)	Poeira suspensa Cinzas Elementos da crosta (Si, Al, Ti, Fe) $CaCO_3$, NaCl Pólen, restos de vegetação
Fontes	Combustão Conversão gás partícula de NO_x , SO_2 , COV's Mineradoras	Ressuspensão de poeira Fontes biogênicas <i>Spray marinho</i>
Tempo de vida na atmosfera	Dias a semanas	Minutos a dias
Distância	Centenas de milhares de km	< dezenas de km

Do ponto de vista da transferência radiativa a ser discutido em detalhes na Seção 1.3, a composição química e o estado de mistura definem o índice de refração complexo m na forma:

$$m = n + i.k \tag{1.1}$$

Onde a parte real n está associada a processos de espalhamento e a parte imaginária k está associada à absorção da radiação. A Tabela 1.5 mostra os índices de refração para algumas substâncias. O *black carbon* é a substância mais absorvedora, enquanto os aerossóis ricos em sulfato e em carbono orgânico são mais espalhadores. Os aerossóis marinhos são pouco absorvedores. Conhecidos os índices de refração complexo e o tamanho das partículas, através da Teoria Mie (discutida na Seção 1.3.3) é possível a determinação das propriedades ópticas intrínsecas dos aerossóis, i.e. fator de assimetria e o albedo simples.

Tabela. 1.5: Dados experimentais de índice de refração complexo para diferentes substâncias e categorias de aerossóis atmosféricos para comprimentos de onda no visível. Fonte: Jacobson (2005) *apud* do Rosário (2011).

Substância	λ (μm)	Real (n_λ)	Imag. (k_λ)
H_2O	0,510	1,34	$1,0 \times 10^{-9}$
Black carbon	0,510	1,82	0,740
Carbono Orgânico	0,510	1,45	$1,0 \times 10^{-3}$
H_2SO_4	0,510	1,43	$1,0 \times 10^{-8}$
$(NH_4)_2SO_4$	0,510	1,52	$5,0 \times 10^{-4}$
NaCl	0,510	1,45	$1,5 \times 10^{-4}$

Estrutura Vertical

Em sendo essencialmente gasosa, podemos equacionar a atmosfera terrestre como um gás ideal, relacionando a pressão p , a temperatura absoluta T e o volume V para um dado número de moles n pela Lei dos Gases Ideais:

$$pV = nRT \quad (1.2)$$

Onde, $R = 8315 \text{ J moles}^{-1} \text{ K}^{-1}$ é a constante universal dos gases. A relação entre a pressão $p(z)$ e a altitude z segue um decaimento exponencial com equacionamento dado pelo equilíbrio entre a gravidade e a pressão exercida pelos gases, na forma:

$$p(z) = p_0 \cdot \exp\left(-\frac{Mgz}{RT}\right) = p_0 \cdot \exp\left(-\frac{z}{z_S}\right) \quad (1.3)$$

Onde $M = 0,02897 \text{ kg mol}^{-1}$ representa a massa molar média do ar, $g = 9,81 \text{ m s}^{-2}$ é a aceleração da gravidade, p_0 é a pressão ao nível do mar e $z_S = \frac{RT}{Mg} \approx 7 \pm 1 \text{ km}$ representa a altura de escala da atmosfera (altitude na qual a pressão atmosférica é reduzida por um fator de e) (Goody and Walker, 1972).

Enquanto a variação da pressão com a altitude segue um decaimento exponencial, o perfil vertical de temperatura apresenta vários máximos e mínimos

definidos por processos físicos de absorção/emissão de radiação por gases como H_2O , CO_2 , NO_2 , O_3 e O_2 que alteram as taxas de aquecimento/resfriamento radiativo (Liou, 2002) e os regimes de escoamento da atmosfera, ora mais turbulentos ora mais laminares (Wallace and Hobbs, 2006; Martin, 2014). A distribuição vertical de temperatura para condições típicas de latitudes médias da atmosfera terrestre é mostrada na Figura 1.3. A partir dos intervalos de temperatura aproximadamente constante pode-se dividir a atmosfera em 4 camadas: troposfera, estratosfera, mesosfera e termosfera.

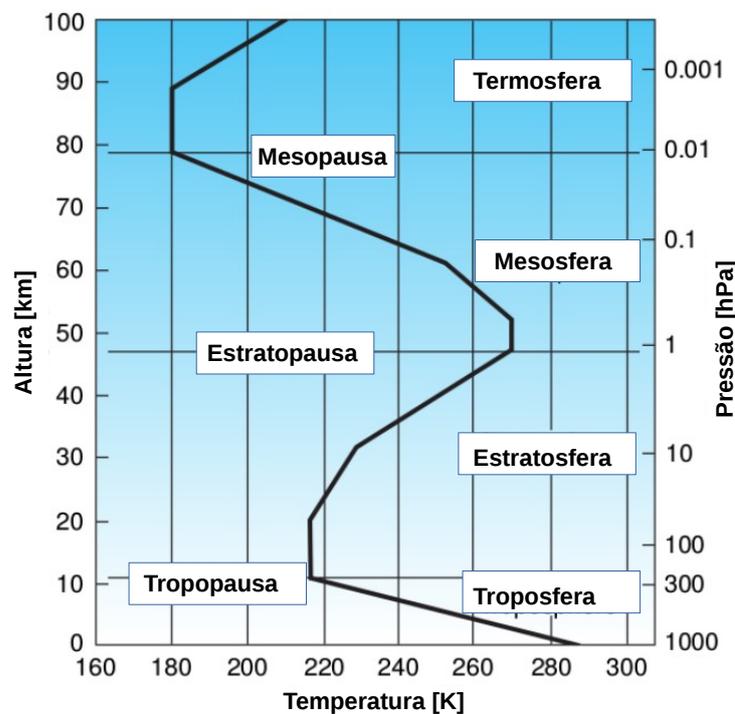


Figura. 1.3: Perfil vertical de temperatura típico das latitudes médias. Fonte: Wallace and Hobbs (2006).

A troposfera é caracterizada por uma taxa média de decréscimo da temperatura com a altura de $6.5 \text{ }^\circ\text{C km}^{-1}$. Nesta camada, aproximadamente 80% da massa da atmosfera está contida. Durante o dia, a superfície terrestre é aquecida pelo Sol e as parcelas de ar em contato com a superfície ascendem adiabaticamente (sem troca de calor) dando lugar a parcelas de ar mais frias e mais densas presentes em níveis mais elevados. Devido a estas células de convecção, a troposfera é relativamente bem misturada. Com a redução da

pressão e temperatura durante a ascensão da parcela de ar, o nível de condensação do vapor de água pode ser atingido com a formação de nuvens. Eventos de precipitação promovem constantemente a limpeza da troposfera com a remoção úmida de aerossóis e gases (Seinfeld and Pandis, 2006).

A troposfera ainda é, comumente, dividida entre a camada limite planetária CLP e a atmosfera livre, com a primeira se estendendo da superfície a 1-3 km (dependendo das características físicas da superfície, i.e. albedo, quantidade de radiação solar incidente e gradientes verticais de temperatura estabelecidos entre a superfície e o topo da CLP) e a segunda até a tropopausa, predominando um regime de escoamento mais laminar com menor grau de mistura turbulenta. Na atmosfera livre, devido às condições de escoamento e mistura, a possibilidade de transporte a longas distâncias é maior. A CLP responde diretamente às forçantes da superfície, tais como fluxos de calor sensível e latente, momento e emissões de poluentes (Stull, 1988). Em geral é bem misturada, com regime de escoamento predominantemente turbulento. A variabilidade diária da CLP é alta com várias implicações em avaliações de dispersão de poluentes atmosféricos. Sua extensão vertical é definida pela sua estabilidade. Quando o gradiente vertical de temperatura é alto, células de convecção mais intensas se desenvolvem, aumentando sua altura. A grandeza temperatura potencial θ é utilizada na avaliação da estabilidade atmosférica. Tal grandeza representa a temperatura que determinada parcela de ar teria se fosse expandida ou comprimida adiabaticamente de seu estado inicial de pressão e temperatura para um nível de pressão de referência:

$$\theta = T. \left(\frac{p_0}{p} \right)^{\frac{R}{c_p}} \quad (1.4)$$

Onde T é a temperatura absoluta, p_0 é a pressão atmosférica padrão ($p_0 = 1013\text{hPa}$) ou a pressão no nível de referência, p é a pressão atmosférica, R é a constante dos gases e c_p o coeficiente de calor específico à pressão constante. A derivada de θ com relação à altura $\frac{d\theta}{dz}$ pode ser associada proporcionalmente à estabilidade atmosférica. Quando $\frac{d\theta}{dz} = 0$, a atmosfera é neutra. O *lapse rate* (decaimento vertical da temperatura) da atmosfera é adiabático e quando uma

parcela de ar ascende possui a mesma temperatura e densidade do seu entorno. Assim, ela permanece na mesma posição sem aceleração. Quando $\frac{d\theta}{dz} > 0$, a atmosfera é estável. Ao ascender, a parcela de ar esfria mais rapidamente que a atmosfera em seu entorno, sendo forçada a retornar a sua posição inicial devido sua maior densidade. Quando $\frac{d\theta}{dz} < 0$, a atmosfera é considerada instável. A parcela de ar ascendente possui densidade menor que seu entorno e é impulsionada com aceleração positiva.

Perfis verticais típicos de temperatura potencial, velocidades horizontais do vento, razão de mistura de vapor de água e concentrações de poluentes são mostrados na Figura 1.4. No topo da CLP z_{BL} , um gradiente mais acentuado de θ marca o seu limite com a atmosfera livre.

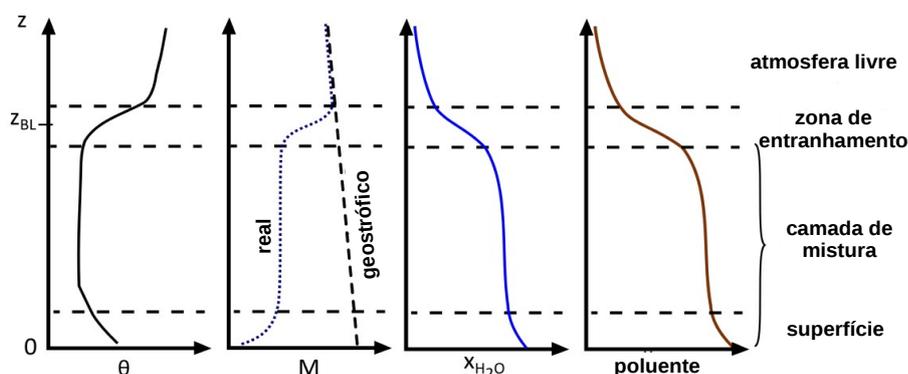


Figura. 1.4: Perfis verticais típicos de temperatura potencial θ , velocidade horizontal do vento M ($M^2 = v_x^2 + v_y^2$), razão de mistura do vapor de água x_{H_2O} e concentração de poluentes. Fonte: Stull (1988) *apud* Nasse (2014).

Como a CLP responde diretamente à incidência de radiação solar, a variabilidade diária é alta. A Figura 1.5 mostra o desenvolvimento diário típico da camada limite planetária. Nos primeiros milímetros forma-se uma linha onde a dinâmica é controlada pela difusão molecular. Entre 20 a 200 m forma-se a camada de Prandtl, onde a dinâmica é controlada pela difusão turbulenta com forte impacto da fricção com a superfície e seus obstáculos. O restante da camada limite planetária é denominada camada de Ekman e faz o limite com a atmosfera livre. Nesta camada, os ventos vão se aproximando do vento geostrófico até a atmosfera livre (equilíbrio entre o gradiente de pressão e a força de Coriolis). No amanhecer, com o resfriamento noturno prévio da superfície,

uma camada estável se desenvolve (taxa de variação vertical de temperatura potencial positiva), com pouca turbulência. Acima desta camada, há uma camada residual consistindo da camada de mistura do dia anterior. Com o aquecimento da superfície ao passar das horas, a turbulência gerada rompe a camada estável e mistura-a com a camada residual, formando uma única camada de mistura. A altura desta camada de mistura atinge seu máximo valor ao final da manhã. Em alguns casos, surge uma camada estável no topo da camada limite planetária no limite com a atmosfera livre. Esta camada estável é denominada zona de entranhamento (Figura 1.5 e 1.4). A zona de entranhamento ocorre devido ao entranhamento do ar mais quente na sua base e possíveis forçamentos de subsidência na parte superior na atmosfera livre. O fluxo laminar na atmosfera livre é direcionado para baixo esfriando a base da zona de entranhamento enquanto o fluxo turbulento da CLP é direcionado para cima. Esta linha inibe a convecção profunda e a formação de nuvens. Em casos com fluxos ascendentes de umidade e calor mais intensos, esta linha pode ser rompida (Stull, 1988).

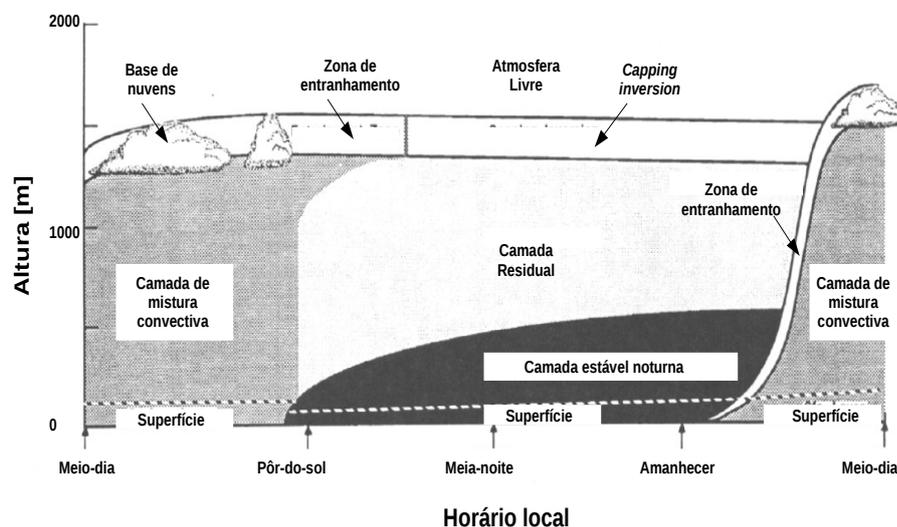


Figura. 1.5: Desenvolvimento diurno típico da camada limite planetária. Fonte: Stull (1988).

Acima da troposfera se encontra a estratosfera que apresenta um perfil vertical de variação de temperatura positivo com um máximo de temperatura

a aproximadamente 50 km que marca seu limite superior. A parte superior da estratosfera é aquecida pela absorção de radiação solar pelo ozônio O_3 enquanto na parte superior da troposfera e na tropopausa ocorre um resfriamento devido a emissão pelo vapor de água. Esta distribuição vertical de temperatura estabelece condições desfavoráveis à convecção mantendo a estratosfera pouco misturada. Partículas de aerossóis presentes na estratosfera, por exemplo quando da ocorrência de erupções vulcânicas, apresentam tempo de vida relativamente longo (Figura 1.2). A mesosfera é localizada entre a estratopausa e a mesopausa. O limite superior desta camada ocorre a cerca de 85 km no segundo ponto de mínima temperatura na atmosfera (com o primeiro no início da tropopausa). Acima da mesopausa está a termosfera, onde a temperatura aumenta a valores entre 1200-1500K devido à absorção da radiação solar ultra-violeta principalmente pelo oxigênio e a fotodissociação do nitrogênio molecular e do oxigênio molecular (Goody and Walker, 1972).

1.2 Contexto das Mudanças Climáticas

Com o crescimento populacional e a industrialização durante os séculos XIX e XX em consequência da Revolução Industrial, alterações em componentes do sistema climático vêm modificando o balanço radiativo terrestre (IPCC, 2013). Entre as principais ações antrópicas estão as alterações no albedo de superfície (em geral, com a substituição de superfícies menos brilhantes por superfícies mais brilhantes) e o aumento das concentrações dos WMGHG's (do inglês, *Well-Mixed Greenhouses Gases*, gases do efeito estufa bem distribuídos globalmente) e dos aerossóis. Medidas de longo prazo têm mostrado que as atividades humanas estão alterando a composição da atmosfera terrestre com inúmeras consequências para o sistema climático, a saúde dos seres vivos e o balanço dos ecossistemas. Em termos de alterações na composição atmosférica, os principais alvos de avaliação do IPCC (do inglês, *Intergovernmental Panel on Climate Change*) são os WMGHG's (principalmente CO_2 , CH_4 e N_2O , eficientes absorvedores de radiação na região do infravermelho do

espectro eletromagnético) e os aerossóis. A Figura 1.6 mostra, esquematicamente, como as variadas atividades antrópicas podem alterar a composição química da atmosfera.

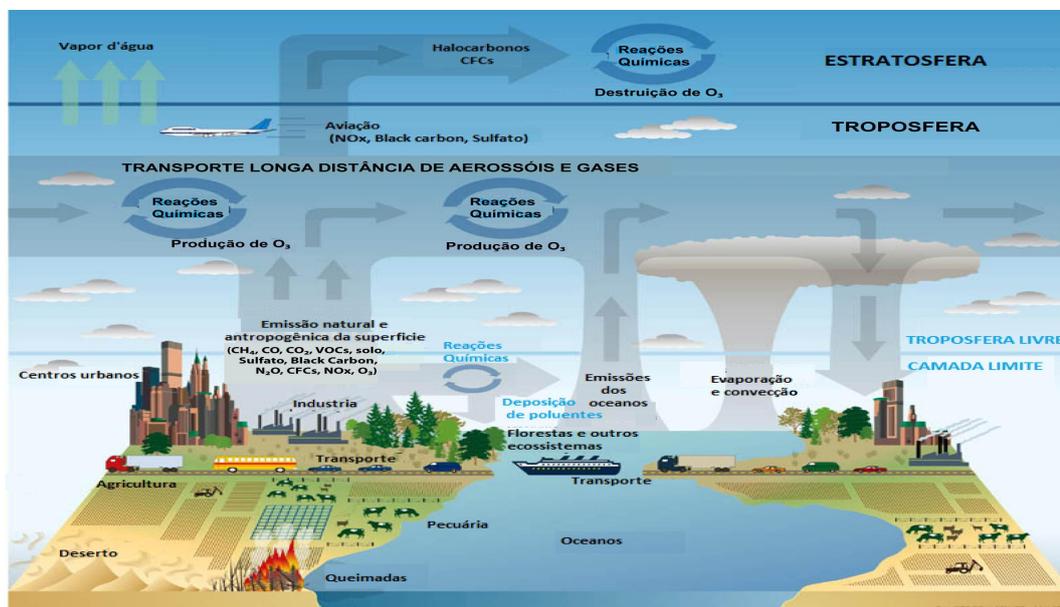


Figura. 1.6: Descrição gráfica da influência das atividades humanas na composição química da atmosfera global. Fonte: *apud* (do Rosário, 2011)

Dentre os fatos que evidenciam estas alterações, o IPCC (2013) destaca as variações na temperatura da atmosfera e dos oceanos em termos globais, a redução das quantidades de neve e gelo, o aumento do nível médio do mar e o aumento das concentrações dos WMGHG's, na assertiva: *“Warming of the climate system is unequivocal, and since the 1950s, many of the observed changes are unprecedented over decades to millennia. The atmosphere and ocean have warmed, the amounts of snow and ice have diminished, sea level has risen, and the concentrations of greenhouse gases have increased”*.

Fisicamente, tais evidências indicam que o balanço de radiação (diferença entre a radiação solar recebida pela Terra e a radiação terrestre emitida ao espaço) está em desequilíbrio, sugerindo uma retenção maior de energia. Do ponto de vista radiativo, a atmosfera é relativamente transparente à radiação solar e relativamente opaca à radiação terrestre, com exceção de algumas janelas espectrais no infravermelho (Figura 1.7).

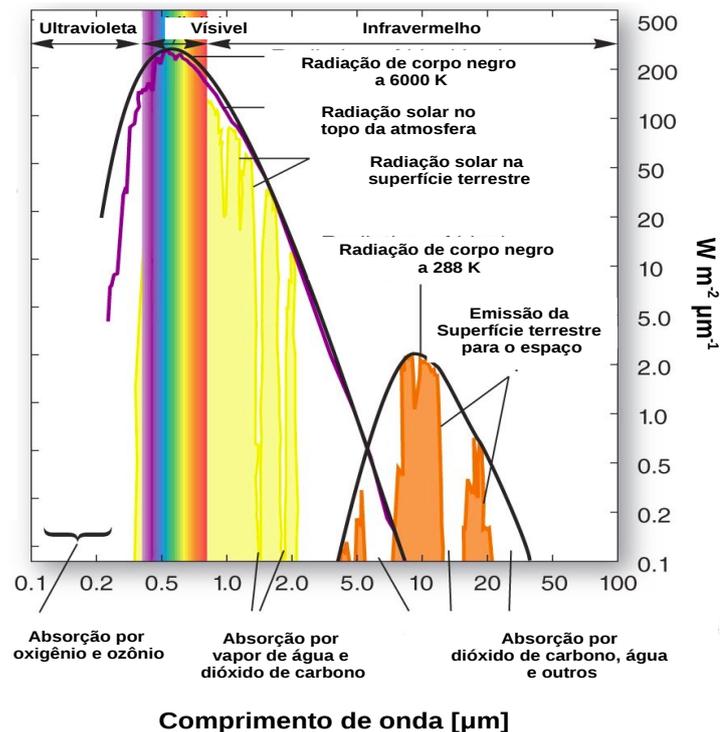


Figura. 1.7: Transmissão atmosférica da radiação solar de onda curta e da radiação terrestre de onda longa. Fonte: <http://www.geogrify.net/GE01/Lectures/EnergyAtmosphere/SolarEnergy.html>.

O sistema climático pode ser entendido como um sistema interativo que consiste em cinco principais componentes: a atmosfera, a hidrosfera, a criosfera, a superfície terrestre e a biosfera. As inter-relações entre as diversas componentes são complexas e são dirigidas energeticamente pela radiação de onda longa (radiação com comprimentos de onda superiores a $3\mu\text{m}$) emitida pela Terra e de onda curta (radiação com comprimentos de onda inferiores a $3\mu\text{m}$ emitida pelo Sol) recebida pelo Sol. A Figura 1.8 mostra os principais componentes do balanço radiativo no espectro de onda longa LWR (*longwave radiation*) e de onda curta SWR (*shortwave radiation*).

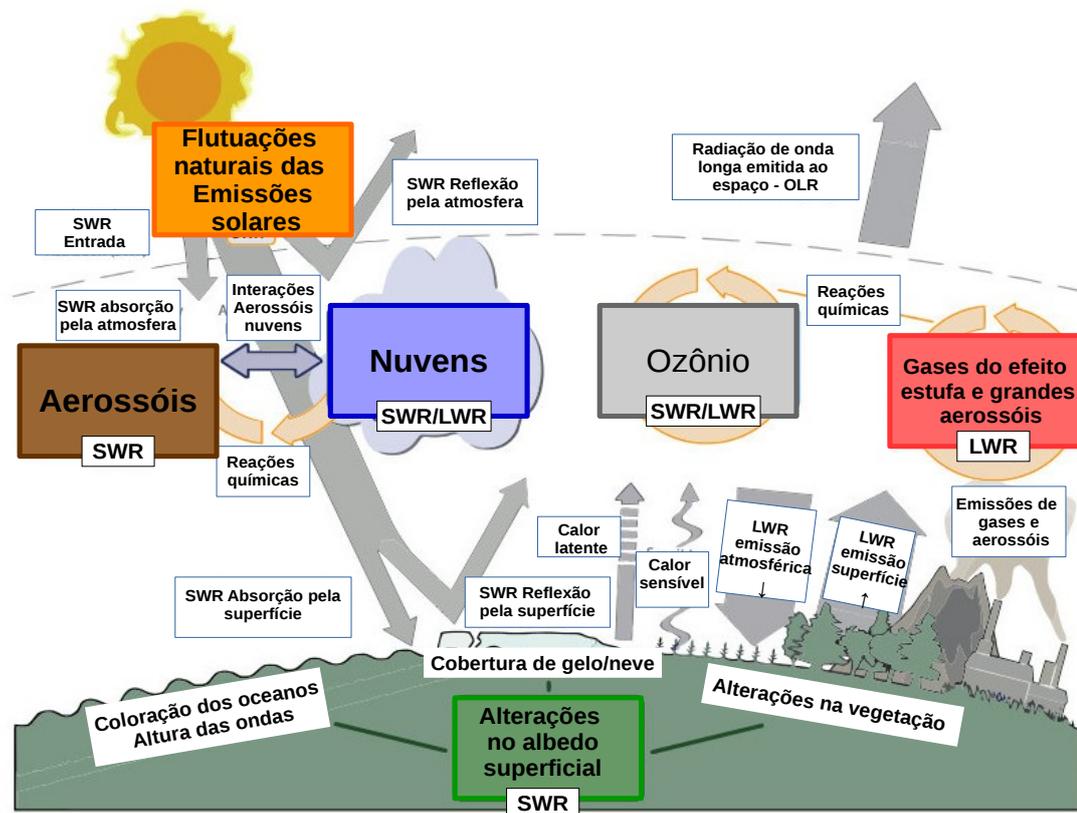


Figura. 1.8: Balanço entre a radiação solar SWR (*shortwave radiation*) entrando no sistema e radiação terrestre LWR (*longwave radiation*) saindo do sistema (IPCC, 2013).

Apesar das dificuldades relacionadas à abrangência espacial, a avaliação das principais alterações podem ser constatadas observacionalmente. No entanto, previsões para curto, médio e longo prazo exigem o equacionamento das diversas componentes em modelos de circulação global abrangendo todos os processos físicos e químicos envolvidos com resoluções temporal e espacial suficientes. Por exemplo, a avaliação de possíveis alterações nos padrões de precipitação envolve praticamente todos os componentes do sistema climático e os diferentes *feedbacks* relacionados. O equacionamento das diversas componentes do sistema climático em termos globais é o principal desafio nas previsões de cenários futuros e na avaliação da resiliência do sistema, necessários para o direcionamento de medidas de inibição e mitigação (IPCC, 2013).

A quantificação destas alterações no sistema climático é realizada através do conceito de forçante radiativa. Tal grandeza é definida pelo IPCC (2007): *“A forçante radiativa devido a um agente climático é definida como a diferença em irradiância líquida na tropopausa, entre um estado de referência e um estado perturbado devido ao agente climático. As temperaturas de superfície e da troposfera são mantidas fixas, mas permite-se que a estratosfera atinja o equilíbrio radiativo. O estado de referência pode ser a ausência do agente climático, ou seu impacto em uma dada situação ou época, como por exemplo no início da Revolução Industrial (ca. 1750), adotado pelo IPCC”*.

No atual estado da arte, desde o primeiro relatório do IPCC em 1990, a confiança nas quantificações das forçantes radiativas melhoraram bastante. A Figura 1.9 mostra a magnitude e as incertezas associadas das estimativas para as principais forçantes radiativas reportadas no último relatório do IPCC (IPCC, 2013). As forçantes radiativas relacionadas ao aumento das concentrações dos WMGHG's são bem entendidas devido à maior facilidade nas medições destes gases como consequência da sua relativa homogeneidade temporal e espacial em termos globais. Outras forçantes radiativas apresentam dificuldades maiores na sua quantificação devido aos processos físicos e químicos envolvidos, ainda não bem entendidos, uma maior variabilidade espacial e temporal e a existência de diversos *feedbacks*. A Figura 1.9 mostra que as

estimativas relacionadas aos processos envolvendo aerossóis e seus precursores e nuvens são as mais incertas. As maiores dificuldades nas estimativas das mudanças climáticas futuras estão associadas à distribuição e propriedades dos aerossóis e nuvens, bem como suas interações (IPCC, 2013).

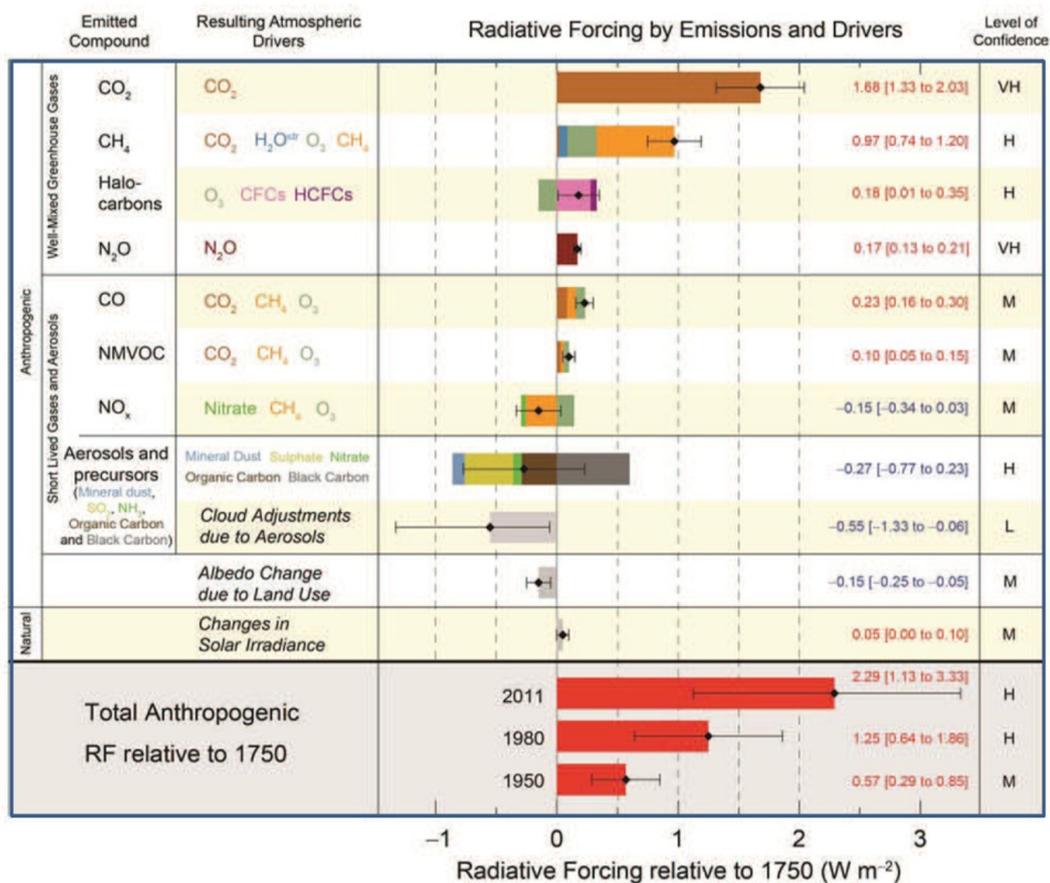


Figura. 1.9: Estimativas das forçantes radiativas em 2011 relativamente à 1750 concomitantemente às incertezas para os principais agentes climáticos. Os valores correspondem às médias globais. Fonte: IPCC (2013).

Como mencionado anteriormente, a ação dos aerossóis no balanço de radiação é classificada através das interações com a radiação e das interações com as nuvens. A Figura 1.10 mostra esquematicamente estas interações em contraposição às terminologias utilizadas no IPCC (2007). Na interação com a radiação, a depender das propriedades intrínsecas dos aerossóis (i.e. fator de assimetria e albedo simples), podemos ter uma forçante radiativa negativa (resfriando o sistema climático) quando o efeito de espalhamento aumenta a radiação devolvida ao espaço ou podemos ter uma forçante radiativa positiva ou menos negativa (aquecendo o sistema climático) quando o efeito de absorção retém mais energia (Haywood and Boucher, 2000).

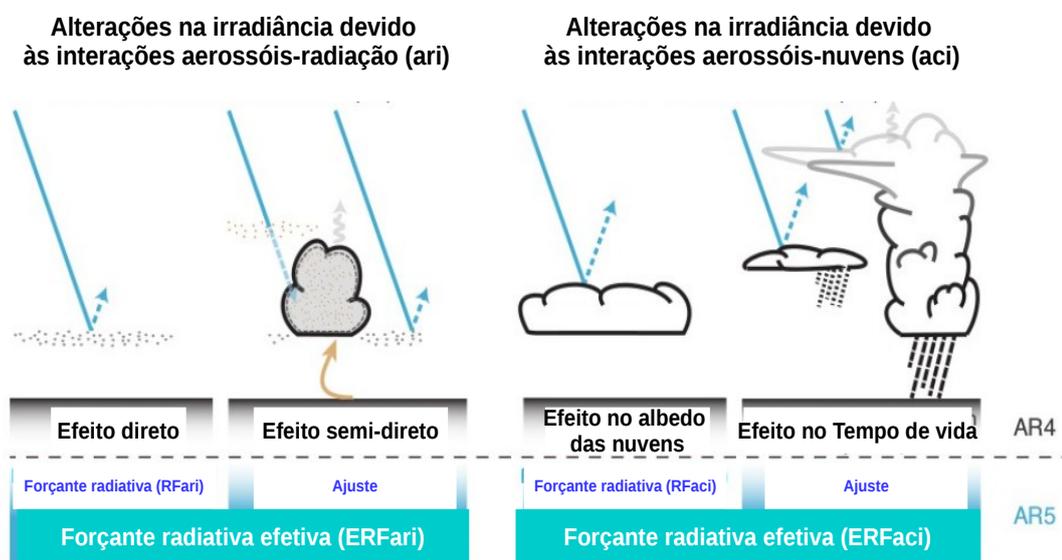


Figura. 1.10: Figura esquemática das novas terminologias utilizadas no IPCC 2013 para as interações aerossol-radiação ari e aerossol-nuvens aci e como tais terminologias eram utilizadas no IPCC (2007). As setas em azul representam a radiação solar, as setas em cinza representam a radiação terrestre e as setas em marrom representam os acoplamentos entre a superfície e as nuvens. Fonte: (IPCC, 2013).

Os avanços na quantificação destas forçantes a partir de dados observados em escala global podem ser visualizados na Figura 1.11 que mostra a distribuição de AOD (do inglês, *Aerosol Optical Depth*) durante o mês de setembro de 2000 medida pelo sensor MODIS (do inglês, *Moderate Resolution Imaging Spectroradiometer*) a bordo do satélite Terra. Os retângulos em branco destacam regiões com emissões mais significativas e com predominância de determinados regimes de aerossóis. Associando dados de AOD a dados de propriedades ópticas intrínsecas dos aerossóis (determinados pela AERONET ou outras técnicas) para determinados regimes específicos de emissões (do Rosário, 2011; Eck et al., 1999) é possível a quantificação desta forçante (Sena et al., 2013).

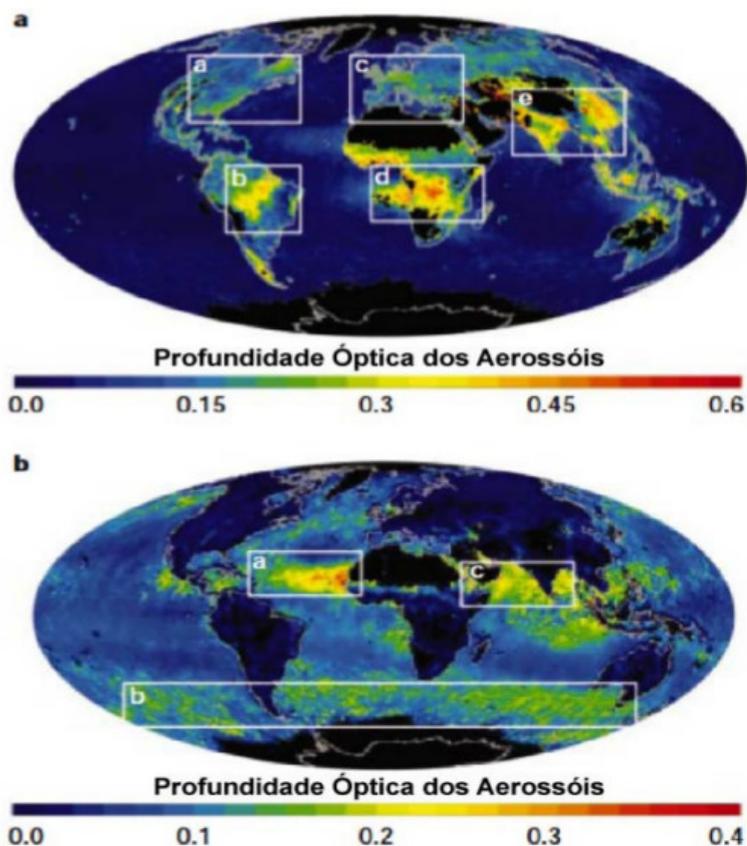


Figura. 1.11: Distribuição global da profundidade óptica das partículas das modas (a) fina e (b) grossa obtida a partir das medições do sensor MODIS a bordo do satélite TERRA durante o mês de setembro de 2000. A profundidade óptica, representada na escala de cores, é uma medida da concentração de aerossóis na coluna atmosférica. As caixas brancas indicam as áreas com alta concentração de aerossóis. Moda fina: (a,c) Poluição urbana na América do Norte e Europa, (b,d) Queimadas na América do Sul e África. (e) Poluição no sul e sudeste da Ásia. Moda grossa: (a, c) plumas de poeiras da África e do Oriente Médio e (b) partículas de sal na região oceânica do hemisfério sul. Fonte: Holben et al. (2002).

Como *feedback* da interação dos aerossóis com a radiação, alterações no perfil termodinâmico da atmosfera podem ocorrer em consequência da absorção de radiação pelos aerossóis com o aumento da temperatura local. Esse aumento de temperatura localizado leva a alteração do perfil termodinâmico da atmosfera com inibição dos fluxos convectivos e evaporação de gotas (Johnson et al., 2004). Estudos numéricos reportados em Walter et al. (2016) mostraram que uma pluma de queima de biomassa em florestas boreais podem ocasionar uma redução da radiação descendente de onda curta de 50% em condições de

ausência de nuvens, um aumento na temperatura no interior da pluma e uma redução de 6K nos 2m abaixo da pluma alterando a estratificação atmosférica com aumento da estabilidade.

Nas interações entre aerossóis e nuvens, o anteriormente denominado efeito indireto, os fatores determinantes relacionam-se à ação dos aerossóis como NCN's. A caracterização destas interações é bastante complexa exigindo o conhecimento das interações do vapor de água com os aerossóis. Características relacionadas à higroscopicidade dos aerossóis são importantes na caracterização da termodinâmica na formação das gotas das nuvens. O primeiro efeito indireto, denominado efeito Twomey, refere-se ao aumento do albedo das nuvens. Mantida o mesmo conteúdo de água líquida LWC (do inglês, *Liquid Water Content*) e com o aumento da concentração de NCN's, o diâmetro das gotas é reduzido com conseqüente aumento da opacidade das nuvens (Twomey, 1977b). O segundo efeito indireto, denominado efeito Albrecht (Albrecht, 1989) relaciona-se ao aumento da altura e do tempo de vida das nuvens. Com gotas menores, a possibilidade de precipitação é reduzida e os fluxos convectivos podem transportar as gotas a mais altos níveis. Além das dificuldades relacionadas às interações do vapor de água com os aerossóis, as interações entre nuvens e aerossóis envolvem muitos *feedbacks* nos modelos de circulação global, dificultando uma análise direta.

Tanto na caracterização do efeito semi-direto como no efeito indireto, a distribuição vertical de aerossóis é relevante. No geral, as nuvens apresentam forçantes radiativas negativas, porém, dependendo da posição relativa dos aerossóis em relação às nuvens, a forçante radiativa pode apresentar valor positivo. Como exemplo, aerossóis posicionados abaixo de nuvens podem espalhar a radiação solar em direção à base da nuvem e a mesma, refletir novamente tal radiação para a superfície, retendo mais energia. No caso do efeito semi-direto, a posição relativa com relação ao perfil de temperatura é relevante.

Outro aspecto importante considerando a avaliação das forçantes radiativas (Figura 1.9), são os precursores dos aerossóis. O termo precursores de aeros-

sóis abrange inúmeros gases traço presentes na atmosfera. Tais gases traço podem participar nos processos de formação e envelhecimento de aerossóis e na formação de outros gases. Devido às inúmeras possibilidades de interações na atmosfera e a grande variabilidade espacial e temporal, a avaliação direta das forçantes desses gases no balanço radiativo terrestre é bastante complexa, evidenciada pelas incertezas associadas na Figura 1.9.

No contexto da América do Sul, a queima de biomassa é a principal fonte de emissões antrópicas de aerossóis e WMGHG's. Tais emissões estão relacionadas a alterações do uso do solo para atividades agropecuárias, tanto no manejo como na abertura de novas áreas com o desflorestamento. A queima de biomassa ocorre em diferentes regiões da América do Sul mas com maior intensidade na região Amazônica (do Rosário, 2011). Análises da variabilidade temporal mostram que a maior ocorrência de picos de calor relacionados à queima de biomassa ocorrem na transição entre a estação seca e a úmida em setembro/outubro (van Der Werf et al., 2006). Durante tal período, episódios de baixa qualidade do ar e baixa visibilidade são frequentes e as concentrações de aerossóis presentes na atmosfera alteram o balanço radiativo local e a microfísica das nuvens (Kaufman et al., 1998). Uma avaliação do efeito direto médio dos aerossóis advindos da queima de biomassa foi realizada por Sena et al. (2013) considerando a estação seca (agosto e setembro) e compreendendo o período entre 2000 a 2009. Como resultado, a estimativa da forçante radiativa devido aos aerossóis advindos de queima de biomassa no topo da atmosfera foi de $-5.6 \pm 1.7 W.m^{-2}$. Em termos da composição atmosférica, resultados reportados por Brito et al. (2014) mostraram que, durante a transição da estação seca para a úmida, as concentrações numéricas de aerossóis variam entre $35000 cm^{-3}$ para $1000 cm^{-3}$, com a fração submicrométrica na estação seca composta por 90% de aerossol orgânico seguida por *Black carbon* e espécies inorgânicas. Os episódios de queima de biomassa levam a um aumento nas concentrações de aerossóis na moda fina (Eck et al., 1999), mais efetivos nas interações com a radiação e nuvens devido ao seu maior tempo de vida na atmosfera (Seinfeld and Pandis, 2006). Outro aspecto importante quando da

ocorrência de eventos de queima de biomassa na região Amazônica refere-se ao transporte das regiões fonte para regiões localizadas ao sul, atingindo locais até 2000 km de distância. O padrão de circulação dos ventos sobre a América do Sul durante o período seco caracteriza-se pela aproximação do Anti-Ciclone do Atlântico Sul do continente com o deslocamento da Zona de Convergência Intertropical para o norte. Com a entrada de frentes frias da região Antártica, forma-se um corredor de ventos interligando as atmosferas livre da região Norte e Sudeste do Brasil, passando por sobre a região Centro Oeste. A aproximação do Anti-Ciclone do Atlântico Sul promove correntes subsidentes de altos níveis inibindo a formação de nuvens e a ocorrência de chuvas na região central do Brasil (Fearnside, 2004; Freitas et al., 2005). Devido às células de convecção geradas durante as queimadas, aerossóis são alçados até a atmosfera livre permitindo seu transporte, amplificando o problema em uma escala continental (Freitas et al., 2005). A queima de biomassa em florestas de alta densidade por algumas horas a uma taxa de calor de 10GW (valor típico em focos de calor na Amazônia), podem alçar aerossóis na atmosfera livre enquanto que focos de calor em pastos e no cerrado podem contribuir em menor grau com fluxos na atmosfera livre por entranhamento no topo da camada limite planetária (Freitas et al., 2005). Eventos de transporte de aerossóis com plumas posicionadas a 1-1,5 km foram verificados através de um sistema LIDAR a bordo de um avião por Marenco et al. (2016) durante a estação seca de 2012 no experimento de campo SAMBBA (do inglês, *South American Biomass Burning Analysis*). Resultados reportados em do Rosário (2011) através de um sistema LIDAR em superfície também mostraram as mesmas condições de transporte em termos de altitude.

1.3 Transferência Radiativa na Atmosfera

O conhecimento dos diferentes processos que ocorrem na trajetória da radiação solar através da atmosfera é importante quando da aplicação de técnicas de sensoriamento remoto baseadas em dados de radiação eletromagnética. Tais

processos referem-se a diversas interações radiação-matéria que determinam as magnitudes, as direções e a polarização de sinais eletromagnéticos medidos por sensores a bordo de satélites ou em superfície.

Podemos entender uma técnica de sensoriamento remoto como um método de obtenção de informações sobre determinado objeto a partir de medidas da radiação eletromagnética após a interação objeto-radiação. As transformações que a radiação eletromagnética sofre na atmosfera e na superfície, anterior e posteriormente à interação com o objeto, até ser medida, precisam ser entendidas para o equacionamento físico/matemático do problema. A Física envolvida nestes processos é complexa e é sintetizada na equação de transferência radiativa ETR.

A presente Seção apresenta uma discussão dos processos envolvidos no equacionamento da transferência radiativa na atmosfera. Previamente à discussão da ETR, o entendimento de alguns conceitos básicos relacionados às grandezas físicas envolvidas é importante e são apresentados a seguir.

Grandezas Físicas Fundamentais:

Qualquer corpo com temperatura acima do zero absoluto, emite energia na forma de radiação eletromagnética. O fluxo radiante ou potência Φ associada a determinado corpo com temperatura absoluta maior que zero é definido como a taxa de variação temporal da energia E emitida isotropicamente:

$$\Phi = \frac{dE}{dt} \left[\frac{J}{s} = W \right] \quad (1.5)$$

A irradiância B é definida pelo fluxo radiante Φ por unidade de área A_e :

$$B = \frac{\Phi}{A_e} \left[\frac{W}{m^2} \right] \quad (1.6)$$

A intensidade radiante F é definida como o fluxo radiante Φ por unidade de ângulo sólido Ω . Os ângulos sólidos são definidos a partir de todas as direções

isotropicamente ao corpo, definido em unidades de esferorradiano sr:

$$F = \frac{\Phi}{\Omega} \left[\frac{W}{sr} \right] \quad (1.7)$$

A radiância I, finalmente, é a intensidade radiante F por unidade de área A_s perpendicular à direção de propagação da radiação:

$$I = \frac{\Phi}{\Omega.A_s} \left[\frac{W}{sr \ m^2} \right] \quad (1.8)$$

O Sol, como a mais importante fonte de radiação eletromagnética para o Sistema Terrestre, pode ser aproximado como um corpo negro emitindo a uma temperatura de 5800K. De acordo com a lei de *Stefan-Boltzmann* a irradiância B emitida é dada por:

$$B = \epsilon.\sigma.T^4 \quad (1.9)$$

Onde ϵ é a emissividade do corpo ($\epsilon = 1$ para corpos negros perfeitos), $\sigma = 5,67 \times 10^{-8} \text{ Wm}^{-2}\text{K}^{-4}$, a constante de *Stefan-Boltzmann* e T a temperatura absoluta (Liou, 2002). A Figura 1.12 mostra os espectros de irradiância solar no topo da atmosfera e ao nível do mar para condições médias atmosféricas com ângulo zenital solar igual a zero. A diferença entre as curvas refere-se à atenuação da radiação ao atravessar a atmosfera. A parcela não rachurada corresponde à atenuação devida a combinação de efeitos de retro-espalhamento e absorção por nuvens e aerossóis e retro-espalhamento por moléculas de ar. As parcelas rachuradas referem-se a processos de absorção por moléculas específicas. Enquanto a primeira atenuação apresenta pouca variabilidade espectral quando consideramos um curto intervalo espectral, a segunda forma de atenuação devida a processos de absorção apresenta alta variabilidade espectral.

1.3.1 Lei de Beer-Bouguer-Lambert

Visando a descrição/desenvolvimento da ETR, partimos da Lei de Beer-Bouguer-Lambert que descreve fisicamente a atenuação devido a processos de

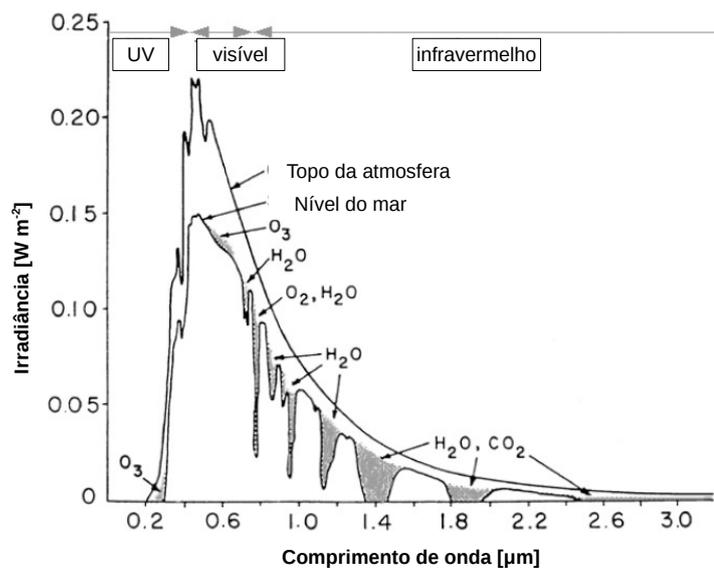


Figura. 1.12: Espectro de radiação solar no topo da atmosfera (curva superior) e ao nível do mar (curva inferior) para condições atmosféricas médias ao meio dia. As áreas rachuradas representam absorções pelos gases indicados. Fonte: Liou (2002).

absorção da radiação ao atravessar determinado meio opticamente ativo. Durante a trajetória total S da radiação no meio amostrado com concentração c , a radiação é parcialmente absorvida seguindo a lei de Beer-Lambert-Bouguer (Echer and Souza, 2001):

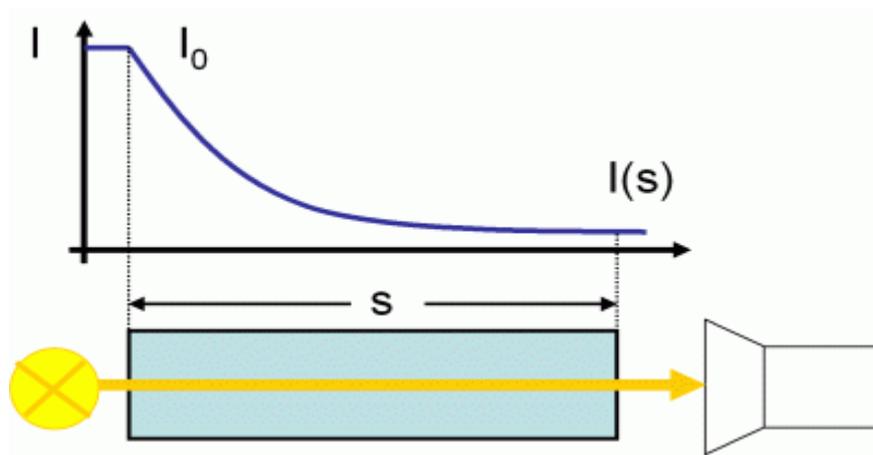


Figura. 1.13: Esquema ilustrativo da lei de Beer-Lambert-Bouguer. Fonte: <http://frm4doas.aeronomie.be/index.php/project-overview/doas>

$$I(\lambda, S) = I_0(\lambda) \cdot \exp\left(-\int_0^S \sigma(\lambda) \cdot c \cdot ds\right) \quad (1.10)$$

A grandeza espectral $\sigma(\lambda)$ é definida como seção de choque de absorção que determina a capacidade de determinada partícula em absorver os fótons nela incidentes, em unidades de $\frac{cm^2}{molécula}$. Reescrevendo a Equação 1.10 e considerando a atenuação $dI(\lambda)$ em uma trajetória ds , temos:

$$dI(\lambda) = -I(\lambda) \cdot \sigma(\lambda) \cdot c \cdot ds \quad (1.11)$$

Tal formulação leva em conta apenas processos de absorção da radiação por determinada partícula. No entanto, além de eventos de absorção, outros processos podem ocorrer na interação radiação-matéria conforme a Figura 1.14.

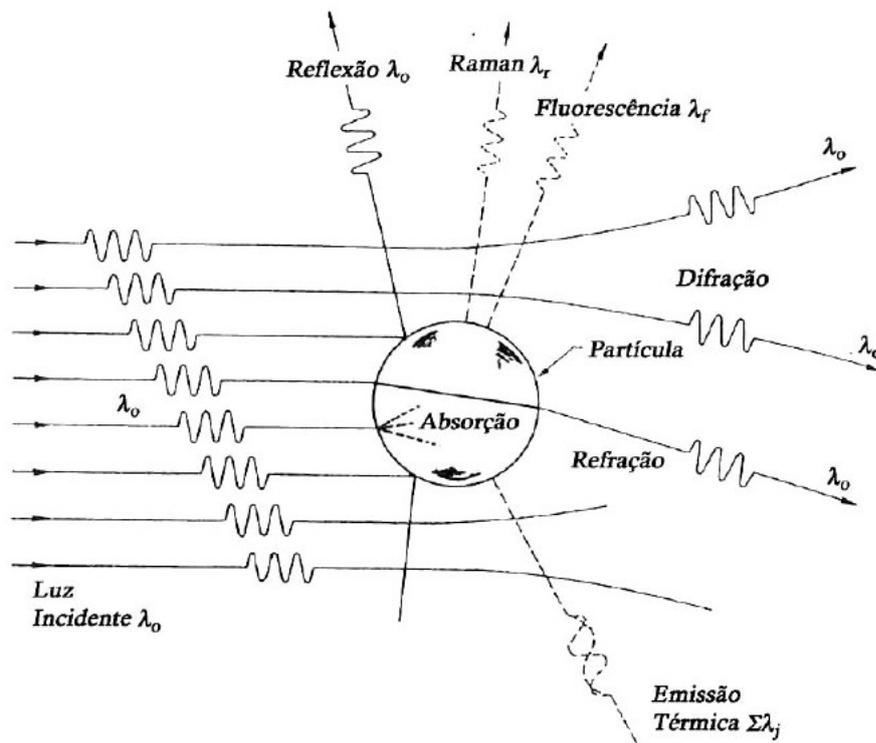


Figura. 1.14: Processos associados à interação entre um feixe de radiação eletromagnética incidente e uma partícula. Fonte: Seinfeld and Pandis (2006)

A partir de um ponto de vista Euleriano, podemos entender a ETR como o balanço de fótons em um volume infinitesimal de ar atmosférico considerando todos as possíveis interações radiação-matéria dentro deste volume (Zdunowski et al., 2003). Além de processos de absorção, conforme a Equação 1.11, podem ocorrer eventos de espalhamento, que englobam os processos de reflexão, refração e difração na Figura 1.14.

No contexto de desenvolvimento da ETR aqui apresentado, podemos entender o conceito da grandeza seção de choque de absorção $\sigma(\lambda)$ a eventos de espalhamento simples, como a capacidade de determinada partícula em espalhar fótons nela incidentes. Tanto os eventos de absorção quanto eventos de espalhamento simples na forma aqui apresentada, subtraem fótons do feixe de radiação incidente $I(\lambda)$. Considerando ambos eventos, absorção e espalhamento simples, definimos a função sumidouro (Equação 1.11, considerando $\sigma_{\text{absorção}}(\lambda)$ e $\sigma_{\text{espalhamento}}(\lambda)$). Outros eventos físicos podem ocorrer com a adição de fótons à direção de propagação da radiação. Determinado volume

da amostra pode emitir termicamente fótons que vão aumentar a intensidade da radiação. Eventos de espalhamento múltiplo podem também adicionar fótons à direção de propagação da radiação. Assim, considerando os eventos de emissão e de espalhamento múltiplo, definimos a função fonte, na forma:

$$dI(\lambda) = j(\lambda).c.ds \quad (1.12)$$

O termo $j(\lambda)$ compreende as emissões equacionadas pela lei de *Stefan-Boltzmann* e os eventos de espalhamento múltiplo equacionados geometricamente pela função de fase de espalhamento tratados mais a frente. Combinando as Equações 1.11 (função sumidouro) e 1.12 (função fonte), obtemos:

$$dI(\lambda) = -\sigma(\lambda).c.I(\lambda).ds + j(\lambda).c.ds \quad (1.13)$$

Por conveniência matemática, escrevemos o termo $J(\lambda)$ na forma:

$$J(\lambda) = \frac{j(\lambda)}{\sigma(\lambda)} \quad (1.14)$$

Com essa substituição, podemos escrever a Equação 1.13 na forma:

$$\frac{dI(\lambda)}{\sigma(\lambda).c.ds} = -I(\lambda) + J(\lambda) \quad (1.15)$$

A Equação 1.15 é a ETR na forma sintética, sem a abertura do termo fonte apresentado mais a frente.

1.3.2 Processos de absorção

Ao absorver ou emitir uma certa quantidade de radiação, uma molécula transita de um determinado estado energético para outro. As transições entre estes estados obedecem regras de seleção definidas pelos números quânticos e as variações de energia são discretizadas. Partindo de um modelo mecânico, sem considerarmos a estrutura interna dos átomos (núcleo circundado pela nuvem de elétrons), podemos definir os tipos de transições energéticas e as faixas do espectro eletromagnético correspondentes:

- **Energia rotacional:** refere-se a transições energéticas associadas ao momento angular da molécula em torno de seu centro de gravidade. Transições rotacionais envolvem energias da ordem de 10^{-3} a 10^{-2} eV. Estas energias são possíveis na faixa do microondas do espectro eletromagnético (Oldenberg and Holladay, 1971);
- **Energia vibracional:** refere-se à energia associada a movimentos vibracionais de moléculas em torno de suas posições de equilíbrio. Envolve energias da ordem de 0.1 eV correspondentes à faixa do infravermelho do espectro eletromagnético (Oldenberg and Holladay, 1971).

Além dos dois tipos de transições energéticas descritas, há a possibilidade de transições envolvendo a estrutura eletrônica das moléculas exigindo conceitos quânticos na sua descrição. Essas transições envolvem energias da ordem de 1eV correspondentes às faixas do visível e ultravioleta do espectro eletromagnético. A Tabela 1.6 mostra alguns gases que absorvem radiação na faixa do ultravioleta e do visível e com relevância neste trabalho.

1.3.3 Processos de espalhamento

O espalhamento é um processo físico associado à interação da radiação com a matéria. Quando uma onda eletromagnética incide em uma partícula, esta absorve energia e reirradia uma fração desta energia em um ângulo sólido total centrado na partícula (abrangendo os efeitos de refração, reflexão e difração na Figura 1.14). A partícula, neste caso, age como uma fonte puntiforme de reemissão de energia (Liou, 2002). Neste processo, o comprimento de onda da radiação reirradiada pode ser alterado ou não. No primeiro caso, temos o espalhamento inelástico com variações no comprimento de onda da radiação incidente após o espalhamento (espalhamento Raman na Figura 1.14). No segundo caso, o comprimento de onda da radiação incidente é igual ao da radiação reirradiada e o processo de espalhamento é definido como elástico.

No processo de espalhamento, a partícula pode ser entendida como uma fonte pontual de radiação espalhada. Ao incidir na partícula, são formados

Tabela. 1.6: Intervalos espectrais associados à absorção de radiação no visível e no ultravioleta para diversos gases. Fonte: Palazzi (2008).

Gás	Fórmula Química	Comprimento de onda de absorção [μm]
Absorvedores no visível/UV próximo/UV distante		
Ozônio	O_3	< 0.3, 0.45-0.75
Nitrato	NO_3	< 0.67
Dióxido de nitrogênio	NO_2	< 0.71
Dímero O_4	O_4	< 0.65 e > 0.35
Absorvedores no UV próximo/UV distante		
Ácido Nitroso	HONO	< 0.4
Pentóxido de dinitrogênio	N_2O_5	< 0.38
Formaldeído	HCHO	< 0.36
Acetaldeído	CH_3CHO	< 0.345
Ácido peroxinitrico	HO_2NO_2	< 0.33
Acido Nítrico	HNO_3	< 0.33
Nitrato de peroxiacetilo	$CH_3CO_3NO_2$	< 0.3
Absorvedores no UV distante		
Oxigênio molecular	O_2	< 0.245
Óxido nitroso	N_2O	< 0.24
CFC-11	$CFCl_3$	< 0.23
CFC-12	CF_2Cl_2	< 0.23
Cloreto de metil	CH_3Cl	< 0.22
Dióxido de carbono	CO_2	< 0.21
Vapor de água	H_2O	< 0.21
Nitrogênio molecular	N_2	< 0.1

dipolos oscilantes à mesma frequência da radiação incidente. A superposição das ondas geradas por estes dipolos e pela própria onda incidente é a radiação espalhada. A Figura 1.15 ilustra o processo de espalhamento com o primeiro painel à esquerda mostrando a superposição do campo da onda incidente e da onda espalhada, o painel central mostrando o campo de onda incidente e o painel à direita mostrando o campo de radiação espalhada.

Na atmosfera, as partículas responsáveis pelo espalhamento podem variar em tamanho desde moléculas e gases ($\approx 10^{-4}\text{nm}$) até aerossóis ($\approx 1\mu\text{m}$), gotas de água ($\approx 10\mu\text{m}$), cristais de gelo ($\approx 100\mu\text{m}$) e, ainda, grandes gotas de água e partículas de granizo ($\approx 1\text{cm}$) (Liou, 2002). No processo de espalhamento de radiação eletromagnética por partículas e seu respectivo equacionamento, três grandezas físicas são importantes: o comprimento de onda da radiação eletromagnética incidente, o tamanho da partícula espalhadora e o seu índice de refração (Equação 1.1). As duas primeiras grandezas podem ser agrupadas

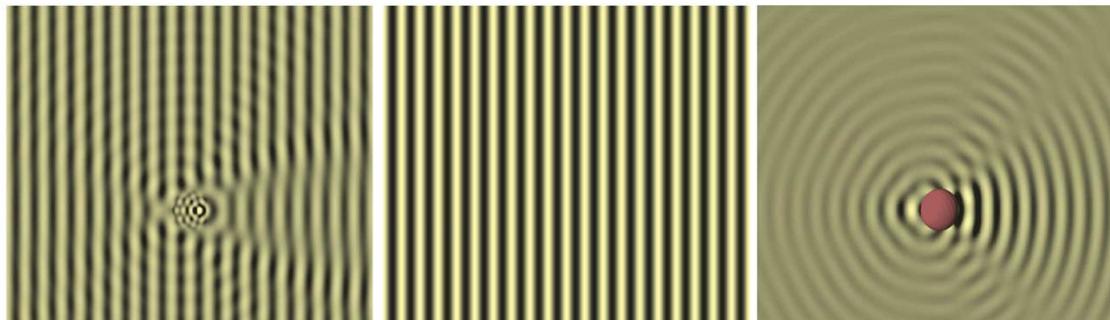


Figura. 1.15: Campos de radiação total, incidente e espalhada. A onda incidente é plana e linearmente polarizada. Fonte: Mishchenko (2009) *apud* Deutschmann (2015)

no adimensional parâmetro de tamanho, na forma:

$$\alpha = \frac{2.\pi.r}{\lambda} \quad (1.16)$$

Onde r é o raio da partícula considerada esférica e λ é o comprimento de onda da radiação incidente. Com base no parâmetro de tamanho, as formulações matemáticas do processo de espalhamento podem ser definidas. A Figura 1.16 mostra os diferentes regimes de espalhamento possíveis para as diferentes faixas de radiação eletromagnética e para os tamanhos característicos das partículas espalhadoras:

A orientação da radiação espalhada depende do parâmetro de tamanho. Conforme Figura 1.17, pequenas partículas tendem a espalhar a radiação de forma simétrica na direção frontal e traseira, enquanto partículas maiores, mantido o mesmo comprimento de onda da radiação incidente, espalham preferencialmente na direção frontal.

Considerando os intervalos espectrais analisados neste trabalho e os tamanhos típicos das partículas com relevância às análises, a seguir são discutidos os regimes de espalhamento Rayleigh, Mie e Raman.

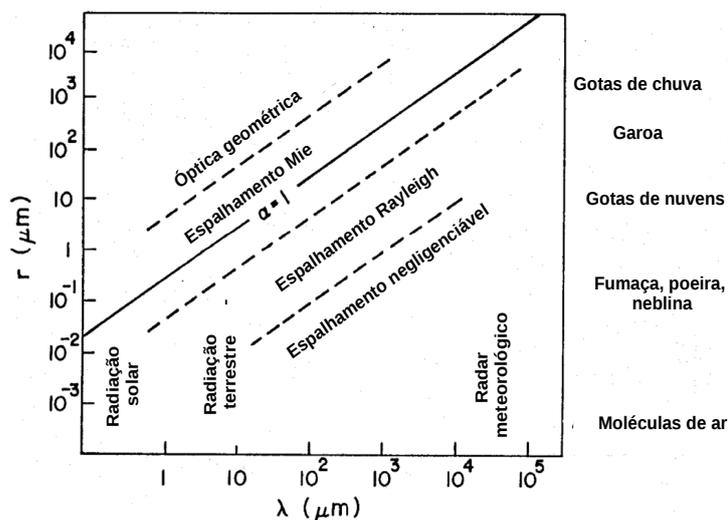


Figura. 1.16: Regimes de espalhamento como função do tamanho das partículas e do comprimento de onda da radiação incidente. Dependendo do valor do parâmetro de tamanho α , o regime de espalhamento é definido no centro do quadro (Fonte:(Wallace and Hobbs, 2006)).

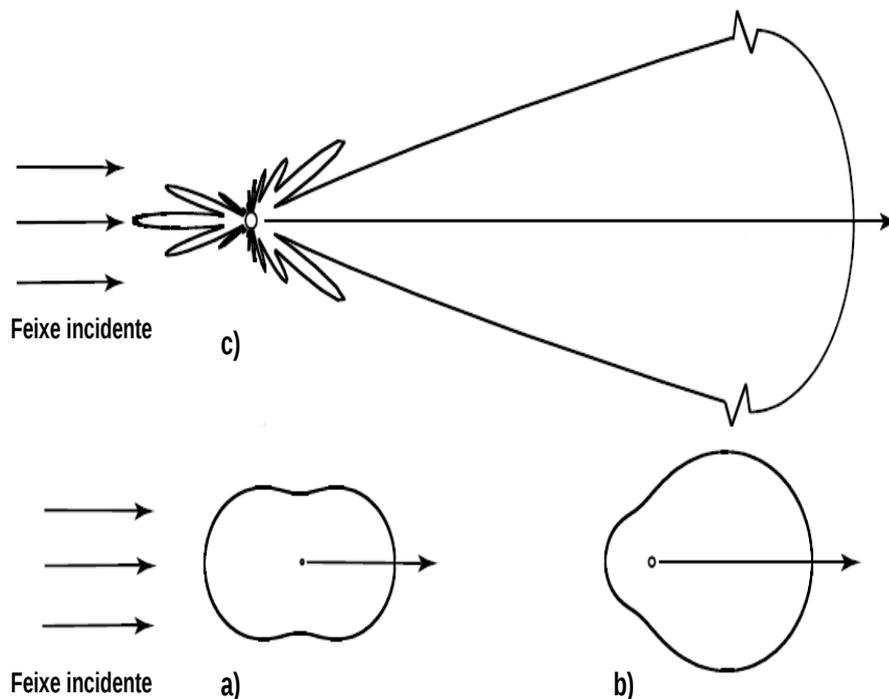


Figura. 1.17: Padrão de espalhamento da radiação eletromagnética na região do visível, 500 nm, por partículas esféricas com três tamanhos diferentes: a) $10^{-4} \mu\text{m}$, b) $0.1 \mu\text{m}$, e c) $1 \mu\text{m}$. Fonte:(Liou, 2002)

Espalhamento Rayleigh

Quando o tamanho da partícula é muito menor que o comprimento de onda da radiação incidente ($\alpha \ll 1$, por exemplo, no caso da radiação na faixa espectral do visível e moléculas de ar), o processo de espalhamento pode ser descrito pela formulação de Rayleigh (Rayleigh, 1871). O processo físico pode ser descrito pela formação de um dipólo elétrico oscilante na partícula espalhadora com a mesma frequência da radiação incidente. A seção de choque de espalhamento Rayleigh para moléculas de ar σ_R em $\frac{cm^2}{molécula}$ é dada pela expressão:

$$\sigma_R \approx \frac{2\pi^5}{3} \cdot \frac{d^6}{\lambda^4} \cdot \left(\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right)^2 \quad (1.17)$$

Onde λ é o comprimento de onda da radiação incidente, d é o diâmetro da partícula espalhadora e n é o índice de refração do ar. A seção de choque de espalhamento Rayleigh pode ser aproximada pela expressão:

$$\sigma_R \approx \sigma_{R,O} \cdot \frac{1}{\lambda^4} \quad (1.18)$$

Com $\sigma_{R,O} \approx 4,4 \times 10^{-16} cm^2 nm^4$. A função de fase $S_R(\Theta)$ descreve a intensidade espalhada em função do ângulo Θ entre a direção do feixe incidente e do feixe espalhado no plano de espalhamento (plano definido pelas direções dos dois feixes). A função de fase $S_R(\Theta)$ para o espalhamento Rayleigh é dada por:

$$S_R(\cos\Theta) = \frac{3}{4}(1 + \cos^2\Theta) \quad (1.19)$$

Espalhamento Mie

Quando o tamanho das partículas são comparáveis ao comprimento da onda da radiação incidente ($\alpha \approx 1$), tais como nos casos de aerossóis, gotas de nuvens e cristais de gelo na faixa do visível, a formulação a partir da indução de um dipólo elétrico como no caso do espalhamento Rayleigh não é aplicável.

Ao incidir na partícula espalhadora, a radiação induz a formação de inúmeros dipolos elétricos. O tratamento matemático exige a resolução das equações fundamentais de Maxwell. O espalhamento por partículas esféricas e homogêneas com diâmetro arbitrário foram tratadas por Gustav Mie (1868-1957) em 1908.

A Figura 1.18 ilustra a função de fase para partículas em regime Mie de espalhamento para diferentes parâmetros de tamanho ($\alpha = 1, 0, 1, 5, 3, 0, 6, 0$ e $20, 0$). Ao aumentarmos o parâmetro de tamanho, há um aumento da radiação espalhada na direção frontal. A representação matemática para o espalhamento Mie é, em geral, representada por polinômios de Legendre de alta ordem devido aos inúmeros picos (ilustrado na Figura 1.17) e à alta variabilidade angular, exigindo um grande esforço computacional no seu tratamento cabal. Uma aproximação usualmente aplicada é a função de fase de Henyey-Greenstein (Henyey and Greenstein, 1941), derivada de forma empírica em avaliações de radiação difusa interestelar em estudos astronômicos:

$$S_{HG}(\Theta) = \frac{1 - g^2}{(1 + g^2 - 2g\cos\Theta)^{\frac{3}{2}}} \quad (1.20)$$

Onde g é o parâmetro de assimetria determinado pelo primeiro momento da função de fase representada através de polinômios de Legendre. Um valor de $g = 0$ representa o espalhamento simétrico enquanto um valor igual a 1 representa o espalhamento totalmente frontal. Valores típicos para aerossóis troposféricos estão entre 0.6 a 0.7.

Espalhamento Raman

Os regimes de espalhamento Rayleigh e Mie discutidos anteriormente referem-se a eventos de espalhamento elásticos, sem alteração do comprimento de onda da radiação incidente. Eventos de espalhamento inelástico também podem ocorrer na atmosfera terrestre. O espalhamento Raman ou efeito Ring promove uma variação nas densidades ópticas das linhas de Fraunhofer (linhas associadas a processos de absorção seguida da emissão por elementos

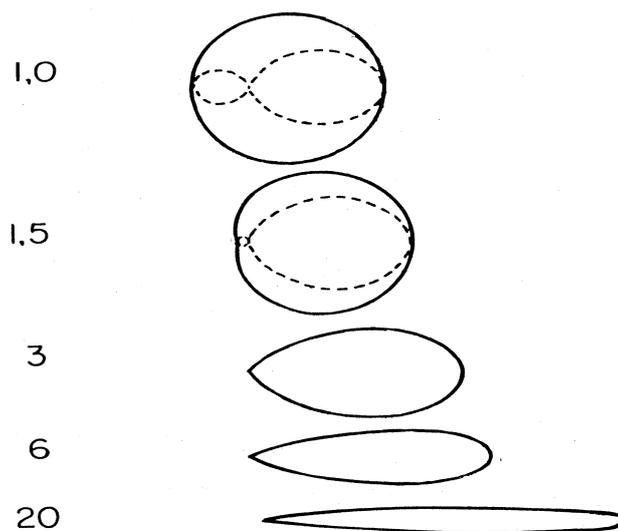


Figura. 1.18: Espalhamento Mie: diagrama polar da intensidade espalhada. $\alpha = 1,0, 1,5, 3,0, 6,0$ e $20,0$. Fonte: Palazzi (2008).

químicos presentes nas camadas mais externas do Sol) dependendo das trajetórias da radiação solar na atmosfera. Por exemplo, as intensidades nas linhas de Fraunhofer observadas com ângulos solares zenitais maiores apresentam magnitudes maiores quando comparadas com trajetórias em ângulos solares zenitais menores. Tal efeito foi associado ao espalhamento Raman ocorrendo na atmosfera. O espalhamento Raman é não polarizado, isotrópico, com variação espectral similar ao espalhamento Rayleigh (λ^{-4}), e com magnitudes em torno de 4% do espalhamento Rayleigh (Oldenberg and Holladay, 1971). As variações de energia observadas em tais processos apresentam magnitudes que podem interferir na etapa da Análise Espectral discutida na Seção 2.3. Tal efeito é tratado com a consideração do espalhamento Raman como um pseudo-absorvedor. O *software* utilizado para a realização da Análise Espectral convolveu o espectro de referência com a seção choque de espalhamento Raman para a determinação de uma pseudo seção de choque de espalhamento. Como os eventos de espalhamento Raman se concentram nas linhas de Fraunhofer pela diferença de intensidades entre a linha e as suas bordas, a pseudo seção de choque de espalhamento possui picos nas linhas de Fraunhofer.

Propriedades ópticas dos aerossóis

Adicionalmente às características de espalhamento, aerossóis atmosféricos também podem absorver radiação dependendo de sua composição química. Além da função de fase/parâmetro de assimetria, aerossóis são caracterizados quantitativamente pelo coeficiente linear de atenuação ϵ , dado em unidade de comprimento^{-1} , e o adimensional albedo simples (SSA, do inglês, *Single Scattering Albedo*) ω_0 . O SSA ω_0 quantifica a relação entre o espalhamento e a absorção:

$$\omega_0(\lambda) = \frac{\epsilon_S(\lambda)}{\epsilon_S(\lambda) + \epsilon_A(\lambda)} \quad e \quad \epsilon(\lambda) = \epsilon_S(\lambda) + \epsilon_A(\lambda) \quad (1.21)$$

Onde $\epsilon_S(\lambda)$, $\epsilon_A(\lambda)$ e $\epsilon(\lambda)$ representam os coeficientes lineares de espalhamento, de absorção e de atenuação, respectivamente. Nos casos extremos, com SSA = 1, temos uma partícula totalmente espalhadora enquanto para SSA = 0, teríamos uma partícula puramente absorvedora de radiação no comprimento de onda λ . A dependência espectral de $\epsilon(\lambda)$ é descrita pelo expoente de Ångström α :

$$\epsilon(\lambda) = \epsilon(\lambda_0) \cdot \left(\frac{\lambda}{\lambda_0} \right)^{-\alpha} \quad (1.22)$$

Onde $\epsilon(\lambda_0)$ é o coeficiente linear de atenuação no comprimento de onda de referência λ_0 . α é um parâmetro utilizado para inferir o tamanho predominante de partículas, com o valor tendendo a zero indicando a presença de partículas da moda grossa, ao passo que com valor da ordem ou maior que 2, indicando a predominância de partículas na moda fina (Eck et al., 1999; Kaskaoutis et al., 2007).

A integração do coeficiente linear de atenuação ϵ na direção vertical é referida como profundidade óptica de aerossóis (τ AOD, do inglês, *Aerosol Optical Depth*), na forma:

$$\tau(\lambda) = \int_0^Z \epsilon(\lambda, z) dz \quad (1.23)$$

1.3.4 A Equação de Transferência Radiativa

Na Equação 1.15, desenvolvemos a ETR na forma sintética sem a abertura da função fonte. Para tanto, é necessário um tratamento geométrico considerando as direções do espalhamento múltiplo além da consideração dos efeitos de emissão. A equação de transferência radiativa descreve, de forma matemática, as variações na radiância $I(\lambda)$ ao percorrer uma distância infinitesimal ds através da atmosfera passando pelos diferentes processos até aqui descritos:

$$\frac{dI(\lambda, \vartheta, \theta)}{ds} = -(\epsilon_A(\lambda) + \epsilon_S(\lambda)) \cdot I(\lambda, \vartheta, \theta) + \epsilon_A(\lambda) \cdot I_P(\lambda, T) + \epsilon_S(\lambda) \cdot \int_0^\pi \int_0^{2\pi} I(\lambda, \vartheta^*, \theta^*) \cdot \frac{S(\vartheta, \theta)}{4\pi} d\theta^* \cdot \sin\vartheta^* d\vartheta^* \quad (1.24)$$

O primeiro termo à direita descreve a atenuação (absorção e espalhamento simples) da radiância incidente $I(\lambda, \vartheta, \phi)$ ao longo da trajetória ds na direção definida por (ϑ, θ) . O segundo termo descreve a emissão térmica isotrópica. Como descrito anteriormente, todo corpo com temperatura superior ao zero absoluto emite radiação eletromagnética com distribuição espectral $I_P(\lambda, T)$ em função da temperatura descrita pela lei de Planck:

$$I_P(\lambda, T) = \frac{2 \cdot h \cdot c^2}{\lambda^5} \cdot \frac{\lambda}{e^{\frac{h \cdot c}{\lambda \cdot k \cdot T}} - 1} \quad (1.25)$$

Onde $h = 6,626 \times 10^{-34} J \cdot s$ é a constante de *Planck*, T é a temperatura do corpo, $c = 3 \times 10^8 m \cdot s^{-1}$ é a velocidade da luz e $k = 1,38 \times 10^{-23} J \cdot K^{-1}$ é a constante de *Boltzmann*. De acordo com a lei de *Kirchhoff* da radiação térmica, a emissividade de um corpo é igual a sua absorvidade quando em equilíbrio termodinâmico e, portanto, o coeficiente de emissão térmica é igual a $\epsilon_A(\lambda)$.

O último termo na Equação 1.24 é a radiância adicionada pelo espalhamento da radiação de outras direções (ϑ^*, θ^*) para a direção analisada (ϑ, θ) , com $S(\vartheta, \theta)$ representando a função de fase para a direção (ϑ, θ) do feixe espalhado.

Capítulo 2

A técnica DOAS

2.1 Princípios Básicos

A Técnica DOAS (do inglês, *Differential Optical Absorption Spectroscopy*) é um método utilizado na determinação de concentrações de gases traço atmosféricos através de medidas remotas de radiação difusa com possibilidade de aplicações nos intervalos espectrais do ultravioleta, do visível e do infravermelho próximo (Platt and Stutz, 2008). A Figura 2.1 mostra as seções de choque de absorção de gases traço passíveis de detecção pela técnica DOAS.

O princípio básico da técnica é a espectroscopia de absorção. Partindo da Lei de Beer-Lambert-Bouguer definida na Equação 1.10 (Subseção 1.3.1):

$$I(\lambda, S) = I_0(\lambda) \cdot \exp\left(-\int_0^S \sigma(\lambda) \cdot c \cdot ds\right) \quad (2.1)$$

Conhecidas as intensidades $I(\lambda)$ e $I_0(\lambda)$, a seção de choque de absorção $\sigma(\lambda)$ e o comprimento total da trajetória S , pode-se determinar a concentração c , na forma:

$$c = \frac{\ln\left(\frac{I_0(\lambda)}{I(\lambda)}\right)}{\sigma(\lambda) \cdot S} \quad (2.2)$$

De forma análoga, rearranjando a Equação 2.2 e conhecendo a concentração c do gás analisado, é possível a determinação da seção de choque de absorção $\sigma(\lambda)$ desse gás.

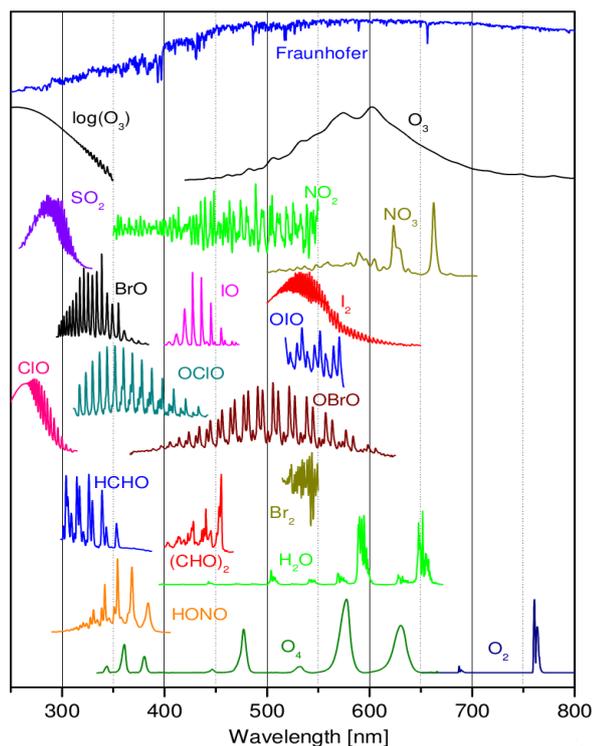


Figura. 2.1: Seções de choque de absorção de gases traço passíveis de medição pela técnica DOAS abrangendo o ultravioleta e o visível. O espectro de *Fraunhofer* apresentado no topo na figura refere-se ao espectro solar em alta resolução espectral Kurucz et al. (1984). Fonte: Kern (2008).

Em experimentos de laboratório, a intensidade inicial $I_0(\lambda)$ pode ser controlada. Ainda há a possibilidade da remoção total do gás a ser amostrado e a medição de $I_0(\lambda)$. Em medidas tendo a atmosfera terrestre como alvo, tais artifícios não podem ser utilizados e outras aproximações precisam ser adaptadas. Em algumas aplicações de sensoriamento remoto através de sensores a bordo de satélites, há a possibilidade de medição da radiação solar $I_0(\lambda)$ no topo da atmosfera anteriormente à interação com a atmosfera. O inconveniente de tal solução é a necessidade de manutenção da estabilidade nas medições realizadas remotamente. Efeitos de deterioração dos sensores podem comprometer a determinação das concentrações e, eventualmente, correções precisam ser feitas ao longo do tempo de operação. Sensores remotos em superfície, tais como os fotômetros da rede AERONET ou radiômetros do tipo *Multi-filters*, entre outros, utilizam a extrapolação de Langley para a determinação da radiação no topo da atmosfera. A extrapolação de Langley assume

que a direção predominantemente dos fótons medidos em superfície depende do ângulo solar zenital na forma $\int_0^S ds = H \cdot \frac{1}{\cos\theta} = S$, com H a altura estimada da atmosfera e θ o ângulo solar zenital. O termo $\frac{1}{\cos\theta}$ é denominado massa óptica e admite como válida a aproximação geométrica para a trajetória da radiação na atmosfera. Conhecidos pontos $I(\lambda)$ x massa óptica para diferentes ângulos solares zenitais e assumindo pouca variação nas concentrações c e na estratificação da atmosfera ao longo do dia é possível extrapolar a radiância $I_0(\lambda)$ no topo da atmosfera para uma massa óptica igual a zero (Echer and Souza, 2001; Liou, 2002; Kern, 2008). Tal procedimento é mais corretamente aplicável quando da análise de gases essencialmente estratosféricos, situação na qual a variação temporal em uma base diária pode ser considerada pequena e a aproximação da trajetória S pela relação $H \cdot \frac{1}{\cos\theta}$ é válida (Kern, 2008). Ainda, tal procedimento é usualmente efetuado no topo de montanhas, em condições de atmosfera estável.

A solução adotada na técnica DOAS é utilizar medições efetuadas no zênite e com ângulo solar zenital próximo de zero como valor de referência $I_0(\lambda)$, visto que, nesta geometria, a trajetória percorrida pela radiação solar é menor e, conseqüentemente, a interferência da atmosfera é menor. Assim, efetuam-se observações no zênite com ângulos solares zenitais menores combinadas com observações com ângulo solar zenital maior. Cabe ressaltar que essa metodologia é aplicável se a aproximação geométrica é válida (Shaiganfar, 2012; Friess et al., 2006). Em situações com ângulos de observação menores (mais rasantes) e ângulos solares zenitais maiores (situação típica da técnica MAX-DOAS - Seção 2.4), a aproximação geométrica não é válida e efeitos devidos à esfericidade da atmosfera precisam ser observados. A Figura 2.2 mostra a configuração de medições DOAS em situações com menor e maior interferência da atmosfera.

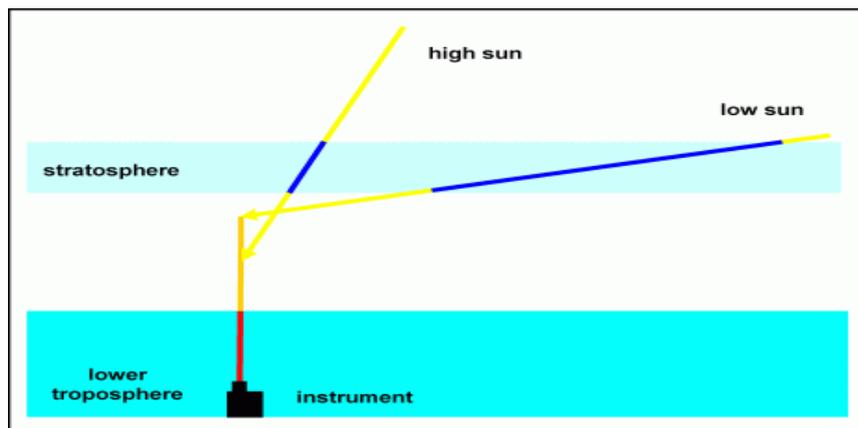


Figura. 2.2: Configuração de medidas realizadas em um sistema DOAS. Espectros coletados com ângulos solares zenitais menores são utilizados como referência $I_0(\lambda)$ em conjunto aos espectros $I(\lambda)$ em ângulos solares zenitais maiores. Fonte: <http://frm4doas.aeronomie.be/index.php/project-overview/doas>.

Outro aspecto que dificulta a utilização da aproximação geométrica para a determinação do comprimento total da trajetória da radiação em condições de medidas tendo a atmosfera como alvo são os processos de espalhamento devido a aerossóis e nuvens que podem aumentar o comprimento da trajetória S . Assim, Códigos de Transferência Radiativa precisam ser utilizados para sua determinação. Em geral, o comprimento da trajetória da radiação não é expresso em unidades absolutas, i.e. km, mas através da grandeza AMF (do inglês, *Air Mass Factor*), equivalente à massa óptica anteriormente definida. Esta grandeza expressa a razão entre a Coluna de Densidade Inclinada SCD (do inglês, *Slant Column Density*) e a Coluna de Densidade Vertical VCD (do inglês, *Vertical Column Density*). A SCD é o produto entre a concentração c e o comprimento da trajetória da radiação ds integrada na trajetória total da radiação S ao longo da atmosfera, $SCD = \int_0^S c \cdot ds$. É dada em unidades de $\frac{\text{molécula}}{\text{cm}^2}$ representando a quantidade de moléculas por unidade de área em determinada direção, sendo a grandeza primeira da técnica DOAS. O conceito da VCD é o mesmo, no entanto, considerando a direção vertical. Se as concentrações atravessadas são as mesmas (hipótese válida quando há homogeneidade horizontal nas concentrações (Pikelnaya et al., 2007)), o AMF representa a

razão $\frac{\int ds}{\int dz} = \frac{S}{H}$.

$$AMF = \frac{SCD}{VCD} = \frac{\int_S c(s)ds}{\int_Z c(z)dz} \quad (2.3)$$

Outra problemática que surge quando consideramos o problema real tendo a atmosfera como alvo é a existência de atenuações por diversos gases simultaneamente e no mesmo comprimento de onda. A utilização de diversos comprimentos de onda na análise é o artifício utilizado na técnica DOAS para contornar tal situação. Tal procedimento é a base do efeito *Umkehr* primeiramente proposto por Götz em 1930 para a determinação das concentrações de ozônio estratosférico a partir de medidas de radiação solar em superfície (Liou, 2002). A utilização de um intervalo finito de comprimentos de onda, possibilita o tratamento de tal problema na forma de um sistema de equações multivariado:

$$\begin{aligned} I(\lambda_1, S) &= I_0(\lambda_1).exp(-\sigma_1(\lambda_1).c_1.S - \sigma_2(\lambda_1).c_2.S - \dots\sigma_N(\lambda_1).c_N.S\dots) \\ I(\lambda_2, S) &= I_0(\lambda_2).exp(-\sigma_1(\lambda_2).c_1.S - \sigma_2(\lambda_2).c_2.S - \dots\sigma_N(\lambda_2).c_N.S\dots) \\ I(\lambda_3, S) &= I_0(\lambda_3).exp(-\sigma_1(\lambda_3).c_1.S - \sigma_2(\lambda_3).c_2.S - \dots\sigma_N(\lambda_3).c_N.S\dots) \end{aligned} \quad (2.4)$$

Até aqui, incluímos no equacionamento apenas efeitos de absorção considerando gases atmosféricos. Efeitos de espalhamento devido à presença de aerossóis e nuvens, quando consideramos um intervalo espectral finito de análise, podem ser aproximados por polinômios de baixa ordem. O coeficiente de extinção no espalhamento Rayleigh apresenta dependência espectral na forma λ^{-4} , enquanto no regime Mie, a dependência espectral é λ^{-m} , com m entre 0 e 2, dependendo da distribuição de tamanhos dos aerossóis (Eck et al., 1999; Liou, 2002; Kaskaoutis et al., 2007).

Considerando todos os aspectos mencionados, podemos escrever a lei de

Beer-Lambert-Bouguer de forma a abranger tanto os efeitos de absorção quanto os de espalhamento e as variações de temperatura e pressão ao longo da trajetória da radiação ds:

$$I(\lambda, S) = I_0(\lambda).exp\left(-\int_0^S \left[\sum_{j=1}^N \sigma_j(\lambda, p, T).c_j(s) + \epsilon_R(\lambda, s) + \epsilon_M(\lambda, s)\right]ds\right) \quad (2.5)$$

Com N expressando o número total de gases inseridos na análise; p e T, a pressão atmosférica e a temperatura na trajetória ds da radiação; ϵ_R , o coeficiente de extinção devido ao espalhamento Rayleigh e ϵ_M o coeficiente de extinção devido ao espalhamento Mie. Aproximando os efeitos de espalhamento por um polinômio de baixa ordem, temos:

$$I(\lambda, S) = I_0(\lambda).exp\left(-\int_0^S \left[\sum_{j=1}^N \sigma_j(\lambda, p, T).c_j(s) + \sum_{m=0}^M a_m.\lambda^m\right]ds\right) \quad (2.6)$$

Com M indicando a ordem do polinômio em função do comprimento de onda representando os efeitos de espalhamento e a_m os coeficientes deste polinômio. Aqui, podemos delinear a idéia central da técnica DOAS. Efeitos de absorção apresentam variabilidade espectral brusca (do inglês, *narrow band*) enquanto efeitos de espalhamento apresentam variabilidade espectral suave (do inglês, *broad band*). Analisando um intervalo espectral finito, podemos estabelecer a separação entre os efeitos, excluindo os efeitos de espalhamento e focando nos efeitos de absorção. O termo *Differential* na sigla DOAS refere-se à utilização de muitos comprimentos de onda na análise. Agregando o conceito da grandeza SCD à Equação 2.6 e desprezando as variações de pressão e temperatura, podemos reescrevê-la, na forma:

$$I(\lambda) = I_0(\lambda).exp\left(-\sum_{j=1}^N \sigma_j(\lambda).SCD_j + \sum_{m=0}^m a_m.\lambda^m\right) \quad (2.7)$$

Assim, considerando todos os gases opticamente ativos no intervalo espectral analisado, podemos escrever a Equação 2.7 para cada canal de medida do espectrômetro utilizado, compondo um sistema de equações multivariado

(tendo como incógnitas as SCD_j de cada gás incluído na análise e os coeficientes a_m do polinômio representando os efeitos de espalhamento) passível de solução matemática. O critério para a escolha do intervalo espectral a ser analisado é a presença de bandas de absorção intensas e bem definidas para os gases de interesse. Para o polinômio representando os efeitos de espalhamento, o critério para a definição da ordem do mesmo deve observar o formato e o comprimento do intervalo espectral analisado. Alguns aspectos que garantem um caráter não linear ao problema ainda serão delineados a seguir.

2.2 Aspectos experimentais

2.2.1 Degradação espectral

A configuração típica de um sistema DOAS de medição é ilustrada na Figura 2.3. A intensidade $I_0(\lambda)$ emitida pela fonte de luz (Sol, Lua ou fonte artificial) atravessa a amostra a ser analisada. A intensidade $I(\lambda, S)$, já atenuada pelos eventos de absorção na amostra, entra na rede de difração do espectrômetro/*grating* (Figura 2.3-a). As propriedades ópticas do espectrômetro definidas pela rede de difração/*grating* causam uma degradação de $I(\lambda, S)$ com perda de definição espectral (Figura 2.3-b). A variabilidade espectral da intensidade é atenuada com a suavização dos picos de intensidade em $I^*(\lambda, S)$. Tal degradação pode ser descrita pela função *slit* H do instrumento no processo de convolução (discutida na Subseção 2.2.3).

$$I^*(\lambda, S) = H * I(\lambda, S) = \int I(\lambda') \cdot H(\lambda - \lambda') d\lambda' \quad (2.8)$$

Com λ' varrendo todo o intervalo espectral coberto pelo espectrômetro. Após a difração, os feixes são direcionados aos sensores/canais do espectrômetro de forma discretizada e, posteriormente, registrados no computador de controle (Figura 2.3-c).

A função *slit* H do instrumento é caracterizada pela largura a meia altura FWHM (do inglês, *Full Width at Half Maximum*) de uma linha de emissão

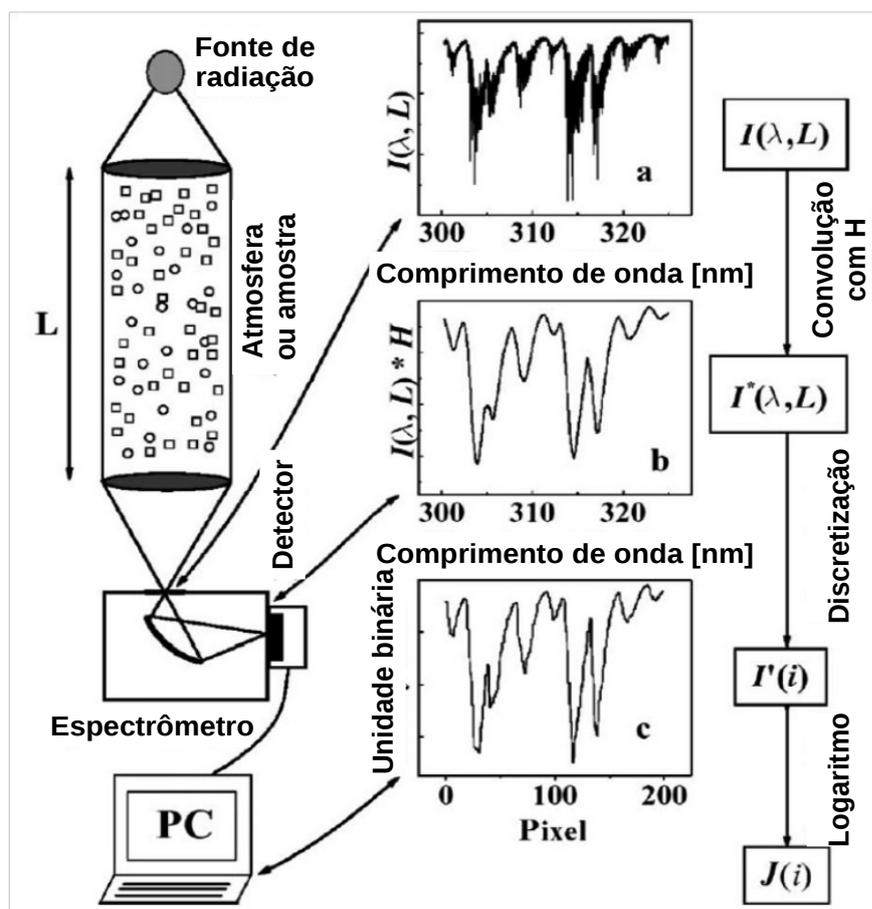


Figura. 2.3: Configuração típica de um sistema DOAS utilizado para medidas de concentrações de gases traço na atmosfera. Em (a), a radiação anterior à entrada no espectrômetro já atenuada pelo gás na amostra (no caso, HCHO). (b), o mesmo espectro degradado após a saída da rede de difração. (c), é o espectro registrado no computador de controle de forma discreta em cada canal disponível no espectrômetro. Fonte: (Platt and Stutz, 2008).

do mercúrio. Para a determinação da mesma, um espectro contendo as linhas de emissão do mercúrio é coletado. Para um espectrômetro perfeito com resolução máxima, as linhas de emissão de mercúrio seriam medidas como linhas com FWHM igual a zero. O procedimento de convolução pode ser descrito matematicamente na transformação de cada linha de $I(\lambda, S)$ em uma curva gaussiana com a mesma resolução FWHM do instrumento. Aqui, no entanto, o processo de convolução nas intensidades é inerente ao instrumento, ao contrário da convolução das seções de choque de absorção discutidas mais a frente.

A Figura 2.4 mostra as FWHMs dos 3 instrumentos utilizados neste trabalho. Pode se verificar que as FWHMs para os instrumentos de Heidelberg são mais estreitas, possibilitando resolver melhor a linha de emissão do mercúrio. Outro aspecto importante no comparativo entre os instrumentos é o número de canais por comprimento de onda. Os instrumentos construídos no Brasil não tiveram alterações na rede de difração, cobrindo um amplo intervalo espectral (por exemplo, no caso de São Paulo dentro dos 2048 canais foram registrados comprimentos de onda entre 334 a 1050 nm, com 3 canais por comprimento de onda). No caso dos instrumentos utilizados em Heidelberg, as redes de difração dos espectrômetros foram alteradas com o intuito de aumentar a resolução espectral do instrumento e reduzir a faixa espectral coberta. No ultravioleta, a relação canais/comprimento de onda foi de 15 canais por comprimento de onda. Tais características foram determinantes na qualidade da Análise Espectral a ser discutida mais a frente.

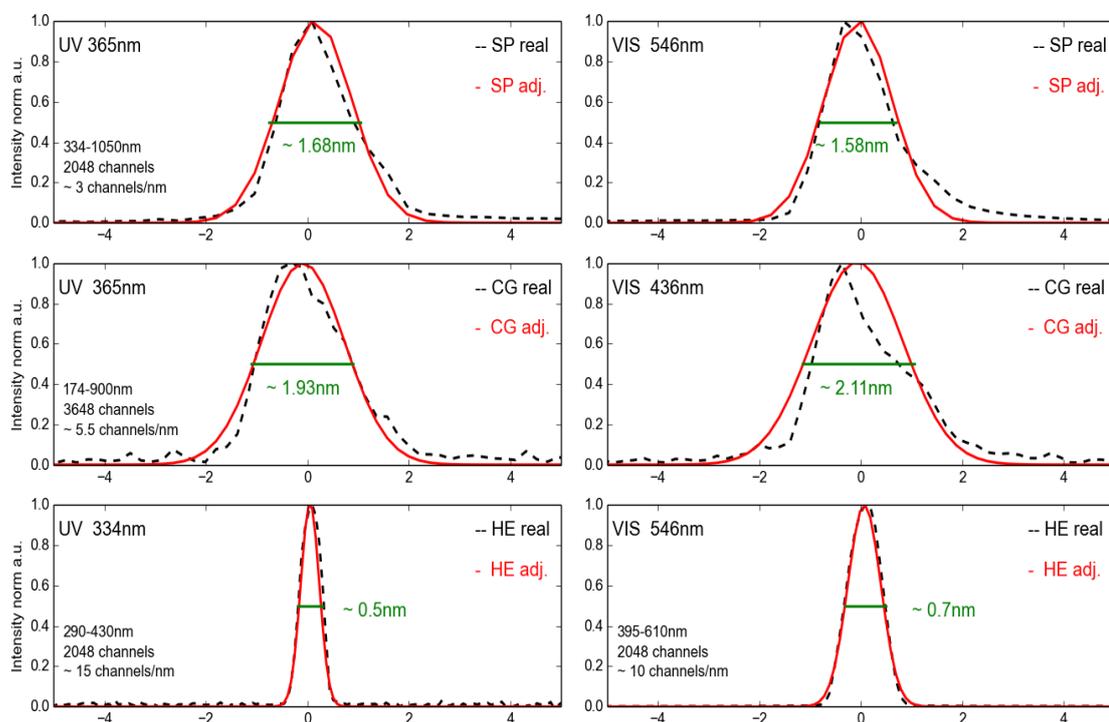


Figura. 2.4: Larguras a meia altura para os instrumentos utilizados em medidas em São Paulo SP, Campo Grande CG e Heidelberg HE nas regiões do visível e do ultravioleta. As linhas tracejadas em preto representam o espectro coletado pelo instrumento e a curva contínua em vermelho representa um ajuste gaussiano para a determinação da FWHM.

2.2.2 Etapa 1 do processo de calibração

Inicialmente, no registro das intensidades medidas pelos sensores do espectrômetro, não há informação espectral. As intensidades são registradas nos canais do espectrômetro de forma discreta. A informação espectral exige a determinação da relação canal *versus* comprimento de onda através da curva de calibração. A curva de calibração é determinada a partir das linhas de emissão do mercúrio medidas pelo instrumento. Como os comprimentos de onda destas linhas são conhecidos, podemos estabelecer alguns pontos relacionando canal e comprimento de onda. A partir destes pontos, um polinômio de ordem 2 ou 3 permite uma calibração inicial, na forma:

$$\lambda(i) = \sum_{k=0}^q \beta_k \cdot i^k \quad (2.9)$$

Com i representando os índices relacionados a cada canal do espectrômetro; q a ordem do polinômio a ser adotada e; β_k os coeficientes da curva de calibração. A Figura 2.5 mostra os espectros coletados em São Paulo, Campo Grande e Heidelberg (painéis 1, 3 e 5) e as linhas de emissão do mercúrio utilizadas para a calibração (painéis 2, 4 e 6) (Sansonetti et al., 1996). No caso dos instrumentos no Brasil, um amplo intervalo espectral foi registrado (espectros em cinza) enquanto os instrumentos em Heidelberg, após a alteração das redes de difração, registraram intervalos bem menores e com maior definição nas estruturas de absorção. As curvas de calibração a partir das emissões do mercúrio são mostradas nos painéis 2, 4 e 6. A partir das relações comprimento de onda x canal, uma curva de ordem 3 foi ajustada e utilizada para calibrar os instrumentos.

A utilização das linhas de emissão do mercúrio para a calibração do instrumento não é suficiente devido ao limitado número de pontos, para uma adequada representação das estruturas contidas nos espectros coletados. Um procedimento adicional e essencial é realizado através do alinhamento de um espectro solar de alta resolução (Kurucz et al., 1984) com o espectro de referência I_0 . Apesar de tal procedimento ser necessário anteriormente à discussão

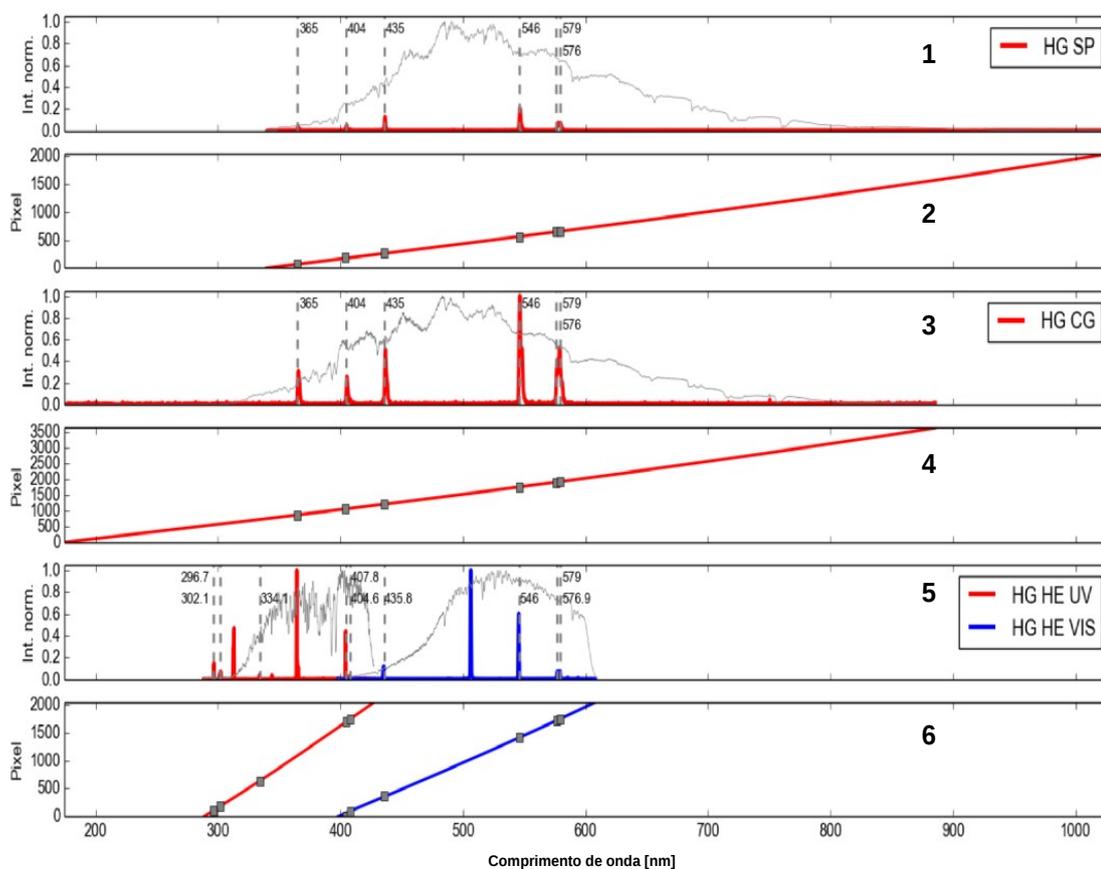


Figura. 2.5: Painéis 1, 3 e 5: Espectros medidos pelos instrumentos em cinza e as linhas de emissão do mercúrio utilizadas para a calibração. Painéis 2, 4 e 6: Curvas de calibração para os 4 instrumentos.

da Análise Espectral (discutida na Seção 2.3), sua descrição será apresentada na Subseção 2.3.1 por exigir alguns entendimentos prévios.

2.2.3 Convolução das seções de choque de absorção

As seções de choque de absorção $\sigma(\lambda', T, p)$ são medidas em laboratório através de instrumentações com alta resolução espectral. A utilização destas seções de choque de absorção em instrumentos com menor resolução espectral exigem o processo de convolução, com a determinação de $\sigma^*(\lambda, T, p)$:

$$\sigma^*(\lambda, T, p) = H * \sigma(\lambda', T, p) = \int \sigma(\lambda', T, p) \cdot H(\lambda - \lambda') d\lambda' \quad (2.10)$$

Tal processo consiste em transformar cada linha de absorção das seções de choque de absorção em uma gaussiana a partir da função *slit* H e sobrepor todas estas gaussianas no intervalo espectral coberto pelo espectrômetro utilizado. As larguras a meia altura FWHM no processo de convolução são determinantes na representação das seções de choque de absorção para a etapa da Análise Espectral (discutida na Seção 2.3).

A Figura 2.6 mostra como a seção de choque de absorção do NO_2 é degradada espectralmente após o processo de convolução para os 4 instrumentos utilizados. Tanto nos intervalos do visível como do ultravioleta, os picos das seções de choque de absorção do NO_2 são mais bem resolvidos pelos espectrômetros de Heidelberg. No tocante aos valores de pressão e temperatura, há a disponibilidade na literatura de seções de choque de absorção em diferentes condições de temperatura e pressão. Na escolha dos dados, buscam-se seções de choque de absorção medidas em condições próximas às condições troposféricas ou estratosféricas estabelecidas durante as análises.

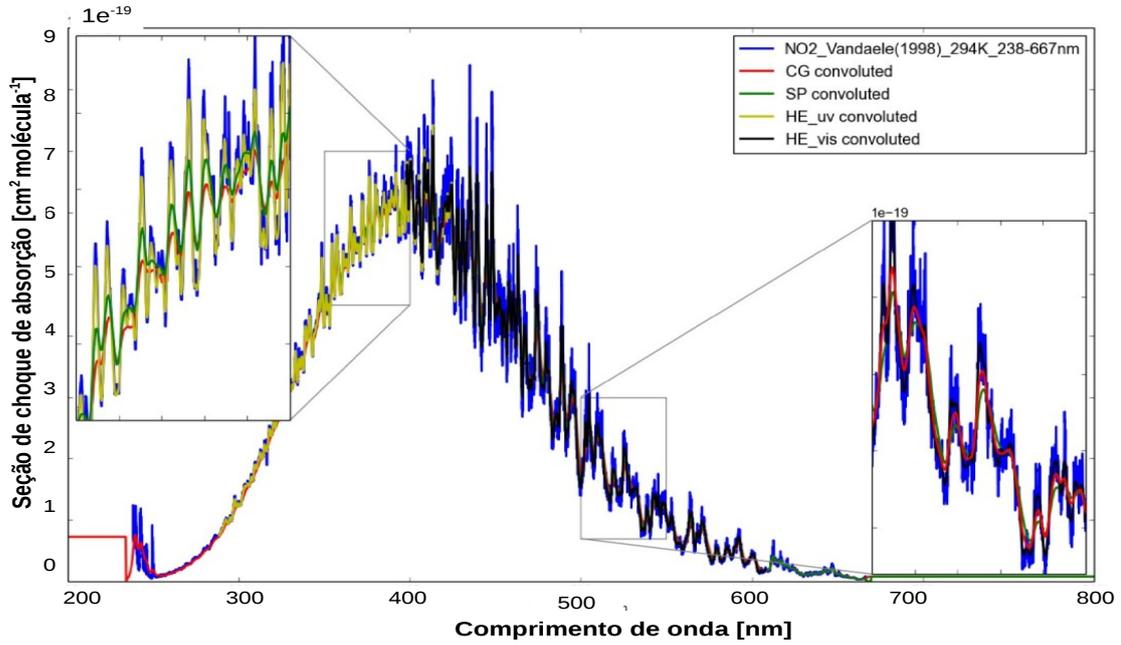


Figura. 2.6: Seção de choque de absorção do NO_2 em alta resolução espectral (em azul) e demais convoluídas a partir das funções H de cada instrumento abrangendo a região do visível e do ultravioleta destacados nos quadros.

2.3 Análise Espectral

Como descrito na Seção 2.1, a Coluna de Densidade Inclinada SCD de determinado gás é a grandeza primeira da técnica DOAS. Partindo da Equação 2.7, a Análise Espectral consiste na resolução matemática do sistema multivariado expresso pelo conjunto de equações no intervalo espectral analisado entre λ_1 e λ_2 com a determinação dos valores ótimos das SCD_j e dos coeficientes do polinômio representando os efeitos de espalhamento a_m que garantam o valor mínimo ao sistema:

$$\left[\ln \left(\frac{I(\lambda)}{I_0(\lambda)} \right) + \sum_{j=1}^N \sigma_j(\lambda) \cdot SCD_j - \sum_{m=0}^M a_m \cdot \lambda^m \right]_{\lambda_1}^{\lambda_2} \rightarrow \text{mínimo} \quad (2.11)$$

Conforme a discussão até aqui apresentada, o problema pode ser tratado como linear (conhecidos $\frac{I(\lambda)}{I_0(\lambda)}$ e as seções de choque de absorção $\sigma_j(\lambda)$ e desconhecidos as SCD_j e os coeficientes a_m). No entanto, alguns aspectos decorrentes das condições de medição são necessários e precisam ser considerados

visando à qualidade da Análise Espectral (Stutz and Platt, 1996). No interior do espectrômetro, há a possibilidade de eventos de espalhamento Rayleigh e Mie que podem acrescentar estruturas contínuas espectralmente aos espectros $I_0(\lambda)$ e $I(\lambda)$, efeito denominado *stray-light*. Para contornar tal problema, um polinômio de baixa ordem P_{add} é adicionado ao espectro $I_0(\lambda)$, na forma:

$$\left[\ln \left(\frac{I(\lambda)}{I_0(\lambda) + P_{add}} \right) + \sum_{j=1}^N \sigma_j(\lambda) \cdot SCD_j - \sum_{m=0}^m a_m \cdot \lambda^m \right]_{\lambda_1}^{\lambda_2} \quad (2.12)$$

Com o polinômio P_{add} no interior do logaritmo neperiano, a solução matemática do problema exige uma solução não linear. Outra não linearidade na Análise Espectral vem da possibilidade de desalinhamentos entre os espectros $I(\lambda)$ e $I_0(\lambda)$ devido a variações térmicas entre os instantes das medições. A solução de tal problema é a adoção de uma nova curva de calibração para o espectro $I(\lambda) \rightarrow I(\lambda')$. Assim, a Equação 2.12 pode ser reescrita na forma:

$$\left[\ln \left(\frac{I(\lambda')}{I_0(\lambda) + P_{add}} \right) + \sum_{j=1}^N \sigma_j(\lambda) \cdot SCD_j - \sum_{m=0}^m a_m \cdot \lambda^m \right]_{\lambda_1}^{\lambda_2} \quad (2.13)$$

O primeiro coeficiente da curva de calibração β_0 (Equação 2.9) permite deslocamentos no comprimento de onda em relação aos canais (*shifts*) no espectro $I(\lambda')$ e o segundo coeficiente da curva de calibração β_1 permite compressões/estiramentos (*squeezing/stretching*) dos comprimentos de onda no espectro $I(\lambda')$. Coeficientes de ordem maior referem-se à não-linearidades relacionadas ao tamanho dos sensores. A Figura 2.7 ilustra tais conceitos. Permitindo tais variações na curva de calibração de $I(\lambda')$, o alinhamento entre os espectros $I(\lambda)$ e $I_0(\lambda)$ é garantido assegurando a qualidade da Análise Espectral. A título de verificação da qualidade da Análise Espectral, também é possível permitir deslocamentos e compressões/estiramentos nos comprimentos de onda de cada gás $\sigma_j(\lambda_j) \rightarrow \sigma_j(\lambda'_j)$. Valores muito altos nestes deslocamentos e compressões/estiramentos indicam desalinhamentos que precisam ser verificados.

Após a calibração com o espectro solar em alta resolução espectral, de-

finida aqui como etapa 2 do processo de calibração (discutido na Subseção 2.3.1), os deslocamentos dos comprimentos de onda dos gases são fixados aos deslocamentos da intensidade de referência $I_0(\lambda)$. O tratamento de tais não linearidades é possível devido ao grande número de equações nos sistemas resolvidos na Análise Espectral. Por exemplo, no intervalo entre 460 e 490nm, para o espectrômetro de Campo Grande/MS, há, aproximadamente 165 canais enquanto no espectrômetro de Heidelberg há 300 canais.

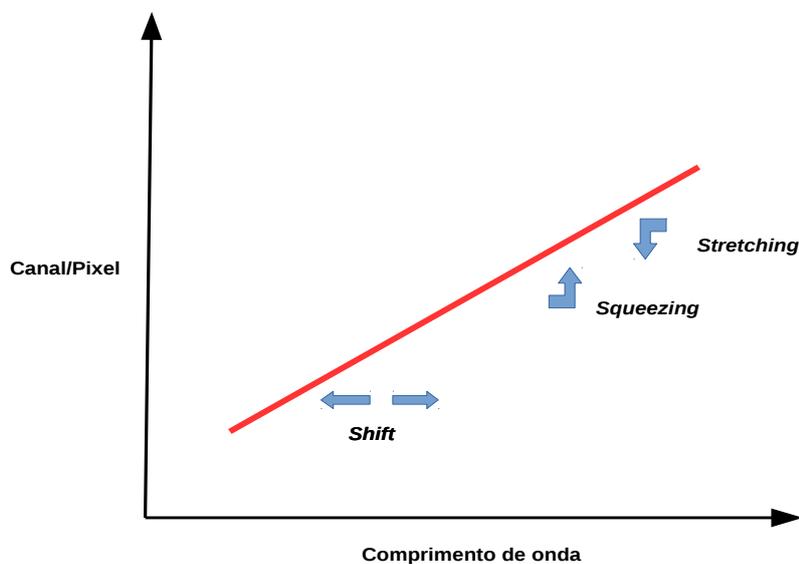


Figura. 2.7: Esquema ilustrativo dos conceitos de *shifts* e *squeezing/stretching* na curva de calibração.

Acrescidas tais não linearidades ao problema, a resolução do sistema, agora, não linear e multivariada exige a utilização do método de Levenberg-Marquardt (Marquardt, 1963; Levenberg, 1944). Ainda, com todas essas nuances, problemas relacionados à possibilidade de ruídos nos espectros ou não inserção de gases opticamente ativos no cenário de análise, a minimização do sistema (Equação 2.13) leva a um resíduo não resolvido $R(\lambda)$, na forma:

$$\left[\ln \left(\frac{I(\lambda)}{I_0(\lambda + P_{add})} \right) + \sum_{j=1}^n \sigma_j(\lambda) \cdot SCD_j - \sum_0^m a_m \cdot \lambda^m - R(\lambda) \right]_{\lambda_1}^{\lambda_2} \quad (2.14)$$

O objetivo da Análise Espectral é a determinação das $SCDs_j$ e dos coeficientes a_m garantindo o mínimo resíduo $R(\lambda)$. O formato, as magnitudes e a periodicidade no resíduo $R(\lambda)$ são indicativos da qualidade da Análise Espectral. No âmbito deste trabalho, a Análise Espectral foi realizado através do *software* DOASIS (Kraus and Geyer, 2001), desenvolvido no Instituto de Física Ambiental da Universidade de Heidelberg.

2.3.1 Etapa 2 do processo de calibração

Conforme mencionado na Subseção 2.2.2, a calibração através das linhas de emissão do mercúrio não permite uma boa representação dos espectros medidos devido ao limitado número de pontos canal *versus* comprimento de onda disponíveis no espectro do mercúrio. Para melhorar a calibração garantindo o alinhamento dos espectros $I(\lambda)$ e $I_0(\lambda)$ com as seções de choque de absorção utilizadas na Análise Espectral, um procedimento adicional e fundamental precisa ser realizado. Tal procedimento consiste em uma Análise Espectral considerando o espectro de referência $I_0(\lambda)$ e o espectro solar em alta resolução (Kurucz et al., 1984) convoluído para a resolução do espectrômetro. Como o objetivo de tal Análise Espectral é apenas o alinhamento dos dois espectros nos interessando apenas os desalinhamentos (*shifts* e *squeezings/stretchings*), nenhum gás é inserido na análise. A potência da exponencial da lei de Beer-

Lambert-Bouguer é nula e temos:

$$I_0(\lambda') = I_{KURUCZ}(\lambda).exp(0) \quad (2.15)$$

O intervalo espectral abrangido pelo instrumento é dividido em subjanelas com aproximadamente 100 canais. Movendo os centros destas subjanelas subsequentemente em 50 canais, é realizado a Análise Espectral da Equação 2.15. Na primeira iteração, ambos os espectros são representados com a curva de calibração a partir das linhas de emissão do mercúrio. Como resultado da Análise Espectral, os *shifts* resultantes nos canais centrais de cada subjanela são utilizados para corrigir a curva de calibração inicial. Com a curva de calibração inicial corrigida pelos *shifts* é ajustada uma função polinomial de alta ordem. A curva assim obtida é a curva de calibração para a próxima iteração. O processo é iterativo devido à possibilidade da correção em determinada subjanela desalinhar outra subjanela. O ajuste polinomial altera os *squeezes/stretchs* garantindo o alinhamento. O limite para interrupção do processo iterativo é determinado quando os *shifts* são menores que um limite pré-definido. A Figura 2.8 mostra a curva de calibração obtida a partir do espectro de emissão do mercúrio e a obtida com o alinhamento com o espectro Kurucz.

A verificação do alinhamento é mostrada na Figura 2.9. No painel superior, ambos os espectros (referência e Kurucz) são representados com a curva de calibração obtida a partir do espectro de emissão do mercúrio. No painel inferior, os espectros são representados com a curva de calibração final. Tal procedimento é essencial para a qualidade da Análise Espectral.

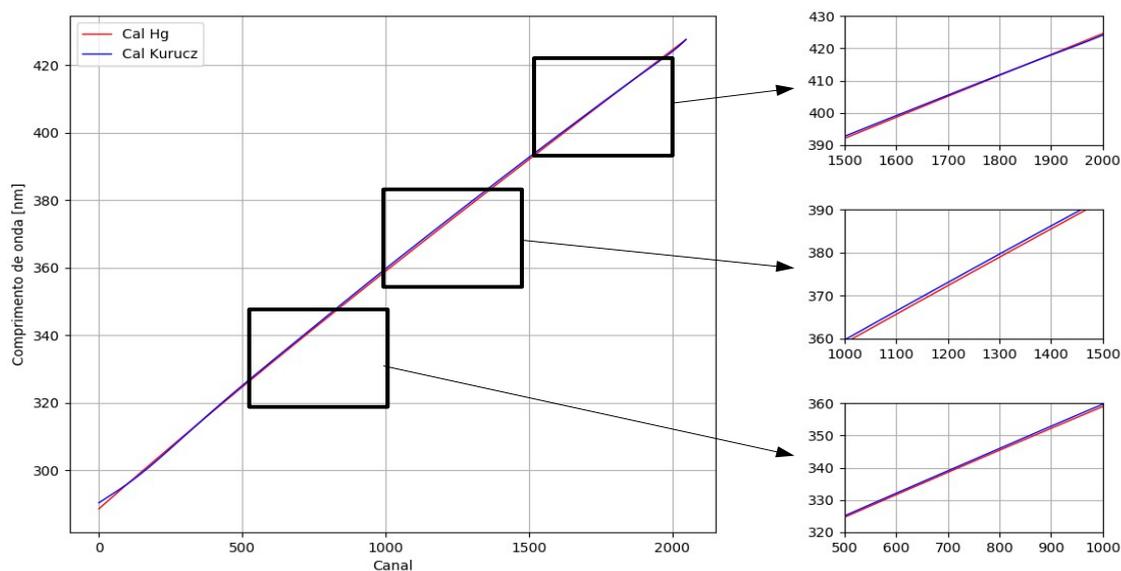


Figura. 2.8: Curvas de calibração determinadas a partir do espectro de emissão do mercúrio e a partir do alinhamento com o espectro solar em alta resolução de Kurucz.

Como os espectros coletados pelos instrumentos em Campo Grande/MS e São Paulo/SP cobriram um intervalo espectral mais amplo, o número de iterações e o grau da função polinomial para representar a curva de calibração foram maiores quando comparados aos instrumentos de Heidelberg. Com a curva de calibração exata, a Análise Espectral da Seção (2.3) pode ser realizada.

2.4 A Técnica MAX-DOAS

Até aqui, as descrições apresentadas consideraram os procedimentos e desenvolvimento matemático referentes à técnica DOAS. A técnica DOAS vem sendo aplicada nas últimas três décadas no estudo de gases essencialmente estratosféricos através de medições de radiação na direção zenital (Platt et al., 1979). A técnica MAX-DOAS é uma variante da técnica DOAS objetivando a análise de gases troposféricos através de geometrias de observação mais rasantes em relação ao horizonte. Por utilizar grandezas que carregam informações quantitativas e direcionais dos gases, possibilita a inversão dos perfis verticais dos mesmos (Pikelnaya et al., 2007).

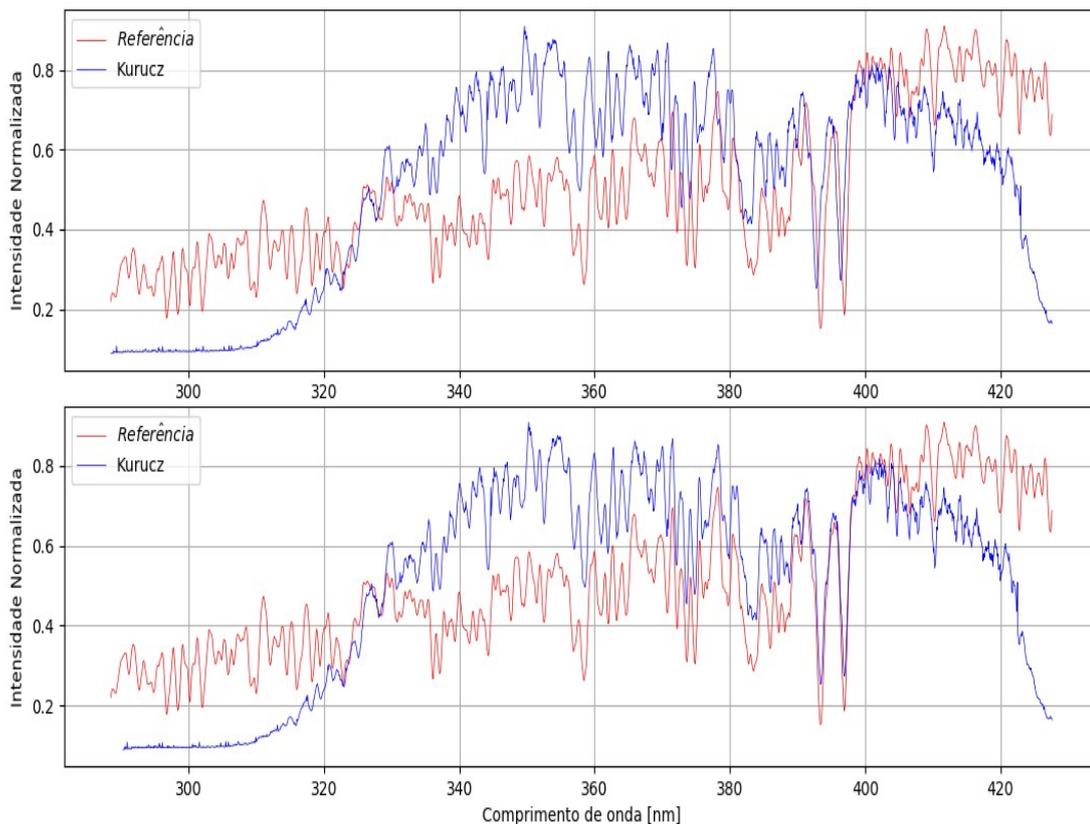


Figura. 2.9: Espectros de referência e Kurucz abertos com a curva de calibração do mercúrio (painel superior) e com a curva de calibração final (painel inferior).

A Figura 2.10 ilustra as geometrias de observação típicas de um sistema MAX-DOAS. O instrumento fica localizado em superfície e mede radiação solar difusa em diferentes ângulos de elevação α , definidos a partir da linha do horizonte. O posicionamento do Sol relativamente ao instrumento é definido pelo ângulo solar zenital SZA θ e pelo ângulo solar azimutal ϕ . Enquanto medidas zenitais apresentam maior sensibilidade a absorvedores estratosféricos, a trajetória da radiação através das linhas da atmosfera mais próximas da superfície apresentam alta sensibilidade aos absorvedores troposféricos (Friess et al., 2006; Wagner et al., 2004; Hönniger, 2002; van Roozendaal et al., 2003; v. Friedeburg et al., 2005; Sinreich et al., 2005; Sinreich, 2008).

Nas medidas MAX-DOAS, espectros coletados com ângulo de elevação igual a 90° são escolhidos como referência por apresentarem menor interferência da atmosfera. Assim, quando aplicamos a Análise Espectral temos a

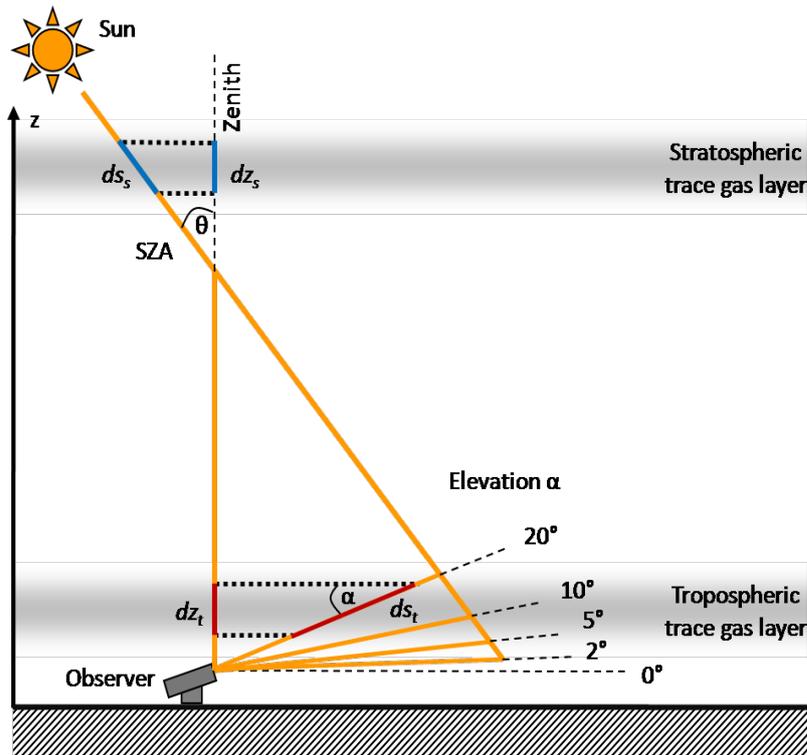


Figura. 2.10: Esquema simplificado das geometrias de visualização em medidas MAX-DOAS. O telescópio mede radiação solar espalhada em diferentes elevações. As linhas amarelas indicam a trajetória da radiação anteriormente ao evento de absorção e após um evento de espalhamento simples. Fonte:(Yilmaz, 2012)

diferença de atenuações entre a medida *off-axis* $I_{\alpha}(\lambda)$ e a medida de referência $I_{0-90^{\circ}}(\lambda)$, coletados durante a mesma sequência de medidas em um curto intervalo de tempo:

$$DSCD(\theta, \alpha) = SCD(\theta, \alpha) - SCD(\theta, 90^{\circ}) \quad (2.16)$$

Tal aspecto garante um caráter relativo e não absoluto à técnica. No entanto, como o objetivo é a determinação das distribuições verticais, tal relatividade não compromete os resultados finais. O termo DSCD (do inglês, *Differential SCD*), portanto, representa a diferença entre as SCD's nas duas direções, i.e. *off-axis* e de referência. Em casos em que se objetiva a determinação de colunas totais, tais diferenças entre as atenuações devem ser consideradas e a escolha do espectro de referência deve observar tal aspecto.

Uma aproximação admitida em medidas MAX-DOAS refere-se à separa-

ção entre as componentes estratosféricas e troposféricas (Wagner et al., 2010; Shaiganfar, 2012). Separando cada SCD nas componentes estratosférica e troposférica podemos escrever:

$$DSCD(\theta, \alpha) = [SCD_{trop}(\theta, \alpha) + SCD_{estrat.}(\theta, \alpha)] - [SCD_{trop}(\theta, 90^\circ) + SCD_{estrat.}(\theta, 90^\circ)] \quad (2.17)$$

Assumindo que a aproximação $SCD_{estrat.}(\theta, \alpha) \sim SCD_{estrat.}(\theta, 90^\circ)$ é válida quando consideramos o mesmo posicionamento solar e um pequeno intervalo de tempo entre as medidas na mesma sequência. Assim, admite-se que a DSCD representa apenas as atenuações troposféricas, na forma:

$$DSCD(\theta, \alpha) \sim SCD_{trop}(\theta, \alpha) - SCD_{trop}(\theta, 90^\circ) \quad (2.18)$$

2.4.1 Perfis verticais de aerossóis e medidas MAX-DOAS do dímero O_4

Como mencionado anteriormente, a presença de aerossóis e nuvens na atmosfera pode influenciar sobremaneira o comprimento da trajetória da radiação. Para a inversão dos perfis verticais de gases traço, a determinação inicial da distribuição vertical de aerossóis é condição necessária. Por exemplo, Leite et al. (2010) mostraram que a caracterização adequada dos perfis verticais de aerossóis em determinada condição atmosférica de medição pode alterar medidas DOAS em termos de coluna total de NO_2 em sensores a bordo de satélites. Aumentos nos comprimentos das trajetórias da radiação em camadas contendo NO_2 podem amplificar os eventos de absorção pelo mesmo. Wagner et al. (2004) e Honninger et al. (2004) propuseram a utilização de DSCD's de gases com distribuição vertical conhecida e constante no tempo para a determinação do comprimento da trajetória da radiação. Na técnica MAX-DOAS, em aplicações no ultravioleta e no visível, o dímero O_4 é utilizado para tal propósito. Tal dímero é um complexo que ocorre devido a colisões entre moléculas de oxigênio molecular O_2 com concentrações proporcionais ao quadrado

das concentrações de O_2 . Possui uma distribuição vertical na atmosfera com decaimento exponencial com altura de escala aproximada de 4km. Apresenta várias bandas de absorção bem definidas nos intervalos do ultravioleta e no visível (Greenblatt et al., 1990), conforme Figura 2.1.

O efeito da presença de aerossóis em eventos de absorção do O_4 pode se dar de várias formas dependendo das geometrias de observação (Wagner et al., 2004):

- Redução no comprimento da trajetória direta da radiação ao longo da linha de visada do instrumento: O aumento das concentrações de aerossóis na atmosfera reduz o comprimento da trajetória direta na linha de visada do instrumento dos fótons espalhados. Para ângulos de observação menores, tal aspecto leva a uma redução do número de eventos de absorção do O_4 na linha de visada do instrumento considerando que as maiores concentrações de tal complexo ocorrem em camadas mais próximas da superfície nas quais a sensibilidade das medidas em ângulos rasantes é mais elevada (Figura 2.11);

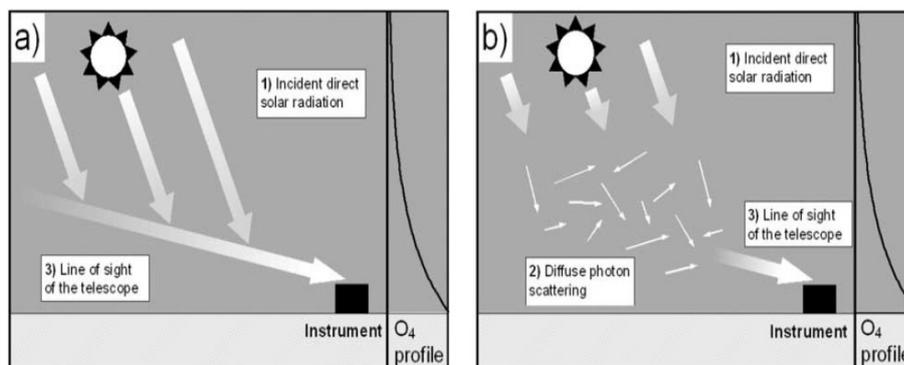


Figura. 2.11: Influência dos aerossóis nas $DSCD's_{O_4}$ para elevações menores. O quadro a indica a situação sem a presença de aerossóis e o quadro b a condição com a presença de aerossóis. Fonte:Wagner et al. (2004).

- **Alteração na profundidade de penetração da radiação solar direta:** Para uma atmosfera opticamente transparente (por exemplo, em medidas com ângulos de elevação próximos ao zênite ou para comprimentos de onda maiores), a presença de aerossóis próximos à superfície, aumenta a altitude de espalhamento média (Figura 2.11). Ao considerarmos que grande parte dos aerossóis se encontra próximo da superfície, aumentos nas concentrações dos mesmos possibilitam eventos de espalhamento em altitudes mais elevadas. Tal efeito reduz a amplitude de variação das $DSCD'_{s_{O_4}}$ ao longo do dia (maiores no entardecer e no amanhecer e menores ao meio dia);
- **Aumento do espalhamento múltiplo:** Ao atravessar uma camada de aerossóis, a radiação passa por inúmeros eventos de espalhamento aumentando o comprimento da trajetória da radiação e, conseqüentemente, as $DSCD'_{s_{O_4}}$. As intensidades medidas também perdem sua identidade direcional com uma distribuição mais isotrópica em superfície. Como exemplo, para uma condição de fração de cobertura de nuvens próxima de 100%, ocorre um aumento constante das $DSCD'_{s_{O_4}}$ para todas as elevações de observação (Figura 2.12).
- **Absorção por aerossóis:** O aumento na absorção de radiação solar difusa por aerossóis altera minimamente as $DSCD'_{s_{O_4}}$ porém reduz as magnitudes das intensidades medidas.
- **Influência da função de fase de espalhamento:** Para eventos de espalhamento Mie, a direção preferencial de espalhamento se concentra na direção frontal enquanto para eventos de espalhamento Rayleigh, tal direção é mais simétrica. Tal aspecto pode introduzir uma dependência direcional na propagação da radiação que pode ser verificada pelas intensidades medidas.

Os aspectos relativos à função de fase e a absorção, ainda, não foram explorados na literatura relativa às medições MAX-DOAS.

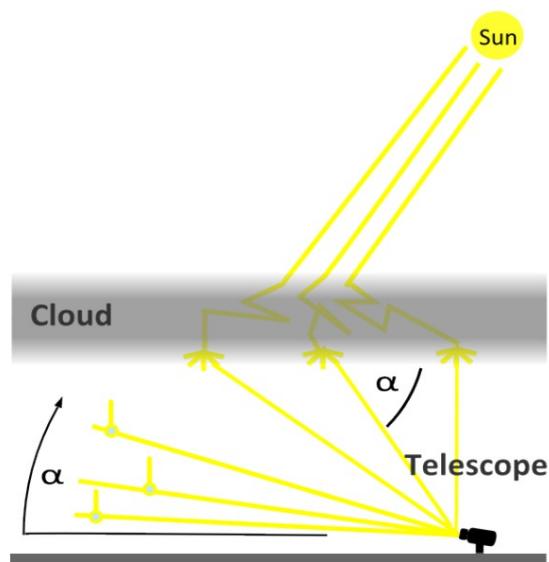


Figura. 2.12: $DSCD's_{O_4}$ em uma condição de fração de cobertura de nuvens próxima de 100%. Devido ao espalhamento múltiplo, toda dependência azimutal e zenital da radiação solar é perdida com uma distribuição isotrópica no instrumento em superfície. Um aumento das $DSCD's_{O_4}$ para todas as elevações é verificada. Fonte: Nasse (2014).

Além das $DSCD's_{O_4}$ na aplicação da técnica MAX-DOAS, a intensidade relativa, razão entre a intensidade *off-axis* e a intensidade de referência $\frac{I_{\alpha}(\lambda)}{I_0(\lambda)}$, ambas normalizadas pelo tempo de exposição durante as medidas, pode ser utilizada adicionalmente como grandeza de observação no processo de inversão dos perfis verticais de aerossóis. É uma medida da atenuação total na atmosfera sem a separação das componentes devidas a eventos de absorção por cada gás incluído na análise. Com o uso das intensidades relativas, apesar do aumento do número de grandezas medidas, favorável ao processo de inversão, alguns aspectos negativos foram destacados por Clémer et al. (2010); Yilmaz (2012); Wagner et al. (2014):

- As intensidades são mais sensíveis à presença de nuvens quando comparadas às $DSCD's_{O_4}$;
- As intensidades são mais sensíveis a erros em parâmetros como albedo de superfície e propriedades intrínsecas de aerossóis, i.e. albedo simples e função de fase;

- Na simulação de intensidades, efeitos devidos à polarização precisam ser levados em conta devido às direções preferenciais do espalhamento Mie.

No presente trabalho, a utilização das intensidades relativas foi fundamental devido ao acréscimo de informações para o processo de inversão. As elevações utilizadas nas medições em Campo Grande/MS (5° , 10° , 15° , 20° , 25° e 30°) foram desfavoráveis devido à menor sensibilidade do ângulo de observação menor/ 5° , relativamente alto quando comparado aos utilizados na base de dados de Heidelberg (1° , 2° , 5° , 10° , 20° e 90°).

Capítulo 3

A inversão de perfis verticais de gases traço e aerossóis

A idéia central de um modelo de inversão é a estimativa de determinada grandeza ou estado de interesse a partir de outras grandezas passíveis de medição. Em geral, a medição direta da grandeza ou estado de interesse apresenta dificuldades físicas e/ou econômicas. Necessariamente, a grandeza ou estado de interesse a ser invertido e as grandezas passíveis de medição apresentam uma relação física/matemática geralmente complexa (Rodgers, 2000; Jacob, 2007). No caso do presente trabalho, o estado de interesse a ser invertido são os perfis verticais de aerossóis e/ou gases traço e as grandezas passíveis de observação são as densidades de coluna inclinada e/ou as intensidades relativas. A relação entre ambos é dada pela equação de transferência radiativa.

3.1 Definições

Os perfis verticais de aerossóis e/ou gases traço podem ser descritos por um vetor de estado x , composto por N coeficientes de extinção/concentrações x_n , com N definido pelo número de camadas admitidas na representação dos perfis verticais. As M grandezas observadas (dependendo do número de geometrias de observação utilizadas - densidades de coluna inclinada e/ou intensidades relativas - Figura 2.10) formam o vetor de observação y . Algebricamente,

geralmente N é maior que M , inviabilizando a resolução do problema de forma simples.

A partir do código de transferência radiativa utilizado, é possível a construção do *forward model* F com possibilidade de simulação das grandezas observadas nas mesmas geometrias de observação. Alguns parâmetros necessários às simulações, com menor influência nas grandezas observadas ou informações relativamente bem conhecidas (albedo de superfície, concentrações estratosféricas de aerossóis, perfis verticais de pressão e temperatura, propriedades intrínsecas dos aerossóis, dentre outras) podem ser admitidas como fixas no vetor b . A relação entre as observações y e o estado da atmosfera x pode ser expressa de forma sintética:

$$y = F(x, b) + \epsilon \quad (3.1)$$

Onde ϵ é um vetor contendo os erros no processo de inversão que, no caso ideal, representaria apenas o erro observacional. Assim, o objetivo do processo de inversão visa obter o vetor de estado x a partir do vetor de observação y (Rodgers, 2000; Jacob, 2007). Como a função F não é facilmente inversível na forma F^{-1} , diversas metodologias têm sido aplicadas/avaliadas para a determinação dos perfis verticais. Wagner et al. (2011) reportaram resultados de inversão de perfis verticais de aerossóis, NO_2 e HCHO utilizando uma ampla *look up table* de perfis verticais artificialmente construídos a partir de poucos parâmetros. Com tais parâmetros, uma gama de perfis típicos podem ser representados, i.e. caixas em superfície, decaimentos exponenciais e linhas elevadas, no *forward model* F . A Figura 3.1 ilustra os tipos de perfis verticais de aerossóis e gases traço passíveis de representação a partir de parâmetros pré-definidos. Para maiores detalhes acerca da parametrização reportamos o leitor ao trabalho de Wagner et al. (2011).

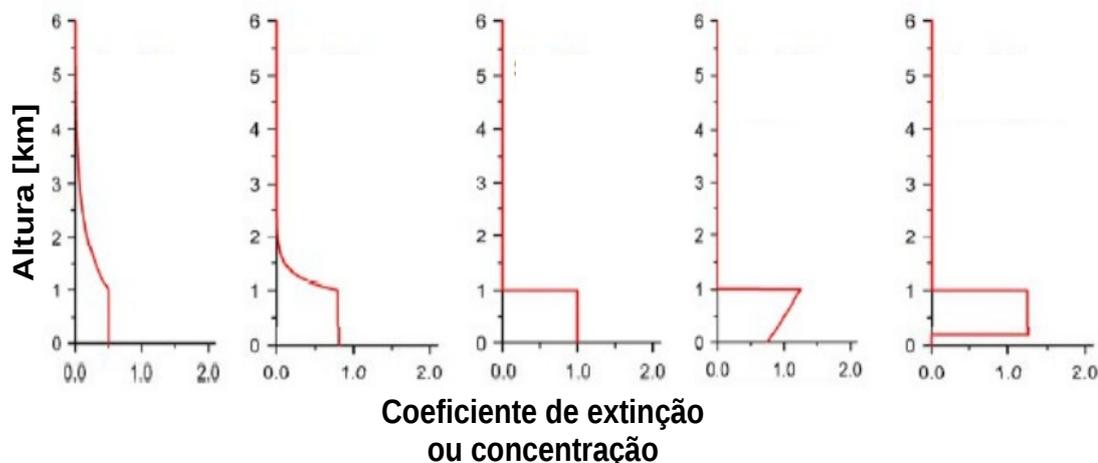


Figura. 3.1: Perfis construídos a partir de parametrizações simples. Detalhes acerca da parametrização podem ser encontrados em Wagner et al. (2011).

A partir destes perfis, as DSCD's são simuladas através do *forward model* e armazenadas na *look up table*. Em seguida as grandezas simuladas são comparadas às grandezas observadas. Definidos os perfis mais próximos, um método de ajuste não linear considerando os parâmetros adotados é aplicado para uma melhor aproximação. Os resultados mostraram que ambiguidades podem ocorrer com perfis em diferentes formatos resultando em grandezas simuladas similares às grandezas observadas. Uma *look up table* similar foi elaborada neste trabalho para verificação de algumas situações gerais, tais como o comportamento das $DSCD'_{sO_4}$ e intensidades relativas em situações de fração de cobertura de nuvens próximas a 100% e plumas elevadas. Pikelnaya et al. (2007) objetivando um ganho de *insights* acerca da técnica MAX-DOAS na inversão de perfis verticais de aerossóis, NO_2 e HCHO, realizou simulações com perfis idealizados (porém mais realistas quando comparados com Wagner et al. (2011)) e comparou os resultados simulados com os observados. A partir das diferenças, alterações manuais nos perfis verticais foram feitas buscando a proximidade entre as grandezas simuladas e observadas com bons resultados e validações via observações em superfície e análises de trajetórias de massas de ar. Algumas investigações acerca da homogeneidade horizontal dos coeficientes de extinção e das concentrações admitida no *forward model* foram rea-

lizadas e mostraram que tal problemática pode interferir na aproximação das grandezas simuladas e observadas. Tais metodologias apresentam dificuldades quando pensamos em um sistema operacional automatizado e matematicamente direcionado. Rodgers (2000) formulou matematicamente o problema da inversão através de um processo iterativo buscando a solução ótima que aproxime as grandezas simuladas e observadas normalizadas pelos erros de observação, a admissão de um perfil *a priori* com os respectivos erros *a priori* como primeira tentativa no processo de inversão e utilizando-se do conceito de função peso ou matriz jacobiana, i.e. sensibilidade das grandezas observadas com relação às concentrações/coeficientes de extinção nas diferentes camadas atmosféricas avaliadas a partir do *forward model*. Neste processo, as informações ligadas ao perfil e erros *a priori* restringem/*constraining* o decaimento entre camadas no perfil invertido. Como mencionado anteriormente, algebricamente, o número de camadas N é maior que o número de observações M e o perfil invertido representa uma versão suavizada/degradada do perfil real. Tal suavização é determinada pelas restrições impostas pelas informações do perfil e erros *a priori*, pela sensibilidade da função peso relacionada às geometrias de observação e pelos erros de observação. Tais aspectos serão discutidos mais a frente.

3.2 Equacionamento do processo de inversão

O objetivo do processo de inversão é minimizar a soma entre os quadrados das diferenças entre os valores observados representados pelo vetor de observações y e os simulados através do *forward model* representados pelo vetor $F(x)$ ponderada pelos erros nas medidas σ_ϵ (obtidos na etapa da Análise Espectral para as DSCD's e um valor arbitrado para as intensidades relativas) e das diferenças entre o perfil x e o perfil *a priori* x_a (estimativa primeira para o processo de inversão) ponderada pelos erros *a priori* permitidos/flexibilidade nas concentrações/coeficientes de extinção. Matematicamente, uma primeira estimativa é necessária para a formulação do problema com possibilidade de

determinação da relação entre os vetores x e y . A partir desta formulação, podemos escrever a função custo $\chi^2(x)$ a ser minimizada na forma:

$$\chi^2(x) = \sum_{m=0}^M \left(\frac{F_m(x) - y_m}{\sigma_{\epsilon,m}} \right)^2 + \sum_{n=0}^N \left(\frac{x_n - x_{a,n}}{\sigma_{a,n}} \right)^2 \quad (3.2)$$

Onde x é o vetor de estado com N elementos (descrevendo o perfil vertical e dependendo da resolução vertical adotada na inversão); y_m são os elementos do vetor de observação consistindo de M densidades de coluna inclinada e, opcionalmente, as intensidades relativas ($M =$ número de observações em diferentes geometrias dentro da mesma sequência de medidas, Figura 2.10); $F_m(x)$ representa a correspondente grandeza simulada pelo *forward model* para o estado x (na primeira iteração, x_a , o perfil *a priori*); Os erros das medidas são representados por $\sigma_{\epsilon,m}$ e os erros admitidos no perfil *a priori* por $\sigma_{a,n}$. Matematicamente, é conveniente representarmos a equação anterior na forma matricial:

$$\chi^2(x) = [F(x) - y]^T S_{\epsilon}^{-1} [F(x) - y] + [x - x_a]^T S_a^{-1} [x - x_a] \quad (3.3)$$

Com S_{ϵ} representando a matriz de covariâncias dos erros na observação. É uma matriz com dimensões $M \times M$ com diagonal principal formada pelo quadrado dos erros na Análise Espectral e com elementos fora da diagonal principal iguais a zero devido a independência estatística das medidas. S_a é a matriz de covariâncias de erros admitidos *a priori* $N \times N$ não diagonal calculada a partir da expressão $S_{a,ij} = \sigma_{a,i}^2 \cdot e^{\frac{-|z_i - z_j|}{\eta_a}}$. A independência estatística admitida no caso da matriz de covariâncias S_{ϵ} não é válida para o caso da matriz de covariâncias dos erros admitidos *a priori* pelo fato de, em situações reais, variações abruptas nos perfis verticais ocorrerem raramente. Admite-se que as concentrações/coeficientes de extinção em determinada camada atmosférica apresentam uma certa continuidade com as camadas adjacentes. Tais covariâncias limitam o decaimento entre as camadas do perfil invertido ao final do processo de inversão. Tais restrições são controladas pelas grandezas $\sigma_{a,i}$ e η_a na expressão acima. $\sigma_{a,i}$ é o erro admitido *a priori* podendo ser entendido

como a flexibilidade permitida aos coeficientes de extinção/concentrações durante o processo de inversão dada em %. η_a é denominado raio de correlação e define o decaimento vertical entre os erros admitidos *a priori* para as diferentes camadas. A Figura 3.2 ilustra a matriz de covariâncias de erros admitidos *a priori* para $\sigma_{a,i} = 100\%$ e $\eta = 0,5km$, valores adotados neste trabalho com base nos trabalhos de Yilmaz (2012) e Friess et al. (2006). Valores maiores de $\sigma_{a,i}$ garantem picos mais acentuados nos erros admitidos no perfil *a priori* e, conseqüentemente, no perfil invertido. Valores menores de η_a garantem decaimentos mais acentuados nos erros admitidos *a priori* e, conseqüentemente, entre as diferentes camadas do perfil invertido. Tais limitações restringindo o perfil vertical invertido possuem implicações nos erros finais de inversão e as suas escolhas devem se aproximar ao máximo do perfil real minimizando a suavização/degradação no perfil invertido. Nasse (2014), através de estudos de sensibilidade nos parâmetros $\sigma_{a,i}$ e η_a , na inversão de perfis verticais de aerossóis no ambiente Antártico, utilizou valores de $\sigma_{a,i} = 200\%$ e $\eta_a = 0.3 km$ devido às distribuições verticais dos aerossóis se apresentarem mais confinadas nas primeiras camadas (decaimentos maiores) e com plumas mais acentuadas quando presentes devido ao pouco desenvolvimento da CLP e a estratificação vertical mais bem definida. Em tal estudo um sistema LIDAR e um Long-Path DOAS (configuração DOAS na qual uma fonte artificial é direcionada a um elemento refletor com a radiação percorrendo determinada distância e medida após a trajetória de ida e volta com estimativa das concentrações/coeficientes de extinção ao longo da trajetória) foram utilizados simultaneamente às medidas MAX-DOAS possibilitando o comparativo com relação aos coeficientes de extinção em superfície e com relação às distribuições verticais.

A minimização da função custo (Equação 3.3) com relação ao perfil x é alcançada pela derivação da mesma com relação a x :

$$\nabla_x \chi^2(\hat{x}) = 0 \quad \rightarrow \quad K^T S_\epsilon^{-1} [K\hat{x} - y] + S_a^{-1} [\hat{x} - x_a] = 0 \quad (3.4)$$

Com \hat{x} representando o perfil ótimo no processo de inversão. K é a matriz

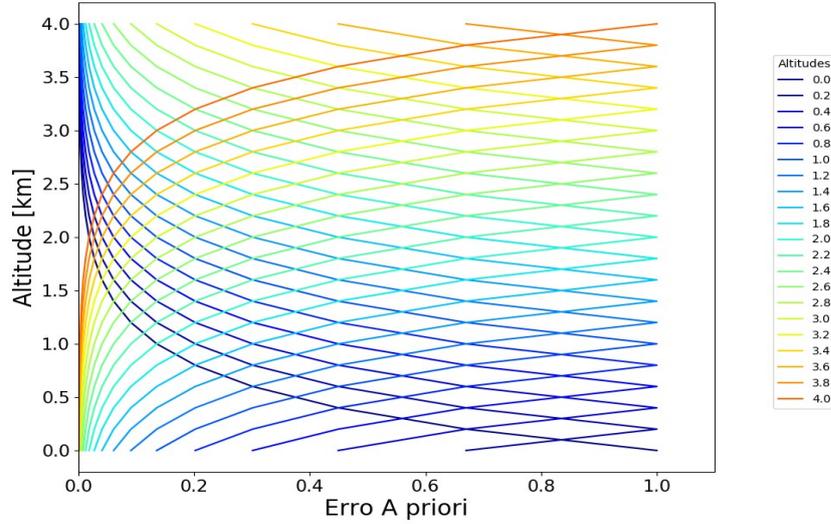


Figura. 3.2: Matriz de covariância dos erros admitidos *a priori* determinada pela expressão $S_{a,ij} = \sigma_{a,i}^2 \cdot e^{\frac{-|z_i - z_j|}{\eta}}$, com $\sigma_{a,i} = 100\%$ e $\eta_a = 0.5\text{km}$.

Jacobiana ou a função peso determinada a partir da expressão $K_{ij} = \frac{\partial F_i(x)}{\partial x_j}$. Ela expressa a sensibilidade da medida y_i (representada por $F_i(x)$) com relação às concentrações/coeficientes de extinção na camada x_j e é calculada considerando o perfil *a priori* x_a . A Figura 3.3 mostra as funções peso para as densidades ópticas do O_4 (produto entre a $DSCD_{O_4}$ e a seção de choque de absorção do O_4 , σ_{O_4}) e para as intensidades relativas, tanto para as elevações adotadas em Campo Grande e em Heidelberg. É possível verificar que as menores elevações apresentam alta sensibilidade aos coeficientes de extinção nas primeiras camadas considerando as densidades ópticas do O_4 . A sensibilidade também cai sobremaneira com o aumento da altitude. Com relação às intensidades relativas, a dependência com a altitude é baixa mas a sensibilidade com relação aos coeficientes de extinção de aerossóis é elevada.

Dependendo do perfil vertical a ser invertido, o problema de inversão e a respectiva solução pode ser linear ou não. No caso da inversão de perfis verticais de gases traço, as DSCD's são diretamente proporcionais às concentrações na camada x_j e podemos assumir que $\frac{\partial F_i(x)}{\partial x_j} = K$ (com K constante). Em tal caso, o problema pode ser tratado como linear com solução (a partir

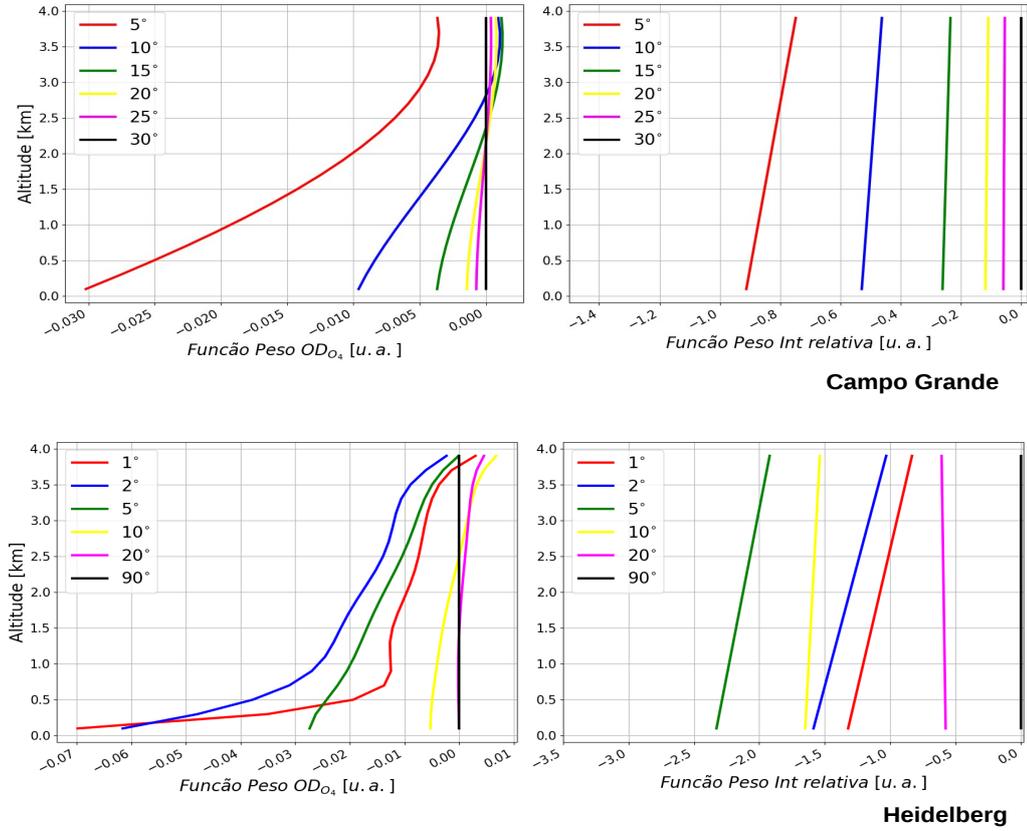


Figura. 3.3: Função peso para as densidades ópticas O_4 e as intensidades relativas para as elevações utilizadas em Campo Grande e em Heidelberg.

da Equação 3.4):

$$\hat{x} = (S_a^{-1} + K^T S_\epsilon^{-1} K)^{-1} (K^T S_\epsilon^{-1} y + S_a^{-1} x_a) \quad (3.5)$$

No caso de perfis verticais de aerrossóis, utilizando as $DSCD'_{s_{O_4}}$ e/ou as intensidades relativas, a relação $\frac{\partial F_i(x)}{\partial x_j} = K$ não é válida, com K dependendo de x . Neste caso, o problema é não linear exigindo um processo iterativo para a solução. A Equação 3.4 é igualada a uma função $g(x)$ a ser minimizada na forma:

$$g(x) = K^T S_\epsilon^{-1} [F(x) - y] + S_a^{-1} [x - x_a] \rightarrow \nabla_x g(x) = 0 \quad (3.6)$$

Para a minimização de $g(x)$, estabelece-se um esquema iterativo baseado no método de Levenberg-Marquardt conforme Equação 3.7. Para maiores

detalhes, reportamos o leitor ao trabalho de Yilmaz (2012).

$$x_{i+1} = x_i + (S_a^{-1} + K_i^T S_\epsilon^{-1} K_i)^{-1} [K_i^T S_\epsilon^{-1} (y - F(x_i)) - S_a^{-1} (x_i - x_a)], \quad K_i = K(x_i) \quad (3.7)$$

3.3 Propriedades do processo de inversão

Conforme o equacionamento apresentado, as propriedades do processo de inversão são determinadas pela função peso K e pelas matrizes de covariâncias dos erros *a priori* e dos erros das medidas, S_a e S_ϵ , respectivamente. A partir destas grandezas, outras grandezas podem ser calculadas e utilizadas para avaliar o processo de inversão.

A função ganho G descreve a sensibilidade do vetor estado ótimo \hat{x} com relação às medidas y (a partir da Equação 3.5):

$$G = \frac{\partial \hat{x}}{\partial y} = (S_a^{-1} + K^T S_\epsilon^{-1} K)^{-1} K^T S_\epsilon^{-1} \quad (3.8)$$

Combinada com a função peso K , que pode ser interpretada como a sensibilidade das medidas y ao perfil vertical real x_{real} , $K = \frac{\partial y}{\partial x_{real}}$, podemos definir a matriz *Averaging Kernel* A . Tal matriz é calculada através do produto entre a função ganho G e a função peso K e representa a sensibilidade do vetor ótimo \hat{x} com relação ao perfil vertical real x_{real} :

$$A = \frac{\partial \hat{x}}{\partial x_{real}} = G.K = (S_a^{-1} + K^T.S_\epsilon^{-1}.K)^{-1}.K^T.S_\epsilon^{-1}.K \quad (3.9)$$

Para um conjunto de observações livres de erros de observação ou ruídos, conforme menção anterior, o perfil vertical invertido ótimo \hat{x} descreve uma versão suavizada/degradada do perfil vertical real x_{real} devido às restrições impostas pela matriz de covariâncias dos erros *a priori* S_a . Esta suavização é determinada, ao final do processo de inversão, pela resolução vertical nas diferentes alturas dadas pelas larguras a meia altura FWHM's do *Averaging Kernel* (Figuras 3.5 e 3.6). Além das restrições dadas pela matriz de covariân-

cias dos erros *a priori* S_a que, no caso ideal, seria a única restrição, os erros de observação dados pela matriz S_e e as sensibilidades das grandezas observadas com relação às diferentes camadas dadas pela função peso também influem nas resoluções verticais do *Averaging Kernel*, conforme Equação 3.9. Em algumas situações analisadas mais a frente, $DSCD'_{s_{O_4}}$ com altos erros associados levaram a resoluções verticais muito baixas inviabilizando a inversão. As sensibilidades das grandezas observadas com relação às diferentes camadas vão determinar as intensidades dos picos do *Averaging Kernel*. Assim, $DSCD'_{s_{O_4}}$ em ângulos de elevações menores vão garantir picos mais intensos no *Averaging Kernel* nas primeiras camadas por apresentarem maior sensibilidade às concentrações/coeficientes de extinção nestas camadas.

Como reflexo das diferentes resoluções verticais alcançadas no *Averaging Kernel* durante o processo de inversão, uma pluma estreita no perfil real seria suavizada no perfil ótimo. Se a resolução vertical alcançada na inversão for baixa, tal pluma contida no perfil real poderia não aparecer no perfil ótimo. No comparativo entre perfis verticais invertidos a partir da técnica MAX-DOAS com perfis verticais obtidos a partir de sistemas LIDAR ou nefelômetros, em geral, com resoluções verticais maiores, tais resoluções devem ser consideradas para uma adequada comparação. Assim, os perfis verticais em alta resolução vertical devem ser convoluídos considerando as FWHM's do *Averaging Kernel* nas diferentes camadas.

De acordo com Rodgers (2000) e Jacob (2007), a relação entre o perfil ótimo invertido \hat{x} e o perfil real x_{real} pode ser estabelecida pela expressão:

$$\hat{x} = x_a + A.(x_{real} - x_a) \quad (3.10)$$

Assim, a matriz *Averaging Kernel* para um processo de inversão ideal seria uma matriz identidade NxN, $A = I$ e Equação 3.10 $\rightarrow \hat{x} = x_{real}$, com funções delta com picos nas camadas correspondentes sem covariância com camadas adjacentes (Clémer et al., 2010) (Figura 3.4).

A idéia de independência das diferentes camadas para o caso ideal não é aplicável para o problema da inversão de perfis verticais a partir das grandezas

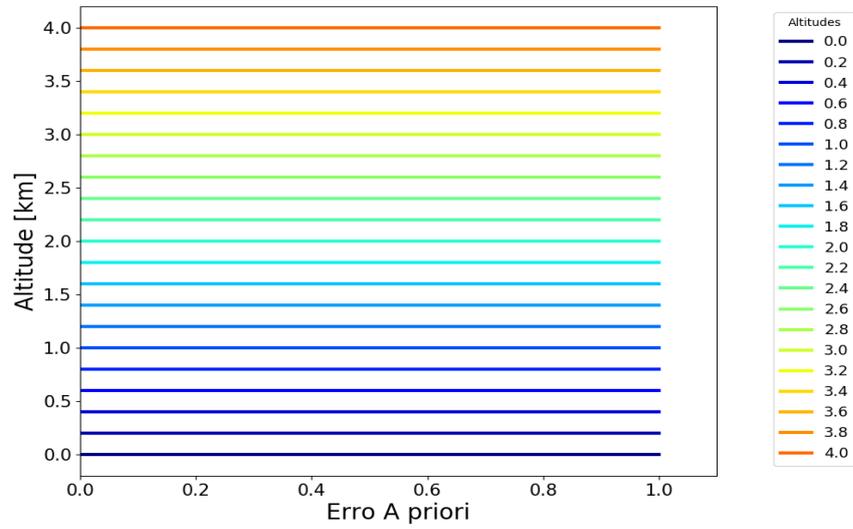


Figura. 3.4: Matriz *Averaging Kernel* para um processo de inversão ideal.

observadas $DSCD'_{sO_4}$ e intensidades relativas devido a variabilidade vertical da função peso e as restrições impostas pela matriz de covariâncias *a priori*.

A forma sintética de avaliação do *Averaging Kernel* é dada pela grandeza graus de liberdade por sinal d_s (do inglês, *degrees of freedom for signal*). Ela representa o somatório dos elementos da diagonal principal da matriz *Averaging Kernel* na forma:

$$d_s = \text{tr}(A) \rightarrow \text{soma dos elementos da diagonal principal de } A \quad (3.11)$$

Para o caso ideal, $A = I$, d_s seria igual ao número de camadas do perfil a ser invertido na forma $\text{tr}(I) = N$. Assim, teríamos N informações para N incógnitas. Na determinação do d_s , apenas os elementos da diagonal principal são considerados por estes indicarem os *Averaging Kernels* de determinada camada no perfil real x_{real} com relação à mesma camada no perfil ótimo invertido \hat{x} . Nas Figuras 3.5 e 3.6 correspondem aos picos do *Averaging Kernel* nas camadas correspondentes.

Considerando as restrições e as diferentes sensibilidades do problema objeto deste trabalho, os valores de d_s variam entre 2 e 3 para 20 camadas (4

km com camadas a cada 200 m), mesmo com 10 observações para o caso de Campo Grande ($DSCD'_{sO_4}$ e intensidades relativas a 5° , 10° , 15° , 20° e 25°). A limitação de informações reflete as baixas resoluções verticais alcançadas e o conseqüente grau de suavização dos perfis reais no processo de inversão. Aumentar sobremaneira o número de geometrias de observação não necessariamente garante um aumento no d_s no limite ideal em que d_s é igual ao número de camadas N.

A Figura 3.5 mostra os *Averaging Kernels* determinados a partir de uma seqüência de medidas para a base de dados de Campo Grande/MS considerando apenas as densidades ópticas do O_4 e adicionalmente as intensidades relativas. A inclusão das intensidades relativas possibilitou sensibilidades maiores em níveis mais elevados e elevou o d_s de 1,2 para 2,55, viabilizando o processo de inversão. Considerando o painel a direita da Figura 3.5, o *Averaging Kernel* apresenta diferentes picos. Picos negativos, indicam sensibilidade oposta, significando que altas concentrações de aerossóis em tais alturas no perfil real (linhas coloridas) resultam em coeficientes de extinção de aerossóis menores na altura correspondente (eixo das ordenadas) no perfil ótimo invertido. A resolução vertical também é reduzida com a altura, as larguras a meia altura FWHM's nos níveis mais baixos são menores quando comparadas às em níveis mais elevados. Por exemplo, no caso do painel à direita, a resolução vertical no primeiro nível está entre 300 e 400m e para os níveis acima de 1km são de aproximadamente 1km. Um aspecto que pode-se verificar, tendo o *Averaging Kernel* ideal ($A = I$) como referência, é que a linha que mais se aproxima de uma função delta é a primeira linha, evidenciando a alta sensibilidade aos baixos níveis.

A Figura 3.6 mostra os *Averaging Kernels* para a base de dados de Heidelberg considerando as $OD's_{O_4}$, as $OD's_{O_4}$ e as intensidades relativas e as $OD's_{NO_2}$. Comparados aos *Averaging Kernels* de Campo Grande/MS, a adição das intensidades relativas também melhorou a sensibilidade em altos níveis e as resoluções verticais. A inclusão das intensidades relativas aumentaram o d_s de 2,64 para 3,05. Na base de dados de Heidelberg, a utilização de ângulos mais rasantes (1° e 2°) adicionou mais informações via função peso com sensibilidades maiores em camadas inferiores melhorando o *Averaging Kernel*.

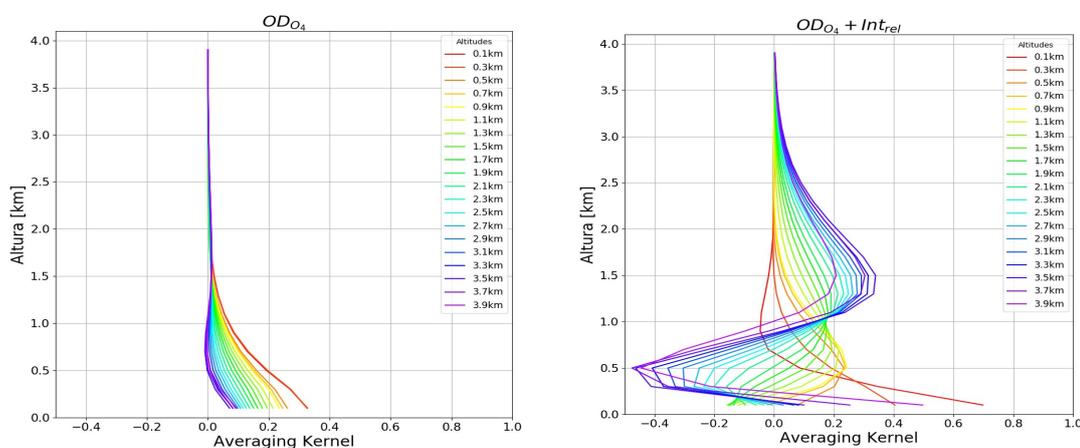


Figura. 3.5: *Averaging Kernels* para uma seqüência de observações para a base de dados de Campo Grande/MS considerando apenas as $OD's_{O_4}$ e adicionalmente as intensidades relativas.

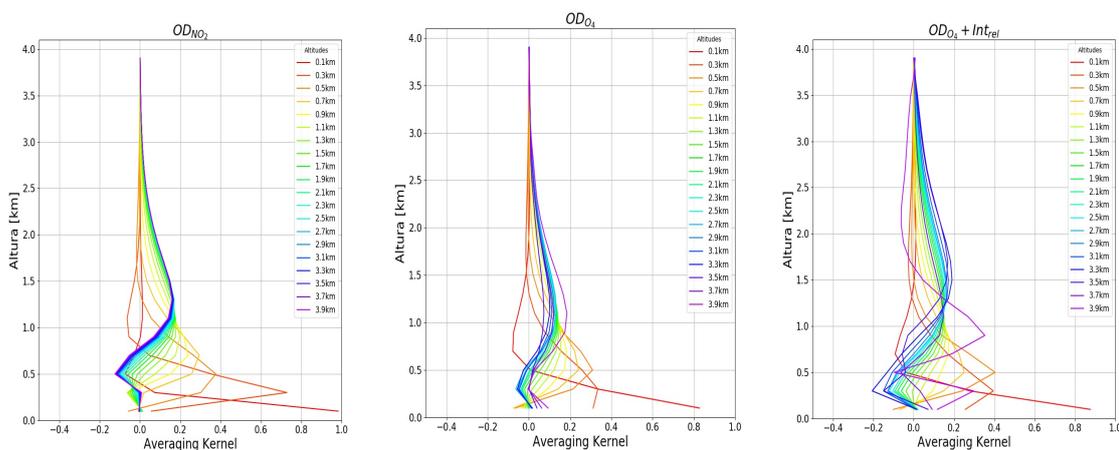


Figura. 3.6: *Averaging Kernels* para uma seqüência de observações para a base de dados de Heidelberg considerando apenas as $OD's_{O_4}$, as $OD's_{O_4}$ e as intensidades relativas e as $OD's_{NO_2}$.

Relativamente ao NO_2 , na base de dados de Heidelberg, a qualidade da Análise Espectral foi maior com erros observacionais menores para as $DSCD'_{sNO_2}$ (comparativos discutidos no Capítulo 5). Adicionalmente, na inversão dos perfis do NO_2 , os erros na inversão dos perfis de aerossóis são determinantes. Devido aos altos erros nos perfis verticais de aerossóis para Campo Grande (discutidos no Capítulo 5), a inversão dos perfis de NO_2 ficou inviabilizada.

Relativamente aos erros associados ao processo de inversão, podemos separá-los em 3 componentes: (1) erros associados ao processo de suavização/degradação do perfil real x_{real} via *Averaging Kernel*; (2) erros associados ao processo de medição (Análise Espectral) representado na matriz de covariância S_ϵ ; (3) erros associados ao *forward model* causados por incertezas em parâmetros interveientes nas medidas e representados no vetor b no *forward model* (Equação 3.1). Estimativas da última componente são de difícil mensuração e estudos de sensibilidade via *forward model* precisam ser realizados separadamente para sua quantificação. Os dois primeiros erros podem ser avaliados a partir das grandezas do processo de inversão até aqui discutidas. O desenvolvimento algébrico para as formulações dos erros de suavização e de observação não serão apresentados aqui podendo ser obtidos em Rodgers (2000). As Equações 3.12, 3.13 e 3.14 representam, respectivamente, as matrizes dos erros de suavização, dos erros de observação/ruídos e dos erros totais (soma dos erros de suavização e de observação):

$$S_s = (K^T \cdot S_\epsilon^{-1} \cdot K + S_a^{-1})^{-1} \cdot S_a^{-1} \cdot (K^T \cdot S_\epsilon^{-1} \cdot K + S_a^{-1})^{-1} \quad (3.12)$$

$$S_m = (K^T \cdot S_\epsilon^{-1} \cdot K + S_a^{-1})^{-1} \cdot K^T \cdot S_\epsilon^{-1} \cdot K \cdot (K^T \cdot S_\epsilon^{-1} \cdot K + S_a^{-1})^{-1} \quad (3.13)$$

$$S_t = (K^T \cdot S_\epsilon^{-1} \cdot K + S_a^{-1})^{-1} \quad (3.14)$$

Avaliações em termos dos erros do processo de inversão serão apresentadas no Capítulo 5.

3.4 Algoritmo de inversão HEIPRO (HEIdelberg PROfile)

Baseado nos princípios abordados em Rodgers (2000) e discutidos até aqui, um algoritmo de inversão foi desenvolvido por Friess et al. (2006) e aperfeiçoado por Yilmaz (2012). Uma descrição detalhada do algoritmo bem como testes de sensibilidade com relação aos diferentes parâmetros relevantes no processo de inversão (resolução vertical, número de iterações, formato dos perfis *a priori*, raio de correlação e erros admitidos nos perfis *a priori* e erros observacionais, utilização ou não de dados de sondagens atmosféricas, dentre outros) podem ser encontrados em Yilmaz (2012); Nasse (2014).

3.4.1 Etapas do Processo de Inversão

O algoritmo de inversão HEIPRO pode ser utilizado para a inversão de perfis verticais tanto de aerossóis como de gases traço a partir de medidas MAX-DOAS (DSCD's e, opcionalmente, intensidades relativas). Neste trabalho, conforme menção anterior, devido às restrições do instrumento utilizado em Campo Grande tanto em relação à resolução espectral (com consequentes erros mais elevados na etapa da Análise Espectral) como às elevações das medidas (relativamente altas), foi necessária a utilização tanto das colunas de densidade inclinada como das intensidades relativas. O vetor de medidas y pode ser expresso por:

$$y = [DSCD_{abs}(\lambda_1, \Omega_1), \dots, DSCD_{abs}(\lambda_1, \Omega_e), I_{rel.}(\lambda_1, \Omega_1), \dots, I_{rel.}(\lambda_1, \Omega_e), \dots, DSCD_{abs}(\lambda_t, \Omega_1), \dots, DSCD_{abs}(\lambda_t, \Omega_e), I_{rel.}(\lambda_t, \Omega_1), \dots, I_{rel.}(\lambda_t, \Omega_e)] \quad (3.15)$$

Onde $DSCD_{abs}$ é a coluna de densidade inclinada diferencial determinada na Análise Espectral para determinado absorvedor, λ_t são os comprimentos de onda considerados no processo de inversão (o comprimento de onda da banda de absorção mais intensa na janela espectral analisada), $I_{rel.}$ são as intensidades

relativas e Ω_e são as diferentes geometrias de observação utilizadas (determinadas pelo ângulo de elevação, ângulo azimutal e ângulo zenital relativos ao Sol durante o momento da medida). O vetor de estado é composto pelos coeficientes de extinção $\epsilon(z)$ nas diferentes camadas no caso da inversão dos perfis verticais de aerossóis e as concentrações $t(z)$ em cada camada no caso da inversão dos perfis verticais de gases traço:

$$x = [\epsilon(z, \lambda_{ref})] \text{ (aerossol)} \quad x = [t(z), \lambda_{ref}] \text{ (gases traço)} \quad (3.16)$$

Com $\epsilon(z, \lambda_{ref})$ representando os coeficientes de extinção nos perfis verticais de aerossóis na camada z e no comprimento de onda λ_{ref} e $t(z, \lambda_{ref})$ representando a concentração do gás traço estimado na camada z e no comprimento de onda λ_{ref} . A Figura 3.7 mostra de forma sintética as etapas envolvidas no processo de inversão:

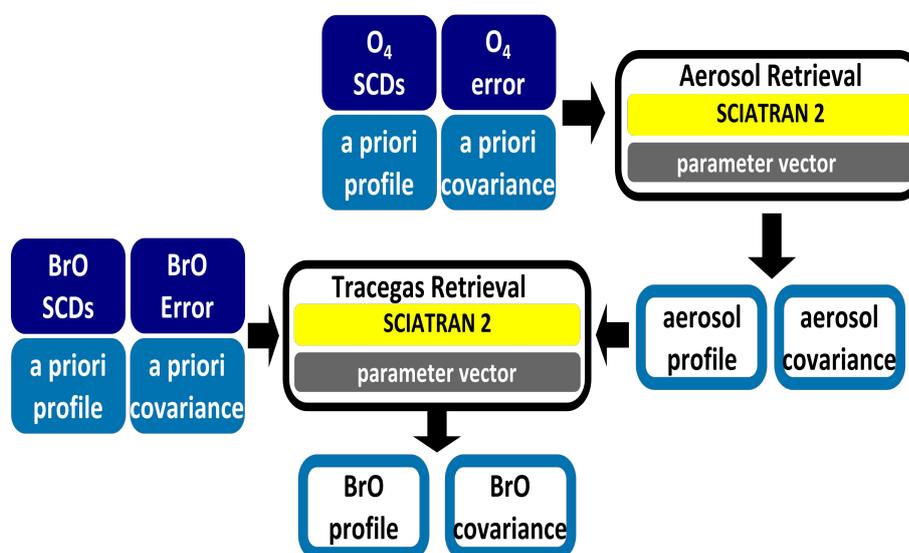


Figura. 3.7: Etapas envolvidas no processo de inversão de perfis verticais de aerossóis e gases traço (no caso, o BrO). Fonte:(Yilmaz, 2012).

A primeira etapa envolve a entrada das $DSCD'_{sO_4}$ /Intensidades relativas e os respectivos erros na etapa da Análise Espectral para as $DSCD'_{sO_4}$ e um valor arbitrado para as intensidades relativas (*default* = 10%).

Para o início da inversão são definidos:

- A forma do perfil *a priori* (opções no algoritmo: decaimento linear ou exponencial, formato similar a distribuição de *Boltzmann* ou gaussiana, com pouca influência no resultado final quando aumentamos o número de iterações na inversão) com a indicação dos parâmetros para a construção do perfil pelo algoritmo;
- Os parâmetros utilizados na determinação da matriz de covariância *a priori* ($\sigma_{a,i}$ e η_a , Figura 3.2);
- As informações relativas ao albedo de superfície e propriedades ópticas intrínsecas dos aerossóis. Quando houver a disponibilidade, dados de propriedades ópticas de aerossóis da AERONET podem ser utilizados. No caso da não disponibilidade, valores *default* são pré-definidos;
- Utilização ou não de dados climatológicos de aerossóis estratosféricos SAGE (do inglês, *Stratospheric Aerosol and Gas Experiment*);
- Grade da inversão com a indicação do topo e da resolução vertical;
- Utilização ou não de dados de pressão e temperatura advindos de sondagens atmosféricas quando disponíveis.

A sequência de operação do algoritmo é dada abaixo:

- Leitura dos dados de DSCD's e intensidades relativas;
- Criação dos vetores de estado e de medidas bem como as respectivas matrizes de covariância e outras grandezas numéricas;
- Cálculos de transferência radiativa pelo CTR SCIATRAN2 com o estabelecimento do *forward model* e da matriz função peso;
- Processo iterativo alterando o vetor de estado x a partir do vetor de estado *a priori* x_a objetivando a aproximação matemática das grandezas observadas y e simuladas F ;
- Armazenamento dos resultados do processo de inversão.

No caso da inversão de perfis verticais de gases traço, as informações das inversões dos perfis verticais de aerossóis devem ser indicadas ao algoritmo, conforme Figura 3.7.

Capítulo 4

Instrumentação e dados complementares

4.1 Sistema MAX-DOAS de Campo Grande

A Figura 4.1 mostra o sistema MAX-DOAS utilizado na coleta dos espectros em Campo Grande/MS e seu entorno próximo. A direção azimutal utilizada foi a norte procurando detectar possíveis contribuições da região central da cidade e possíveis eventos de transporte de emissões advindas de queima de biomassa de prováveis regiões fonte ao Sul da Amazônia e Leste da Bolívia. O sistema MAX-DOAS foi instalado em uma plataforma no topo de uma construção acerca de 4 m de altura. O instrumento foi construído e operado na Universidade Federal de Mato Grosso do Sul/Laboratório do Instituto de Física e é composto de um espectrômetro Czerny-Tuner (USB-4000 Ocean Optics Inc.) com resolução espectral aproximada de 2.0 nm FWHM e um *gratting* de 600 linhas/mm. O intervalo espectral coberto pelo espectrômetro vai de 174nm a 900nm mapeado em um detector CCD unidimensional com 3648 canais. O espectrômetro foi mantido em uma sala contando com um ar-condicionado mantendo a temperatura entre $25^{\circ} \pm 3^{\circ}C$ com o objetivo de minimizar alterações nas propriedades ópticas do espectrômetro e reduzir a corrente escura (do inglês, *Dark Current*). A função *slit* H do instrumento (Subseção 2.2.1) foi determinada através da medida da linha de emissão do

mercúrio em 434.7nm. A radiação solar espalhada foi coletada e focada por um telescópio e conduzida até o espectrômetro através de um cabo de fibra óptica.



FIGURA 6 – MONTAGEM DO EQUIPAMENTO

Figura. 4.1: Instrumento MAX-DOAS utilizado na coleta dos espectros em Campo Grande/MS e o entorno do local com indicação da direção azimutal das medidas (norte).

Um motor de passo fez o ajuste das direções de observação do telescópio. Todas as funções foram controladas por um computador via conexão USB. A automação do instrumento foi realizada através do *script mode* do *software* DOASIS. O programa empregou uma rotina de medições adaptando o tempo de integração e o número de *scans* a cada condição de luminosidade garantindo um grau de saturação máximo de 80%. A cada início de hora, uma sequência de medidas de radiação solar espalhada foi realizada a 5° , 10° , 15° , 20° , 25° , 30° e 90° . Durante a Análise Espectral, verificou-se a presença de uma estrutura periódica nos espectros coletados a 90° que deteriorou sobremaneira os resultados. A hipótese levantada para tal problema, considerando experiências anteriores do grupo DOAS de Heidelberg, foi o acúmulo de água durante a movimentação do telescópio para a posição vertical. Para contornar tal problema, os espectros a 30° foram utilizados como espectros de referência. É importante salientar que a escolha do espectro de referência deve ser feita considerando os espectros com menor interferência da atmosfera (i.e. os mais altos). Coletados os espectros, um espectro *Dark Current* e *Offset* coletados na meia-noite anterior foram utilizados para a correção dos espectros. A construção e operação do sistema MAX-DOAS durante as medidas foram realizadas pelo Professor Doutor Roberto Ferreira dos Santos.

4.2 Sistema MAX-DOAS de São Paulo

A Figura 4.2 mostra o sistema MAX-DOAS utilizado para coleta de espectros em São Paulo/SP. Similarmente ao instrumento utilizado em Campo Grande/MS, o sistema foi construído na Universidade Federal de Mato Grosso do Sul sendo composto de um espectrômetro Czerny-Tuner (USB-2000 Ocean Optics Inc.) com resolução espectral aproximada de 1.6 nm FWHM e um *gratting* de 600 linhas/mm. A configuração do sistema foi concebida com o espectrômetro e o computador de controle localizados no interior de uma caixa metálica visando a utilização do mesmo em ambientes externos. O telescópio ficou localizado na parte externa e conectado a um motor de passo possibilitando a rotação considerando as geometrias de observação pré-determinadas. Tal configuração não garantiu a estabilidade térmica do sistema e, durante a Análise Espectral, chegou-se a resíduos muito elevados (mostrados na Capítulo 5).



Figura. 4.2: Instrumento MAX-DOAS utilizado na coleta dos espectros em São Paulo/SP.

4.3 Sistema MAX-DOAS de Heidelberg

O instrumento MAX-DOAS utilizado na coleta de dados em Heidelberg apresenta uma configuração geral diferente dos sistemas de Campo Grande e São Paulo. O direcionamento do sistema para a coleta da radiação solar permite a variação tanto zenital como azimutal. O direcionamento do feixe de radiação aos espectros é realizado por um jogo de prismas e espelhos convergindo a radiação ao cabo de fibra óptica. O sistema também possibilita a medição de um espectro de emissão do mercúrio a cada noite além da *Dark current* e do *offset*. Previamente à análise espectral, o trabalho com tais dados exigiu uma análise da estabilidade do sistema considerando a variabilidade temporal das *Dark currents*, dos *offsets* e das larguras a meia altura das bandas de emissão do mercúrio. Apesar de não mostrado neste trabalho, a estabilidade do sistema foi alta. Relativamente aos *gratings*, o espectrômetro no ultravioleta possui 1800 linhas/mm e os dois espectrômetros no visível possuem 1200 linhas/mm. Outro aspecto importante do sistema é o controle de temperatura interno, garantindo as devidas correções do efeito térmico via *Dark Current* nos espectrômetros. O sistema contém 3 espectrômetros USB-2000 Ocean Optics Inc. cobrindo os intervalos espectrais indicados na Figura 4.3.

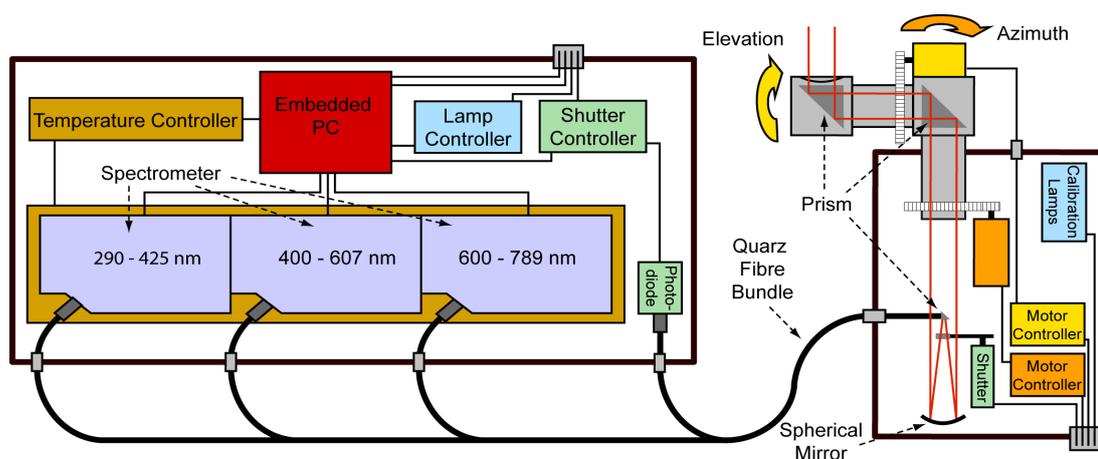


Figura. 4.3: Instrumento MAX-DOAS utilizado na coleta dos espectros em Heidelberg/Alemanha. Fonte: Yilmaz (2012)

Os dados coletados através deste sistema foram utilizados na determinação

das distribuições verticais de aerossóis e NO_2 considerando diferentes intervalos espectrais de análise.

4.4 AERONET

Para análise e validação dos resultados foram utilizados dados de nível 2.0 de AOD, do expoente Ångström α e dados de inversão de distribuição de tamanhos obtidos na estação AERONET de Campo Grande/MS (<http://aeronet.gsfc.nasa.gov/>). A AERONET é uma rede de fotômetros solares operando em superfície contando com diversas estações ao redor do globo. Os dados da AERONET são utilizados em muitos estudos como referência para validação de dados orbitais e modelados, devido a sua alta precisão e padrão de calibração. A estação da AERONET encontra-se a cerca de 10km do local em que o sistema MAX-DOAS realizou as medições. A estação mede AOD nos comprimentos de onda de 340, 380, 440, 500, 670, 870 e 1020nm. O instrumento realiza medidas em intervalos de até 15 minutos durante os períodos do dia em que o ângulo solar zenital é menor que 80° . Durante o processo de medição, a cada abertura dos sensores são realizadas 3 medidas de radiância. Quando tais medidas diferem sobremaneira, entende-se que há nuvens por sobre o instrumento. Nestes casos, os dados são descartados. Assim, a ausência de dados da AERONET indicam a presença de nuvens. De acordo com (Holben et al., 1998), a precisão das dados de AOD AERONET são de 0.02 para comprimentos de onda menores que 440nm e de 0.01 para comprimentos de onda maiores.

4.5 MODIS/Terra e Aqua

Dados do sensor MODIS a bordo dos satélites Terra e Aqua foram utilizados para avaliar as distribuições de focos de calor (Giglio et al., 2003) objetivando a identificação de possíveis regiões fontes de aerossóis (Dados diários da coleção 5 Land products (MOD-MYD14) obtidos no período noturno e durante o

dia com resolução espacial de 1 km x 1 km - <https://ladsweb.nascom.nasa.gov/>). Também foram utilizados dados de AOD_{550nm} para avaliar qualitativamente a distribuição de aerossóis nas proximidades do local de medições e a configuração por sobre a América do Sul.

4.6 Sensor CALIOP

O satélite CALIPSO conta com um sistema LIDAR operando em 2 comprimentos de onda (1064 e 532nm) denominado *Cloud-Aerosol LIDAR Orthogonal Polarization* (CALIOP) (<https://eosweb.larc.nasa.gov/news/New-CALIPSO-Lidar-Level-3-Aerosol-Profile-Product>). A resolução espacial dos sensores depende da altitude. Da superfície até 8.2km, a resolução horizontal é de 333m e a vertical de 30m, enquanto entre 8.2 e 20.2 km a resolução horizontal é de 1000m e a vertical de 60m. Dados do nível 3 aerossol do CALIOP representando perfis médios mensais de propriedades ópticas de aerossóis em uma grade espacial regular foram utilizados para uma comparação qualitativa dos perfis em uma base mensal. Todos os parâmetros do nível 3 são derivados dos perfis de aerossol do nível 2 *cloud-screened* e, anteriormente à estimativa dos valores médios, são selecionados com relação à qualidade dos dados. A grandeza primária registrada são os perfis verticais de coeficientes de extinção de aerossóis em 532nm e sua integração na vertical (AOD).

4.7 OMI

O instrumento OMI (do inglês, *Ozone Monitoring Instrument*) consiste em um espectrômetro que realiza medidas no ultravioleta e no visível a bordo do satélite EOS-Aura/NASA. Colunas verticais troposféricas de NO_2 são invertidas através de medidas de radiância no nadir. As dimensões dos pixels em superfície são de 13-26km. Detalhes do processo de inversão podem ser encontrados em Boersma et al. (2011). Os dados de NO_2 troposférico foram utilizados em comparativos com as inversões em Heidelberg.

4.8 Modelo de trajetórias HYSPLIT

O HYSPLIT (do inglês, *Hybrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory*) é um modelo desenvolvido em conjunto pela Agência Nacional de Administração Oceânica e Atmosférica dos Estados Unidos (NOAA) e Agência de Meteorologia da Austrália, que descreve, por meio de simulação computacional, tanto as simples trajetórias de massas de ar quanto os complexos processos de dispersão e deposição de partículas (Draxler and Hess, 1998). Nesse modelo as dispersões de poluentes são calculadas assumindo uma dispersão tanto de partículas quanto de parcelas de ar. No modelo de dispersão por partículas um número inicial de partículas são advectadas em função do modelo de campo de ventos e componentes de turbulência. Já no modelo de parcelas de massa de ar, essas parcelas se expandem até um certo domínio e se separa em diversas novas parcelas de ar. O HYSPLIT utiliza como configuração padrão a distribuição de parcelas de massas de ar na horizontal combinada com a dispersão de partículas na vertical. Assim o modelo consegue uma maior precisão da dispersão vertical aliada a um número cada vez maior de parcelas de massa de ar na horizontal, representando então a distribuição dos poluentes.

Esse modelo pode ser utilizado interativamente na internet acessando o próprio servidor de dados meteorológicos do sistema HYSPLIT, encontrado no seguinte endereço eletrônico <http://ready.arl.noaa.gov/HYSPLIT.php>, ou ainda instalado no computador, utilizando assim o modelo com pacotes meteorológicos previamente obtidos pela página eletrônica do HYSPLIT.

No presente trabalho, dados de trajetória reversas foram utilizados em conjunto a dados de focos de calor detectados pelos sensores MODIS/Terra e MODIS/Aqua para a identificação de possíveis fontes de aerossóis transportadas por sobre Campo Grande/MS.

4.9 SCIATRAN 2.0

As simulações de Transferência Radiativa realizadas na operação do algoritmo HEIPRO de inversão são realizadas através do CTR SCIATRAN2 (Rozanov et al., 2005). O CTR resolve numericamente a ETR aplicando o Método das Ordenadas Discretas para a radiação monocromática e não polarizada em uma atmosfera esférica. Os eventos de espalhamento são separados em eventos de espalhamento simples e espalhamento múltiplo. O CTR possibilita o cálculo de radiâncias, AMF total e diferencial para altitudes arbitrárias. A atmosfera é subdividida em linhas. Assume-se que as propriedades atmosféricas são homogêneas nestas linhas. Os perfis de temperatura e pressão podem ser definidos pelo usuário ou utilizados dados climatológicos disponíveis no banco de dados do CTR. As propriedades ópticas dos aerossóis são quantificadas por sua distribuição vertical e pelo coeficiente de extinção, albedo de espalhamento e fator de assimetria. Cada geometria de observação é definida pelos ângulos solar zenital e azimutal relativo.

Capítulo 5

Análise de dados

Neste capítulo serão analisados comparativamente os resultados obtidos na etapa da Análise Espectral para as bases de dados de Campo Grande/MS, São Paulo/SP e Heidelberg. Na sequência, a qualidade do processo de inversão a partir de grandezas discutidas no Capítulo 3 será avaliada comparativamente considerando as bases de dados de Campo Grande/MS e Heidelberg.

5.1 Análise Espectral

Conforme menção anterior, a etapa da Análise Espectral foi realizada através do *software* DOASIS (Kraus and Geyer, 2001). O *software* possui uma interface gráfica simplificada e diversas ferramentas úteis no manuseio de dados espectrais (filtros, ajustes polinomiais e gaussianos, convolução, cálculo do efeito Ring, correção da *dark current* e *offset*, pré-definição dos cenários de análise, normalizações, operações matemáticas escalares e entre espectros, dentre outros). Além da interface gráfica, o *software* possui uma interface de programação em *JScript* que possibilita a elaboração de *scripts* no ambiente *console*.

A Tabela 5.1 mostra os cenários de análise adotados para as 3 bases de dados analisadas:

Tabela. 5.1: Cenários de análise aplicados

Local	Gás de interesse	Intervalo espectral (nm)	Gases considerados	Polinômio espalhamento	Polinômio <i>stray-light</i>
Campo Grande	O_4	460-490	$O_{4,298K}$ Greenblatt et al. (1990) $NO_{2,220K}$ Vandaele et al. (1998) $NO_{2,294K}$ Vandaele et al. (1998) $O_{3,223K}$ Bogumil et al. (2003) H_2O_{294K} Rothman et al. (2009) Efeito Ring	3	0
São Paulo	O_4	460-490	$O_{4,298K}$ Greenblatt et al. (1990) $NO_{2,220K}$ Vandaele et al. (1998) $NO_{2,294K}$ Vandaele et al. (1998) $O_{3,223K}$ Bogumil et al. (2003) H_2O_{294K} Rothman et al. (2009) Efeito Ring	3	0
Heidelberg	O_4	460-490	$O_{4,298K}$ Greenblatt et al. (1990) $NO_{2,220K}$ Vandaele et al. (1998) $NO_{2,294K}$ Vandaele et al. (1998) $O_{3,223K}$ Bogumil et al. (2003) H_2O_{294K} Rothman et al. (2009) Efeito Ring	3	0
Heidelberg	O_4	350-375	$O_{4,298K}$ Greenblatt et al. (1990) $NO_{2,220K}$ Vandaele et al. (1998) $NO_{2,294K}$ Vandaele et al. (1998) $O_{3,223K}$ Bogumil et al. (2003) $HCHO_{298K}$ Meller and Moortgat (2000) Efeito Ring	3	1
Heidelberg	O_4	550-587	$O_{4,298K}$ Greenblatt et al. (1990) $NO_{2,220K}$ Vandaele et al. (1998) $NO_{2,294K}$ Vandaele et al. (1998) $O_{3,223K}$ Bogumil et al. (2003) H_2O_{294K} Rothman et al. (2009) Efeito Ring	3	0
Heidelberg	NO_2	425-490	$O_{4,298K}$ Greenblatt et al. (1990) $NO_{2,220K}$ Vandaele et al. (1998) $NO_{2,294K}$ Vandaele et al. (1998) $O_{3,223K}$ Bogumil et al. (2003) H_2O_{294K} Rothman et al. (2009) Efeito Ring	3	1

As etapas envolvidas na Análise Espectral são:

- Os espectros coletados são corrigidos com relação à *dark current* e ao *offset*.

A *dark current* é causada por elétrons termicamente excitados no detector. Para uma temperatura constante, esta contribuição é proporcional ao tempo de exposição. Para a medida da *dark current*, o sensor é mantido sem a entrada de luz e aberto durante um longo tempo de exposição

e somente um *scan* ou exposição, objetivando apenas um *offset* adicionado. A expressão abaixo mostra tal procedimento:

$$I_{DC-corrigido}(n) = I(n) - \frac{t_{medida}}{t_{DC}} \cdot D_{offset-corrigida} \quad (5.1)$$

Onde $I_{DC-corrigido}(n)$ é a intensidade no pixel n corrigida pela *Dark Current*; t_{medida} é o tempo de exposição no qual a intensidade foi medida; t_{DC} é o tempo de exposição utilizado na medida da *Dark Current*; e $D_{offset-corrigida}$ é a *Dark Current* já corrigida pelo *offset*.

O *offset* é um sinal eletrônico que é adicionado a cada *scan*/exposição para evitar valores negativos. É medido através do registro de uma exposição/*scan* em um curto tempo de exposição, sem a entrada de luz. No entanto, para prevenir a inclusão de ruídos, varios *scans* são realizados e um valor médio é adotado:

$$I_{offset-corrigida}(n) = I(n) - \frac{N_{medida}}{N_{offset}} \cdot O(n) \quad (5.2)$$

Onde $I_{offset-corrigida}(n)$ é a intensidade no pixel n corrigida pelo *offset*; N_{medida} é o número de *scans* na medida; N_{offset} é o número de *scans* durante a medição do *offset*; e $O(n)$ o valor do *offset* no pixel n .

A Figura 5.1 mostra a *dark current* e o *offset* coletados pelo instrumento MAX-DOAS de Campo Grande:

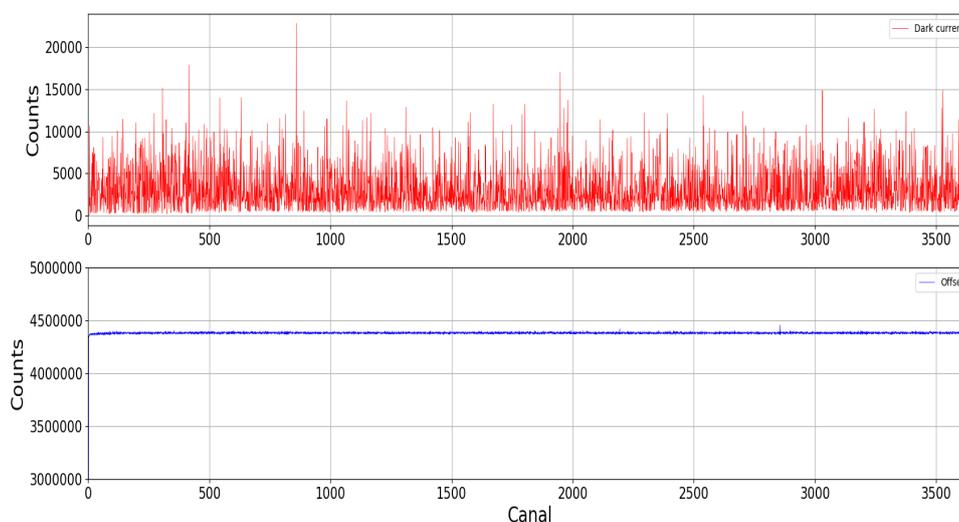


Figura. 5.1: *Dark current* e *offset* coletados com o instrumento MAX-DOAS de Campo Grande.

- Calibração ótima do espectro de referência considerando inicialmente a curva de calibração a partir das linhas de emissão do mercúrio e posteriormente a calibração iterativa considerando o espectro de alta resolução de Kurucz como descrito anteriormente (etapa 2 da calibração Subseção 2.3.1). A partir desta calibração, alinhando os comprimentos de onda do espectro de referência I_0 e do espectro de Kurucz, os *shifts* e *squeezes/stretchs* das seções de choque de absorção são fixados ao espectro de referência;
- Convolução das seções de choque de absorção utilizadas na análise e considerando a função *slit* H do instrumento. As seções de choque de absorção em alta resolução espectral medidas em condições de laboratório foram obtidas de fontes diversas (HITRAN (<https://www.cfa.harvard.edu/hitran/>), University of Mainz (http://satellite.mpic.de/spectral_atlas) e grupo DOAS de Heidelberg);
- A cada sequência analisada, o efeito Ring devido ao espalhamento inelástico é calculado a partir do espectro de referência. O procedimento consiste em convoluir a seção de choque de espalhamento Raman dos

gases majoritários, i.e. N_2 e O_2 , com o espectro de referência. Dessa forma uma pseudo seção de choque de espalhamento Raman é inserida na Análise Espectral. Tal procedimento é realizado através do *software* Doasis;

- Os cenários de análise definidos na Tabela 5.1 são chamados a partir de arquivos pré-definidos e realiza-se a Análise Espectral. Parâmetros relevantes na Análise Espectral são direcionados a um arquivo de registro para posterior análise;

Um exemplo da Análise Espectral para a base de dados de Campo Grande é mostrado na Figura 5.2. No caso da molécula de NO_2 , foram utilizadas duas bibliotecas, uma medida à temperatura de 294K e outra a 220K. Tal procedimento visa separar a contribuição em termos de atenuação das componentes estratosférica e troposférica. Para o caso do O_3 , a proporção entre as concentrações estratosférica e troposférica são maiores, dificultando a separação entre estas componentes. Em ambos os casos em que as contribuições estratosféricas são relevantes, NO_{2-220K} e O_{3-223K} , as densidades ópticas são negativas devido às atenuações no espectro de referência serem maiores que no espectro *off-axis*.

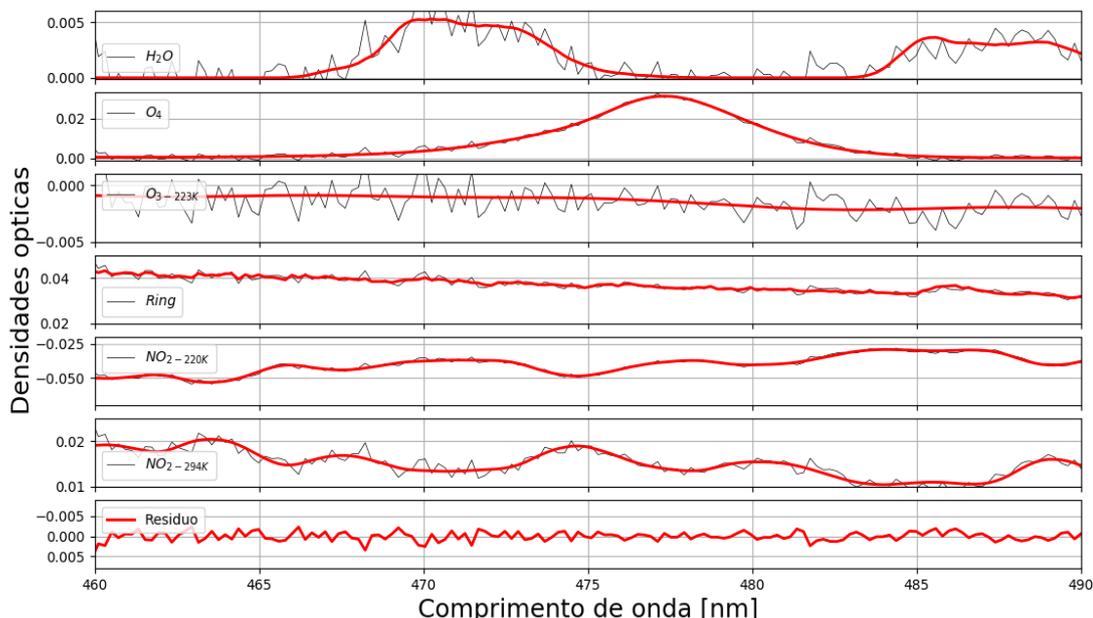


Figura. 5.2: Exemplo da análise espectral realizada com o *software* DOASIS para uma seqüência de medidas feita as 09 : 00 hora local no dia 09/08/2011 na elevação de 5° para o instrumento MAX-DOAS de Campo Grande considerando o cenário especificado na Tabela 5.1. Os valores são representados em termos de densidade óptica (produto entre as DSCD's e as seções de choque de absorção). O painel inferior mostra o resíduo total da Análise Espectral. As linhas vermelhas representam as densidades ópticas e as linhas em cinza representam as densidades ópticas somadas ao resíduo.

Conforme mencionado anteriormente, a resolução espectral e a estabilidade térmica do instrumento MAX-DOAS de São Paulo prejudicaram a Análise Espectral com erros associados muito elevados. A Figura 5.3 mostra um exemplo da Análise Espectral considerando os dados coletados em São Paulo em julho/2012. Como pode ser verificado, o resíduo apresenta picos mais intensos quando comparados à Análise Espectral de Campo Grande (8×10^{-3} para São Paulo e 3×10^{-3} para Campo Grande). Outro aspecto que pode ser observado é que para todos os gases incluídos na análise, as somatórias entre as densidades ópticas e os resíduos (linhas em cinza) comparadas às densidades ópticas (linhas em vermelho) apresentaram uma maior diferenciação. Tal problema está associado ao número de canais por comprimento de onda que no caso de São Paulo continha apenas 3 canais/nm conforme Figura 2.4. Outra hipótese refere-se a correções da *dark current* inadequadas e a ruídos externos devido à

configuração geral do instrumento, com espectrômetro e computador de controle alocados em uma caixa metálica (Figura 4.2). Para Campo Grande, o espectrômetro foi mantido em uma sala refrigerada enquanto o telescópio ficou posicionado na parte externa da sala.

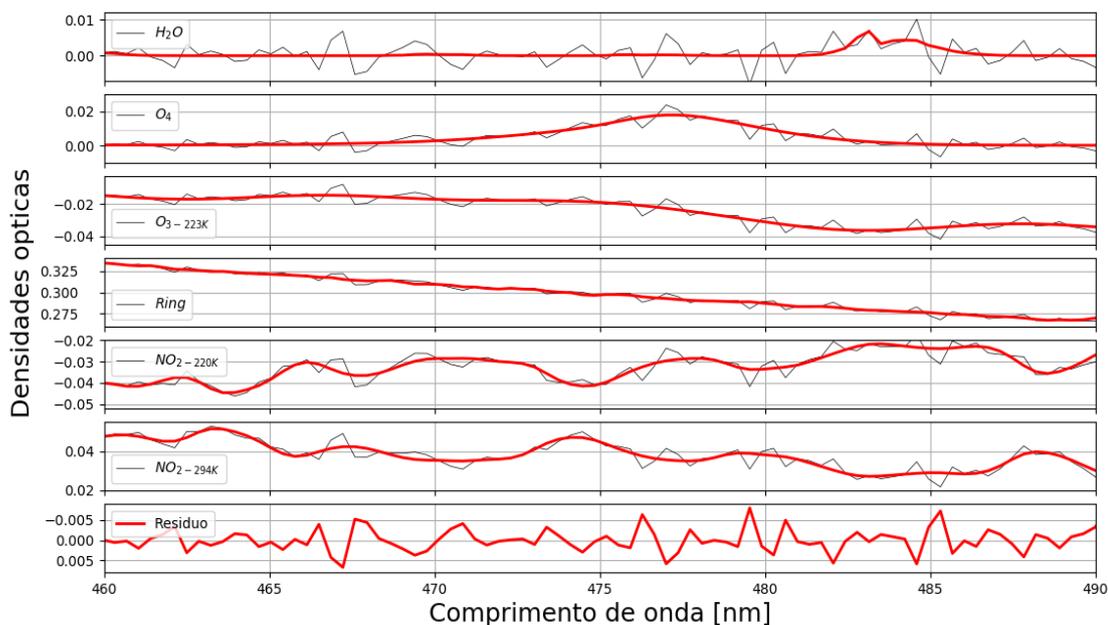


Figura. 5.3: Exemplo da análise espectral realizada com o *software* DOASIS para uma sequência de medidas feita as 08 : 26 hora local no dia 22/07/2012 na elevação de 6° para o instrumento MAX-DOAS de São Paulo no cenário de análise entre 460-490nm da Tabela 5.1.

A Figura 5.4 mostra a Análise Espectral para a base de dados de Heidelberg considerando o mesmo cenário de análise dos casos apresentados para Campo Grande e São Paulo nas Figuras 5.2 e 5.3. É possível verificar que a razão canais/comprimento de onda mais elevada e a maior resolução espectral viabilizaram resíduos baixos e uma boa aproximação entre as densidades ópticas somadas ao resíduo e as densidades ópticas para todos os gases incluídos no cenário de análise. O pico do resíduo próximo ao comprimento de onda de 490nm trata-se de um canal deteriorado. No entanto, apenas um canal não compromete a Análise Espectral como um todo.

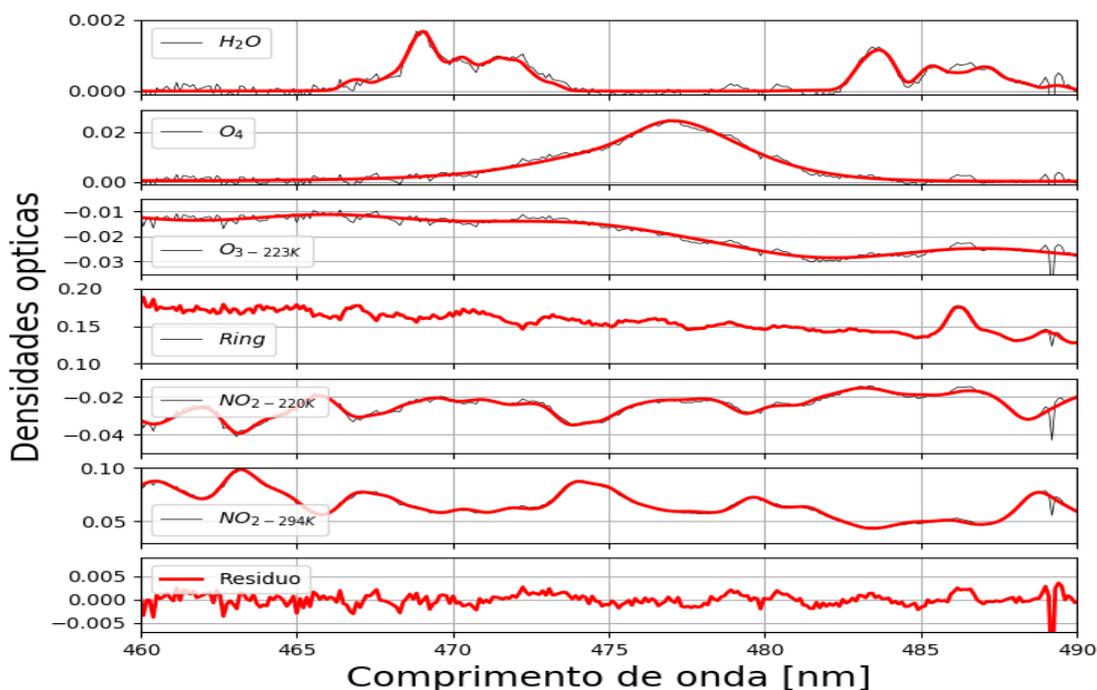


Figura. 5.4: Exemplo da análise espectral realizada com o *software* DOASIS para uma sequência de medidas feita as 09 : 36 hora local no dia 02/04/2014 na elevação de 10° para o instrumento MAX-DOAS de Heidelberg no cenário de análise entre 460-490nm da Tabela 5.1.

A Figura 5.5 mostra as análises espectrais dos outros cenários de análise para a base de dados de Heidelberg incluídos na Tabela 5.1. Os cenários na faixa do visível (550-587nm e 425-490nm) apresentaram erros da mesma ordem de grandeza do cenário no intervalo entre 460-490nm. Para o caso do cenário no ultravioleta 350-375nm, os erros foram mais elevados. As dificuldades no

ultravioleta estão relacionadas à maior variabilidade espectral das seções de choque de absorção, por exemplo no caso das bandas de Huggins do O_3 em comparação com as bandas de Chappuis no visível (Palazzi, 2008).

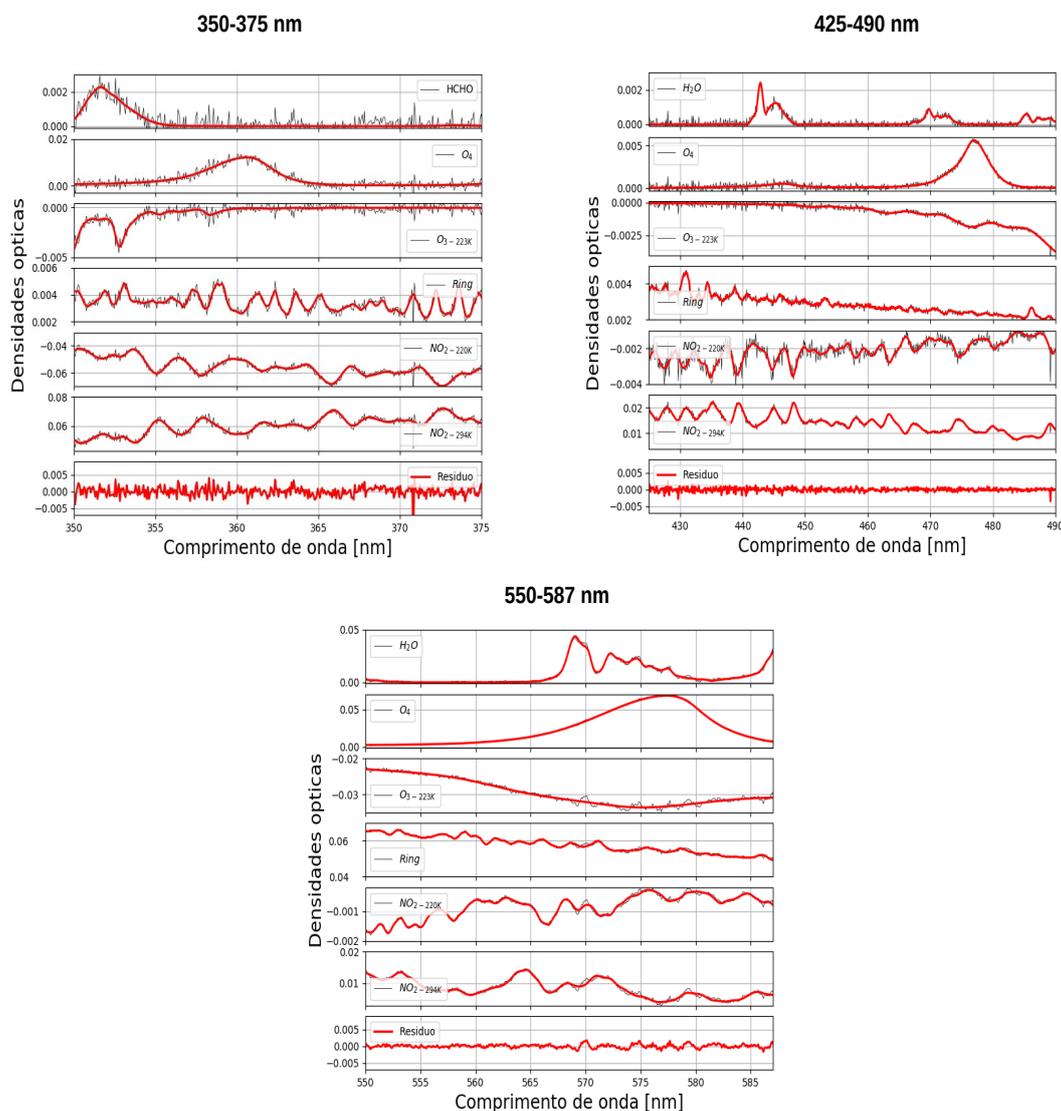


Figura. 5.5: Exemplos das análises espectrais realizadas com o *software* DOASIS para os cenários de 350-375nm, 425-490 e 550-587 para a base de dados de Heidelberg conforme Tabela 5.1.

Além da avaliação qualitativa da Análise Espectral através dos picos dos resíduos e a concordância entre a soma das densidades ópticas e resíduos e as densidades ópticas, a avaliação quantitativa pode ser feita pelo *root mean square* RMS do resíduo no intervalo espectral analisado. A Figura 5.6 mostra

os histogramas de frequência dos RMS's para as três bases de dados considerando os mesmos cenários de análise no intervalo de 460-490nm. Verifica-se que a qualidade da Análise Espectral da base de dados de São Paulo ficou bastante comprometida enquanto as bases de dados de Campo Grande e Heidelberg apresentaram valores da mesma ordem de grandeza.

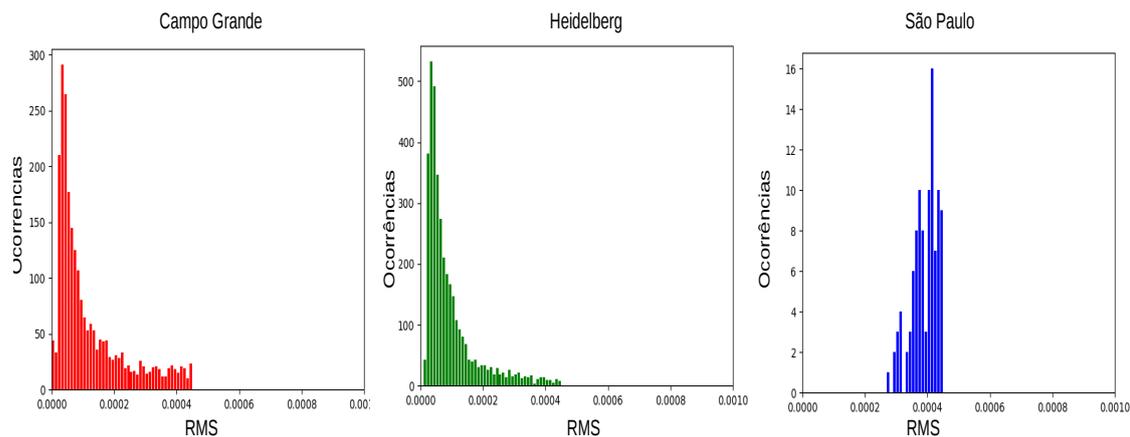


Figura. 5.6: Histogramas de frequências dos RMS's (*root mean squares*) para as 3 bases de dados considerando os cenários no intervalo espectral de 460-490nm.

Como resultado da Análise Espectral, o método de Levenberg-Marquardt resulta nas DSCD's e nos respectivos erros associados. Como os resultados referentes à base de dados de São Paulo apresentaram RMS's muito elevados, passaremos a analisar apenas as bases de dados de Campo Grande e Heidelberg. A Figura 5.7 mostra os erros relativos ($\frac{erro_{DSCD}}{DSCD}$) para todos os gases incluídos nos cenários de análise entre 460-490 nm para as bases de dados de Campo Grande e Heidelberg. Pode-se verificar que apesar dos RMS's terem a mesma ordem de grandeza (Figura 5.6), os erros associados às DSCD's são maiores e com alta variabilidade para a base de dados de Campo Grande.

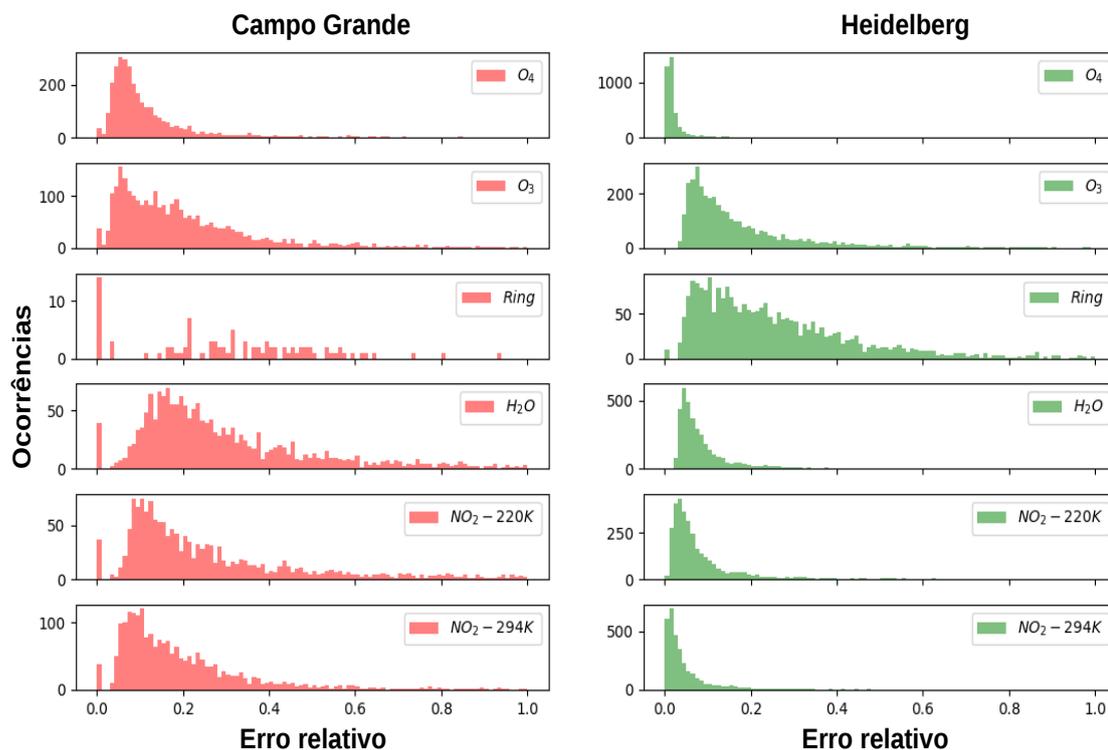


Figura. 5.7: Erros relativos de todos os gases incluídos no cenário de análise entre 460-490 nm para as bases de dados de Campo Grande e Heidelberg.

Outra análise realizada com a base de dados de Campo Grande visou verificar se o efeito de inadequadas correções de *dark current* foi considerável. Para tanto, os erros das $DSCD's_{O_4}$ foram separados considerando os horários de medição (07:00, 08:00, 09:00, 10:00, 11:00, 12:00, 13:00, 14:00, 15:00, 16:00 e 17:00 hora local). A Figura 5.8 mostra o histograma de frequências para os erros absolutos das $DSCD's_{O_4}$ separados por horários. Pode-se verificar que os erros absolutos aumentam nos horários a partir da metade da tarde (horários em que a temperatura é maior), mostrando que correções inadequadas da *dark current* podem ter interferido diretamente na Análise Espectral.

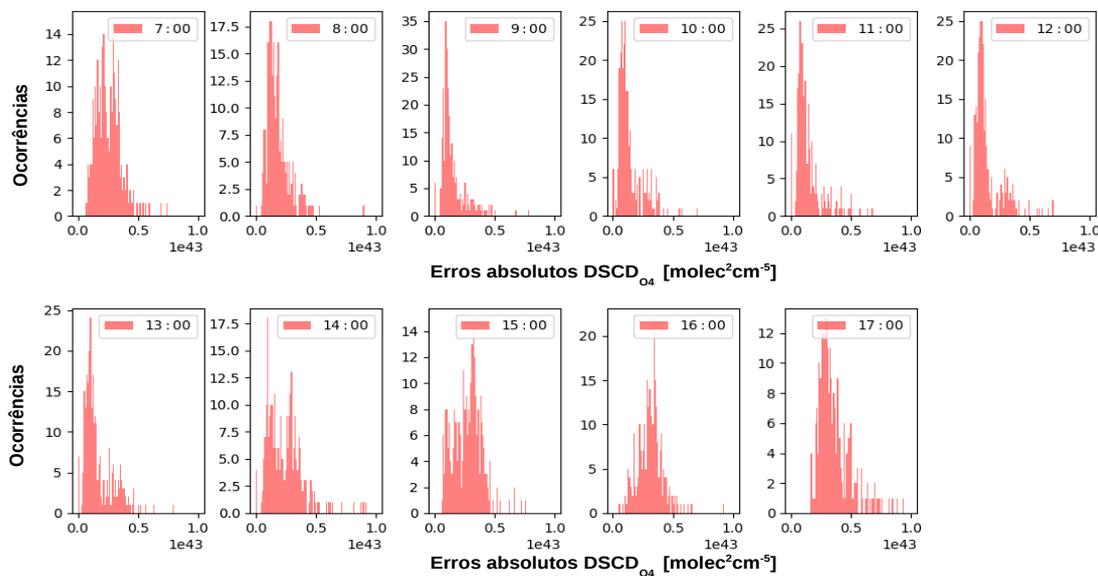


Figura. 5.8: Histograma de frequências dos erros absolutos das $DSCD'_{s_{O_4}}$ separados por horários de medição.

5.2 Análise do processo de inversão

Um exemplo do processo de inversão é mostrado na Figura 5.9 considerando uma sequência de medidas realizada às 07:00 hora local no dia 10/08/2011 em Campo Grande. Os quadros superiores indicam as densidades ópticas do O_4 e as intensidades relativas simuladas e observadas, o quadro inferior mostra os perfis *a priori* e o perfil invertido e no lado direito são indicados o grau de liberdade por sinal d_S e o χ^2 da função custo (Equação 3.3). O processo iterativo busca aproximar, matematicamente, os valores observados e simulados até um limite, quando iterações adicionais não alteram sobremaneira a aproximação. Como mencionado anteriormente, a utilização das intensidades relativas apresentam alguns inconvenientes devido à alta sensibilidade a fatores como albedo de superfície, presença de nuvens e propriedades intrínsecas de aerossóis (Clémer et al., 2010; Friess et al., 2006). Uma análise similar realizada para um caso de inversão de uma sequência de medidas da base de dados de Heidelberg considerando as intensidades relativas é mostrada na Figura 5.10. Pode-se verificar que a qualidade da inversão em termos de χ^2 também ficou relativamente elevada quando da utilização das intensidades relativas.

Na Figura 5.11, a mesma análise foi feita para uma sequência de Heidelberg considerando apenas as $DSCD's_{O_4}$. Neste caso, a qualidade da inversão pelo χ^2 foi elevada e as aproximações dos valores observados e invertidos foi boa.

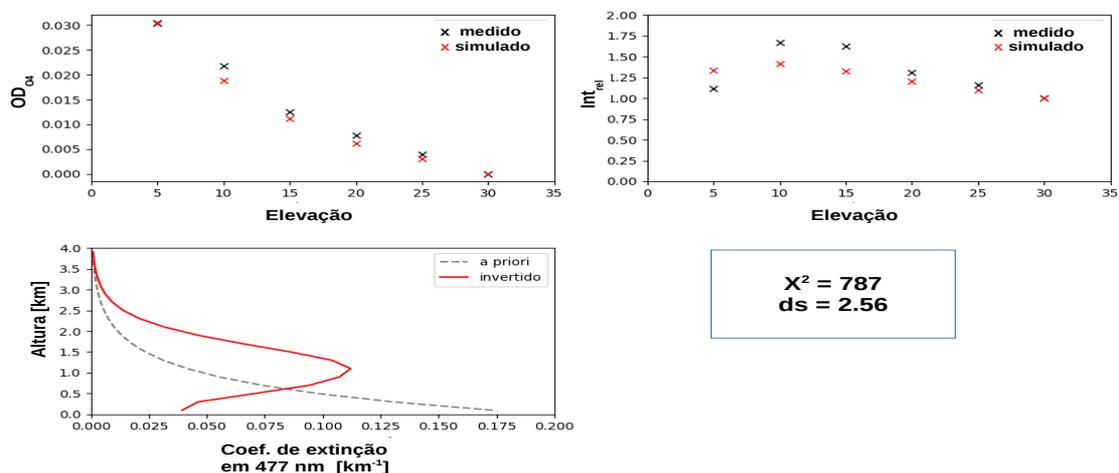


Figura. 5.9: Exemplo do processo de inversão para uma sequência de medidas realizadas às 07:00 hora local no dia 10/08/2011 em Campo Grande/MS. No painel inferior são mostrados os perfis *a priori* e o perfil ótimo invertido. Nos quadros superiores são mostradas as densidades ópticas do O_4 e as intensidades relativas, as simuladas e as observadas. Também são indicados os valores do grau de liberdade por sinal d_s e o χ^2 da função custo.

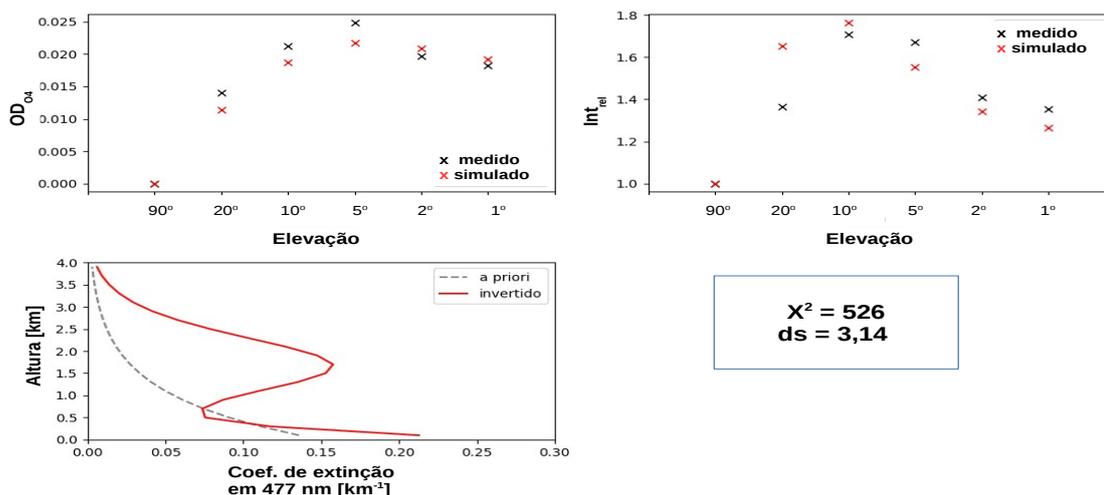


Figura. 5.10: Exemplo do processo de inversão para uma sequência de medidas realizadas às 07:00 hora local no dia 06/04/2014 em Heidelberg. No painel inferior são mostrados os perfis *a priori* e o perfil ótimo invertido. Nos quadros superiores são mostradas as densidades ópticas do O_4 e as intensidades relativas, as simuladas e as observadas. Também são indicados os valores do grau de liberdade por sinal d_s e o χ^2 da função custo.

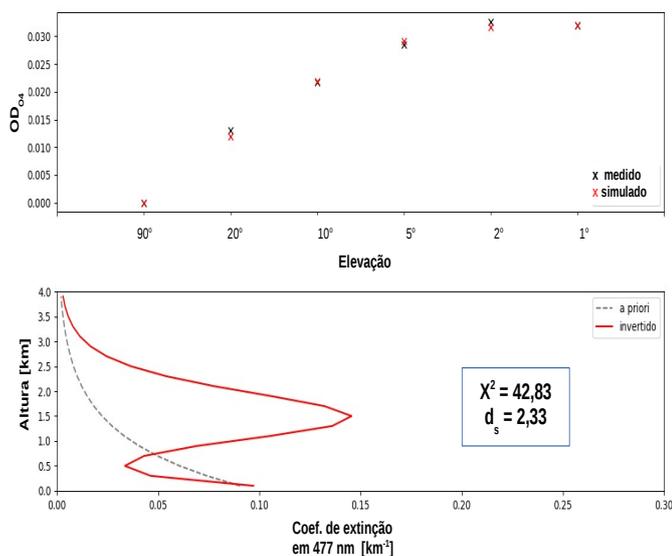


Figura. 5.11: Exemplo do processo de inversão para uma sequência de medidas realizadas às 06:36 hora local no dia 03/04/2014 em Heidelberg. No painel inferior são mostrados os perfis *a priori* e o perfil ótimo invertido. No quadro superior são mostradas as densidades ópticas do O_4 simuladas e as observadas. Também são indicados os valores do grau de liberdade por sinal d_s e o χ^2 da função custo.

A partir das grandezas graus de liberdade por sinal d_s e o χ^2 e considerando as bases de dados de Campo Grande e Heidelberg para o cenário de análise no intervalo espectral de 460-490 nm e com e sem a consideração das intensidades relativas, foram analisadas as variabilidades de tais grandezas. As Figuras 5.12 e 5.13 mostram tal análise. Relativamente aos graus de liberdade por sinal d_s para o caso de Campo Grande, houve uma significativa melhora com a inserção das intensidades relativas no processo de inversão, com valores de d_s passando, em média, de 1,0-1,5 para 2,5-3,0, similarmente à base de dados de Heidelberg. Relativamente ao χ^2 , como indicativo da qualidade do processo de inversão, a não utilização das intensidades relativas na base de dados de Heidelberg, aumentou sobremaneira a qualidade da inversão. Similarmente ao caso de Campo Grande, a inserção das intensidades relativas no processo de inversão na base de dados de Heidelberg também deteriorou a qualidade da inversão.

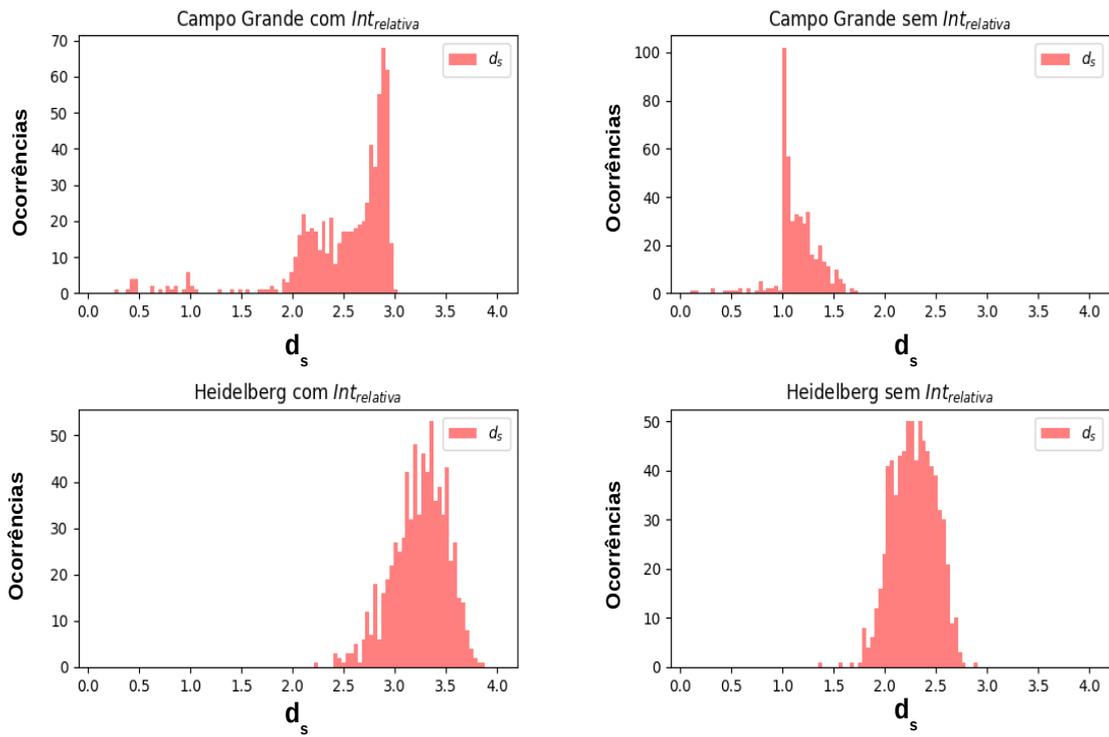


Figura. 5.12: Histograma de frequências dos graus de liberdade por sinal d_s para as bases de dados de Campo Grande e Heidelberg considerando apenas as $DSCD's_{O_4}$ e considerando, adicionalmente, as intensidades relativas.

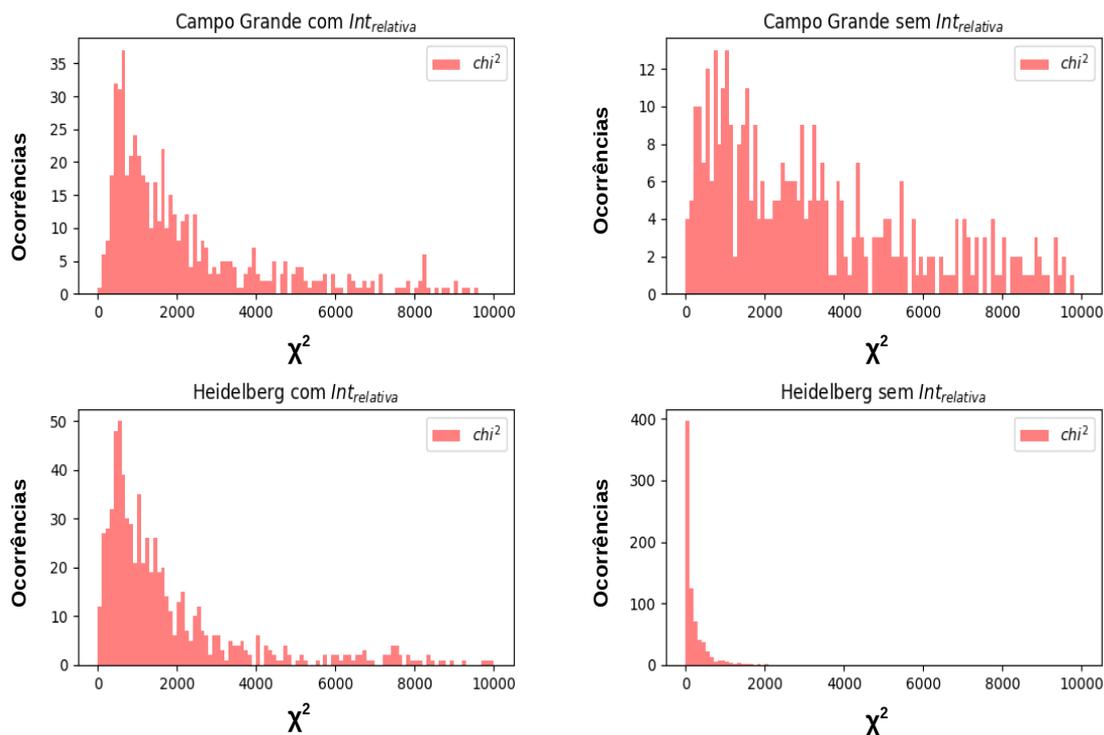


Figura. 5.13: Histograma de frequências dos χ^2 para as bases de dados de Campo Grande e Heidelberg considerando apenas as $DSCD's_{O_4}$ e considerando, adicionalmente, as intensidades relativas.

Considerando os erros associados ao processo de inversão, erros de suavização, de observação e total (Equações 3.12, 3.13 e 3.14), as três inversões correspondentes às Figuras 5.9, 5.10 e 5.11 são mostradas na Figura 5.14 com os perfis invertidos e os correspondentes erros e na Figura 5.15 os correspondentes *Averaging Kernels*. A predominância do erro de suavização sobre o erro observacional nos 3 casos reflete que o fator limitante na inversão de perfis pela técnica MAX-DOAS é a quantidade de informações disponíveis (dada pelo d_s) concordando com Clémer et al. (2010); Friess et al. (2006).

Para o caso de Campo Grande, verifica-se que a ausência de ângulos de observação com elevações menores, aumentou sobremaneira os erros nos níveis mais baixos. Um aspecto relevante para o caso de Campo Grande foi a necessidade da utilização do espectro a 30° como referência. Em tal elevação, a influência de camadas mais elevadas é maior quando comparada a espectros no zênite. Ainda, a ausência de informações nas primeiras camadas, nas quais as concentrações de O_4 são maiores e, portanto, a sensibilidade da

função peso, também fez com que os *Averaging Kernels* correspondentes às primeiras camadas no perfil real relativamente às primeiras camadas no perfil invertido fossem mais baixos comparados aos casos de Heidelberg. Nos casos de Heidelberg, os coeficientes de extinção invertidos para as primeiras camadas foram determinados a partir de informações correspondentes às primeiras camadas do perfil real (*Averaging Kernels* relativos às camadas mais elevadas do perfil real próximos de zero nas primeiras camadas do perfil invertido) enquanto para o caso de Campo Grande as camadas mais elevadas do perfil real apresentaram maior influência nas primeiras camadas do perfil invertido.

Comparativamente ao caso de Heidelberg com a utilização das intensidades relativas e com χ^2 na mesma ordem de grandeza, a utilização das intensidades relativas não afetou sobremaneira os erros da inversão. Tal aspecto mostra que a utilização de elevações menores é condição necessária para a qualidade da inversão.

Analisando a soma do erro de suavização e do erro de observação, verifica-se que o erro total não corresponde a tal somatória indicando que erros advindos do *forward model* também estão presentes. No caso da utilização apenas das $DSCD's_{O_4}$ a componente do erro relativo ao *forward model* é menor. Conforme mencionado anteriormente, as intensidades relativas apresentam maior sensibilidade aos fatores incluídos no vetor b da Equação 3.1.

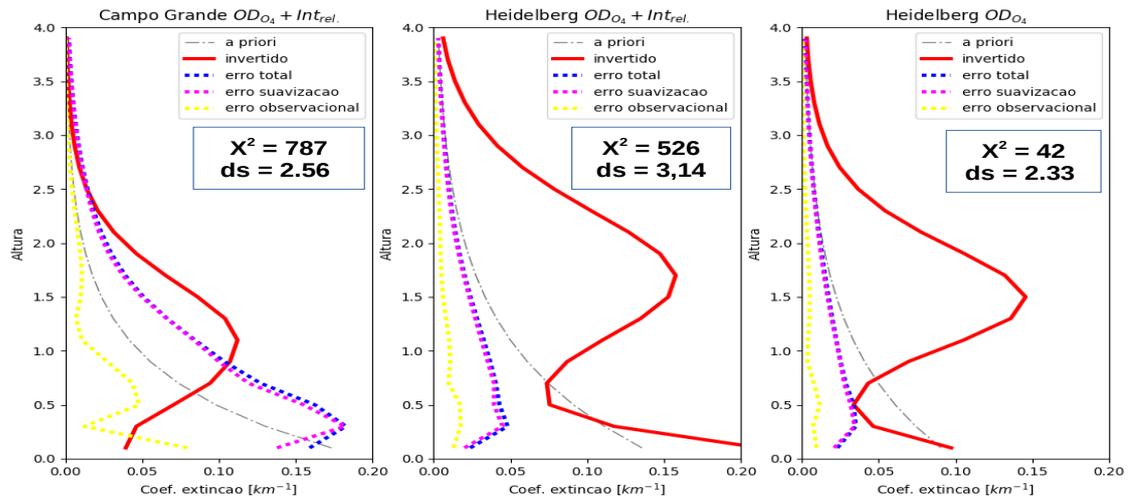


Figura. 5.14: Perfis invertidos com os correspondentes erros associados, erro total, de suavização e de observação.

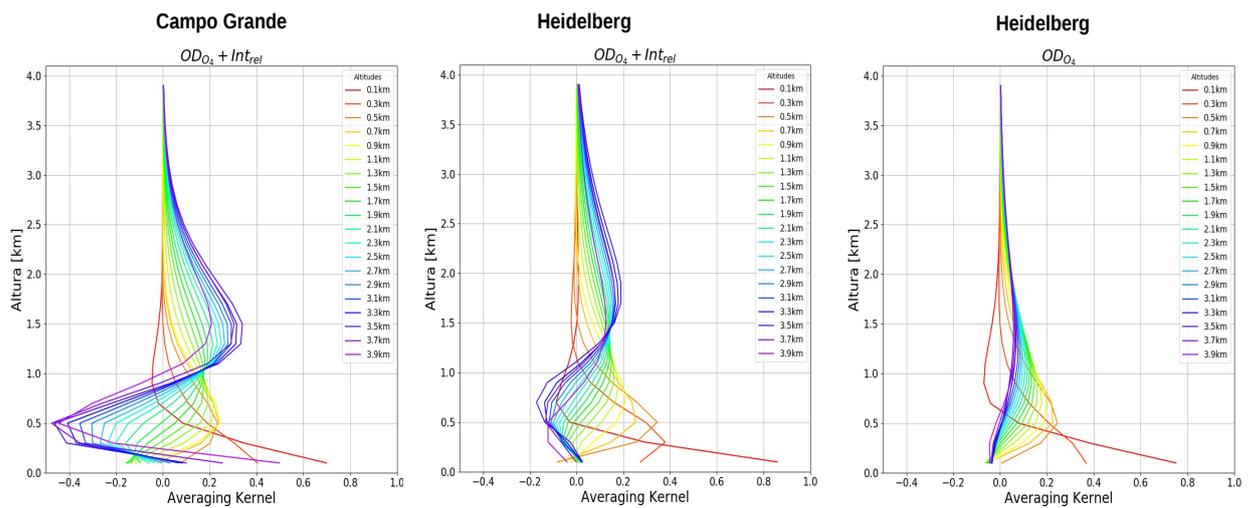


Figura. 5.15: *Averaging Kernels* para os perfis invertidos na Figura 5.14.

Capítulo 6

Resultados e Discussões

6.1 Base de dados de Campo Grande

6.1.1 Filtragem dos dados

A variabilidade temporal da AOD_{500nm} , AOD_{440nm} e do expoente de Ångström $\alpha_{440-870nm}$ obtidos a partir da AERONET e da AOD_{477nm} invertida a partir da técnica MAX-DOAS (integração dos coeficientes de extinção ao longo da altura) para toda a base de dados de Campo Grande é mostrada na Figura 6.1. Em alguns períodos, as AOD's invertidas apresentaram boa concordância com as AOD's da AERONET, principalmente na ausência de nuvens (períodos com ausência de medidas da AERONET). Algumas AOD'_{s477nm} , quando da ocorrência de nuvens, apresentaram valores muito elevados ($AOD_{477nm} > 1.0$) e não são mostradas na Figura 6.1.

Em geral, quando os valores de AOD aumentam, o expoente de Ångström $\alpha_{440-870nm}$ também aumenta, indicando uma maior concentração de aerossóis na moda fina, situação típica na ocorrência de aerossóis advindos de queimadas (Eck et al., 1999). Os dois primeiros painéis referem-se a parte dos meses de agosto e setembro (09/08/2011 a 17/09/2011), meses em que a ocorrência de nuvens é mais reduzida devido à subsidência do Anti-Ciclone do Atlântico Sul mais intensa no interior do continente e quando a ocorrência de eventos de queima de biomassa são mais intensos e frequentes (do Rosário, 2011). Foram

selecionados dois eventos de aumento de AOD (entre os dias 244 e 249 e entre os dias 255 e 261) a serem analisados com relação aos efeitos de aerossóis e nuvens nas grandezas $DSCD_{O_4}$ e intensidade relativa. Em ambos eventos, o aumento de AOD é precedido por dias com baixa ocorrência de nuvens.

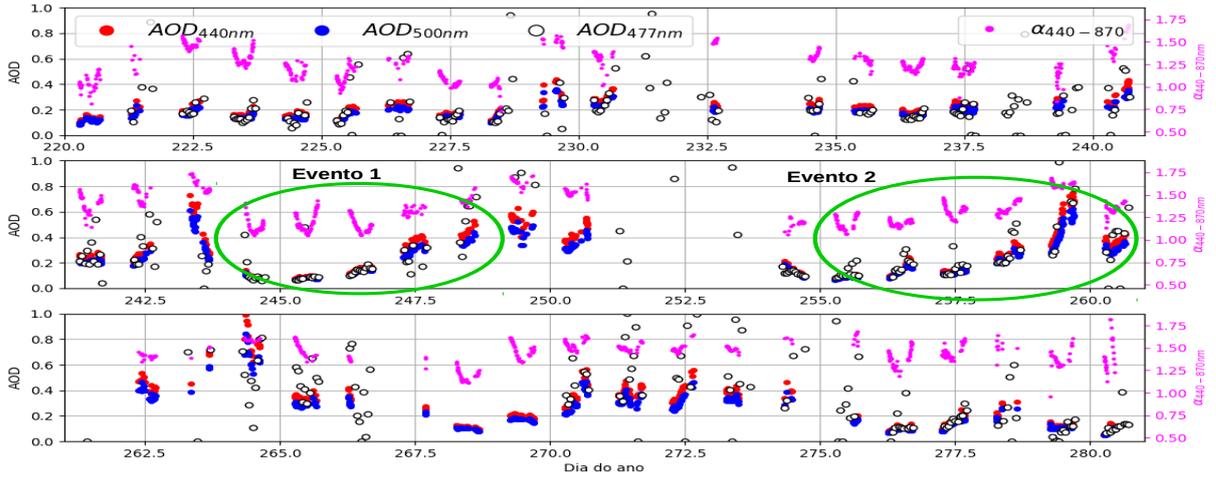


Figura. 6.1: Variabilidade temporal da AOD_{500nm} , AOD_{440nm} e $\alpha_{440-870nm}$ medidas pela AERONET e AOD_{477nm} invertida a partir da técnica MAX-DOAS para todo o período de observação em Campo Grande.

A partir das grandezas graus de liberdade por sinal d_s e do χ^2 indicativas da qualidade do processo de inversão foram analisadas as variabilidades entre as $AOD'_{s_{477nm}}$ invertidas e as $AOD'_{s_{500nm}}$ obtidas pela AERONET concomitantemente a tais grandezas (Figuras 6.2 e 6.3). A partir dos valores do $d_s \approx 1$ verifica-se que os valores de AOD_{477nm} próximos de zero correspondem a inversões com *Averaging Kernels* com problemas relacionados a erros observacionais elevados, a valores de $DSCD'_{s_{O_4}}$ negativos ou a incoerências físicas nas sequências das $DSCD'_{s_{O_4}}$ e/ou intensidades relativas impossibilitando a inversão. Ainda, considerando o d_s verifica-se que grande parte dos pontos em concordância entre MAX-DOAS e AERONET, apresentaram valores elevados, próximos de 3 (pontos em amarelo). Relativamente ao aumento dos erros ao final da tarde (Figura 5.8), verifica-se que os valores do d_s nestes horários foram menores (pontos mais para o verde). Relativamente ao χ^2 , verifica-se que para os pontos de concordância entre MAX-DOAS e AERONET tal grandeza apresentou valores menores indicando inversões com maior qualidade.

No entanto, tais parâmetros mostraram comportamento ambíguo em alguns casos onde a presença de nuvens foi maior como entre os dias 261 e 270 em que valores reduzidos de χ^2 ocorreram mesmo com pouca concordância com a AERONET. O efeito de nuvens esparsas nas grandezas $DSCD_{O_4}$ e intensidades relativas é complexo podendo ocorrer situações nas quais os espectros de referência são alterados pelas nuvens e os espectros *off-axis* não e vice e versa (Wagner et al., 2014). O painel inferior corresponde ao final de setembro e a primeira metade de outubro, quando a estação seca termina e a presença de nuvens começa a aumentar.

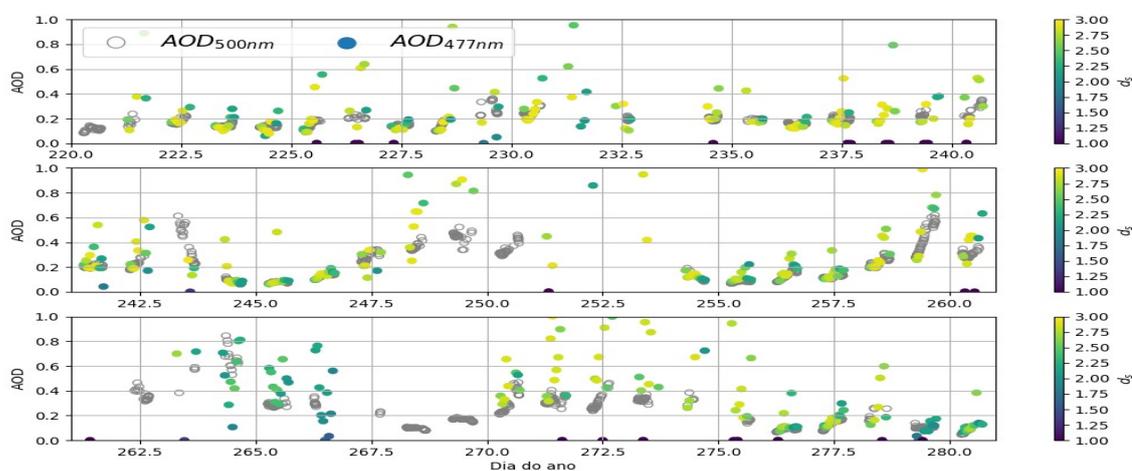


Figura. 6.2: Variabilidade temporal da AOD_{500nm} medida pela AERONET e AOD_{477nm} invertida a partir da técnica MAX-DOAS com a barra de cores indicando os valores do grau de liberdade por sinal d_S para todo o período de observação.

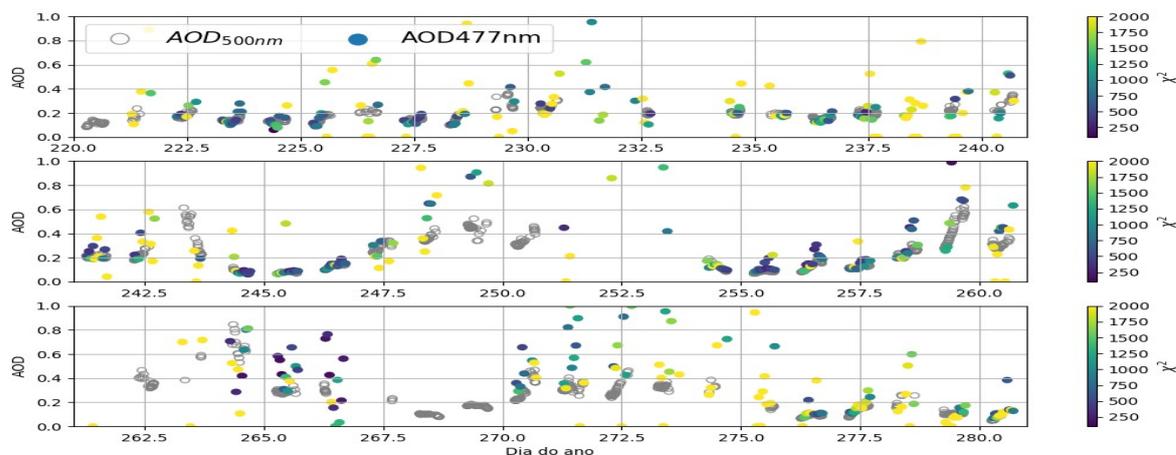


Figura. 6.3: Variabilidade temporal da AOD_{500nm} medida pela AERONET e AOD_{477nm} invertida a partir da técnica MAX-DOAS com a barra de cores indicando os valores do χ^2 para todo o período de observação.

A grandeza χ^2 reflete a qualidade do processo de inversão relativamente à aproximação das $DSCD'_{s_{O_4}}$ e intensidades relativas simuladas e observadas, conforme Figuras 5.9, 5.10 e 5.11. Objetivando avaliar o efeito das nuvens na qualidade da inversão, uma análise considerando tais aproximações é mostrada nas Figuras 6.4 e 6.5 considerando toda a base de dados e tomando dois dias em que a presença de nuvens foi baixa. Verifica-se que a presença de nuvens interfere sobremaneira na qualidade da inversão quando da utilização das intensidades relativas com subestimativas das $DSCD'_{s_{O_4}}$. Outro aspecto que pode ser verificado pela Figura 6.4 é que as intensidades relativas simuladas e observadas se aproximam melhor quando comparadas às $DSCD'_{s_{O_4}}$ como consequência da maior sensibilidade das intensidades relativas dada pela função peso K (Figura 3.3).

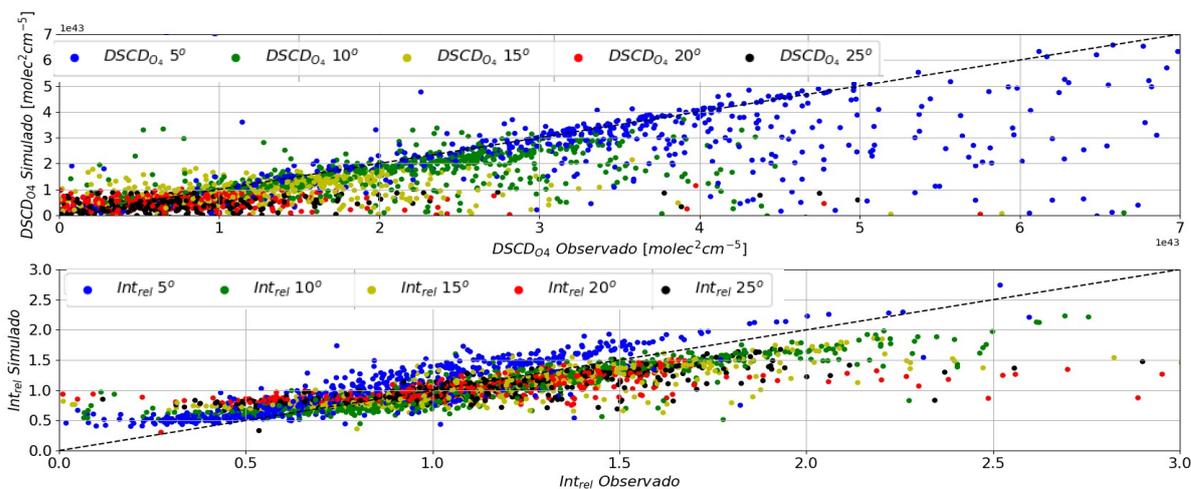


Figura. 6.4: Relação entre $DSCD'_{sO_4}$ e intensidades relativas simuladas e modeladas para os ângulos de 5° , 10° , 15° , 20° e 25° considerando toda a base de dados de Campo Grande.

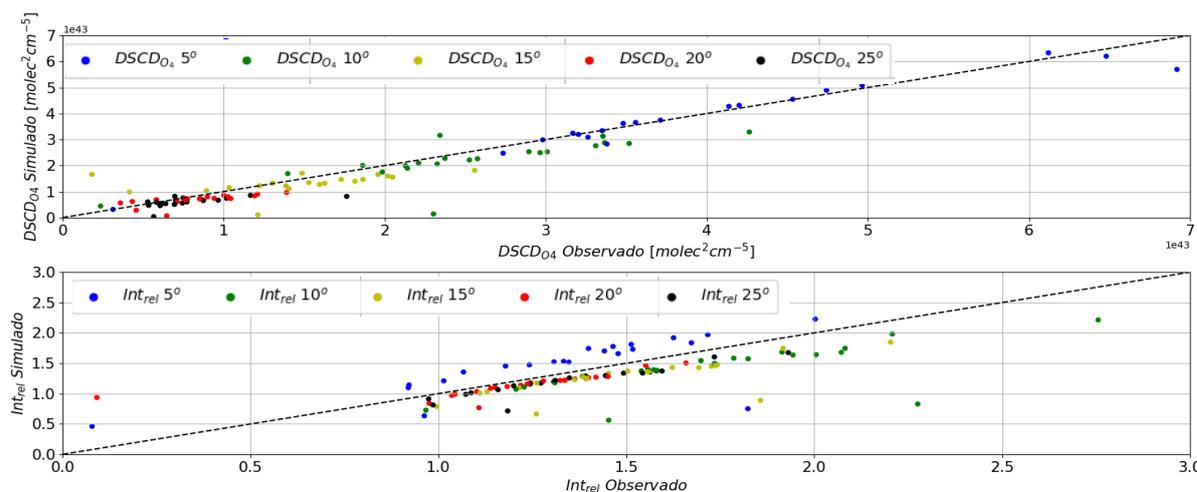


Figura. 6.5: Relação entre $DSCD'_{sO_4}$ e intensidades relativas simuladas e modeladas para os ângulos de 5° , 10° , 15° , 20° e 25° considerando os dias 245 e 246 da base de dados de Campo Grande com pouca presença de nuvens.

A partir de limiares definidos nas Figuras 6.2 e 6.3 com $d_s > 2,5$ e $\chi^2 < 1750$ foi estabelecido um filtro para os dados. Uma análise da correlação linear por mínimos quadrados entre as AOD_{477nm} obtidas pela AERONET (calculadas considerando o expoente de Ångström $\alpha_{440-870}$, e considerando os valores de AOD_{500nm}) e as AOD'_{s477nm} invertidas pelo sistema MAX-DOAS foi realizada com os dados não filtrados e após a aplicação do filtro (Figura 6.6). O painel

superior refere-se à correlação de todas $AOD'_{s_{477nm}}$ MAX-DOAS com valores menores que 5,0 com as $AOD'_{s_{477nm}}$ AERONET. O limite imposto às $AOD'_{s_{477nm}}$ MAX-DOAS em 5,0 foi necessário pois em alguns casos quando da ocorrência de nuvens as $AOD'_{s_{477nm}}$ MAX-DOAS apresentaram valores muito elevados. O painel inferior mostra a correlação com a aplicação dos limiares. Houve uma melhora na correlação, mas as grandezas d_s e χ^2 mostraram algumas limitações na filtragem, conforme discussão apresentada nas análises dos eventos 1 e 2 da Figura 6.1 a seguir.

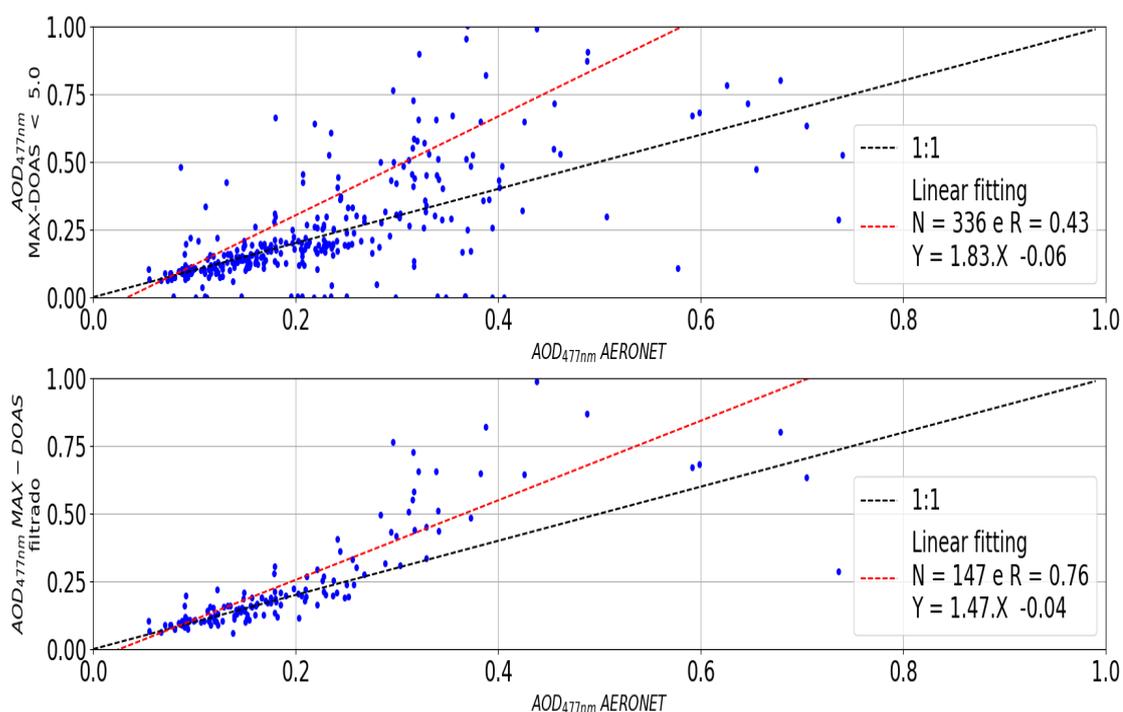


Figura. 6.6: Análise de correlação linear por mínimos quadrados considerando limiares estabelecidos a partir das Figuras 6.2 e 6.3 com $d_s > 2,5$ e $\chi^2 < 1750$. O painel superior refere-se às $AOD'_{s_{477nm}}$ MAX-DOAS inferiores a 5,0 e às $AOD'_{s_{477nm}}$ AERONET. O painel inferior mostra a correlação linear aplicados os limiares no d_s e no χ^2 .

6.1.2 Eventos de transporte de queima de biomassa

As Figuras 6.7 e 6.8 mostram os eventos 1 e 2 de aumento da AOD destacados na Figura 6.1. Os painéis 1 e 3 correspondem à variabilidade temporal dos valores observados das $DSCD's_{O_4}$ e respectivos erros e das intensidades relativas e o painel 2 corresponde à variabilidade temporal da AOD_{440nm} , da AOD_{500nm} e do expoente de Ångström $\alpha_{440-870nm}$ obtidos pela AERONET e das $AOD's_{477nm}$ invertidas a partir do instrumento MAX-DOAS filtrados com relação ao d_s e ao χ^2 .

Um primeiro aspecto verificado é que as magnitudes das $DSCD's_{O_4}$, com o aumento das concentrações de aerossóis, se aproximam para as diferentes elevações (Figuras 6.7 e 6.8 - painel 1). A razão física para tal fato está relacionada à redução do comprimento da trajetória da radiação na linha direta de visada do telescópio, conforme discussão feita na Subseção 2.4.1/Figura 2.11 (Wagner et al., 2004; Honninger et al., 2004). Em uma atmosfera limpa sem a presença de aerossóis, grande parte dos fótons atingindo o telescópio vem da trajetória direta horizontal. Na presença de aerossóis, a distribuição dos fótons se torna mais isotrópica, com trajetórias diretas menores. Para as intensidades relativas, com o aumento das concentrações de aerossóis, os valores para todas as elevações se aproximam da unidade. Na presença de aerossóis, os fótons perdem sua identidade direcional fazendo com que as intensidades se igualem para todas as elevações.

Outro aspecto que pode ser verificado a partir da variabilidade temporal das intensidades relativas é que quando da não ocorrência de nuvens, a variabilidade diária é regular enquanto que na ocorrência de nuvens tal regularidade é perdida. Relativamente às diferenças entre as intensidades relativas nas diferentes elevações, simulações realizadas neste trabalho a partir das parametrizações utilizadas por Wagner et al. (2011) (Figura 3.1) mostraram que quando da ocorrência de plumas elevadas os valores das intensidades relativas para elevações menores são reduzidas apresentando valores menores que para as elevações maiores. Tal efeito pode ser verificado nos dias em que a AOD aumenta.

Relativamente à aplicação do filtro, grande parte das $AOD'_{s_{477nm}}$ MAX-DOAS correspondentes às $DSCD'_{s_{O_4}}$ com erros elevados foram eliminadas. Porém em alguns casos, como nas últimas sequências dos dias 258 e 247, mesmo com erros elevados, as AOD's MAX-DOAS concordaram com as AOD's da AERONET. Considerando a análise realizada na Figura 5.8, as análises espectrais para as últimas sequências do dia apresentaram RMS maiores devido a inadequadas correções da *dark current*. Portanto, as inversões relativas às 3 últimas sequências do dia foram excluídas.

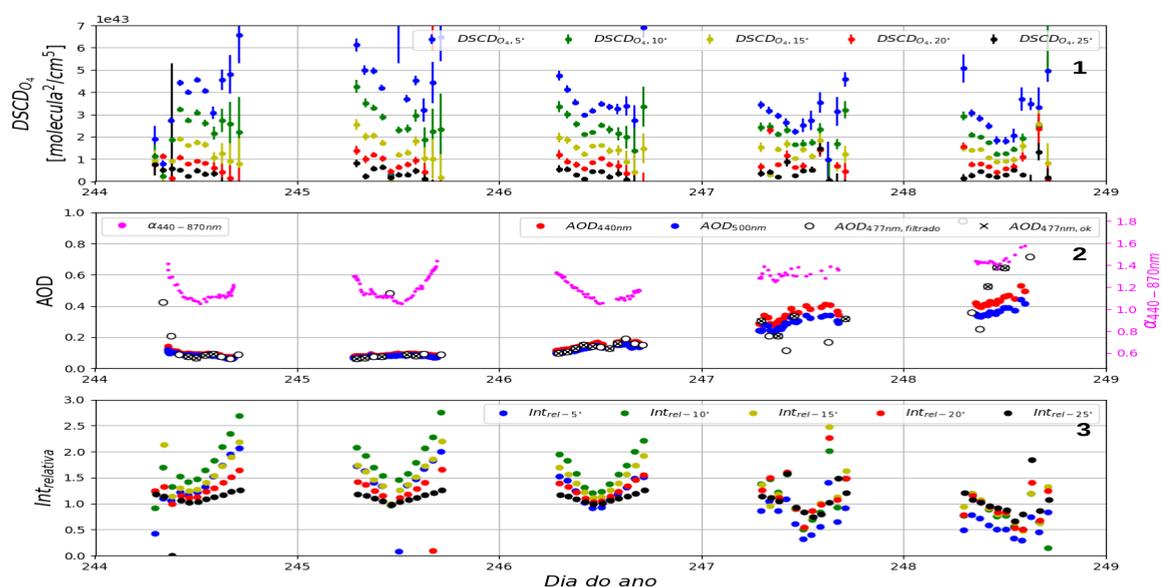


Figura. 6.7: Variabilidade temporal da AOD_{440nm} , AOD_{500nm} e do expoente de Ångström $\alpha_{440-870nm}$ medidas pela AERONET e AOD_{477nm} invertidas pela sistema MAX-DOAS com a aplicação do filtro (painel 2), $DSCD'_{s_{O_4}}$ e respectivos erros (painel 1) e intensidades relativas observadas (painel 3) durante o período entre os dias do ano 244 e 249.

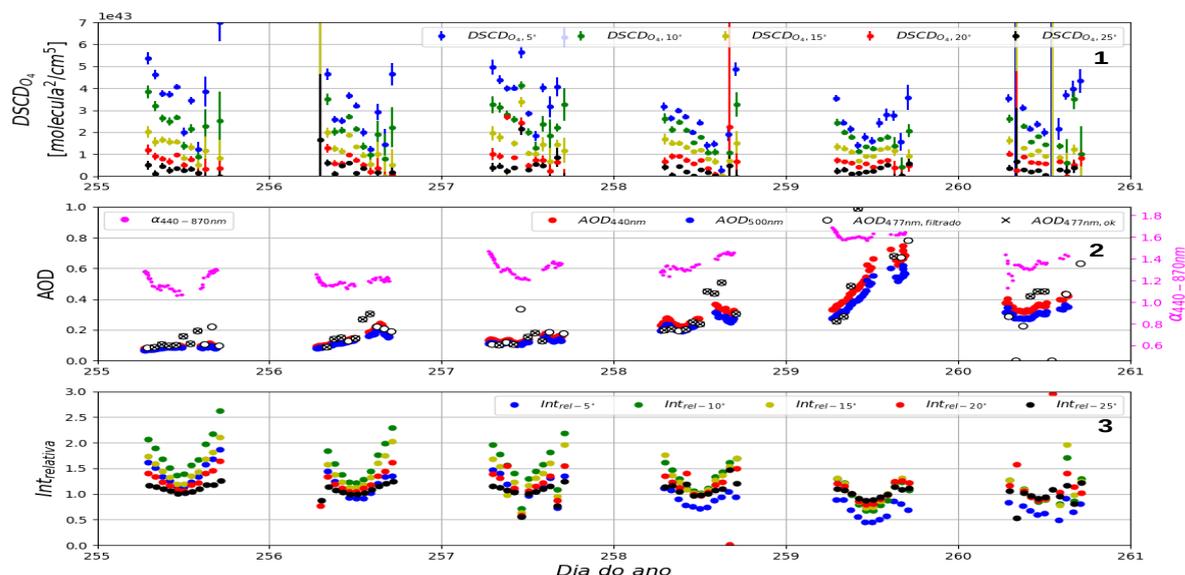


Figura. 6.8: Variabilidade temporal da AOD_{440nm} , AOD_{500nm} e do expoente de Ångström $\alpha_{440-870nm}$ medidas pela AERONET e AOD_{477nm} invertidas pela sistema MAX-DOAS com a aplicação do filtro (painel 2), $DSCD'_{SO_4}$ e respectivos erros (painel 1) e intensidades relativas observadas (painel 3) durante o período entre os dias do ano 255 e 261.

As Figuras 6.9 e 6.10 mostram a evolução temporal dos perfis verticais de aerossóis em 477nm obtidos a partir da técnica MAX-DOAS e considerando os filtros discutidos. Com o aumento das AOD's nos últimos dias em ambos os eventos, verifica-se um aumento nos coeficientes de extinção na altura aproximada de 1,0 e 2,0 km indicando a presença de uma pluma elevada. Para as situações em que os valores de AOD foram menores, predomina um perfil com coeficientes de extinção em superfície diferentes de zero porém com uma pluma mais tênue nas camadas superiores, indicando que a presença de aerossóis na atmosfera livre é recorrente durante o período analisado. A ausência de elevações menores durante as medidas permitiu uma maior sensibilidade às camadas mais elevadas, conforme discussões anteriores dos *Averaging Kernels*. No dia 247, por exemplo, com o aumento da AOD e a detecção da pluma elevada, os coeficientes de extinção em superfície foram a zero.

Dados de altura da CLP reportados em Aramis (2013) e do Rosário (2011) indicam que as plumas detectadas encontram-se na atmosfera livre. Resultados de perfis verticais de aerossóis obtidos através de sistemas Lidar reportados

em Marenco et al. (2016) e do Rosário (2011) mostram perfis similares para períodos na estação seca em regiões próximas à Amazônia.

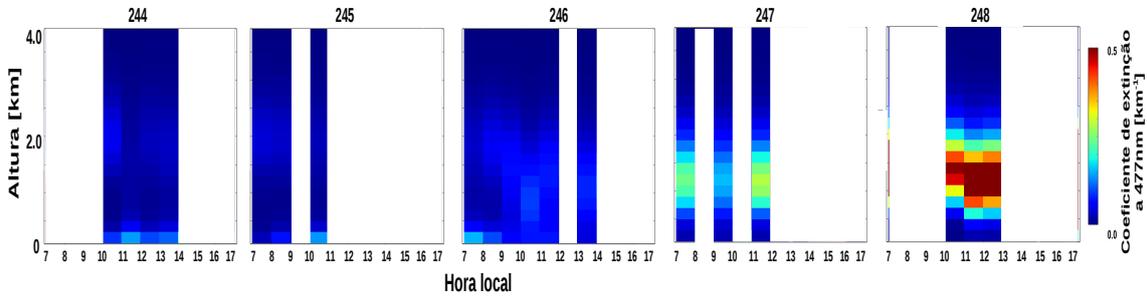


Figura. 6.9: Perfis verticais do coeficiente de extinção do aerossol em 477nm para o período entre os dias do ano 244 e 248 considerando o filtro estabelecido a partir do χ^2 e do d_s e a exclusão dos perfis relativos às 3 últimas sequências do dia.

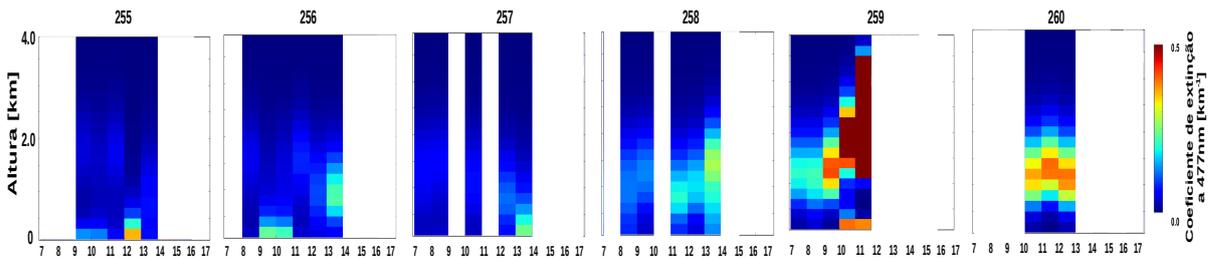


Figura. 6.10: Perfis verticais do coeficiente de extinção do aerossol em 477nm para o período entre os dias do ano 255 e 261 considerando o filtro estabelecido a partir do χ^2 e do d_s e a exclusão dos perfis relativos às 3 últimas sequências do dia.

Com o intuito de identificar possíveis regiões fonte de aerossóis, focos de calor (associados a atividades de queima de biomassa) detectados pelos sensores MODIS a bordo dos satélites Terra e Aqua foram sobrepostos com trajetórias reversas de 6 dias modeladas pelo HYSPLIT cruzando Campo Grande ao meio dia a 1,5 km de altitude. As Figuras 6.11 e 6.12 mostram esta análise para dois dias de cada evento analisado. Nos dias 244 e 255 com baixos valores de AOD, as trajetórias reversas a partir do segundo e terceiro dia se encontram em regiões por sobre o pacífico sul indicando a entrada de frentes frias com ar mais limpo vindos do Sul. Para os dias 248 e 259 com altos valores de AOD, as trajetórias reversas indicam a entrada de massas de ar vindas de regiões com mais focos de calor associados à queima de biomassa da região sul amazônica e da região sudeste do Brasil.

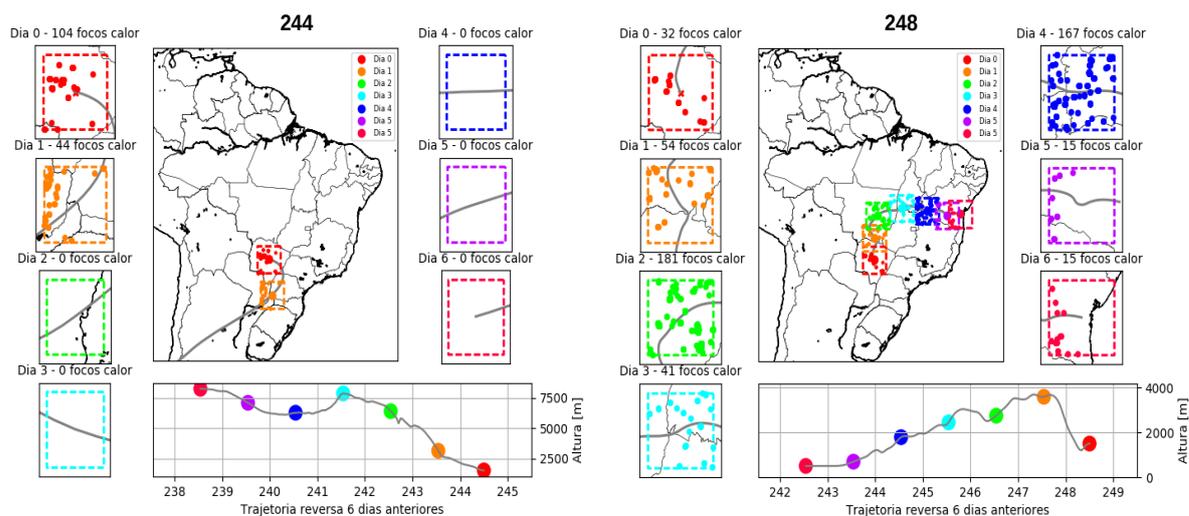


Figura. 6.11: Trajetórias reversas para 6 dias anteriores começando no dia 244 e no dia 248 ao meio dia e a 1,5 km de altitude sobre Campo Grande. Detalhes de cada dia são indicados nas caixas menores onde os círculos coloridos representam focos de calor detectados pelo sensor MODIS a bordo dos satélites Terra e Aqua tanto para períodos noturnos como diurnos. Para os 5 últimos dias anteriores ao dia 244, as caixas estão localizadas no Sul da Argentina e Chile e no Oceano Pacífico.

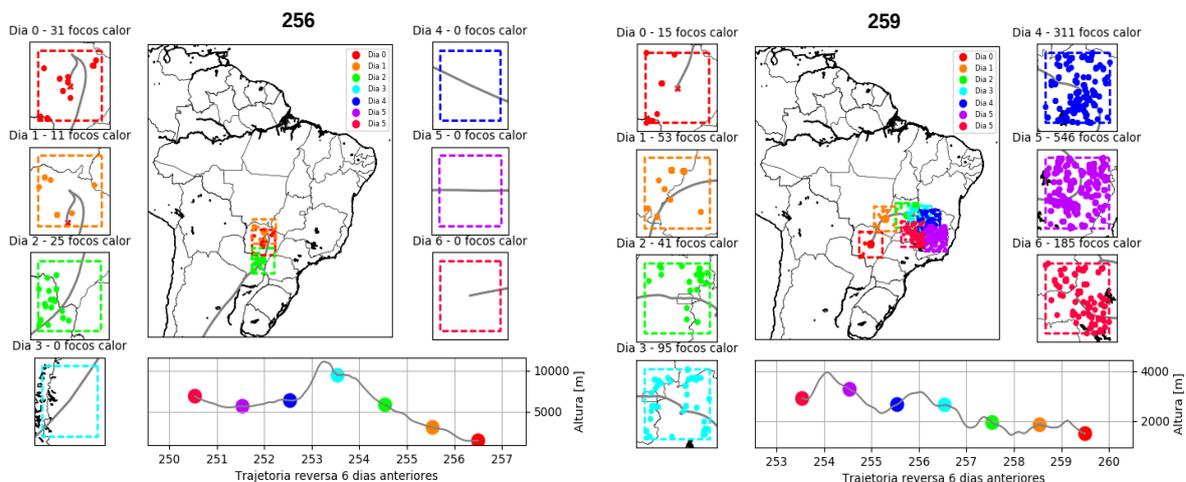


Figura. 6.12: Trajetórias reversas para 6 dias anteriores começando no dia 256 e no dia 259 ao meio dia e a 1,5 km de altitude sobre Campo Grande. Detalhes de cada dia são indicados nas caixas menores onde os círculos coloridos representam focos de calor detectados pelo sensor MODIS a bordo dos satélites Terra e Aqua tanto para períodos noturnos como diurnos. Para os 4 últimos dias anteriores ao dia 256, as caixas estão localizadas no Sul da Argentina e Chile e no Oceano Pacífico.

Uma outra avaliação qualitativa da distribuição horizontal de AOD_{550nm} detectada pelos sensores MODIS a bordo dos satélites Terra e Aqua por sobre a América do Sul e no entorno do local de medições do sistema MAX-DOAS foi realizada (Figuras 6.13 e 6.14). Nos dias 244 e 256 para ambos os sensores, há ocorrência de altos valores de AOD_{550nm} em regiões localizadas no sudoeste da Amazônia porém sem o estabelecimento de condições de transporte. Nos dias 248 e 259, um canal de transporte na direção noroeste-sudeste pode ser verificado.

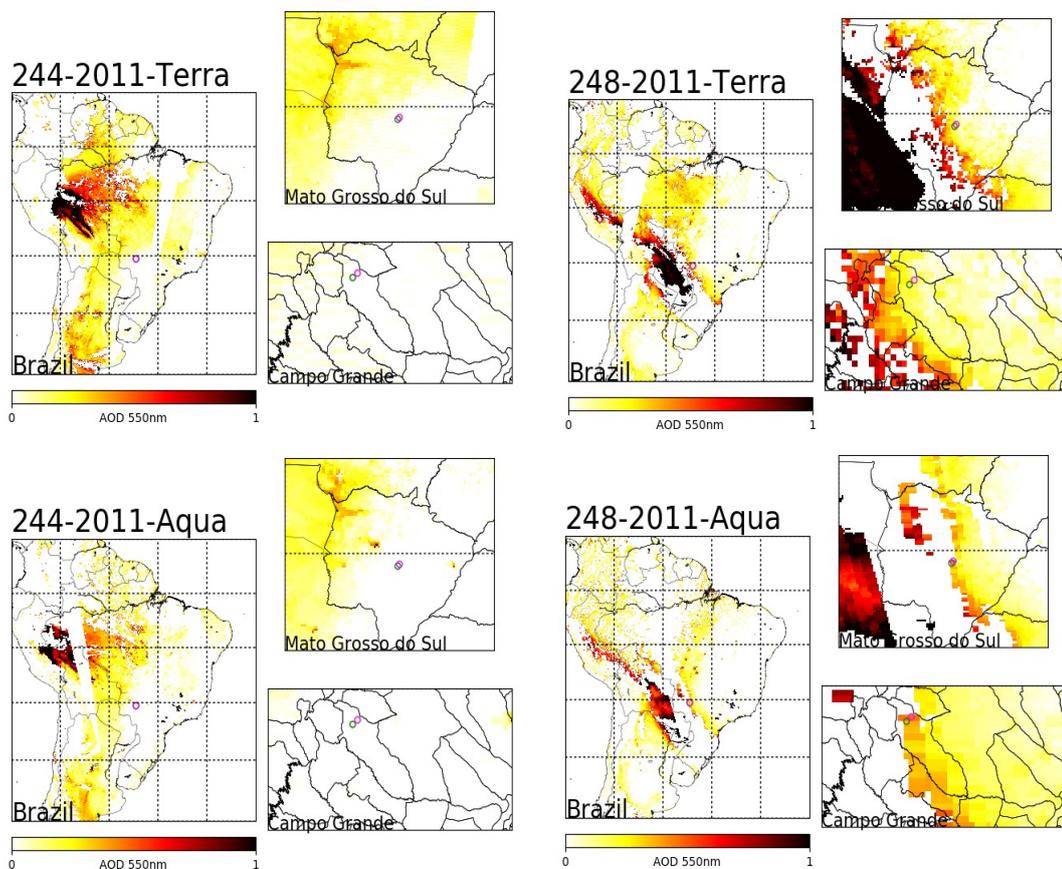


Figura. 6.13: Distribuição espacial de AOD_{550nm} detectadas pelo sensores MODIS a bordo dos satélites Terra e Aqua nos dias 244 e 248. Os horários de passagem aproximados são de 10:30 e 13:30 hora local para o MODIS/Terra e o MODIS/Aqua, respectivamente. Os enquadramentos destacam, respectivamente o Brasil, o Mato Grosso do Sul e a cidade de Campo Grande com o círculo em verde indicando o local de medições MAX-DOAS e o círculo em rosa indicando o local de medições AERONET.

6.1.3 Comparativo com o sensor CALIOP/CALIPSO

Objetivando comparar os resultados deste trabalho com dados do sensor CALIOP a bordo do satélite CALIPSO, dados de perfis verticais de coeficientes de extinção a 532nm detectados por tal sensor foram avaliados. Inicialmente buscaram-se dados pontuais de perfis próximos a Campo Grande, no entanto, foram identificados pouquíssimos pontos com distâncias maiores que 300km. Assim, o comparativo foi realizado com dados médios mensais relativos ao mês de setembro considerando os anos de 2000 a 2016. O produto refere-se a dados nível 3 do sensor CALIOP/CALIPSO nos quais a partir de dados nível 2 filtrados com relação à presença de nuvens são determinadas as médias

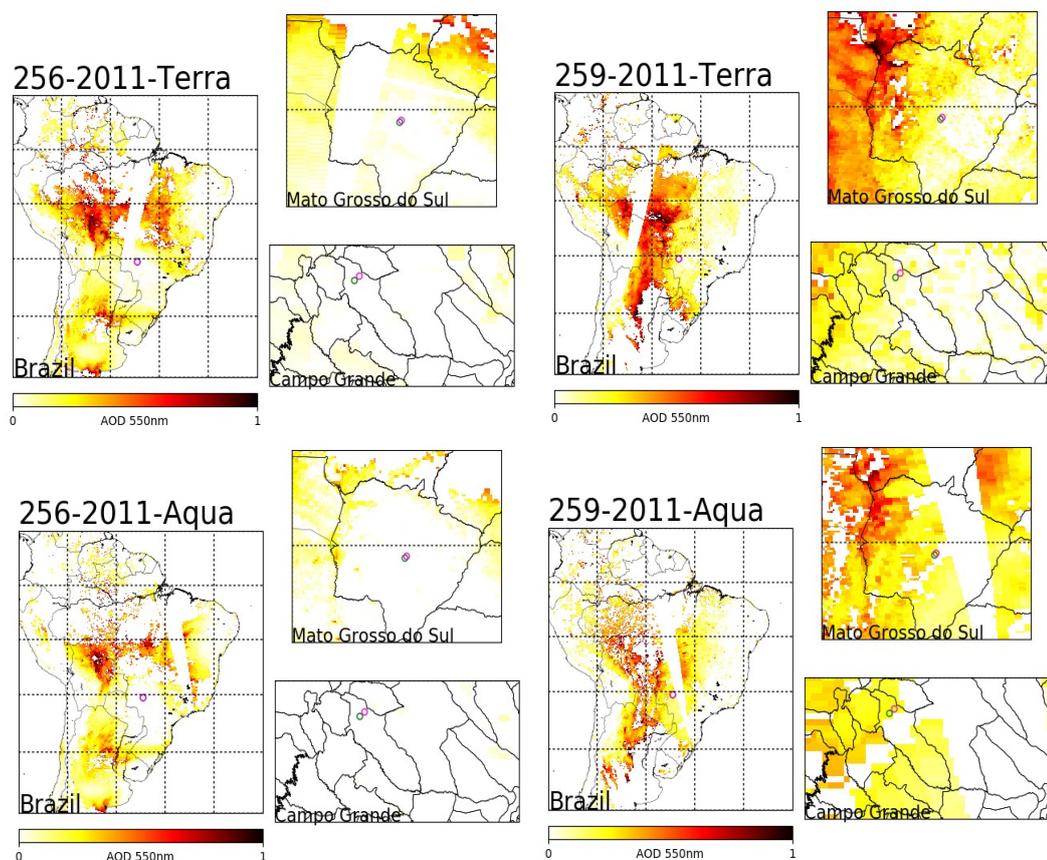


Figura. 6.14: Distribuição espacial de AOD_{550nm} detectadas pelo sensores MODIS a bordo dos satélites Terra e Aqua nos dias 256 e 259. Os horários de passagem aproximados são de 10:30 e 13:30 hora local para o MODIS/Terra e o MODIS/Aqua, respectivamente. Os enquadramentos destacam, respectivamente o Brasil, o Mato Grosso do Sul e a cidade de Campo Grande com o círculo em verde indicando o local de medições MAX-DOAS e o círculo em rosa indicando o local de medições AERONET.

mensais em uma grade regular. Na medição dos perfis nível 2, os horários aproximados de passagem nas proximidades de Campo Grande no período noturno e diurno são, respectivamente, 05:00 e 17:00 UTC.

Para o comparativo, todos os perfis verticais invertidos pelo sistema MAX-DOAS em que as AOD's apresentaram concordância com a AERONET (até 5%) e considerados os filtros discutidos anteriormente foram utilizados para a determinação de um perfil médio com os correspondentes desvios padrão (Figura 6.15). A Figura 6.16 mostra os perfis verticais médios de coeficientes de extinção em 532nm para os meses de setembro considerando os anos de 2000 a 2016 do sensor CALIOP. Os painéis laterais mostram os perfis médios

correspondentes às posições indicadas no painel central.

Um aspecto relevante neste comparativo refere-se à necessidade da convolução dos perfis verticais de aerossóis detectados pelo sensor CALIOP/CALIPSO para a resolução vertical do processo de inversão dada pelos *Averaging Kernels*. Tal procedimento não foi realizado pois como consideramos um perfil vertical médio de aerossóis invertido a partir de toda a base de dados filtrada de Campo Grande, a admissão de um *Averaging Kernel* médio não faria sentido. No entanto, conforme resultados do processo de convolução realizados em Yilmaz (2012); Clémer et al. (2010); Nasse (2014) em medidas simultâneas entre MAX-DOAS e sistemas LIDAR, os picos de coeficientes de extinção de aerossóis mais elevados são suavizados sobremaneira e os picos localizados em alturas abaixo de 2 km são deslocados para alturas menores (devido a baixa resolução vertical em altos níveis na inversão MAX-DOAS). Realizado tal processo, a concordância com os resultados obtidos neste trabalho seria maior.

É possível verificar que em localizações a leste de Campo Grande, os picos de coeficientes de extinção associados a plumas de fumaça aparecem apenas em latitudes mais baixas (próximas às regiões fonte do Sul da Amazônia). A oeste de Campo Grande, as plumas foram detectadas em altitudes entre 1,5 e 3,0 km de altura. Comparados com as inversões do MAX-DOAS, os picos de fumaça foram encontrados a altitudes mais baixas e podem ser atribuídas à menor sensibilidade da técnica em altos níveis. No entanto, a partir dos desvios padrões, podemos verificar que plumas com picos similares aos resultados deste trabalho também ocorrem.

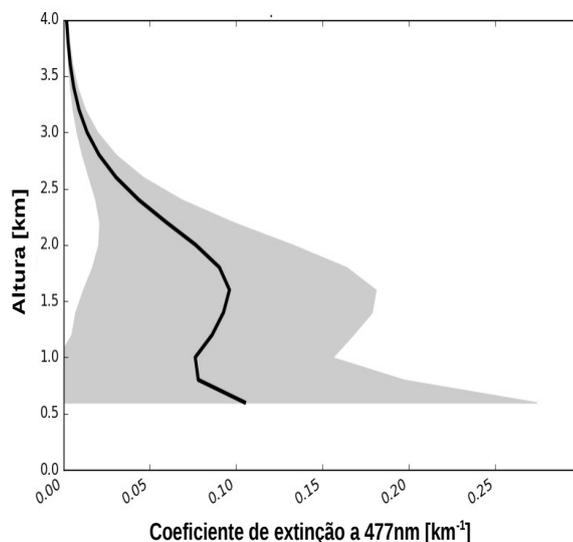


Figura. 6.15: Valor médio (linha em preto) e desvio padrão (áreas sombreadas em cinza) dos perfis verticais de aerossóis em 477nm considerando apenas perfis verticais em concordância com a AERONET e que passaram nos filtros anteriormente discutidos.

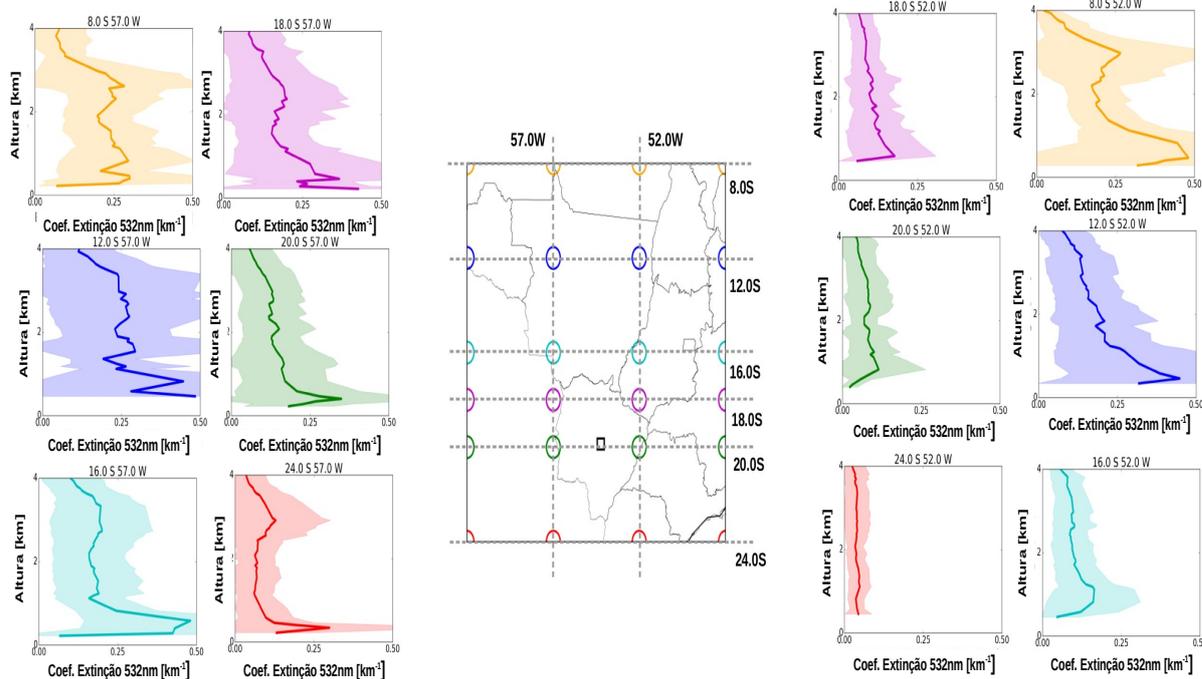


Figura. 6.16: Perfis verticais de coeficientes de extinção em 532nm detectados pelo satélite CALIPSO desde 2006 a 2016 considerando os meses de setembro. As linhas coloridas são os perfis médios e as áreas sombreadas representam o desvio padrão relacionado a cada posição geográfica indicada no painel central.

6.2 Base de dados de Heidelberg

Para a base de dados de Heidelberg houve a possibilidade de análise de dados em outras janelas espectrais conforme a Tabela 5.1. Os resultados referentes à qualidade da análise espectral foram apresentados no Capítulo 5 para o cenário no intervalo de 460-490 nm visando o comparativo com os dados de Campo Grande. Para os outros cenários de Heidelberg, a análise espectral considerando as janelas entre 550-587 nm e 425-490 nm apresentaram qualidade similar ao caso do cenário em 460-490 nm. Para o caso do cenário entre 350-375 nm, os erros relativos e os RMS's para as $DSCD'_{sO_4}$ apresentaram magnitudes similares ao caso do cenário entre 460-490 nm para Campo Grande porém com variabilidade menor considerando toda a base de dados de Heidelberg. Os motivos estão relacionados às maiores variabilidades espectrais das seções de choque de absorção no ultravioleta, conforme discussão anterior. No entanto, este aumento nos erros não inviabilizou a qualidade do processo de inversão conforme Figura 6.17. Considerando que os resultados em termos da análise espectral para a base de dados de Heidelberg foram bons, nesta seção, os resultados discutidos serão focados nos perfis verticais invertidos.

Com a determinação das DSCD's a partir da análise espectral, as inversões dos perfis verticais foram realizadas para o NO_2 considerando o intervalo espectral entre 425-490 nm e para os aerossóis considerando os intervalos espectrais entre 350-375 nm, 460-490 nm e 550-587 nm e para os aerossóis considerando o intervalo espectral entre 460-490 nm com a utilização das $DSCD'_{sO_4}$ e adicionalmente as intensidades relativas. No resultado final em termos da análise espectral e da inversão dos perfis verticais houve a possibilidade de comparação com resultados obtidos previamente por um aluno do grupo DOAS que trabalhou com os mesmos dados considerando os intervalos espectrais de 460-490 nm para os aerossóis e de 425-490 nm para o NO_2 . Os resultados finais apresentaram boa concordância.

Objetivando ilustrar a qualidade do processo de inversão de todos os cenários espectrais analisados para os perfis verticais de aerossóis e NO_2 a partir

da grandeza χ^2 , a Figura 6.17 mostra os valores das densidades ópticas do O_4 simuladas e observadas para os intervalos espectrais de 350-375 nm, 460-490 nm e 550-587 nm para a inversão dos perfis verticais de aerossóis considerando apenas as $DSCD'_{sO_4}$ (painéis 1, 2 e 3), as $DSCD'_{sNO_2}$ simuladas e observadas para o cenário de 425-490 nm para a inversão dos perfis verticais do NO_2 (painel 4) e das intensidades relativas e densidades ópticas do O_4 simuladas e observadas para o cenário de 460-490 nm para a inversão dos perfis verticais de aerossóis considerando as intensidades relativas e as $DSCD'_{sO_4}$ (painéis 5 e 6). Nos casos em que apenas as DSCD's foram utilizadas, painéis 1, 2, 3 e 4, a qualidade da inversão foi alta enquanto para o uso das intensidades relativas em conjunto às $DSCD'_{sO_4}$ a qualidade da inversão em termos gerais foi reduzida.

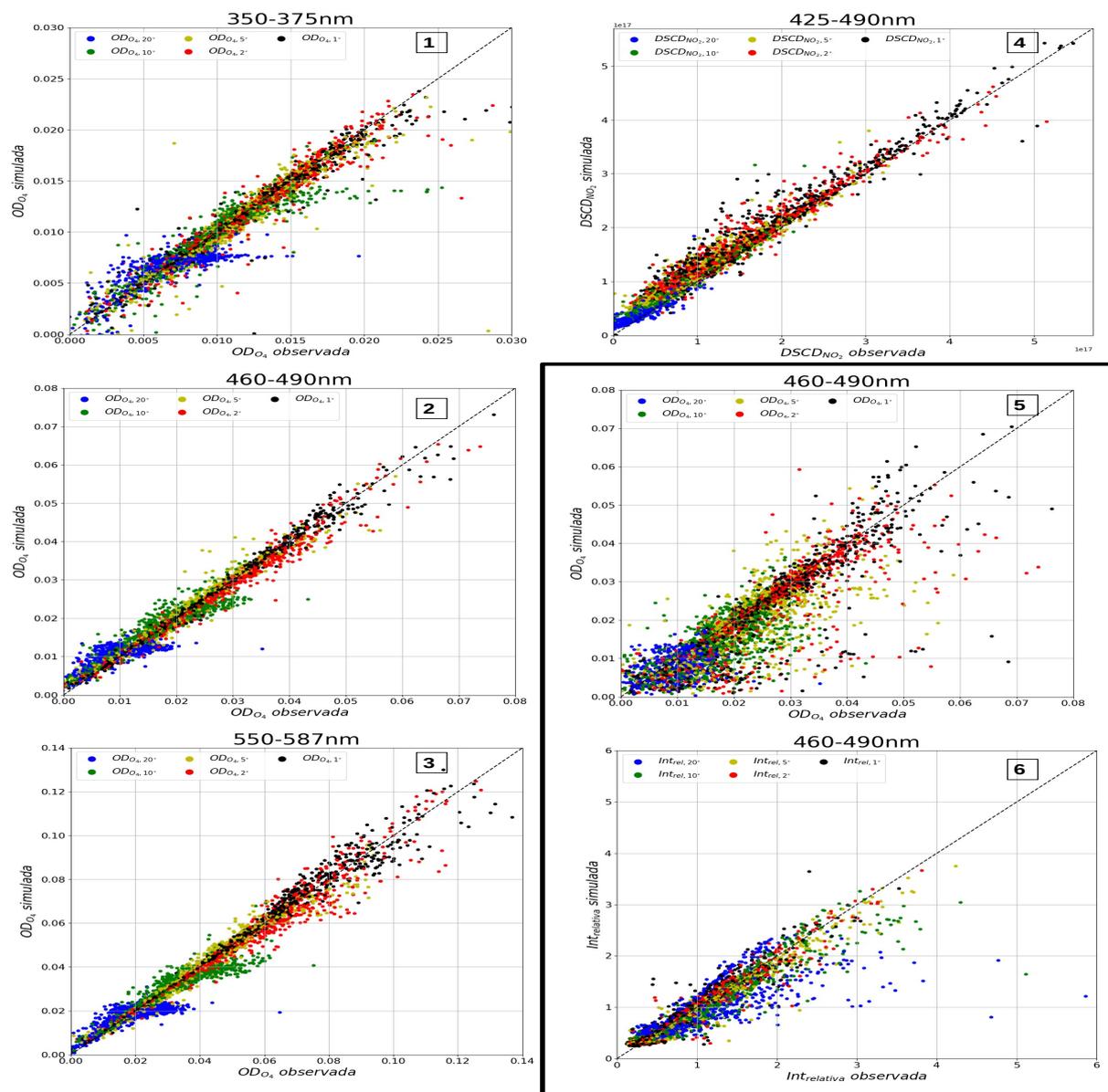


Figura. 6.17: Relação entre densidades ópticas, $DSCD's$ e intensidades relativas simuladas e observadas: Painéis 1, 2 e 3 mostram as densidades ópticas do O_4 para os cenários de análise nos intervalos espectrais entre 350-375 nm, 460-490 nm e 550-587 nm para a inversão dos perfis verticais de aerossóis a partir das $DSCD's_{O_4}$. Painel 4 mostra as $DSCD's_{NO_2}$ para o intervalo espectral entre 425-490 nm para a inversão dos perfis verticais de NO_2 . Painéis 5 e 6 mostram as densidades ópticas do O_4 e as intensidades relativas para o cenário de análise no intervalo espectral entre 460-490 nm para a inversão dos perfis verticais de aerossóis. Os painéis 5 e 6 destacados referem-se ao mesmo processo de inversão com a utilização das $DSCD's_{O_4}$ e intensidades relativas similarmente ao caso de Campo Grande. Em todos os casos, os ângulos de observação foram 1° , 2° , 5° , 10° , 20° e 90° , com os espectros a 90° utilizados como referência.

6.2.1 Comparativo das inversões com a utilização apenas das $DSCD'_{s_{O_4}}$ e com a utilização das intensidades relativas

Uma primeira análise que os dados de Heidelberg possibilitou foi o comparativo entre os perfis verticais de aerossóis considerando apenas as $DSCD'_{s_{O_4}}$ e considerando adicionalmente as intensidades relativas. A Figura 6.18 mostra a variabilidade temporal das $AOD'_{s_{477nm}}$ invertidas através das $DSCD'_{s_{O_4}}$ (painel a esquerda) e invertidas através das $DSCD'_{s_{O_4}}$ e das intensidades relativas e a variabilidade das $AOD'_{s_{550nm}}$ detectadas pelos sensores MODIS a bordo dos satélites Terra e Aqua com proximidades de até 20 km com o local das medidas MAX-DOAS. As barras verticais das $AOD'_{s_{550nm}}$ referem-se aos desvios padrão da média de todos valores de $AOD'_{s_{550nm}}$ dentro do raio de 20 km. O evento destacado em verde será analisado a seguir com relação às variabilidades das $DSCD'_{s_{O_4}}$, das intensidades relativas e dos perfis verticais de aerossóis invertidos.

A concordância entre os $AOD'_{s_{477nm}}$ invertidas pela técnica MAX-DOAS e as $AOD'_{s_{550nm}}$ detectadas pelos sensores MODIS/Terra e MODIS/Aqua foi boa considerando os poucos pontos disponíveis totalizando 14 pontos. A inclusão das intensidades relativas aumentou de forma geral as $AOD'_{s_{477nm}}$ invertidas porém com valores mais realistas quando comparados ao caso de Campo Grande. A utilização de elevações de observação mais baixas garante uma maior sensibilidade às camadas próximas da superfície com *Averaging Kernels* menos influenciados pelas camadas superiores. Nos dias 92 e 103 a análise das intensidades relativas quanto à regularidade da variação temporal (critério utilizado para a base de dados de Campo Grande para a identificação de nuvens) mostrou que a presença de nuvens foi baixa (Figura 6.19 mostrando apenas o dia 103). Em consequência, para estes dias as diferenças entre as AOD's invertidas considerando apenas as $DSCD'_{s_{O_4}}$ e adicionalmente as intensidades relativas foi pequena com exceção de alguns pontos com AOD's mais elevadas para os perfis invertidos a partir das intensidades relativas.

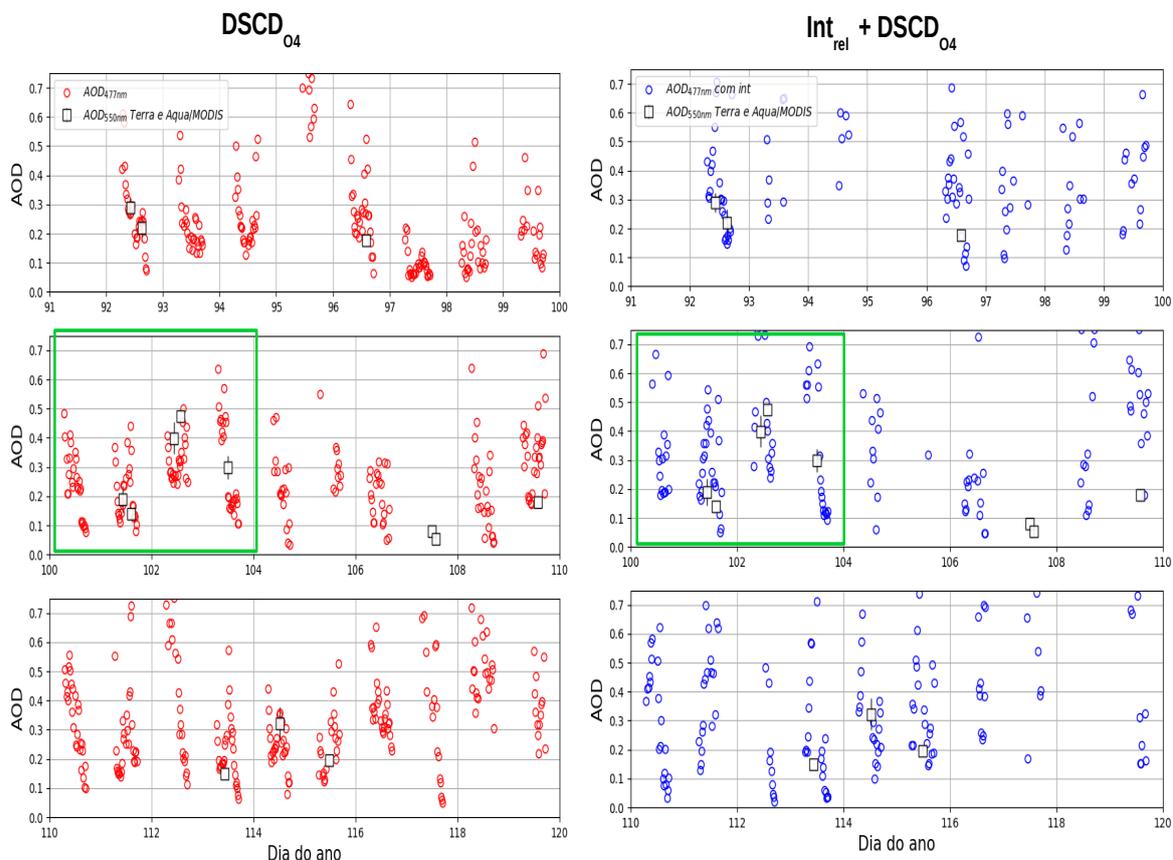


Figura. 6.18: Variabilidade temporal das $AOD'_{s_{477nm}}$ invertidas através das $DSCD'_{s_{O_4}}$ (painel a esquerda) e invertidas através das $DSCD'_{s_{O_4}}$ e das intensidades relativas (painel a direita) e a variabilidade das $AOD'_{s_{550nm}}$ detectadas pelos sensores MODIS/Terra e MODIS/Aqua com proximidades de até 20 km com o local das medidas MAX-DOAS durante o mês de abril de 2014. As barras verticais das $AOD'_{s_{550nm}}$ referem-se aos desvios padrão da média de todos valores de $AOD'_{s_{550nm}}$ dentro do raio de 20 km.

O evento destacado em verde na Figura 6.18 é mostrado na Figura 6.19 em conjunto às variações das $DSCD'_{s_{O_4}}$ (painel 1), das intensidades relativas (painel 2) e dos perfis invertidos a partir das $DSCD'_{s_{O_4}}$ (painel 3) e adicionadas as intensidades relativas (painel 4). Comparativamente à base de dados de Campo Grande, os dados de $DSCD'_{s_{O_4}}$ apresentam erros relacionados à Análise Espectral bem menores (barras verticais quase nulas no painel 1). Outra diferença é a maior resolução temporal dos dados de Heidelberg com sequências realizadas a cada 15 minutos enquanto em Campo Grande as sequências de medidas foram realizadas em intervalos de 1 hora.

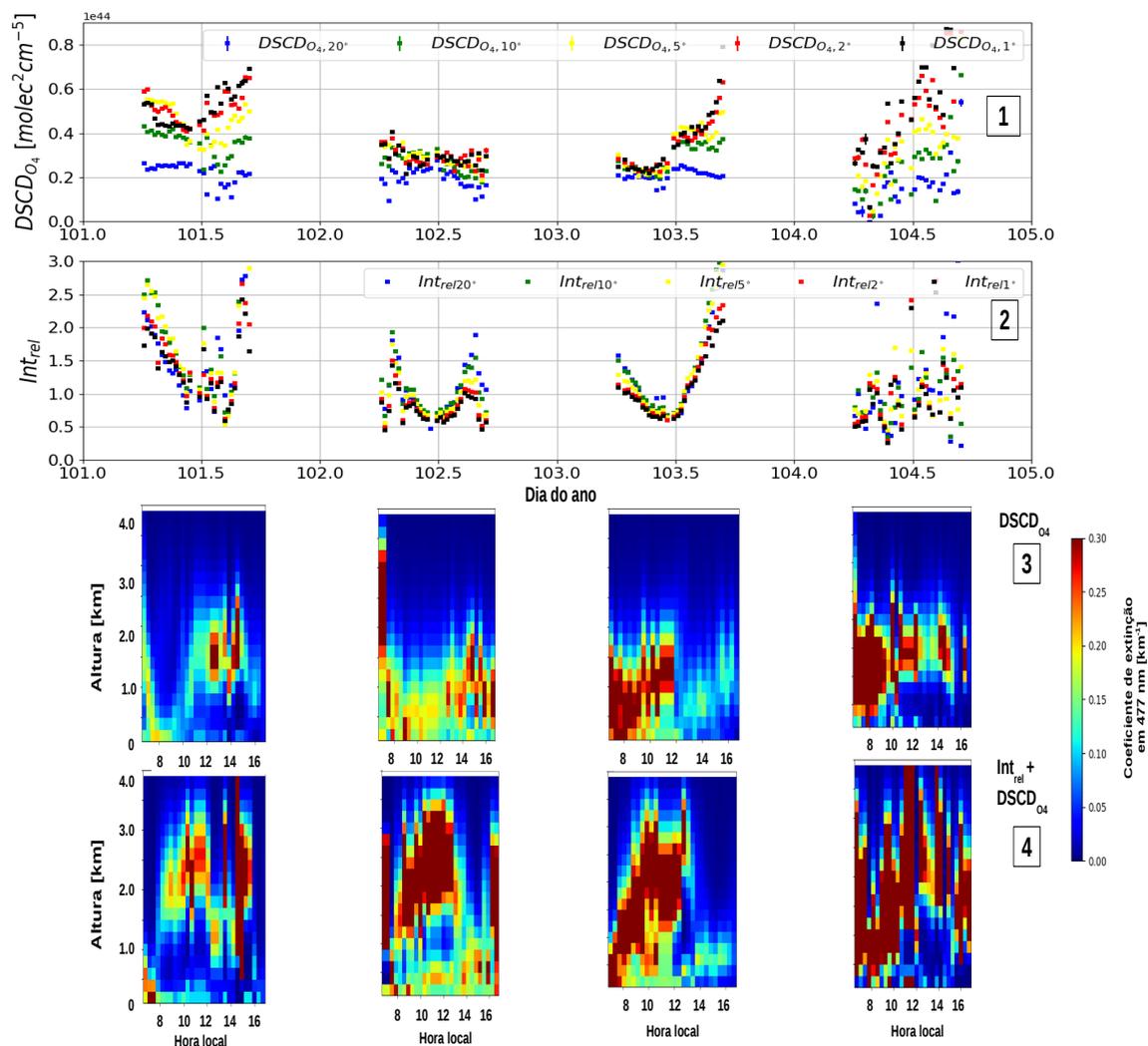


Figura. 6.19: Evento destacado em verde na Figura 6.18 em conjunto às variações das $DSCD's_{O_4}$ (painel 1), das intensidades relativas (painel 2) e dos perfis verticais invertidos a partir das $DSCD's_{O_4}$ (painel 3) e utilizando também as intensidades relativas (painel 4).

No dia 101 pela manhã a variabilidade temporal das intensidades relativas apresentou comportamento regular com exceção de alguns poucos pontos indicando a presença de nuvens esparsas. Tais nuvens foram detectadas pelas inversões a partir das $DSCD's_{O_4}$ e das intensidades relativas porém não identificadas pelas inversões utilizando apenas as $DSCD's_{O_4}$. Verifica-se que nas camadas mais próximas da superfície, as duas inversões apresentaram comportamento aproximadamente similar. Já pela tarde as regularidades temporais são perdidas tanto para as $DSCD's_{O_4}$ como para as intensidades relativas e em ambos os casos são detectados altos valores de coeficiente de extinção em

camadas mais elevadas. Porém, as alturas nas quais os altos valores de coeficientes de extinção são identificados pelas duas inversões são diferentes, com a inversão a partir das $DSCD'_{sO_4}$ em alturas entre 1,0 e 2,0 km enquanto que para a inversão a partir das $DSCD'_{sO_4}$ e das intensidades relativas em alturas entre 2,0 e 3,0 km. Isso é explicado pelas funções peso das duas grandezas, com as intensidades relativas apresentando maior sensibilidade às camadas superiores (Figura 3.3).

No dia 102 pela manhã o comportamento das intensidades relativas foi similar ao dia 101 pela manhã com alguns pontos fora da regularidade temporal porém com valores mais próximos da unidade como consequência do aumento das $AOD's$ conforme a Figura 6.18 e as aproximações das $DSCD'_{sO_4}$ no painel 1 na Figura 6.19. Neste dia é possível identificar o desenvolvimento da camada limite planetária para ambos os casos. Em camadas abaixo de 1,0 km os perfis verticais invertidos de aerossóis apresentam comportamento temporal similar em ambos os casos mostrando que a despeito do uso das intensidades relativas, as concentrações de aerossóis nas camadas próximas à superfície são bem identificadas mesmo na presença de nuvens. Tal aspecto mostra que o uso conjunto de ambas inversões possibilita a identificação de nuvens e aerossóis separadamente.

No dia 103 o período da manhã é caracterizado por altos valores de coeficientes de extinção e o período da tarde apresentando baixos valores de AOD. Próximo ao meio dia, algumas descontinuidades temporais tanto nas $DSCD'_{sO_4}$ como nas intensidades relativas fazem com que as inversões a partir das $DSCD'_{sO_4}$ e das intensidades apresentem altos valores de coeficientes de extinção acima de 2 km. No período da tarde, a redução das aproximações entre as $DSCD'_{sO_4}$ indica a redução da AOD. Para as intensidades relativas, no período da tarde o comportamento temporal é regular e com valores para todas as elevações muito próximos em contraposição ao esperado. Conforme discussão apresentada na Figura 2.12, a ocorrência de frações de cobertura de nuvens próximas de 100% promovem uma perda da identidade direcional das intensidades e um aumento dos valores das $DSCD'_{sO_4}$ para todas as elevações.

Tal situação é verificada para as $DSCD'_{s_{O_4}}$ e para as intensidades relativas indicando que nuvens altas posicionadas acima de 4 km podem ter ocorrido no período da tarde.

No dia 104 durante todo o dia, a irregularidade temporal das intensidades relativas indicam alta presença de nuvens conforme os perfis invertidos a partir das $DSCD'_{s_{O_4}}$ e das intensidades relativas.

6.2.2 Comparativo das inversões no ultravioleta e no visível

Considerando as janelas espectrais entre 350-375 nm e 550-587 nm foi realizada uma análise visando avaliar as dependências espectrais entre as AOD's invertidas. A Figura 6.20 mostra as variabilidades temporais das $AOD'_{s_{360nm}}$ e das $AOD'_{s_{577nm}}$ invertidas e os dias 97 e 102 destacados em verde a serem avaliados a seguir a partir dos perfis verticais invertidos. De forma geral, as $AOD'_{s_{360nm}}$ e $AOD'_{s_{577nm}}$ apresentam valores próximos indicando pouca dependência espectral com predominância de aerossóis com diâmetros maiores em situações de *background*. No dia 97 a ocorrência de nuvens foi alta durante todo o dia (situação indicada na Figura 6.18 pelas diferenças entre as $AOD'_{s_{477nm}}$ invertidas a partir das $DSCD'_{s_{O_4}}$ e as invertidas com a adição das intensidades relativas) e a dependência espectral a partir dos valores das $AOD'_{s_{360nm}}$ e das $AOD'_{s_{577nm}}$ foi baixa. No dia 102, as diferenças entre as AOD's foram maiores indicando a predominância de aerossóis com diâmetros menores.

A Figura 6.21 mostra as $AOD'_{s_{360nm}}$ e as $AOD'_{s_{577nm}}$ (painel superior) e os perfis verticais invertidos a partir das $DSCD'_{s_{360nm}}$, das $DSCD'_{s_{577nm}}$ e das $DSCD'_{s_{477nm}}$ em conjunto às intensidades relativas para os dias 97 e 102 destacados na Figura 6.20. Os perfis invertidos a partir das $DSCD'_{s_{477nm}}$ em conjunto às intensidades relativas indicam que mesmo na presença de nuvens as $AOD'_{s_{360nm}}$ e as $AOD'_{s_{577nm}}$ são representativas das camadas abaixo de 2,0 km. Os perfis invertidos a partir das $DSCD'_{s_{O_4}}$ em 360 nm apresentaram mais descontinuidades devido aos erros mais elevados na etapa da Análise Espectral. Para o dia 97, a dependência espectral foi baixa entre as AOD's indicando uma situação de *background* com predominância de aerossóis com diâmetros

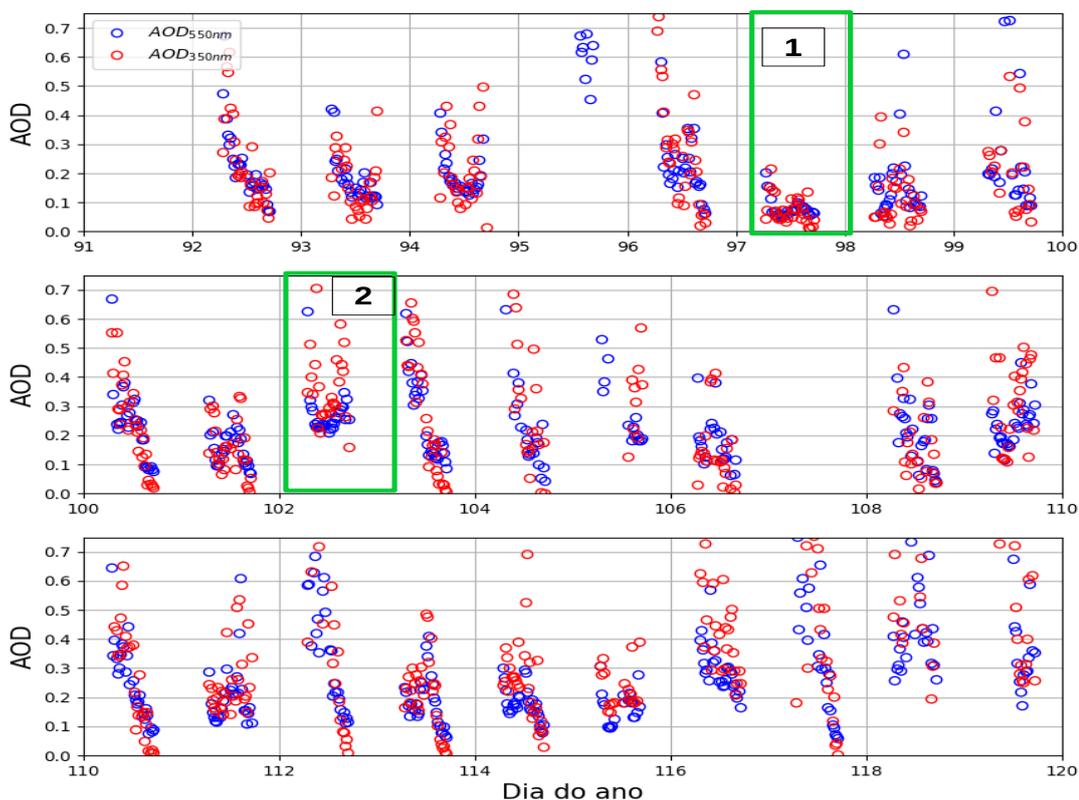


Figura. 6.20: Variabilidade temporal das $AOD'_{s_{360nm}}$ e das $AOD'_{s_{577nm}}$ determinadas a partir dos perfis verticais invertidos com as $DSCD'_{s_{360nm}}$ e com as $DSCD'_{s_{577nm}}$. Os dias 97 e 102 são destacados nos quadros em verde para posterior análise dos perfis verticais.

maiores enquanto para o dia 102 a dependência espectral foi alta indicando a presença de aerossóis com diâmetros menores associados a emissões locais. Apesar dos comprimentos de onda utilizados para a inversão serem muito próximos quando comparados aos valores utilizados como referência pela AERONET (440-870nm conforme análises para a base de dados de Campo Grande), as AOD's determinadas a partir dos perfis invertidos possibilitam tais análises.

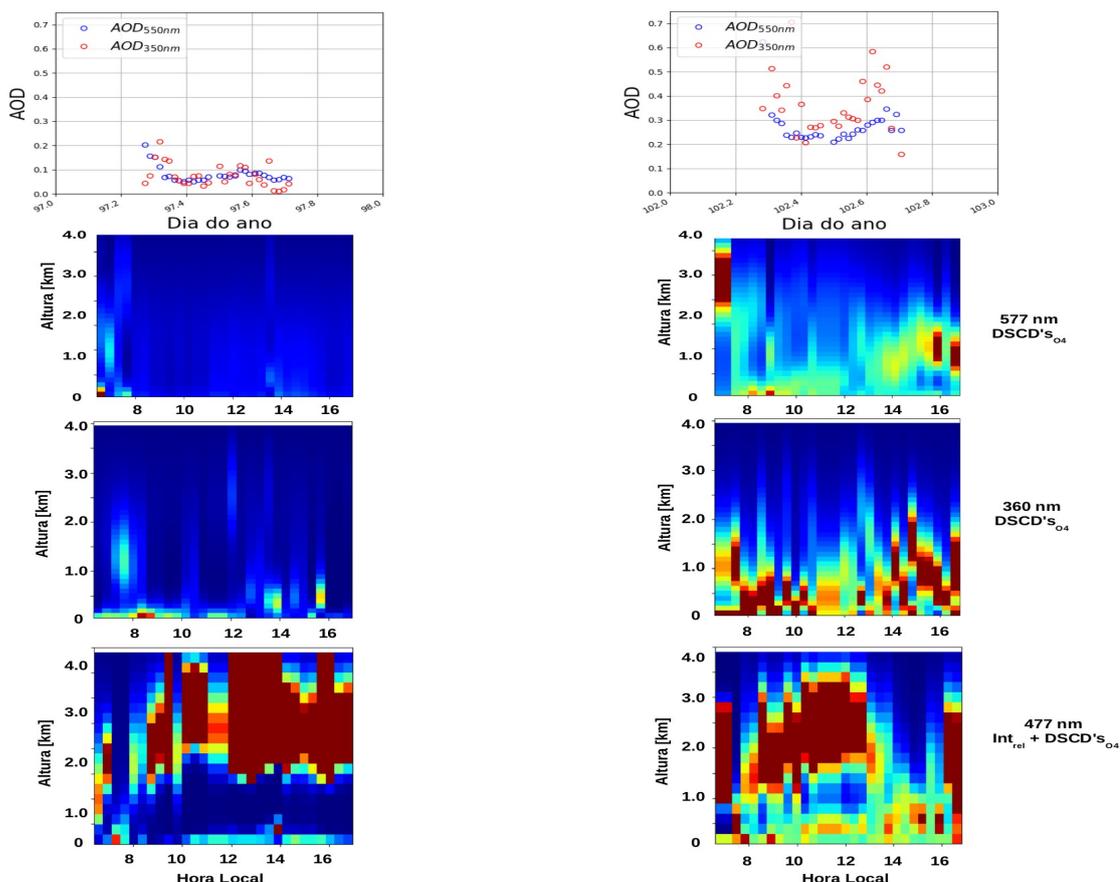


Figura. 6.21: Variabilidade das $AOD'_{s_{360nm}}$ e das $AOD'_{s_{577nm}}$ em conjunto aos perfis verticais invertidos a partir das $DSCD'_{s_{360nm}}$, das $DSCD'_{s_{577nm}}$ e das $DSCD'_{s_{477nm}}$ em conjunto às intensidades relativas referentes aos dias 97 e 102 destacados na Figura 6.20.

6.2.3 Perfis verticais do NO_2 troposférico

A partir do cenário de análise espectral entre 425-490 nm na Tabela 5.1 foram invertidos os perfis verticais de NO_2 com a obtenção prévia dos perfis verticais de aerossóis obtida a partir do cenário de análise espectral entre 460-490 nm para o O_4 utilizando apenas as $DSCD'_{s_{O_4}}$. A obtenção prévia dos perfis verticais de aerossóis com os erros de inversão são condição necessária para a inversão dos perfis verticais de outros gases traço. No caso de Campo Grande, os erros associados ao processo de inversão dos perfis de aerossóis foram muito elevados e inviabilizaram a inversão dos perfis de NO_2 . Ainda, os erros na determinação das $DSCD'_{s_{NO_2-294K}}$ na etapa da Análise Espectral foram muito elevados. Tais aspectos levaram a *Averaging Kernels* para os perfis verticais

de NO_2 muito mal resolvidos similares ao caso de Campo Grande considerando apenas as $DSCD'_{s_{O_4}}$ na inversão dos perfis verticais de aerossóis (Figura 3.5, painel a esquerda).

A Figura 6.22 mostra as variabilidades temporais das $VCD'_{s_{NO_2}}$ troposféricas obtidas através do sensor OMI a bordo do satélite Aura dentro de um raio de 30 km do local de medidas em Heidelberg (com as barras verticais indicando o desvio padrão de todas $VCD'_{s_{NO_2}}$ troposféricas disponíveis dentro do raio de 30 km) e as $VCD'_{s_{NO_2}}$ troposféricas obtidas através da integração das concentrações de NO_2 dos perfis verticais obtidos na inversão. As concordâncias são boas com exceção de alguns pontos nos quais a fração de cobertura de nuvens foi maior considerando as diferenças entre as $AOD'_{s_{477nm}}$ invertidas a partir das $DSCD'_{s_{O_4}}$ e adicionalmente as intensidades relativas (Figura 6.18).

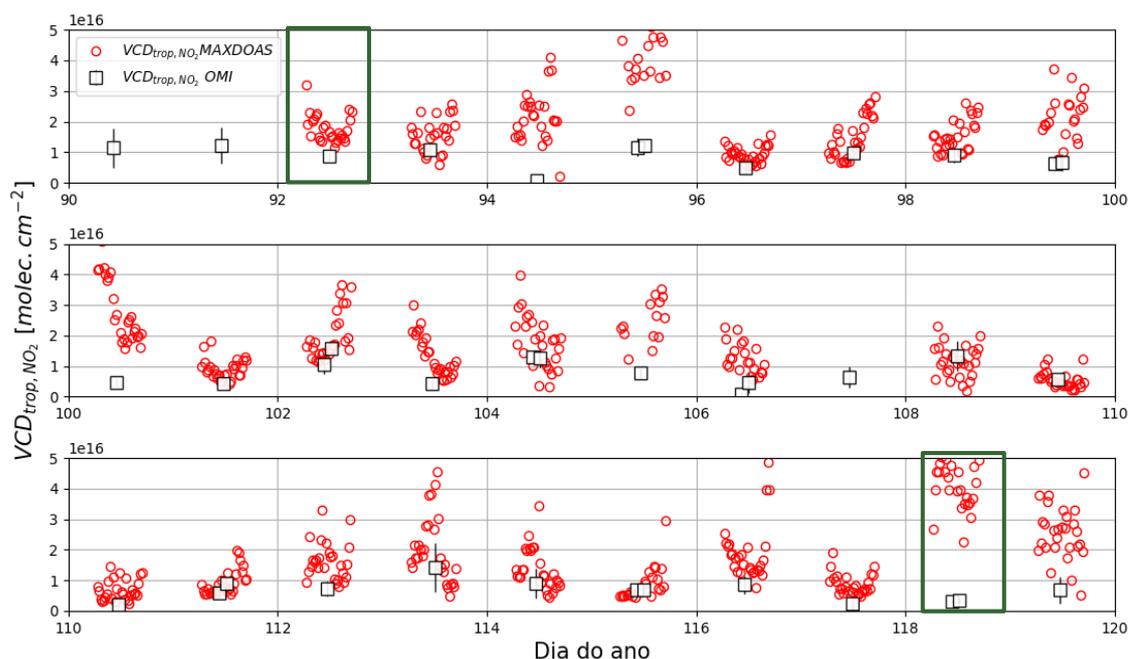


Figura. 6.22: Variabilidades temporais das VCD'_{sNO_2} troposféricas obtidas através do sensor OMI a bordo do satélite Aura dentro de um raio de 30 km do local de medidas em Heidelberg (com as barras verticais indicando o desvio padrão de todas VCD'_{sNO_2} troposféricas disponíveis dentro do raio de 30 km) e as VCD'_{sNO_2} troposféricas obtidas através da integração das concentrações de NO_2 dos perfis verticais obtidos na inversão. Os dias 92 e 118 indicam situações nas quais a fração de cobertura de nuvens foi baixa e alta, respectivamente.

A Figura 6.23 mostra os dias 92 e 118 destacados na Figura 6.22 com os perfis verticais de NO_2 invertidos e as distribuições horizontais das VCD'_{sNO_2} troposféricos do sensor OMI nos horários de passagem por sobre Heidelberg. É possível verificar que no dia 118, a concordância não foi boa devido a alta ocorrência de nuvens (com base nas diferenças entre as AOD'_{s477nm} invertidas a partir das $DSCD'_{sO_4}$ e das invertidas a partir das $DSCD'_{sO_4}$ e das intensidades relativas na Figura 6.18). Para o dia 92 a concordância entre as VCD'_{sNO_2} troposféricas foi melhor considerando que a ocorrência de nuvens foi baixa com variabilidade temporal entre as AOD'_{s477nm} invertidas a partir das $DSCD'_{sO_4}$ e adicionalmente com as intensidades relativas muito similares. Outro aspecto a ser salientado para o caso da inversão dos perfis de NO_2 é que as mais elevadas concentrações se encontram nas camadas mais próximas da superfície evidenciando novamente a necessidade de medidas a ângulos mais rasantes

para a efetiva aplicação da técnica MAX-DOAS.

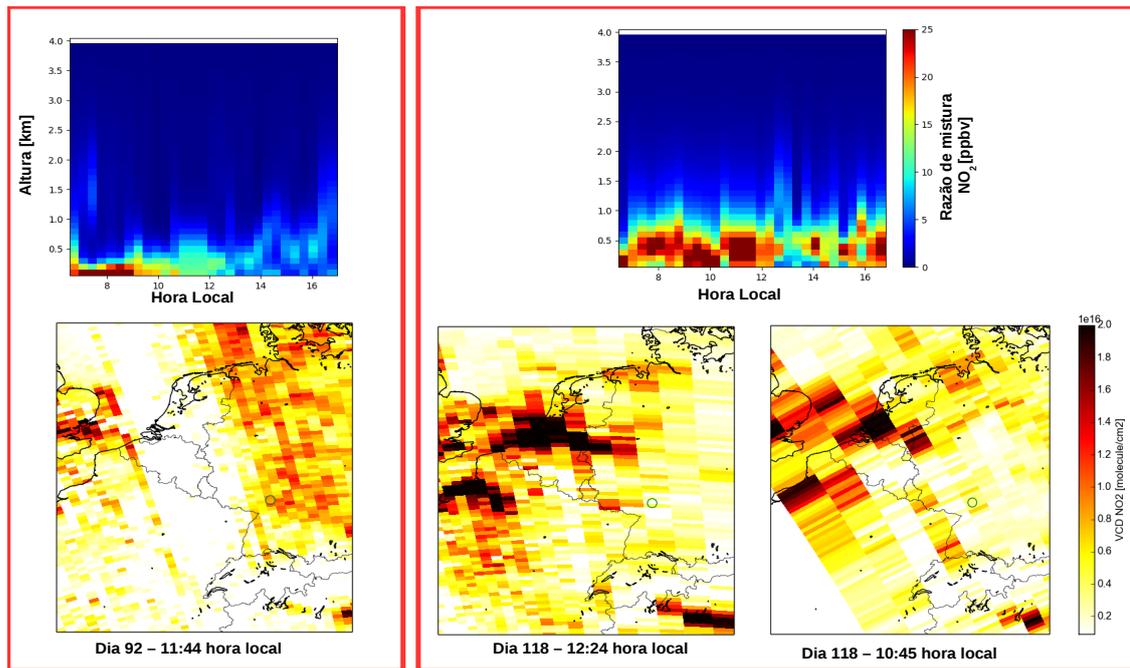


Figura. 6.23: Perfis verticais de NO_2 invertidos (painéis superiores) e as distribuições horizontais das $VCD's_{NO_2}$ troposféricas do sensor OMI nos horários de passagem por sobre Heidelberg (painéis inferiores). O círculo em verde indica o local das medidas MAX-DOAS.

Capítulo 7

Considerações finais e recomendações para trabalhos futuros

O objetivo inicial deste trabalho foi a determinação das distribuições verticais de aerossóis e gases traço durante eventos de queima de biomassa através da técnica MAX-DOAS a partir de dados coletados no Brasil.

A técnica MAX-DOAS envolve duas etapas principais para a determinação dos perfis verticais. A primeira etapa refere-se à Análise Espectral de dados de radiação solar difusa coletados em geometrias de observação mais rasantes com relação ao horizonte de forma a identificar atenuações na troposfera. A partir da Análise Espectral é possível separar as atenuações devidas a gases opticamente ativos no intervalo espectral de análise e atenuações devidas ao espalhamento. Como resultado desta etapa, as colunas de densidade inclinada DSCD's são obtidas. Tal grandeza carrega informações quantitativas e direcionais das atenuações dos gases de interesse que permitem a inversão dos perfis verticais. Além das DSCD's, outra grandeza passível de utilização na técnica é a intensidade relativa que caracteriza a atenuação em termos gerais sem a separação das atenuações gás a gás. Tais informações compõem o conjunto de dados observados que entram na segunda etapa na qual o processo de inversão é realizado. O processo de inversão combina os dados observados a dados simulados via algum código de transferência radiativa de forma a minimizar as diferenças a partir de alterações nos perfis verticais. O *software*

HEIPRO (Friess et al., 2006; Yilmaz, 2012) utilizado nesta etapa foi desenvolvido no Grupo DOAS de Heidelberg com base nas formulações reportadas em Rodgers (2000) e utiliza o código de transferência radiativa SCIATRAN 2.0 (Roazanov et al., 2005).

Os dados de radiação solar difusa foram coletados a partir de instrumentos construídos e operados no Departamento de Física da Universidade Federal de Mato Grosso do Sul. Uma parte dos dados foram coletados em Campo Grande/MS durante períodos compreendendo o inverno e a primavera de 2011 e uma outra parte foram coletados em São Paulo/SP durante o inverno de 2012. Como parte do doutorado houve a possibilidade da realização do estágio sanduiche na Universidade de Heidelberg/Alemanha no grupo DOAS com alto *know-how* na técnica. Neste período foi possível o desenvolvimento das diversas etapas do processo de inversão com dados coletados em Heidelberg a partir de instrumentos mais adequados. O escopo geral do trabalho foi de comparação entre os resultados obtidos a partir das bases de dados do Brasil e a partir da base de dados de Heidelberg. Tal aspecto permitiu uma visão crítica das deficiências dos instrumentos utilizados no Brasil.

Dentre os problemas identificados nos dados coletados no Brasil estão: 1. A resolução espectral dos instrumentos foi muito baixa o que dificultou a Análise Espectral resultando em *DSCD's* com erros associados relativamente altos quando comparados ao dados de Heidelberg; 2. Problemas associados à estabilidade térmica indicaram que ruídos devidos a correções inadequadas da *Dark current* nos espectros de radiação solar difusa prejudicaram inversões em horários nos quais as diferenças de temperatura foram mais altas (ao final da tarde); e 3. As geometrias de observação utilizadas nas coletas de dados também foram um aspecto negativo com ângulos de elevação muito altos permitindo uma sensibilidade maior a concentrações/coeficientes de extinção em camadas mais elevadas em detrimento das camadas mais próximas da superfície.

Apesar dos problemas apontados nos dados observados de Campo Grande, as inversões para os perfis verticais de aerossóis foram viabilizadas com a utili-

zação das intensidades relativas aumentando o conjunto de dados de observação. Como resultado da inversão, os perfis verticais de aerossóis apresentaram altos erros principalmente nas camadas mais próximas da superfície devido à ausência de informações em decorrência das geometrias de observação não favoráveis e da utilização das intensidades relativas com alta sensibilidade nas camadas mais elevadas. Com os perfis invertidos, um filtro considerando propriedades indicativas da qualidade da inversão foi aplicado aos resultados. A partir desta filtragem, as AOD's obtidas foram comparadas a dados da AERONET da estação de Campo Grande e apresentaram boas aproximações ($R=0.76$) principalmente durante períodos com fração de cobertura de nuvens menor. As inversões dos perfis verticais de aerossóis durante eventos de aumento de AOD com boa concordância com a AERONET mostraram a ocorrência de plumas em camadas mais elevadas (entre 1 e 1,5 km) por sobre Campo Grande. A ocorrência de tais plumas indicando situação de transporte via atmosfera livre mostraram coerência com as condições de transporte verificadas a partir de dados de distribuição horizontal de AOD'_{550nm} dos sensores MODIS/Terra e MODIS/Aqua, de dados mensais de distribuição vertical de aerossóis do sensor CALIOP/Calipso e de análises de trajetórias reversas a partir do *software* HYSPLIT conjuntas à ocorrência de focos de calor identificados pelos sensores MODIS. As alturas das plumas também apresentaram similaridade com resultados reportados em do Rosário (2011) e Marengo et al. (2016). Pode-se afirmar que os sinais das plumas puderam ser identificados a partir dos resultados porém em termos de magnitudes dos coeficientes de extinção, os erros no processo de inversão indicam que dados observados de melhor qualidade e com geometrias de observação mais adequadas são necessários para uma inversão mais precisa.

Para o caso da base de dados de Heidelberg, os resultados das duas etapas do processo de inversão apresentaram resultados mais precisos. Com a determinação dos perfis verticais tanto do aerossol como do NO_2 troposférico ao final, os comparativos com dados dos sensores MODIS/Terra e MODIS/Aqua em termos de colunas totais de aerossóis e com os dados do sensor OMI/Aura

em termos de coluna troposférica de NO_2 mostraram a eficácia da técnica. Os resultados apontam o potencial da técnica para estudos relacionados ao desenvolvimento da camada limite planetária e a condições de transporte de poluentes na atmosfera livre. Tais possibilidades podem auxiliar na representação das distribuições verticais de poluentes em modelos de circulação atmosférica.

Como decorrência dos resultados obtidos neste trabalho, a aquisição ou a construção de um instrumento MAX-DOAS com características mais adequadas para operação no Brasil em locais onde os problemas de poluição atmosférica são mais intensos, tais como em São Paulo e em regiões afetadas pelas queimadas na Amazônia e no Cerrado, é altamente recomendável. As possibilidades de validações e avanços na aplicação da técnica MAX-DOAS a partir de informações de superfície e comparativos com sistemas LIDAR podem ser estabelecidas em São Paulo.

Referências Bibliográficas

Albrecht, B. (1989). Aerosols, cloud microphysics and fractional cloudiness. *Science*, 15:1227–1230.

Aramis, L. R. P. (2013). *Caracterização de trocas de energia e evolução da camada limite atmosférica no Cerrado*. PhD thesis, Universidade de Brasília.

Artaxo, P., Gatti, L. V., Leal, A. M. C., Longo, K., Freitas, S. R., Lara, L. L., Pauliquevis, T. M., Procopio, A. S., and Rizzo, L. V. (2005). Atmospheric chemistry in amazonia: the forest and the biomass burning emissions controlling the composition of the amazonian atmosphere. *Acta Amazonica*, 55.

Boersma, K. F., Eskes, H. J., Dirksen, R. J., van der, A. R. J., Veefkind, J. P., Stammes, P., Huijnen, V., Kleipool, Q. L., Sneep, M., Claas, J., Leitão, J., Richter, A., Zhou, Y., and Brunner, D. (2011). An improved tropospheric no 2 column retrieval algorithm for the ozone monitoring instrument. *Atmospheric Measurement Techniques*, 4:1905–1928.

Bogumil, K., Orphal, J., Homann, T., Voigt, S., Spietz, P., Fleischmann, O. C., Vogel, A., Hartmann, M., Kromminga, H., Bovensmann, H., Frerick, J., and Burrows, J. P. (2003). Measurements of molecular absorption spectra with the sciamachy pre-flight model: instrument characterization and reference data for atmospheric remote-sensing in the 230-2380 nm region. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 157:167–184.

Brito, J., Rizzo, L. V., Morgan, W. T., Coe, H., Johnson, B., Haywood, J.,

- Longo, K., Freitas, S., Andreae, M. O., and Artaxo, P. (2014). Ground-based aerosol characterization during the south american biomass burning analysis (sambba) field experiment. *Atmos. Chem. Physics*, 14:12069–12083.
- Clémer, K., Roozendaal, M. V., Fayt, C., Hendrick, F., Hermans, C., Pinardi, G., Spurr, R., Wang, P., and Maziere, M. D. (2010). Multiple wavelength retrieval of tropospheric aerosol optical properties from maxdoas measurements in beijing. *Atmospheric Measurement Techniques*, 3:863–878.
- Deutschmann, T. (2015). *On Modeling Elastic and Inelastic Polarized Radiation Transport in the Earth Atmosphere with Monte Carlo Methods*. PhD thesis, Universität Leipzig.
- do Rosário, N. É. (2011). *Estudo da variabilidade das Propriedades Ópticas dos Aerossóis sobre a América do Sul e dos Impactos do Efeito Radiativo Direto das Partículas de Queimadas*. PhD thesis, Universidade de São Paulo.
- Draxler, R. R. and Hess, G. D. (1998). An overview of the hysplit 4 modeling system of trajectories, dispersion, and deposition. *Australian Meteorological Magazine*, 47:295–308.
- Dubovik, O. and King, M. D. (2000). A flexible inversion algorithm for retrieval of aerosol optical properties from sun and sky radiance measurements. *J. Geophys. Res.*, 105:20673–20696.
- Echer, E. and Souza, M. P. (2001). A lei de beer aplicada na atmosfera terrestre. *Revista Brasileira de Ensino de Física.*, 23.
- Eck, T. F., Holben, B. N., Reid, J. S., Dubovick, O., Smirnov, A., O’Neill, N. T., Slutsker, I., and Kinne, S. (1999). Wavelength dependence of the optical depth of biomass burning, urban and desert dust aerosols. *J. Geophys. Res.*, 104:31,333–31,349.
- Fearnside, M. P. (2004). A água de são paulo e a floresta amazônica. *Ciência Hoje*, abril:63–65.

- Freitas, S., Longo, K., Dias, M. A. F. S., Dias, P. L. S., and co autores (2005). Monitoring the transport of biomass burning emissions in south america. *Environ. Fluid Mech.*, 5:135–167.
- Friess, U., Baltink, H. K., Beirle, S., Clémer, K., Hendrick, F., Henzing, B., Irie, H., de Leeuw, G., Li, A., Moerman, M. M., van Roozendaal, M., Shaiganfar, R., Wagner, T., Wang, Y., Xie, P., Yilmaz, S., and Zieger, P. (2016). Intercomparison of aerosol extinction profiles retrieved from max-doas measurements. *Atmospheric Measurement Techniques*, 9:3205–3222.
- Friess, U., Monks, P. S., Remedios, J. J., Rozanov, A., Sinreich, R., Wagner, T., and Platt, U. (2006). Max-doas o4 measurements: A new technique to derive information on atmospheric aerosols: 2. modeling studies. *Journal of Geophysical Research*, 111.D14:0148–0227.
- Friess, U., Sihler, H., Sander, R., Pöhler, D., Yilmaz, S., and Platt, U. (2011). The vertical distribution of bro and aerosols in the arctic: Measurements by active and passive differential optical absorption spectroscopy. *J. Geophys. Res.*, 116.
- Giglio, L., Descloitres, J., Justice, C. O., and Kaufman, Y. J. (2003). An enhanced contextual fire detection algorithm for modis. *Remote Sensing Environ.*, 87:273–282.
- Goody, R. M. and Walker, J. C. G. (1972). *Atmosferas Planetárias*. Edgard Blucher.
- Greenblatt, G., Orlando, J., Burkholder, J., and Ravishankara, A. (1990). Absorption measurements of oxygen between 330 and 1140 nm. *J. Geophys. Res.*, 95:577–582.
- Haywood, J. and Boucher, O. (2000). Estimates of the direct and indirect radiative forcing due to tropospheric aerosols: A review. *Rev. Geophys.*, 38:513–543.

- Henyey, L. and Greenstein, J. (1941). Diffuse radiation in the galaxy. *Astrophys. J.*, 93:70–83.
- Holben, B. N., Eck, T. F., Slutsker, I., Tanré, D., Buis, J. P., Setzer, A., Vermote, E., Reagan, J. A., Kaufman, Y. J., Nakajima, T., Lavenu, F., Jankowiak, I., and Smirnov, A. (1998). Aeronet a federated instrument network and data archive for aerosol characterization. *Remote Sensing Environ.*, 66:1–16.
- Holben, Y. J., Tanre, D., and Boucher, O. (2002). A satellite view of aerosols in the climate system. *Nature*, 419:215–223.
- Hönninger, G. (2002). *Halogen Oxide Studies in the Boundary Layer by Multi Axis Differential Optical Absorption Spectroscopy and Active Longpath-DOAS*. PhD thesis, Universität Heidelberg.
- Honninger, G., von Friedeburg, C., and Platt, U. (2004). Multi axis differential optical absorption spectroscopy (max-doas). *Atmos. Chem. Phys.*, 4:231–254.
- IPCC (2007). *Climate Change 2007: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA.
- IPCC (2013). *Climate Change 2013: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA.
- Jacob, D. J. (2007). Lectures on inverse modeling. Report, Harvard University.
- Jacobson, M. Z. (2005). *Fundamentals of Atmospheric Modelling*. Cambridge Univ. Press., New York.
- Jaenicke, B. (1978). Uber die dynamik atmospherischer aitkenteilchen, ber. bunsenges. *Phys. Chem.*, 82:1198–1202.

- Jimenez, J. L., Canagaratna, M. R., Donahue, N. M., Prevot, A. S. H., Zhang, Q., Kroll, J. H., DeCarlo, P. F., Allan, J. D., Coe, H., Ng, N. L., Aiken, A. C., Docherty, K. S., Ulbrich, I. M., Grieshop, A. P., Robinson, A. L., Duplissy, J., Smith, J. D., Wilson, K. R., Lanz, V. A., Hueglin, C., Sun, Y. L., Tian, J., Laaksonen, A., Raatikainen, T., Rautiainen, J., Vaattovaara, P., Ehn, M., Kulmala, M., Tomlinson, J. M., Collins, D. R., Cubison, M. J., E., J. D., Huffman, J. A., Onasch, T. B., Alfarra, M. R., Williams, P. I., Bower, K., Kondo, Y., Schneider, J., Drewnick, F., Borrmann, S., Weimer, S., Demerjian, K., Salcedo, D., Cottrell, L., Griffin, R., Takami, A., Miyoshi, T., Hatakeyama, S., Shimono, A., Sun, J. Y., Zhang, Y. M., Dzepina, K., Kimmel, J. R., Sueper, D., Jayne, J. T., Herndon, S. C., Trimborn, A. M., Williams, L. R., Wood, E. C., Middlebrook, A. M., Kolb, C. E., Baltensperger, U., and Worsnop, D. R. (2009). Evolution of organic aerosols in the atmosphere. *Science*, 326.
- Johnson, B. T., Shine, K. P., and Forster, P. M. (2004). The semi-direct aerosol effect: Impact of absorbing aerosols on marine stratocumulus. *Q. J. R. Meteorol. Soc.*, 130:1407–1422.
- Kaskaoutis, D. G., Kambezidis, H. D., Hatzianastassiou, N., Kosmopoulos, P. G., and Badarinath, K. V. S. (2007). Aerosol climatology: dependence of the angstrom exponent on wavelength over four aernet sites. *Atmos. chem. Phys. Discuss*, 7:7347–7397.
- Kaufman, Y. J., Hobbs, P. V., Kirchhoff, V. W. J. H., Artaxo, P., Remer, L. A., Holben, B. N., King, M. D., Ward, D. E., Prins, D. E., Longo, K. M., Mattos, L. F., Nobre, C. A., Spinhirne, J. D., Ji, Q., Thompson, A. M., Gleason, J. F., Chistopher, S. A., and Tsay, S. C. (1998). Smoke, clouds, and radiation-brazil (scar-b) experiment. *J. Geophys.*, 103.
- Kern, C. (2008). Fp18/fp38 atmospheric trace gases. Report, Institut für Umweltphysik, Universität, Heidelberg.

- Kraus, S. and Geyer, A. (2001). Doasis jscript programming description. Report, Institut für Umweltphysik, Universität, Heidelberg.
- Kurucz, R. L., Furenlid, I., Brault, J., and Testerman, L. (1984). Solar flux atlas from 296 to 1300 nm. Report, National Solar Observatry, New Mexico USA.
- Leitão, J., Richer, A., Vrekoussis, M., Kokhanovsky, A., Zhang, Q. J., Beekman, M., and Burrows, J. P. (2010). On the improvement of no_2 satellite retrievals - aerosol impact on the airmass factors. *Atmospheric Meas. Tech*, 3:475–493.
- Levenberg, K. (1944). A method for the solution of certain non-linear problems in least squares. *The Quarterly of Applied Mathematics*, 2:164–168.
- Liou, K. N. (2002). *An Introduction to Atmosphere Radiation*. Elsevier Science.
- Marenco, F., Johnson, B., Langridge, J. M., Mulcahy, J., Benedetti, A., Remy, S., Jones, L., Szpek, K., Haywood, J., Longo, K., and Artaxo, P. (2016). On the vertical distribution of smoke in the amazonian atmosphere during the dry season. *Atmos. Chem. Phys.*, 16:2155–2174.
- Marquardt, D. W. (1963). An algorithm for least-squares estimation of nonlinear parameters. *Journal of the Society for Industrial and Applied Mathematics*, 11(2):431–441.
- Martin, J. E. (2014). *Mid-Latitude Atmospheric Dynamics: A First Course*.
- Meller, R. and Moortgat, G. K. (2000). Temperature dependence of the absorption cross sections of formaldehyde between 223 and 323 k in the wavelength range 225- 375 nm. *J. Geophys. Res.*, 105:7089–7101.
- Mishchenko, M. (2009). Gustav mie and the fundamental concept of electromagnetic scattering by particles: a perspective. *J. Quant. Spec. Rad. Trans.*, 110:1210–1222.

- Nasse, J. M. (2014). *Retrieval of aerosol and trace gas vertical profiles in the Antarctic troposphere using helicopter and ship-borne MAX-DOAS measurements*. Master dissertation, Universität Heidelberg.
- Oldenberg, O. and Holladay, W. G. (1971). *Introduction to Atomic and Nuclear Physics*. Editora Edgard Blucher Ltda, São Paulo, Brasil.
- Palazzi, E. (2008). *Retrieval of trace gases vertical profile in the lower atmosphere combining Differential Optical Absorption Spectroscopy with radiative transfer models*. PhD thesis, Università degli Studi di Bologna.
- Pikelnaya, O., Hurlock, S. C., Trick, S., and Stutz, J. (2007). Intercomparison of multi-axis and long-path differential optical absorption spectroscopy measurements in the marine boundary layer. *Journal of Geophysical Research*, 112.
- Platt, U., Perner, D., and Patz, H. W. (1979). Simultaneous measurement of atmospheric CH_2O , O_3 , and NO_2 by differential optical absorption. *Journal of Geophysical Research*, 84.C10:6329–6335.
- Platt, U. and Stutz, J. (2008). *Differential Optical Absorption Spectroscopy: Principles and Applications*. Springer, Heidelberg, Germany.
- Poschl, U., Martin, S. T., Sinha, B., Chen, Q., Gunthe, S. S., Huffman, J. A., Borrmann, S., Farmer, D. K., Garland, R. M., Helas, G., Jimenez, J. L., King, S. M., Manzi, A., Mikhailov, E., Pauliquevis, T., Petters, A. D. M. D., Prenni, A. J., Roldin, P., Rose, D., Schneider, J., Su, H., Zorn, S. R., Artaxo, P., and Andreae, M. O. (2010). Rainforest aerosols as biogenic nuclei of clouds and precipitation in the Amazon. *Science*, 329.
- Raes, F., Dingenen, R. V., Vignatti, E., Wilson, J., Putaud, J., Seinfeld, J. H., and Adams, P. (2000). Formation and cycling of aerosols in the global troposphere. *Atmospheric Environment*, 34:4215–4240.
- Ramanathan, V., Crutzen, P. J., and Kiehl, J. T. (2001). Aerosol, climate and hydrological cycle. *Science*, 294:2119–2124.

- Rayleigh, L. (1871). On the light from the sky, its polarization and colour. *Phil. Mag.*, 41:107–127.
- Reid, S. J., Hobbs, V. P., Ferek, J. R., Blake, R. D., Martins, V. J., Dunlap, M. R., and Liousse, C. (1998). Physical, chemical, and, optical properties of regional hazes dominated by smoke in brazil. *Journal of Geophysical Research*, 103:32059–32080.
- Rodgers, C. D. (2000). *Inverse methods for atmospheric sounding: Theory and practice*. F. W. Taylor, World Sci., New Jersey.
- Rothman, L. S., Gordon, I. E., Barbe, A., Benner, D. C., Bernath, P. E., Birk, M., Boudon, V., Brown, L. R., Campargue, A., Champion, J. P., Chance, K., Coudert, L. H., Dana, V., Devi, V. M., Fally, S., Flaud, J. M., Gamache, R. R., Goldman, A., Jacquemart, D., Kleiner, I., Lacome, N., Lafferty, W. J., Mandin, J. Y., Massie, S. T., Mikhailenko, S. N., Miller, C. E., Moazzen-Ahmadi, N., Naumenko, O. V., Nikitin, A. V., Orphal, J., Perevalov, V. I., Perrin, A., Predoi-Cross, A., Rinsland, C. P., Rotger, M., Simeckova, M., Smith, M. A. H., Sung, K., Tashkun, S. A., Tennyson, J., R. A. Toth, R. A., Vandaele, A. C., and Auwera, J. V. (2009). The hitran 2008 molecular spectroscopic database. *J. Quant. Spectrosc. Ra.*, 110:533–572.
- Rozanov, A., Rozanov, V., Buchwitz, M., Kokhanovsky, A., and Burrows, J. P. (2005). Sciatran 2.0 – a new radiative transfer model for geophysical applications in the 175–2400nm spectral region. *Advances in Space Research*, 36.5:1015–1019.
- Sansonetti, C. J., Salit, M. L., and Reader, J. (1996). Wavelengths of spectral lines in mercury pencil lamps. *Applied Optics*, 35.
- Seinfeld, J. H. and Pandis, S. N. (2006). *Atmospheric chemistry and physics: from air pollution to climate change*. Willey Interscience, New Jersey, USA.

- Sena, E. T., Artaxo, P., and Correia, A. L. (2013). Spatial variability of the direct radiative forcing of biomass burning aerosols and the effects of land use change in amazonia. *Atmos. Chem. Physics*, 13:1261–1275.
- Shaiganfar, R. (2012). *Estimation of NO_x emissions from megacities using mobile MAX-DOAS and satellite observations*. PhD thesis, Ruperto-Carola University of Heidelberg.
- Sinreich, R. (2008). *Multi-Axis Differential Optical Absorption Spectroscopy Measurements in Polluted Environments*. PhD thesis, Universität Heidelberg.
- Sinreich, R., Friess, U., Wagner, T., and Platt, U. (2005). Multi axis differential optical absorption spectroscopy (max-doas) of gas and aerosol distributions. *Faraday Discuss*, 130:153–164.
- Stull, R. B. (1988). *An Introduction to Boundary Layer Meteorology*. Kluwer Academic Publishers, London, United Kingdom.
- Stutz, J. and Platt, U. (1996). Numerical analysis and estimation of the statistical error of differential optical absorption spectroscopy measurements with least-squares method. *Applied Optics*, 35.
- Twomey, S. (1977a). *Atmospheric aerosols*. Elsevier Scientific Pub.
- Twomey, S. (1977b). The influence of pollution on the shortwave albedo of clouds. *J. Atmos. Sci.*, 34:1149–1152.
- v. Friedeburg, C., Pundt, I., Mettendorf, K. U., Wagner, T., and Platt, U. (2005). Multi-axis-doas measurements of no₂ during the bab ii motorway emission campaign. *Atmospheric Environment*, 39:977–985.
- van Der Werf, G., Randerson, J., Giglio, L., Collatz, G., Kasibhatia, P., and Areliano, A. (2006). Interannual variability in global biomass burning emissions from 1997 to 2004. *Atmos. Chem. Phys.*, 6:3423–3441.

- van Roozendaal, M., Fayt, C., Post, P., and Hermans, C. (2003). *Sounding the troposphere from space: a new era for atmospheric chemistry, chap. Retrieval of BrO and NO₂ from UV-Visible Observations.*
- Vandaele, A. C., Hermans, C., Simon, P. C., Carleer, M., Colin, R., Fally, S., Merienne, M. F., Jenouvrier, A., and Coquart, B. (1998). Measurements of the no₂ absorption cross-section from 42 000 cm⁻¹ to 10 000 cm⁻¹ (238-1000 nm) at 220k and 294k. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 59:171–184.
- Wagner, T., Apituley, A., Beirle, S., Dorner, S., Friess, U., Remmers, J., and shaiganfar, R. (2014). Cloud detection and classification based on max-doas observations. *Atmospheric Measurement Techniques*, 7:1289–1320.
- Wagner, T., Beirle, S., Brauers, T., Deutschmann, T., Friess, U., Hak, C., Halla, J. D., Heue, K. P., Junkermann, W., Li, X., Platt, U., and Pundt-Gruber, I. (2011). Inversion of tropospheric profiles of aerosol extinction and hcho and no₂ mixing ratios from max-doas observations in milano during the summer of 2003 and comparison with independent data sets. *Atmos. Meas. Tech.*, 4:2685–2715.
- Wagner, T., Dix, B., v. Friedeburg, C., Friess, U., Sanghavi, S., Sinreich, R., and Platt, U. (2004). Max-doas o₄ measurements: A new technique to derive information on atmospheric aerosols—principles and information content. *Journal of Geophysical Research*, 109.D22205:19.
- Wagner, T., Ibrahim, O., Shaiganfar, R., and Platt, U. (2010). Mobile max-doas observations of tropospheric trace gases. *Atmos. Meas. Tech.*, 3:129–140.
- Wallace, J. M. and Hobbs, P. V. (2006). *Atmospheric science: An introductory survey.* Elsevier Academic Press, Amsterdam, Netherlands.
- Walter, C., Freitas, S. R., Kottmeler, C., Kraut, I., Rieger, D., Vogel, H., and Vogel, B. (2016). The importance of plume rise on the concentrations and

- atmospheric impacts of biomass burning aerosol. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 16:9201–9219.
- Wang, S., Cuevas, C. A., Friess, U., and Saiz-Lopez, A. (2016). Max-doas retrieval of aerosol extinction properties in madrid, spain. *Atmos. Meas. Tech.*, 9:5089–5101.
- Wilcox, E. M., Thomas, R. M., Praveen, P. S., Pistone, K., Bender, F. A. M., and Ramanathan, V. (2016). Black carbon solar absorption suppresses turbulence in the atmospheric boundary layer. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 113:11794–11799.
- Yamasoe, A. M. (1999). *Estudo de propriedades ópticas de partículas de aerossóis a partir de uma rede de radiômetros*. PhD thesis, Universidade de São Paulo.
- Yilmaz, S. (2012). *Retrieval of Atmospheric Aerosol and Trace Gas Vertical Profiles using Multi-Axis Differential Optical Absorption Spectroscopy*. PhD thesis, Universität Heidelberg.
- Yu, H., Kaufman, Y. J., Chin, M., Feingold, G., Remer, L. A., Anderson, T. L., Balkanski, Y., Bellouin, Y., Boucher, N., Christopher, O., DeCola, S., Kahn, P., Koch, R., Loeb, D., Reddy, N., Schulz, M. S., Takemura, M., and Zhou, M. (2006). A review of measurement-based assessments of the aerosol direct radiative effect and forcing. *Atmos. Chem. Phys.*, 6:613–666.
- Zdunkowski, W., Trautmann, T., and Bott, A. (2003). *Radiation in the Atmosphere: A Course in Theoretical Meteorology*. Cambridge University Press.