

**CALIBRAÇÃO DE UM CONTADOR FOTOÉLETRICO
DE NÚCLEOS DE CONDENSAÇÃO DE NUVENS**

KLEITON DO CARMO MENDES

ORIENTADOR: Dr. JOSÉ CARLOS PARENTE DE OLIVEIRA

**DISSERTAÇÃO SUBMETIDA À COORDENAÇÃO DO CURSO DE PÓS-
GRADUAÇÃO EM FÍSICA, COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENÇÃO
DO GRAU DE MESTRE**

UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ

FORTALEZA-CE FEVEREIRO/1995

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Sistema de Bibliotecas

Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

M491c Mendes, Kleiton do Carmo.

Calibração de um contador fotoeletrônico de núcleos de condensação de nuvens / Kleiton do Carmo Mendes. – 1995.

122 f. : il.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Programa de Pós-Graduação em Física, Fortaleza, 1995.

Orientação: Prof. Dr. José Carlos Parente de Oliveira .

1. Calibração. 2. Nuvens. I. Título.

CDD 530

CALIBRAÇÃO DE UM CONTADOR FOTOELÉTRICO DE NÚCLEOS DE CONDENSAÇÃO DE NUVENS

KLEITON DO CARMO MENDES

Dissertação apresentada no Curso de Pós-Graduação em Física na Universidade Federal do Ceará, como parte dos requisitos para obtenção do Grau de Mestre.

Comissão Julgadora:

Dr. José Carlos Parente de Oliveira (UFC)
ORIENTADOR)

Dr. Murilo Pereira de Almeida (ufc)

Dr. Fausto Carlos de Almeida (ENPE)

RESUMO

Neste trabalho foi realizada uma calibração de um Contador de Núcleos de Condensação de Nuvens (Cloud Condensation Nuclei Counter, CCNC) baseada na comparação entre a tensão de saída de um fotodetector e o número de gotículas presentes na câmara de difusão de gradiente termo-estático. Com o objetivo de tornar o processo de calibração mais preciso e menos enfadonho foi, pela primeira vez, desenvolvido um algoritmo processador de imagens digitalizadas baseado na modelagem de imagens digitais por campos aleatórios de Markov. A calibração cobriu uma faixa de supersaturação de 0.3% a 1.0%. Foi observado que, para cada supersaturação, a concentração de CCN é proporcional à tensão de saída do fotodetector. Também foi observado que durante a ativação e o crescimento das gotículas o tempo no qual ocorreu o pico de tensão no fotodetector correspondeu ao tempo no qual a concentração das gotículas, dentro do volume da amostra, era máxima. O uso da média da tensão de saída do fotodetector, em torno da posição média do pico, é uma melhor medida da concentração de gotículas do que o correspondente valor da tensão de pico. As equações de calibração obtidas são específicas do contador de CCN usado para obter os dados. Também, as constantes de calibração aqui apresentadas não são de validade geral.

ABSTRACT

A calibration process was performed for the Cloud Condensation Nuclei Counter (CCNC). This calibration was based on the comparison between the photodetector output signal and the number of droplets developing in the sample volume of the static thermal-gradient diffusion chamber. To make the calibration process accurate and easy an automatic digital image processing algorithm was developed. This algorithm is based on the modeling of the digital image by Markov's random fields. The calibrations cover the supersaturation range from 0.3% to 1.0%, and for each supersaturation, CCN concentration was proportional to the photodetector output. It was found that, during the activation and growth of droplets, the time of the peak signal corresponds well to the time at which droplet counts is the maximum within the sample volume. The use of an average output signal over a period bracketing the mean position of the peak value is a slightly better measure of droplet concentrations than the peak value. The calibration equations here derived are specific to the CCN counter used to obtain the data. Also, the calibration constants here reported are not of general validity.

Aos meus pais, aos meus irmãos
aos meus sobrinhos e aos meus
amigos.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Parente pela orientação valiosa, pela sua participação, dedicação e pela compreensão que demonstrou.

Ao Prof. Murilo pela sua importante contribuição a este trabalho.

Ao Prof. Antônio José pela ajuda desprendida.

Ao Carlos Jacinto e Alexandre pela discussões e amizade.

À Simone, Glenn, Francisco e Vier pela ajuda recebida.

Aos estudantes, Antônio Carlos, Arnaldo e Leonaldo pela ajuda e paciência.

Ao Prof. Josué Mendes Filho, Coordenador do Curso de Pós-Graduação em Física, pelas condições oferecidas para a realização deste trabalho.

Ao Prof. Erivan de Abreu Melo, Chefe do Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará, pelo apoio recebido.

A todos os professores, amigos e funcionários do Departamento de Física Universidade Federal do Ceará.

À FUNCEME na pessoa de seu presidente Dr. Francisco Lopes Viana, e em particular, ao Diretor Técnico Dr. Manuel Pereira da Costa.

À CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior) e ao CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico) pelo apoio financeiro.

ÍNDICE

Agradecimentos	
Resumo	
Abstract	
Capítulo I: Introdução	01
Capítulo II: Aerossóis Atmosféricos	03
II.1 Introdução	03
II.2 Definição de Aerossol	07
II.3 Caracterização dos Aerossóis Atmosféricos	10
II.4 Origem dos Aerossóis Atmosféricos	12
II.5 Concentração dos Aerossóis Atmosféricos	13
II.6 Distribuição de Tamanhos	15
II.7 Núcleos de Condensação de Nuvens	18
II.8 Resultados de Medidas de CCN	20
II.9 Medidas Aerotransportadas	24
II.10 Produção de CCN	26
II.11 Tamanho e Natureza dos CCN	28
II.12 Relação entre CCN e Gotículas de Nuvens	32
II.13 Nucleação Homogênea	39
II.14 Nucleação Heterogênea	42
II.15 Efeitos dos Aerossóis sobre as Nuvens	47

Capítulo III: Câmara de Difusão Térmica	51
III.1 Introdução	51
III.2 Princípio de Operação	53
III.3 Operação da Câmara	54
III.4 Controle de Temperatura	56
III.5 Câmara de Difusão Térmica	58
III.6 Teoria	59
III.7 Transientes de Supersaturação	61
Capítulo IV: Calibração e Resultados Experimentais	66
IV.1 Introdução	66
IV.2 Tempos de Máxima Contagem	69
IV.3 Equações de Calibração	80
Capítulo 5: Algoritmo Processador de Imagens	84
V.1 Introdução	84
V.2 Conceitos Básicos em Mecânica Estatística	85
V.3 Algoritmo de Metropolis	91
V.4 Annealing Simulado	92
V.5 Cadeia de Markov	95
V.6 Algoritmo Processador de Imagens	96
Capítulo VI: Aplicações e Conclusões	101
Referências Bibliográficas	116

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

A câmara de difusão térmica é um equipamento largamente usado na obtenção de espectros de aerossóis atmosféricos que atuam como núcleos de condensação de nuvens (CCN - Cloud Condensation Nuclei). Eles funcionam bem no intervalo de supersaturações presentes em nuvens naturais.

O estudo deste conjunto de aerossóis atmosféricos é de fundamental importância pois a sua concentração e distribuição de tamanhos são determinantes no processo de precipitação.

Estas câmaras são baseadas em princípios fundamentais simples, contudo, sua calibração não é uma tarefa fácil de ser realizada. Para sua calibração utiliza-se fotografar ou gravar em fita de vídeo cassete as gotículas de nuvens que se formam no interior da câmara, que aparecem como pequenos pontos luminosos, os quais são contados visualmente. Este método é enfadonho e consome muito tempo.

Um outro método é associar as contagens visualmente determinadas com os valores da tensão máxima determinados por um fotodetector. Este método possui problemas experimentais que necessitam de atenção adicional, muito embora a automatização deste método seja atraente do ponto de vista experimental.

Recentemente surgiu a idéia de desenvolver um método que venha facilitar a tarefa de calibrar estes equipamentos. Tal método é baseado na análise digital de imagens!

Os resultados experimentais obtidos em estudos de vários aspectos do conjunto de CCN apontam no sentido de um comportamento linear entre a concentração daqueles núcleos e a quantidade de luz espalhada pelas gotículas de nuvens presentes no interior da câmara, independentemente da supersaturação.

O trabalho desenvolvido nesta tese consiste, entre outros pontos, na determinação deste comportamento linear, utilizando dados sobre o tempo decorrido para que a concentração máxima seja atingida. Dois métodos são utilizados: 1. o tradicional, que consiste da contagem visual e sua relação com a tensão de pico do fotodetector devido a luz espalhada pelas gotículas; e 2. o desenvolvimento de um algoritmo processador de imagens, que conte e classifique as gotículas segundo seus tamanhos.

No capítulo II é feita uma revisão geral das características e propriedades dos aerossóis atmosféricos, particularmente dos núcleos de condensação de nuvens. No capítulo III são discutidos o uso, as características e as limitações da câmara de difusão térmica utilizada neste trabalho. Os resultados experimentais utilizados para a calibração são apresentados no capítulo IV. Neste capítulo a equação de calibração é determinada. No capítulo V é apresentado o algoritmo processador de imagens desenvolvido para a calibração da câmara de difusão térmica aqui utilizada. Finalmente, as conclusões e as aplicações da calibração a diferentes tipos de ambientes são apresentadas no capítulo VI.

CAPÍTULO II

AEROSSÓIS ATMOSFÉRICOS

II.1 Introdução

Na atmosfera da Terra existem, em suspensão, várias partículas minúsculas, líquidas e sólidas, chamadas aerossóis atmosféricos, que influenciam sob vários aspectos a vida na Terra. Estas partículas controlam a visibilidade no ar, a intensidade de radiação solar incidente e refletida pela superfície da Terra, assim como as propriedades elétricas e radiativas do meio ambiente. Elas também desempenham um papel fundamental na regulação do ciclo de água na natureza, uma vez que gotículas de água e cristais de gelo em nuvens tem em suas origens sobre os aerossóis. Ao particular conjunto de aerossóis atmosféricos, aqueles formadores de gotículas de nuvens e cristais de gelo, dá-se o nome de núcleos de condensação de nuvens (CCN - Cloud Condensation Nuclei) e núcleos de gelo (IN - Ice Nuclei). A estrutura das nuvens depende fortemente das características destes núcleos, as quais determinam a formação de precipitação e a transferência da radiação solar incidente ou refletida pela Terra, através das nuvens. Questões como a tentativa de estimular a precipitação artificialmente, pela introdução de apropriados núcleos nas nuvens, vem se tornando particularmente importante nas últimas décadas. É também preocupante a emissão de diferentes poluentes na atmosfera, resultante de atividades humanas. Estas emissões podem inadvertidamente modificar as características microfísicas das nuvens, e conseqüentemente o tempo e o clima.

A cobertura de nuvens, os gases e os aerossóis atmosféricos proporcionam um controle da temperatura terrestre, da qual a vida depende. A composição da atmosfera e o clima da Terra vem atravessando radicais mudanças desde cerca de 5 bilhões de anos da história do planeta. Estas mudanças ocorrem devido a evolução natural do planeta e também devido as atividades humanas (ação antropogênica). Atualmente, às mudanças originárias das atividades humanas são comparáveis, em magnitude, às mudanças que ocorrem naturalmente. Em alguns aspectos específicos, como as concentrações de CO₂ e CH₄, a influência antropogênica parece dominar. Em outros aspectos diferentes causas não podem ser isoladas, e todas resultam de mudanças atmosféricas, em conjunto com mudanças nos oceanos, na biosfera e na litosfera. Estudos para a determinação das características de tais fenômenos, assim como a formulação de previsões científicas sobre o tempo e o clima são uma das mais importantes tarefas para a ciência de hoje.

A atmosfera da Terra é uma mistura de diferentes gases e de uma grande variedade de aerossóis atmosféricos. Os gases majoritários da atmosfera (N₂ e O₂, principalmente) são responsáveis pela maior parte da massa da atmosfera terrestre. Os aerossóis atmosféricos, embora constituindo cerca de 1 parte em 10⁹ (1ppb) por massa, (eles são classificados como uma componente minoritária da atmosfera), são muito complexos devido a sua grande faixa de tamanhos, de diversidade de formas e de composição química.

Os constituintes da atmosfera interagem com a radiação solar incidente e a radiação refletida pela Terra. A radiação solar ultravioleta, letal aos seres vivos, é absorvida por alguns constituintes atmosféricos, principalmente o ozônio. A intensidade da radiação solar, de diferentes comprimento de onda, incidente na superfície terrestre é determinada pela composição da atmosfera. Adicionalmente, a radiação infravermelha emitida pela superfície

da Terra é parcialmente absorvida por certos componentes da atmosfera (dióxido de carbono, vapor de água, etc.) o que acarreta um aumento considerável da temperatura do ar na camada baixa da atmosfera.

Uma fração específica dos aerossóis atmosféricos, devido a sua natureza física e química, podem iniciar o processo de formação de gotículas de nuvens e de cristais de gelo. Como anteriormente mencionado estes grupos de aerossóis atmosféricos são conhecidos como núcleos de condensação de nuvens (CCN) e núcleos de gelo (IN), respectivamente. As características microfísicas das nuvens são fortemente alteradas pela abundância e pela atividade destes núcleos. Os aerossóis atmosféricos não só absorvem e espalham a radiação solar, mas também tem um importante efeito indireto sobre o clima, uma vez que as gotículas de nuvens e os cristais de gelo formados sobre os núcleos, influenciam, de forma significativa, a transferência de radiação de comprimento de onda curto. É certo que cerca de 20 a 25% da radiação solar incidente é refletida pelas nuvens (albedo). Além disso, as nuvens são absorvedores quase perfeitos em uma faixa de grandes comprimentos de onda da radiação emitida pela superfície terrestre. Esta absorção reduz a perda de calor das camadas inferiores da troposfera.

O processo de inicialização de precipitação em nuvens depende da disponibilidade de embriões de gotículas de água e de cristais de gelo. Sem tais embriões, as nuvens permanecem estáveis, isto é, não produzem precipitação por longos períodos de tempo, até sua dispersão pelo movimento do ar. A formação de precipitação pode ocorrer devido ao processo de coalescência das gotículas de nuvens, cujas distribuição de tamanho depende dos núcleos de condensação de nuvens. Em nuvens frias (temperatura abaixo de 0°C) existe a possibilidade de formação de cristais de gelo, que podem crescer rapidamente e

precipitar. Se os núcleos naturais não são em número suficiente para inicializar um eficiente processo de precipitação, as nuvens podem ser semeadas pela introdução de núcleos apropriados. Estes núcleos adicionados podem estimular a precipitação de forma artificial.

Das discussões acima observa-se que a presença dos CCN e IN é vital para o processo de contínua redistribuição de água no sistema terra-atmosfera, incluindo o grande ciclo de retorno de água dos oceanos na forma de água fresca: *fundamental para a vida na Terra*. Desde que, sob condições naturais, a maioria dos núcleos de condensação de nuvens consiste de partículas de sulfato, formada no ar por reações químicas de gases precursores emitidos pela biosfera, pode-se dizer que a biosfera regula a precipitação, a qual é essencial para sua própria existência.

Os aerossóis atmosféricos se formam principalmente por dois processos: por transformação química dos gases minoritários (conversão gas-partícula), e por dispersão na superfície da Terra. Por outro lado, os aerossóis atmosféricos são removidos do ar por deposição seca e deposição molhada. A deposição seca é controlada pela sedimentação e pelo movimento turbulento do ar, enquanto que a deposição molhada é devido a captura de aerossóis por elementos de precipitação (gotas de chuva e floco de neve, por exemplo). Por tudo o que foi exposto pode-se dizer que o ciclo da água e os aerossóis na atmosfera estão fortemente ligados.

II.2. Definição de aerossol

Um sistema contendo aerossóis é definido, de forma bastante simples, como um sistema contendo partículas líquidas ou sólidas em suspensão em um gás. Em nosso caso o meio gasoso é o ar no qual os aerossóis atmosféricos de diferentes tamanhos e composição química estão suspensos. Em termos mais rigorosos as principais características de um aerossol são (Hidy e Brock, 1970) :

- a) pequena velocidade de sedimentação das partículas;
- b) efeitos inerciais durante os movimentos das partículas podem ser desprezados (pequena razão das forças inerciais para as forças viscosas);
- c) é significativo o movimento browniano das partículas, devido a agitação térmica das moléculas do gás;
- d) a superfície das partículas é grande comparada a seu volume.

O significado físico dos critérios acima serão discutidos nos parágrafos a seguir.

Em geral, a principal força atuando sobre um aerossol é a gravitacional. Isto significa que o tempo de vida de uma partícula no sistema é determinado por sua velocidade de sedimentação. Se o raio da partícula é maior que o caminho livre médio das moléculas do gás, a velocidade de queda v_s é dada pela equação de Stokes :

$$v_s = \frac{2}{9} \frac{r^2 \rho_p g}{\mu} \quad (\text{II.1})$$

onde r e ρ_p são o raio e a densidade da partícula, considerada esférica, μ é a viscosidade dinâmica do gás (igual a $1.815 \times 10^{-5} \text{ N s m}^{-2}$ a uma temperatura de $20 \text{ }^\circ\text{C}$), e g a aceleração gravitacional. Na atmosfera, v_s , a velocidade de queda, dada pela equação (II.1), depende da altitude acima do nível do mar. Se, por exemplo, na superfície terrestre um valor de 10 cm s^{-1} é tomado como um limite superior, o raio de uma partícula esférica será de $30\mu\text{m}$, se a densidade da partícula é considerada unitária. Deve-se enfatizar que, devido a presença de movimentos verticais para cima, partículas maiores podem ser encontradas na atmosfera a grandes distâncias de suas fontes.

A razão entre a força de inércia e a força viscosa é por definição o número de Reynolds (Re) das partículas. Desta maneira o segundo critério pode ser escrito da seguinte forma :

$$\frac{\rho v r}{\mu} = \text{Re} < 1 \quad (\text{II.2})$$

onde ρ é a densidade do ar e v é a velocidade da partícula causada por forças externas. Fisicamente a equação (II.2) significa que em um sistema estável o produto da velocidade da partícula pelo seu tamanho não pode exceder um dado valor. Portanto, sob condições normais de temperatura a velocidade de movimento de uma partícula de $10\mu\text{m}$ de raio não pode exceder 30 cm s^{-1} . No caso de $r = 30\mu\text{m}$ a velocidade crítica é 10 cm s^{-1} . Se a força externa é a força gravitacional, esta condição é obviamente equivalente ao primeiro critério.

Uma propriedade característica dos aerossóis é o seu movimento browniano. Este movimento aleatório é resultante de flutuações no impacto das moléculas do gás com as

partículas. Geralmente, o movimento browniano é considerado significativo se o raio da partícula é menor que $0,5\mu\text{m}$.

Finalmente, o quarto critério é satisfeito se a superfície do aerossol (em cm^2) excede o seu volume (em cm^3) em cerca de mil vezes. Por esta razão, fenômenos superficiais desempenham um importante papel no comportamento de sistemas aerocoloidais.

As condições anteriores determinam o limite superior do tamanho da partícula. O limite inferior pode ser especificado de maneira simples: a partícula é considerada um aerossol quando o seu raio é maior que o raio da molécula do gás; o que equivale dizer que $m_a \gg m_g$, onde m_a e m_g são a massa da partícula aerossol e da molécula do gás, respectivamente. Considerando o tamanho da molécula do ar pode-se definir o limite inferior, para os aerossóis, como sendo 10^{-7} cm ($= 10^{-3} \mu\text{m}$).

Uma importante consequência do movimento browniano de aerossóis é sua colisão com subsequente coalescência. Este processo de coagulação para um aerossol monodisperso pode ser caracterizado pela perda de partículas por unidade de tempo (Hidy e Brock, 1970):

$$-\frac{dN}{dt} = 8\pi D r N^2 \quad (\text{II.3})$$

onde N é o número de partículas por unidade de volume, t é o tempo e D é o coeficiente de difusão de partículas, dado por:

$$D = \frac{\kappa T}{6\pi\mu r} \left(1 + \frac{A\lambda}{r}\right) \quad (\text{II.4})$$

Na equação (II.4) κ é a constante de Boltzmann, T é a temperatura absoluta, A é a correção de Stokes- Cunningham, enquanto λ é o caminho médio livre da molécula de gás.

A equação da coagulação pode ser rescrita na seguinte forma:

$$-\frac{dN}{dt} = \frac{4 \kappa T}{3 \mu} \left(1 + \frac{A\lambda}{r}\right) N^2 \quad (\text{II.5})$$

Concluimos então, com base na equação (II.5) que a intensidade da perda de partículas devido a coagulação térmica é diretamente proporcional ao quadrado da concentração de partículas, e que a eficiência da coagulação aumenta com o crescimento do raio da partícula. Isto significa que a coagulação de partículas pequenas em altas concentrações é um processo muito rápido. A equação (II.5) é válida somente para aerossóis monodispersos, isto é, composto por partículas de mesmo tamanho. Logo, uma conclusão qualitativamente semelhante pode ser tirada no caso de sistemas polidispersos.

II.3. Caracterização dos Aerossóis Atmosféricos

Como foi enfatizado os aerossóis atmosféricos desempenham um importante papel no controle de muitos processos atmosféricos : formação de nuvens, transferência de radiação, etc. Para o estudo das funções dos aerossóis atmosféricos a realização de medidas de suas propriedades físicas e químicas é de crucial importância.

Uma característica física essencial aos aerossóis atmosféricos é sua concentração. Pode-se caracterizar a concentração de aerossóis de duas maneiras: a concentração é dada pelo número de partículas por unidade de volume do gás (concentração do número); ou a massa dos aerossóis por unidade do volume do gás (concentração da massa) ou ainda em unidade de massa do ar (razão de mistura). Como anteriormente mencionado o tamanho dos aerossóis varia em muitas ordens de grandeza, assim, para caracterização dos aerossóis a determinação da distribuição de tamanhos é necessária e essencial.

O efeito dos aerossóis atmosféricos também depende de sua composição. Assim o estudo da natureza química das partículas é de grande interesse.

Do ponto de vista da caracterização dos aerossóis atmosféricos a classificação de Junge(1963) é muito conveniente. Junge dividiu as partículas em três grupos :

partículas Aitken : $r < 0.1\mu\text{m}$

partículas grandes : $0.1\mu\text{m} \leq r < 1.0\mu\text{m}$

partículas gigantes : $r \geq 1.0\mu\text{m}$

Na faixa das partículas Aitken os efeitos de difusão são significantes e a coagulação dos aerossóis é rápida. No caso dos aerossóis gigantes os efeitos de difusão e coagulação podem ser desprezados, e o comportamento destes aerossóis atmosféricos é principalmente determinado por sua sedimentação devido a gravitação. Os aerossóis grandes constituem uma transição entre as duas faixas anteriormente mencionadas. Uma vez que o tamanho destes aerossóis é comparável ao comprimento de onda da luz visível, eles desempenham um importante papel nas propriedades ópticas do ar.

II.4. Origem dos Aerossóis Atmosféricos

Os aerossóis atmosféricos são formados por condensação de gases ou desintegração de material líquido ou sólido na superfície da Terra. Aerossóis formados por condensação são normalmente esféricos. Contudo, eles podem ter diversas formas: cristais, fibras, aglomerados ou fragmentos de forma irregular. Por conveniência todas as formas são normalmente descritas em termos de um raio esférico equivalente, ou seja, é o raio de uma partícula esférica tendo o mesmo volume que o aerossol.

Aerossóis atmosféricos são injetados na atmosfera através de fontes naturais ou antropogênicas. De acordo com Brock (1972) elas representam 75% da massa total dos aerossóis atmosféricos. Essas fontes são a poeira arrancada da superfície pelo vento, o sal do mar, a combustão (especialmente associada com a queima da biomassa), às erupções vulcânicas, plantas, automóveis e fontes industriais. Os 25% restantes são atribuídos a fontes que envolvem a conversão dos gases constituintes da atmosfera em pequenos aerossóis atmosféricos através de processos químicos e fotoquímicos. Os aerossóis atmosféricos são removidos por sedimentação (para aerossóis grandes) ou pelas gotas de chuva e flocos de neve que caem através do ar e coletam os aerossóis por impactação direta. O tempo de vida típico dos aerossóis que estão no limite inferior da troposfera são de dias a uma semana. Já na estratosfera o tempo de vida pode ser de meses ou mesmo anos.

II.5. Concentração e Distribuição de Tamanhos

Os resultados de medidas da concentração de aerossóis atmosféricos anteriormente realizadas sob diferentes condições foram condensadas por Landsberg (ver Junge, 1963). Alguns de seus dados estão reproduzidos na tabela (II.1). Pode-se observar que a maioria das partículas são de origem continental, sendo óbvio o papel que as atividades humanas desempenham na produção de partícula. Adicionalmente, pode-se ver na tabela (II.1) que a concentração de aerossóis atmosféricos decresce com o aumento da altura.

Observações realizadas durante as últimas décadas demonstram que em áreas oceânicas e continentais remotas pequenas concentrações podem ser encontradas.

Tabela(II.1) Concentração de partículas em diferentes ambientes e condições.

Localização	Número de observações	Concentração média (cm ⁻³)
idades	2500	147000
lugarejos	4700	34300
campo	3500	9500
costa marítima	7700	9500
montanhas		
500 - 1000m	870	6000
1000 - 2000m	1000	2130
acima de 2000m	290	950
ilhas	480	9200
oceanos	600	940

De acordo com Junge e Jaenicke (1971) sobre o oceano Atlântico norte a concentração média é de 600cm⁻³. Hogan (1973) sugeriu que as baixas concentrações sobre oceano Atlântico norte foram obtidas entre 20° - 25° N e 30° - 50° O. Nesta área o valor

médio é somente de 300cm^{-3} . Em ar limpo sobre o oceano Atlântico sul uma concentração baixa pode ser detectada ($\approx 400\text{cm}^{-3}$). De acordo com um trabalho japonês (Ohta e Ito, 1974) as concentrações estão geralmente entre $150 - 200\text{cm}^{-3}$ para o oceano Pacífico. Os resultados obtidos por Hogan e Bernard (1978) sobre a Antártica demonstram que a concentração é menor que 50cm^{-3} no inverno. De acordo com vários autores (Hogan e Bernard, 1978; Ito, 1985; Bodhaine, 1986) durante o verão na Antártica o número de aerossóis atmosféricos é cerca de 200cm^{-3} , enquanto outros autores (Gras e Adriaansen, 1985) publicaram concentrações pouco maiores ($300 - 400\text{cm}^{-3}$).

É questionável se os altos valores apresentados para o oceano Atlântico norte são também causados pela produção de poluição antropogênica. Esta é uma questão de difícil resposta, uma vez que não existe um apropriado conjunto de dados que estime uma possível tendência.

O perfil vertical da concentração de aerossóis atmosféricos na troposfera foi largamente estudado por pesquisadores soviéticos. Um grande número de dados obtidos por aviões indicam que, em média, a concentração cai para um quarto do seu valor ao nível do chão em uma altitude de 900m. Eles também observaram que acima de 3000 - 4000m o número de partículas torna-se constante. Selezneva (1966) propôs que esta distribuição vertical é principalmente controlada pela troca e coagulação de aerossóis na atmosfera.

A concentração de aerossóis atmosféricos na estratosfera foi principalmente medida por Junge (1963) sobre a parte central dos Estados Unidos. Ele verificou, conforme vê-se na figura II.1, que o número de partículas não varia com a altitude na troposfera superior. Esta concentração constante é cerca de 300cm^{-3} . Acima da tropopausa, a concentração decresce rapidamente com o aumento da altura.

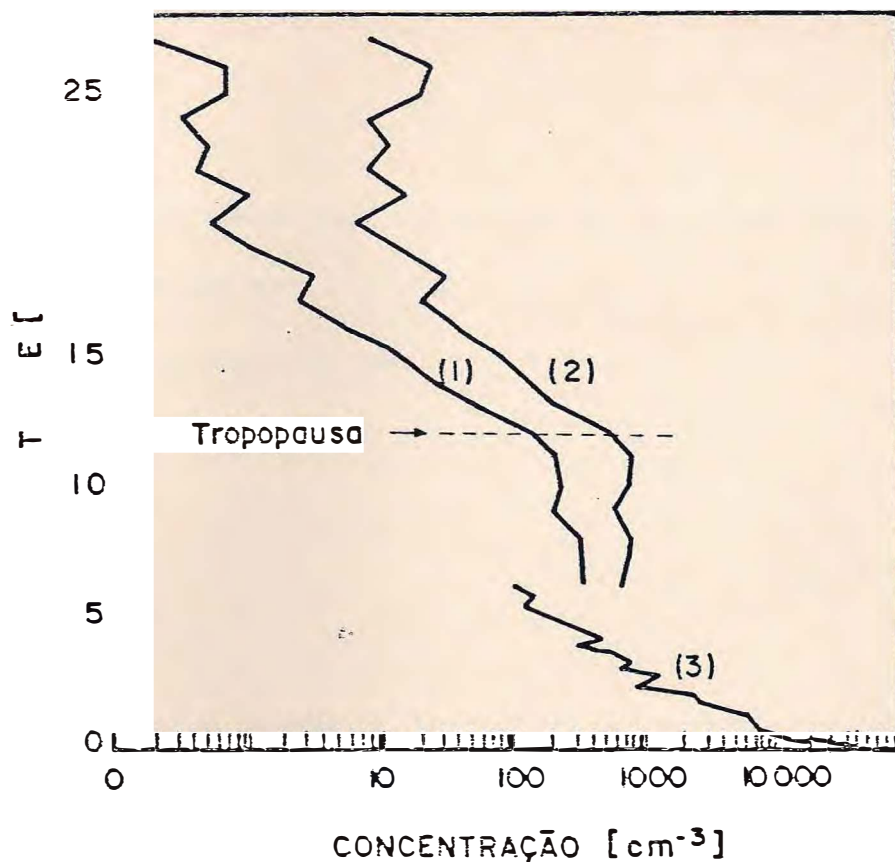


Figura II.1. Perfil vertical dos aerossóis tipo Aitken no limite superior da troposfera e estratosfera (1) em condições ambientais, (2) na pressão e temperatura padrões, e (3) no limite inferior da troposfera.

II.6. Distribuição de Tamanhos

O tamanho dos aerossóis atmosféricos cobrem várias ordens de grandeza, desta forma somente a concentração não é suficiente para caracterizá-los. Para uma melhor caracterização deve-se utilizar a função distribuição de tamanhos. Esta distribuição é definida na seguinte equação (Fluchs, 1964) :

$$f(r) = \frac{1}{N} \frac{dN}{dr} \quad (\text{II.6})$$

onde N é a concentração total, enquanto que dN é o mesmo parâmetro para aerossóis atmosféricos com raios entre r e $r + dr$.

Segue da equação (II.6) que:

$$\int f(r) dr = 1 \quad (\text{II.7})$$

Com base nas medidas de Junge (1963) foi proposta uma lei de potência que descrevesse a distribuição de tamanhos para os aerossóis grandes e gigantes:

$$\frac{dN}{dr} = C_1 r^{-(\beta+1)} \quad (\text{II.8})$$

onde C_1 e β são constantes. Considerando o grande intervalo de tamanhos dos aerossóis a equação (II.8) é melhor rescrita como:

$$\frac{dN}{d \log r} = C_2 r^{-\beta} \quad (\text{II.9})$$

Nesta fórmula C_2 é uma função da concentração, enquanto β é a inclinação da curva de distribuição. De acordo com Junge (1963), β é cerca de 3 para as condições do continente.

Recentemente, Whitby (1978) analisou os resultados de muitas observações de distribuição de tamanhos usando varias técnicas de medidas. Esta análise mostra que a distribuição total de tamanhos é composta de três distribuições log-normal, como visto na fig. (II.2). Whitby considerou que a primeira distribuição, o modo de núcleo, é controlada

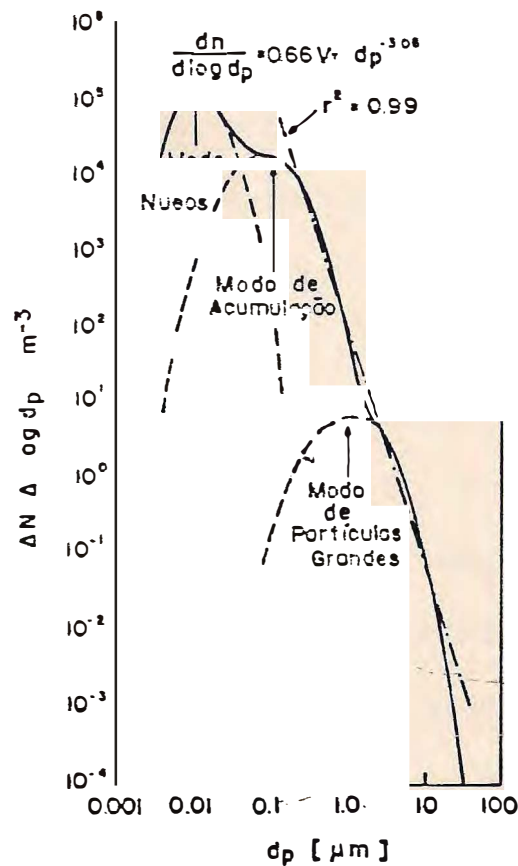


Figura II.2. Distribuição de tamanhos de aerossóis atmosféricos em condições urbanas. N: número de aerossóis; dp: diâmetro dos aerossóis; r: coeficiente de correlação entre a lei de potência e os dados experimentais.

pela condensação de vapor sobre os aerossóis formados por reações químicas. O modo de acumulação é devido a tendência que os aerossóis menores que $0,1\mu\text{m}$ de colidirem uns com outros como resultado do movimento browniano. A terceira distribuição log-normal consiste de partículas formadas principalmente por desintegração de material da superfície da Terra, sendo chamado de modo de aerossóis gigantes.

II.7. Núcleos de Condensação de Nuvens

As supersaturações que ocorrem em nuvens naturais na atmosfera terrestre são baixas, em torno e menores que 1%. Conseqüentemente as gotículas de nuvens se formam sobre uma classe especial de aerossóis atmosféricos, os chamados núcleos de condensação de nuvens (CCN).

Os resultados discutidos anteriormente mostram que o número de aerossóis atmosféricos na troposfera varia aproximadamente de 10^2 cm^{-3} a 10^5 cm^{-3} , sendo uma função da interação entre as fontes de aerossóis e os processos de remoção. Por outro lado, de acordo com observações experimentais, a concentração de gotículas de água em nuvens de diferentes tipos está entre 10 cm^{-3} a 10^3 cm^{-3} (Mason, 1971). Isto significa que as gotículas de nuvens se formam somente sobre uma pequena fração dos aerossóis atmosféricos. Um dos objetivos de muitas pesquisas em ciências atmosféricas atualmente realizadas, é a determinação da natureza dos aerossóis que atuam como núcleos de condensação de nuvens na atmosfera da Terra.

Se as propriedades físicas e químicas dos aerossóis atmosféricos são conhecidas é possível calcular sua correspondente supersaturação crítica usando a termodinâmica. Portanto, a fração de aerossóis atmosféricos ativos devido a condensação pode ser estimada. Quanto mais baixa é a supersaturação crítica de um aerossol, maior é a possibilidade para sua participação na formação da nuvem. Para entender melhor o significado de supersaturação crítica, considere uma parcela de ar que se expande enquanto ascende. Por causa do resfriamento a umidade relativa da parcela de ar torna-se maior ao atingir o nível de saturação (umidade relativa de 100%), e vapor de água começa a se condensar sobre os CCN originando as gotículas de nuvens. Com o aumento da saturação (tem-se agora a supersaturação) mais CCN tornam-se ativos. Devido ao consumo do vapor de água pelos CCN a supersaturação começa a decrescer. Para uma dada parcela de ar somente os aerossóis atmosféricos que tenham uma supersaturação crítica menor ou igual a supersaturação máxima alcançada no ambiente, podem servir como núcleos de condensação. Portanto um aerossol atmosférico pode ser caracterizado por sua supersaturação crítica, que é uma função das propriedades físicas e químicas do aerossol.

Com o uso do conceito de supersaturação crítica torna-se possível determinar a concentração de CCN. Se em um dado volume de ar, geralmente em uma câmara, na qual baixa supersaturação é criada, o número de CCN tendo uma supersaturação crítica igual ou menor que a supersaturação na câmara, pode ser determinado pela contagem das gotículas de nuvens formadas. Se esta medida é realizada em diferentes supersaturações, o espectro de supersaturações é obtido, e tem-se, desta maneira, o número de núcleos ativos como uma função da supersaturação.

Segue então da discussão acima que a concentração de gotículas em uma nuvem, com uma dada velocidade de ascensão, depende essencialmente do número de CCN. Se o número de partículas com baixa supersaturação crítica é grande, a concentração de gotículas de nuvens é alta e sua média de tamanhos é pequena, pois a quantidade de vapor de água disponível é dividida entre um grande número de núcleos. Por outro lado, se o número de CCN é pequeno, então a população de gotículas é de baixa concentração e uma grande média de tamanhos será obtida. Já que a formação de precipitação em uma nuvem depende entre outros fatores, do tamanho das gotículas de nuvem, os núcleos de condensação de nuvens influenciam a capacidade de uma nuvem em precipitar.

II.8. Resultados de Medidas de CCN

Já foram realizadas inúmeras medidas de CCN na atmosfera. A figura (II.3) mostra resultados clássicos (Twomey, 1959a) obtidos ao nível do solo e na região próxima a Sydney, Austrália. Nota-se que no ar continental a concentração de CCN é maior que nas massas de ar marítimas. Isto indica que a maior parte dos CCN é de origem continental. O número de CCN é particularmente significativo em condições de ambiente seco.

Foi proposto por Twomey (1959b) que o espectro de supersaturação pode ser aproximado pela seguinte lei de potência:

$$N = C(SS)^k \quad (\text{II.10})$$

onde N é o número de CCN ativos em uma supersaturação SS , sendo C e k são constantes. Baseados nos resultados mostrados na figura (II.3) Twomey obteve $C=2000\text{cm}^{-3}$

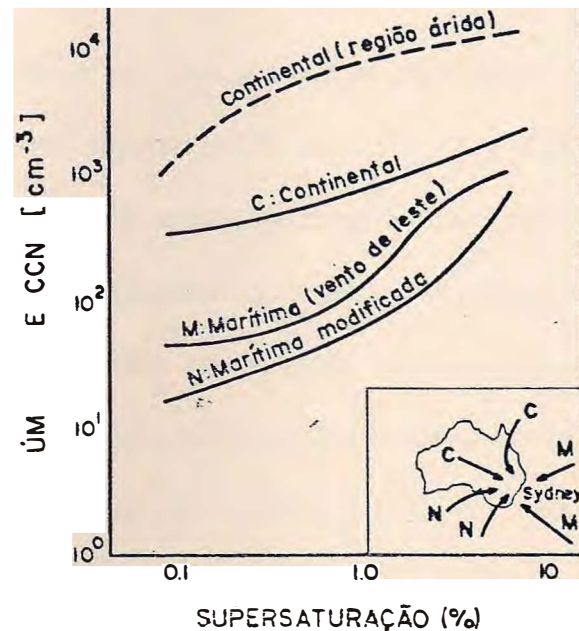


Figura II.3. Espectro de supersaturação de CCN medidos ao nível do solo nos arredores de Sydney, Austrália, em massas de ar de diferentes origens.

e $k = 0,4$ para massa de ar continental, $C = 125\text{cm}^{-3}$ e $k = 0,3$ para massa de ar marítimo. Muitos autores (Laktionov, 1975; Hudson, 1980; Alofs e Lin, 1981) afirmam que k varia como uma função de SS , se supersaturações tão baixas quanto $0,1\%$ são incluídas. Por exemplo, em 22 séries de medidas próximo a Moscou, no ar próximo ao chão, e durante o período de 1966-1972, Laktionov (1975) obteve $k = 2,3$ para supersaturações abaixo de $0,1\%$ e $k = 0,96$ para supersaturações na faixa de $0,16 - 1,0\%$, e os correspondentes desvios padrões foram calculados e seus valores deram $0,85$ e $0,54$, respectivamente.

A tabela (II.2) contém resultados de observações dos núcleos de condensação de nuvens, realizadas ao nível do solo e em diferentes condições. Pode-se ver da tabela (II.2) que em uma supersaturação de 0,5% a concentração de CCN no ar marítimo está abaixo de 200cm^{-3} , enquanto que a concentração para condições continentais está entre 300 e 1000cm^{-3} . Também pode ser notado, que na atmosfera poluída sobre os continentes a concentração em uma supersaturação de 0,5% está acima de 10^3cm^{-3} . Já que as concentrações de CCN no ar continental e marítimo são diferentes, é razoável antecipar que o número de gotículas em nuvens continentais e marítimas serão também diferentes. Esta conclusão está em excelente acordo com os resultados da amostragem de gotículas realizadas em nuvens formadas sob condições marítima e continental.

Também observa-se da tabela (II.2), em condições sub-equatoriais, altas concentrações de CCN foram medidas. Posteriormente será visto que isto se deve à produção de CCN pela vegetação.

Desde que características específicas são necessárias para um aerossol ser um núcleo de condensação de nuvem (isto é, ter $\tilde{S}_c < 1,0\%$), é esperado que somente uma fração dos aerossóis atmosféricos atuem como núcleos de condensação de nuvens. Esta afirmação pode ser verificada se comparar o número de CCN observado com a concentração total de aerossóis (núcleos Aitken). Na tabela (II.3) esses dois parâmetros são dados para diferentes localizações (Pruppacher e Klett, 1980). Pode-se observar que o número relativo de CCN ativados em uma supersaturação de 1,0% está entre 0,4% e 14% do total de aerossóis. Segue também que uma grande concentração total de aerossóis não necessariamente coincide com uma grande concentração de CCN.

Tabela (II.2) Concentração de CCN em duas supersaturações diferentes, e em diferentes condições geográficas

Localização/condição	0.1%	0.5%	Autores
Hawaii, ar oceânico	25	65	Jiusto(1967)
Yaquina Head, Oregon, ar marítimo	80	200	Hudson(1980)
Sydney, ar marítimo	80	150	Twomey(1959a)
Sydney, ar continental	300	630	Twomey(1959a)
proximidade de moscou, ar do interior	100	310	Laktionov(1975)
Trinidad, Head, Califórnia, ar continental não poluído	120	700	Hudson(1980)
Lannemezan, França, ar do interior	300	670	Jiusto e Kocmond(1968)
Valladolid, Espanha, ar do interior com ventos a oeste	370	730	Garcia(1981)
Valladolid, Espanha, ar do interior com ventos a leste	520	1200	Garcia(1981)
região da florida, sob influência continental	-	718	Sax e Hudson(1981)
Rolla, Missouri, cidade não industrial	700	2300	Alofs e Lin(1981)
proximidade de Abidjan, costa de Ivory, estação seca	-	1900	-
Suíça, ar continental misturado	600	3800	Wieland(1955)
San Diego, Califórnia, ar urbano	400	2000	Hudson(1980)
Buffalo, N.Y., ar poluído	550	1800	Jiusto e Kocmond(1968)
Nagoya, Japão		200-1000	Okada(1986)

A concentração de CCN varia com o tempo em uma dada localização. Os resultados de Twomey (1977) de cinco anos de observações dos núcleos de condensação de nuvens, realizadas próximo a costa leste da Austrália, indicam que flutuações sazonal e anual da concentração de CCN são muito significativas. Mesmo durante um dia importantes variações, entre cerca de 20cm^{-3} e 200cm^{-3} , e em uma supersaturação de 1,0% foram observadas por Radke e Hobbs (1969) no monte Olímpico (Washington, EUA), a uma elevação de 2025m, como uma função das condições meteorológicas locais.

Finalmente, é observado que para qualquer localização a distribuição de frequência da concentração de CCN sobre um longo período de tempo tende a ser uma distribuição log-normal.

Tabela (II.3) Comparação entre a concentração total de aerossóis e a concentração de CCN ativados em uma supersaturação de 1,0%.

Localização	número de partículas Aitken(cm^{-3})	número de CCN(cm^{-3})	razão CCN/Aitken
Washington D.C	78000	2000	0.026
	68000	2000	0.029
	57000	5000	0.088
	50000	7000	0.14
Long Island(N.Y)	51000	220	0.0043
	18000	110	0.0061
	6500	150	0.023
	5700	30	0.0052
Parque Nacional Yellowstone(Wyo)	1000	15	0.015

II.9. Medidas aerotransportadas

É evidente que medidas feitas em diferentes altitudes são de crucial importância para o estudo da física de nuvens. A primeira medida da concentração de CCN feita por avião foi realizada por Squires e Twomey (1966) no ar continental sobre o estado do Colorado, EUA, e no ar marítimo sobre o Caribe. A figura (II.4) representa os resultados obtidos com uma supersaturação de 0,35%. Uma importante verificação, a partir destes dados é que, enquanto nas camadas de ar próximas à superfície a diferença entre massas de ar marítima e continental são significativas, nas camadas de ar superior da troposfera a concentração de

CCN tende a ser mais uniforme. Também pode-se observar que a concentração média decresce com o aumento da altura sobre os continentes, enquanto que eles permanecem praticamente constante sobre o mar. Essas verificações foram confirmadas posteriormente por outros pesquisadores (Hoppel, 1973 e Twomey e Wojciechowski, 1969), que mantiveram a conclusão que a principal fonte de CCN se encontram nos continentes.

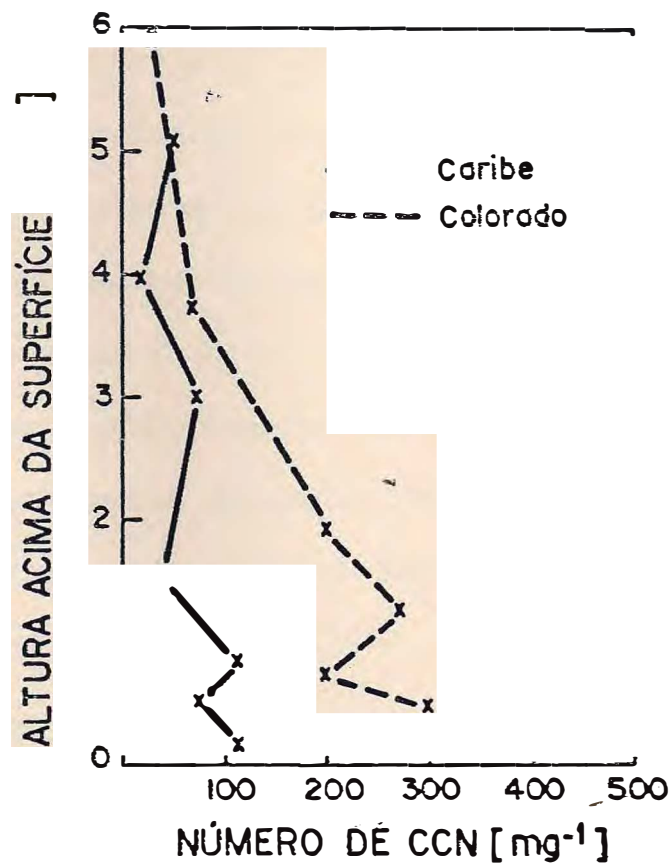


Figura II.4. Perfil vertical de CCN em uma supersaturação de 0,35% sobre o Colorado e o mar do Caribe.

II.10. Produção de CCN

Estimativas quantitativas da geração de CCN por diferentes fontes é de considerável interesse para os estudos da física e química da atmosfera. Assim é importante determinar a contribuição do maior número possível de fontes, em condições meteorológicas diversas.

Squires (1966) estimou a intensidade da produção antropogênica de CCN, a partir observações feita em Denver (Colorado, EUA). Ele obteve uma taxa de produção de CCN de origem antropogênica de $0,55 \times 10^4 \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ para aquela cidade. Neste trabalho Squires generalizou a forma de se obter uma boa estimativa, fazendo uma razoável suposição, que a taxa de produção antropogênica é proporcional ao consumo de combustível dentro de qualquer área. Desta maneira ele calculou uma taxa de $68 \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ e $9 \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ para as fontes antropogênicas dos Estados Unidos e Hemisfério Norte, respectivamente. Isto significa que a taxa de produção devido as atividades humanas é de cerca de 14% da intensidade das fontes naturais dos Estados Unidos. O correspondente quadro para o hemisfério norte como um todo é de 5%. Esta conclusão é também sustentada pelos resultados de Twomey e Wojciechowski (1969).

Em adição ao trabalho de Squires (1966), vários autores demonstraram que cidades produzem CCN. Por exemplo, Kocmond e Mack (1972) observaram grandes concentrações de CCN no ar de Buffalo (Nova Iorque, EUA) em função dos ventos verticais. Com base em suas observações ele calculou uma taxa de produção de CCN de $0,68 \times 10^4 \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ para uma supersaturação de 0,3%. De acordo com estudo feito sobre St. Louis (Missouri, EUA) Auer (1975) estimou, em acordo com Squires, uma taxa de

produção de $0,43 \times 10^4 \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ em uma supersaturação de 0,5%. Também sobre St. Louis, Fitzgerald e Spyers-duran(1973) mostraram que em um nível de 600m a concentração de CCN, em ventos verticais para baixo, aumenta de 52% e 94% em supersaturações de 0,17% e 1,0%, respectivamente. Khemani(1985) obteve resultado semelhante nas proximidade de Bombay, Índia.

Foi verificado que complexos industriais também produzem CCN. Hobbs(1970) mostrou que grandes fábricas de papel no estado de Washington(EUA) emitiam CCN a uma taxa de 10^{17} a 10^{19} núcleos por segundo, ativos em uma supersaturação crítica de 1,0%. Pueschel e Van Valin(1978) estimou uma taxa de produção de 10^{16} por segundo para uma usina de eletricidade movida a carvão (Novo México, EUA) com uma produção de 2175 MW. Acredita-se que esses núcleos se formam principalmente por conversão de gás para partícula do dióxido de enxôfre, como discutido por Whitby(1978).

Foi verificado que a queima de cana de açúcar também produz CCN na atmosfera. Com base nas observações feitas em Queensland (Austrália) Warner e Twomey (1967) calcularam que a queima de 1g de cana de açúcar produz 8×10^{12} CCN ativos em uma supersaturação de 0,5%. Este valor foi também verificado por experimentos realizados em laboratório pelos mesmos autores.

Outra fonte de CCN é a vegetação natural. A produção de CCN pode ser devido a queima da vegetação ou processos biológicos. Désalmand(1982) estabeleceu duas principais fontes de CCN na costa de Ivory (África) em condições intertropicais. A primeira fonte é ativa na estação seca, a segunda fonte opera durante a estação chuvosa. Durante a estação seca os CCN são produzidos por queimada da mata. Para períodos chuvosos Désalmand e seus colaboradores postularam que dois fenômenos são responsáveis

pela produção de CCN. Eles acreditam que a alta umidade é favorável para a decomposição das plantas por bactérias com o conseqüente desprendimento de gases de enxôfre e a formação de partículas contendo enxôfre. Enquanto que em condições normais de umidade as plantas emitem gotículas que são ricas em substâncias solúveis em água. Verificaram que essas fontes são tão intensas que durante a estação chuvosa a concentração de CCN aumenta, apesar dos aerossóis serem removidas pela precipitação.

II.11 Tamanho e Natureza dos CCN

Considerações teóricas sobre a condensação do vapor de água mostram que existem determinadas relações entre as propriedades físicas e químicas das partículas e suas atividades no processo de condensação. Núcleos grandes e mais higroscópios tem menor supersaturação crítica do que núcleos menores e menos solúveis em água. Portanto, medindo as características dos aerossóis sua função na formação de gotículas pode ser estimada. A distribuição de tamanhos dos aerossóis pode ser transformada em um espectro de supersaturação se a composição química dos aerossóis de diferentes tamanhos é conhecida. Nos parágrafos seguintes esses problemas serão discutidos com mais detalhes.

A primeira questão a ser levantada é se o número de aerossóis higroscópios grandes e gigantes é suficiente para explicar a condensação em nuvens na atmosfera. Esta questão é interessante, principalmente por causa de razões históricas. Acreditava-se no passado que grandes partículas de sal do mar desempenhava uma função essencial na formação de nuvens, mesmo nos continentes (Köhler, 1936). Esta hipótese foi questionada com base na

baixa taxa de produção de aerossóis marítimos relativo ao valor necessário para explicar a remoção de CCN da atmosfera por precipitação (Mason, 1957). Adicionalmente, os resultados de observações direta de aerossóis salinos, provenientes do mar, na atmosfera mostraram, principalmente em condições continentais, que seu número é geralmente muito menor do que a concentração de gotículas de nuvens (Rau, 1955; Mészáros, 1964). Finalmente, os resultados de observações diretas de CCN tem mostrado que sua concentração é muito maior em condições continentais do que sobre áreas marítimas. Isto não exclue a possibilidade que as partículas de sal do mar constituam uma importante classe de CCN em condições marítimas, se a supersaturação é baixa. Assim, recalculando a distribuição de tamanhos dos aerossóis marítimos (Mészáros e Vissy, 1974), no espectro de supersaturações, Mészáros (1975) mostrou que em supersaturações pequenas ($S < 0,03\%$), aerossóis de cloreto tem uma importante função na formação das gotículas sobre as áreas oceânicas, e com o aumento da supersaturação a importância dos CCN salinos decresce. Por exemplo, no ar sobre o oceano Atlântico, entre latitudes de $40^\circ - 60^\circ$ sul, somente cerca de 16% dos CCN de nuvens que ^{se} ativam em uma supersaturação de 0,3% são compostos de cloreto de sódio.

Outra possibilidade é que os aerossóis atmosféricos grandes e gigantes ($r > 0,1\mu\text{m}$) constituem a maioria dos CCN, independentemente de sua composição química. Esta hipótese foi proposta por Junge (1963) com base em suas observações. A condição necessária, porém não suficiente, para que esta hipótese seja correta é que o número de aerossóis grandes e gigantes excedam a concentração de gotículas de nuvens. No entanto, resultados de observações simultâneas de avião realizadas sobre a Hungria (Mészáros, 1969) e nos Estados Unidos (Hidy, 1970) indicam que a concentração de aerossóis grandes e

gigantes é baixa, comparada com a concentração de gotículas. Na tabela (II.4) são mostrados os resultados obtidos por Mészáros (1969). A primeira linha é o número de aerossóis grandes e gigantes abaixo da base de uma nuvem cumulus de verão recém formada, enquanto que a segunda linha contém a concentração de gotículas medidas acima da base da nuvem. Essas observações indicam que no segundo caso (nuvem 2) um terço das gotículas poderiam ter sido formadas sobre os aerossóis grandes e gigantes. Com base nestes dados, pode-se concluir que alguma fração de partículas Aitken ($r < 0,1\mu\text{m}$) também contribuem para formação de gotículas de nuvens. Segue então da termodinâmica, que esses aerossóis devem consistir de material solúvel em água.

Tabela (II.4) Concentração de aerossóis grandes e gigantes(N) e de gotículas de nuvens(n) em cinco casos diferentes

	1	2	3	4	5
N(cm^{-3})	330	350	300	220	500
n(cm^{-3})	2300	1080	1660	1100	2300
N/n(%)	14	32	18	20	22

Medidas da composição química de uma fração de aerossóis Aitken (no estado seco) solúveis em água, mostram que essas partículas são principalmente compostas de enxôfre, como o sulfato de amônia e o ácido sulfúrico. Isto significa que pequenas partículas de sulfato desempenham uma importante função na condensação do vapor de água na atmosfera. Deve-se mencionar que, de acordo com cálculos feito por Mészáros (1975) em

uma supersaturação de 3%, o número de CCN calculado com base na distribuição de tamanhos das partículas de sulfato, com raio maior do que $0,03\mu\text{m}$, é comparável a concentração de gotículas de nuvens. Essas medidas foram realizadas em condições oceânicas. Em um estudo realizado posteriormente (Clark, 1987) foi verificado que partículas de sulfato em uma estreita faixa de tamanho constituem a classe de CCN no ar oceânico.

Contudo, o problema é mais complicado se materiais solúveis em água (tipo enxôfre) são misturados com substâncias insolúveis. Este pode ser o caso, principalmente, em regiões continentais. Esta questão foi estudada por Junge e McLaren (1971), que transformaram medidas da distribuição de tamanho dos aerossóis em um espectro de supersaturação, assumindo que a fração da massa do material solúvel em um aerossol, variava entre 0,1 e 1,0. Eles verificaram que, enquanto a forma do espectro de CCN é independente dessa fração da massa, a composição química fortemente influencia a concentração de CCN em uma dada supersaturação. Resultados semelhantes foram obtidos por Mazin (1980) e Fitzgerald (1973). Em seu trabalho, Fitzgerald comparou o espectro de CCN medido e calculado, sendo os espectros determinados com base nas medidas da distribuição de tamanhos dos aerossóis em Fort. Collins (Colorado, EUA). Fitzgerald observou que os espectros observados e calculados estão em bom acordo. No experimento ele utilizou $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ com uma fração da massa entre 15 e 35%, para amostras de aerossóis naturais, consistindo de aerossóis do tamanho dos núcleos Aitken. Estas verificações são reforçadas pelos resultados de medidas dos aerossóis realizadas por Mészáros (1960) em condições ambientais próximo a Budapeste, Hungria. Neste trabalho é indicado que a fração da massa de sulfato de amônia das partículas com raio menos que $0,14\mu\text{m}$ é 20%.

II. 12. Relação entre CCN e gotículas de nuvens

Os primeiros cálculos da formação de uma população de gotículas a partir de uma distribuição de CCN foi realizada por Howell(1949). Ele considerou que a taxa de congelamento era uniforme e que a temperatura e pressão eram praticamente constantes durante a formação da nuvem. Foi também considerado que os CCN consistiam de aerossóis marítimos. As variáveis utilizadas nos cálculos foram: a umidade relativa (supersaturação), a massa dos núcleos, o raio das gotículas e o tempo (para uma velocidade vertical conhecida e para cima, o tempo é equivalente a altura de ascensão da parcela).

Alguns resultados de Howell são ilustrados na figura (II.5). Inicialmente as gotículas (água condensada sobre os núcleos) crescem lentamente e em paralelo com o aumento da supersaturação. Nesta fase o tamanho das gotículas, exceto alguns núcleos grandes e no caso de alta taxa de resfriamento, está próximo ao valor do equilíbrio. Após alcançar a máxima supersaturação o crescimento torna-se muito rápido. Contudo, devido ao consumo de vapor de água que condensa sobre a gotas, a taxa de crescimento diminui lentamente, para finalmente a taxa ficar caracterizada por um valor estacionário. Os cálculos de Howell também indicam que os tamanhos das gotículas ativadas convergem para um valor comum com o tempo, caracterizando o estreitamento do espectro de gotículas. Para alta taxa de congelamento maiores supersaturações são criadas e conseqüentemente muitos CCN pequenos são ativados.

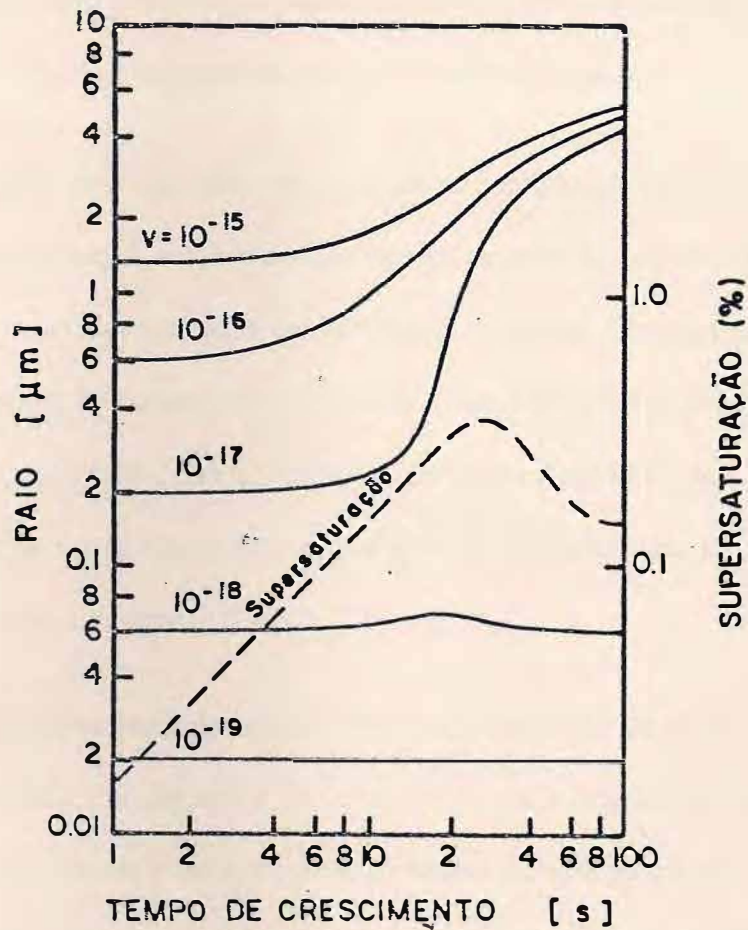


Figura II.5. Crescimento de núcleos de cloreto de sódio (NaCl) de massas diferentes (a massa é dada em moles).

Cálculos semelhantes foram feitos posteriormente por Mordy(1954) e também por Neiburger e Chien(1960). Seus resultados estão geralmente em bom acordo com aqueles obtidos por Howell. Mordy usou quatro velocidades verticais para cima de 3, 15, 50 e 100cm s⁻¹ e um espectro de núcleos do tipo marítimo contendo alguns núcleos gigantes e

higroscópios. Ele encontrou que a concentração calculada de gotículas de nuvens era muito semelhante aos dados observados. A linha que divide os núcleos ativos e inativos encontra-se entre $0,05 - 0,5\mu\text{m}$, como uma função das condições utilizadas.

Resultados anteriores mostram que, em ar continental (onde o número de CCN em uma dada supersaturação, é maior do que sobre o oceano) as concentrações de gotículas de nuvens excedem aquelas formadas em condições marítimas. Consequentemente, o tamanho médio das gotículas de nuvens sobre o oceano é maior do que em nuvens continentais. Esta conclusão foi confirmada pelas observações de Squires(1958a,b), que demonstrou que a microestrutura de nuvens marítimas é diferente da microestrutura de nuvens continentais conforme observa-se na figura (II.6).

Um importante teste da relação entre a concentração de CCN e a de gotículas de nuvens foi realizado por Squires e Twomey(1960), na Austrália, próximo a Sydney. Eles mediram simultaneamente o espectro de CCN abaixo da base da nuvem e a concentração de gotículas acima da base da nuvem. As concentrações calculadas e medidas são mostradas na figura (II.7). Pode-se observar uma boa concordância entre estes valores. Em um trabalho posterior (Leitch, 1986) encontrou que a concentração de gotículas de nuvens

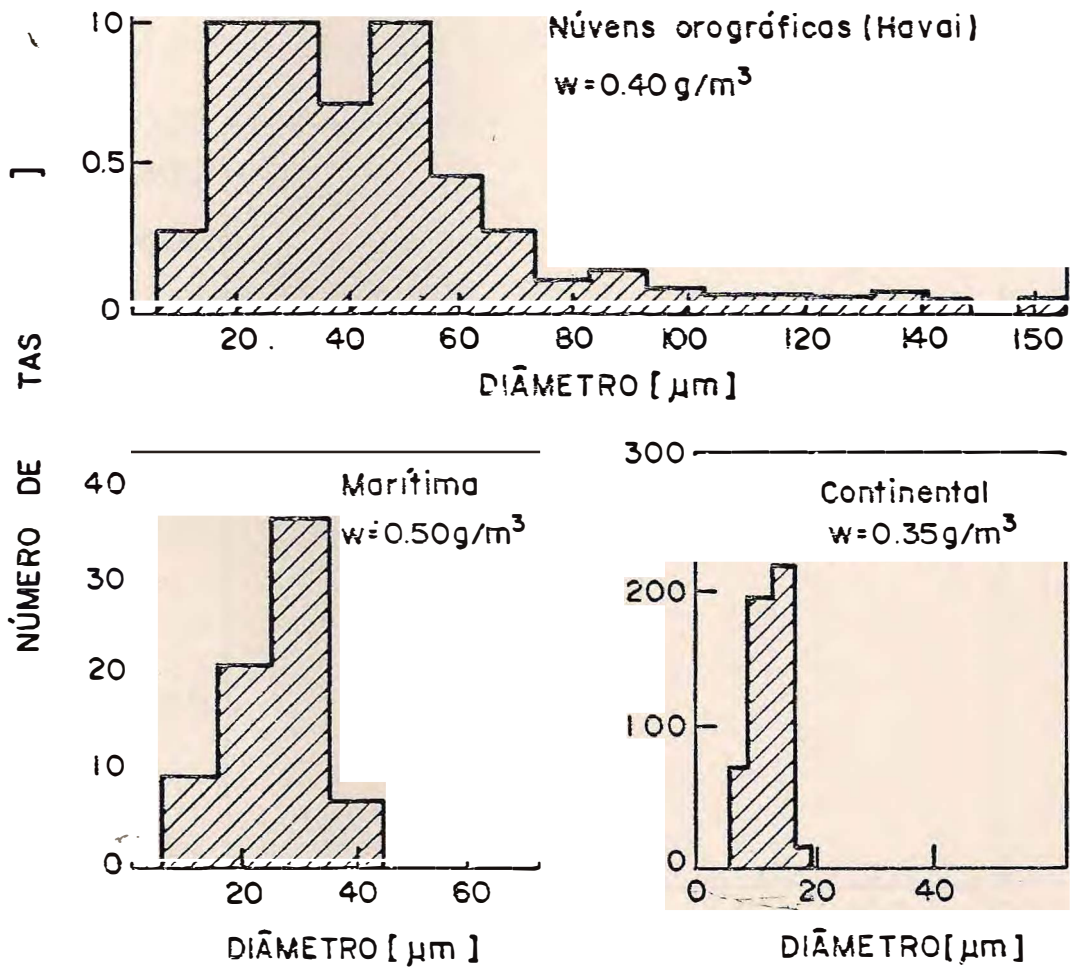


Figura II.6. Distribuição de tamanhos de gotículas de nuvens em diferentes condições

era diretamente proporcional ao número de aerossóis atmosféricos, com diâmetro maior que $0,18\mu\text{m}$. As medidas foram realizadas na base da nuvem. No entanto, ele observou esta relação somente em condições adiabáticas, e quando a concentração de aerossóis era menor que 750 cm^{-3} . Para concentrações de aerossóis maiores que 750 cm^{-3} o número de gotículas de nuvens não acompanhava a concentração de aerossóis.

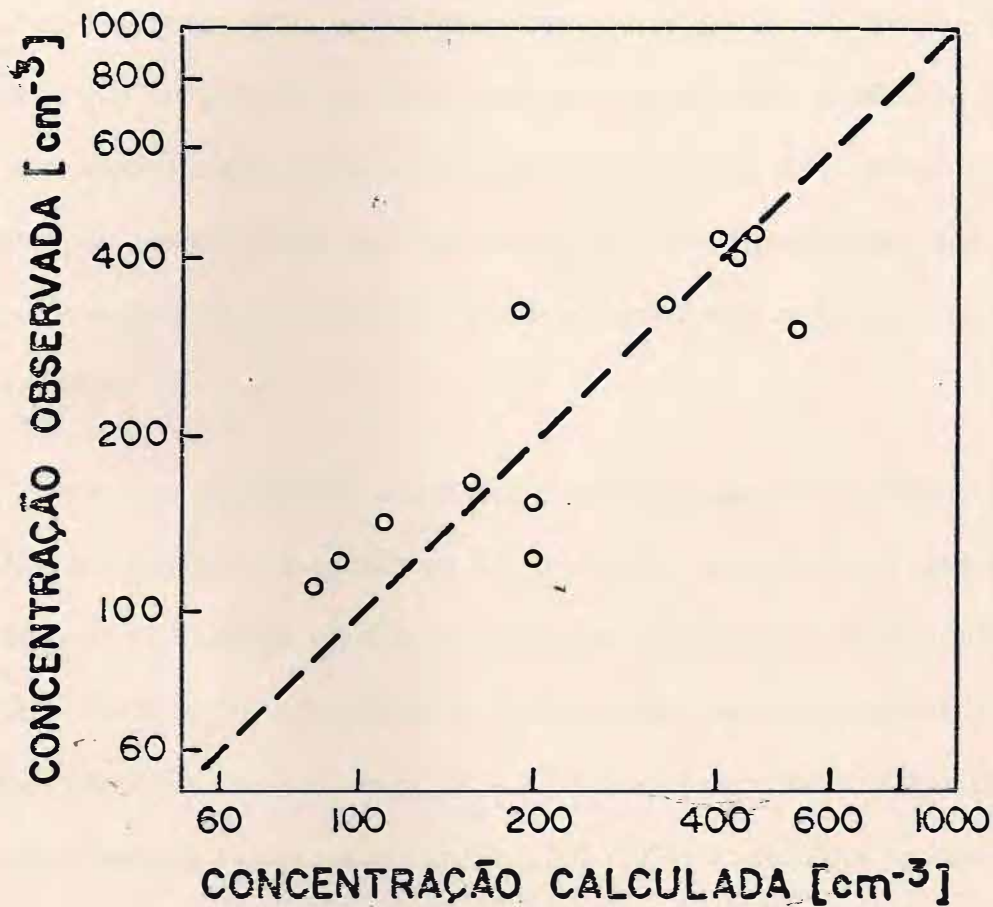


Figura II.7. Comparação das concentrações de gotículas de nuvens calculada e medida. A linha tracejada representa a concordância entre os dois valores.

Em modelos de parcela fechada considera-se que não existe mistura entre o ar em ascensão e o meio ambiente. Contudo, esta suposição não é verificada em nuvens reais. Dados experimentais indicam que o conteúdo de água líquida em uma nuvem sem precipitação é geralmente muito menor do que o valor adiabático. Mason e Chien (1962) consideraram o que parece razoável, que o ar em ascensão troca calor, momento e vapor de água com o meio ambiente. Em adição, devido a mistura, uma parte das gotículas saem da nuvem e evaporam. Isto significa que o conteúdo de água líquida decresce, e também o tempo de vida das gotículas na nuvem pode ser muito diferente. A diferença no tempo de vida e na supersaturação resulta no alargamento do espectro de gotículas. Esta idéia foi desenvolvida posteriormente por Manton(1979) e Baker(1980), que mostraram teoricamente que a mistura turbulenta é uma importante função na formação de embriões de gotas de chuva.

Uma outra possibilidade para o alargamento do espectro de gotículas foi proposta por Kornfeld (1970), que considerou que o espectro de gotículas é mais largo, se a população de CCN contem substâncias higroscópicas e insolúveis. Em um estudo numérico Kornfeld considerou que a população de núcleos consistia de três componentes : aerossóis de cloreto de sódio, aerossóis umedecíveis e insolúveis e uma mistura desses dois tipos de aerossóis. Contrário a esses resultados, Fitzgerald (1974) concluiu que no caso de núcleos misturados contendo 1, 5, 10 e 50% de material solúvel a distribuição de tamanhos das gotículas não são mais larga do que aquela para aerossóis de composição homogênea.

Os fatores mais importantes no controle da concentração inicial de gotícula que se formam em uma nuvem são o espectro de atividade de CCN e a taxa de congelamento (ou para uma parcela em ascensão, a taxa de ascensão). Exemplos de diferentes propriedades

que se desenvolvem em nuvens são mostrados na figura (II.8). Pelo fato destas duas nuvens terem diferentes distribuição de tamanhos de gotículas outras propriedades serão também diferentes. A nuvem com gotículas menores parecerá brilhar mais, isto é, ela tem um maior albedo, e desenvolverá precipitação mais lentamente do que a nuvem com gotículas inicialmente maiores, mesmo se ambas as nuvens tem o mesmo conteúdo de água líquida.

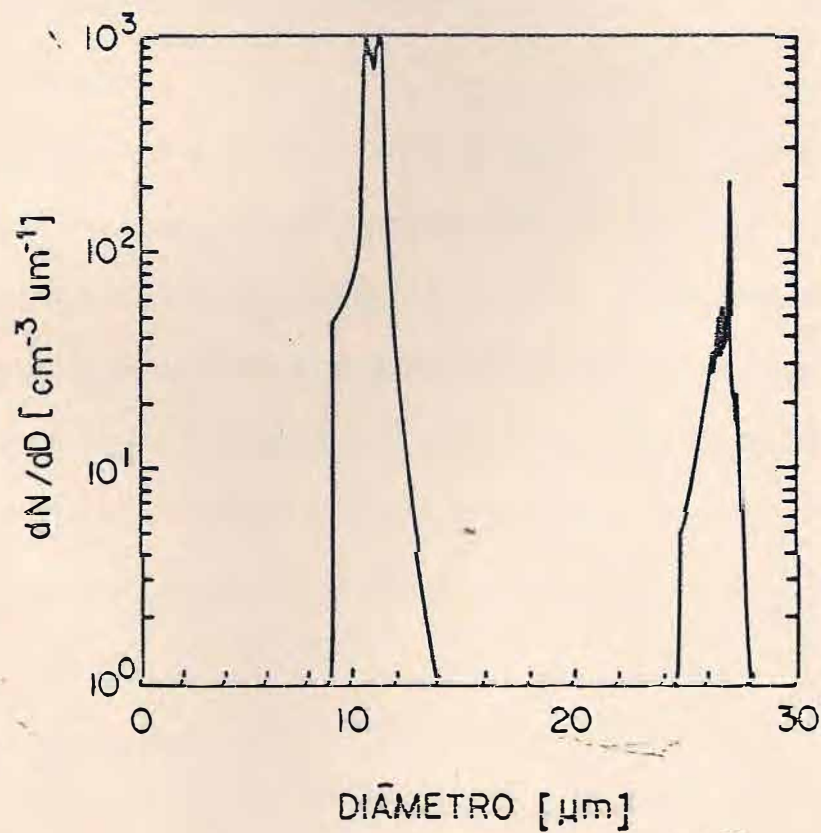


Figura II.8. Distribuição de tamanhos calculada 80 m acima da base da nuvem que ascende com uma velocidade de 3 m/s. Cálculo para duas distribuições distintas.

II.13. Nucleação Homogênea

As nuvens se formam quando o ar se torna supersaturado com relação a água líquida. O processo mais comum pelo qual a supersaturação ocorre na atmosfera é através da ascendência e expansão adiabática de uma parcela de ar. Sob essas condições o vapor de água condensa sobre os aerossóis do ar para formar pequenas gotículas de nuvens.

Inicialmente será visto os processos de condensação em que apenas água pura participará do processo.

É conhecido que a pressão de vapor de água sobre a superfície convexa de um líquido é maior que aquela em uma superfície plana. Portanto, as gotículas requerem um ambiente supersaturado para permanecerem em equilíbrio. Fisicamente pode-se pensar que a tendência de escape de moléculas de uma gotícula será maior quanto menor for a gotícula, isto ocorre por que a força de ligamento na direção tangencial é diminuída. Lorde Kelvin foi o primeiro pesquisador a deduzir a relação da pressão de vapor de equilíbrio para uma gotícula de água pura, como função de parâmetros termodinâmicos macroscópicos:

$$e_s(r) = e_s(\infty) \exp(2\sigma / rR_v\rho_L T) \quad (\text{II.11})$$

onde $e_s(r)$ é a pressão de vapor de saturação sobre uma gotícula esférica de raio r com uma tensão superficial σ e densidade ρ_L em uma temperatura T . R_v é a constante dos gases para o vapor de água e $e_s(\infty)$ pressão de vapor de saturação sobre uma superfície plana de água.

A taxa líquida de crescimento de uma gotícula de raio r é proporcional a diferença $e - e_s(r)$, onde e é a pressão de vapor do ambiente. Quando o ar está supersaturado, $e - e_s(r) > 0$, as gotículas tendem a crescer. Para $e - e_s(r) < 0$ as gotículas tendem a decrescer. No caso em que $e - e_s(r) = 0$ a gotícula pode crescer ou evaporar infinitesimalmente sem haver mudança na energia do sistema, que é dada pela equação (II.12) a seguir. Pode-se obter uma equação para r_c (o raio crítico da gotícula) em termos de e , fazendo $\partial\Delta E/\partial r = 0$ em $r = r_c$:

$$\Delta E = 4\pi r^2 \sigma - \frac{4}{3} \pi r^3 R_v T \ln\left(\frac{e}{e_s(r)}\right) \quad (\text{II.12})$$

$$r_c = \frac{2\sigma}{R_v \rho_L T \ln S} \quad (\text{II.13})$$

onde $S = e/e_s(\infty)$ é a razão de saturação. Para que uma gotícula, que cresce por colisões ao acaso entre moléculas de água, ser estável é necessário que ela cresça para raios maiores que r_c . Pode-se observar (conforme figura (II.9)) que para uma gotícula em equilíbrio, com a umidade relativa definida como $100 \times S$, onde S é dado pela equação (II.13), a umidade relativa varia com o raio da gotícula. Observa-se que para uma gotícula de água pura de raio 0,01 cm requer uma umidade relativa de 112,5% (isto corresponde uma supersaturação de 12,5%) para que ela esteja em equilíbrio com o ambiente. Enquanto que para uma gotícula de raio 1,0 cm uma umidade relativa de 100,12% (ou seja, é uma supersaturação de 0,12%) é requerida. Já que as supersaturações que se desenvolvem em nuvens naturais, devido a ascensão adiabática do ar, raramente excede 1%, segue então, que gotículas tão grandes quanto 0,01 cm, que se formam por colisões ao acaso de moléculas de água, estará bem

abaixo do raio crítico requerido para o equilíbrio em supersaturação de 1%. Consequentemente, gotículas não se formam em nuvens naturais por nucleação homogênea de água pura. Em vez disso as gotículas de nuvens se formam por um processo conhecido como nucleação heterogênea em aerossóis atmosféricos.

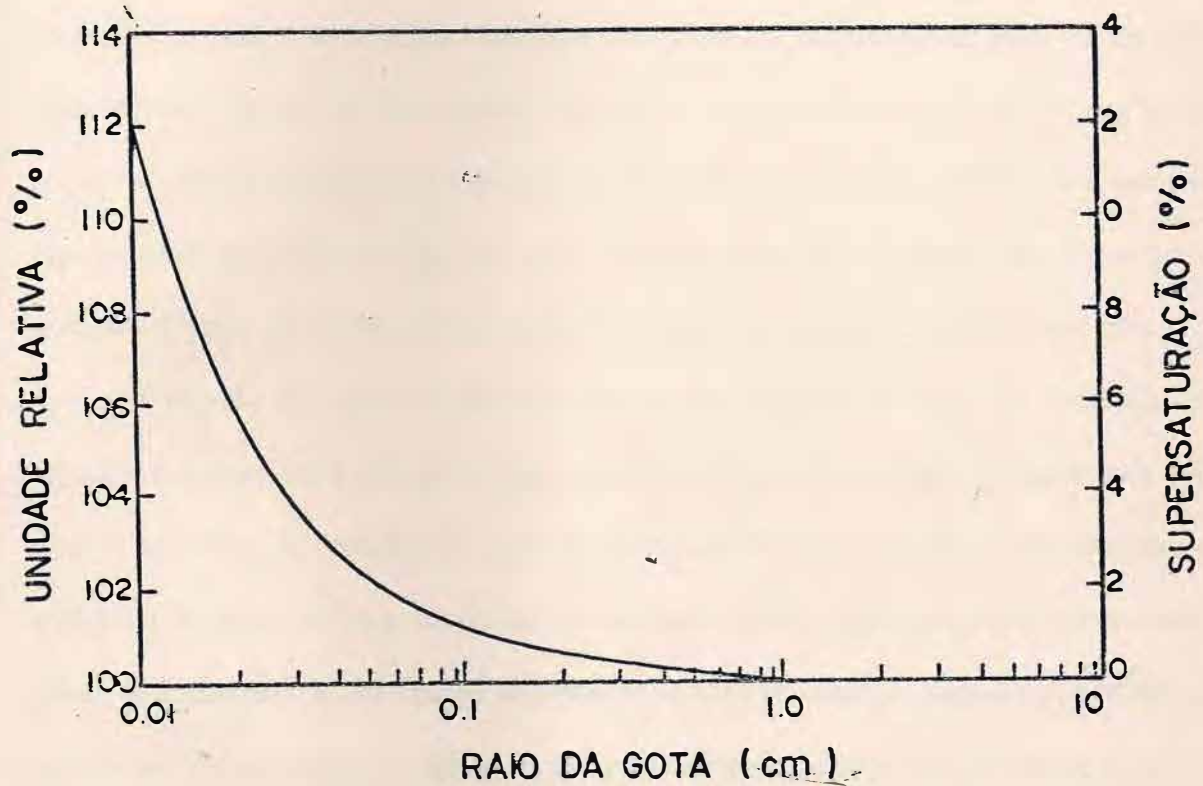


Figura II.9. Umidade relativa e supersaturação (ambas com respeito a uma superfície plana de água).

II.14. Nucleação Heterogênea

Como anteriormente dito as gotículas de nuvens são formadas sobre aerossóis atmosféricos conhecidos como núcleos de condensação de nuvens (CCN). A taxa de formação de gotículas é determinada pelo o número e tamanho desses núcleos presentes na atmosfera, e não por colisões ao acaso de moléculas de água. Em geral, os aerossóis atmosféricos podem ser classificados de acordo com sua afinidade pela água em aerossóis higroscópios, neutros ou hidrófobos. O processo de nucleação sobre um aerossol neutro requer a mesma supersaturação que na condensação homogênea. Porém, para aerossóis higroscópios, que são solúveis em água, a supersaturação requerida para formação de gotículas é muito menor do que seu correspondente valor para a nucleação homogênea.

A pressão de vapor de saturação sobre uma gotícula de água que contenha uma substância dissolvida, é menor do que a pressão sobre uma gotícula de água pura e de mesmo tamanho. A pressão de vapor de saturação é proporcional à concentração de moléculas de água sobre a superfície da gotícula. Assim, pode-se pensar que quando o soluto é adicionado a um líquido algumas moléculas do líquido em sua superfície são substituídas por moléculas do soluto. E se a pressão de vapor do soluto for menor do que a do solvente, a pressão de vapor resultante é então reduzida proporcionalmente à quantidade de soluto presente. Este efeito é chamado de efeito de soluto. O resultado deste efeito é o de que uma gotícula da solução água/CCN (CCN solúvel em água), pode estar em equilíbrio com o ambiente em supersaturações muito mais baixas do que aquelas necessárias para gotículas de água pura e do mesmo tamanho.

Para uma superfície plana de água a redução na pressão de vapor devido a presença do soluto é dada pela relação:

$$\frac{e'}{e_s(\infty)} = \frac{n_o}{n + n_o} \quad (\text{II.14})$$

onde e' é a pressão de vapor de equilíbrio sobre uma solução consistindo de n_o moléculas de água e n moléculas de soluto. Esta equação é conhecida como a lei de Raoult. Para soluções diluídas onde $n \ll n_o$, tem-se:

$$\frac{e'}{e_s(\infty)} = 1 - \frac{n}{n_o} \quad (\text{II.15})$$

Para soluções onde moléculas dissolvidas são também dissociadas a equação (II.15) deve ser modificada pela multiplicação de n pelo fator i , que é o grau de dissociação iônica. Low (1969) explicou que o fator i , que é chamado o fator de van't Hoff, deve ser determinado do coeficiente de atividade iônica. O valor de i para cloreto de sódio e o sulfato de amônia é aproximadamente igual a 2. Desta forma o número de íons efetivos em um soluto de massa M é dado por:

$$n = iN_o M / m_s \quad (\text{II.16})$$

onde N_o é o número de Avogrado e m_s , o peso molecular do soluto. O número de moléculas de água em uma massa m pode ser escrito como:

$$n_o = N_o M / m_v \quad (\text{II.17})$$

onde $m = \frac{4}{3} \pi r^3 \rho_L$, é a massa de água. Logo pode-se escrever a equação (II.15) como:

$$\frac{e'}{e_s(\infty)} = 1 - \frac{b}{r^3} \quad (\text{II.18})$$

$$\text{onde } b = 3im_v M / 4\pi\rho_L m_s$$

Combinando as equações de Kelvin e do efeito soluto tem-se:

$$\frac{e'_s(r)}{e_s(\infty)} = \left(1 - \frac{b}{r^3}\right) e^{-\frac{a}{r}} \quad (\text{II.19})$$

onde $a = 2\sigma / \rho_L R_v T$. Para r não pequeno, uma boa aproximação para a equação acima é:

$$\frac{e'_s(r)}{e_s(\infty)} \cong \left(1 - \frac{b}{r^3}\right) + \frac{a}{r} \quad (\text{II.20})$$

Com a equação escrita nesta forma pode-se pensar a/r como sendo um termo de curvatura, que expressa o aumento na razão de saturação sobre uma gotícula, quando comparada a uma superfície plana. O termo b/r^3 pode ser chamado como o termo de solução, e expressa a redução na pressão de vapor devido a presença do soluto. A curva que expressa a dependência da razão de saturação em função do tamanho da gotícula em solução é chamada de curva de Köhler e é mostrada na figura (II.10).

Esta curva mostra que o efeito da solução é dominante para raios pequenos, de tal forma que muitas gotículas pequenas em solução podem estar em equilíbrio com o vapor em umidades menores que 100%. Se a umidade relativa for aumentada de uma pequena

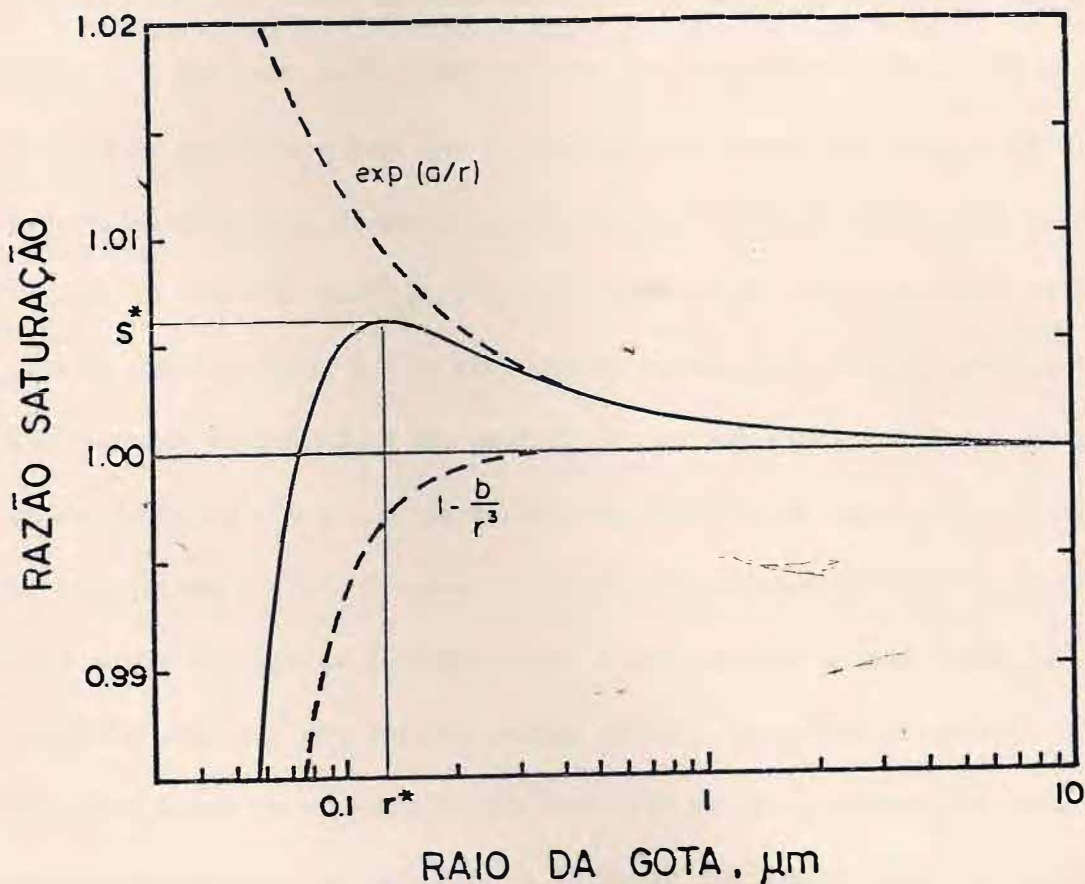


Figura II.10. Razão de saturação de equilíbrio de uma solução água/aerossol.

quantidade a gotícula crescerá até alcançar novamente o equilíbrio. Este processo de aumentar a umidade do ambiente e permitir o crescimento da gotícula ao tamanho de equilíbrio, pode ser realizado até que uma umidade de 100% seja alcançada. Finalmente a razão de saturação crítica S_c é alcançada e isto corresponde a um pico na curva de Köhler. No exemplo dado a supersaturação de 0,6% corresponde a um raio crítico de $0.13\mu\text{m}$. Até este ponto a umidade relativa tinha de ser aumentada para que a gotícula crescesse. Porém, se a umidade relativa exceder ligeiramente o valor de S_c , a razão de saturação cai abaixo de S_c . Consequentemente o vapor difundirá para a gotícula e ela continuará a crescer sem a necessidade de um novo aumento na razão de saturação do ambiente, até o tamanho crítico r_c , que para muitas gotículas este crítico situa-se entre $0,1$ e $1\mu\text{m}$. Para uma gotícula em equilíbrio estável com o meio ambiente, haverá um aumento no tamanho ou evaporação da gotícula até que ela alcance um novo equilíbrio estável, se houver qualquer variação na razão de saturação. Para raios maiores que r_c o equilíbrio é instável. Uma gotícula com raio menor que r_c , em equilíbrio estável, é chamada de partícula de névoa. Um núcleo de condensação é dito estar ativado, quando a gotícula formada alcança o raio crítico. Uma vez que a gotícula excede este tamanho ela continuará a crescer para o tamanho de uma gotícula de nuvem se a razão de saturação do ambiente permanecer um valor acima do valor de equilíbrio. Em nuvens naturais o crescimento não continua indefinidamente por que existem muitas gotículas presentes competindo pelo vapor disponível. Como consequência há uma diminuição na razão de saturação, uma vez que a condensação torna-se mais rápida que a “produção” de supersaturação. Os valores críticos do raio e da razão de saturação podem ser obtidos da expressão (II.20):

$$r_c = \sqrt{3b / a} \quad (\text{II.21})$$

$$S_c = 1 + \sqrt{4a^3 / 27b} \quad (\text{II.22})$$

II.14. Efeitos dos Aerossóis sobre as Nuvens

Recentemente tem havido um crescente interesse no estudo dos CCN. A causa é a possível influência destes núcleos sobre as propriedades óticas e radiativas das nuvens, e portanto, sobre a temperatura média e outras características climáticas da Terra. Twomey (1992) sugeriu que um aumento na concentração de CCN na atmosfera, poderia acarretar um aumento no albedo das nuvens, pelo aumento de cobertura de nuvens. Como consequência poderá haver um resfriamento no clima terrestre (efeito Twomey). Esta possibilidade recebeu particular atenção em conexão com nuvens estratocumulus que cobrem grandes áreas dos oceanos.

As nuvens possuem um albedo tipicamente da ordem de 0,7, enquanto que a superfície terrestre, que por bom período de tempo são cobertas por nuvens, tem um albedo da ordem ou menor que 0,2. As nuvens cobrem cerca da metade da superfície da terra, portanto o albedo médio da Terra depende da fração de cobertura das nuvens. Qualquer fator que influencie a cobertura de nuvens, como a persistência de nuvens ou o albedo das nuvens, poderá influenciar no albedo resultante da Terra.

As concentrações de CCN podem influenciar nas propriedades óticas das nuvens, por mudanças no tamanho das gotículas de nuvens. O coeficiente de extinção para uma nuvem é aproximadamente dado por:

$$\kappa_e = -\frac{1}{I} \frac{dI}{dz} \approx 2\pi N \langle r^2 \rangle \quad (\text{II.23})$$

onde I é a intensidade de radiação solar, z a distância ao longo do caminho da radiação, N a concentração de gotículas, e $\langle r^2 \rangle$ é o segundo momento da distribuição de tamanhos :

$$N \langle r^2 \rangle = \int_0^{\infty} r^2 n(r) dr \quad (\text{II.24})$$

onde $n(r)$ é a distribuição de tamanhos das gotículas.

O conteúdo de água líquida da nuvem pode ser expresso como

$$W = \frac{4}{3} \pi \rho_L N \langle r^3 \rangle \quad (\text{II.25})$$

onde ρ_L é a densidade da água líquida. A razão do coeficiente de extinção para o conteúdo de água líquida é dado por:

$$\frac{\kappa_e}{W} = \frac{3 \langle r^2 \rangle}{2\rho_L \langle r^3 \rangle} \quad (\text{II.26})$$

Para um dado conteúdo de água líquida o coeficiente de extinção varia com r_e^{-1} , onde r_e , as vezes chamado “raio efetivo”, é definido como :

$$r_e = \frac{\langle r^3 \rangle}{\langle r^2 \rangle} \quad (\text{II.27})$$

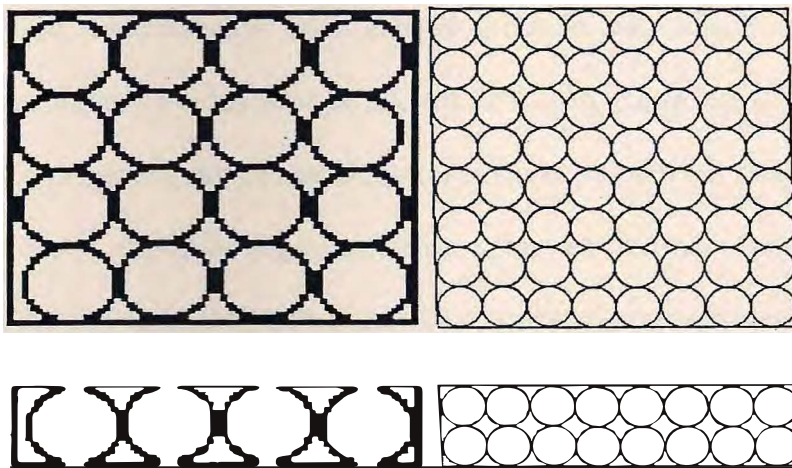
Se a distribuição de tamanhos é estreita o raio efetivo será aproximadamente igual ao raio médio, e a equação (II.25) mostra que a divisão do conteúdo de água líquida disponível em um grande número de pequenas gotículas provoca um aumento no coeficiente de extinção da nuvem.

A variação do albedo com o raio efetivo pode ser ilustrado por dois exemplos simples. Considere o espalhamento por uma esfera que é grande se comparada ao comprimento de onda da luz, de modo que o espalhamento possa ser entendido utilizando métodos simples da ótica geométrica. Desta forma a distribuição angular da luz espalhada (refletida e refratada) não muda com o tamanho da esfera.

Assim, se um dado volume é dividido em esferas, a área superficial total refletindo luz aumenta com a diminuição dos raios das esferas. A seção transversal vale $\pi r^2 N$. Para uma nuvem com um conteúdo de água líquida constante (isto é, Nr^3 constante), a seção transversal varia com $N^{1/3}$. No caso de nuvens opticamente densas, onde múltiplos espalhamentos ocorrem durante a passagem da luz através da nuvem, há dependência direta do albedo com a concentração de gotículas. Este efeito é idealizado na figura (II.11), que mostra dois casos com materiais de mesma densidade e compostos de esferas de tamanhos

diferentes. Este exemplo é análogo a nuvens opticamente espessa, em que o conteúdo de água líquida é o mesmo, porém a concentração de gotículas são diferentes. A mesma quantidade de luz será refletida pelo o topo de cada superfície da figura (II.11). Porém no caso 2 existe uma segunda camada que também refletirá uma porção de luz.

Caso 1 Caso 2
Vistas de topo e de lado



CAPÍTULO III

A CÂMARA DE DIFUSÃO TÉRMICA

III.1. Introdução

Um dos equipamentos mais antigos utilizado para medir a concentração dos aerossóis atmosféricos é o contador de núcleos de Aitken. Neste instrumento o ar saturado é expandido rapidamente a fim de que ele se torne supersaturado em relação à água. Em altas supersaturações o vapor de água condensa sobre os aerossóis para formar pequenas gotículas de nuvens. É estabelecido que a concentração de aerossóis está relacionada com a concentração de gotículas de nuvens (Twomey, 1959b). Portanto, a concentração de aerossóis pode ser determinada facilmente se é permitido às gotículas se depositarem sobre um substrato onde podem ser contadas utilizando-se um microscópio, ou automaticamente por técnicas ópticas.

Outros equipamentos tem sido usados para medir a concentração de aerossóis na atmosfera, entre eles a câmara de expansão de ar. Neste aparelho existe uma fonte de luz calibrada e um fotodetector, assim quando o ar se expande na câmara grande supersaturação é produzida e o vapor de água condensa sobre os aerossóis formando gotículas que atenuam o feixe de luz. Desta forma o número de aerossóis nucleados é diretamente relacionado com a quantidade de luz atenuada. Este tipo de instrumento não é indicado quando queremos medir a concentração de aerossóis em pequenas supersaturações: é enorme a dificuldade em

controlar pequenas expansões necessárias para produzir pequenas supersaturações! Adicionalmente, a supersaturação produzida por este tipo de equipamento tem um tempo de duração que em geral é muito curto, o que impede que um grande número de aerossóis tenha tempo suficiente para crescer e serem detetados.

Outro equipamento usado é a câmara de difusão química, que produz uma supersaturação difundindo água e vapor do soluto entre as superfícies planas da água e da solução, a uma temperatura constante. Esta câmara pode produzir supersaturações precisas abaixo de 1%, e desde que ela é projetada para operar em temperatura constante, isto previne a formação de grandes transiente de supersaturação. Contudo, esta câmara tem um grande problema: é muito difícil obter-se um espectro de supersaturações.

Um aparelho utilizado para medir o espectro de um particular conjunto de aerossóis atmosféricos, os núcleos de condensação de nuvens (CCN - Cloud Condensation Nuclei), é câmara de fluxo contínuo, que fornece medidas em várias supersaturações simultâneas. Contudo, esta câmara é muito complexa e de difícil manuseio (Hudson e Squires, 1976).

Uma outra maneira de se produzir pequenas supersaturações é através da câmara de difusão térmica, que é a câmara usada neste trabalho. Esta câmara é incorporada em um equipamento que foi desenvolvido no Departamento de Ciências da Atmosfera da Universidade do Wyoming - EUA (1983) e é chamada Contador de Núcleos de Condensação de Nuvens (Cloud Condensation Nuclei Counter - CCNC), modelo UW83-1, projetada para medir o espectro de núcleos de condensação de nuvens na faixa de supersaturações de aproximadamente 0,2% a 2,0%. O equipamento é projetado para operar automática e continuamente. Este instrumento pode ser operado em laboratório ou avião. Em caso de avião pressurizado, cuidados adicionais devem ser tomados.

III.2. Princípio de Operação

O contador de núcleos de condensação de nuvens é uma câmara de difusão de gradiente térmico estático onde supersaturações são criadas e controladas por meio do gradiente de temperatura entre duas placas paralelas, tendo sobre suas superfícies papel umedecido. Este tipo de equipamento tem sido extensivamente usado. Dois trabalhos publicados, Squires(1970) e Justo e colaboradores (1980), avaliaram a capacidade e limitações deste tipo de equipamento.

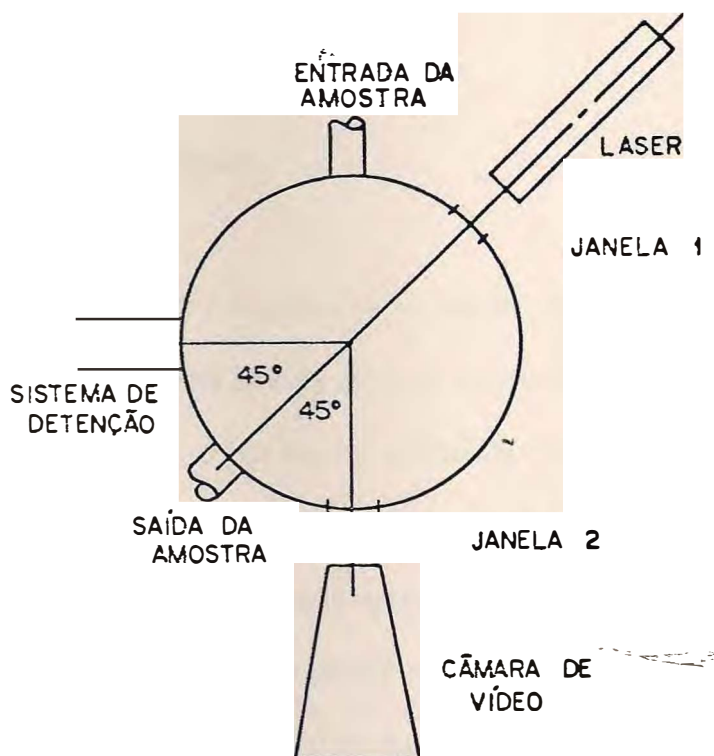


Figura III.1 Arranjo da câmara de difusão estática (vista de topo).

A disposição dos componentes principais do CCNC-UW83 são mostrados no diagrama da figura III.1.

Este modelo incorpora um sistema de detecção automática de luz e um microprocessador motorola MC68010, que faz o controle digital da temperatura, e da manipulação dos dados. Seu principal componente é a câmara de difusão térmica. Esta câmara possui três janelas, uma delas é usada para iluminação do interior por um tubo de laser de He-Ne de 5mW de potência. Outra janela permite uma inspeção visual, ou é utilizada por um sistema de câmera de vídeo para gravação das imagens das gotículas de nuvens. Quando utilizada para gravação esta janela possui um conjunto de lentes que aumentam a imagem em quatro vezes.

III.3. Operação da Câmara

A amostra de ar é introduzida na câmara pela aplicação de uma bomba de vácuo na porta de saída. O ar entra através da porta de entrada, que é equipada com uma fenda para dispersar a amostra de ar por todo o volume da câmara mais eficiente. Para cada medida a bomba é aplicada por um certo período de tempo para purgar a câmara e preenchê-la com uma nova amostra de ar (em cada operação um volume de ar de cerca de quatro vezes o volume da câmara passa através desta). Ao fechar a válvula de saída o ar é mantido preso na câmara para que os estados estacionários dos gradientes de pressão e temperatura se estabeleçam. Como resultado os CCN tornam-se ativados na região central da câmara. As gotículas são iluminadas pela laser proporcionando imagens bem definidas no volume da amostra. Na frente do fotodetector está um filtro de interferência, um arranjo de lentes e uma

fenda. O campo visual do detetor é definido pelas dimensões do sensor e pelo volume iluminado pelo feixe de laser.

A quantidade de luz espalhada medida pelo fotodetetor é uma função da concentração de gotículas e da supersaturação na qual está sendo realizada a medida. Esta última dependência deve-se ao fato de que o tamanho da gotícula cresce proporcionalmente à supersaturação. A quantidade de luz espalhada é também uma função do tempo. Assim o algoritmo processador do detetor é destinado a medir o pico da intensidade de luz espalhada.

Para que diferentes supersaturações sejam produzidas a diferença de temperatura entre as placas superior e inferior deve ser variada. As temperaturas apropriadas são calculadas por um computador interno. A amostra de a é colocada na câmara somente depois que a diferença de temperatura é alcançada e estabelecida. Isto é feito automaticamente.

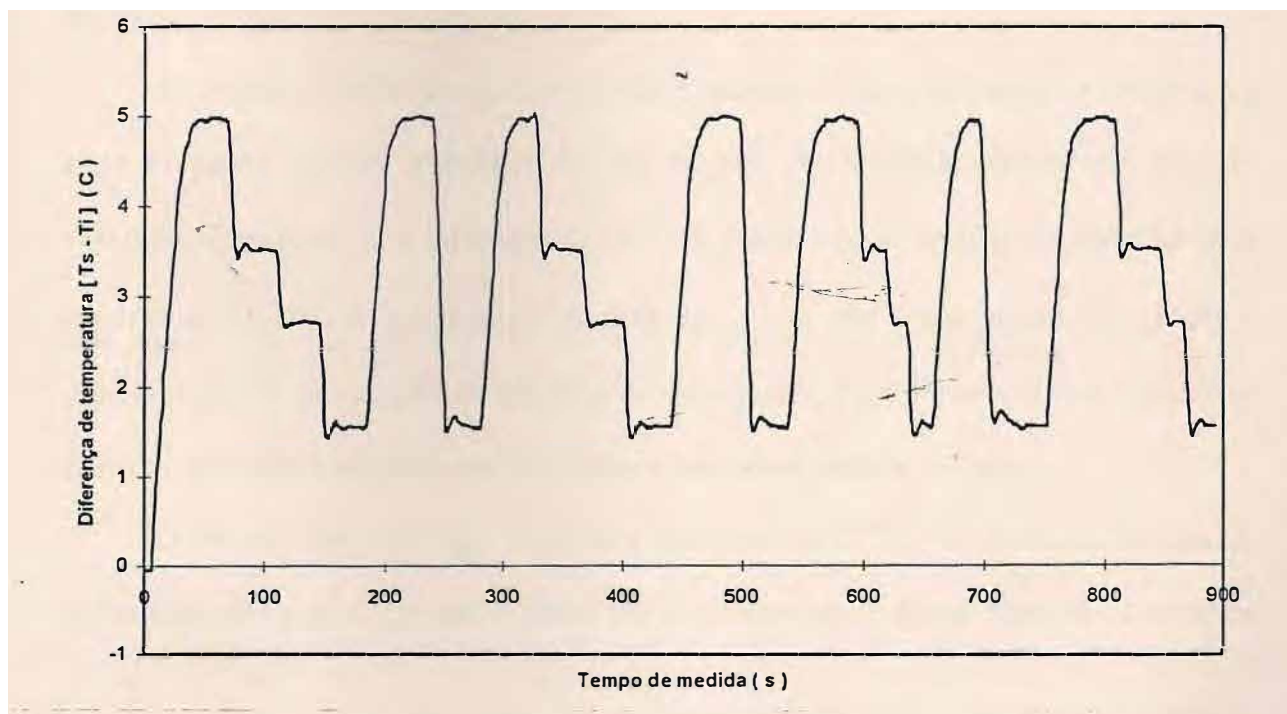


Figura III.2 Ciclos completos de medidas realizados pelo CCNC-UW83

A figura III.2 da página anterior apresenta vários ciclos completos de medidas realizados pelo CCNC-UW83. Neste exemplo cada ciclo tem a duração de cerca de quatro minutos, sendo composto de medidas em 1%, 0,5%, 0,3%, 0,1% e 1% de supersaturação.

III.4. Controle de Temperatura

A temperatura da placa inferior da câmara é variada através da ação de dois resfriadores termelétricos em contato com a superfície de baixo da placa inferior. A placa superior não tem controle de temperatura, sendo mantida igual à temperatura ambiente. A temperatura da placa superior é monitorada e a temperatura da placa inferior é controlada a fim de que seja alcançada a diferença de temperatura necessária para a supersaturação desejada.

Para uma operação precisa do CCNC, é necessário que a diferença de temperatura entre as placas superior e inferior da câmara seja precisamente estabelecida. Para as supersaturações terem uma tolerância de $\pm 0.05\%$, a diferença de temperatura deve ter uma precisão de $\pm 0,1^\circ\text{C}$. A temperatura absoluta das placas não é tão importante, já que a supersaturação é uma função da diferença de temperatura. Para prevenir trocas de calor na câmara sua parede é feita de material plástico e está termicamente isolada.

O circuito eletrônico que controla a operação do CCNC monitora a diferença de temperatura das placas, que são medidas por dois termostatos. Esses dispositivos possuem

uma resistência elétrica que varia linearmente com a temperatura. O erro absoluto é de $0,1^{\circ}\text{C}$.

Foram realizados vários experimentos em laboratório com o objetivo de determinar a taxa de transferência de calor na câmara. A figura III.3 ilustrando o comportamento assintótico da diferença de temperatura entre as placas em função do tempo, para o CCNC-UW83, parece ser criticamente amortecido.

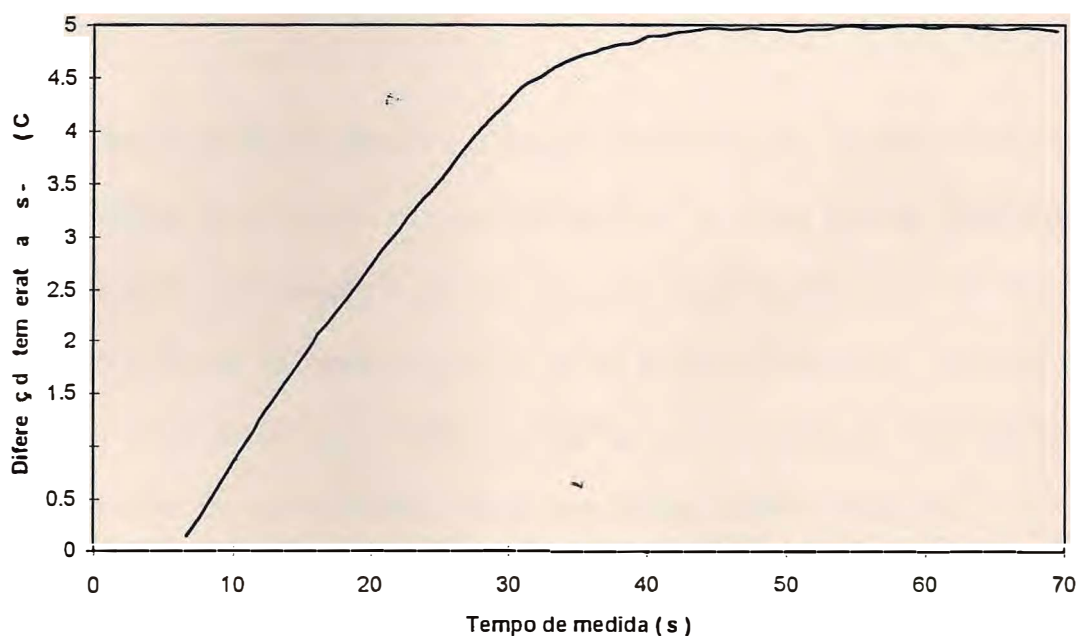


Figura III.3. Comportamento térmico da câmara de difusão térmica do CCNC-UW83.

Foi determinado que a taxa de resfriamento da câmara, no ramo linear, é igual a $0,16^{\circ}\text{C/s}^{-1}$. Os pontos experimentais foram ajustados pela seguinte equação:

$$\Delta T = 5 (1 - e^{-\lambda t}) \quad (\text{III.1})$$

onde $\lambda = 0,065 \text{ s}^{-1}$, e o seu inverso, isto é, $\lambda^{-1} = 15,3 \text{ s}$. Este é o valor do tempo de resposta térmica da câmara. Este tempo depende da eletrônica, da massa da câmara e da potência dos resfriadores.

III.5. A Câmara de Difusão Térmica

A câmara de difusão térmica é cilíndrica com um diâmetro de 8cm e altura entre as placas de 0,8 cm, considerando os papéis umedecidos. A câmara tem três janelas de vidro para os sistemas de iluminação e de detecção e usa papel borrão umedecido fixo a cada placa como as fontes de vapor de água. Com os papéis umedecidos a altura da câmara diminui em cerca de 0,2 cm. A câmara pode ser aberta facilmente para que se possa reumedecer ou trocar o papel borrão, inspecionar, alinhar o feixe do laser, etc.

Na seção seguinte serão discutidos algumas características da câmara, bem como de seu uso e limitações. Alguns destes pontos são listados a seguir:

- a) A separação entre as placas não deve exceder 1cm;
- b) As medidas abaixo de supersaturações de 0,1% não são confiáveis;
- c) Altas concentrações de CCN podem causar sérios erros;
- d) Análises teóricas revelam que os transientes de supersaturação serão maiores que o valor de estado estacionário, se a amostra de ar for saturada e mais fria que a placa superior.

III.6. Teoria

Considerando que a razão da dimensão horizontal para a dimensão vertical é muito grande (~ 10), esta é uma condição necessária para que os efeitos de bordas sejam desprezados. Neste caso as equações que governam a difusão de calor e massa na câmara terá apenas a componente vertical. Essas equações são (Fitzgerald, 1970):

$$\frac{\partial P}{\partial t} = D \frac{\partial^2 P}{\partial z^2} \quad (\text{III.2})$$

$$\frac{\partial T}{\partial t} = k \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \quad (\text{III.3})$$

onde P é a pressão parcial de vapor, T a temperatura, t o tempo, D e k são os coeficientes de difusão de vapor e de calor, respectivamente. A consideração de que estes coeficientes sejam independentes da temperatura será feita. Seja h a altura da câmara, T_s a temperatura da placa superior, T_i a temperatura da placa inferior mantida menor que aquela da placa superior. As duas placas são mantidas úmidas colocando-se o papel mata-borrão e umedecendo-os. Desta forma a pressão de vapor da placa superior e inferior são P_s e P_i , respectivamente, e que elas correspondem aos valores da pressão de vapor de saturação nas respectivas temperaturas. O funcionamento da câmara é baseado na evaporação do vapor de água de uma superfície quente e saturada.

É suposto que a amostra analisada tenha uma temperatura T_0 e contenha vapor de água a uma pressão P_0 saturada em T_0 . Assim as condições de contorno são:

$$P(z,0) = P_0, \quad P(0,t) = P_i \quad \text{e} \quad P(h,t) = P_s, \quad (\text{III.4})$$

$$T(z,0) = T_0, \quad T(0,t) = T_i \quad \text{e} \quad T(h,t) = T_s. \quad (\text{III.5})$$

Utilizando o método de separação de variáveis e o teorema de Fourier, as soluções das equações (III.1) e (III.2), nas condições (III.3) e (III.4), são expressas respectivamente como (Fitzgerald, 1970):

$$P(z,t) = \sum_{n=1}^{n=\infty} \left[-2 \frac{(P_i - P_0)}{n\pi} + 2 \frac{(P_s - P_0)}{n\pi} (-1)^n \right] e^{-\left(\frac{n\pi}{h}\right)^2 Dt} \sin\left(\frac{n\pi}{h} z\right) + P_i + \frac{(P_s - P_i)}{h} z \quad (\text{III.6})$$

$$T(z,t) = \sum_{n=1}^{n=\infty} \left[-2 \frac{(T_i - T_0)}{n\pi} + 2 \frac{(T_s - T_0)}{n\pi} (-1)^n \right] e^{-\left(\frac{n\pi}{h}\right)^2 kt} \sin\left(\frac{n\pi}{h} z\right) + T_i + \frac{(T_s - T_i)}{h} z \quad (\text{III.7})$$

Estas equações governam a distribuição de vapor e de temperatura, respectivamente, na câmara até que o estado estacionário seja alcançado. Quando o tempo torna-se suficientemente grande, o estado estacionário é alcançado, o primeiro termo em ambas equações acima se anulam e os perfis lineares de vapor e de temperatura são gerados:

$$P = P_i + \frac{(P_s - P_i)}{h} z \quad (\text{III.8})$$

$$T = T_i + \frac{(T_s - T_i)}{h} z \quad (\text{III.9})$$

III.7. Transientes de Supersaturação

A supersaturação na câmara é dada por

$$S(z,t) = \left(\frac{P(z,t)}{e_s(T(z,t))} - 1 \right) \times 100 \quad (\text{III.10})$$

onde $P(z,t)$ e $T(z,t)$ foram definidos anteriormente pelas equações (III.6) e (III.7), e $e_s(T(z,t))$ é a pressão de vapor de saturação. A equação empírica de Bolton (R.R Rogers and M.K. Yau, 1989) será usada para representar $e_s(T(z,t))$. Esta equação, no intervalo de temperatura de -30°C a $+35^\circ\text{C}$, apresenta um erro de 0.1%. A equação de Bolton é dada por :

$$e_s(T) = 6.112 \exp\left(\frac{17.67T}{T + 243.5}\right) \quad (\text{III.11})$$

Os perfis dos transientes de supersaturação podem ser calculados usando as equações(III.6) e (III.7) e conhecendo as temperaturas das placas superior e inferior da câmara, assim como a temperatura da amostra. Dois casos de interesse prático serão considerados. Primeiro tem-se $T_i = 16^\circ\text{C}$ e $T_s = 20^\circ\text{C}$, com os valores de k e D iguais a $0,2124$ e $0,2538 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, respectivamente. A altura h da câmara possui um valor típico de 1 cm . A figura III.4 mostra o caso em que o ar entra na câmara saturado com a temperatura igual a da placa inferior. Pode-se observar que os transientes de supersaturação são maiores que o valor do estado estacionário. A explicação física é que a difusividade do vapor é maior que a difusividade térmica ($D > k$), como consequência do comportamento da pressão de vapor que cresce para o estado estacionário mais rapidamente que o perfil de temperatura. A figura III.5 apresenta o caso em que a amostra entra na câmara saturada e com a temperatura da placa superior. Novamente tem-se ($D > k$), o que faz com que a pressão de vapor decresça para o valor de estado estacionário mais rapidamente que o perfil de temperatura, originando no início transientes de subsaturações.

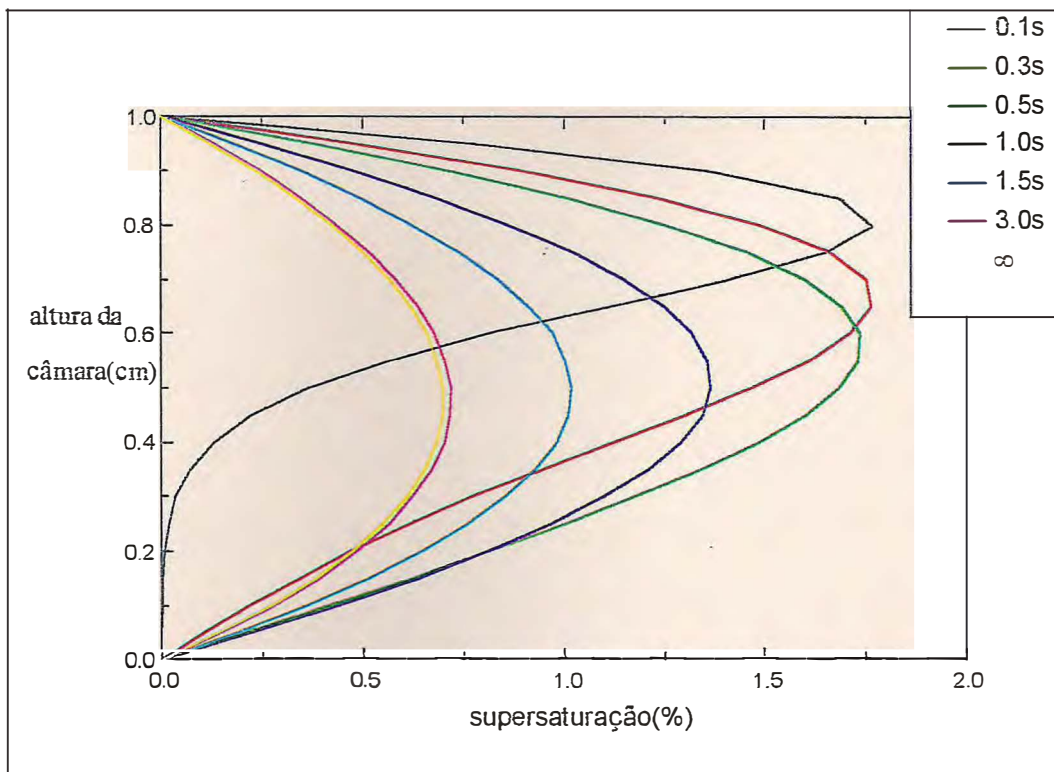


Figura III.4. Perfil de supersaturação. A amostra com temperatura de 16°C e saturada a esta temperatura

A inspeção das soluções não estacionárias das equações (III.6) e (III.7) mostra que o tempo de relaxação (tempo em que o estado estacionário é atingido) é proporcional ao quadrado da altura da câmara, o que impõe o uso de pequenas alturas nas câmaras.

Análises teóricas dos estados não estacionários na câmara mostram que esta câmara experimentará transientes de supersaturações maiores que o valor do estado estacionário, se a amostra for saturada e com temperatura menor que a temperatura da placa superior. Isto introduz sérios erros, já que a contagem dos núcleos é obtida sob a consideração de que eles

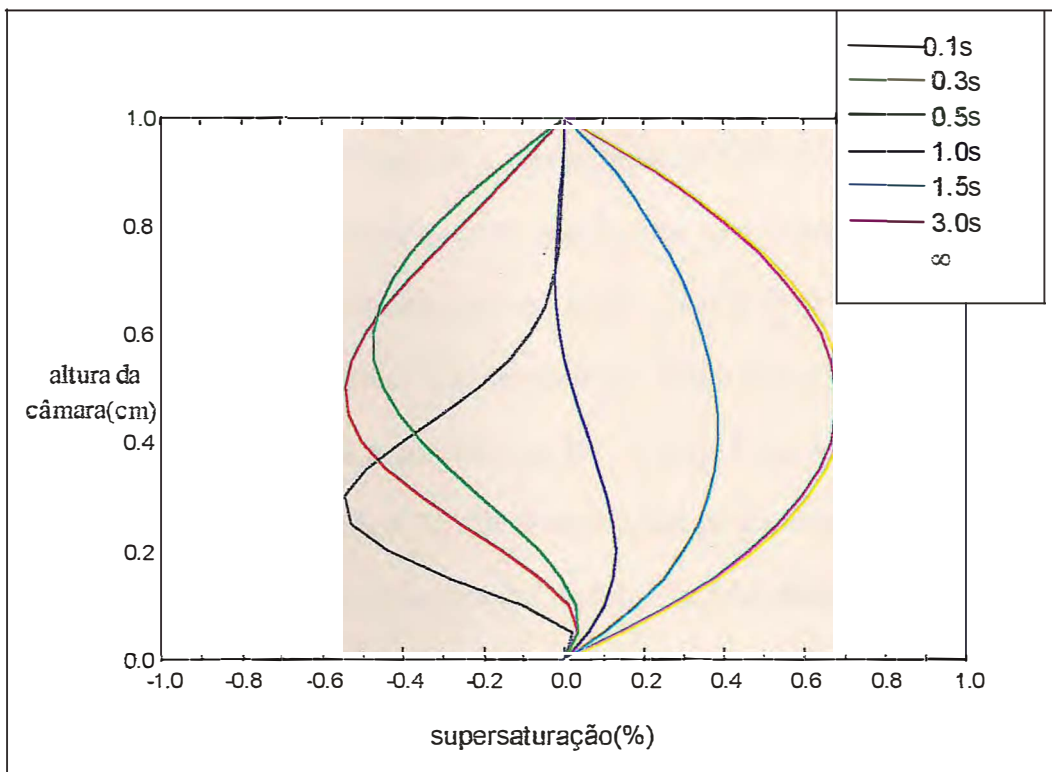


Figura III.5. Perfil de supersaturação. A amostra com temperatura de 20°C e saturada a esta temperatura.

estejam ativados na supersaturação de estado estacionário e próximo ao centro da câmara. Esses erros podem ser eliminados se a temperatura da amostra é sempre mais quente do que a temperatura da placa superior. Contudo, esta tarefa acarreta grandes dificuldades experimentais.

O crescimento das gotículas pode reduzir a supersaturação na região central abaixo do valor desejado por remoção do vapor de água e adição de calor. A magnitude deste distúrbio aumenta com o crescimento das gotículas. Obviamente existe um limite superior

para a concentração na qual a câmara fornece medidas confiáveis. Twomey (1966) realizou cálculos numéricos deste efeito e concluiu que para uma câmara com 1cm de altura, a concentração máxima de 10^3 cm^{-3} na supersaturação de 1,0% poderá ser observada.

Elliott (1971) tratou da questão geométrica da câmara (razão entre a altura e o diâmetro da câmara), e concluiu que uma razão igual a 10 era suficiente para justificar a suposição de uma placa infinita. Em seu trabalho Elliott considerou uma câmara cilíndrica, na qual a placa superior e a parede estavam a uma temperatura T_s , enquanto a placa inferior a uma temperatura $T_i < T_s$. Ele observou que para uma razão altura/diâmetro igual a 5 haveria uma variação de 10% no valor nominal da supersaturação máxima, no centro da câmara. Uma razão altura/diâmetro igual a 7,5, para uma câmara de 1 cm de altura, é um valor aceitável para a suposição de placa infinita. A tabela III.1 compara as características desejadas de uma câmara de difusão térmica com os parâmetros do contador de CCN usado neste trabalho.

Tabela III.1 - Características sugeridas para a câmara de difusão térmica(Jiusto, 1976),e a correspondente característica da câmara usada neste trabalho

	sugerido	CCNC - UW83
razão(diâmetro/altura)	≥ 5	10
altura máxima(cm)	1 a 2	0.8
temperatura da amostra	temperatura da placa superior	mesmo
volume de ar que atravessa a câmara	≥ 4 a 5	≥ 3 a 4
raio mínimo detectável	1	1*

(*) valor estimado, mas não verificado experimentalmente

CAPÍTULO IV

CALIBRAÇÃO E RESULTADOS EXPERIMENTAIS

IV.1. Introdução

As concentrações de gotas de nuvens são de fundamental importância na determinação das propriedades radiativas das nuvens e na evolução da precipitação que nelas ocorre. Medidas da concentração de núcleos de condensação de nuvens (CCN - Cloud Condensation Nuclei) tem uma importância paralela, pois existe de forma razoavelmente clara, porém não simples, uma ligação entre estes núcleos e a concentração de gotículas. Portanto, as medidas de CCN podem fornecer consideráveis previsões a respeito das características das nuvens. Grandes esforços de pesquisa são feitos para entender as origens e o papel dos CCN's. Como exemplo tem-se o programa International Global Atmospheric Chemistry (IGAC), e o programa International Global Aerosol (IGAP). Recentemente uma revisão sobre núcleos de condensação de nuvens foi publicada por Hudson, (1993).

Medidas de CCN podem ser obtidas por ativação direta dos núcleos numa câmara com supersaturação controlada, ou a atividade dos CCN pode ser deduzida de medidas do tamanho e composição das partículas. Medidas diretas de CCN podem ser obtidas com vários instrumentos, sendo a câmara estática de difusão de gradiente térmico a mais usada, desde sua introdução por Twomey (1963). Aparelhos de fluxo contínuo e aqueles que fornecem medidas em várias supersaturações simultaneamente tem muitas vantagens sobre a câmara de difusão estática, contudo eles são mais

complexos (Hudson e Squires, 1976). As câmaras de difusão estática são úteis para medidas de supersaturação no intervalo de 0,2% a 2,0%. A região supersaturada se forma na metade do espaço entre as duas superfícies paralelas úmidas que estão em diferentes temperaturas. Os aerossóis atmosféricos expostos a supersaturação tornam-se gotículas de nuvens, crescem, e caem fora da região supersaturada. A concentração volumétrica das gotículas assim gerada é a medida requerida; concentrações em função da supersaturação constituem o que se chama de um espectro de CCN.

A determinação precisa da concentração de gotículas formadas na metade da câmara de difusão estática não é um problema de solução trivial, e esta determinação é um fator limitante da precisão destes aparelhos. Dois métodos são utilizados: a contagem direta das imagens das gotículas, ou a medida da quantidade de luz espalhada pelas gotículas. A contagem direta é feita por uma máquina fotográfica ou por uma filmadora, sendo o volume de amostra definido pelo feixe do laser que ilumina a região central da câmara e pela profundidade do campo do sistema ótico utilizado. Este método tem a vantagem de ser independente dos tamanhos das gotículas que se desenvolvem, ou da intensidade da iluminação. Por outro lado, a contagem é trabalhosa, se feita de modo simples; alternativamente ela pode requerer sofisticada análise de imagens por computador (um método alternativo utilizando análise digital de imagens será apresentado no capítulo V). O método indireto da medida da luz espalhada pelas gotículas possui uma grande atração, e tem sido usado em diferentes formas (Lala e Justo, 1977; Bartlett e Ayers, 1981). Este método é mais conveniente pela automação da medida, ao custo de introduzir uma adicional incerteza associada à relação entre o sinal de luz espalhada e a contagem de gotículas na câmara. Esta relação é determinada por calibração empírica.

O sinal de um fotodetector que coleta a luz espalhada pelas gotículas na câmara é dependente do tempo em resposta à ativação, crescimento e saída das gotículas da região central da câmara. Na contagem indireta é feita a suposição de que a maior contagem durante o ciclo de ativação e crescimento das gotículas é a melhor estimativa da verdadeira concentração de CCN (algumas limitações deste procedimento foram mencionadas por Hoppel e Wojciechowski, 1976 e 1981). Da mesma forma, o sinal de pico do fotodetector é usualmente considerado a melhor medida da concentração de gotículas. As calibrações de Lala e Jiusto (1976), Lala (1981), e Bartlett e Ayres (1981) relacionam o sinal do pico com a contagem das gotículas no instante do sinal do pico. Um problema comum nestas calibrações é que o sinal de luz espalhada é proporcional ao número total de gotículas vezes a seção de choque de espalhamento, e não somente ao número de gotículas. Uma vez que os tamanhos das gotículas também variam com o tempo, a interpretação do sinal de pico correspondendo à máxima concentração de gotículas recebe vários questionamento em relação a sua validade (de Oliveira e Vali, 1995, Mendes e et al., 1994)).

Neste trabalho é examinado a confiabilidade do uso da luz espalhada na determinação da concentração de gotículas, e também sugere um aperfeiçoamento no uso do método. Nossas avaliações são baseadas na comparação da contagem visual direta das gotículas com a saída do fotodetector e também com a contagem das imagens das gotículas por um algoritmo processador de imagens. Os resultados obtidos não constituem uma calibração absoluta do instrumento, mas apontam no sentido do aumento da confiança na saída do fotodetector para a determinação da concentração dos CCN.

O volume de amostra visto pelo sistema de vídeo foi determinado colocando-se uma escala milimétrica semitransparente na câmara. O diâmetro do feixe

de laser pode ser diretamente lido na escala. O comprimento do feixe no qual as gotículas são contadas foi arbitrariamente restrito a uma região na qual as gotículas aparecem bem focalizadas. A largura desta região foi marcada sobre a tela de um televisor no qual a contagem foi realizada. Aquela largura foi determinada da imagem da escala milimétrica. Este procedimento forneceu um volume de amostra de 0.0534 cm^3 para o sistema de vídeo. O fotodetector usado é um DEVAR 509-50 com amplificador. Este sensor tem uma sensibilidade de 10^{-12} W , e uma responsividade de $2,0 \times 10^7 \text{ V/W}$ no comprimento de onda de $632,8 \text{ nm}$ da radiação do laser de HeNe.

IV.2. Tempos da Máxima Contagem

Três conjuntos de amostras de ar foram utilizados neste trabalho: 1. ar atmosférico coletado no Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará (foram selecionadas quatro horas de dados); 2. solução aquosa de NaCl com concentração de 0,2% (quatro horas de dados); 3. solução aquosa de NaCl com concentração de 0,5% (duas horas de dados). Cada conjunto de amostra será utilizado na obtenção de equações de calibração. Tem-se, portanto, um conjunto que representará as condições normais para os aerossóis atmosféricos (ar ambiente do campus do Pici), um outro conjunto que representará as condições de altas concentrações de aerossóis (solução a 0,5%), e finalmente um terceiro conjunto representando as condições de baixas concentrações (solução a 0,2 %).

O primeiro passo para o processamento foi determinar a máxima contagem de gotículas e o tempo daquele máximo das fitas de vídeo cassete. As fitas de vídeo foram vistas com o auxílio de um aparelho de vídeo no qual as imagens podiam ser

congeladas; as fitas eram então pesquisadas, para frente e para trás, até que o máximo era identificado. Uma contagem era então obtida dentro dos limites indicados na tela do televisor para o volume de amostragem. O tempo da máxima contagem era anotado. O intervalo de tempo desde o fechamento da câmara até o tempo da máxima contagem, t_v , foi obtido da diferença entre o tempo registrado na fita e o tempo em que a válvula da câmara era fechada. Da mesma forma o tempo transcorrido do desligamento da bomba até o tempo da máxima saída do fotodetector, t_f , foi obtido.

As distribuições de frequência dos valores de t_f e t_v são mostradas na fig.IV.1 para cada supersaturação. As tendências dominantes destas distribuições são menores tempos e menores dispersões para maiores supersaturações. Uma contribuição para grandes dispersões no tempo para baixas supersaturações é que os sinais detetados são em geral menores e, portanto, mais sujeitos a superposição de ruídos aos sinais, o que produzem picos espúrios. Para proteger-se contra esta possibilidade os dados com t_f e $t_v > 5s$ e $< 20s$ e com $|t_f - t_v| \geq 3 s$ são rejeitados. Estas restrições retiram cerca de 40%, 25%, 15% e 10% do total de pontos para as quatro supersaturações, respectivamente.

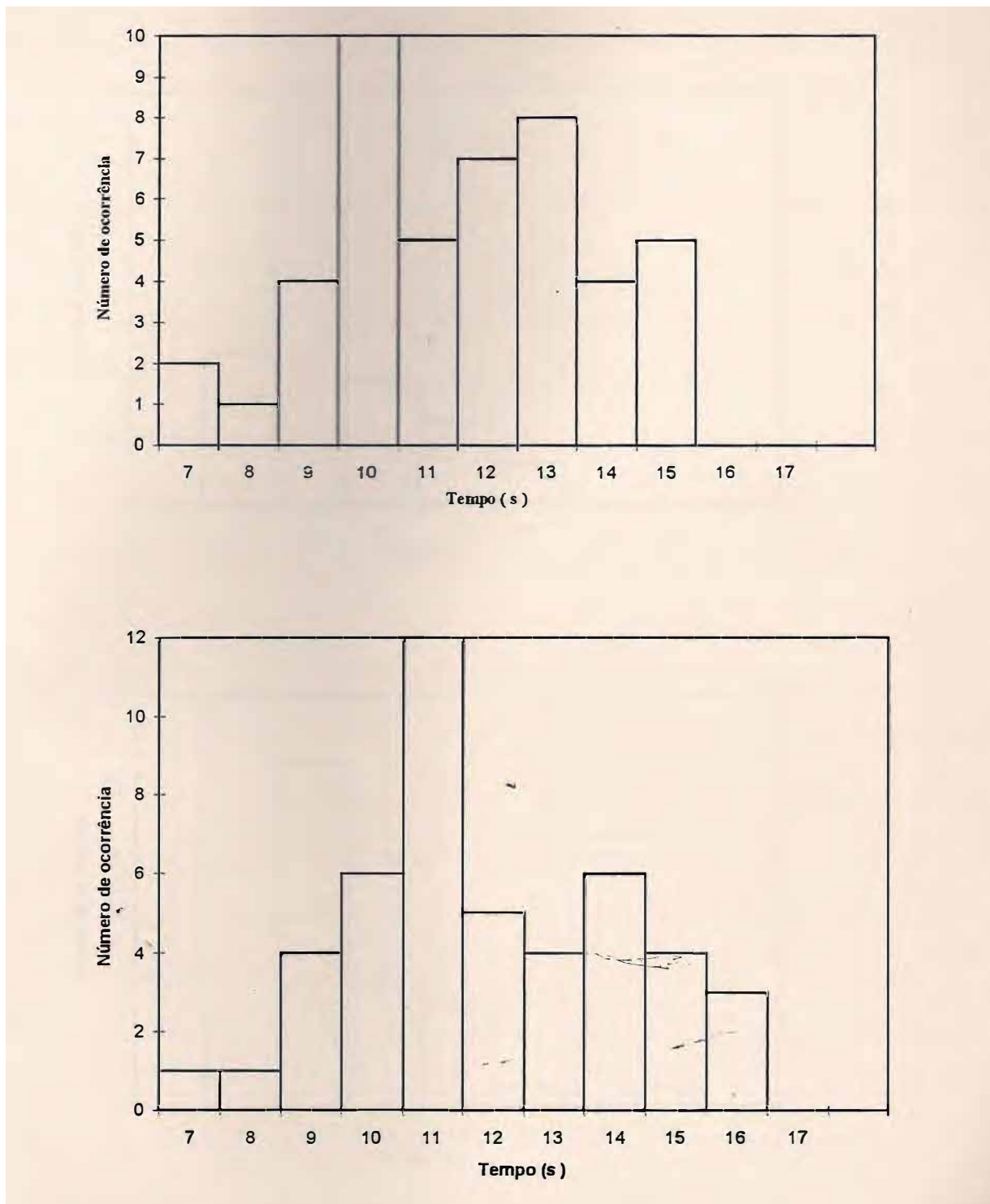


Figura IV.1. Distribuição de tempos de máxima tensão no fotodetector (superior), e de concentração máxima de gotículas visualmente determinada (inferior), em supersaturação de 0,3 %

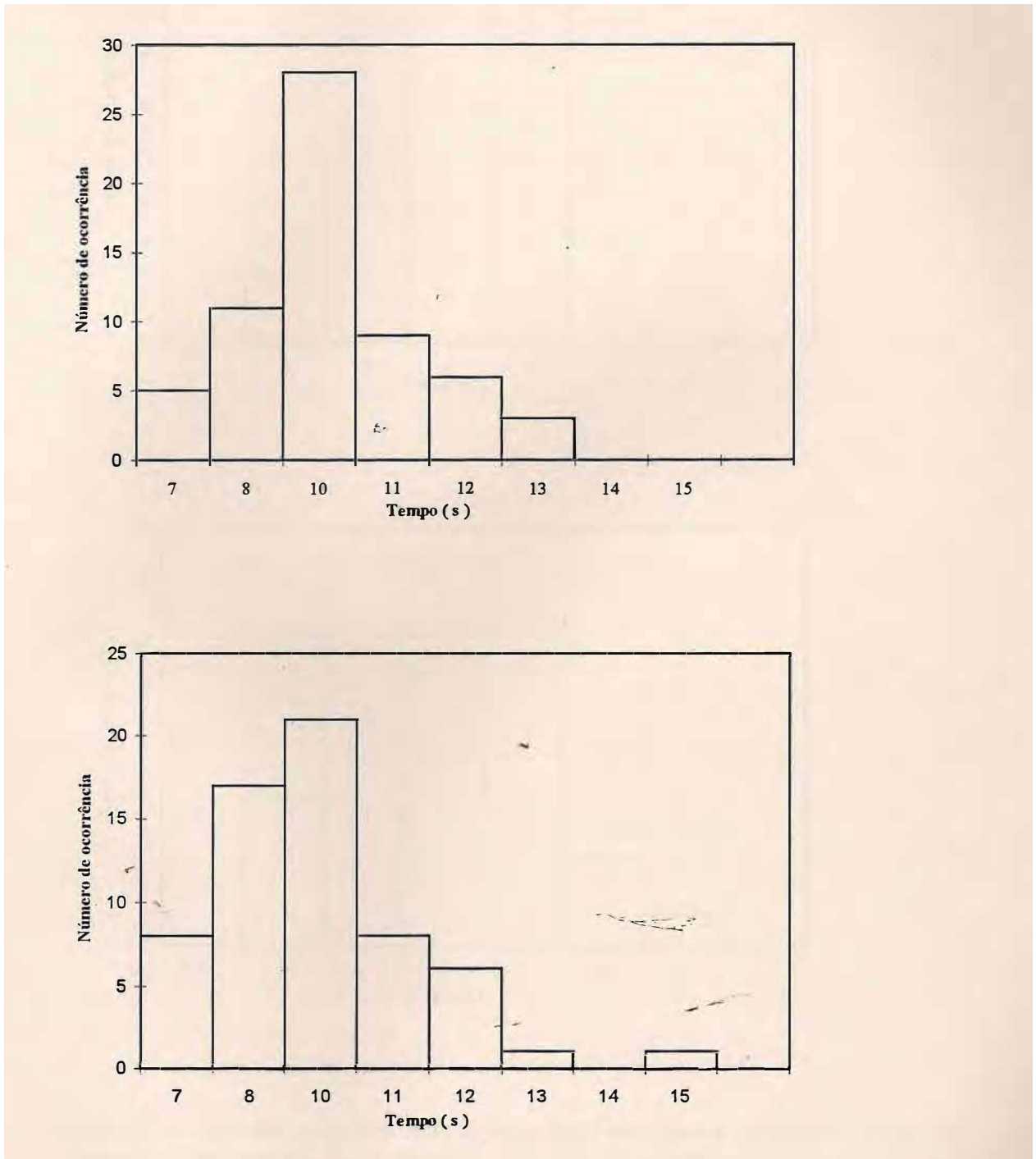


Figura IV.1. (continuação) Distribuição de tempos de máxima tensão no fotodetector (superior), e de concentração máxima de gotículas visualmente determinada (inferior), em supersaturação de 0,5 %

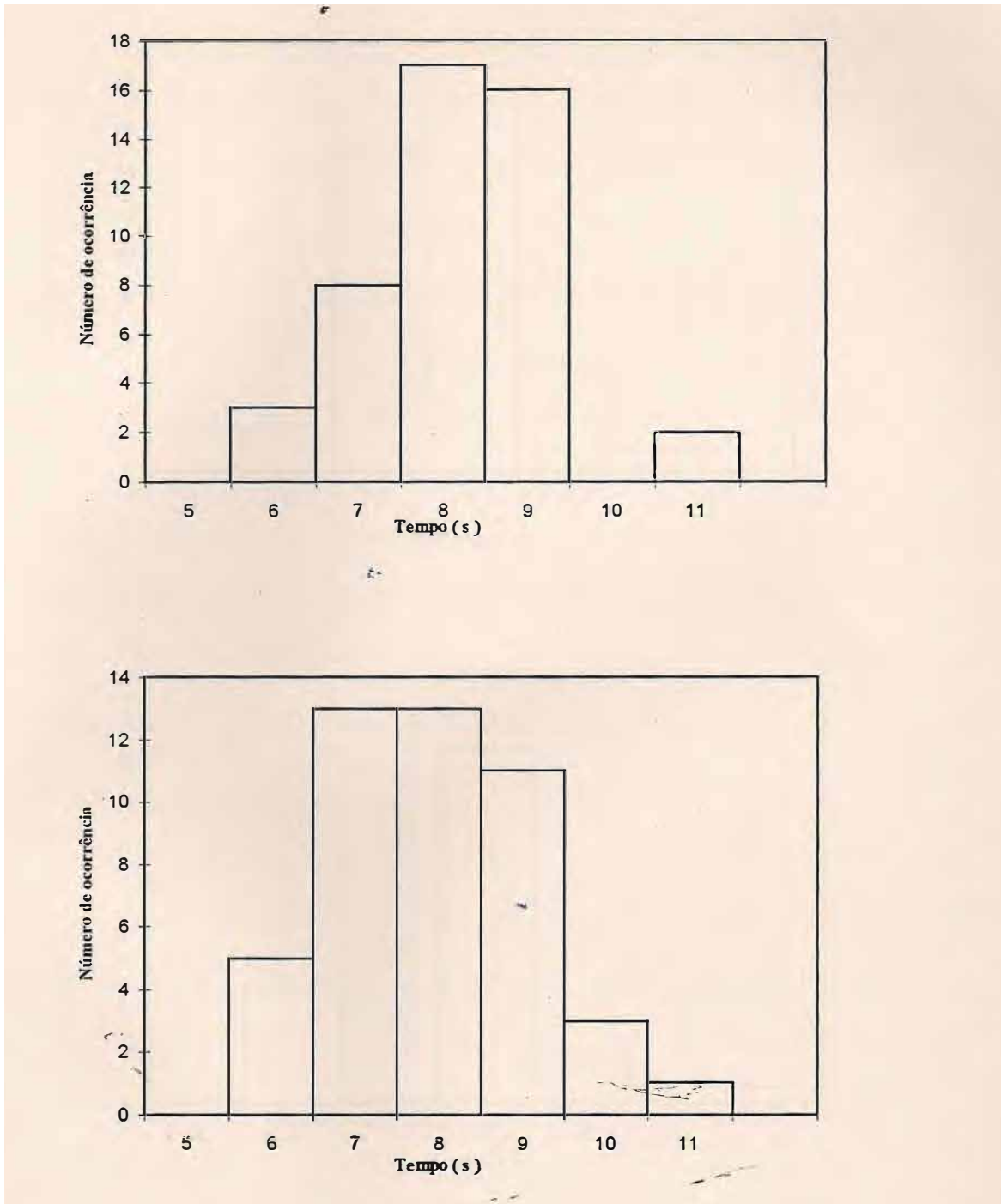


Figura IV.1. (continuação) Distribuição de tempos de máxima tensão no fotodetector (superior), e de concentração máxima de gotículas visualmente determinada (inferior), em supersaturação de 0,8 %

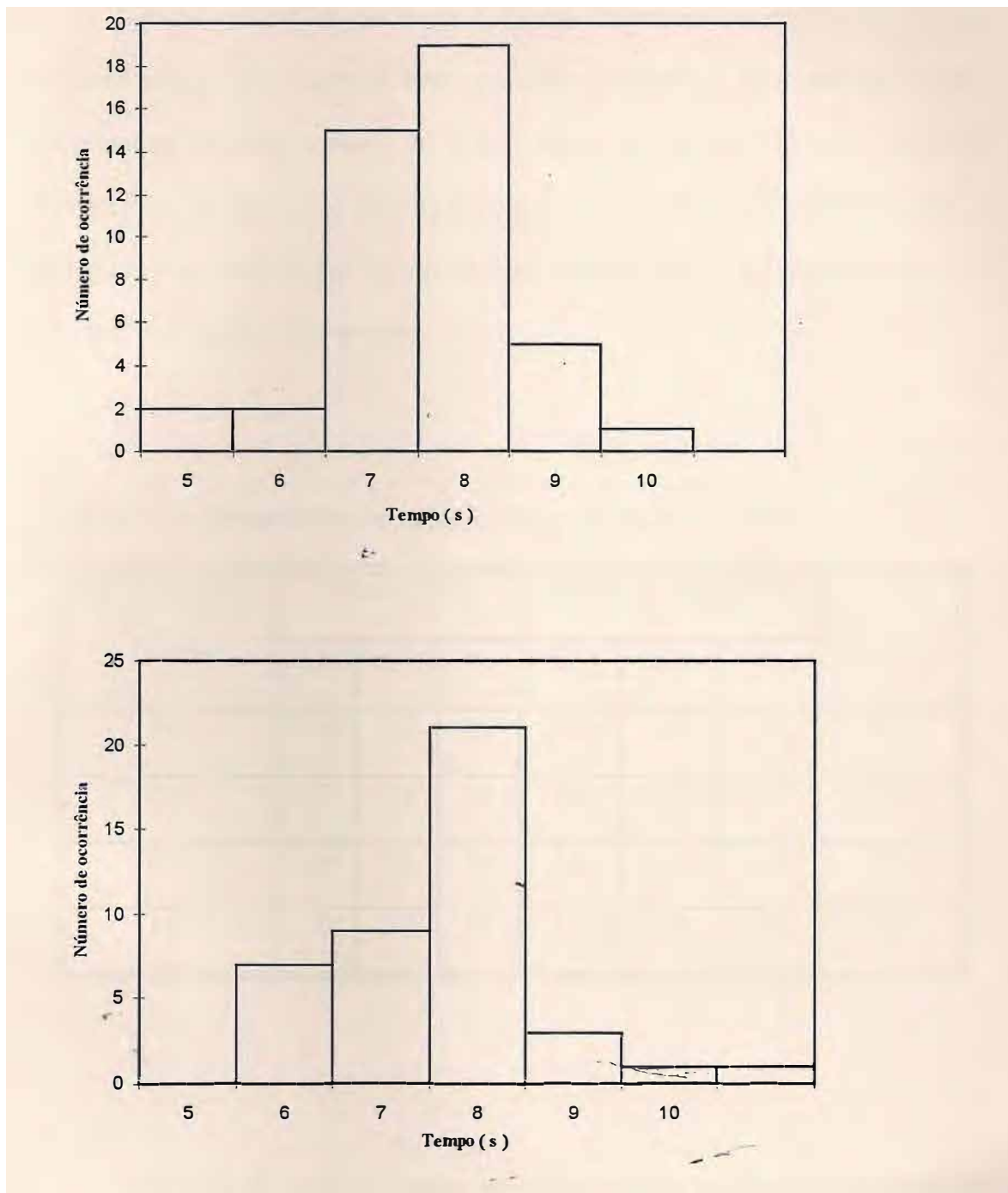


Figura IV.1. (continuação) Distribuição de tempos de máxima tensão no fotodetector (superior), e de concentração máxima de gotículas visualmente determinada (inferior), em supersaturação de 1,0 %

Os valores médios dos tempos t_f e t_v e seus desvios padrões σ_f e σ_v são dados na tabela IV.1. Também estão indicados os números de pontos que foram considerados em cada cálculo da média, assim os da correlação, r , entre as distribuições dos tempos de máxima contagem obtidos pelos dois métodos (vídeo e fotodetector). A partir destes valores pode-se concluir que os dois métodos de fato fornecem distribuições equivalentes.

Tabela IV.1. Tempos das contagens máximas (fotodetector e vídeo).

Supersaturação (%)	Vídeo cassete			Tensão do fotodetector			r
	\bar{t}_v (s)	σ_v (s)	n_v	\bar{t}_f (s)	σ_f (s)	n_p	
0.3	11,8	2,2	46	11,6	2,1	46	0,85
0.5	9,3	1,8	62	9,6	1,7	62	0,67
0.8	7,9	1,2	46	8,2	1,0	46	0,73
1.0	7,6	1,0	42	7,7	0,8	42	0,69

Na tabela IV.2 são mostrados os valores médios para as concentrações de gotículas (número de gotículas por centímetro cúbico) obtidos pela contagem visual no vídeo cassete e os valores médios das correspondentes tensões máximas de saída do fotodetector. Também são mostrados os respectivos desvios padrões, o número total de pontos e as correlações entre as duas distribuições. Da tabela IV.2 observa-se melhores correlações entre os dois conjuntos de dados.

Tabela IV.2. Concentração média de gotículas na câmara do CCNC determinadas visualmente e tensão média de saída do fotodetector.

Supersaturação (%)	Tensão de saída			Concentração de gotículas			r
	\bar{V} (mV)	σ (mV)	n	\bar{V} (mV)	σ (mV)	n	
0.3	38,4	7,3	46	171	38	46	0,80
0.5	57,3	9,5	62	219	34	62	0,72
0.8	106,6	25,3	46	292	59	46	0,79
1.0	158,3	37,5	42	361	80	42	0,77

As figuras (IV.2) mostram as tensões máximas de saída do fotodetector para cada ciclo de medida versus as concentrações máximas obtidas por contagem visual. Para todas as supersaturações observa-se que as concentrações obtidas são proporcionais às tensões do fotodetector.

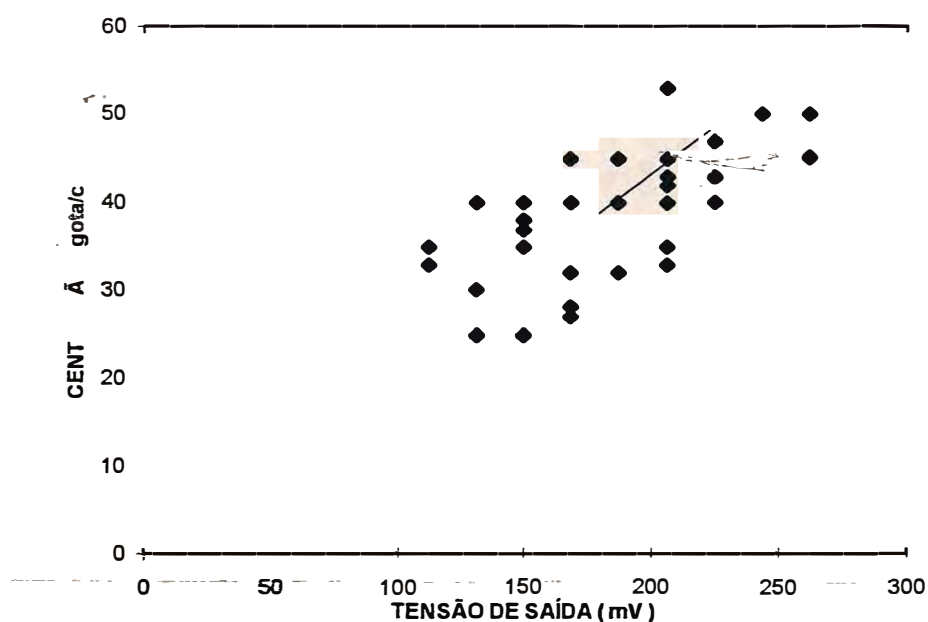


Figura IV.2. Tensão de saída do fotodetector e concentração de gotículas visualmente contadas (supersaturação 0,3 %)

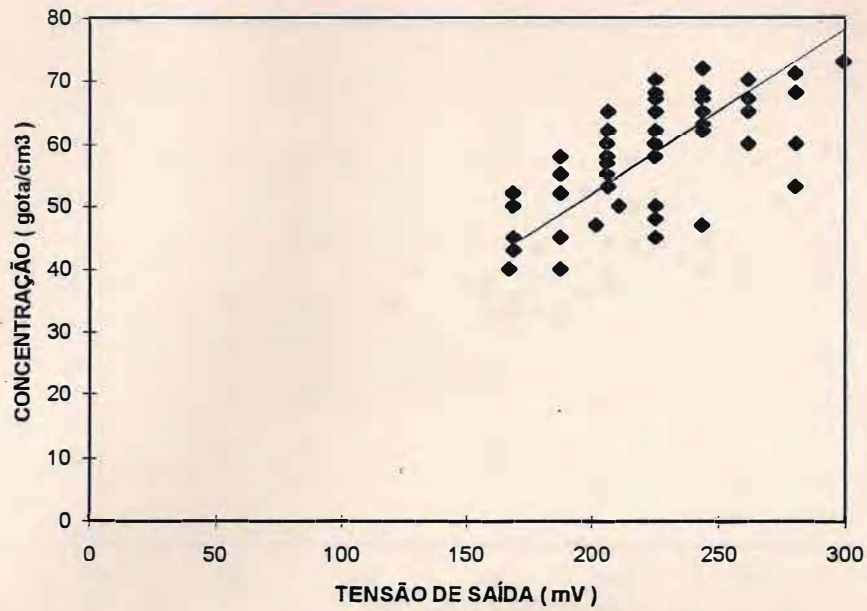


Figura IV.2. (continuação) Tensão de saída do fotodetector e concentração de gotículas visualmente contadas (supersaturação 0,5 %)

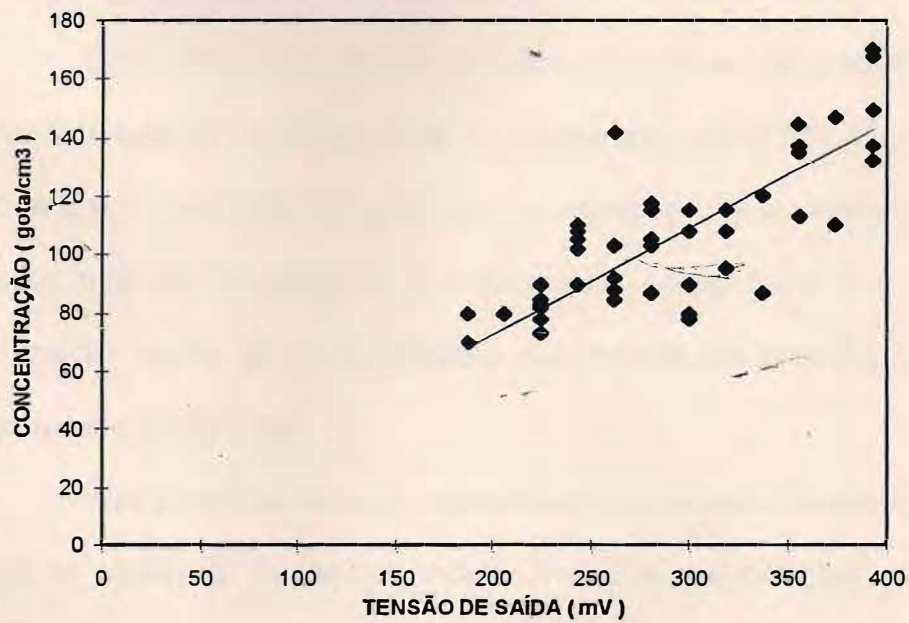


Figura IV.2. (continuação) Tensão de saída do fotodetector e concentração de gotículas visualmente contadas (supersaturação 0,8 %)

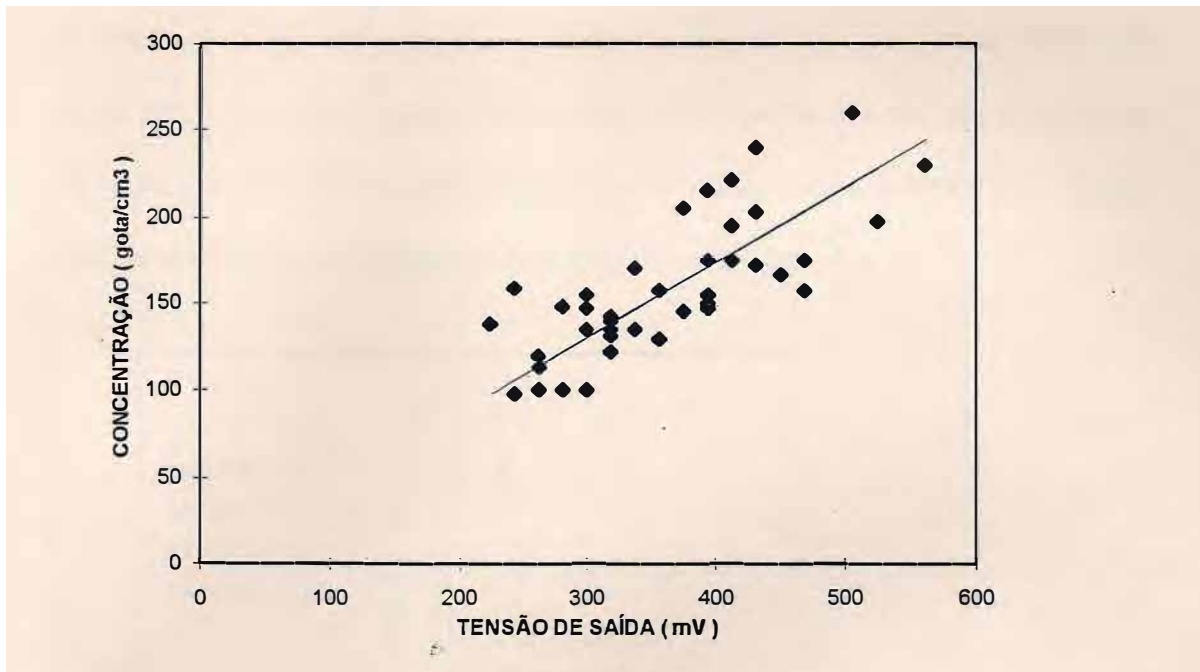


Figura IV.2. (continuação) Tensão de saída do fotodetector e concentração de gotículas visualmente contadas (supersaturação 1,0 %)

Desta forma este resultado assegura que pode-se usar a tensão máxima de saída do fotodetector para determinar as concentrações de CCN's. E também parece indicar que o crescimento das gotículas, e o correspondente crescimento na seção de choque total de espalhamento é fortuitamente compensada por variações na distribuição angular da luz espalhada, e pela redução das gotículas no volume de amostra por sedimentação.

Para gerar uma descrição representativa da variação dos tempos de máxima saída de tensão do fotodetector, independente das concentrações medidas e das supersaturações, os sinais de tensão foram normalizados para o valor de pico. As curvas resultantes são mostradas na figura IV.3 onde observa-se as tensões de saída normalizadas do fotodetector, para as diversas supersaturações, em função do tempo

de medida. Esta figura dá uma boa indicação da redução de t_f e do estreitamento das curvas com o crescimento da supersaturação. As curvas resultantes não representam um ajuste para os pontos experimentais, elas são utilizadas tão somente para mostrar mais claramente o comportamento das variáveis envolvidas.

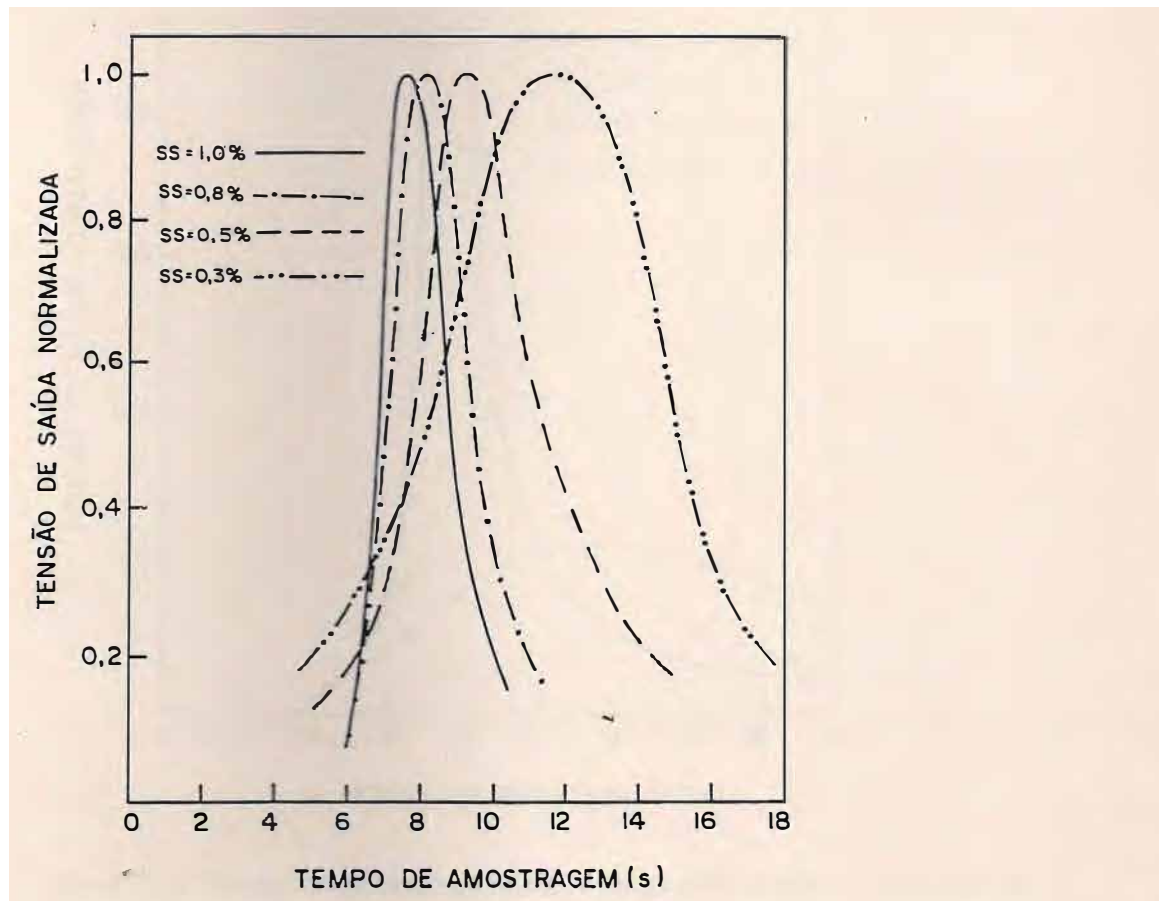


Figura IV.3. Tensão de saída normalizada do fotodetector

A figura IV.4 mostra as tensões de saída do fotodetector normalizadas para o valor máximo, em cada supersaturação, como uma função do tempo de medida. Novamente observa-se a tendência de estreitamento das curvas para valores crescentes de supersaturação, indicando menores intervalos de tempos na observação da concentração máxima de gotículas. Também observa-se que a tensão de saída do

fotodetector cresce com o crescimento da supersaturação. Novamente é salientado que as curvas são unicamente para auxiliar a visualização do comportamento das variáveis envolvidas.

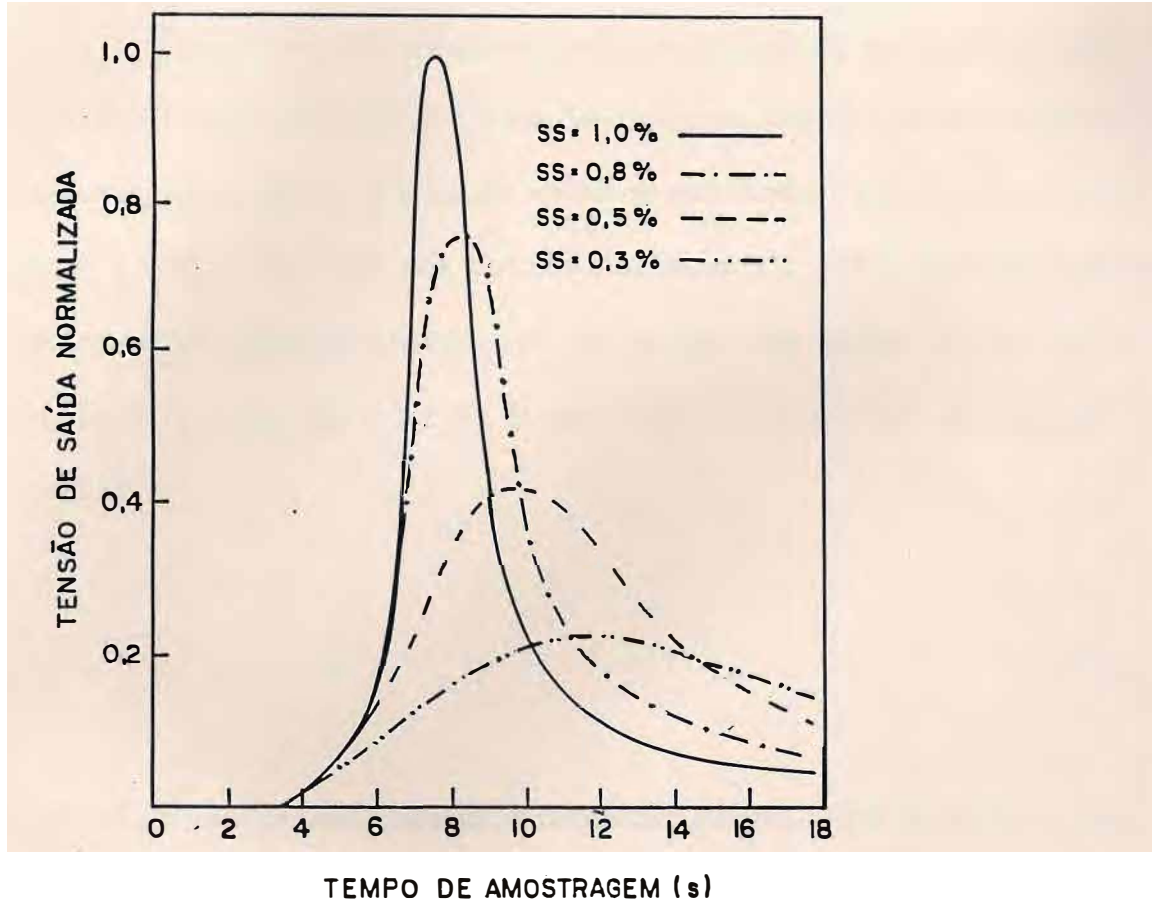


Figura IV.4 Tensão de saída do fotodetector normalizada para o valor máximo

IV.3. Equações de calibração

Duas diferentes medidas da tensão saída do fotodetector foram utilizadas para expressar as concentrações de CCN medidas pelo fotodetector e obtidas da contagem visual: a tensão máxima, ou de pico, V_m , e um valor médio, V_a , a ser definido a seguir. A tensão de pico foi obtida do valor máximo registrado pelo fotodetector, a

uma frequência de 1 Hz, com a restrição de que este pico ocorra dentro do intervalo de tempo $t_f \pm \sigma_f$ para uma dada supersaturação. Os valores médios para estas distribuições estão mostrados na tabela IV.2.

A tensão média foi definida em geral para garantir alguma imunidade contra os ruídos da saída do fotodetector. Variações rápidas na saída surgem de “oscilações” da luz espalhada quando as gotículas movem-se para dentro e para fora do feixe do laser, e também de ruídos dos circuitos eletrônicos. Os efeitos destas flutuações podem ser enormemente reduzidos pelo uso de uma saída média no intervalo de tempo de $(t_f - \sigma_f)$ até $(t_f + \sigma_f)$. O valor médio é então calculado pela equação a seguir

$$V_a = \sum_{t-\sigma_f}^{t_f+\sigma_f} [V_i / (2\sigma_f + 1)] \quad (IV.1)$$

onde V_i é o valor da tensão máxima do fotodetector durante o ciclo de medida i , t_f é o tempo médio da distribuição dos tempos de máxima tensão no fotodetector e σ_f é o correspondente desvio padrão.

Estes valores médios de tensão são utilizados para calcular os coeficientes angular e linear da reta que melhor ajusta os valores das concentrações e tensões de saída, no limite de $t \pm \sigma_f$.

Chamando as concentrações obtidas das contagens (igual as contagens divididas pelo volume da amostra) por C_v , as equações de calibração são expressas na forma:

$$C_v = V_m (\alpha + \beta/SS) \quad (IV.2)$$

$$C_v = V_m (\gamma + \delta/SS) \quad (IV.3)$$

onde C_v é expresso em (cm^3), a supersaturação SS é em (%), e V_m é expresso em milivolts. As constantes α e β da equação (IV.2) foram determinadas pelo melhor ajuste linear entre a constante de proporcionalidade obtida da relação entre a concentração e a tensão de pico (para todos os pontos considerados, com a restrição da reta de ajuste passar pela origem) e o inverso da supersaturação. As constantes γ e δ foram calculadas a partir da constante de proporcionalidade obtida da relação entre a concentração e a tensão de pico (no intervalo de tempo, $\bar{t} \pm \sigma_f$ com a mesma restrição anterior) e o inverso da supersaturação. Na tabela IV.3 são apresentados os valores das constantes de proporcionalidade (a) obtidos e os inversos das supersaturações utilizados para calcular as constantes α e β (e entre parênteses os correspondentes valores para calcular γ e δ). Observa-se desta tabela que os coeficientes angulares, a , são proporcionais aos inversos das supersaturações.

Tabela IV.3 Valores dos coeficientes, a , e dos inversos da supersaturação, SS^{-1} , utilizados para calcular as constantes α e β (e γ e δ).

SS^{-1}	3,33	2,00	1,25	1,00
Coefficiente (a)	4,47(4,52)	3,79(3,86)	2,69(2,75)	2,24(2,30)

Os valores das constantes α , β , γ e δ obtidos são mostrados na tabela IV.4 abaixo.

Tabela IV.4. Coeficientes das equação de calibração a partir dos dados obtidos com a amostra de ar atmosférico do Campus do Pici, UFC.

Coeficientes	α	β	γ	
Valores	1,53	0,92	1,59	0.93

O mesmo procedimento foi utilizado para as amostras de solução aquosa de NaCl com concentrações de 0,2 % (baixa concentração) e 0,5 % (alta concentração). Na tabela IV.5 são apresentados os valores das constantes obtidas para a concentração de 0,2 %, e para a concentração de 0,5 % entre parênteses.

Tabela IV.5. Coeficientes das equação de calibração a partir dos dados obtidos com a amostra de ar da solução aquosa de NaCl a 0,2 % (e 0,5 %).

Coeficientes	α	β	γ	δ
Valores	2,67(1,63)	0,89(0,87)	2,19	0,84

Observa-se dos valores desta tabela que a máxima diferença da concentração para uma dada tensão de pico, calculada pela equação de calibração usando às constantes obtidas com a tensão média definida pela equação (IV.1) para amostra de ar atmosférico e para amostras de solução aquosa de baixa concentração, vale 20%, em $SS = 1,0\%$ de supersaturação. Agora, usando as constantes obtidas com a tensão média esta diferença sobe para 30%, também em amostras de ar atmosféricos e solução aquosa de baixa concentração. Vale salientar que estas diferenças são perfeitamente aceitáveis, pois estão sendo feitas comparações entre dois conjuntos distintos de amostras (ar atmosférico e solução aquosa de NaCl com baixa concentração). Quando estas comparações são feitas utilizando-se mesmo conjunto de amostras a diferença cai cerca de 3% (ar atmosférico) e 15% (solução aquosa de baixa concentração). Pode-se, portanto, utilizar as constantes γ e δ para calcular as o número de CCN por centímetro cúbico em uma grande faixa de concentrações na atmosfera. ...

CAPÍTULO V

ALGORITMO PROCESSADOR DE IMAGENS

V.1 Introdução

Algumas técnicas de processamento de imagens e visão computacional tiveram origem em teorias da Física, mais precisamente no ramo daquela ciência que se dedicava ao tratamento de sistemas constituídos de um grande número de partículas, ramo este conhecido como Mecânica Estatística.

A Mecânica Estatística tem interesse em obter as relações gerais que descrevem as propriedades de sistemas macroscópicos a partir do conhecimento do comportamento dinâmico dos seus constituintes. O estudo de sistemas de “muitos corpos” ou “muitos graus de liberdade” é de abordagem bastante difícil, tanto quantitativa quanto qualitativa, mesmo quando as características individuais e as interações das partículas do sistema são bem conhecidas. Sobretudo quando é considerado que a dinâmica das interações entre um grande número de corpos dá origem a propriedades peculiares que não são aparentes no comportamento dos corpos individuais. Como exemplo de tais propriedades “emergentes” pode-se citar a existência de transições de fase, e o fenômeno do crescimento e da reprodução biológica.

O mérito da Mecânica Estatística consiste em explorar a própria complexidade dos sistemas considerados, e o fato de que o interesse está na obtenção dos parâmetros macroscópicos dos mesmos, e não na descrição do comportamento individual de seus

componentes, ao propor uma abordagem estatística para tais questões. Tal abordagem tem sido muito bem sucedida e, ao ser combinada à alguns os preceitos da Física Quântica tem permitido a descrição das propriedades de uma grande variedade de sistemas, como gases e líquidos, polímeros, membranas celulares, etc.

A princípio a tentativa de se fazer um paralelo entre sistemas de muitos corpos e as imagens, que são o objeto da computação visual, poderá parecer forçada. Porém, para muitas aplicações importantes tal paralelo não só é adequado como também permite o desenvolvimento de um esboço teórico unificador para o tratamento de uma série de processos aparentemente não correlacionado em processamento de imagens e visão computacional, como por exemplo a visão humana e a reconstrução de imagens. Nas seções seguintes serão apresentados alguns conceitos necessários ao tratamento estocástico de problemas em computação visual, e em sistemas complexos em geral.

V.2 Conceitos Básicos em Mecânica Estatística

No tratamento de um sistema complexo em termos probabilísticos é essencial a introdução do “*ensemble*” estatístico representativo do mesmo. Um *ensemble* é uma idealização de um grande número de cópias do sistema em consideração, todas elas submetidas às condições pertinentes à situação em estudo. Um dado elemento do *ensemble* pode assumir qualquer estado no conjunto dos estados acessíveis do sistema, e em geral, um instantâneo do *ensemble* vai revelar cada um dos seus elementos em um estado diferente, já que o número dos estados acessíveis é muito grande para um sistema macroscópico. É de

interesse obter-se a probabilidade de ocorrência de cada um dos possíveis estados no *ensemble*, onde cada estado vai corresponder a valores determinados para os parâmetros macroscópicos do sistema.

Neste capítulo será tratado apenas situações de equilíbrio, em que a distribuição dos sistemas de *ensemble* representativo sobre os seus estados acessíveis não varia com o tempo. Assim a probabilidade de encontrar qualquer estado é constante, e diz-se então, que o *ensemble* representativo é independente do tempo.

Diversos tipos de *ensembles* de equilíbrio podem ser considerados correspondendo à diferentes situações físicas em que o sistema está submetido, e a cada um destes *ensembles* está associado um postulado básico relativo à probabilidade de se encontrar o sistema em um dos seus possíveis estados. O caso mais simples é o de um sistema completamente isolado do meio externo. A Física nos diz que a energia de um tal sistema deve ser conservada, e daí decorre que todos os estados acessíveis ao sistema devem possuir mesma energia. Contudo, o número dos possíveis estados não está restrito a priori. Em princípio, e com base em suposições a serem justificadas pela experiência, não há nada que leve a crer que algum dos estados acessíveis seja privilegiado com relação aos demais. É portanto, razoável postular que um sistema isolado tenha a mesma probabilidade de se encontrar em qualquer dos seus estados acessíveis. A validade de tal postulado é verificada pela confirmação experimental das previsões obtidas com base no mesmo. Um *ensemble* estatístico definido pelo princípio da equiprobabilidade, é chamado “*ensemble* microcanônico”, e descreve um sistema isolado em equilíbrio.

Considere que um sistema A é capaz de trocar energia térmica com um outro sistema de dimensão maior A', mantido a uma temperatura constante. Ao segundo sistema

dá-se o nome de reservatório de calor. Obviamente, o conjunto dos dois sistemas ($A+A'$) pode ser considerado como um sistema isolado, A° , para o qual o princípio da equiprobabilidade é também válido. Para obter a distribuição de probabilidade que caracteriza o *ensemble* representativo do sistema A , define-se a energia do sistema total A° como :

$$E^\circ = E + E' \quad (V.1)$$

que é uma constante, pelo princípio da conservação da energia.

Qual é a probabilidade de se encontrar, no *ensemble*, um sistema no estado definido X , cuja a energia é $E(X)$. É evidente que para um estado X fixo, como E° é também fixo, isto significa que deve-se procurar todos os estados acessíveis do sistema A' com energia $E' = E^\circ - E(X)$. Denotando o número total destes estados por $\Omega'(E' = E^\circ - E(X))$, é verificando então que:

$$P(X) = C' \Omega'(E^\circ - E(X)) \quad (V.2)$$

é a probabilidade que deseja-se encontrar, e onde C' é uma constante, independente de X , a ser determinada pela condição de normalização das probabilidades, isto é, $\sum_X P(X) = 1$. É importante lembrar que tal soma se estende sobre todos os estados acessíveis de A , e não sobre as possíveis energias deste estado (estados diferentes podem ter a mesma energia).

Considerando que o reservatório térmico A' é muito maior que o sistema A em consideração, o que se expressa pela relação $E(X) \ll E^\circ$. A expansão logarítmica do número de estados $\Omega'(E^\circ - E(X))$, em torno de $E(X) = 0$, como:

$$\ln \Omega'(E^0 - E(X)) = \ln \Omega'(E^0) - \left[\frac{\partial \ln \Omega'}{\partial E} \right]_0 E(X)$$

onde desprezamos os termos de ordens superiores. Definindo a constante :

$$\beta = \left[\frac{\partial \ln \Omega'}{\partial E} \right]_0 \quad (\text{V.4})$$

obtem-se,

$$\ln \Omega'(E^0 - E(X)) = \ln \Omega'(E^0) - \beta E(X) \quad (\text{V.5})$$

e assim,

$$\Omega'(E^0 - E(X)) = \Omega'(E^0) \exp(-\beta E(X)) \quad (\text{V.6})$$

$$P(X) = C \exp(-\beta E(X)) \quad (\text{V.7}).$$

Finalmente, usando a condição de normalização, obtém-se:

$$P(X) = \frac{\exp(-\beta E(X))}{\sum_X \exp(-\beta E(X))} \quad (\text{V.8})$$

A distribuição de probabilidade dos estados X caracteriza o chamado *ensemble* canônico, que representa um sistema de muitos graus de liberdade em equilíbrio com um reservatório de calor. O reservatório de calor é caracterizado pela constante β , que tem

dimensão do inverso da energia. Tal constante pode ser expressa, em termos da temperatura do reservatório de calor, pela seguinte relação:

$$\beta = \frac{1}{K_B T} \quad (\text{V.9})$$

onde K_B é a constante de Boltzmann, T a temperatura do reservatório de calor.

Assim, enquanto no *ensemble* microcanônico a energia é considerada constante, no *ensemble* canônico é a temperatura que se conserva. Este é o *ensemble* mais empregado em Mecânica Estatística.

A distribuição da Eq.(V.8) é a chamada distribuição de Gibbs, ou distribuição canônica, e foi primeiramente obtida por J.W.Gibbs (1901). Ela é uma generalização das idéias introduzidas por Boltzmann no tratamento de sistemas de partículas não-interagentes, como os gases rarefeitos.

O somatório no denominador da distribuição de Gibbs é chamado função partição, Z , e é ela que faz a relação entre os níveis de energia disponíveis para o sistema de muitos corpos e as grandezas macroscópicas que se deseja obter para o mesmo. A função partição essencialmente diz como os sistemas do *ensemble* representativo se distribuem sobre os diversos estados acessíveis aos mesmos. A determinação da função partição requer o conhecimento de todos os possíveis estados e das suas respectivas energias. Nem sempre sua determinação é possível, mas existem situações importantes em que a energia total do sistema pode ser escrita como a soma das energias individuais de suas componentes. Nestes casos a função partição pode ser calculada e aplicada à obtenção das grandezas termodinâmicas. Estas grandezas por sua vez, são obtidas de valores médios, no *ensemble*,

de propriedades microscópicas do sistema. Por exemplo, dada a propriedade genérica $f(X)$, do estado microscópico, X , do sistema, o valor termodinâmico observável de tal grandeza é definido como:

$$f_{\text{obs}} = \bar{f} = \sum_X P(X)f(X) \quad (\text{V.10})$$

Em situações mais complexas, nas quais as interações entre as partículas do sistema não podem ser desprezadas, o procedimento para a obtenção das propriedades termodinâmicas é feito de maneira semelhante. Neste caso, contudo, a determinação da função partição para o *ensemble* representativo é bem mais difícil. Deve ser salientado que o interesse não reside na determinação da função partição em si mesma, mas sim na estimativa de expressões de valores médios no *ensemble*, tais como a definida pela equação (V.10). Para a estimativa de tais médias é possível lançar mão de uma hipótese, a chamada hipótese de ergodicidade. Esta hipótese relaciona valores médios obtidos na evolução temporal de um sistema termodinâmico em equilíbrio, com os valores médios obtidos em um determinado instante para um *ensemble* de um sistema semelhante. A hipótese ergódica considera que no curso de um intervalo de tempo suficientemente longo, cada elemento no *ensemble* representativo irá passar por todos os seus estados acessíveis, e assim, a média temporal de qualquer grandeza termodinâmica em um destes elementos será equivalente à média obtida no *ensemble* estatístico. O valor observado da grandeza para o sistema é dado por:

$$\langle f \rangle_t = \bar{f} = f_{\text{obs}}, \quad (\text{V.11})$$

onde $\langle f \rangle_t$ indica a média temporal, e \bar{f} indica a média no *ensemble*.

V.3. O Algoritmo de Metropolis

Nos primórdios da computação científica (1953), N. Metropolis *et al.* (1953) desenvolveram um algoritmo simples para a simulação do equilíbrio térmico de um sistema com muitos graus de liberdade a uma temperatura T , baseando-se na suposição ergódica. O algoritmo de Metropolis, como ficou conhecido, simula a evolução temporal do sistema, a partir de um estado inicial arbitrário, por meio de mudanças aleatórias nos estados do sistema, de forma que, ao final do processo, os estados obtidos para o sistema total são amostras da distribuição de Gibbs para aquela temperatura. O esquema proposto foi uma variante do método de Monte Carlo para o cálculo de integrais ou somatórios multidimensionais, como a equação (V.2), em que a soma é feita sobre amostras aleatórias dos mesmos, ponderadas pelo fator da probabilidade de Gibbs, e não sobre todos os estados acessíveis.

O algoritmo de Metropolis tem a seguinte prescrição: suponha um sistema de muitas partículas cujas as interações são conhecidas, de tal forma que seja possível determinar, a partir da configuração das partículas num dado instante, a energia total do sistema naquele instante. Considere inicialmente que o sistema esteja numa configuração qualquer, e que cada uma das partículas em sucessão seja visitada. A cada visita uma modificação aleatória do estado da partícula que está sendo visitada é proposta, mantendo-se inalterada a

configuração das demais. A variação de energia, ΔE , causada pela modificação proposta no estado do sistema, é então calculada. Se $\Delta E \leq 0$, ou seja, se a mudança leva o sistema para uma configuração de menor ou igual energia, a mudança é aceita, e a partícula visitada assume o novo estado. Se $\Delta E > 0$, a mudança será aceita com probabilidade $\exp(-\Delta E / K_B T)$, ou seja, um número ξ é escolhido aleatoriamente entre 0 e 1, e se $\xi < \exp(-\Delta E / K_B T)$, o novo estado será aceito. Caso contrário, a partícula visitada mantém o seu estado original. Independente da proposta haver sido aceita ou não, a configuração em que o sistema se encontra, após a visita de uma partícula, é considerada uma nova configuração do sistema para os propósitos de calcular os valores médios, como aquele da equação (V.10). O processo é então repetido para a próxima partícula.

V.4. Annealing Simulado

O surgimento dos métodos de Monte Carlo, e do algoritmo de Metropolis, em particular, significou um enorme avanço no tratamento de sistemas com muitos graus de liberdade, cuja abordagem analítica está muito limitada. Grandezas de interesse, por exemplo, podem ser obtidas, para tais sistemas, como valores médios encontrados em amostras dos estados de equilíbrio dos mesmos, gerados por meio do algoritmo de Metropolis. Uma outra questão de interesse, relativa a sistemas de muitos corpos, é a respeito do comportamento dos mesmos no limite de baixas temperaturas. Pela forma da distribuição de Boltzmann, é imediato verificar que o comportamento de um destes sistemas, para temperaturas muito baixas, é dominado pelos chamados “estados fundamentais” do

sistema, ou estados de mais baixa energia. Tais configurações de energia mínima são extremamente difíceis de serem observadas em sistemas macroscópicos a uma temperatura finita, mas, para $T \rightarrow 0$ o fator de Boltzmann faz com que o sistema decaia para tais configurações fundamentais, as quais podem então ser estudadas. Um algoritmo para simular o processo de chegar ao estado fundamental, foi introduzido por S. Kirkpatrick(1983), com o nome de Annealing simulado. O algoritmo foi proposto como uma abordagem adequada para problemas de otimização combinatorial, em que o máximo ou mínimo de uma função é procurado.

O paralelo entre os problemas de otimização combinatorial(minimização da função-custo) e a determinação do estado fundamental(minimização da energia) de um sistema em mecânica estatística é evidente e, explorando tal paralelo, Kirkpatrick *et al*(1983), sugeriram a implementação de uma simulação de Annealing, com base no algoritmo de Metropolis. Esta implementação consiste basicamente na utilização da prescrição de Metropolis para geração, em uma seqüência de temperaturas decrescentes, de configurações de equilíbrio do sistema cuja energia se quer minimizar. No caso de um sistema físico, a temperatura tem a sua interpretação usual, com $K_B T$ medindo o grau de agitação térmica de suas partículas, enquanto que, no problema de otimização complexa, ela é apenas um parâmetro global de controle, nas mesmas unidades da função-custo a minimizar. Em ambos os casos, o processo é iniciado para um valor elevado de T , com a simulação procedendo até à obtenção do equilíbrio térmico àquela temperatura. Esta temperatura é a seguir rebaixada repetindo-se todo o procedimento até que o sistema “congele”, isto é, até que novas mudanças de estado não sejam mais observadas, com a diminuição de T .

A seqüência de temperatura decrescente, empregada, juntamente com o número de iterações do algoritmo de Metropolis requerido a cada temperatura, constitui uma “prescrição de Annealing”, que em princípio ira variar de problema a problema. Em particular, os métodos de otimização iterativa usualmente empregado em que a partir de uma configuração arbitrária, apenas aquelas mudanças de estados que diminuem a função-custo são aceitas. Isto corresponde a um Annealing a temperatura zero, ou a um congelamento súbito do sistema. Neste caso, problemas de captura do sistema em estados não-ótimos, conforme discutimos são comuns, ou seja, o sistema pode ficar preso em um mínimo local da energia ou função-custo.

Em um artigo de Stuart e Donald German (1984) foi estabelecido uma prescrição de Annealing que garante a convergência para os estados de menor energia do sistema em consideração. O “teorema de Annealing”, demonstrado então, afirma que, se a k-ésima temperatura $T(k)$ empregada na atualização do estado do sistema, satisfaz a condição:

$$T(k) \geq \frac{c}{\ln(k+1)} \quad (V.12)$$

para todo k , onde c é uma constante independente de k . As configurações geradas por Annealing simulado serão, com probabilidade convergindo para 1, as configurações de mínima energia do sistema, quando $k \rightarrow \infty$.

A taxa de decréscimo da temperatura, proposta no teorema de Annealing, é em geral muito lenta para ser obedecida na prática, mas pode ser empregada como um guia na escolha empírica da dependência funcional de T e k , para aplicações de Annealing simulado.

V.5 Cadeias de Markov

Considere um sistema que possa estar em qualquer um de seus estados acessíveis. Seja ζ o conjunto destes estados. Este conjunto é chamado de espaço de estados do sistema em consideração. Vamos considerar este sistema sendo observado em momentos discretos de tempo $n = 0, 1, 2, \dots$, e seja X_n o estado do sistema no tempo n .

Já que o interesse é em sistemas não-determinístico, impõe-se que X_n seja uma variável aleatória definida sobre o espaço de estados.

Considere a densidade de probabilidade condicional do estado $X_{n+1} = x_{n+1}$, escrita como:

$$P(X_{n+1} = x_{n+1} \mid X_0 = x_0, \dots, X_n = x_n) \quad (\text{V.13})$$

Um processo de Markov é definido como:

$$P(X_{n+1} = x_{n+1} \mid X_0 = x_0, \dots, X_n = x_n) = P(X_{n+1} = x_{n+1} \mid X_n = x_n) \quad (\text{V.14})$$

onde x_0, x_1, \dots, x_n pertencem a ζ . Esta probabilidade condicional é chamada, probabilidade de transição da cadeia. Ou seja, o processo de Markov é aquele que depende somente do último resultado $X_n = x_n$. E sistemas tendo esta propriedade são chamados de uma cadeia de Markov.

V.6 Algoritmo Processador de Imagens

A motivação de desenvolver um algoritmo, que conte e classifique por tamanho, círculos que podem colidir ou interceptar, veio do problema originado pela calibração de um contador de núcleos de condensação de nuvens. A imagem registrada pela câmara de vídeo consiste de gotículas de nuvens. Na sua calibração estas gotículas são contadas visualmente em uma tela de televisor. Este procedimento é cansativo e requer muito tempo para sua realização. Este procedimento não leva em conta o tamanho da gotícula, assim como a intensidade da luz espalhada pela gotícula. Faz-se portanto, necessário que se desenvolva um método mais preciso e automático. Um candidato natural é então um algoritmo processador digital de imagens.

O algoritmo desenvolvido baseia-se na modelagem de imagens digitais por campos aleatórios de Markov. A imagem digital observada é dada na forma de uma matriz $Y = \{ Y_i \mid i \in \Lambda \}$ onde Λ é a grade de pontos do \mathbb{R}^2 . Y_i assume valores 0 e 1, conforme haja um círculo cobrindo o ponto $i \in \Lambda$ ou não. A modelagem conceitual dos círculos é dada por uma matriz $X = \{ r_i \mid i \in \Lambda \}$, que é um modelo abstrato, onde:

$r_i = 0$, significa que não existe círculo centrado em $i \in \Lambda$,

$r_i \neq 0$, significa que existe um círculo de raio r_i centrado em $i \in \Lambda$.

A partir de X cria-se uma imagem idealizada $I = \{ I_i \mid i \in \Lambda \}$ onde :

$I_i = 0$, se $i \in \Lambda$ não pertence aos círculos de X ,

$I_i = 1$, se $i \in \Lambda$ pertence a um círculo de X ,

$I_i = 2$, se $i \in \Lambda$ pertence a dois círculos de X , e assim por diante.

A função I_i está relacionada com a intensidade do ponto $i \in \Lambda$.

Definindo uma função que dê o número de interseções(ou colisões) entre os círculos como sendo:

$$\Phi(u) = \begin{cases} 0, u = 0 \\ u - 1, u > 0 \end{cases} \quad (\text{V.14})$$

onde $u = \{ I_i \}$.

Definindo a função $I_{ij} = I_i (r_j)$, que estabelece se o ponto $i \in \Lambda$, está sob a influência do ponto $j \in \Lambda$:

$$I_{ij} = \begin{cases} 1, |i - j| \leq r_j \\ 0, \text{caso contrario} \end{cases} \quad (\text{V.15})$$

assim $I_i = \sum_{j \in \Lambda} I_{ij}$, tal que $j \in N_i$, onde N_i é a vizinhança de $i \in \Lambda$, definida como :

$N_i = \{ j \in \Lambda, e |i - j| \leq R \}$, onde R é o raio máximo, especificado a priori.

Agora é preciso definir uma função que diga se um ponto $i \in \Lambda$ está apagado(0) ou acesso(1)

$$\psi(u) = \begin{cases} 0, u = 0 \\ 1, u > 0 \end{cases} \quad (\text{V.16})$$

onde $u = \{ I_i \}$.

Pode-se agora construir a função “energia”. Para assegurar que a imagem a ser construída esteja correlacionada com a imagem de entrada (observada), é preciso incluir um termo que penalize a discrepância entre as duas imagens na função “energia” do sistema. Este termo pode ser expresso como :

$$D = \sum_{i \in \Lambda} [Y_i - \Psi(I_i)]^2 \quad (\text{V.17})$$

Este termo é tal que minimiza a função “energia”, se pontos equivalentes das duas imagens estiverem correlacionados.

Para o sistema considerado neste trabalho, a colisão ou interseção de círculos não é uma configuração muito provável, assim é preciso penalizar estas colisões na nossa função “energia”. Este termo, definido anteriormente, é da forma:

$$R = \sum_{i \in \Lambda} \Phi(I_i) \quad (\text{V.18})$$

Assim a expressão representando a “energia” do sistema aqui estudado é da forma :

$$H = \alpha \sum_{i \in \Lambda} [Y_i - \Psi(I_i)]^2 + \beta \sum_{i \in \Lambda} \Phi(I_i) \quad (\text{V.19})$$

onde as constantes α e β , são fatores que ponderam a importância de cada termo da equação.

Para calcular a variação da função “energia” do sistema, onde houve uma mudança de estado em um ponto $i \in \Lambda$, precisa-se calcular a energia apenas na vizinhança deste ponto. Desde que foi estabelecido a existência de um raio máximo para os círculos, então só os estados dos pontos que estejam dentro da região de um círculo de raio R centrado em $i \in \Lambda$, poderão ser alterados, e conseqüentemente poderão afetar a função “energia” do sistema estudado. Desta forma a “energia” precisa ser calculada somente utilizando os pontos que estejam na vizinhança de $i \in \Lambda$. Esta “energia” pode ser escrita na forma:

$$H_{N_i} = \alpha \sum_{k \in N_i} [Y_k - \Psi(I_k, i)]^2 - \beta \sum_{k \in N_i} \Phi(I_k) \quad (V.20)$$

ou seja, a variação da “energia” total do sistema é igual a variação da “energia” local. No algoritmo aqui desenvolvido a imagem Y é armazenada, e a configuração inicial para X e I_i é tomada como sendo apagada, ou seja, uma imagem com os pixels todos iguais a zero. Os pontos $i \in \Lambda$, são visitados de forma seqüencial, e a cada mudança no estado do sistema, os valores de $\Phi(I_j)$ e $\Psi(I_j, i)$, onde $j \in N_i$, são atualizados. E para minimizar a função “energia” é usado o teorema de Annealing simulado implementado pela a prescrição de Metropolis.

Nas figuras abaixo tem-se o resultado de uma simulação, onde a figura (V.1) é a imagem de entrada, que nos informa somente se um pixel (ponto $i \in \Lambda$) está acesso(1) ou não(0). A figura (V.2) é a imagem criada a partir da imagem da figura (V.1) com os parâmetros α e β iguais a 150 e 20 respectivamente.

Os valores de α e β foram determinados empiricamente, ou seja foram feitas varias simulações com imagens onde se conhecia o número de círculos, bem como seus raios.

Foram realizadas 25 interações para cada valor de temperatura, que decrescia de acordo com teorema de Annealing, com a constante c igual a 164,7918, também determinada empiricamente.

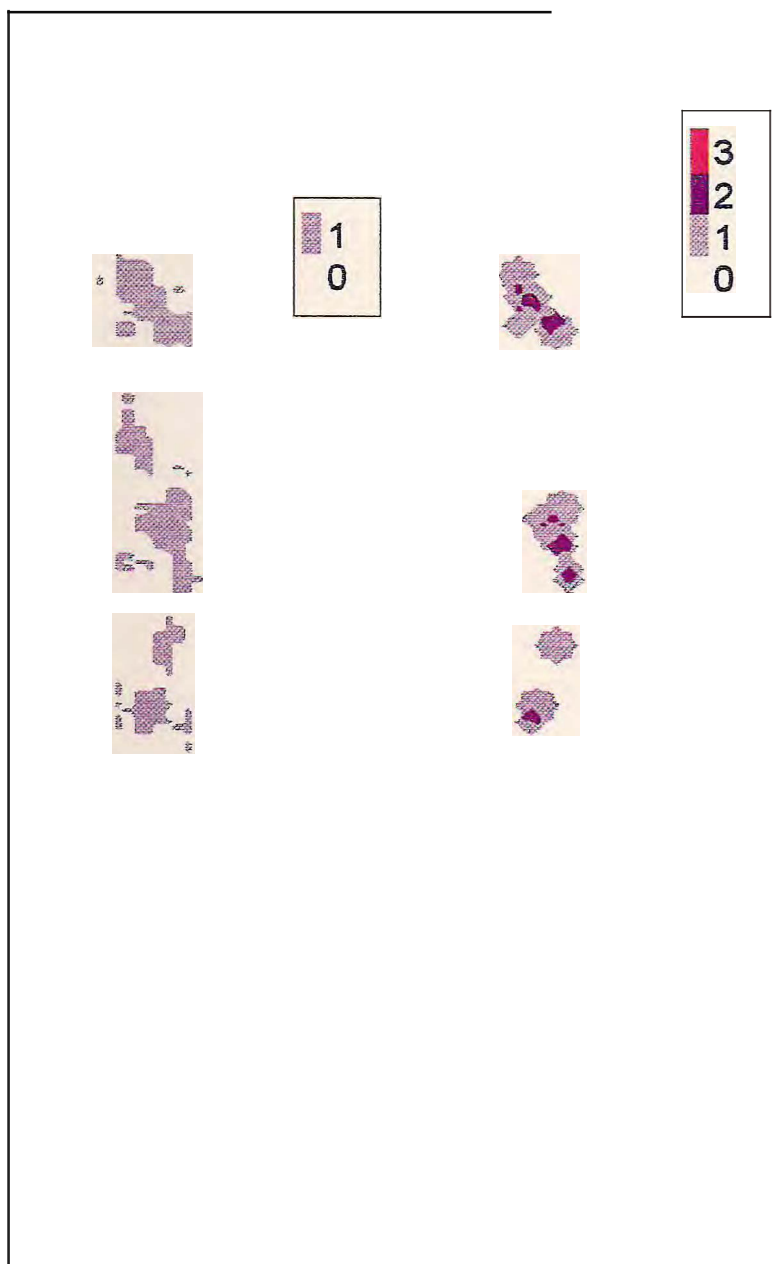


Fig.(V.1). Imagem de entrada Y

Fig.(V.2). Imagem idealizada I

Abaixo é apresentada a figura(V.3) na qual um gráfico mostra a relação entre o número de partículas contadas visualmente na tela do televisor e o número de partículas determinadas com a utilização do algoritmo processador de imagens digitalizadas.

O conjunto de ciclos de medidas foi escolhido aleatoriamente. O coeficiente de correlação entre estes dois conjuntos é igual a 0,966. Em baixas concentrações de partículas observa-se uma baixa correlação, diferentemente do que ocorre em altas concentrações. Deste resultado conclui-se que o algoritmo processador de imagens digitalizadas é uma ótima ferramenta para substituir a contagem visualmente realizada no procedimento de calibração do contador de núcleos de condensação de nuvens.

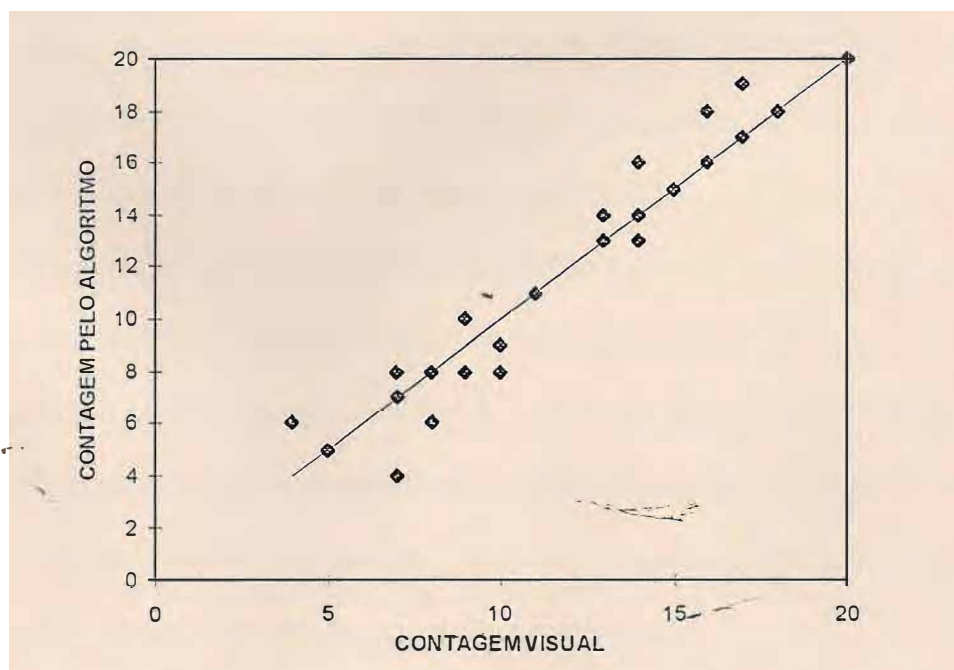


Figura (V.3) Número de gotículas visualmente determinada versus número de gotículas calculada pelo algoritmo processador de imagens digitalizadas

CAPÍTULO VI

APLICAÇÕES E CONCLUSÕES

Como anteriormente relatado os dados utilizados para a obtenção da calibração propriamente dita foram obtidos do ar atmosférico do Campus do Pici, assim como dados provenientes de experimentos de laboratório utilizando soluções aquosas de cloreto de sódio.

A amostra de ar, quer natural, quer das soluções, era conduzida através de um tubo de plástico, previamente limpo, com cerca de 20 cm de diâmetro, colocado no alto do prédio no qual o equipamento estava instalado. As amostras eram então aspiradas para dentro da câmara com o auxílio de uma bomba de vácuo, que mantinha um fluxo contínuo por cerca de 5 segundos. Este tempo era suficiente para renovar a amostra no interior da câmara. O conjunto de dados obtidos com o ar atmosférico foi suficiente para a obtenção das equações de calibração, como descrito no capítulo IV. Com as amostras de soluções aquosas (concentrações de 0,5 e 0,2 %) também foram obtidas as equações correspondentes. Nestes casos o intuito foi o de obter-se equações que descrevessem situações com a presença de grandes e pequenas concentrações de aerossóis atmosféricos.

Para verificar a faixa de aplicabilidade da equação de calibração obtida neste trabalho, dados adicionais coletados em diferentes regiões do estado do Ceará, e mesmo do Brasil, foram utilizados. Estes dados foram obtidos na Praia do Presídio, litoral cearense próximo a Fortaleza, e na região Amazônica, durante o experimento TRACE, no qual a

FUNCEME/UFC participou em convênio com o IBAMA (Instituto Brasileiro do Meio Ambiente) e USDA (Departamento de Agricultura Americano). Esta verificação será feita através do cálculo dos coeficientes C e k da equação (II.10), com a concentração, N , de CCN ativos na supersaturação SS , dados pela equação (IV.3). Assim, a equação de calibração, cujos coeficientes (γ e δ) foram obtidos com os valores das tensões médias, V_a , a partir da amostra natural de aerossóis do Campus do Pici, será utilizada nesta análise.

Os valores de C e k são calculados utilizando-se dois métodos distintos: 1. método da estimativa da máxima probabilidade, e 2. método dos mínimos quadrados dos logaritmos da concentração e supersaturação. Como será observado os dois métodos fornecem resultados compatíveis.

As figuras (VI.1) a (VI.5) mostram os espectros de CCN, os valores de C e k calculados para diferentes situações e localidades, bem como os valores médios de concentração e seus respectivos desvios padrões em cada supersaturação. Como pode ser observado os valores das constantes C e k estão dentro dos limites propostos pela literatura para as situações de continente e marítima. A figura VI.1 apresenta dados obtidos na Praia do Presídio, Iguape, litoral cearense próximo a Fortaleza. Os dados obtidos estão em acordo com os resultados conhecidos da literatura para regiões marítimas. A figura VI.2 apresenta dados obtidos em laboratório de amostras de solução de NaCl (concentração de 0,2%). A figura VI.3 mostra resultados obtidos no experimento TRACE realizado na Amazonia, sul do Pará, durante o período de queimadas. Nesta figura são observados valores médios de concentração bastante altos. Os espectros de queimadas, em princípio, não se enquadram nos esquemas de C e k normalmente aceitos, assim, particularmente para estes dados uma análise mais acurada deverá ser efetuada. A figura VI.4 representa um conjunto de dados

obtidos em laboratório de uma solução aquosa de NaCl (concentração de 0,5%). Como pode-se observar os valores de concentração de CCN para esta amostra são maiores que aqueles mostrados na figura VI.2, como esperado. A figura VI.5 mostra resultados obtidos do ar atmosférico do Campus do Pici, próximo ao laboratório. Estes dados foram obtidos em um domingo, quando a produção de CCN devido a atividade humana é baixa e CCN marítimos provavelmente estão presentes devido a ventos de sudeste. Desta forma é esperado menores concentrações de CCN.

A calibração do CCNC-UW83 apresentada nesta dissertação fornece resultados que estão de acordo com trabalhos anteriores sobre o uso do sinal da luz espalhada pelas gotículas formadas em uma câmara de difusão térmica, para obter concentração do número de gotículas desenvolvidas na câmara. O método produz resultados confiáveis, contudo, é bom salientar que a relação entre a luz espalhada e a contagem das gotículas deve ser determinada com muito cuidado. O que significa dizer que uma análise mais precisa das imagens das gotículas é requerida. Por isso procurou-se desenvolver um algoritmo processador digital de imagens, o qual foi apresentado no capítulo V. O algoritmo processador de imagens digitalizadas possui duas grandes vantagens em relação ao método tradicional de contagem: o algoritmo substituindo o olho humano elimina a limitação e a imprecisão associadas ao processo de contagem visual, e adicionalmente este algoritmo evita a tarefa enfadonha de contagem visual.

Como referido no capítulo V as concentrações obtidas com o auxílio do algoritmo processador de imagens digitalizadas estão em perfeita concordância com aquelas determinadas pelo processo de contagem visual, demonstrando de forma completa a sua utilidade. O uso deste algoritmo facilitará enormemente o processo de calibração dos

contadores de núcleos de condensação de nuvens, bem como de equipamentos que utilizem o processo comparativo de imagens com intensidades de sinais elétricos.

Baseado nos resultados deste trabalho conclui-se que o uso de uma média do sinal de tensão, no intervalo $t_f \pm \sigma_f$, é uma melhor medida da concentração de gotículas que o correspondente valor de pico. Contudo, vale salienta que a sensibilidade da calibração para diferentes tipos de aerossóis precisa ser examinada. Deve ser salientado que a calibração obtida por este trabalho não é de validade geral, ela é específica para o equipamento utilizado na geração dos dados, assim como das amostras utilizadas.

CNCEME/UFC

DATE: 940306 INTERVALO DE TEMPO: 35354.- 45150.

DATE: 940326 INTERVALO DE TEMPO: 35354.- 45150.



VALORES DE C-k (L.S.M.):

C = 448. +/- 2. and k = 0.32 +/- 0.05

meanSS=0.290 meanCCNC= 311.89 #PONTOS= 26 S.D.= 71.53
meanSS=0.500 meanCCNC= 366.59 #PONTOS= 28 S.D.= 63.50
meanSS=0.800 meanCCNC= 392.69 #PONTOS= 11 S.D.= 69.45
meanSS=1.000 meanCCNC= 478.66 #PONTOS= 13 S.D.= 84.04

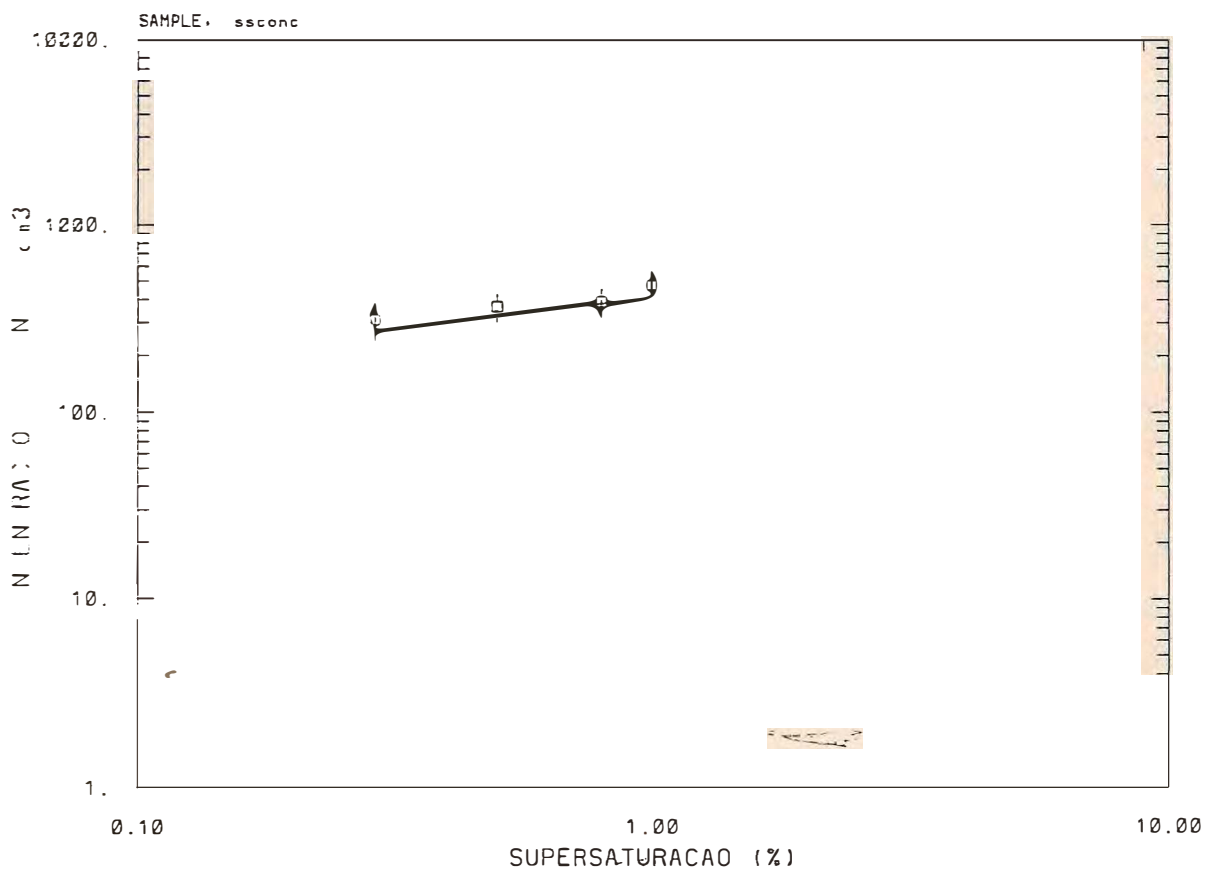
FIG. VI.1 - Dados obtidos na Praia do Iguape, a 30 km de Fortaleza

(a)

FUNCEME/UFC CCN

DATE: 940306 INTERVALO DE TEMPO: 35354.- 45150.

DATE: 940306 INTERVALO DE TEMPO: 35354.- 45150.



VALORES DE C-k (M.L.E.

C= 407. +/- 10. and k= 0.32 +/- 0.03

meanSS=0.290	meanCONC= 311.89	#PONTOS= 26	S.D.= 71.53
meanSS=0.500	meanCONC= 366.59	#PONTOS= 28	S.D.= 63.50
meanSS=0.800	meanCONC= 390.69	#PONTOS= 11	S.D.= 69.45
meanSS=1.000	meanCONC= 478.66	#PONTOS= 13	S.D.= 84.04

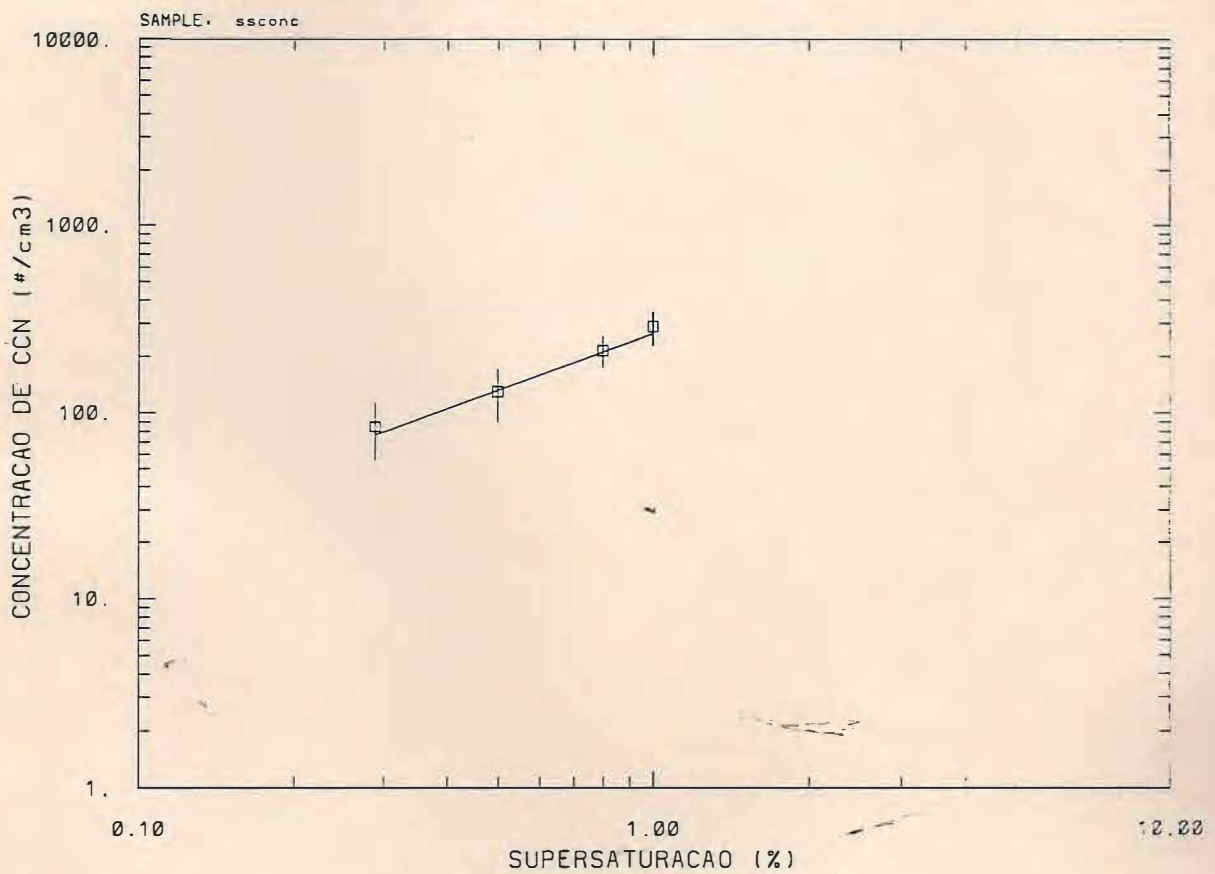
FIG. VI.1 - Dados obtidos na Praia do Iguape, a 30 km de Fortaleza

(b)

FUNCEME/UFC

DATE: 941228 INTERVALO DE TEMPO: 84310.-125942.

DATE: 941228 INTERVALO DE TEMPO: 84310.-105942.



VALORES DE C-k (L.S.M):

C= 263. +/- 0. and k= 1.01 +/- 0.05

meanSS=0.290	meanCONC= 83.93	*PONTOS= 74	S.D.= 28.76
meanSS=0.500	meanCONC= 129.41	*PONTOS= 77	S.D.= 40.32
meanSS=0.800	meanCONC= 213.78	*PONTOS= 37	S.D.= 40.88
meanSS=1.000	meanCONC= 286.45	*PONTOS= 38	S.D.= 59.01

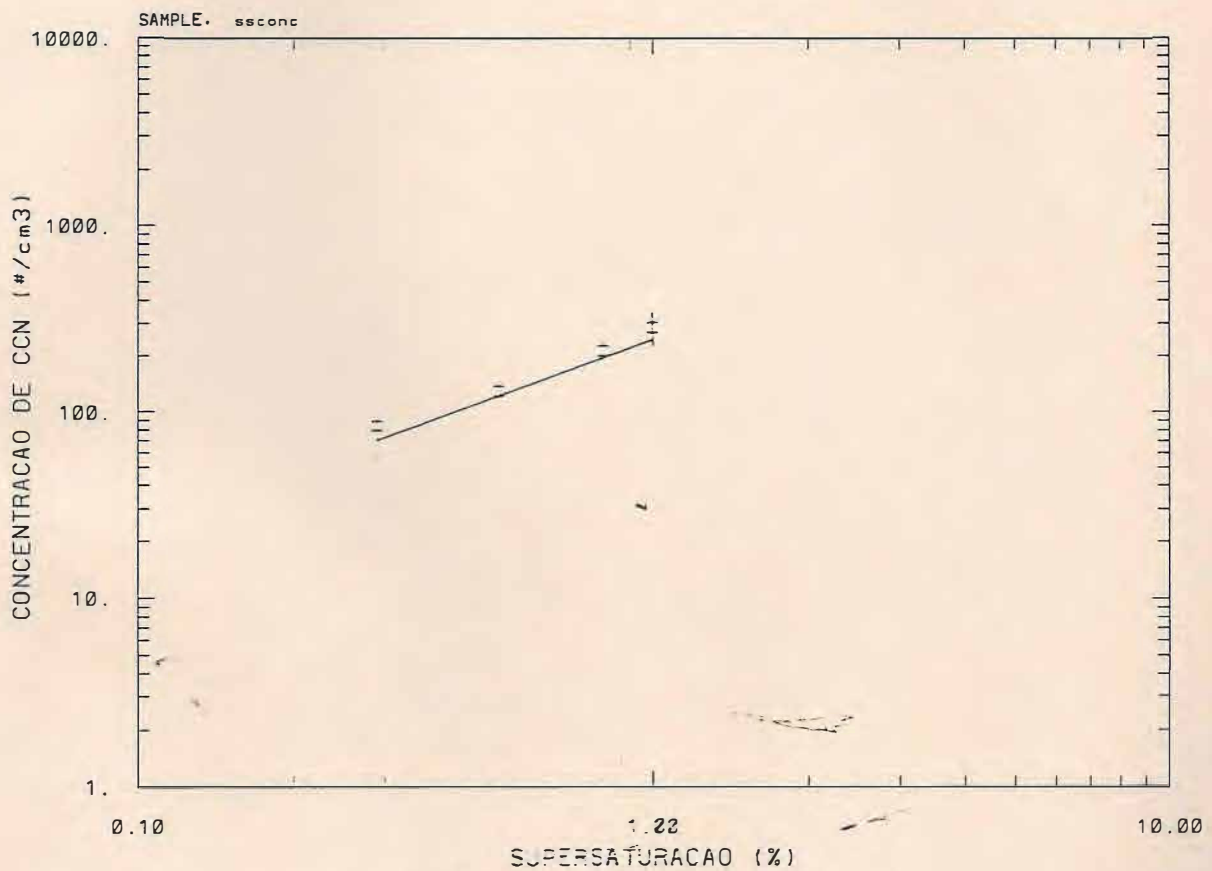
Fig. VI.2 - Dados obtidos no laboratório, a partir de Solução Evaporada contendo .2% de NaCl

(a)

FUNCEME/UFC CCN

DATE: 941228 INTERVALO DE TEMPO: 84310.-105940.

DATE: 941228 INTERVALO DE TEMPO: 84310.-105940.



VALORES DE C-k (M.L.E.):

C= 246. -/- 5. and k= 1.01 +/- 0.04

meanSS=0.290	meanCCNC= 83.93	#PONTOS= 74	S.D.= 28.76
meanSS=0.500	meanCCNC= 129.41	#PONTOS= 77	S.D.= 40.32
meanSS=0.800	meanCCNC= 213.78	#PONTOS= 37	S.D.= 40.88
meanSS=1.000	meanCCNC= 286.45	#PONTOS= 38	S.D.= 59.01

FIG. VI.2 - Dados obtidos no laboratório a partir de Solução Evaporada contendo .2% de NaCl.

(b)

FUNCEME/UFC

DATE: 940819 INTERVALO DE TEMPO: 173031.-191240.

DATE: 940819 INTERVALO DE TEMPO: 173031.-191240.
 DATE: 940819 INTERVALO DE TEMPO: 173031.-191240.

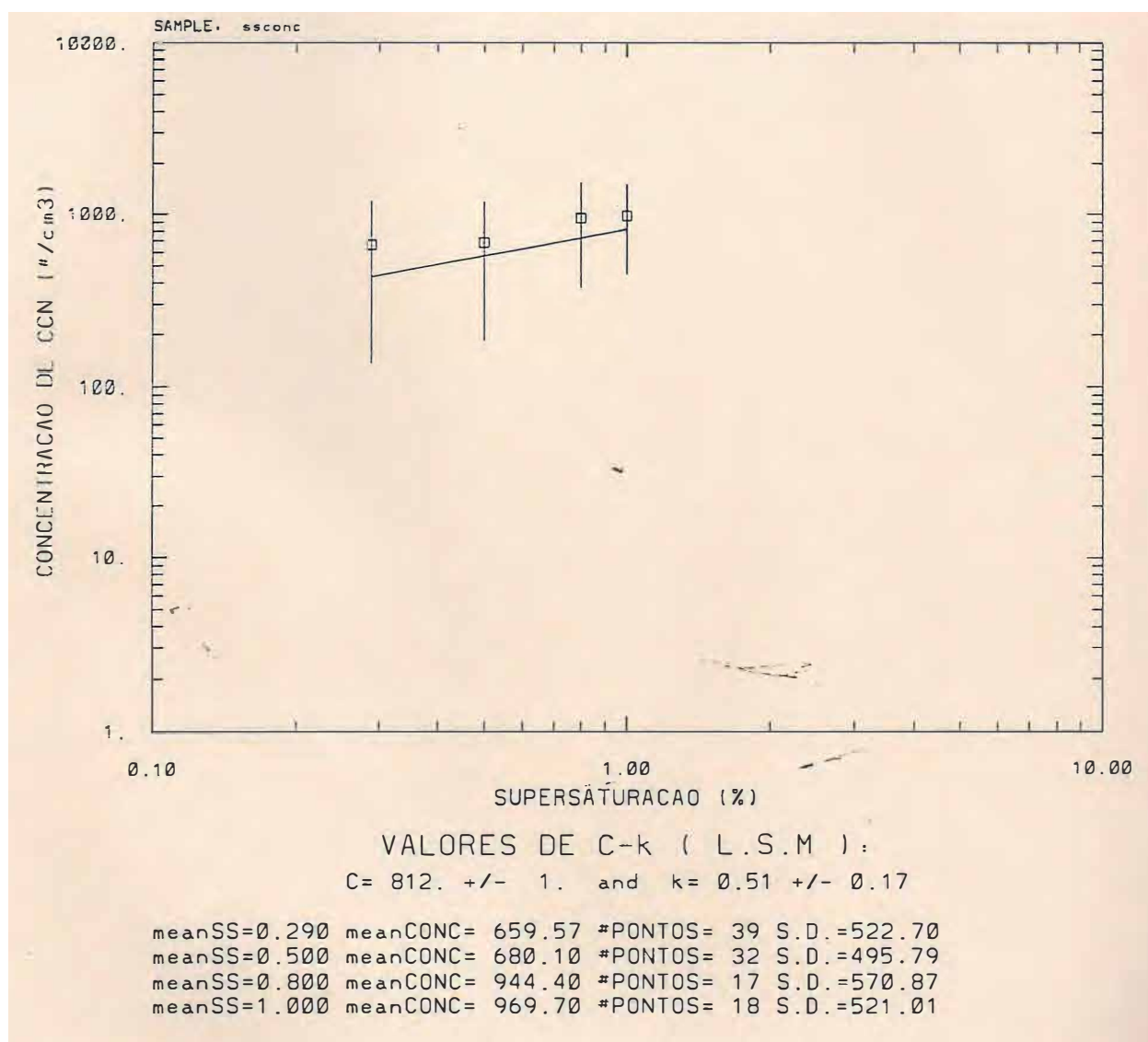


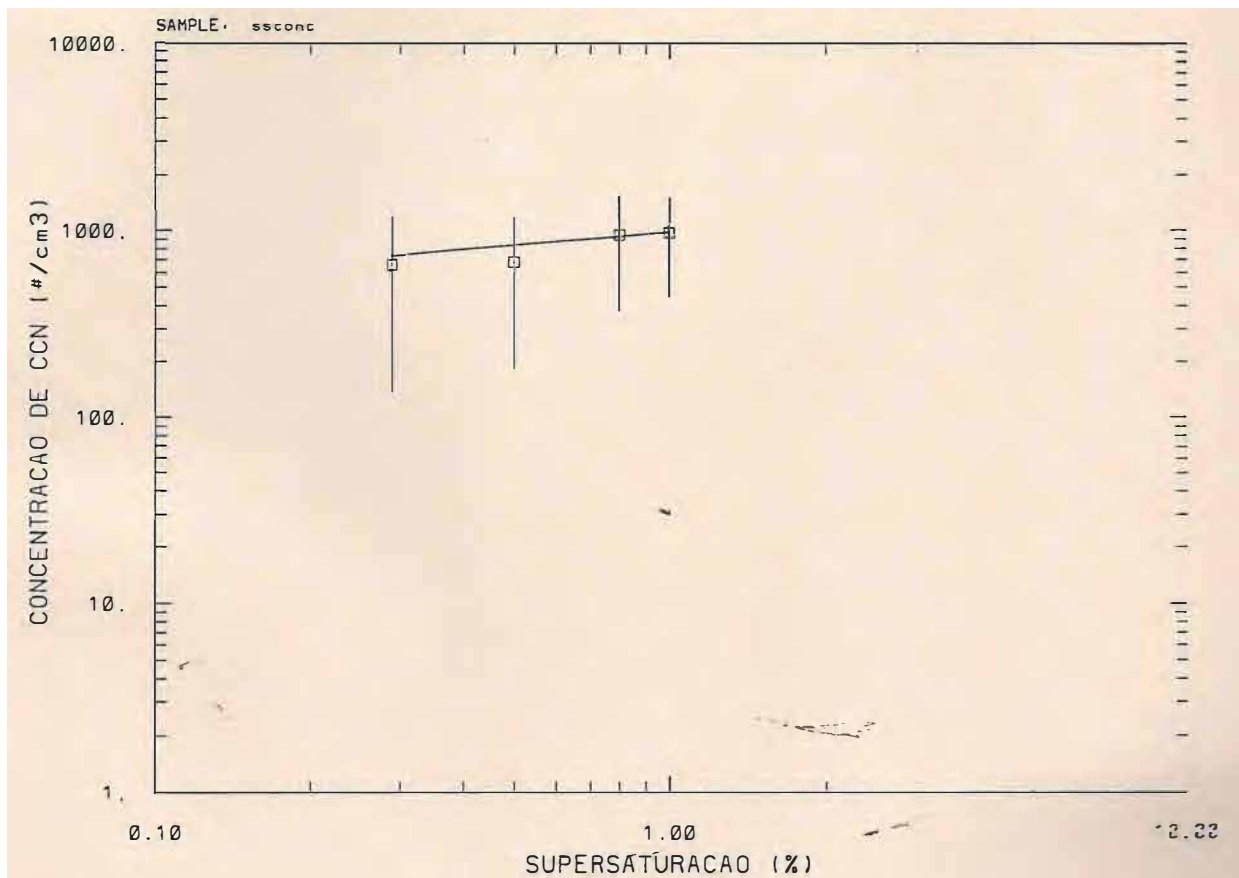
FIG. VI.3 - Dados obtidos em Marabá (PA) durante o experimento TRACE

(a)

FUNCEME/UFC CCN

DATE: 940819 INTERVALO DE TEMPO: 173231.-19:242.

DATE: 940819 INTERVALO DE TEMPO: 173031.-19:242.
 DATE: 940819 INTERVALO DE TEMPO: 173031.-19:242.



VALORES DE C-k (M.L.E.):

C= 975. +/- 9. and k= 0.23 +/- NaN

meanSS=0.290	meanCONC= 659.57	#PONTOS= 39	S.D.=522.72
meanSS=0.500	meanCONC= 680.10	#PONTOS= 32	S.D.=495.79
meanSS=0.800	meanCONC= 944.40	#PONTOS= 17	S.D.=572.87
meanSS=1.000	meanCONC= 969.70	#PONTOS= 18	S.D.=521.21

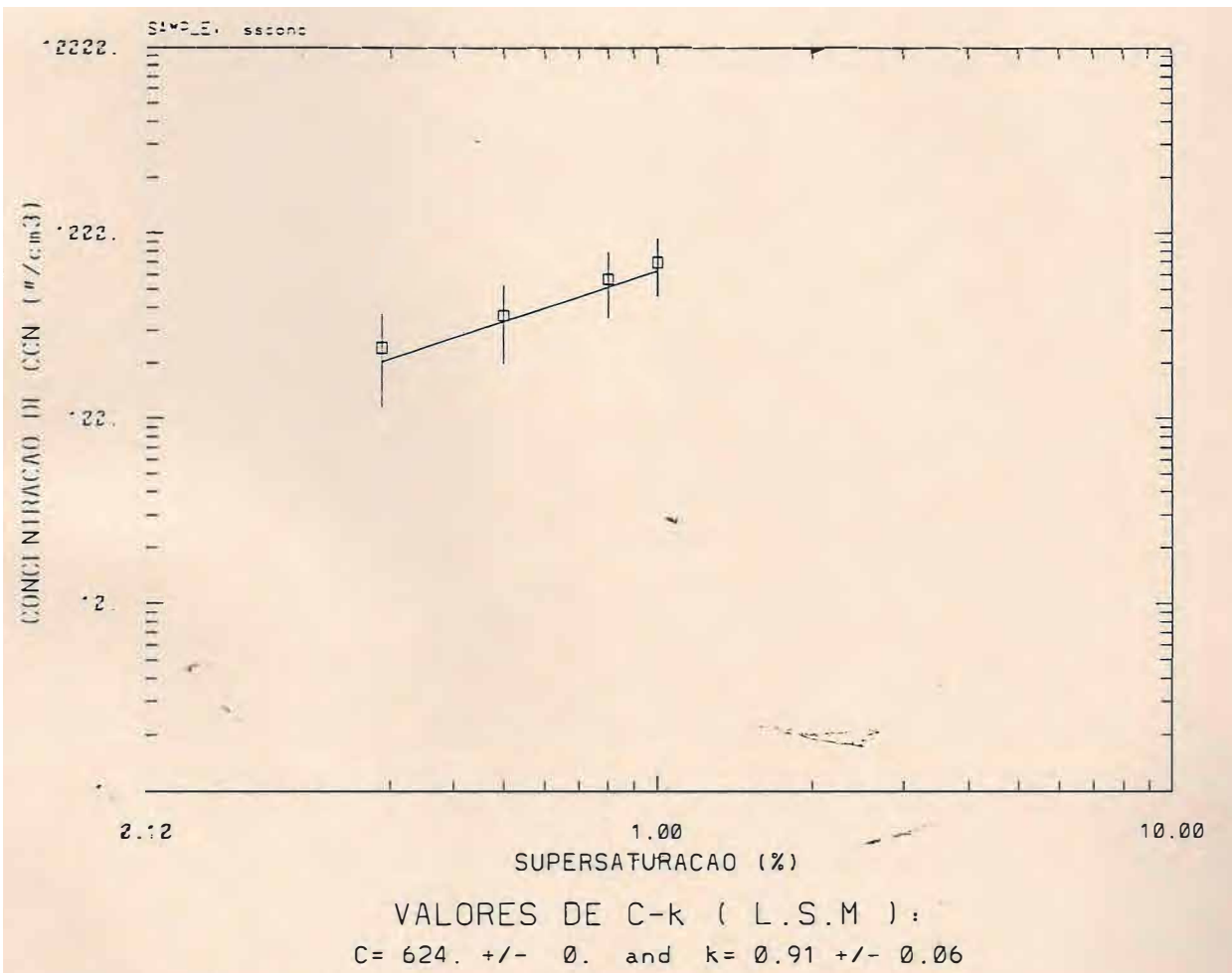
FIG. VI.3 - Dados obtidos em Marabá (PA) durante o experimento TRACE

(b)

FUNCEME/UFC

941228 INTERVALO DE TEMPO: 163410.-203950.

DATE: 941228 INTERVALO DE TEMPO: 163410.-203950.



meanSS=0.290	meanCONC= 241.76	#PONTOS=133	S.D.=125.84
meanSS=0.500	meanCONC= 359.11	#PONTOS=131	S.D.=160.30
meanSS=0.800	meanCONC= 564.99	#PONTOS= 66	S.D.=212.96
meanSS=1.000	meanCONC= 694.43	#PONTOS= 63	S.D.=234.81

Fig. VI.4 - Dados obtidos no laboratório, a partir de solução evaporada contendo 0,5% de NaCl

(a)

FUNCEME/UFC CCN

DATE: 941228 INTERVALO DE TEMPO: 163410.-203950.

DATE: 941228 INTERVALO DE TEMPO: 163410.-203950.

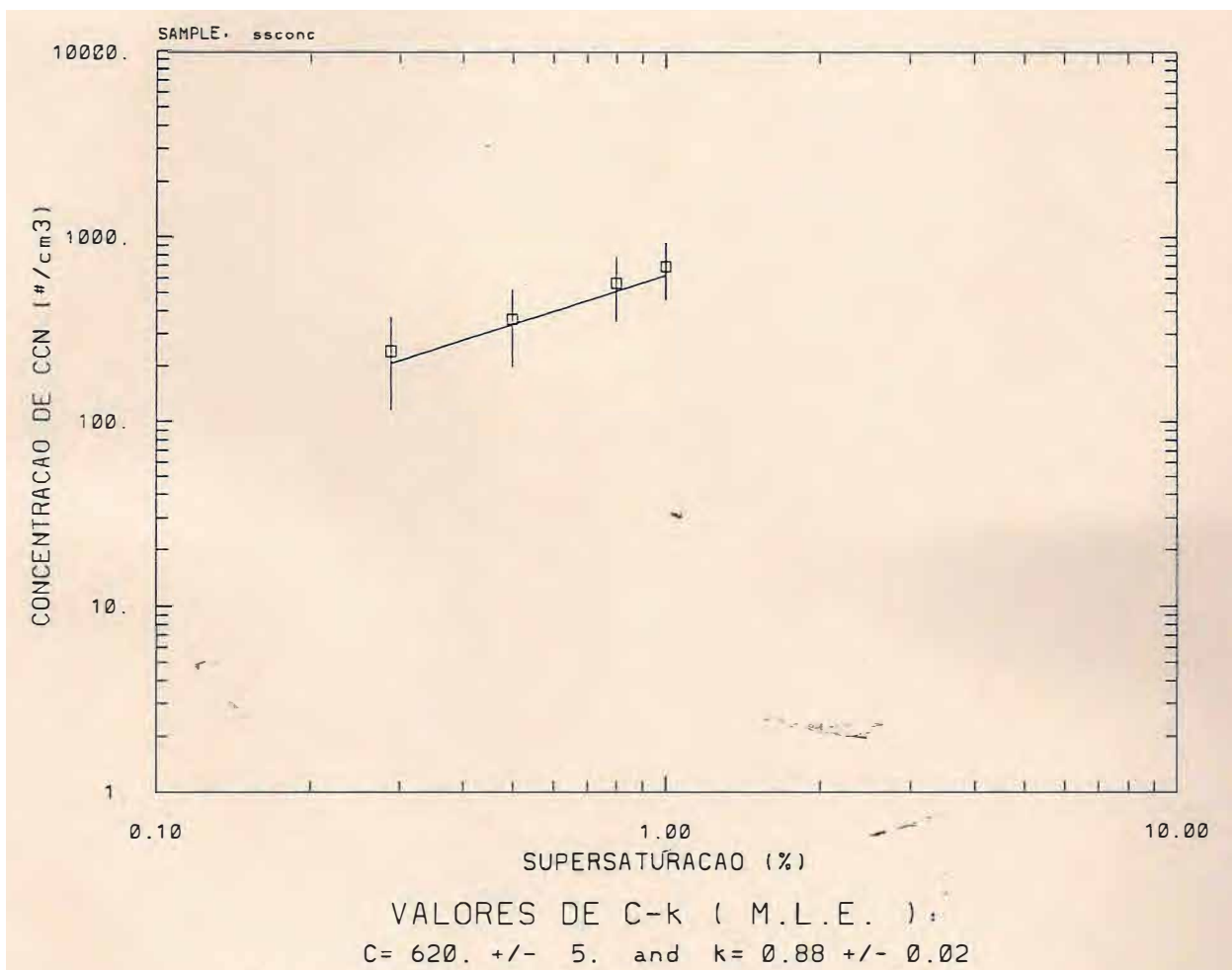


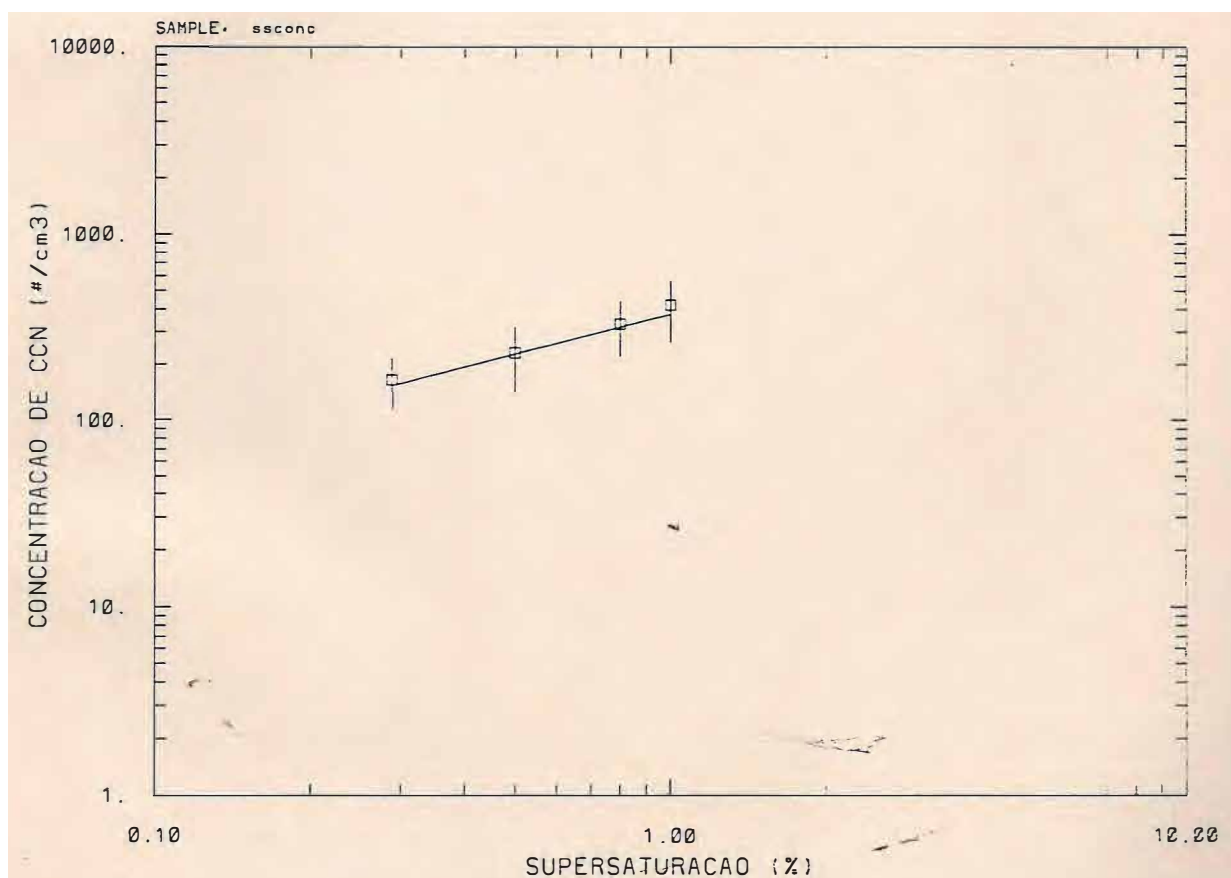
Fig. VI.4 - Dados obtidos no laboratório, a partir de solução evaporada contendo 0,5% de NaCl

(b)

FUNCEMF / UFC

DATE: 950103 INTERVALO DE TEMPO: 15'222.-'9'145.

DATE: 950103 INTERVALO DE TEMPO: 15'222.-'9'145.



VALORES DE C-k L.S.M

C= 370. +/- 0. and k= 0.71 +/- 2.23

meanSS=0.290 meanCONC= 164.63 *PONTOS=137 S.D.= 48.54
 meanSS=0.500 meanCONC= 229.59 *PONTOS=140 S.D.= 44.44
 meanSS=0.800 meanCONC= 327.34 *PONTOS= 70 S.D.= 25.77
 meanSS=1.000 meanCONC= 413.34 *PONTOS= 62 S.D.= 52.57

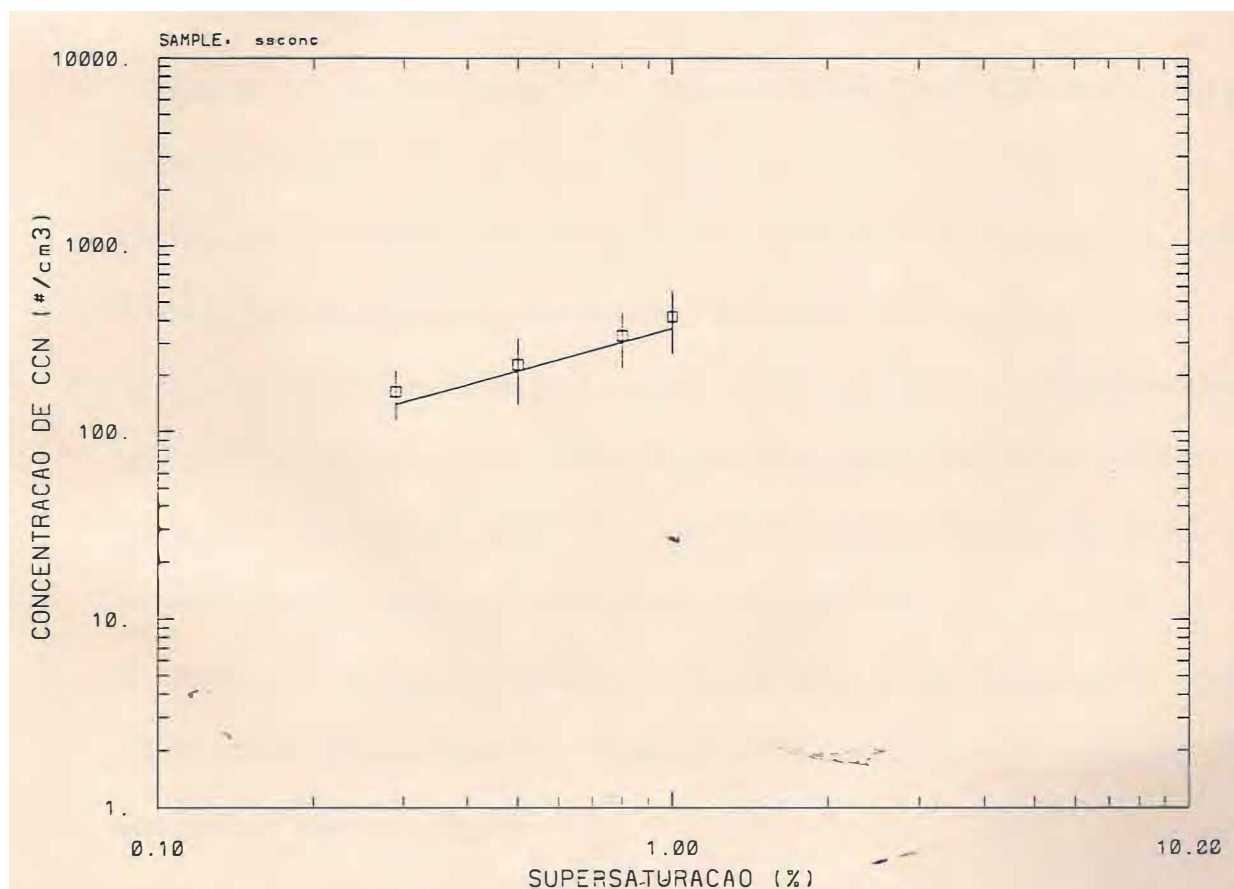
Fig. VI.5 - Dados obtidos do ar atmosférico do Campus do Pici, próximo ao laboratório.

(a)

FUNCEM/UFPA CCN

DATE: 950103 INTERVALO DE TEMPO: 151000.-191145.

DATE: 950103 INTERVALO DE TEMPO: 151000.-191145.



VALORES DE C-k M.L.E.

$C = 358. \pm 5.$ and $k = 0.76 \pm 0.02$

meanSS=0.290 meanCONC= 164.63 #PONTOS=137 S.D.= 48.54
 meanSS=0.500 meanCONC= 229.59 #PONTOS=140 S.D.= 88.44
 meanSS=0.800 meanCONC= 327.34 #PONTOS= 70 S.D.=105.77
 meanSS=1.000 meanCONC= 413.34 #PONTOS= 62 S.D.=150.57

Fig. VI.5 - Dados obtidos do ar atmosférico do Campus do Pici, próximo ao laboratório.

(b)

Referências Bibliográficas

- Alofs, D. J. and Lin, T. H., 1981: Atmospheric Measurements of CCN in the Supersaturations Range 0.013-0.681. *J. Atmos. Sci.*, 38, 2772-2778.
- Auer, A. H., 1975: The Production of Cloud and Aitken Nuclei by the St. Louis Metropolitan Area (Project METROMEX). *J. Rech. Atmos.*, 9, 11-22.
- Bartlett, B. M. and G.P. Ayres, 1981: Static Diffusion Cloud Chamber. *J. Rech. Atmos.*, 15, 231-233.
- Bodhaine, B. A., Deluisi, J.J., Harris, J. M., Haumere, P. and Bauman, S., 1986: Aerosol Measurements at the South Pole. *Tellus*, 38B, 223-235.
- Brock, J. R., 1972: Condensational Growth of Atmospheric Aerosols. *Aerosols and Atmospheric Chemistry* (G. M. Hidy, Ed.), Academic Press, New York, 149-153.
- Carnevali, P., L. Coletti, and S. Patarnello, 1985: Image Processing by Simulated Annealing, IBM, *J. Rech and Development*, 29(6), 569-579.
- de Oliveira, J. C. and G. Vali, 1995: Calibration of the Photoelectric Cloud Condensation Nuclei Counter, Weickmann Memorial Special Issue of the *Atmospheric Research* (in press).
- Désalman, F., Bandet, J. and Serpolay, R., 1982: Influence of Rainfall on the Seasonal Variations of Cloud Condensation Nuclei Concentration in a Subequatorial Climate.
- Elliot, W. P., 1971: Dimensions of Thermal Diffusion Chambers., *J. Atmos. Sci.*, 28, 810-811.

- Fitzgerald, J. W., 1970: Non - Steady-State Supersaturation in Thermal Diffusion Chambers. *J. Atmos. Sci.*, 27, 70-72.
- Fitzgerald, J. W., and Spyers - Duran, P. A., 1973: Changes in Cloud Nucleus Concentration and Cloud Droplet Size Associated with Pollution from St. Louis. *J. Appl. Meteor.*, 12, 511-516.
- Fluchs, N. A., 1964: *The Mechanics of Aerosols*. Pergamon Press, Oxford.
- Gras, J. L. and Adriaansen, A., 1985: Concentration and Size Variation of Concentration Nuclei at Mawson, Antarctica. *J. Atmos. Chem.*, 3, 93-106.
- Hidy, G. M. and Brock, J. R., 1970: *The Dynamics of Aerocolloidal Systems*. Pergamon Press, Oxford.
- Hoel, P.G., S.C. Port and C.J. Stone, 1972: *Introduction to Stochastic Processes*. Waveland Press, Inc.
- Hogan, A. W. and Bernard, S., 1978: Seasonal and Frontal Variation in Antarctic Aerosol Concentrations. *J. Appl. Meteor.*, 17, 1458-1466.
- Hoppel, W.A. and T.A. Wociechowski, 1976: Accuracy Limitations on CCN Measurements With Thermal Gradient Diffusion Chambers. *J. Appl. Meteor.*, 15, 107-112.
- Hoppel, W.A. and T.A. Wejciechowski, 1981: Description and Discussion of the NRTGDCC. *J. Reach. Atmos.*, 15, 209-213.
- Howell, W. E., 1949: The Growth of Cloud Drops in Uniformly Cooled Air., *J. Meteor.*, 6, 134-149.
- Hudson, J. G. and P. Squires, 1976: An Improved Continuous Flow Diffusion Cloud Chamber. *J. Appl. Meteor.*, 15, 776-782.

- Hudson, J. G., 1980: Relationship between Fog Condensation Nuclei and Fog Microstructure. *J. Atmos.*, 37, 42-51.
- Hudson, J.G., 1993: Cloud Condensation Nuclei. *J. Appl. Meteor.* 32, 596-607.
- Ito, T., 1985: Study of Background Aerosols in the Antarctic Troposphere. *J. Atmos. Chem.*, 3, 69-91.
- Jiusto, J.E., R.E. Ruskin and A. Gagin, 1980: CCN Comparisons of Static Diffusion Chambers. In "The Third International Cloud Condensation Nuclei Workshop". NASA Conference Publication 2212.
- Junge, C. E., 1963: *Air Chemistry and Radioactivity*. Academic Press, New York.
- Junge, C. E. and Jaenicke, R., 1971: New Results in Background Aerosol Studies from the Atlantic Expedition of the R. V. Meteor, Spring 1969. *J. Aerosol Sci.*, 2, 305-314.
- Junge, C. E. and McLaren, E., 1971: Relationship of Cloud Nuclei Spectra to Aerosol Size Distribution and Composition. *J. Atmos. Sci.*, 28, 382-390.
- Khemari, L. T., Naik, M. S., Momin, G. A., Kumar. R., Chatterjee, R. N., Singh, G. and Romana Murty, Bh. V., 1985: Trace Elements in the Atmospheric Aerosols at Delhi, North India. *J. Atmos. Chem.*, 2, 273-285.
- Kirkpatrick, S., C.D. Gelatt, Jr., and M.P. Vecchi, 1983: Optimization by simulated Annealing. *Science*, 220 (4598), 671-680.
- Kocmond, W. C. and Mack, E. J., 1972: The Vertical Distribution of Cloud and Aitken Nuclei Downwind of Urban Pollution Sources. *J. Appl. Meteor.*, 11, 141-148.
- Köhler, H., 1936: The Nucleus in and Growth of Higrscopic Droplets., *Trans. Faraday. Soc.*, 32, 1152.

- Kornfeld, P., 1970: Numerical Solution for Condensation of Atmospheric Vapor on Soluble and Insoluble Nuclei. *J. Atmos. Sci.*, 27, 256-264.
- Laktionov, A. G., 1975: Spectra of Cloud Condensation Nuclei in the Supersaturation Range 0.02 - 1%. *Proc. VIII International Conference on Nucleation. Gidrometeoizdat, Moscow*, 437-444.
- Lala, G.G. and J. E. Jiusto, 1977: An Automatic Light Scattering CCN Counter. *J. Appl. Meteor.*, 16, 413-418.
- Lala, G.G., 1981: An Automatic Light Scattering CCN Counter. *J. Rech. Atmos.*, 15, 259-262.
- Manton, M. J., 1979: On the Broadening of a Distribution by Turbulence near Cloud Base., *Quart. J. Roy. Meteor.*, 105, 899-914.
- Mason, B. J., 1957: *The Physics of Clouds* (first edition). Clarendon Press, Oxford.
- Mason, B. J., 1971: *The physics of Cloud*. Clarendon Press, Oxford.
- Mason, B. J., and Chien, C. W., 1962: Cloud Droplet Growth by Condensation in Cumulus. *Quart. J. Roy. Meteor.*, 83, 501-507.
- Mendes, K. C., J. C. P de Oliveira e M. P. de Almeida, 1994: Calibração de um Contador Fotoelétrico de Núcleos de Condensação de Nuvens. *Anais do VII Congresso Brasileiro de Meteorologia e II Congresso Latino-Americano e Ibérico de Meteorologia, Belo Horizonte, MG, outubro de 1994*, 226-228.
- Mészáros, A., 1969: Vertical Profile of Large and Giant Particles in lower Troposphere., *Proc. 7th. Internat. Conf. on Condensation and in Nuclei. Academia, Prague*, 364-368.

- Mészáros, A., 1984: The Number Concentration and Size Distribution of the Soot, Particles in the 0.02 - 0.5 μ m Radius Range at the Sites of Different Pollution Levels., *Sci. Total Environ.*, 36, 283-288.
- Mészáros, E., 1964: Répartition Verticale de la Concentration des Particules de Chlorures dans la Basses Couches de l'atmosphère., *J. Rech. Atmos.*, 1, (2^e année), 1-10.
- Metropolis, N., A.W. Rosenbluth, M.N. Rosenbluth, A.H. Teller, and E. Teller: 1953, Equations of State Calculations by Fast Computing Machines, *J. Chem. Phys.*, 21, 1087-1091.
- Ohta, S. and Ito, T., 1974: Method of Measurement of very low Concentration of Submicron Aerosols. *WMO Special Environ. Rep.*, 3, 387-393.
- Pruppacher, H. R., and Klett, J. D., 1980: *Microphysics of Clouds and Precipitation*. Reidel Dordrecht, Holland.
- Puschel, R. F., and Van Valin, C. C., 1978: Cloud Nucleus Formation in a Power Plant Plume. *Atmos. Environ.*, 12, 307-312.
- Radke, L. F. and Hobbs, P. V., 1969: Measurement of Cloud Condensation Nuclei Light Scattering Coefficient, Sodium-Containing Particles, and Aitken Nuclei in the Olympic Mountains of Washington. *J. Atmos. Sci.*, 26, 281-288.
- Rau, W., 1955: Grösse und Häufigkeit der Chloridteilchen in Kontinental Aerosol und ihre Beziehung zum Gerfriergehalt. *Meteor. Rundsch.*, 8, 169-176.
- Reich, L.E., 1980: *A Modern Course in Statistical Physics* University of Texas Press, Austin, Tx, 1980.

- Reif, F., 1965: Fundamentals of Statistical and Thermal Physics, McGraw-Hill Kogakusha, Tokyo.
- Rogers, R.R., and M.K. Yau. 1989: A Short Course in Cloud Physics. Pergamon Press.
- Saxena, V. K., J.N. Burford, and J.L. Kassner, Jr., 1970: Operation of a Thermal Diffusion Cloud Chamber for Measurements on Cloud Condensation Nuclei. *J. Atmos. Sci*, 27, 73-80.
- Selezneva, E. S., 1966: The Mean Features of Condensation Nuclei Distribution over the European Territory of the USSR. *Tellus*, 18, 525-531.
- Squires, P. and Twomey, S., 1960: The Relation between Cloud Droplet Spectra and the Spectrum of Cloud Nuclei. In *Physics of Precipitation* (ed.: H. Weickmann). American Geophysical Union Washington. D. C., 211-219.
- Squires, P. and Twomey, S., 1966: A Comparison of Cloud Measurements over North America and Caribbean Sea. *Atmos. Sci.*, 23, 401-404.
- Squires, P., 1958a: Microstructure and Colloidal Stability of Warm Clouds. I. The Relation between Structure and Stability. *Tellus*, 10, 256-261.
- Squires, P., 1958b: Microstructure and Colloidal Stability of Warm Clouds. II. The Causes of Variation in Microstructure. *Tellus*, 10, 262-271.
- Twomey, S. and T. A. Wojciechowski. 1969: Observation of the Geographical Variation of Cloud Nuclei. *J. Atmos. Sci.*, 26, 684.
- Twomey, S., 1959a: The Nuclei of Natural Cloud Formation. Part I. The Chemical Diffusion Method and its Application to atmospheric Nuclei. *Geofis. Pura Appl*, 43, 227-242.

- Twomey, S., 1959b: The Nuclei of Natural Cloud Formation. Part II. The Supersaturation in Natural Clouds and the Variation of Cloud Droplet Concentration. *Geofis. Pura Appl.* 43, 243-249.
- Twomey, S., 1963: Measurements of Natural Cloud Nuclei. *J. Rech. Atmos.*, 1, 101-105.
- Twomey, S., 1966: Computation of Rain Formation by Coalescence. *J. Atmos. Sci.*, 23, 405-441.
- Twomey, S., 1977: *Atmospheric Aerosol*. Elsevier, Amsterdam.
- UW-CCNC. 1983: University of Wyoming, Cloud Condensation Nuclei Counter, User Guide.
- Wallace, J.M. and P.V. Hobbs. 1977: *Atmospheric Science an Introductory Survey*. Academic Press. Inc.
- Warner, J. and Twomey, S., 1967: The Production of Cloud Nuclei by Cane Fires and the Effect on Cloud Droplet Concentration. *J. Atmos. Sci.*, 24, 704-706.
- Whitby, K. T., 1978: The Physical Characteristics of Sulfur Aerosol. *Atmos. Environ.*, 12, 135-159.