

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

CENTRO ESTADUAL DE PESQUISAS EM SENSORIAMENTO REMOTO E METEOROLOGIA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM SENSORIAMENTO REMOTO

**VALIDAÇÃO DE MÉTODOS PARA COLETA DE ESPECTRO DE
EMISSIVIDADE NO INFRAVERMELHO DE ONDAS CURTAS E
TERMAL UTILIZANDO UM ESPECTRORRADIÔMETRO DE CAMPO
PORTÁTIL**

María Luján Iglesias

Orientador: Profa. Dra. Silvia Beatriz Alves Rolim

Porto Alegre, Fevereiro de 2013.

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

CENTRO ESTADUAL DE PESQUISAS EM SENSORIAMENTO REMOTO E METEOROLOGIA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM SENSORIAMENTO REMOTO

**VALIDAÇÃO DE MÉTODOS PARA COLETA DE ESPECTRO DE
EMISSIVIDADE NO INFRAVERMELHO DE ONDAS CURTAS E
TERMAL UTILIZANDO UM ESPECTRORRADIÔMETRO DE CAMPO
PORTÁTIL**

María Luján Iglesias

Bach. em Física (2010) – UNS Argentina

Orientador: Profa. Dra. Silvia Beatriz Alves Rolim

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Gervásio Degrazia

Prof. Dr. Jorge Ducati

Profa. Dra. Silvania Maria Netto

*Dissertação submetida ao Programa de
Pós-graduação em Sensoriamento Remoto da
Universidade Federal do Rio Grande do Sul como
requisito parcial para a obtenção do título de
Mestre em Sensoriamento Remoto*

Porto Alegre, Fevereiro de 2013.

APRESENTAÇÃO

Este trabalho foi desenvolvido no âmbito do Programa de Pós-graduação em Sensoriamento Remoto do Centro Estadual de Pesquisas em Sensoriamento Remoto e Meteorologia (CEPSRM) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS) durante o período de março de 2011 até março de 2013, sob a orientação da Profa. Dra. Silvia Beatriz Alves Rolim.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por me dar força interior para superar as dificuldades e mostrar o caminho nas horas incertas. À professora Silvia Beatriz Alves Rolim, orientadora e amiga, por seu apoio, dedicação, competência, por sempre acreditar em mim e por ser um exemplo de profissional e de mulher, a qual sempre será parte da minha vida;

Aos meus pais, Marta e Ricardo, pelo amor, paciência e apoio na minha decisão de continuar meus estudos em outro país e porque, mesmo a distância, sempre estiveram quando precisei;

Ao meu tio, segundo pai e amigo, José Roberto, pela paciência e incentivo, pela companhia e carinho, o que me deu a fortaleza para não desistir e a energia para tentar me superar cada dia;

Aos meus irmãos, Cecilia, Santiago, Pablo e Ignacio, por sempre me acompanhar em tudo;

A todos meus familiares e amigos de Bahia Blanca, Argentina, por sempre acreditar em mim e mostrar seu carinho;

A agência CAPES pela bolsa de estudos com a qual foi possível o desenvolvimento da pesquisa apresentada.

A todos os colegas, professores e pessoal da Pós-Graduação em Sensoriamento Remoto, pelo convívio e aprendizado.

***“Nothing in life is to be feared. It
is only to be understood.”***

Marie Curie

VALIDAÇÃO DE MÉTODOS PARA COLETA DE ESPECTRO DE EMISSIVIDADE NO INFRAVERMELHO DE ONDAS CURTAS E TERMAL UTILIZANDO UM ESPECTRORRADIÔMETRO DE CAMPO PORTÁTIL

Maria Luján Iglesias

Orientador: Profa. Dra. Silvia Beatriz Alves Rolim

RESUMO

Esta pesquisa tem como objetivo principal desenvolver uma rotina de procedimentos de coleta de dados espectrais utilizando um espectro radiômetro de campo portátil, *μFTIR Model 102*, desenvolvido pela empresa Design & Prototypes, o qual permite a aquisição de espectros infravermelhos de superfícies entre 2 e 14 μm . O equipamento foi utilizado para realizar leituras de radiância e cálculo de emissividade, transmitância e refletância, utilizando uma amostra de quartzo, a qual apresenta uma curva de emissividade bem conhecida no infravermelho termal (região entre 8-14 μm). Foram realizadas leituras na amostra para diferentes condições de temperatura e umidade, tanto no campo como no laboratório com o fim de obter um completo protocolo para a calibração e coleta de dados. Embora o instrumento opere numa região mais ampla, este estudo apenas avalia os dados entre 7-14 μm onde a maioria dos instrumentos a bordo de plataformas aéreas e orbitais posiciona os detectores.

Palavras-chave: espectrorradiometro, infravermelho termal, emissividade, protocolo.

**VALIDATION OF METHODS FOR COLLECTING THE EMISSIVITY SPECTRUM
IN THE SHORT WAVE INFRARED AND THERMAL INFRARED USING A
PORTABLE FIELD SPECTRORADIOMETER**

Maria Luján Iglesias

Orientador: Profa. Dra. Silvia Beatriz Alves Rolim

ABSTRACT

The main purpose of this research is to develop a routine procedure for data collection using a field spectral radiometer, *μFTIR Model 102*, developed by Design & Prototypes, which allows the acquisition of infrared spectra of surfaces between 2 and 14 μm. The instrument was used to perform lectures of radiances and calculation of emissivity, transmittance and reflectance, using a sample of quartz, which shows a very well-known curve of emissivity in the thermal infrared (region between 8-14 μm). Reading were taken in the sample for different conditions of temperature and humidity, both in the field and in the laboratory with the objective of get a complete protocol for calibration and data collection. Although the instrument operating in a wider region, this study evaluates the data between 7-14 μm where most of the instruments on board of airborne platforms and orbital detectors are positioned.

Keywords: spectroradiometers, thermal infrared, emissivity, protocol.

SUMÁRIO

RESUMO	iv
ABSTRACT	v
SUMARIO.....	vi
Lista de Figuras	viii
CAPÍTULO 1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1 Radiação Eletromagnética	2
1.2 Absorção no Infravermelho.....	6
1.2.1 Modos Normais de Vibração.....	7
1.2.2 Sobretons e Bandas de Combinação.....	9
1.3 Emissão Térmica.....	10
1.3.1 Emissividade Espectral.....	11
1.3.2 Reflexão e Absorção.....	12
1.4 Comportamento Espectral dos Minerais.....	15
1.4.1 Processos Vibracionais.....	16
CAPITULO 2. MATERIAIS E MÉTODOS.....	23
2.1 Tipos de equipamentos no Infravermelho Termal.....	23
2.2 Espectrorradiômetros no Infravermelho por Transformada de Fourier.....	24
2.3 μFTIR: Espectrorradiômetro de campo Portátil no Infravermelho por	
Transformada de Fourier	27
2.3.1 Subsistema Ótico.....	27
2.3.2 Subsistema Electrónico.....	31
CAPITULO 3. PROTOCOLO DO μFTIR	34
3.1 Backgrounds (Ruido de Fundo).....	34

3.2 Coleta de Dados	38
3.2.1 Considerações Gerais	41
3.2.2 Considerações Especificas	43
3.3 Leitura e Análises de dados	47
3.4 Calibração do FTIR	48
3.5 Downwelling Radiance	49
3.6 Cálculo da Emissividade	51
CAPITULO 4. RESULTADOS	54
CAPITULO 5. CONCLUSÕES	64
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	65

LISTA DE FIGURAS

	Página
Figura 1.1 Diferentes regiões do espectro eletromagnético	3
Figura 1.2 Tipos de transição de energia em cada região do espectro eletromagnético	4
Figura 1.3 Representação de uma onda eletromagnética	5
Figura 1.4 Ilustração dos níveis discretos de energia quantizados.	6
Figura 1.5 Mudança do momento dipolar de uma molécula diatômica heteronuclear	7
Figura 1.6 Vibrações de Estiramento e Flexão	8
Figura 1.7 Vibrações de estiramento simétrico e assimétrico	8
Figura 1.8 Diferentes tipos de vibrações de flexão.	9
Figura 1.9 Vibrações de flexão no plano e fora do plano.	9
Figura 1.10 Níveis de energia para o modo fundamental e os sobretons.	10
Figura 1.11 Distribuição espectral da energia radiada por corpos negros a varias temperaturas.	12
Figura 1.12 Constantes óticas do quartzo, SiO ₂ . Parte real (n) e imaginaria (K) do índice de refração	14
Figura 1.13 Alguns exemplos de comportamento de minerais no infravermelho termal. Observa-se o Quartzo (silicato), Calcita (carbonato), Gipsita (sulfato), Caulinita (filossilicato) e Hematita (óxido)	17
Figura 1.14 Diagrama apresentando as posições e causa da absorção no infravermelho meio para silicatos.	20
Figura 2.1 Partes componentes de um sistema sensor	24
Figura 2.2 (a) Esquema de um interferômetro de <i>Michelson</i> . (b) Conversão do interferograma obtido para o espectro a partir da operação Transformada de Fourier	27
Figura 2.3 Especificações do equipamento μ FTIR Modelo 102 desenvolvido por <i>Designs&Prototypes</i> , disponível no Laboratório de Sensoriamento Remoto Geológico (LabSRGeo) do Centro Estadual de Pesquisas em Sensoriamento Remoto e Meteorologia (CEPSRM) da Universidade Federal Do Rio Grande do Sul (UFRGS)	29
Figura 2.4 (a) Esquema do interferômetro mostrando a diferença de caminho alcançado pelo deslocamento de um dos prismas	30

KBr uma distancia S (cm). Na prática, ambos os prismas estão deslocados uma distancia S em sentidos opostos para aumentar a diferença na trajetória percorrida. A resolução do interferômetro (em cm^{-1}) é $1/4Sn \sin(\theta)$, onde n é o índice de refração de KBr e θ o ângulo entre a direção de movimento e os lados espelhados dos prismas. (b) Diagrama mostrando o módulo óptico do μFTIR .

Figura 3.1	Radiância da amostra de quartzo a 36 °C, DWR, e corpos negros a 10°C e 40°C	41
Figura 3.2	Na reflexão especular, os raios paralelos que incidem sobre uma superfície lisa continuam paralelos apos a reflexão. (a) reflexão difusa (b) reflexão especular rugosa (c) reflexão especular perfeita (d) distribuição especular retroreflexiva.	46
Figura 4.1	Teste com amostra de quartzo para visualizar a influencia do background. A cor preta indica a leitura feita no laboratório e a cor vermelha a curva de referencia pertencente a biblioteca espectral ASTER	57
Figura 4.2	Teste realizado com a amostra de quartzo a diferentes temperaturas de faces. A curva vermelha indica a curva de referencia.	57
Figura 4.3	Teste realizado diminuindo a temperatura ambiente ate 22 °C.	58
Figura 4.4	Teste realizado diminuindo a temperatura ambiente (19°C) e a umidade relativa (59 %).	58
Figura 4.5	Leitura de emissividade feita no pátio do CEPSRM num dia de muita umidade relativa (70%) e temperatura de 30°C.	59
Figura 4.6	Leituras de emissividade realizadas em amostras de concreto para diferentes faces e temperaturas	60
Figura 4.7	Leituras de emissividade realizadas em amostras de concreto para diferentes faces e temperaturas	61
Figura 4.8	Leituras de emissividade realizadas em amostras de concreto para diferentes faces e temperaturas	61
Figura 4.9	Leituras de emissividade realizadas para diferentes faces de uma mesma rocha de basalto da Bacia do Paraná	62

Figura 4.10 Leituras de emissividade realizadas para diferentes basaltos pertencentes à Bacia do Parana

63

CAPÍTULO 1. INTRODUÇÃO

A espectroscopia no infravermelho é uma técnica baseada nas vibrações dos átomos de uma molécula em frequências específicas relacionadas à estrutura, composição e modo de vibração dos elementos do objeto analisado (STUART, 2004).

Esta técnica tem se tornado cada vez mais importante e útil na análise qualitativa e quantitativa de materiais, além de ser uma técnica que encontra uma extensa variedade de utilização em laboratórios analíticos, industriais e laboratórios de pesquisa de todos os tipos, no cálculo de várias constantes físicas, na determinação de compostos orgânicos e inorgânicos, entre outras áreas.

Para o mapeamento geológico e exploração mineral de rochas vulcânicas, por exemplo, a região do infravermelho termal mostra feições de emissividade bem definidas associadas, principalmente, à ligação Si-O. Já a região do infravermelho de ondas curtas, a caracterização espectral de argilas, carbonatos, etc, pode auxiliar no mapeamento de zonas de alteração hidrotermal de depósitos minerais.

O desenvolvimento de dispositivos de campo portáteis para calcular espectros de emissividade no infravermelho médio e termal tem melhorado substancialmente a capacidade dos cientistas em desenvolver e validar algoritmos projetados para operar nestas regiões espectrais (SALVAGGIO, 2001).

Estes dados, no entanto, necessitam de coleta e processamento adequados para que as informações espectrais possam ser comparadas às existentes em imagens, mapas, em campo, assim como em outros espectros de emissividade. Neste aspecto, é de suma importância a remoção de fatores ambientais, como o *downwelling*¹ atmosférico refletido e a radiação de fundo do sinal medido. A separação adequada de temperatura e de emissividade espectral

[1] **Downwelling Radiance:** Energia térmica irradiada em direção ao chão por todos os objetos do hemisfério que o rodeia, incluindo topografia e atmosfera.

é também um fator chave na obtenção de espectros de forma e magnitude precisas.

A medição da radiância espectral e a derivação de emissividade espectral ou reflectância no campo são processos que devem ser realizados com cuidado e ponderação. Isto é fundamental nas regiões do infravermelho médio e termal, onde existe a fenomenologia nem sempre intuitiva para muitos usuários de ferramentas de sensoriamento remoto. Apesar da aparente facilidade na manipulação dos modernos equipamentos e na coleta de dados espectrais, a qualidade desses ainda depende da criatividade, visão e compreensão fenomenológica da equipe de coleta de espectros. As condições ambientais para coleta de espectros, a hora do dia, e as propriedades termodinâmicas dos alvos terão uma profunda influência sobre a qualidade dos dados coletados.

Por essas razões, é imperativo a organização de uma rotina de procedimentos de coleta de dados espectrais verdadeiros, tanto no campo quanto para laboratório, com um protocolo para capacitação de usuários, a partir da produção de dados espectrais com alto padrão de qualidade e confiabilidade.

O instrumento de campo utilizado neste trabalho de mestrado é o *Designs & Prototypes μ FTIR Model 102*, o qual permite a aquisição de espectros infravermelhos de superfícies entre 2 e 14 μm com resoluções espectrais de 2, 4 e 16 cm^{-1} . O equipamento foi utilizado para realizar leituras de radiância e cálculo de emissividade, transmitância e reflectância sob diferentes condições ambientais, tanto no campo como no laboratório e conseguir desenvolver um protocolo para a calibração e coleta de dados. Embora o instrumento opere numa região mais ampla, este estudo apenas avalia os dados entre 7-14 μm , onde a maioria dos instrumentos a bordo de plataformas, aéreas e orbitais posiciona os detectores.

1.1 RADIAÇÃO ELETROMAGNÉTICA

O termo radiação se refere à emissão contínua de energia desde a superfície de qualquer corpo, denominada radiante transportada pelas ondas eletromagnéticas que se deslocam no vácuo com a velocidade da Luz ($c = 3 \cdot 10^8$ m/s). A parte visível do espectro eletromagnético é, por definição, radiação visível ao olho humano. Outros sistemas de detecção revelam a radiação além da região do visível, as quais são conhecidas como ondas de radio, micro-ondas, infravermelho, ultravioleta, raio-X e raio- γ (Figura 1.1).

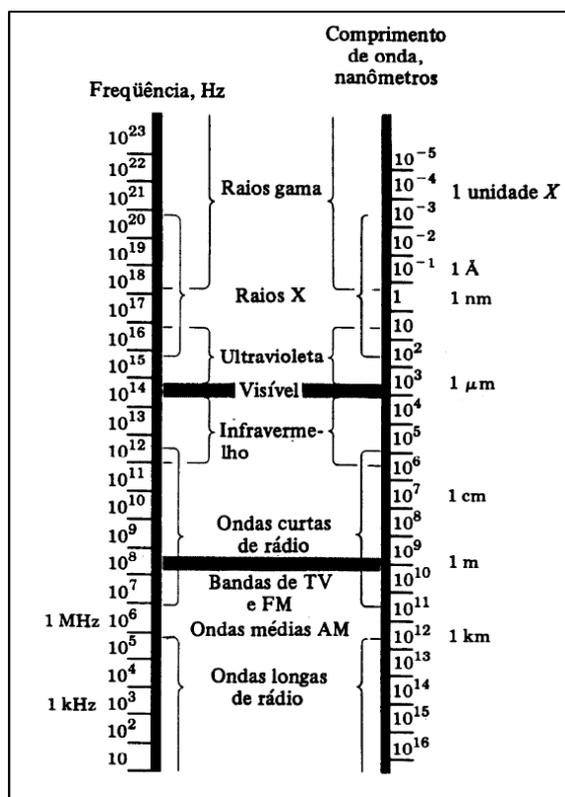


Figura 1.1 Diferentes regiões do espectro eletromagnético

A natureza das diferentes radiações, apresentada na Figura 1.2, tem sido interpretada pela teoria clássica de Maxwell da eletro- e magneto-dinâmica – por isso, o termo *radiação eletromagnética*. Segundo esta teoria, a radiação é caracterizada por dois campos (elétrico e magnético) mutuamente perpendiculares, oscilando em planos individuais perpendiculares entre si. Estes campos estão em fase e se propagam como uma onda senoidal (Figura 1.3). As magnitudes dos vetores elétrico e magnético são representadas por E e B, respectivamente. A velocidade desta onda é o produto entre o *comprimento de onda* λ (distancia entre picos adjacentes) e a *frequência* ν (número de ciclos por segundo), conforme a Equação 1.1

$$c = \lambda \nu \quad (1.1)$$

Outra unidade muito utilizada em espectroscopia no infravermelho é o numero de onda $\bar{\nu}$ em cm^{-1} , o qual é o numero de ondas num comprimento de um centímetro, e vem dado pela seguinte relação:

$$\bar{\nu} = 1/\lambda = \nu/c \quad (1.2)$$

Alteração do spin	Alteração da orientação	Alteração da configuração (vibracional)	Alteração na distribuição eletrônica	Alteração na distribuição eletrônica	Alteração da configuração nuclear
Onda Radio	de Micro-onda	Infravermelho	Visível e Ultravioleta	Raio-X	Raio- γ
	10	10^3	10^5	10^7	10^9
Energia (J mol^{-1})					

Figura 1.2 Tipos de transição de energia em cada região do espectro eletromagnético

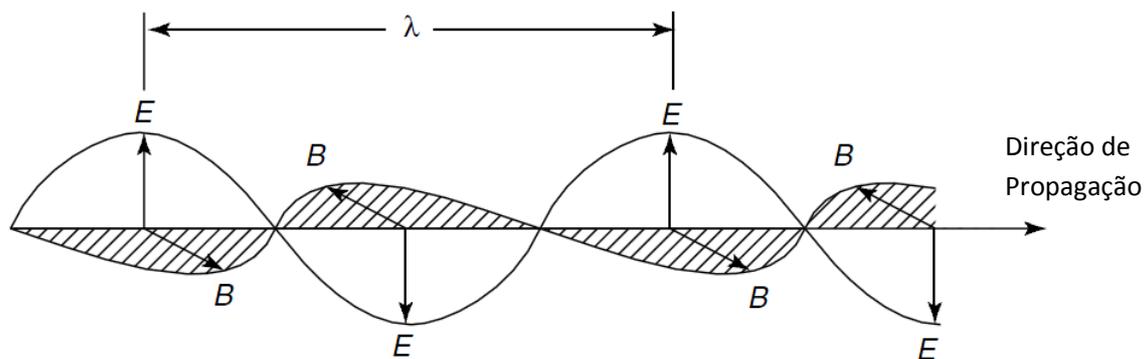


Figura 1.3 Representação de uma onda eletromagnética.

Segundo a hipótese sugerida por Planck (Cohen-Tannoudju, 1977), da quantização da energia, para uma onda eletromagnética de frequência ν , as únicas possíveis energias são múltiplos inteiros do quantum $h\nu$, onde h é a constante de Planck (6.62×10^{-34} Joule x segundo):

$$E = h\nu \quad (1.3)$$

Os processos de alteração, incluindo os de vibração e rotação associados com a espectroscopia no infravermelho, podem ser representados em termos de níveis de energia quantizados, E_0, E_1, E_2 , etc., como é apresentado na Figura 1.4

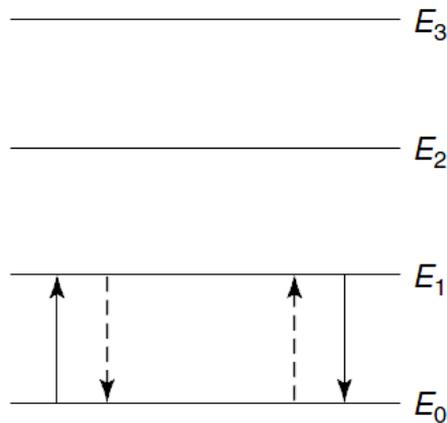


Figura 1.4 Ilustração dos níveis discretos de energia quantizados.

Cada átomo ou molécula de um sistema deve existir em um dado nível específico de energia. Numa grande estrutura molecular haverá uma distribuição de todos os átomos ou moléculas entre estes níveis. Quando uma molécula interage com a radiação, um quantum de energia (ou fóton) é emitido ou absorvido. Em cada caso, a energia deste quantum de radiação deve ser exatamente a diferença $E_1 - E_0$ ou $E_2 - E_1$, etc.

1.2 ABSORÇÃO NO INFRAVERMELHO

Para que uma molécula apresente absorção no infravermelho, ela deve possuir um aspecto específico, ou seja, o momento dipolar elétrico da molécula deve mudar durante a vibração. Esta é a regra de seleção para a espectroscopia no infravermelho (Stuart, 2004). Na Figura 1.5 pode se observar um exemplo de uma molécula “infravermelho-ativa”, ou seja, uma molécula diatômica *heteronuclear* formada por átomos diferentes. O momento dipolar da molécula muda quando a ligação se estira e contrai. No caso das moléculas diatômicas

homonucleares (formada por dois átomos iguais), o momento dipolar permanece zero, independente de quanto se estire a ligação.

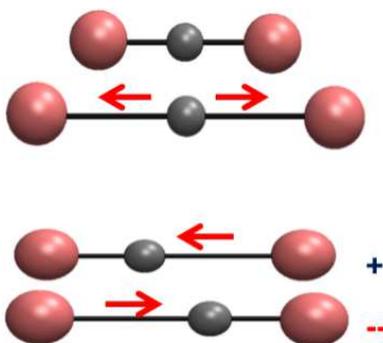


Figura 1.5 Mudança do momento dipolar de uma molécula diatômica heteronuclear

1.2.1 MODOS NORMAIS DE VIBRAÇÃO

As interações da radiação infravermelha com a matéria podem ser entendidas em termos de mudanças nos dipolos moleculares associados com vibrações e rotações. Para começar com um modelo básico, uma molécula pode ser vista como um sistema de massas unidas por ligações com propriedades de molas. O caso mais simples é a molécula diatômica, a qual tem três graus de liberdade translacionais e dois rotacionais. Os átomos na molécula também podem se mover em relação ao outro, significando que ambos os comprimentos da ligação podem variar ou um átomo pode se mover fora de seu plano. Isto é uma descrição dos movimentos de *estiramentos* e *flexões* relativos às *vibrações*.

Uma molécula só pode absorver radiação infravermelha quando esta incide na mesma frequência de um dos modos fundamentais de vibração daquela. Isto

quer dizer que o movimento vibracional de uma pequena parte da molécula aumenta enquanto que o restante não é afetado.

As vibrações moleculares podem ser devido a uma mudança no comprimento da ligação (*estiramento*) ou no ângulo da ligação (*flexão*) (Figura 1.6)

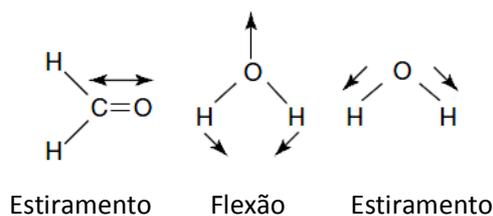


Figura 1.6 Vibrações de Estiramento e Flexão.

Algumas ligações podem se estirar em fase (*estiramentos simétricos*) ou fora de fase (*estiramentos assimétricos*), como é apresentado na Figura 1.7.

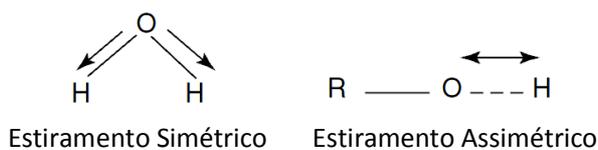


Figura 1.7 Vibrações de estiramento simétrico e assimétrico.

As vibrações de flexão também contribuem ao espectro infravermelho e são apresentadas na Figura 1.8. O melhor é considerar à molécula como sendo cortada por um plano através dos átomos de hidrogênio e carbono. Os hidrogênios

podem se mover na mesma direção ou em direção ortogonal ao plano, ou seja, o plano da página. Para moléculas mais complexas, a análise se torna mais simples já que os átomos de hidrogênio podem ser considerados isolados pois sempre estão ligados a moléculas mais massivas e porem mais rígidas. Isto resulta em vibrações de flexão *no plano* e *fora do plano* (Figura 1.9)

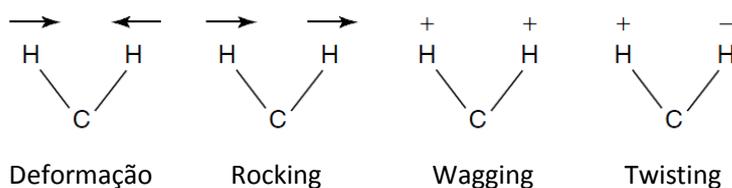


Figura 1.8 Diferentes tipos de vibrações de flexão.

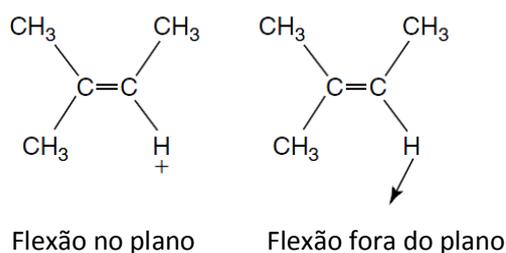


Figura 1.9 Vibrações de flexão no plano e fora do plano.

1.2.2 SOBRETONS E BANDAS DE COMBINAÇÃO

Assim como na música, o som é uma mistura de harmônicos, isto é, a frequência fundamental misturada com múltiplos desta frequência; as *bandas de sobretons* num espectro de infravermelho são análogas e são múltiplos da frequência fundamental de absorção. Os níveis de energia dos sobretons dos modos infravermelhos são apresentados na Figura 1.10. A energia requerida para

o primeiro sobretom é o duplo da fundamental. Como a energia é proporcional à frequência de absorção e esta é proporcional ao número de onda, o primeiro sobretom aparecerá no espectro no duplo do número de onda do fundamental.

As bandas de combinação aconteceram quando duas bandas de absorção fundamentais $\bar{\nu}_1$ e $\bar{\nu}_2$ absorvem energia simultaneamente. A banda resultante aparecerá em $(\bar{\nu}_1 + \bar{\nu}_2)$ número de onda.

Exemplos concretos sobre este aspecto serão apresentados no seguinte capítulo.

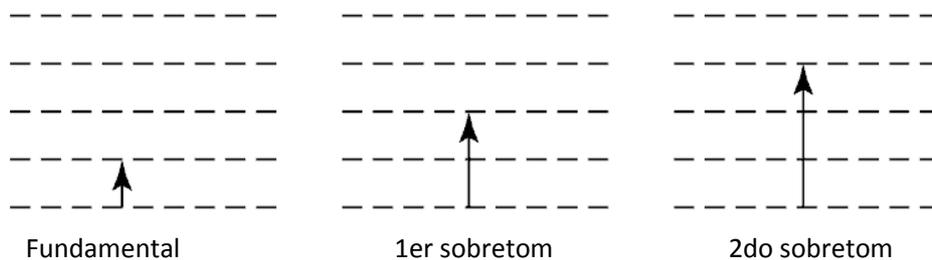


Figura 1.10 Níveis de energia para o modo fundamental e os sobretoms.

1.3 EMISSÃO TÉRMICA

A energia calórica é a energia cinética do movimento aleatório das partículas na matéria (RENCZ, 1999). Esse movimento aleatório produz colisões entre as partículas, o qual ocasiona mudanças na órbita ou movimentos vibracionais e rotacionais da molécula ou das partículas. A mudança de um estado de energia maior para um menor resulta na emissão de radiação eletromagnética, e a energia calórica é transformada em energia radiante.

O material que transforma toda sua a energia calórica em energia radiante é chamado de *corpo negro*. Planck derivou a seguinte formula para a exitancia espectral, M , de um corpo negro:

$$M_{\lambda} = \frac{C_1}{\lambda^5 \left[\exp\left(\frac{C_2}{\lambda T}\right) - 1 \right]} \quad (1.4)$$

Onde M_{λ} é a excitância espectral do corpo negro ($W m^{-3}$), λ o comprimento de onda (m), T a temperatura absoluta (K), C_1 a primeira constante de radiação = 3.74151×10^{-16} ($W.m^2$), e C_2 a segunda constante de radiação = 0.0143879 (m.K).

A excitância espectral do corpo negro para um determinado comprimento de onda aumenta com a sua temperatura. O comprimento de onda no qual ocorre a máxima excitância pode ser obtido utilizando a *lei de deslocamento de Wien*:

$$\lambda_m = \frac{C}{T} \quad (1.5)$$

Onde $C = 2.898 \times 10^{-3}$ m.K. A Figura 1.11 apresenta a distribuição espectral de energia para corpos negros a varias temperaturas e onde pode-se notar o deslocamento do máximo de emissão em função da temperatura.

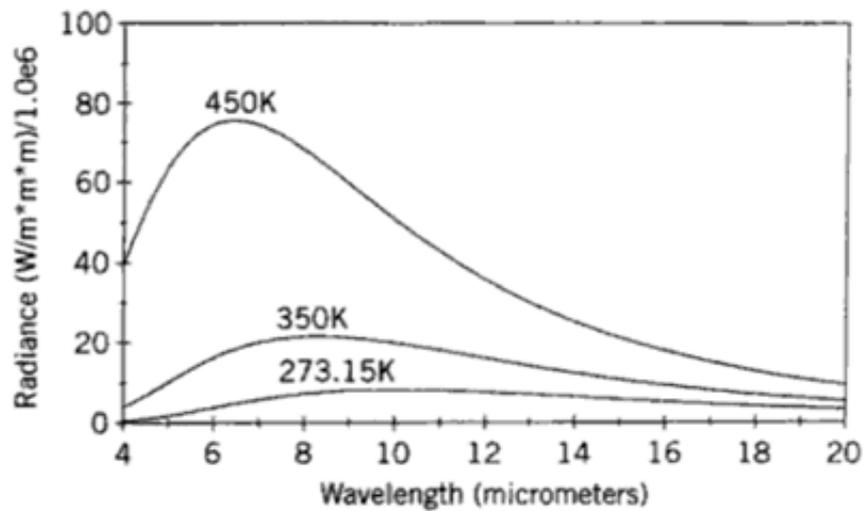


Figura 1.11 Distribuição espectral da energia radiada por corpos negros a varias temperaturas.

1.3.1 EMISSIVIDADE ESPECTRAL

Os materiais na natureza não são corpos negros perfeitos, mas mesmo assim, emitem radiação de acordo com essas características. A capacidade de um material de emitir radiação pode se expressar como a razão entre a radiância espectral do material e a de um corpo negro na mesma temperatura. Esta razão é conhecida como emissividade espectral:

$$\varepsilon_{\lambda} = \frac{L_{\lambda}(\text{material})}{L_{\lambda}(\text{blackbody})} \quad (1.6)$$

Se o material esta em equilibrio térmico com seu ambiente, a lei de Kirchoff diz que a absorvância espectral é igual à emissividade espectral. Esta importante

relação pode ser utilizada para determinar a emissividade de um material medindo sua reflectância hemisférica (R) e assumindo que $\epsilon_\lambda = 1 - R$

1.3.2 REFLEXÃO E ABSORÇÃO

Quando um fluxo de fótons encontra um meio no qual muda o índice de refração, alguns deles são refletidos e outros são refratados para o meio

Todos os materiais tem um índice de refração complexo:

$$m = n - jK \quad (1.7)$$

onde m é o índice de refração complexo, n a parte real do índice, determinado mediante a lei de Snell (Griffiths, 2007), e K a parte imaginaria, também conhecida como Coeficiente de extinção. Quando os fótons entram num meio absorvente, eles são absorvidos seguindo a lei de Beer:

$$I = I_0 e^{-kx} \quad (1.8)$$

Onde I é a intensidade observada, I_0 a intensidade de luz original, k o coeficiente de absorção, e x a distancia percorrida no meio. O coeficiente de absorção esta relacionado com o índice de refração pela equação:

$$k = \frac{4\pi K}{\lambda} \quad (1.9)$$

Onde λ é o comprimento de onda da luz. Na Figura 1.12 são apresentados os respectivos índices de refração (parte real, n) e o coeficiente de extinção (parte imaginária, K) do quartzo.

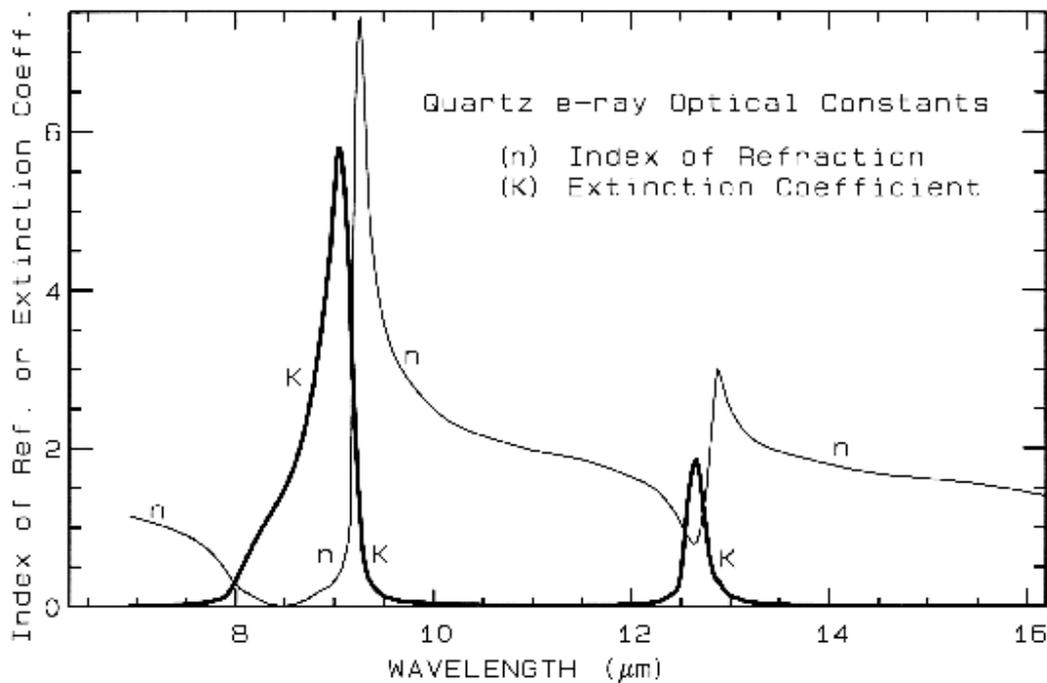


Figura 1.12. Constantes óticas do quartzo, SiO₂. Parte real (n) e imaginária (K) do índice de refração

A reflexão da luz, R , normalmente incidente sobre uma superfície plana é descrita pela equação de Fresnel:

$$R = \frac{(n-1)^2 + K^2}{(n+1)^2 + K^2} \quad (1.10)$$

O coeficiente de absorção geralmente é expresso em cm^{-1} . As equações (1.4) até (1.7) correspondem a um só comprimento de onda. Para outros comprimentos de onda, o coeficiente de absorção e o índice de refração são diferentes, e porém, a intensidade da reflectância observada variará. O coeficiente de absorção em função do comprimento de onda é um parâmetro fundamental na descrição da interação dos fótons com a matéria. Também o índice de refração, mas este último não varia tanto como o coeficiente de absorção, especialmente nas regiões do visível e infravermelho. Nas bandas fundamentais de absorção, n e K , variam fortemente com o comprimento de onda (como pode se notar na Figura 1.9), mas K varia a maiores índices de magnitude que n .

O índice de refração complexo apresentado na Figura 1.9 mostra importantes propriedades dos materiais. Conforme um se move para comprimentos de onda mais longos (da esquerda para a direita na Figura 1.9), o índice de refração diminui para um mínimo, pouco antes de um aumento acentuado (por exemplo em 8.5 e 12.6 μm). O mínimo é muitas vezes próximo ou mesmo abaixo de $n=1$. O comprimento de onda, onde $n=1$ é chamado de frequência de Christensen e geralmente resulta num mínimo de luz refletida por causa da pequena diferença entre o índice de refração em relação ao meio circundante (ar ou vácuo).

A localização do mínimo de reflexão observado também é controlada pelo coeficiente de extinção de acordo com a equação (1.7). Note-se que a frequência de Christensen às vezes ocorre em comprimentos de onda mais curtos do que o valor máximo do coeficiente de extinção. Este máximo é chamado de Banda Restahlen: a localização dos modos de estiramento fundamentais de vibração no

infravermelho próximo e meio. A combinação de n e K nestes comprimentos de onda geralmente resulta em altos valores de reflectância.

1.4 COMPORTAMENTO ESPECTRAL DOS MINERAIS

Os espectros dos minerais apresentam feições diagnósticas em vários comprimentos de onda, as quais formam uma ferramenta para sua identificação. Estas feições são produzidas por processos eletrônicos ou vibracionais como resultado da interação da energia eletromagnética com os átomos e moléculas que compõem os minerais nas rochas. Estes processos diferentes requerem quantidades de energias diferentes para acontecer; isto faz com que sejam manifestados em diferentes regiões de comprimento de onda. Os processos eletrônicos requerem mais quantidade de energia, porém acontecem na região do visível e infravermelho próximo. Os processos de vibrações fundamentais requerem menos energia e por isto são registrados após os 2.5 μm . Entre 0.5 e 2.5 μm há uma sobreposição de feições devidas a processos eletrônicos e devidas à excitação dos sobretons e bandas de combinação.

As vibrações fundamentais dos átomos de uma rede cristalina na maioria dos minerais são consequência da absorção da energia eletromagnética incidente em frequências que coincidem com a região do infravermelho termal do espectro eletromagnético (Figura 1.13); em alguns minerais, podem acontecer sobretons e bandas de combinação no infravermelho de ondas curtas que servem como diagnóstico, mas os coeficientes de absorção nesta região são muito fracos em comparação com as vibrações fundamentais (Hamilton, 2000).

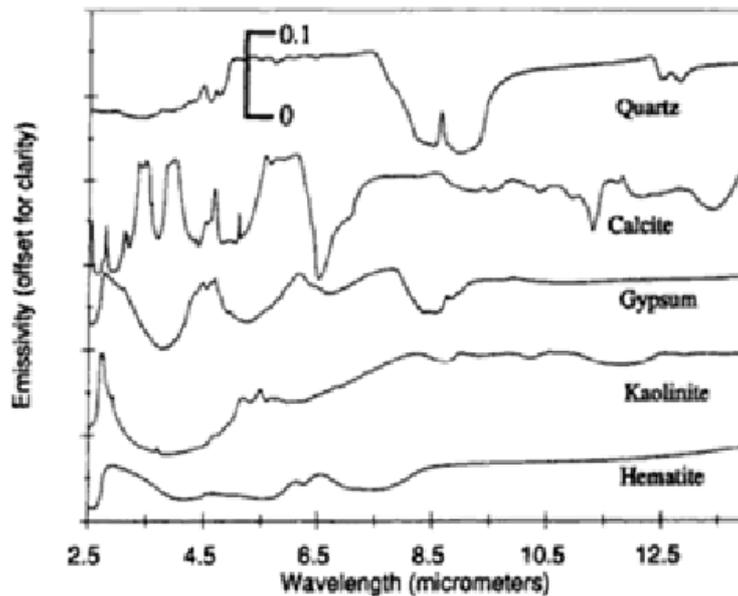


Figura 1.13. Alguns exemplos de comportamento de minerais no infravermelho termal. Observa-se o Quartzo (silicato), Calcita (carbonato), Gipsita (sulfato), Caulinita (filossilicato) e Hematita (óxido)

1.4.1 PROCESSOS VIBRACIONAIS

As ligações numa molécula ou uma rede cristalina são como molas com pesos anexados: todo o sistema pode vibrar. A frequência da vibração depende da resistência de cada mola (o enlace na molécula) e das respectivas massas de cada elemento na molécula. Para uma molécula com N átomos, existem $3N-6$ modos normais de vibração chamados fundamentais. Cada vibração também pode ocorrer perto dos múltiplos da frequência fundamental original (sobretons) ou das combinações dos diferentes modos de vibração.

Como já foi descrito no capítulo anterior, a feição de absorção vibracional será visualizada só se a molécula é infravermelho ativa (apresenta um momento dipolar que pode mudar). Tradicionalmente, as frequências fundamentais são rotuladas com a letra grega nu (ν) e um subscrito. Se a molécula tem as vibrações fundamentais $\nu\nu_1$, $\nu\nu_2$, e $\nu\nu_3$ então pode ter sobretons nas seguintes frequências $2\nu\nu_1$, $3\nu\nu_1$, $2\nu\nu_2$ e combinações em , aproximadamente, $\nu\nu_1+\nu\nu_2$, $\nu\nu_2+\nu\nu_3$, $\nu\nu_1+\nu\nu_2+\nu\nu_3$, e assim.

Estes exemplos são modos produzidos por somas de frequências, mas também existem com diferenças entre frequências (exemplo: $\nu\nu_1+\nu\nu_3-\nu\nu_2$). Cada sobreton ou combinação é 30 a 100 vezes mais fraca que a anterior. Porém, o espectro dos minerais pode ser muito complexo. A continuação serão descritas algumas das feições mais importantes nos grandes grupos minerais:

Água e Grupo Hidroxilo

A molécula de água e OH produzem feições bem diagnósticas em minerais (HUNT, 1970). H_2O tem $N=3$ moléculas, porém $3N-6=3$ vibrações fundamentais, os três infravermelho-ativos. Eles são ν_1 (estiramento simétrico OH); ν_2 (flexão H-O-H); e ν_3 (estiramento assimétrico OH). Na molécula isolada (vapor) esses modos ocorrem em $2.73 \mu m$ (3651.7 cm^{-1}), $6.269 \mu m$ (1595 cm^{-1}), e $2.66 \mu m$ (3755.8 cm^{-1}), respectivamente. Na fase líquida, essas bandas são deslocadas devido à flexão do H para $3.106 \mu m$ (3219 cm^{-1}), $6.08 \mu m$ (1645 cm^{-1}) e $2.903 \mu m$ (3445 cm^{-1}) respectivamente. Na fase sólida (gelo) aparecem em $3.105 \mu m$ (3220 cm^{-1}), $6.06 \mu m$ (1630 cm^{-1}), e $2.941 \mu m$ (3400 cm^{-1}).

Os sobretons aparecem na região do infravermelho próximo. Para a molécula isolada da água, os mais fortes aparecem aproximadamente em $\nu_2+\nu_3 \sim 1.875 \mu m$ (5350.8 cm^{-1}); $2\nu_2+\nu_3 \sim 1.454 \mu m$ (6945.8 cm^{-1}); $\nu_1+\nu_3 \sim 1.379 \mu m$; $\nu_1+\nu_2+\nu_3 \sim 1.135 \mu m$ e $2\nu_1+\nu_3 \sim 0.942 \mu m$. No espectro de minerais e rochas que

contem agua, duas características bandas aparecem em $2\nu_3 \sim 1.4 \mu\text{m}$ e $\nu_2+\nu_3 \sim 1.9 \mu\text{m}$. A presença de ambas as feições ($1.4 \mu\text{m}$ e $1.9 \mu\text{m}$) indica a presença de moléculas da água não dissociadas na estrutura cristalina. Mas se a feição em $1.4 \mu\text{m}$ esta presente, mas $1.9 \mu\text{m}$ não indica que grupos OH diferentes daqueles na água, estão presentes no material, ou seja, hidroxilos.

O ion hidroxila só tem um modo fundamental de estiramento e é infravermelho-ativo, sua posição no comprimento de onda depende do ião ao qual ele esta ligado. No espectro de minerais que contem OH a absorção é tipicamente perto de $2.7\text{-}2.8 \mu\text{m}$. O OH geralmente ocorre em multiplos sítios cristalográficos de um mineral e é tipicamente ligado a iões metálicos. Assim, pode haver mais do que uma feição do OH. A flexão OH-metal ocorre perto dos $10 \mu\text{m}$ (geralmente sobreposta à forte vibração Si-O dos silicatos). A combinação da flexão metal-OH com o estiramento OH ocorre perto dos $2.2\text{-}2.3 \mu\text{m}$ e é muito diagnostica em mineralogia.

Silicatos

A feição mais intensa no espectro dos silicatos ocorre entre 8 e $12 \mu\text{m}$. A mais forte em $9.2 \mu\text{m}$ corresponde ao estiramento assimétrico Si-O-Si (Figura 1.14). O modo de flexão O-Si-O acontece perto dos $25 \mu\text{m}$ e é o segundo mais forte. A absorção perto de 12 e $13 \mu\text{m}$ é o estiramento simétrico Si-O-Si. Deslocamentos no comprimento de onda podem acontecer devido à presença de átomos de Al que substituem aos átomos de Si quando se acham presentes na estrutura cristalina.

Em olivinas , quando o Mg esta presente, teremos uma forte absorção perto dos 23 μm . O estiramento assimétrico Si-O-Si é deslocado para os 11 μm e ocorre uma absorção simétrica perto dos 12 μm . Estas absorções são deslocadas dependendo da composição.

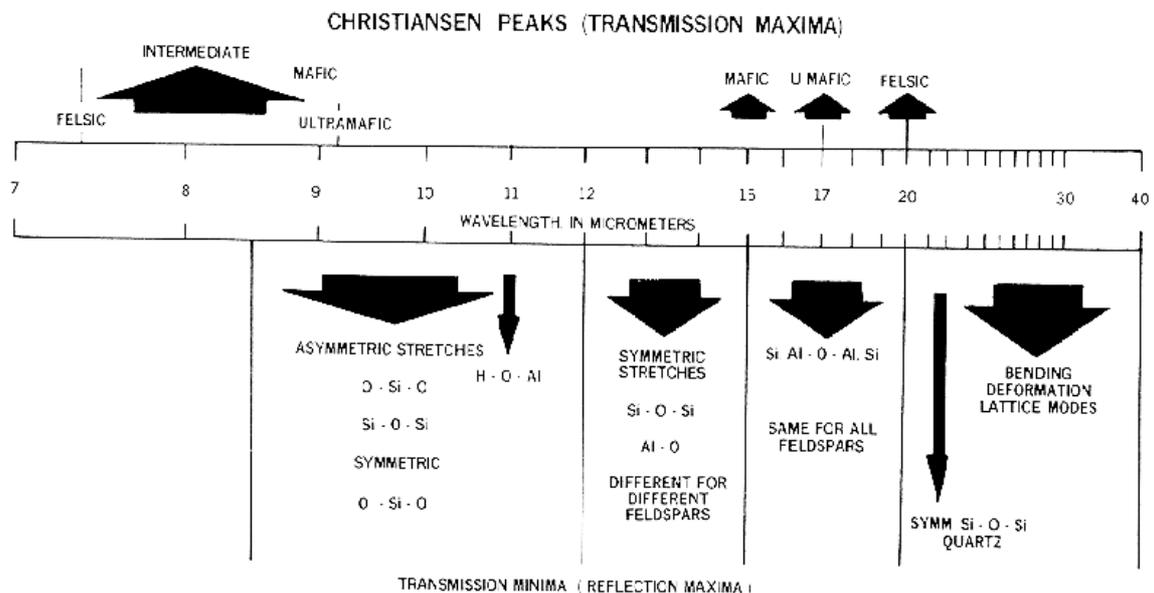


Figura 1.14. Diagrama apresentando as posições e causa da absorção no infravermelho meio para silicatos.

Em piroxênios, a absorção mais forte ocorre ao redor dos 9.41 μm (HAMILTON, 2000) para os ortopiroxênios e ao redor dos 9.07 μm para os clinopiroxênios. Em ambos os casos esta absorção é deslocada dependendo da proporção Mg-Fe presente no mineral sendo que maior conteúdo de Mg desloca a absorção para menores comprimentos de onda e aumenta o contraste entre absorções na banda Reststrahlen.

Nos clinopiroxênios também ocorre variação na absorção fundamental dependendo do conteúdo de Ca, sendo que os minerais que apresentam alto conteúdo de Ca tem uma forte banda Reststhalen e deslocam as vibrações para menores comprimentos de onda. Para maiores detalhes sobre o comportamento de piroxênios no infravermelho termal recomenda-se consultar o paper HAMILTON, 2000.

Em feldspatos, para os plagioclásios tem ao menos duas mudanças espectrais relacionadas com as variações na composição (WAGNER, 2000; NASH, 1991): (1) A forma da banda Reststrahlen é modificada e (2) a posição em comprimento de onda da frequência de Christensen é gradualmente deslocada de 7.8 μm , para a albita, a 8.1 μm para a anortita (ou seja, na medida em que o Na da albita é sucessivamente substituído por Ca). No caso dos feldspatos alcalinos (onde o Na da Albita é gradualmente substituído por K) não observam-se deslocamentos relacionados com o conteúdo de potássio. Para maiores detalhes sobre o comportamento de feldspatos no infravermelho termal encontram-se em WAGNER, 2000.

Óxidos

O óxido de ferro e hidróxido de ferro apresentam as bandas de estiramento em comprimentos de onda maiores. Isto é devido a que o ferro é mais pesado que o silício, porém as vibrações fundamentais Fe-O serão em comprimentos de onda maiores do que as de Si-O. A hematita, por exemplo, tem três fortes bandas entre 16 e 30 μm .

Um aspecto interessante é que, em virtude das intensas oscilações dos dipolos, induzidas pelas vibrações dos óxidos altamente iônicos, os espectros dos pós são profundamente modificados pela forma e tamanho da partícula (Farmer, 1974). Assim, é por vezes incerto se as variações nos espectros de pós de espécimes diferentes de um determinado composto são devidas a diferenças na pureza ou simplesmente à forma e tamanho do grão.

Carbonatos

Os carbonatos também apresentam feições diagnosticas. As absorções observadas são devido ao íon CO_3^{2-} . Ele tem seis modos vibracionais, mas dois são degenerados com os modos ν_3 e ν_4 . O primeiro: ν_1 , estiramento simétrico, ocorre em $9.407 \mu\text{m}$ (1063 cm^{-1}), mas não é infravermelho-ativo em minerais. O segundo ν_2 , flexão fora do plano, ocorre em $11.4 \mu\text{m}$ (879 cm^{-1}); o estiramento assimétrico ν_3 em $7.067 \mu\text{m}$ (1415 cm^{-1}) e a flexão no plano, ν_4 em $14.7 \mu\text{m}$ (680 cm^{-1}). As combinações e sobretons aparecem no infravermelho próximo.

Sulfatos

O íon sulfato apresenta um grupo de estiramentos fundamentais perto dos $8.7 \mu\text{m}$ e dois ou mais modos de flexão perto dos $16 \mu\text{m}$.

Sulfitos

A maioria das bandas de vibração metal-enxofre acontecem no infravermelho de ondas longas.

CAPÍTULO 2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 TIPOS DE EQUIPAMENTOS NO INFRAVERMELHO TERMAL

Sensores são dispositivos capazes de detectar e registrar a radiação eletromagnética, em determinada faixa do espectro eletromagnético, e gerar informações que possam ser transformadas num produto passível de interpretação, quer seja na forma de imagem, na forma gráfica ou de tabelas.

Um sistema sensor é constituído basicamente por um coletor, que pode ser um conjunto de lentes, espelhos ou antenas, e um sistema de registro (detetor) que pode ser um filme ou outros dispositivos e um processador, conforme é ilustrado na Figura 2.1.

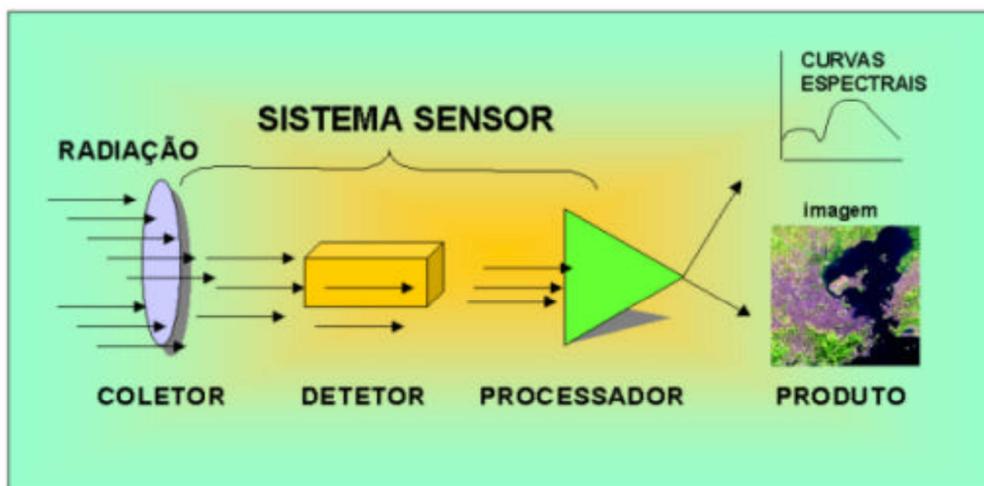


Figura 2.1 Partes componentes de um sistema sensor

Existem vários tipos de sensores que registram a radiação no infravermelho termal, construídos em plataformas orbitais, aéreas ou terrestres. Como exemplo, pode-se citar alguns sensores:

1) ASTER (Advanced Spaceborne Thermal Emission and Reflection Radiometer), a bordo do satélite EOS-TERRA, registra dados nos comprimentos de onda do visível até o infravermelho termal; com três sensores independentes: VNIR (visible and near infrared – resolução espacial de 15m), SWIR (short wave infrared – resolução espacial de 30m), TIR (thermal infrared – resolução espacial de 90m)

2) MODIS (Moderate Resolution Imaging Spectroradiometer) a bordo das plataformas orbitais EOS-TERRA e AQUA; o ciclo de observação diária e resolução espacial de 250 m (bandas 1-2), 500 m (bandas 3-7) e 1000 m (bandas 8-36), registrando dados entre os comprimentos de onda 0,4 e 14 μm .

3) TIMS (Thermal Infrared Multispectral Scanner) sensor aéreo desenvolvido pelo JPL-NASA (Jet Propulsion Laboratory – National Aeronautics and Space Administration); com uma resolução de 18 m registra dados entre 8-12 μm em 6 bandas: (1) 8.2-8.6, (2) 8.6-9.0, (3) 9.0- 9.4, (4) 9.4-10.2, (5) 10.2-11.2, e (6) 11.2-12.2 μm .

4) Thermo Scientific NICOLET (Laboratório) e FTIR modelos 101 e 102 (campo e laboratório). Ambos os equipamentos são espectrorradiômetros por Transformada de Fourier (FTIR) os quais serão descritos a continuação.

2.2 ESPECTRÔMETROS NO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER

A espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) esta baseada na ideia da interferência de radiação entre dois feixes para produzir um *interferograma*. Este ultimo é o sinal produzido em função da mudança do

caminho ótico percorrido entre os dois feixes. Os dois domínios de distancia e frequência são interconvertíveis através do método matemático da Transformada de Fourier.

O interferômetro mais utilizado em espectroscopia FTIR é o interferômetro de Michelson, o qual consiste (Figura 2.2 a) mediante um arranjo de espelhos móveis e um divisor de fases permite obter um interferograma característico da amostra a ser analisada. O interferograma contém todas as informações de absorção de Infravermelho, mas é pouco útil para a visualização (Figura 2.2 b), já que a intensidade da radiação é uma função da defasagem ou atraso experimentado pela onda ao interferir com a amostra $I(\delta \text{ (cm)})$.

As equações básicas para uma transformação de Fourier relacionando a intensidade que chega ao detector, $I(\delta)$, com a densidade de potencia espectral para um determinado numero de onda $\bar{\nu}$, dada por $B(\bar{\nu})$, são:

$$I(\delta) = \int_0^{+\infty} B(\bar{\nu}) \cos(2\pi\bar{\nu} \delta) d\bar{\nu} \quad (2.1)$$

A qual é a metade do par transformada de Fourier, sendo a outra

$$B(\bar{\nu}) = \int_{-\infty}^{+\infty} I(\delta) \cos(2\pi\bar{\nu} \delta) d\delta \quad (2.2)$$

A primeira representa as variações na densidade de potencia em função da diferença no caminho percorrido pelos feixes, ou seja, a defasagem. E a segunda mostra a variação na intensidade em função do numero de onda.

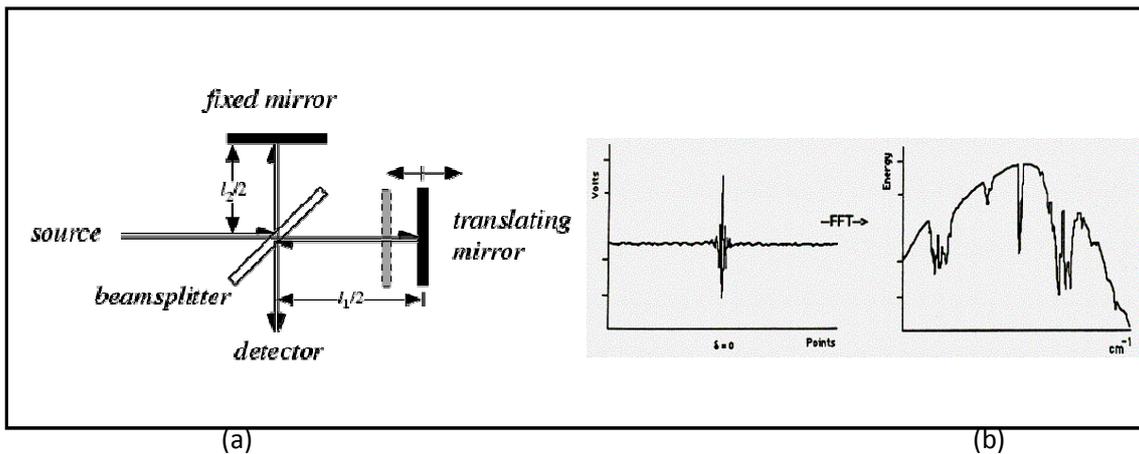


Figura 2.2. (a) Esquema de um interferômetro de *Michelson*. (b) Conversão do interferograma obtido para o espectro a partir da operação Transformada de Fourier

Ao longo dos anos, tem se tornado cada vez mais importante o desenvolvimento de espectro radiômetros portáteis, fundamentalmente para calibração de sensores espaciais. E é no infravermelho, que é muito necessário o desenvolvimento de equipamentos altamente precisos, pois é nesta região do espectro eletromagnético a onde os minerais apresentam seus modos de vibração fundamentais. Porém, para mapeamento geológico e exploração mineral faz se

necessário conhecer e compreender os processos vibracionais de cada grupo de minerais.

2.3 μ FTIR: ESPECTRORRADIÔMETRO DE CAMPO PORTÁTIL NO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER

O espectrorradiômetro no infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) portátil Modelo 102, chamado μ FTIR (Figura 2.3), foi desenvolvido pela empresa *Designs&Prototypes* (D&P) para medições no campo da radiação espectral de diferentes alvos na superfície da Terra (KORB et al., 1996). Vários protótipos deste instrumento foram desenvolvidos para alcançar uma resolução espectral de 1 cm^{-1} , operando entre os comprimentos de onda de $0.4 - 20\ \mu\text{m}$. Não obstante, é no infravermelho termal que foram necessários espectrorradiômetros de campo portáteis e de alta precisão, para uma variedade de aplicações e o μ FTIR é o primeiro instrumento em atender a esses requisitos plenamente.

2.3.1 SUBSISTEMA OPTICO

O μ FTIR consiste em dois componentes principais: um cabeçal óptico que pode ser montado num tripé e a unidade do sistema colocada numa maleta de alumínio (HOOK et al., 1996). O cabeçal óptico pesa 4,1 kg, inclui o interferômetro, a montagem detector/Dewar; e os telescópios para observar e fazer as medições (KORB et al. 1996). A cavidade do interferômetro é feita inteira a partir de dois prismas KBr (material transparente na região do infravermelho),

separados por um diminuto espaço de ar, que juntos formam um hexágono, Figura 2.4(a).



Especificações
Intervalo Espectral: 2-16 μm
Resolução Espectral: 4 cm^{-1}
Dimensões: 36x20x23 (cm)
Peso: 7 kg

Equipamento Padrão:

- Modulo óptico/eletrônico, incluindo interferômetro, computador Pentium ® PC incorporado, software de processamento WinFT™ em execução no Windows2000™, USB, Ethernet, VGA, conexões paralelas e em série
- Detector duplo e pré-amplificador INSb/MCT refrigerado em nitrogênio líquido
- Telescópio de 1" Ø (abertura) e 4,8° de FOV
- Adaptador universal AC e carregador de bateria dupla
- 2 baterias de 12 volt, 7 hr de duração

Equipamento opcional:

- Corpos negros termoeletricamente estabilizáveis ("1" o 2" de diâmetro)
- Telescópios de 2", 4" ou 6"
- Placa de ouro para medição de *Downwelling Radiance*
- Tripé

Figura 2.3. Especificações do equipamento μFTIR Modelo 102 desenvolvido por *Designs&Prototypes*, disponível no Laboratório de Sensoriamento Remoto Geológico (LabSRGeo) do Centro Estadual de Pesquisas em Sensoriamento Remoto e Meteorologia (CEPSRM) da Universidade Federal Do Rio Grande do Sul (UFRGS)

Em vez do uso de espelhos e um divisor de feixe, são aplicados revestimentos ópticos aos prismas (mesmo assim, na figura são chamados de espelhos), Isto permite a omissão da maior parte das montagens de componentes ópticos, e a estrutura para suportar esses componentes.

O interferômetro, mostrado na Figura 2.4(b), é selado na entrada e saída pelas lentes ZnSe que retêm uma purga de gás N₂ e permite um caminho óptico reto desde o cabeçal ao detector. O interferômetro pesa apenas 800 g.

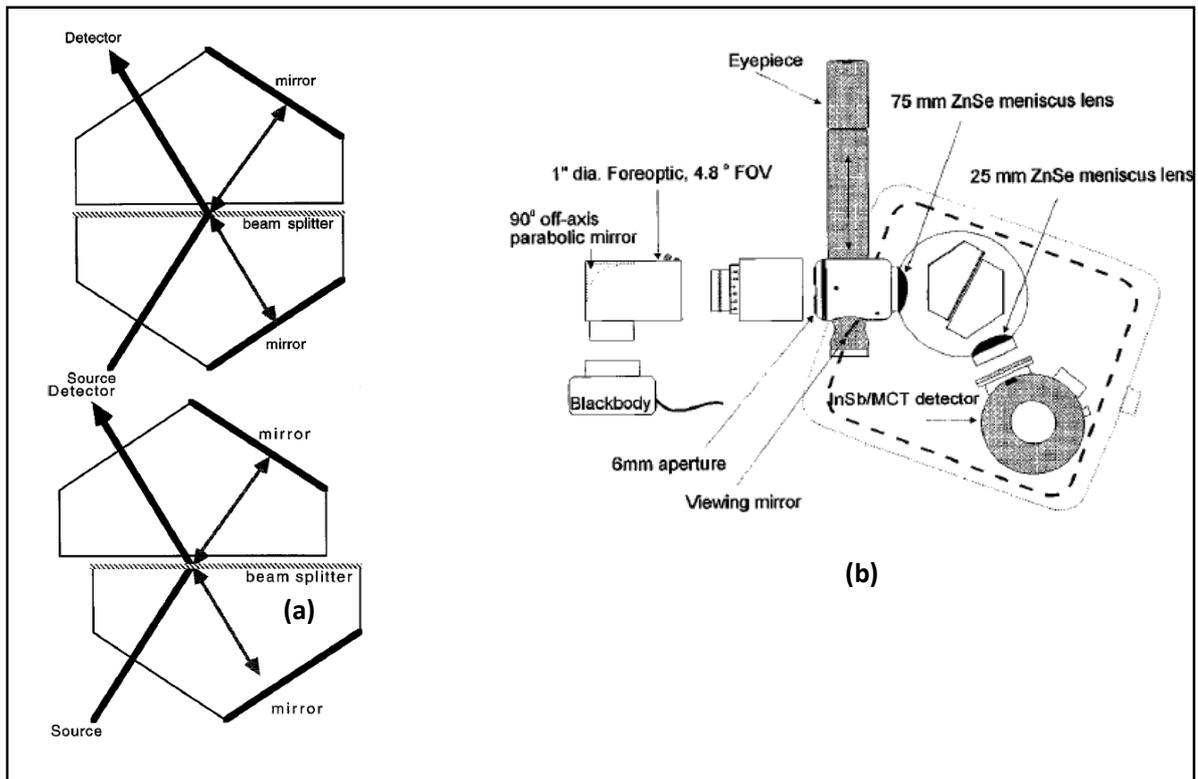


Figura 2.4. (a) Esquema do interferômetro mostrando a diferença de caminho alcançada pelo deslocamento de um dos prismas KBr uma distancia S (cm). Na prática, ambos os prismas estão deslocados uma distancia S em sentidos opostos para aumentar a diferença na trajetória percorrida. A resolução do interferômetro (em cm^{-1}) é $1/4Sn \sin(\theta)$, onde n é o índice de refração de KBr e θ o ângulo entre a direção de movimento e os lados espelhados dos prismas. (b) Diagrama mostrando o módulo óptico do μFTIR .

Os telescópios coletam a luz que vai até o interferômetro; o sistema de telescópios intercambiáveis consiste em um com um espelho de uma polegada de diâmetro (2,54 cm) o qual tem um ângulo de visada de $4,8^\circ$ e a uma altura de 50 cm observa uma área de 6,7 cm de diâmetro.

O segundo telescópio tem o espelho de duas polegadas de diâmetro (2,54 cm) com um ângulo de visada de $2,4^\circ$ cobrindo uma área de 7,17 cm de diâmetro.

Finalmente o terceiro telescópio tem seu espelho de quatro polegadas de diâmetro, ângulo de visada de $1,2^\circ$ e observa uma área de 10,63 cm de diâmetro a 50 cm de altura.

No lado da saída encontra-se o detector duplo (HgCdTe e InSb) num vaso Dewar. O antimoneto de índio (InSb) coleta dados na janela atmosférica de 3-5 μm e o telúrio cádmio mercúrio MCT (HgCdTe) na janela 8-14 μm . Ambos os detectores estão esfriados com nitrogênio líquido.

Os dados adquiridos pelo instrumento são radiometricamente calibrados com a ajuda de dois pequenos corpos negros (um frio e um quente) de temperatura controlada, que são montados no cabeçalho óptico. A calibração espectral é alcançada usando um diodo laser.

O cabeçalho óptico é termicamente controlado por meio de um recinto termoelétrico que mantém a temperatura do instrumento relativamente constante. Os corpos negros utilizados para as medidas de calibração também são termicamente controlados. As suas temperaturas podem ser definidas desde 10°C até 65°C com incrementos de 5°C . Os corpos negros consistem numa superfície acanalada pintada com uma tinta porosa de emissividade muito alta no infravermelho.

2.3.2 SUBSISTEMA ELECTRÓNICO

O subsistema eletrônico consiste de duas placas de circuito impresso. Um dirige os espelhos do interferômetro e deriva as sinais de controle utilizadas por todo o sistema. O outro executa o acondicionamento das sinais do detector, a interface para a conversão analógico-digital e os três controladores de temperatura.

A função do motor servo é impulsar o interferômetro a velocidade constante. No painel do equipamento tem vários LEDS que servem como indicadores. Eles estão dispostos em dois sets; um set contem quatro LEDS (3 verdes e 1 vermelho) e o outro set tem três LED bicolor. No meio destes sets tem um botão chamado "BOOST". As funções dos LEDS são as seguintes:

- DG (verde): pisca durante a transferência de dados, o tempo restante está desligado
- SCAN(verde): liga quando estão sendo feitas as leituras
- STBY (verde): indica que o computador está ligado e em espera, sem leituras.
- ERROR(vermelho): liga quando tem problema com a sinal laser.

- BOOST: única entrada ao motor servo. é utilizado quando o motor não pode começar as leituras, geralmente sob condições de baixa temperatura. Isto é indicado com o LED ERROR, o qual liga em cor vermelha.

O segundo set de LEDS indica o estado dos três controladores de temperatura no sistema. Verde quer dizer que o controlador está esfriando e vermelho, esquentando. Quando a temperatura desejada é atingida o brilho do LED ficara mais fraco. Se esta desligado quer dizer que o controlador não esta funcionando.

- INS (bicolor) verde significa que o instrumento esta sendo esfriado e vermelho esquentado

- BB (bicolor) verde significa que o corpo negro esta sendo esfriado e vermelho esquentado

- LD (bicolor) verde significa que o diodo laser esta sendo esfriado e vermelho esquentado

O instrumento tem três circuitos de controle de temperatura. O primeiro controla a temperatura do diodo laser, mantendo lá no exato valor do *set point* interno (25 °C). Nenhuma leitura deve ser feita enquanto o LD não chegue no seu *set point*.

O segundo circuito controla a temperatura do interferômetro, mantendo a calibração precisa enquanto a temperatura ambiente muda. Este controlador de temperatura é definido automaticamente, mas o usuário pode trocar o valor no menu Instrument-Temperature do software. Isto é feito nos casos em que tem uma saída de campo e o equipamento é ligado durante a noite anterior, porém, a temperatura escolhida deve ser de 1 ou 2 °C acima da máxima temperatura esperada no momento das medições.

O terceiro circuito é para estabilizar a temperatura dos corpos negros. As temperaturas são definidas no software assim como a opção de ligar ou desligar o corpo negro.

Além destes controladores, o equipamento tem um sensor para a temperatura ambiente colocado dentro da caixa de metal, e esta temperatura pode ser visualizada na tela do equipamento, junto com as demais temperaturas.

CAPITULO 3. PROTOCOLO DO μ FTIR

O presente capítulo descreve o conjunto de cuidados e os fatores que influenciam o momento de planejamento de uma medição no campo ou no laboratório com o espectroradiômetro de campo portátil μ FTIR. Com base em protocolos anteriores (HOOK et al., 1996),(KORB et al., 1996),(SALISBURY, 1993)(SALVAGGIO et al., 2001) e nas observações e ajustes realizados no Laboratório de Sensoriamento Remoto Geológico da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, foram realizados testes sob diferentes amostras e condições ambientais. A descrição dos experimentos será exposta no capítulo 4.

3.1 BACKGROUNDS (RUIDO DE FUNDO)

A região do espectro eletromagnético a partir dos 3 μm é dominada pela radiação auto emitida dos alvos, a radiação de fundo (background) e pela atmosfera (SALVAGGIO et al., 2001). O muitas vezes referido ponto de cruzamento, onde a energia solar refletida e emitida pelo corpo apresentam as mesmas contribuições, ocorre geralmente entre 3.5 e 4.2 μm para um alvo com emissividade “típica” à temperatura ambiente. A posição deste ponto depende da claridade do céu, o ângulo zênite solar e da reflectância e temperatura da superfície observada.

Para uma superfície lisa (a maioria das superfícies construídas pelo homem são lisas) e o sensor é colocado perto ou no ângulo de reflexão especular do Sol (os raios são refletidos em uma única direção, ou seja, eles são paralelos entre si), o campo de radiação irá conter uma componente bastante significativa do campo refletido devido às características de reflectância bidirecionais do material (um grande lóbulo de reflectância na direção da fonte especular).

Outra condição em que isto pode ocorrer é em um clima relativamente frio com um alvo altamente refletivo (baixa emissividade). Aqui, a autoemissão do alvo será baixa devido a sua baixa temperatura e a luz solar refletida pode dominar o campo de radiação. Para materiais com superfícies difusas com baixa reflectância e alta emissividade, e relativamente quentes com respeito ao background, o termo de autoemissão domina fortemente o campo de radiação total. Depois da banda de absorção do CO₂, a qual termina em 4.4 μm, a componente refletida é desprezível na maioria dos casos.

Assim como nas partes refletidas do espectro, os materiais de background e a atmosfera servem como fonte secundária de radiação devido à reflexão e espalhamento, respectivamente. Além disso, estes elementos emitem energia, devido a sua temperatura cinética nestes comprimentos de onda o que introduz uma energia adicional ao campo de radiação.

Os gases atmosféricos tendem a emitir energia nas mesmas bandas estreitas em que eles absorvem, mas a distância entre as asas (alas) destas bandas de emissão formam o que é chamado de um “continuo de emissão” em regiões que são reconhecidas como janelas atmosféricas. Aerossóis e grandes nuvens tendem a agir como corpos negros emissores a suas respectivas temperaturas. Isto torna – se especialmente importante quando esses emissores encontram-se na atmosfera baixa, onde as temperaturas tendem a serem maiores. Quando as nuvens são espalhadas em uma cena, a variabilidade na radiancia de background devido a esses emissores depende fortemente da geometria e do momento (horário) da aquisição.

As condições meteorológicas são também uma influência importante sobre o campo de radiação nas regiões de autoemissão. A carga solar influencia na temperatura do material e, portanto, na sua energia autoemitida. A velocidade do vento é também um fator importante, já que pode esfriar a camada superficial do material muito rapidamente. É esta camada a que faz a maior parte na emissão no

infravermelho e, portanto, o vento pode causar mudanças muito rápidas e de maneira prolongada no campo de radiancia e estragar as medições no campo. As temperaturas superficiais que mudam durante a leitura do espectro irão resultar numa pobre determinação de emissividade.

O campo de radiação espectral que chega até o sensor tem muitas componentes. Na região espectral onde a autoemissão e a energia solar refletida são contribuintes significantes, o campo de radiação que chega até o sensor, $L(h,\theta,\lambda)$ é definido da seguinte forma:

$$L(h, \theta, \lambda) = \tau(h, \theta, \lambda) \{ L_{\text{self-emitted}} + L_{\text{reflected-solar}} + L_{\text{reflected-background}} \} + L_{\text{upwelled}} = \tau(h, \theta, \lambda) \left\{ \varepsilon(\theta_t, \lambda) L_{\text{BB}}(T_s, \lambda) + (1 - \varepsilon(\theta_t, \lambda)) \frac{E_s(\lambda)}{\pi} \tau_s(\theta_s, \lambda) \cos \theta_{st} + (1 - \varepsilon(\theta, \lambda)) \left[L_{\text{D,emit}}(\lambda) + L_{\text{D,scat}}(\lambda) + \sum_{\text{all backgrounds}} \left([\varepsilon_b(\lambda) L_{\text{b,emit}}(T_b, \lambda) + (1 - \varepsilon_b(\lambda)) L_{\text{D,scat}}(\lambda)] \tau_{bt}(z, \lambda) + L_{\text{u,bt,emit}}(z, \lambda) + L_{\text{u,bt,scat}}(z, \lambda) \right) \right] \right\} + L_{\text{u,emit}}(h, \theta, \lambda) + L_{\text{u,scat}}(h, \theta, \lambda) \quad (3.1)$$

Onde

h é a altitude do sensor,

z é a distancia entre o elemento de background e o alvo,

θ é o ângulo zênite do sensor com respeito à normal da terra,

θ_t é o ângulo zênite do sensor com respeito à normal do alvo,

θ_s é o ângulo zênite do sol com respeito à normal da terra,

θ_{st} é o ângulo zênite do sol com respeito à normal do alvo,

λ é o comprimento de onda definido para o campo de radiancia,

T_s é a temperatura superficial do alvo

T_b é a temperatura de um determinado elemento de background,

$\varepsilon(\theta_t, \lambda)$ é a emissividade hemisférica espectral difusa do alvo ao ângulo zênite θ_t tendo em conta a geometria do alvo,

$\varepsilon(\theta, \lambda)$ é a emissividade hemisférica espectral difusa ao ângulo zênite θ assumindo um alvo plano,

$\epsilon_b(\lambda)$ é a emissividade espectral difusa integrada do background,
 $E_s(\lambda)$ é a irradiância solar espectral exoatmosférica,
 $\tau_s(\theta_s, \lambda)$ é a transmitância atmosférica espectral em direção ao espaço através de uma trajetória θ_s com respeito à normal da terra,
 $\tau(h, \theta, \lambda)$ é a transmitância atmosférica espectral em direção ao espaço através de uma trajetória θ graus com respeito à normal da terra e a uma altitude de h ,
 $\tau_{bt}(z, \lambda)$ é a transmitância espectral através de uma trajetória de comprimento z entre cada elemento background e o alvo,
 $L_{BB}(T_s, \lambda)$ é a radiancia espectral de corpo negro para um alvo com temperatura superficial T_s ,
 $L_{b,emitt}(T_b, \lambda)$ é a radiancia espectral emitida para cada elemento background presente,
 $L_{D,emitt}(\lambda)$ é a radiancia de downwelling atmosférica emitida,
 $L_{D,scat}(\lambda)$ é a radiancia de downwelling atmosférica espalhada,
 $L_{u,bt,emitt}(z, \lambda)$ é a radiancia espectral emitida ao longo de um comprimento z entre um elemento background e o alvo,
 $L_{u,bt,scat}(z, \lambda)$ é a radiancia espectral espalhada ao longo de um comprimento z entre um particular elemento background e o alvo.
 $L_{u,emitt}(h, \theta, \lambda)$ é a radiancia espectral autoemitida em direção ao ângulo θ com respeito à normal da terra e altitude h , e
 $L_{u,scat}(h, \theta, \lambda)$ é a radiancia espectral upwelling em direção ao ângulo θ com respeito à normal da terra e com uma altitude h

Como pode ser observado na equação (1), as radiações de upwelling e downwelling mostram-se como importantes contribuintes do campo de radiação, adicionando um “ruído” à sinal com a que estamos trabalhando. Por este motivo, ambientes secos são mais favoráveis para reduzir as contribuições deles assim como também fazer estáveis as contribuições da autoemissão da atmosfera e do espalhamento.

Esta estabilidade temporal é importante porque a radiação de downwelling não é medida simultaneamente com a radiação que sai do alvo. A medição da radiação de downwelling é feita em sequencia com a medição do alvo, antes, depois ou ambas as opções (dependendo das condições). Se a quantidade da radiação de downwelling muda entre essas medições, então as propriedades determinadas para o material estudado terão um erro associado proporcional à magnitude deste cambio. A acurácia na medição da radiação de downwelling determinara a acurácia na obtenção da emissividade e da temperatura do objeto estudado. As condições ambientais nem sempre vão ser ideais por isso a exatidão no momento da medição da radiação de downwelling assim como o horário em que for feita, podem ser criticas.

Mesmo sendo pequenas, as contribuições das radiancias refletidas e emitidas dos objetos de fundo (background) podem ser significantes. Se o alvo que esta sendo medido esta perto de outro alvo, por exemplo, um prédio ou uma arvore, então, esses objetos contribuirão significativamente ao hemisfério superior do alvo. As radiancias desses objetos são então contribuintes significantes, especialmente porque a temperatura deles é próxima à temperatura da superfície da terra. O angulo solido com o que observamos os alvos deve ser reduzido tanto quanto for possível afastando-se destes elementos (reduzindo assim o seu angulo solido com respeito ao alvo)

3.2 COLETA DE DADOS

Uma coleta “típica” de espectros nas regiões 3 – 5 μm ou 8 – 14 μm envolve o registro de varias leituras. Para poder determinar a emissividade espectral absoluta de um determinado alvo em campo o laboratório, as seguintes medições devem ser realizadas:

a) a radiância de downwelling atmosférica e a radiância de fundo incidente no alvo,

b) a radiância de dois corpos negros, um frio e um quente (para a calibração),

c) a radiância que sai da superfície do alvo.

As temperaturas dos corpos negros são escolhidas para reduzir erros na calibração, com a temperatura do corpo negro frio embaixo da temperatura ambiente e do corpo negro quente acima da temperatura da amostra, de maneira tal que suas radiâncias espectrais se encontrem por cima e embaixo da radiância pertencente ao alvo (KORB, 1996). Isto vai conduzir a uma boa calibração já que a resposta do instrumento entre as duas radiâncias conhecidas e para cada longitude de onda é lineal.

Na Figura 3.1 podem se observar as curvas de radiância não calibradas para uma leitura de emissividade de quartzo, onde as temperaturas dos corpos negros foram de 10°C e 40°C.

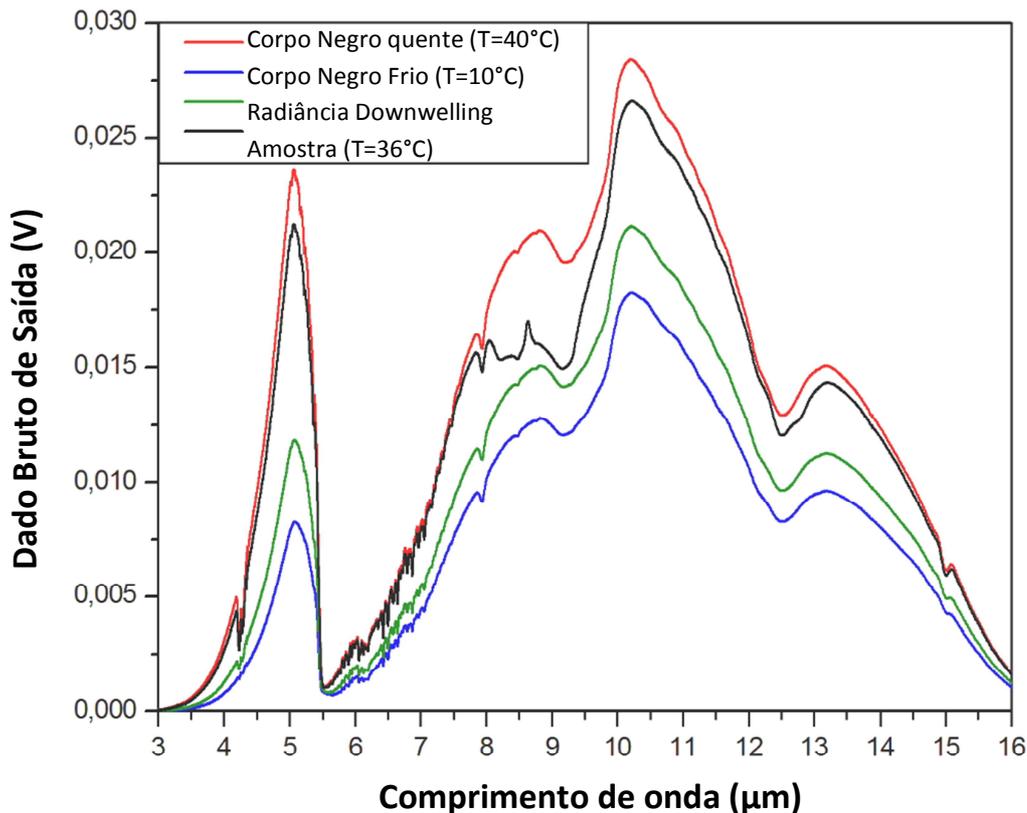


Figura 3.1 Radiação da amostra de quartzo a 36 °C, DWR, e corpos negros a 10°C e 40°C

Uma vez feitas estas medições e se a distancia entre o sensor e o alvo for pequena (aproximadamente menos de um metro), com o qual se reduz a atenuação atmosférica, então podemos prever que será obtida uma boa emissividade espectral.

A radiação de downwelling sempre deve ser medida antes, ou depois da leitura da radiação da amostra. Isto é conseguido medindo a radiação refletida de uma placa difusa. No laboratório contamos com uma placa de ouro Labsphere, a qual foi adquirida junto com o equipamento e apresenta uma emissividade de ~ 0.04. A localização e orientação da placa devem ser idênticas à da amostra para poder obter uma medida precisa da radiação downwelling.

Duas coisas são supostas aqui, a primeira é que a trajetória da radiação dentro desse metro entre a amostra e o sensor é insignificante e a segunda é que a transmitância é igual à unidade. Em ambas as regiões, MWIR e LWIR, essas duas suposições não contribuem quase nada ao erro associado à derivação da emissividade espectral. Embora todo isto pareça demasiado simples, a precisão nas medições não é simples de conseguir.

3.2.1 CONSIDERAÇÕES GERAIS

Com o fim de fazer medições confiáveis de radiação nas regiões MWIR e LWIR do espectro, a seguinte lista de itens deve ser seguida durante as coletas de dados.

- O detector deve ser preenchido com nitrogênio líquido, antes de ser utilizado nas leituras, com uma hora antes será suficiente, mas se depois desse tempo não estabiliza a sua temperatura, deixar mais um tempo (sempre observando que o nitrogênio não esteja evaporando muito rápido).
- Para manipular o nitrogênio líquido, é indispensável o uso de luvas e proteção nos olhos.
- Encher com uns três funis e deixar o detector esfriar por um tempo, ele vai jorrar uma pluma de vapor até que o interior do Dewar atinja os 77 K. Depois disto, colocar o nitrogênio até encher o tanque.
- Na tela sempre controlar a temperatura no instrumento e a temperatura do laser.
- A temperatura do laser SEMPRE deve ser de 25 °C
- A calibração do corpo negro deve ser feita para cada alvo medido ou pelo menos a cada 10 – 15 minutos para reduzir o efeito de deriva do instrumento (todos os equipamentos experimentam um desvio gradual de seus componentes mecânicos). Essa deriva vai acontecer quando ocorrerem câmbios na temperatura, o qual acontece no campo devido à variação das condições ambientais.

- O equipamento deve ser controlado para que sua temperatura permaneça dentro de 0.1 °C entre a calibração e a medição do alvo. O instrumento também flutua significativamente durante seu período de aquecimento, por isto, se for possível deixar o equipamento ligado o maior tempo possível antes de fazer medições. Com isto conseguimos que o instrumento alcance um equilíbrio térmico e mecânico.

- Assegure-se de ligar o equipamento quando esteja sendo transportado para o campo (preferentemente utilizando uma fonte de energia que não sejam as baterias) para reduzir o drift uma vez que as medições comecem a ser feitas.

- Como a maioria dos instrumentos podem ser considerados lineares entre os pontos de calibração de temperatura; a interpolação pode ser utilizada com sucesso para achar uma temperatura intermédia derivada das radiância medidas sem introduzir um erro significativo. Em vez de medir o céu diretamente, devemos medir essa radiância registrando a energia refletida a partir de um padrão colocado na mesma orientação que o alvo. Esta é uma metodologia mais apropriada já que o padrão refletor, a placa de ouro, está aproximadamente à temperatura ambiente, perto dos valores das temperaturas de calibração (e dentro dele). Conhecendo a temperatura da placa refletora, pode ser determinada a quantidade de radiância devido ao downwelling.

- Sempre ter certeza de que o FOV (field of view ou campo de visada) esteja completamente ocupado pelo alvo, já que o FOV informado pelo fabricante é geralmente menor ao achado, devido ao espalhamento do feixe (beam spreading) no interferômetro.

- As medições são melhor feitas de manhã cedo ou no fim da tarde para evitar as correntes térmicas ascendentes do ponto mais quente do dia. Essas correntes contribuem à instabilidade na radiância de downwelling. Além disso, no final da tarde existirá um maior contraste térmico, o qual acrescentará à precisão nas medições. As considerações específicas para as medições do espectro MWIR serão ditas mais tarde. Por enquanto, basta dizer que, essas medidas devem ser tomadas nas horas apenas depois do sol (quando há pouca irradiância solar

espalhada e a temperatura do alvo ainda é elevada devido ao aquecimento durante o dia).

- Se for possível, ter o menor número de pessoas possível na saída de campo ou no trabalho no laboratório, isto vai diminuir os erros pelo background e vai manter o ambiente organizado de trabalho.

3.2.2 CONSIDERAÇÕES ESPECÍFICAS

Para o espectrômetro de campo Model 102 do Design&Prototypes, há algumas considerações específicas a ter em conta.

- Como já foi dito, mas é um ponto importante, o instrumento deve ser controlado para sua temperatura permanecer dentro dos 0.1°C entre as medidas de calibração e as da amostra e da radiação de downwelling.

- Minimizar o aumento na temperatura do instrumento nos dias quentes (proteger o instrumento com um protetor térmico).

- À noite antes de fazer medições (ou pelo menos 12 horas antes de começar), ajustar o set point da temperatura do instrumento para a temperatura do ar que vamos esperar no momento da medição.

- Ligar o instrumento até o momento em que for para o campo numa fonte de energia AC.

- Imediatamente antes de usar no campo, mudar para a bateria e comprovar que o set point da temperatura do instrumento é a mesma que você já tinha definido.

- Este período de aquecimento permite um amplo tempo para que as componentes dentro da caixa do instrumento consigam alcançar a mesma temperatura e estabelecer uma massa térmica (que será mais resistente aos câmbios já no campo).

- A bateria precisa de menor quantidade de energia para aquecer o equipamento do que para esfriar. Porém, colocando como o set point uma temperatura maior do que a natural do instrumento, você força ele para ficar em modo de aquecimento para a maior parte do seu período de coleta. Uma vez que a temperatura dos componentes do instrumento for elevada, o circuito controlador da temperatura do instrumento terá um esforço menor para manter a temperatura.
- Enquanto os scans (leituras) estão sendo feitos, o controlador de temperatura desliga. Isto dá lugar à possível variação da temperatura do instrumento, porém o número de leituras (coadds) deve ser limitado (o máximo possível no Model 102 é de 100 coadds, 1 por segundo). Por isto, é recomendável fazer uma primeira leitura com o número máximo de coadds e observar se a temperatura muda por mais de 0.2°C. Quando maior seja a flutuação na temperatura, menor deverá ser o número de coadds
- Se a temperatura do instrumento muda por mais de 0.2°C durante as medições, a calibração do corpo negro e da radiação de downwelling deve ser repetida.
- Depois de cada leitura, o motor do scan desliga enquanto o instrumento se reequilibra.
- A temperatura do corpo frio deve ser apenas abaixo da temperatura ambiente. O corpo negro quente deve ser definido logo acima da temperatura mais quente antecipada da amostra. O declive entre esses pontos será mais exato quanto mais afastados estiverem um do outro na região onde o instrumento tem resposta linear.
- As amostras devem ser medidas a uma distância não maior a 1 metro, se for possível, para minimizar o efeito da atmosfera.
- Para conseguir diminuir ainda mais o efeito da atmosfera e do vapor de água é importante que no dia de fazer as medições a umidade seja baixa (65 % ou menos se for possível), pois um dia seco terá menos quantidade de vapor de água entre o alvo e o sensor. No laboratório isto pode se conseguir tendo um controle do ambiente baixando a temperatura de todo o laboratório (ar condicionado) e reduzindo a umidade relativa do ar (desumidificador).

- A radiância de downwelling sempre deve ser medida imediatamente depois da medição da amostra, ou antes, coletando a radiância refletida de uma placa refletora difusa, a placa de ouro.
- A posição, orientação e função distribuição de reflectância bidirecional (BRDF, Bidirectional Reflectance Distribution Function) da placa deve ser idêntica à da amostra para medir com precisão a radiância de downwelling refletida pela amostra.
- A posição e orientação são simples de imitar, colocando o refletor sobre a amostra, no entanto, o BRDF da maioria dos objetos naturais é mais difusa que a placa refletora mencionada.
- A reflexão especular solar deve ser evitada (Figura 3.2), especialmente na região de 3 – 5 μm , onde a componente solar refletida pode ser significativa

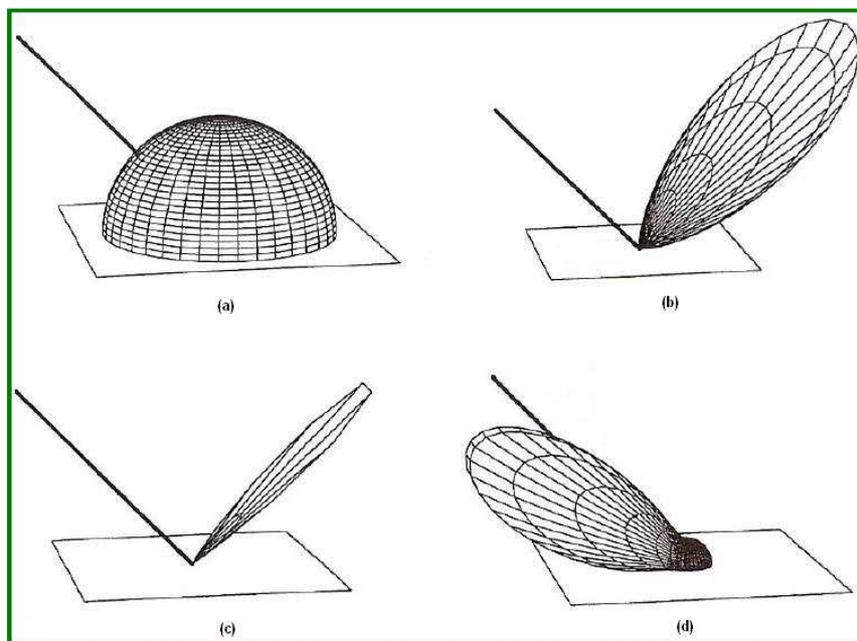


Figura 3.2 Na reflexão especular, os raios paralelos que incidem sobre uma superfície lisa continuam paralelos após a reflexão. (a) reflexão difusa (b) reflexão especular rugosa (c) reflexão especular perfeita (d) distribuição especular retroreflexiva.

- O espectrômetro deve ser colocado no campo de forma tal que a amostra receba a luz solar, e o operador no lado contrário de para não fazer sombra sobre a amostra.
- Todo tipo de background interfira na medição da amostra: árvores, prédios, carros, nuvens, até o mesmo operário. Todos eles emitem e refletem energia na direção do alvo. Por este motivo, uma vez que a série de medições tem começado, todos os operários presentes devem se posicionar num local fixo e afastado pelo menos uns 2 m do instrumento durante as leituras da radiação de downwelling e da amostra. Isto faz com que a contribuição da radiação hemisférica de background não mude dramaticamente.
- As nuvens são um fator muito importante no momento de fazer as medições. O dia tem que ser claro, sem nuvens já que influenciam dramaticamente na quantidade de irradiância solar difusa que atinge ao alvo e na medição da radiação de downwelling.
- Sempre é desejado ter uma grande diferença de temperatura entre a temperatura superficial da amostra e a temperatura ambiente. No campo, isto acontece durante as horas de aquecimento e é preferível não ter irradiância solar direta ou espalhada. No laboratório, isto é conseguido baixando a temperatura e umidade (como foi descrito anteriormente) e aumentando a temperatura da amostra.
- No momento de esquentar as amostras, é recomendado esquentar a baixa temperatura (uns 120 °C) por maior tempo do que colocar uma elevada temperatura por pouco tempo, com isto conseguimos diminuir o gradiente de temperatura dentro de todo o material e manter este valor relativamente constante durante o tempo que dure a leitura.

3.3 LEITURA E ANÁLISES DE DADOS

O instrumento converte a radiância medida $L_{S, meas}(\lambda)$ num voltagem de saída, $V_S(\lambda)$,

$$V_S(\lambda) = |r(\lambda)L_{S, meas}(\lambda) - r(\lambda)L_0(\lambda, T_{inst})| \quad (3.2)$$

Onde $r(\lambda)$ é a resposta linear do instrumento e $L_0(\lambda, T_{inst})$ a autoemissão do instrumento. A radiância que excita a amostra em qualquer comprimento de onda tem componentes emitidas, $\varepsilon_S(\lambda)$, e refletidas, $R_S(\lambda)$, que se complementam:

$$\varepsilon_S(\lambda) = 1 - R_S(\lambda) \quad (3.3)$$

Desta maneira, a radiância da amostra pode se expressar como:

$$L_S(\lambda) = \varepsilon_S(\lambda)B(\lambda, T_S) + [1 - \varepsilon_S(\lambda)]L_{DWR}(\lambda) \quad (3.4)$$

Onde o primeiro termo representa a autoemissão da amostra a temperatura T_S , e $L_{DWR}(\lambda)$ é a radiação de downwelling (DWR) refletida desde a amostra em direção ao sensor com uma reflectância de $[1 - \varepsilon_S(\lambda)]$

3.4 CALIBRAÇÃO DO FTIR

Uma correta calibração de um dispositivo FTIR de laboratório ou de campo é crucial para obter a emissividade ou temperatura precisa da amostra analisada. O seguinte procedimento de calibração fornece algumas orientações nesta matéria.

Assume-se que a emissividade do corpo negro é igual à unidade e que a resposta do instrumento para o fluxo de entrada é linear no intervalo de interesse (KORB et al., 1996).

A função de calibração que relaciona os dados brutos de entrada no instrumento com a radiância calibrada para qualquer comprimento de onda é uma linha reta definida por um declive (responsivity ou resposta espectral $r(\lambda)$) e uma ordenada (que representa o deslocamento $L_0(T_{inst}, \lambda)$). Estes dois parâmetros são calculados a partir das medições não calibradas dos dois corpos negros frio e quente, V_A e V_H , respectivamente, e das radiâncias de Planck calculadas, B_A e B_H , com as temperaturas conhecidas dos corpos T_A e T_H . O fator de resposta do instrumento é a eficiência na conversão, obtida da razão das radiâncias medidas e calculadas:

$$r(\lambda) = \frac{V_H(\lambda) - V_A(\lambda)}{B(T_H, \lambda) - B(T_A, \lambda)} \quad (3.5)$$

O deslocamento será a resposta do instrumento dele mesmo, ou seja sua autoemissão $L_0(\lambda, T_{inst})$, a qual é calculada como:

$$L_0(\lambda, T_{inst}) = B(T_A, \lambda) - \frac{V_A(\lambda)}{r(\lambda)} \quad (3.6)$$

A conversão de dados não calibrados, $V_S(\lambda)$ para radiância espectral calibrada, $L_S(\lambda)$ dividindo a resposta espectral e somando a autoemissão do equipamento:

$$L_S(\lambda) = \frac{V_S(\lambda)}{r(\lambda)} + L_0(\lambda, T_{inst}) \quad (3.7)$$

Cuja unidade é $W/cm^2/Sr/\mu m$.

3.5 DOWNWELLING RADIANCE

As medidas da radiação de downwelling são susceptíveis a pequenos erros devido à emissão da placa de ouro. Se a temperatura da placa TG, é maior do que a temperatura ambiente, então o downwelling medido, $L_{DWR, meas}$ será maior do que o valor real, L_{DWR} :

$$L_{DWR, meas}(\lambda) = L_{DWR}(\lambda)[1 - \varepsilon_G(\lambda)] + \varepsilon_G(\lambda)B(T_G, \lambda) \quad (3.8)$$

Onde ε_G é a emissividade da placa de ouro. O erro irá alterar as correções do DWR no cálculo da emissividade. Para corrigir este erro, a temperatura da placa de ouro deve ser medida com muita precisão e este valor é utilizado pelo software para calcular a correção:

$$L_{DWR}(\lambda) = \frac{L_{DWR,meas}(\lambda) - \varepsilon_G(\lambda)B(T_G,\lambda)}{[1 - \varepsilon_G(\lambda)]} \quad (3.9)$$

Para medir o campo de radiância de downwelling poderiam ser feitas medições apontando ao céu em varias direções para tentar cobrir todo o hemisfério superior, mas isto demoraria muito tempo e a natureza dinâmica do campo de downwelling certamente mudaria antes de todas as medições foram completadas.

Ao invés disto, é utilizada uma placa refletora difusa, como foi mencionado nos parágrafos anteriores. Esta medição requer que a temperatura e a natureza espectral da placa sejam bem conhecidas.

A superfície difusa de ouro serve como um excelente padrão. Ela apresenta um comportamento espectral relativamente estável nas janelas de 3-5 e 8-14 μm com uma emissividade de 0.04 (MANUAL DO μFTIR , D&P INSTRUMENTS 2006) aproximadamente. Como a superfície não é completamente difusa, devemos ter cuidado no momento da coleta de dados, para não formar o ângulo de reflexão especular entre o Sol e a placa.

Esta placa é ideal para seu uso no laboratório e no campo, mas neste ultimo teremos que cuidar, pois é contaminada com muita facilidade, e o custo dela é muito alto. A sua alta emissividade resulta numa medição de radiância muito precisa (quase um corpo negro a temperatura ambiente). As mudanças na temperatura da sua superfície geralmente não são um problema; mas devem ser medidas com muita precisão para obter uma boa medição da radiação de downwelling.

3.6 CÁLCULO DA EMISSIVIDADE

Finalmente, logo de calibrar a radiância da amostra L_S , utilizando a equação (7) e achar a radiância de downwelling corrigida, L_{DWR} , o software do equipamento utiliza o seguinte algoritmo para calcular a emissividade da amostra

$$\varepsilon_S(\lambda) = \frac{L_S(\lambda) - L_{DWR}(\lambda)}{B(\lambda, T_S) - L_{DWR}(\lambda)} \quad (3.10)$$

Como pode-se observar na Equação 3.10, é necessário conhecer a temperatura da amostra, T_S , a qual pode ser medida diretamente com um termopar ou termômetro de infravermelho, mas devido à baixa inercia térmica e pobre condutividade térmica da maioria das superfícies naturais, é difícil saber com precisão a temperatura certa da superfície do alvo.

Uma das técnicas mais simples para obter a temperatura da amostra é apresentada por Kahle and Alley, 1992. A técnica é indicada como o método de máxima emissividade. É assumido que em algum comprimento de onda dentro da região espectral que esta sendo avaliado, o alvo que esta sendo medido tem uma emissividade espectral igual a μm .

O software do sistema μFTIR determina a temperatura da amostra graficamente encontrando a temperatura à qual a função de Planck coincide com a radiância da amostra. O software substitui esta temperatura dentro da equação de emissividade para calcular a emissividade em todos os comprimentos de onda. Este método funciona bem na janela de 8-14 μm para a maioria das superfícies naturais que tem emissividades próximas de um em algum comprimento de onda

nesta região. No entanto, alguns materiais, tais como carbonatos e muitos materiais feitos pelo homem, não seguem essa suposição na região de 8 -14 μm . Na região de 3 -5 μm , onde as emissividades tendem a ser mais baixas, a suposição de emissividade um, geralmente não é válida.

Picos de emissividade nas regiões 3-5 μm e 8-14 μm para muitos materiais terrestres têm sido publicados por Salisbury and D'Aria, 1992.

Se o pico de emissividade é conhecido, é utilizado um processo iterativo para derivar a emissividade espectral. Pode-se obter uma estimativa inicial da temperatura da amostra (e o comprimento de onda do pico de emissividade λ_{max}) ajustando a emissividade para uma no comprimento de onda onde ocorre o pico, seguindo o método descrito acima.

CAPÍTULO 4. RESULTADOS

A área de sensoriamento remoto hiperespectral e a exploração e aproveitamento desses dados dependem fortemente da compreensão da fenomenologia presente no chão. O conhecimento dos espectros de reflectância e emissividade dos alvos que estão sendo estudados são importantes tanto para o planejamento como para o posterior estudo desses dados. É por isto que a medição da radiância espectral e a derivação de emissividade espectral ou reflectância são processos que devem ser realizadas com cuidado e ponderação.

No capítulo anterior foram numerados todos os cuidados e rotinas para a coleta de dados em base nos experimentos desenvolvidos no laboratório de radiometria do Centro Estadual De Pesquisas em Sensoriamento Remoto e Meteorologia (CEPSRM) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS) utilizando um espectraloradiômetro de campo portátil *μFTIR Model 102* desenvolvido pela empresa *Design & Prototypes* na região do infravermelho termal (8 – 14 μm).

Para a validação do equipamento foram realizados uma serie de testes utilizando uma amostra de quartzo e quando as condições ideais foram determinadas aplicou-se a técnica na leitura de radiância de outros alvos, como basaltos, cinzas vulcânicas e amostras de concreto.

A resolução espectral utilizada foi de 4 cm^{-1} , e as temperaturas dos corpos negros frio e quente de 10°C e 40°C respectivamente, as curvas obtidas foram comparadas com uma curva de referencia pertencente à biblioteca espectral ASTER obtida do site do JPL (*Jet Propulsion Laboratory*).

O primeiro teste (Figura 4.1) foi realizado no dia 12 de maio de 2011 com motivo de observar a influência do background nas medições, porém, foi feito sem controle das condições ambientais e na presença de varias pessoas. A

temperatura determinada pelo ajuste da curva de Planck foi de 23,9 °C. Nos seguintes testes foram tomados mais cuidados no momento de fazer as medições.

Na Figura 4.2 pode se observar a curva do quartzo para duas temperaturas diferentes, na preta para 52 °C e verde para 28 °C. Observa-se que as intensidades são diferentes, isto é porque as leituras foram tomadas para diferentes faces da amostra, o qual comprova a influencia da orientação na emissividade, mas, é importante mencionar que a frequência de Christensen e a banda Restrahlen permanecem no mesmo valor do comprimento de onda.

No terceiro teste (Figura 4.3) a temperatura do laboratório foi reduzida até uns 22 °C e a amostra de quartzo esquentada. Logo, foram feitas as leituras observando sempre a mesma face do mineral, e observando a diferença na intensidade da emissividade com a temperatura (na cor verde a temperatura era de 43.5 °C e na cor preta de 16.3 °C). Novamente, observa-se que a frequência Christensen e a feição Restrahlen mantem seu valor no comprimento de onda.

No quarto experimento, a umidade relativa foi reduzida até 59% assim como a temperatura ambiente (19 °C), e pode se observar na Figura 4.4 a semelhança nas curvas e a ausência de ruído na faixa do infravermelho termal, quando esses dois fatores são rebaixados.

Finalmente, para testar a influencia da atmosfera, foi feita a leitura de emissividade (Figura 4.5) fora do laboratório, no pátio do CEPSRM especificamente um dia no qual a umidade relativa era de 70%, considerada alta e uma temperatura ambiente de 30 °C. O resultado foi similar ao obtido na primeira leitura (onde o ruído do background dominava a cena)

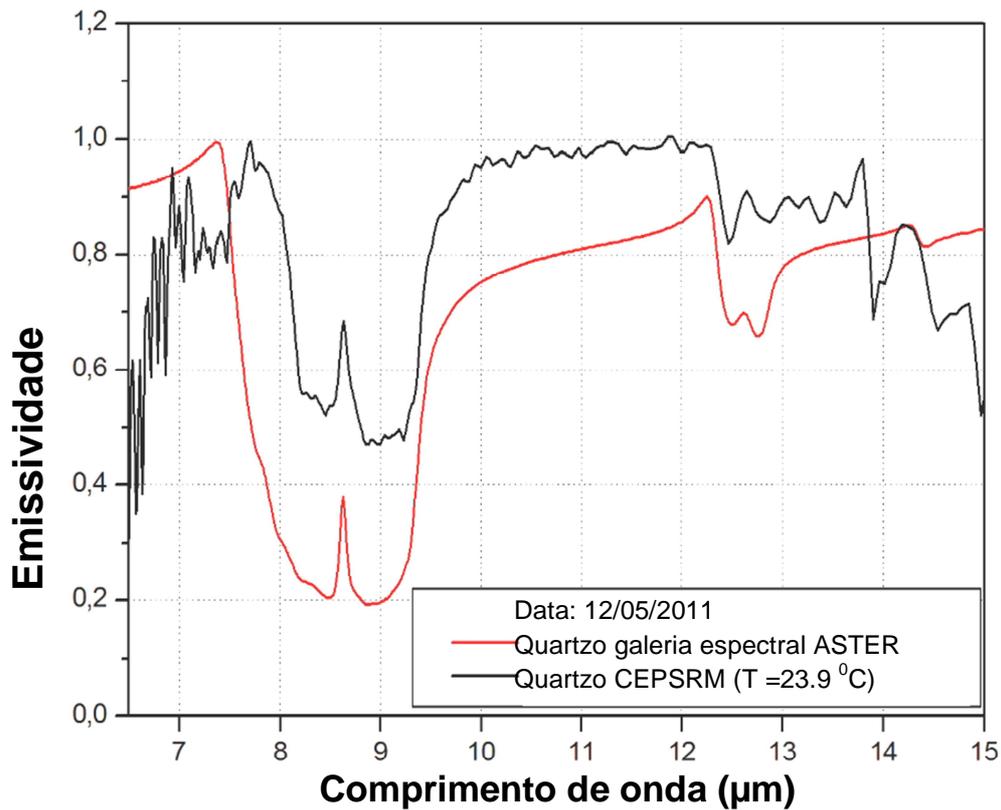


Figura 4.1 Teste com amostra de quartzo para visualizar a influencia do background. A cor preta indica a leitura feita no laboratório e a cor vermelha a curva de referencia pertencente a biblioteca espectral ASTER

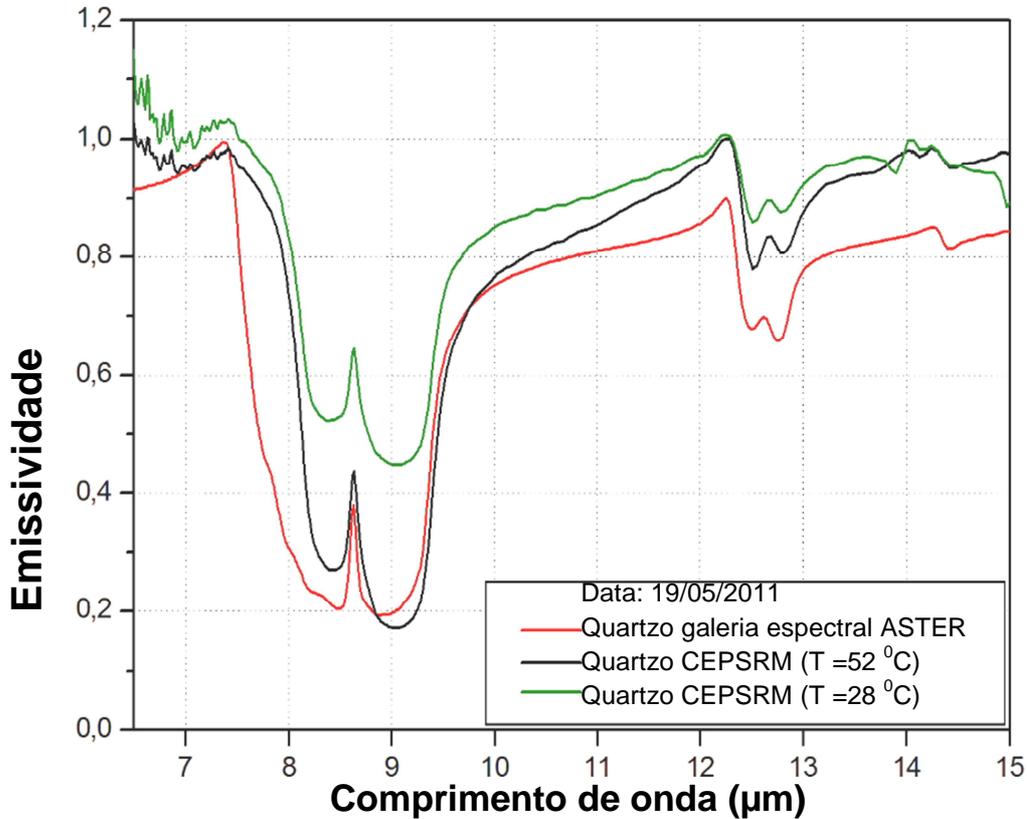


Figura 4.2 Teste realizado com a amostra de quartzo a diferentes temperaturas de faces. A curva vermelha indica a curva de referencia.

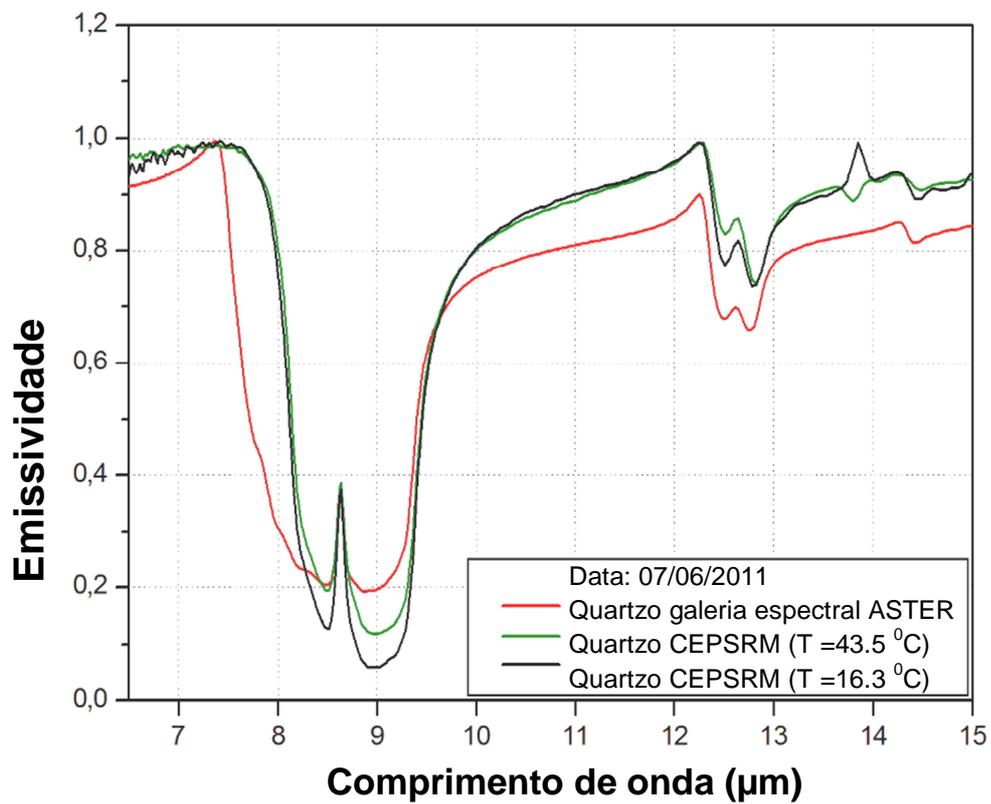


Figura 4.3 Teste realizado diminuindo a temperatura ambiente ate 22 °C.

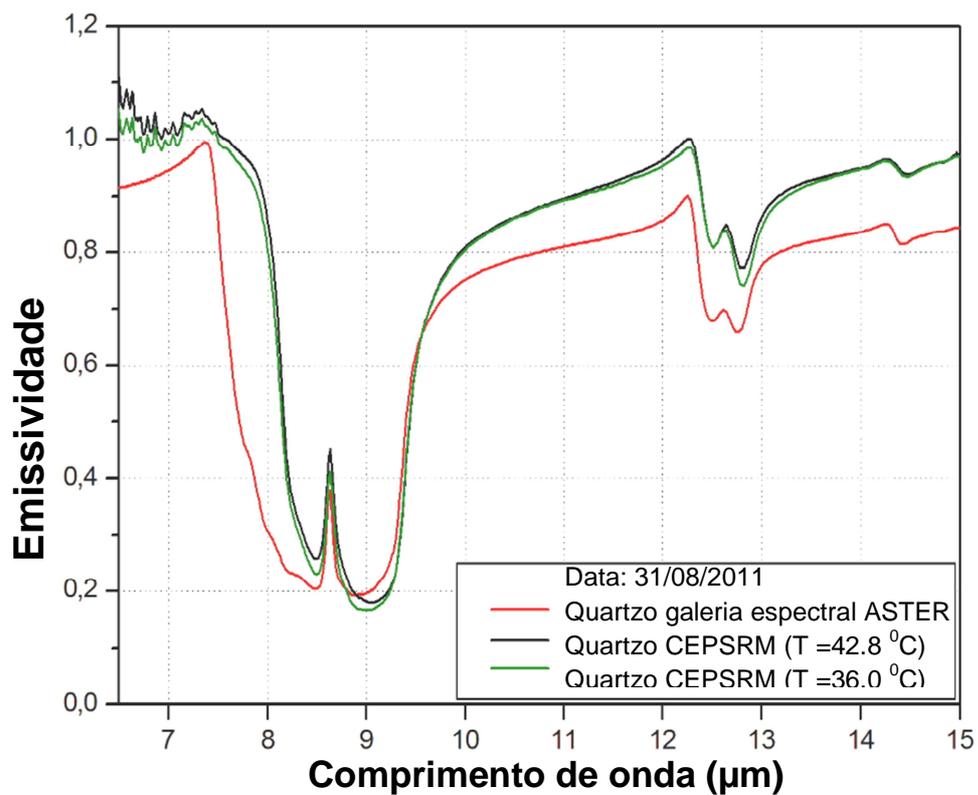


Figura 4.4 Teste realizado diminuindo a temperatura ambiente (19°C) e a umidade relativa (59 %).

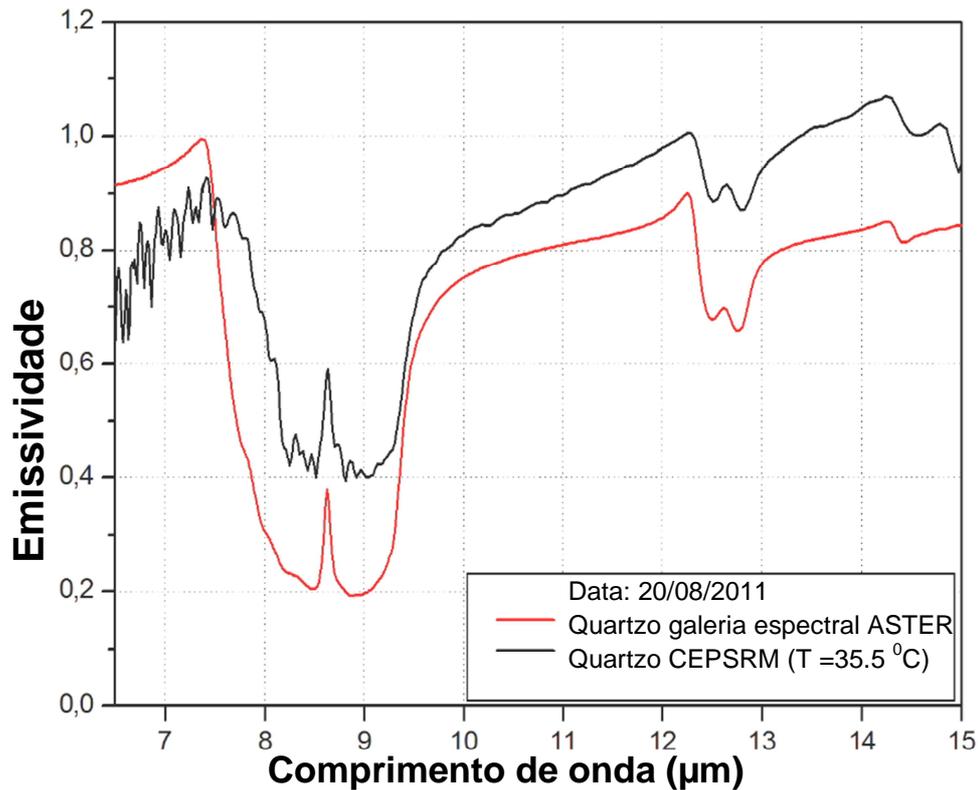


Figura 4.5 Leitura de emissividade feita no pátio do CEPSRM num dia de muita umidade relativa (70%) e temperatura de 30°C.

Nas seguintes Figuras, são apresentadas algumas aplicações da utilização do equipamento. Foram feitas medições de emissividade para amostras de concreto (Figuras 4.6, 4.7 e 4.8) mostrando as fotografias das amostras com suas respectivas curvas. Todas as medições foram feitas no laboratório de radiometria do CEPSRM da UFRGS num ambiente de temperatura e umidade controlados (24 °C e 62% respectivamente).

Nos espectros pode se observar a feição Restrahlen perto dos 9 µm provavelmente devido a presença de rochas na mistura do concreto e também uma forte banda de absorção nos 11.4 µm o qual indica a vibração de flexão do íon carbonato. O deslocamento no comprimento de onda para as feições é devido à diferença na composição da amostra, já que para cada leitura a area examinada

continha diferentes materiais, como pode se observar nas fotografias. Para conseguir dar uma explicação mais detalhada seria necessário fazer leituras no microscópio destes alvos e análises geoquímicas para conhecer sua composição química e mineralógica e correlacionar os dados com os espectros, mas não isto não era o motivo do trabalho.

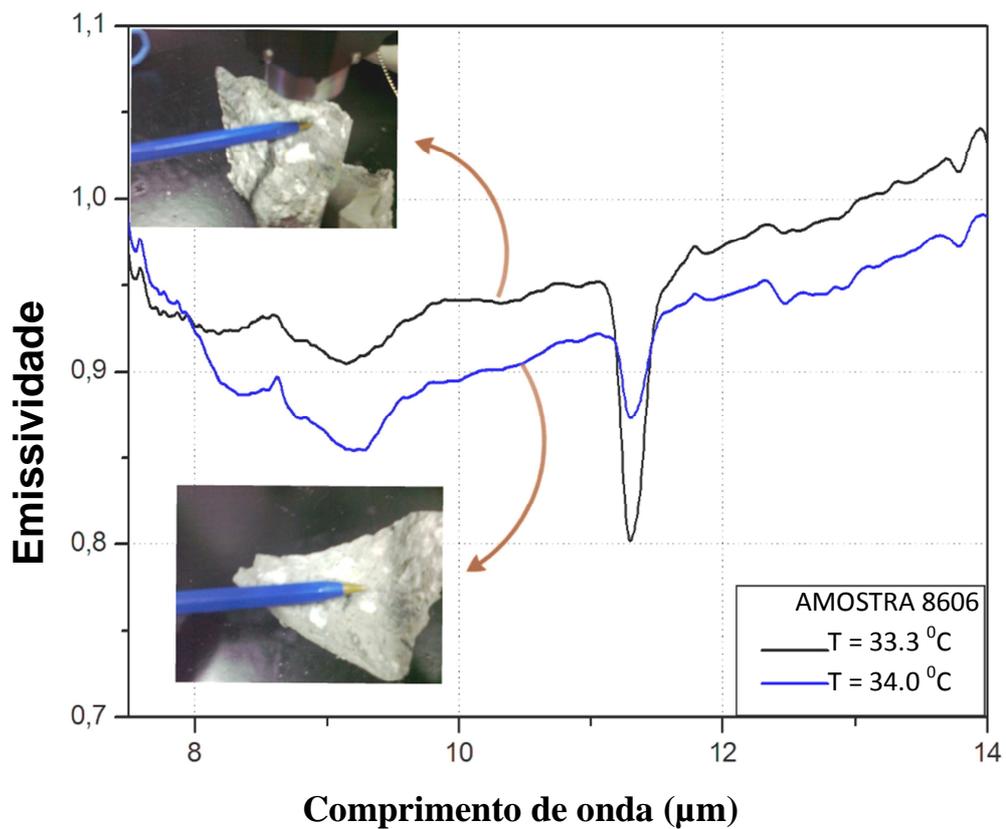


Figura 4.6 Leituras de emissividade realizadas em amostras de concreto para diferentes faces e temperaturas

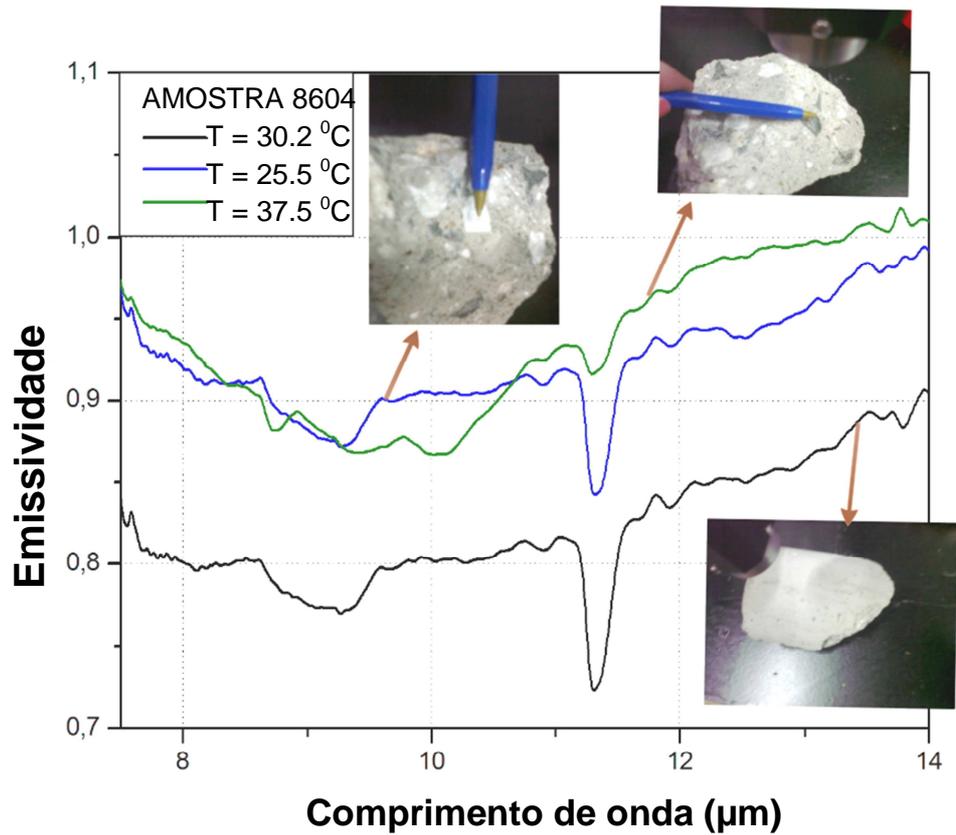


Figura 4.7 Leituras de emissividade realizadas em amostras de concreto para diferentes faces e temperaturas

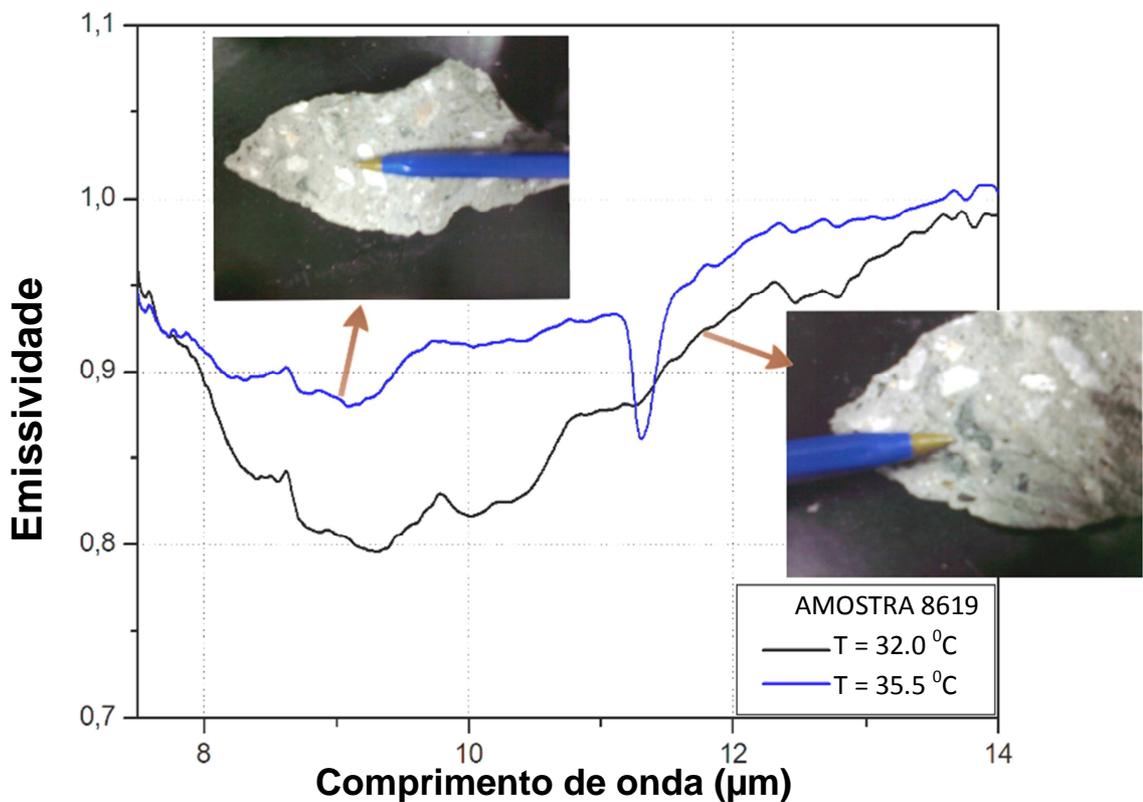


Figura 4.8 Leituras de emissividade realizadas em amostras de concreto para diferentes faces e temperaturas

Como ultimo exemplo de aplicação são apresentadas algumas das curvas realizadas para amostras de basaltos pertencentes à Formação da Serra Geral, da Bacia de Parana, para a qual está se construindo uma biblioteca espectral das áreas de Sobradinho e Chapeco, onde o contraste no conteúdo de TiO_2 entre ambas é bastante importante.

São apresentadas na Figura 4.9 tres curvas pertencentes a faces diferentes da mesma rocha e na Figura 4.10 as curvas para tres rochas diferentes. Ao igual que no caso dos concretos, as medicoes foram realizadas no Laboratorio de Radiometria sob condições controladas de temperatura e umidade. Pode se notar das curvas a mistura de minerais silicatados, provavelmente feldspatos e piroxenios. As feições individuais estão sendo ainda analisadas.

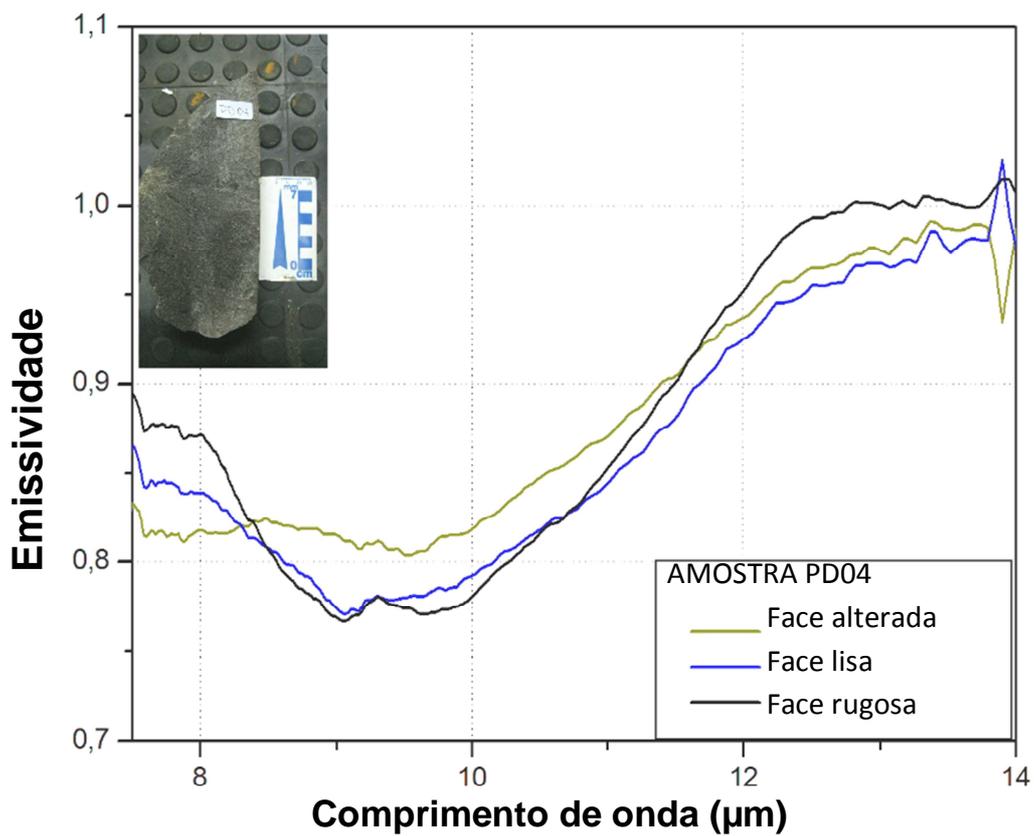


Figura 4.9 Leituras de emissividade realizadas para diferentes faces de uma mesma rocha de basalto da Bacia do Paraná

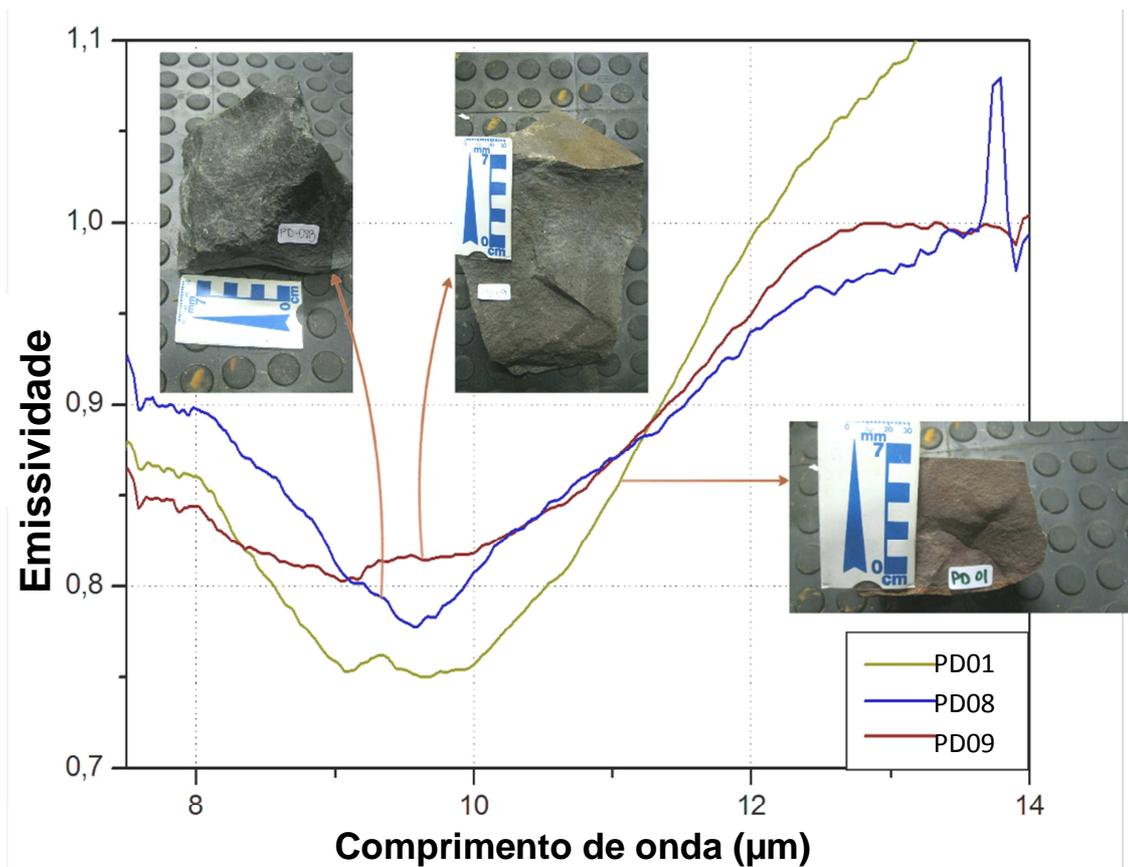


Figura 4.10 Leituras de emissividade realizadas para diferentes basaltos pertencentes à Bacia do Parana

CAPITULO 5. CONCLUSÕES

O conhecimento dos espectros de reflectância e emissividade dos alvos que estão sendo estudados são importantes tanto para o planejamento como para o posterior estudo desses dados. É por isto que a medição da radiância espectral e a derivação de emissividade espectral ou reflectância são processos que devem ser realizadas com cuidado e ponderação.

No trabalho de Mestrado aqui apresentado foram desenvolvidas as técnicas e protocolos de coleta de dados no infravermelho termal (7 – 14 μm) utilizando um espectroradiometro de campo portátil μFTIR desenvolvido por *DESIGN&PROTOTYPES* para leitura de radiancias nas janelas atmosféricas 3-5 e 8-14 μm .

Para poder obter uma curva de emissividade confiável e da qualidade dos dados de referencia (como são as Bibliotecas Espectrais ASTER, JHU, USGS, etc.) foi preciso avaliar a influencia de diversos fatores no momento da leitura de dados de radiância, como são a temperatura ambiente e da amostra, as condições de umidade relativa, a influencia do background, todos muito importantes e influentes nesta porção do espectro eletromagnético. Isto é muito importante já que os modos de vibração fundamentais dos elementos que compõem os minerais acontecem nesta faixa. Porém, o desenvolvimento de equipamentos cada vez mais sofisticados nesta região ao longo dos anos tem se tornado muito importante, mas, embora a manipulação dos mesmos seja cada vez mais simples, é preciso ter conhecimento da influencia dos diversos fatores que podem modificar o resultado final da medição.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- COHEN-TANNOUDJU, Quantum Mechanics, Vol 1. 1977 John Wiley&Sons
- FARMER, V.C. 1974. The Infrared Spectra of Minerals. Mineralogical Society, London. Society.
- GRIFFITHS, P.R., A. de HASETH, Fourier Transform Infrared Spectroscopy, 2007. John Wiley&Sons
- HAMILTON, V.E., Thermal Infrared emission spectroscopy of the pyroxene minerals series. Journal of geophysical research, 2000, Vol. 105, pp. 9701-9716
- HOOK, S.J., KAHLE, A.B., The Micro Fourier Transform Interferometer (μ FTIR)- A New Field Spectrometer for Acquisition of Infrared Data of Natural Surfaces. Remote Sensing of Environment, 1996, Vol. 56, pp. 172-181
- HUNT, G.R., SALISBURY, J.W., Visible and near-infrared spectra of minerals and rocks: I silicate minerals. Modern Geology, 1970, Vol. 1, pp. 283-300
- KORB, A.R., DYBWAD, P., WADSWORTH, W., and SALISBURY, J.W., 1996, Portable Fourier transform infrared spectrometer for field measurements of radiance and emissivity, Applied Optics, v. 35, p. 1679-1692.
- NASH, D. and SALISBURY, J. (1991). Infrared reflectance spectra (2.2--15 μ m) of plagioclase feldspars. *Geophysical Research Letters* 18(6): doi: 10.1029/91GL01008. issn: 0094-8276.
- STUART, B. Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications. 2004 John Wiley & Sons.
- RENCZ, A.N. Manual of Remote Sensing, Vol. 3: Remote Sensing for the Earth Science, 1999 John Wiley&Sons.
- SALISBURY, J. W., Mid-infrared spectroscopy Laboratory data, in Remote Geochemical Analysis: Elemental and Mineralogical Composition, edited by C. M. Pieters and P. A. J. Englert, 594 pp., Cambridge Univ. Press, New York, 1993.
- Salisbury, J.W., and D'Aria, D.M., "Emissivity of terrestrial materials in the 8–14 μ m atmospheric window," Remote Sensing Environ. 42, 83–106 1992....
- J. W. Salisbury, A. E. Wald, D. M. D'Aria, "Thermal-infrared remote sensing and Kirchhoff's law 1. Laboratory measurements," J. Geophys. Res. 99, 11,897–11,911 1994
- SALVAGGIO, C. Miller, C.J.; Methodologies and protocols for the collection of midwave and longwave infrared emissivity spectra using a portable field spectrometer; Proceedings of SPIE Vol. 4381 (2001), 539-548

WAGNER, C., Thermal emission Spectroscopy of Laboratory Regolith's. ASP Conference Series, 2000, Vol. 196