

4 Materiais e Métodos

4.1. LIDAR-PUC

O LIDAR-PUC foi desenvolvido a partir de uma cooperação desta Universidade com a Academia de Ciências da Rússia. Este tipo de LIDAR pode ser considerado como um fluorímetro a laser, não deixando de considerar sua capacidade de detecção de outros espalhamentos inelásticos, como o espalhamento Raman. A Figura 9 apresenta um diagrama do LIDAR-PUC, com as seguintes características técnicas:

Laser	Nd:YAG
Duração do pulso	8 ns,
Taxa (máxima) de repetição do pulso	5 Hz,
Energia do pulso:	
1° harmônico ($\lambda=1064$ nm)	600 mJ
2° harmônico ($\lambda=532$ nm)	280 mJ
3° harmônico ($\lambda=354$ nm)	100 mJ.
Divergência de feixe	5 mrad
modo de operação	<i>active Q-switched</i>
Consumo aproximado	1kW
Sistema de refrigeração	Fechado
Peso:	
Sistema de refrigeração	30 kg
Rack marítimo inferior	40kg
Rack marítimo superior	30kg

Este equipamento foi projetado com um laser de estado sólido de Nd:YAG operando por meio de um *Q-switch* ativo (controlado por hardware externo). Este laser foi montado junto a um telescópio do tipo newtoniano. O sistema de detecção foi montado com um CCD linear de 1020 elementos (pixels) acoplado a

um intensificador de imagens e um monocromador que dispersa o espectro coletado pelo telescópio.

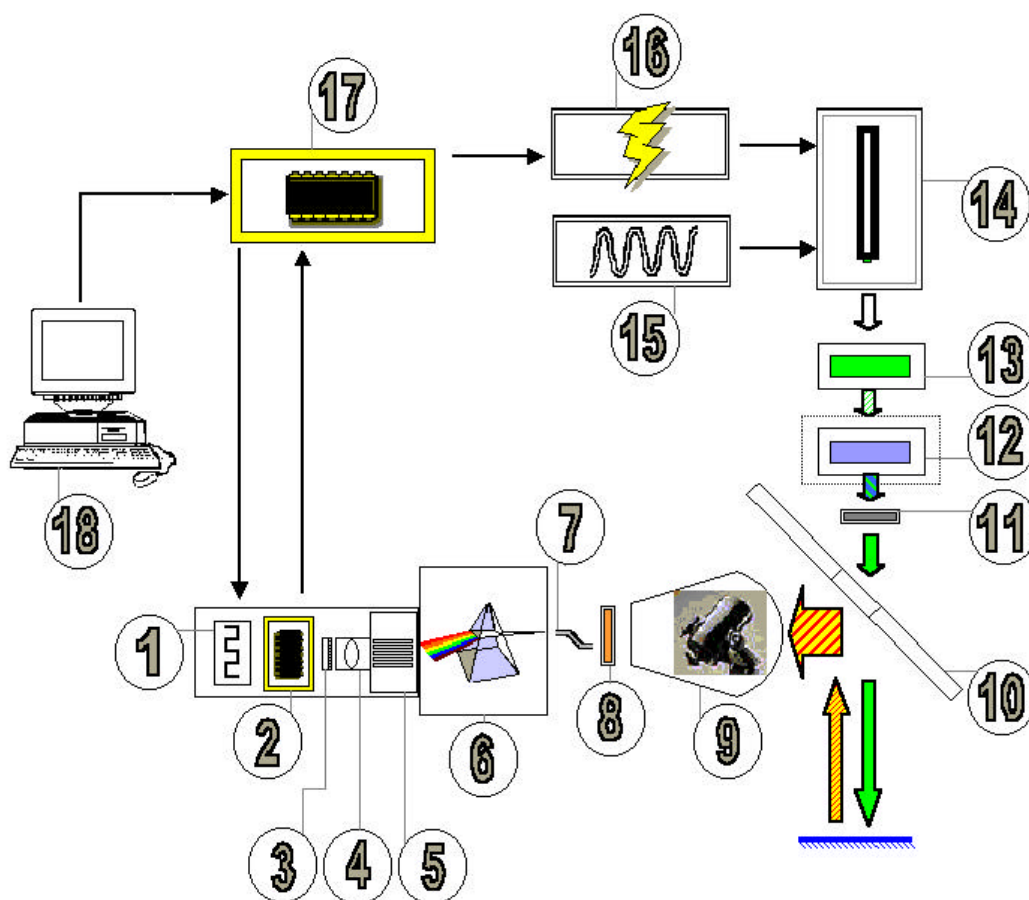


Figura 9 - Diagrama do LIDAR: (1) Oscilador dos pulsos de *strobe*, (2) sistema de controle do CCD, (3) Câmera CCD, (4) Conjunto de lentes, (5) intensificador de imagem, (6) monocromador, (7) cabo de fibra óptica, (8) filtro, (9) telescópio, (10) Espelho rotativo, (11) filtro, (12) gerador de 3º harmônico, (13) dobrador de frequência, (14) laser, (15) sistema de refrigeração, (16) fonte de alimentação do laser, (17) eletrônica de controle do LIDAR, (18) Computador.

O sistema LIDAR em operação funciona como descrito a seguir. A radiação emitida pelo transmissor (14, 13, 12) é direcionada através de um sistema de espelhos (10) ao ponto remoto (distância típica de 10 a 200 m) onde se deseja realizar a medida. A radiação retrodifusa elasticamente e o sinal de fluorescência (nos comprimentos de onda característicos do material excitado), eventualmente filtrados opticamente (8), são recolhidos por um telescópio newtoniano (9) que focaliza a imagem do alvo em um ponto externo ao telescópio. Neste ponto focal é

montado um cabo de fibra óptica (*bundle*) que guia a radiação coletada até a janela de entrada do monocromador (6).

O projeto do monocromador, montado em um esquema de autocolimação com rede de difração, permite o trabalho com as primeiras 10 ordens de difração. A rede de difração possui 300 linhas/mm. A fenda de entrada do monocromador pode variar de 50 a 200 μm , variando a resolução da rede de difração. Nos casos aqui apresentados o conjunto foi ajustado de modo a termos uma dispersão em primeira e segunda ordens de 40 e 20 nm/mm, respectivamente.

Para detecção foi utilizado um amplificador optoeletrônico, intensificador de imagem (5), com ganho variável de até 10^4 que em seguida fornece o sinal amplificado a um CCD (*Charge Coupled Device*) linear (3) de 1020 elementos e 12,5 mm de comprimento. A leitura dos níveis de sinal do CCD empregado é feita através de conversão analógico-digital, com 14 bits por amostra e resolução equivalente a 10 fótons por bit.

O fator de amplificação do intensificador de imagem é controlado por uma tensão aplicada externamente. O valor da voltagem aplicada pode variar entre 500V e 900V. Cada incremento de 100V corresponde, aproximadamente, a um aumento de 100% no sinal de saída. Além disso, um “gatilho” eletrônico, controlado externamente pelo módulo de controle digital, ativa durante um intervalo de tempo configurável o intensificador de imagem.

Para a calibração da disposição da dispersão espectral sobre os pixels do CCD utilizam-se dois leds, um vermelho e um verde. Pode-se também utilizar apenas o led vermelho e o retroespalhamento elástico do 2^o harmônico do laser. A alimentação pulsada dos LEDs é também controlada pelo módulo de controle digital.

O módulo de controle digital possibilita ao operador a configuração dos tempos do disparo do laser e da leitura do sinal recebido, assim como o sincronismo destes. A caixa de diálogo Figura 10 permite, através de um diagrama, a parametrização de intervalos de tempo para o disparo da lâmpada, para ativação do *Q-switch* e para ativação do intensificador de imagens. É possível variar o tempo de chaveamento do intensificador de luz variando-se a largura dos pulsos de 0,5 a 100 μs para ajustar a medida ao nível de radiação de fundo, i.e., pulsos curtos para alto nível de radiação de fundo e pulsos longos para baixos níveis.

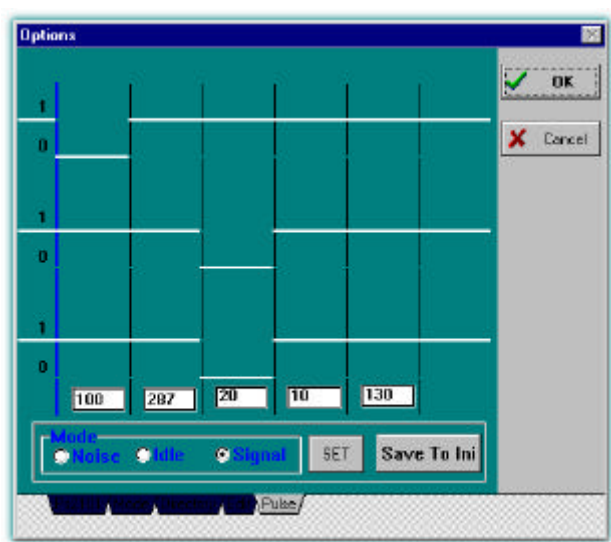


Figura 10 - Linha superior: Controle da lâmpada; linha do meio: controle do *Q-switch*; linha inferior: controle do intensificador de imagens. Os valores embaixo de cada coluna especificam a duração de cada intervalo de tempo.

É possível, ainda, configurar o LIDAR para operar em modo contínuo para detectar, por exemplo, a radiação retroespalhada produzida pela incidência da radiação solar. Neste caso, uma medida de um sinal de fundo deve ser realizada para servir de referência. Outra aplicação de uma medida contínua é a utilização de uma lâmpada com raias e intensidade das raias conhecidas e estáveis para calibrar a resposta, em termos absolutos, o sistema de detecção.

O sistema de controle do LIDAR (18) consiste em um IBM-PC compatível operando com um software especialmente desenvolvido para processamento dos sinais obtidos pelo LIDAR. Este sistema, que opera em ambiente Windows, é a interface de alto nível entre o usuário e o módulo de controle (17), que possui um microprocessador dedicado. Através desta interface é que são fornecidos os parâmetros de controle do CCD, da ativação do intensificador de imagens, do disparo da lâmpada do laser e da ativação do *Q-switch*.

4.2. Configuração e montagem

As medidas aqui apresentadas foram realizadas com o LIDAR PUC instalado no laboratório ou na embarcação Astro-Garoupa, primeiramente dentro do Programa de Pré-monitoramento Ambiental da Bacia de Campos e Cabiúnas e

posteriormente dentro de uma cooperação PUC-Petrobras-FEEMA, envolvendo campanhas também sobre o rio Paraíba do Sul, Baía de Guanabara e emissário submarino de Ipanema (esta cooperação envolve o apoio do programa RHAE-MCT).

O laser com o telescópio newtoniano, o subsistema óptico de detecção e a eletrônica de controle foram montados em um *rack*. As fontes de alimentação e o sistema de refrigeração foram instalados em outro *rack* de forma a permitir uma maior facilidade de transporte do sistema. Estes dois *racks* foram concebidos de forma a proteger o sistema da atmosfera marinha, bem como possibilitar a sua operação em condições adversas de mar quando instalado no navio.

Para as medidas aqui relatadas o subsistema de detecção foi ajustado para a 1ª ordem de difração (0,5 nm/pixel). A iluminação de fundo é subtraída da leitura do sinal da fluorescência intercalando-se, entre as leituras de cada sinal, leituras da intensidade do espectro da radiação passiva (sem a excitação do laser). Nestes estudos apenas os dados obtidos através de excitação pelo 2º harmônico foram utilizados.

Com a rede de difração posicionada e fixada procedeu-se uma calibração utilizando-se os comprimentos de onda de leds verde e vermelho, de espectro conhecido (Figura 11), pulsado pela eletrônica do laser. A faixa de operação espectral (em 1ª ordem) foi configurada para abranger de 500 a 900nm.

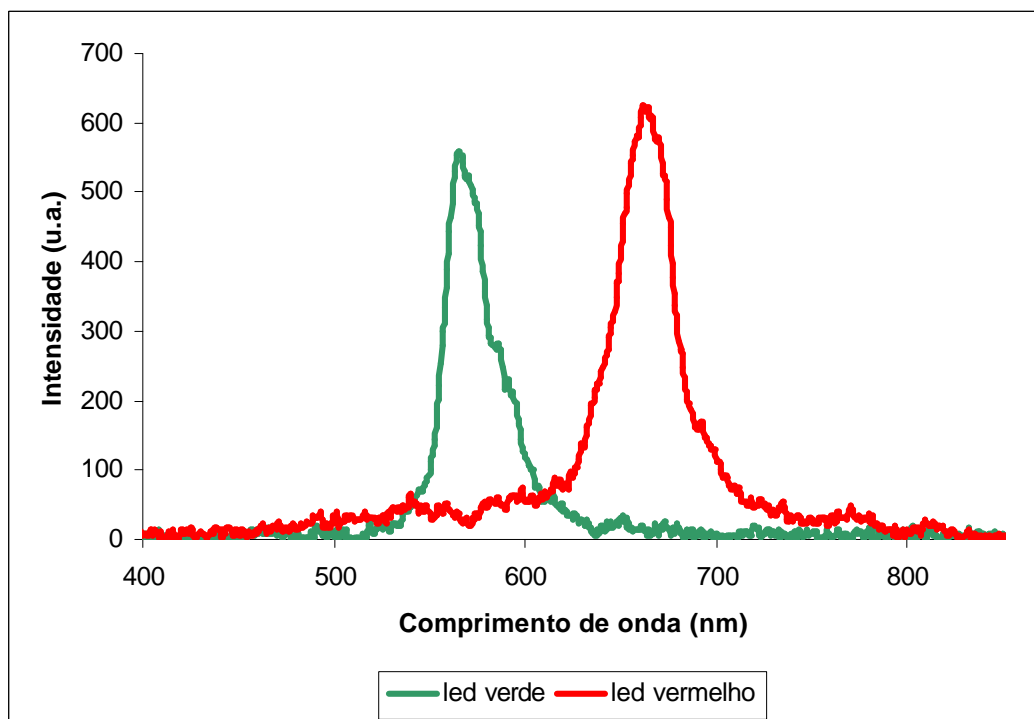


Figura 11 – Espectros dos leds de calibração

Com os comprimentos de onda dos leds, procedeu-se um ajuste linear para a dispersão dos outros comprimentos de onda sobre o CCD. Assim, considerando que o pico do led em 676nm foi lido no pixel 680 e a emissão do segundo harmônico em 532nm no pixel 429, é possível realizar este ajuste **DI** entre os pixels pela equação linear $I(p) = ap + b$. Fazendo $\lambda_1 = 532\text{nm}$, $p_1=429$, $\lambda_2=676\text{nm}$ e $p_2=680$ obtém-se simplesmente

$$a = \frac{I_1 - I_2}{p_1 - p_2}, \quad b = I_1 - ap_1; \quad \text{Equação 18}$$

$$\Delta I = a = 0,573\text{nm} .$$

Em tese, com esta aproximação linear, o primeiro pixel ficou estabelecido como recebendo a radiação centrada em 286,5nm e o pixel 1020 recebendo radiação centrada em 871,1nm. O espectro de interesse para a excitação da fluorescência da clorofila *a* pelo laser em 532nm abrangeu do 429^o ao 757^o pixel. Esta faixa, em princípio reduzida, de componentes fica razoavelmente centrada no aparato óptico, evitando as distorções decorrentes dos efeitos de borda das lentes, do intensificador de imagens e da câmera CCD. Esta faixa permite também que se utilize o 3^o harmônico do laser ($\lambda = 355\text{nm}$) sem que seja necessário um novo

ajuste na rede de difração, pois a faixa de interesse, iniciando em 400nm, atingirá o pixel 100.

Os espectros arquivados representam uma média que variou, conforme o experimento, de 16 a 64 espectros consecutivos, gerados a uma frequência de 1Hz.

4.2.1. Medidas Embarcadas

O Astro-Garoupa é um navio do tipo *supplier boat*, contratado pela Petrobrás junto à empresa Astro-Marítima, utilizado nestes experimentos para funcionar como embarcação de suporte aos trabalhos envolvendo o monitoramento ambiental das atividades de exploração e produção de petróleo *off-shore*. No Astro-Garoupa, o LIDAR foi instalado dentro da cabine de comando e feixe do laser é direcionado para a superfície do mar, como mostrado Figura 12, através de um espelho instalado na mureta do passadiço de comando.

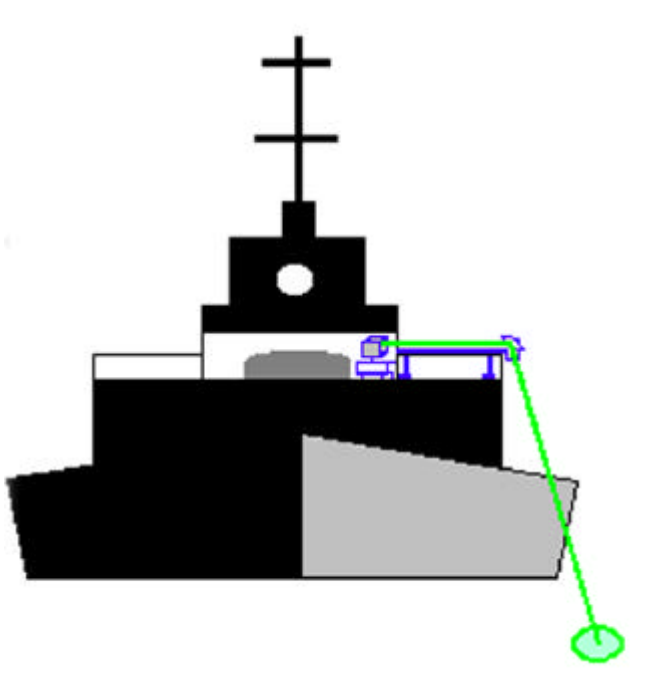


Figura 12 - Esquema de instalação do LIDAR no navio Astro-Garoupa

O feixe do laser foi direcionado ao espelho e este ajustado para fazê-lo incidir no mar à frente da embarcação, em uma posição que não é afetada pela pluma produzida pela movimentação do barco. Nesta montagem o feixe do laser incide com uma angulação média de 45°. A distância efetiva (isto é, o caminho percorrido pela radiação) da superfície da água ao telescópio foi de

aproximadamente 20 metros. Como a divergência do feixe é de 5mrad o diâmetro do alvo (a 20 metros) atingido pelo pulso na superfície da água é de 10cm.

Os espectros armazenados foram geo-referenciados pela leitura da posição feita em um receptor GPS (Sistema de Posicionamento Global - *Global Positioning System*).

4.2.2. Medidas em laboratório

No laboratório, o LIDAR PUC teve seu feixe de laser direcionado horizontalmente para um espelho, a aproximadamente 3 metros de distância, que iluminava a amostra, conforme a Figura 13 abaixo

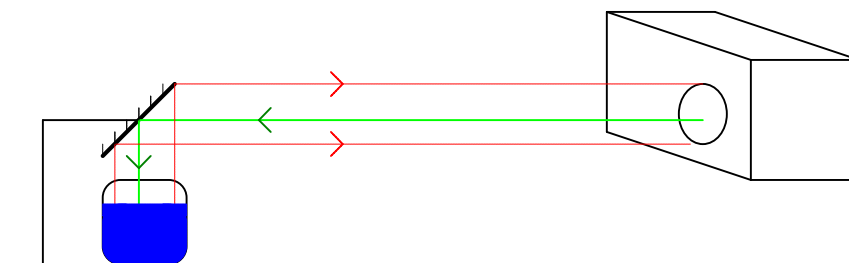


Figura 13 - Esquema de funcionamento do LIDAR em laboratório

O cabo de fibra óptica foi ajustado para uma posição mais distante do telescópio, na posição do foco da imagem alvo para esta curta distância. Como a montagem do telescópio é baseada na focalização de uma imagem no infinito, o foco da imagem é obtido partindo do princípio que os raios são paralelos ou que apresentam baixa divergência. Para um alvo próximo, os raios oriundos da imagem que apresentam baixa divergência passam, na montagem coaxial, pelo orifício do espelho plano e, portanto, não são dirigidos ao ponto focal da imagem no telescópio. Por outro lado, os raios com maior divergência irão incidir em posições distintas ao longo do eixo de formação da imagem, impossibilitando que o *bundle* colete uma significativa parcela do sinal retroespalhado. Este efeito causa uma expressiva redução no sinal detectado, inviabilizando a medida.

Para esta situação de distância fixa, próxima ao telescópio, é possível ajustá-lo para que o sinal de retorno não venha na mesma direção do feixe incidente. Esta configuração não-coaxial tem por objetivo maximizar o campo de visão do telescópio sobre o spot do laser. Desta forma, o feixe do laser foi deslocado de tal

maneira que apenas metade do espelho perfurado fosse utilizado para direcionar a radiação para o telescópio (Figura 14).

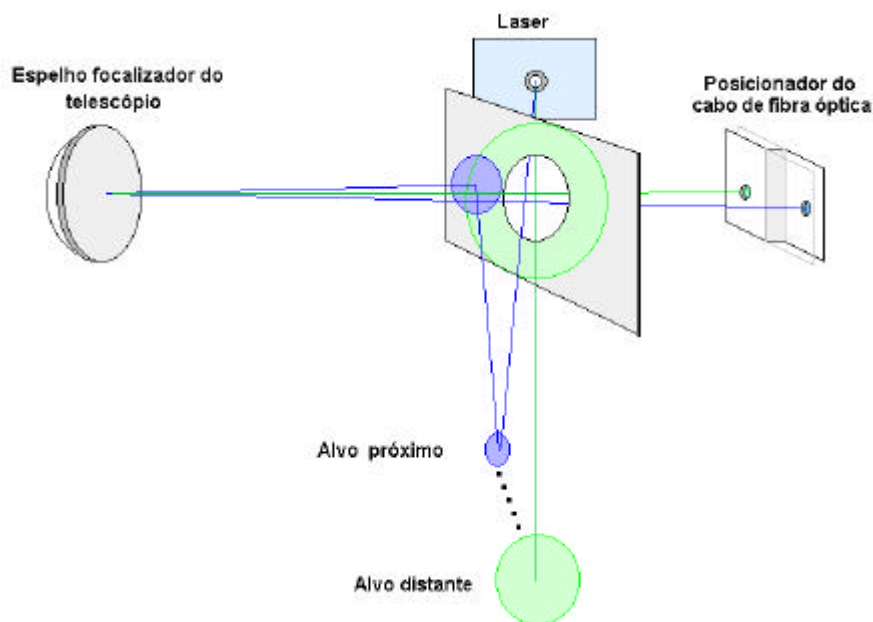


Figura 14 - As linhas verdes representam a configuração coaxial e as linhas azuis a configuração não-coaxial.

Estes ajustes foram utilizados tanto com o equipamento instalado no laboratório quanto quando funcionou como laboratório móvel, com seus *racks* instalados em uma van.

4.3. Medidas com fluorímetro e espectrofotômetro

Para a determinação da concentração absoluta de clorofila *a* foram utilizados dois métodos: a determinação por fluorescência e a por espectrofotometria do visível.

A determinação *in vitro* de clorofila *a* por fluorescência é descrita pelo método 445.0 da U. S. Environmental Protection Agency [Arar & Collins, 1997a]. Foi utilizado um fluorímetro Turner Designs® TD-700 equipado com lâmpada de mercúrio (F4T5), fotomultiplicadora sensível à radiação no vermelho (10-AU-600), filtro de excitação (CS-5-60) e filtro de emissão (CS-2-64).

A determinação da clorofila *a* por espectrometria do visível é descrita no método tricromático, que é baseado no método 446.0 da U. S. Environmental Protection Agency [Arar & Collins, 1997b]. Foi empregado um espectrofotômetro

Perkin-Elmer[®] (duplo feixe), modelo Lambda 20. Este instrumento opera na região UV/Vis (190 a 1100nm) com lâmpadas de deutério e halógena.

4.4. Extração das bandas de interesse

Uma vez que as bandas de interesse são largas quando comparadas com o alargamento experimental, uma solução para separar as bandas de diferentes origens presentes em um espectro característico do LIDAR seria subtrair, do espectro original, o espectro normalizado de uma amostra padrão do espalhamento Raman obtido em uma amostra de água padrão, bidestilada e deionizada. Entretanto, a salinidade da água do mar provoca pequenas alterações na emissão do espalhamento Raman, alterando a posição de seu pico. Portanto, para o correto processamento a partir de um sinal padrão, deve-se ajustar a posição do Raman para que este coincida com o do espectro a ser processado.

Todavia, o espectro obtido através da excitação de uma amostra de água padrão mostrou que, para o sistema LIF-LIDAR em questão, a banda de emissão gerada pelo espalhamento Raman poderia ser aproximada por uma curva gaussiana simples, parametrizável.

Sobrepondo-se uma curva gaussiana ao pico da banda de emissão do espalhamento Raman para água do mar muito límpida (isto é, oligotrófica, com pouca matéria orgânica, inclusive fitoplâncton e, portanto, pouco sinal de fluorescência de clorofila *a*) verificou-se um ajuste adequado entre as duas curvas. Neste caso, ajustando-se uma curva gaussiana ao pico da banda de emissão do espalhamento Raman (Figura 15) para cada espectro e subtraindo-se esta curva do espectro (Figura 16), conseguimos uma boa aproximação do sinal devido apenas à fluorescência.

Entretanto, o pico de espalhamento Raman encontra-se sobreposta à banda (larga) de um conjunto de fluoróforos que pode ser associada à fluorescência da Matéria Orgânica Dissolvida (MOD) e que apresenta intensidade considerável em águas mais ricas em nutrientes. A subtração desta banda, por meio da interpolação de sua contribuição na faixa de sobreposição às bandas do Raman e da fluorescência da clorofila utilizando seus pontos extremos (Figura 17), permite o emprego do ajuste da gaussiana ao pico do Raman para, por exemplo, o caso de águas costeiras.

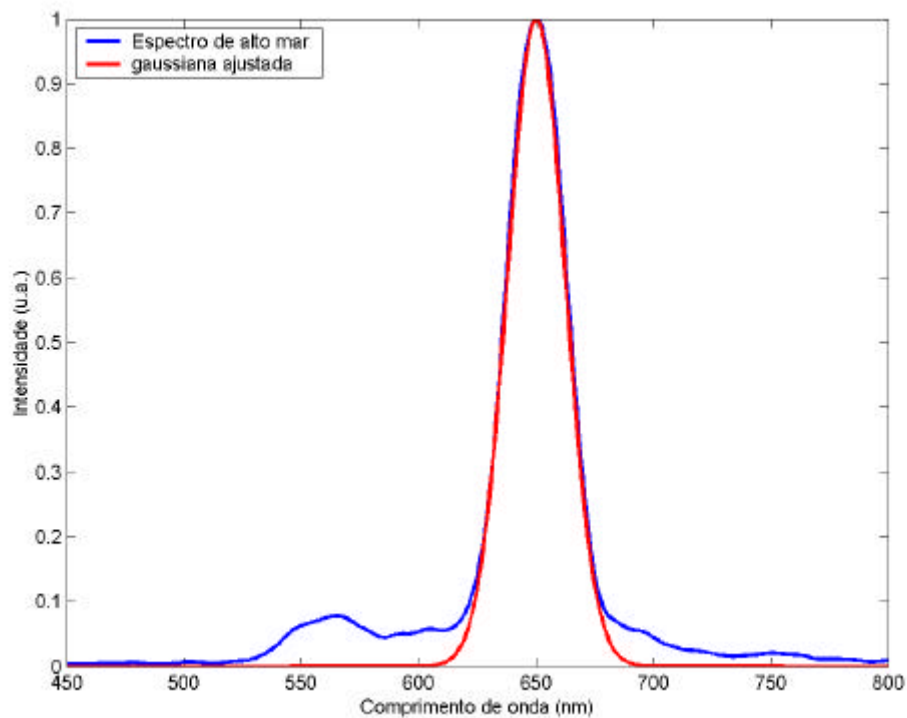


Figura 15 - Ajuste de uma curva gaussiana à banda do espalhamento Raman para águas oceânicas (oligotróficas).

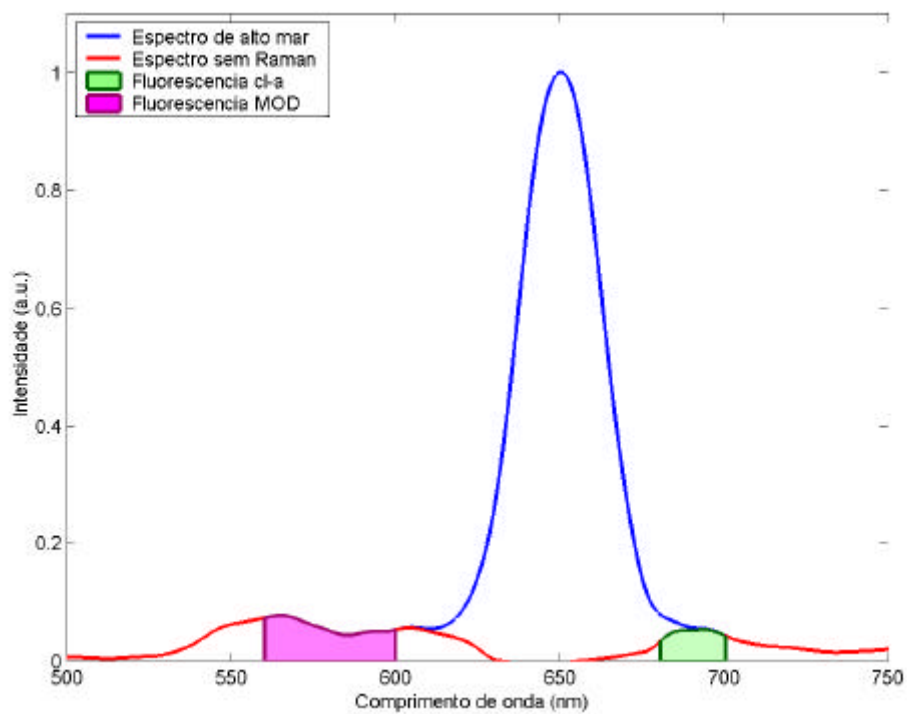


Figura 16 - Faixas de interesse das bandas de clorofila *a* e MOD após a subtração da emissão Raman.

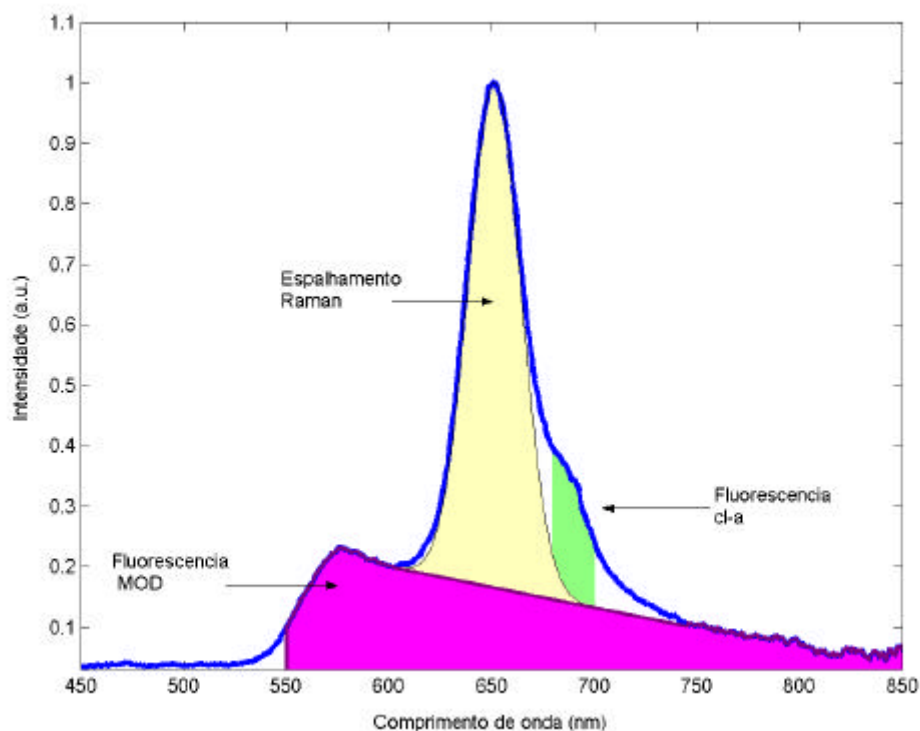


Figura 17 – Composição do espectro do LIDAR para águas costeiras.

A partir do espectro resultante após as duas subtrações (da banda MOD e da banda do espalhamento Raman), é possível calcular uma intensidade para a banda de clorofila *a* e de faixas da emissão da MOD. A intensidade da banda de emissão do Raman é calculada pela integração da curva gaussiana obtida e é este o valor utilizado para a normalização do sinal de fluorescência.

Deve-se lembrar que aquilo que está aqui identificado como MOD, não corresponde, estritamente falando, apenas a esta contribuição. Outros pigmentos, (especialmente a ficoeritrina, que apresenta banda de fluorescência centrada entre 560 e 580nm) contribuem para o sinal da faixa em questão. Entretanto, nos espectros aqui analisados, a pequena intensidade dessas bandas fizeram-nas, em geral, indistinguíveis dos ruídos ou, quando identificáveis, com contribuições desprezíveis ao total quantificado.

4.5. Estatística Espacial

Nas medidas realizadas em campo procura-se correlacionar informações espacialmente distribuídas. Para tanto, utilizam-se alguns conceitos de estatística espacial.

Um conceito chave em geoestatística é a noção de continuidade espacial, que expressa o valor provável de uma grandeza em um local particular, uma vez fornecidos valores da vizinhança ou regionais. Esta é a base para que se possa inferir, a partir dos dados coletados em pontos específicos no mar, a distribuição das grandezas de interesse na região em estudo. É importante ressaltar a “instabilidade” das condições oceânicas. Uma medida em um determinado local e hora tem, em geral, pouca representatividade quando analisado isoladamente, pois a massa d’água está em constante movimento. É a análise dos dados em conjunto que possibilitam um esclarecimento sobre as condições ambientais.

Assim, algumas técnicas criadas para utilizar estatística de segunda ordem para medir a continuidade dos dados (covariância e semivariograma) e para estimar otimamente valores de interpolação [Schowengerdt, 1997], foram aqui empregadas e estão descritas a seguir.

4.5.1. Semivariograma

Para correlacionar os valores de uma certa grandeza, medidos nos pontos x e x' emprega-se o conceito do semivariograma.

O semivariograma é definido como :

$$g(\vec{x}, \vec{x}') = \frac{1}{2} E[(z(\vec{x}) - z(\vec{x}'))^2]; \quad \text{Equação 19}$$

Para um ensemble estatístico de funções z ; onde x e x' são pontos (posições no espaço) do domínio considerado e $E[]$ denota o valor esperado. Em um modelo isotrópico (intrínseco), o ensemble apresenta as seguintes características:

$$E[z(\vec{x}) - z(\vec{x}')] = 0 \text{ e}$$

$$\frac{1}{2} E[(z(\vec{x}) - z(\vec{x}'))^2] = g(h); \quad \text{Equações 20}$$

onde $h = \|\vec{x} - \vec{x}'\|$. Isto é, neste caso o semivariograma depende apenas da distância entre os pontos.

Assim, o semivariograma expressa o quanto uma medida está correlacionada com seus vizinhos. Quanto maior o valor de γ , menor a correlação. O valor de γ tende, em geral, a um limite, gerando a partir de então um platô. A distância onde este limite é alcançado é conhecida por comprimento de correlação. Isto é, a partir desta separação os dados estariam descorrelacionados.

Uma proposição é que se possa ajustar um semivariograma “teórico” descrevendo os correlacionamentos em uma certa região. Este semivariograma, portanto, representaria o comportamento da distribuição da grandeza medida. A escolha desta função a partir dos dados experimentais (o semivariograma “experimental”, descrito na equação 19) é uma “aposta” em um determinado modelo. Esta escolha será tanto melhor quanto maior o número e mais representativos forem os dados experimentais.

4.5.2. Kriging

Para estimar o valor de uma variável em pontos do espaço onde não foi medida, isto é, interpolar valores para medidas referenciadas no espaço, é comum a utilização da técnica conhecida com *kriging* [Chilès & Delfiner, 1999]. *Kriging* implica em aplicar a metodologia conhecida como *Best Linear Unbiased Estimation* (BLUE) para funções intrínsecas.

Um estimador linear significa simplesmente um método para estimar o valor em um ponto não medido a partir da combinação linear dos n valores medidos:

$$\hat{z}_0 = \sum_{i=1}^n I_i z(\vec{x}_i); \quad \text{Equação 21}$$

A solução passa, portanto, por selecionar o melhor conjunto de coeficientes λ .

É possível resolver um sistema que apresente estimativa de erro igual a zero

$$E[\hat{z}_0 - z(\vec{x}_0)] = \sum I_i m - m = \left(\sum I_i - 1 \right) m = 0; \quad \text{Equação 22}$$

(onde o valor da média m não é especificado) e variância mínima

$$\min\left(E\left[\left(\hat{z}_0 - z(\bar{x}_0)\right)^2\right]\right) = \min\left(-\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \mathbf{I}_i \mathbf{I}_j \mathbf{g}\left(\|\bar{x}_i - \bar{x}_j\|\right) + 2\sum_{i=1}^n \mathbf{I}_i \mathbf{g}\left(\|\bar{x}_i - \bar{x}_0\|\right)\right); \quad \text{Equação 23}$$

utilizando-se multiplicadores de Lagrange. Assim, as condições necessárias para esta minimização são dadas pelo seguinte sistema de *kriging* linear de $n+1$ equações e $n+1$ incógnitas:

$$-\sum_{j=1}^n \mathbf{I}_j \mathbf{g}\left(\|\bar{x}_i - \bar{x}_j\|\right) + \mathbf{n} = -\mathbf{g}\left(\|\bar{x}_i - \bar{x}_0\|\right), i = 1, 2, \dots, n; \quad \text{Equações 24}$$

$$\sum_{j=1}^n \mathbf{I}_j = 1, \text{ sendo } v \text{ um multiplicador de Lagrange.}$$

Deste modo, o problema se transfere para a escolha adequada da função do semivariograma γ , teórico, a partir dos dados experimentais, conforme discutido na seção anterior [Kitanidis, 1997].

Dentro da proposta de construir um mapa sinóptico a partir de medidas efetuadas com o LIDAR-PUC e com o intuito de compreender os fundamentos do método, foram desenvolvidas rotinas em matlab para o cálculo de *kriging* simples (onde todos os pontos do conjunto de dados são considerados para a estimativa de cada ponto do *grid*) para um conjunto de dados georeferenciados. Foi desenvolvida uma função para o cálculo do correlograma $C(h)$ ($C(h) = 1 - \gamma(h)/R(0)$, onde $R(0)$ é a variância) de um conjunto de pontos experimentais. A este correlograma foi ajustada uma função exponencial; isto é, o modelo de dados utilizados foi o exponencial. Outra função implementada calcula, por meio do método de multiplicadores de Lagrange, os valores estimados para uma malha de pontos a serem interpolados.

Para comparação dos resultados, foram também gerados os gráficos de interpolação para os mesmos conjuntos de dados utilizando-se as rotinas disponibilizadas no pacote The GLOBEC *Kriging* Software Package - EasyKrig2.1, May 1, 2000 [Chu & Hole, 2000]. Neste caso, o modelo de semivariograma utilizado foi escolhido minimizando-se os erros residuais e foi utilizado o método de *kriging* ordinário (considera-se para cálculo apenas os pontos a um determinado raio de cada ponto a ser estimado).

4.5.3. Coeficiente de correlação e coeficiente de correlação localizado

A correlação entre os valores de concentrações relativas de clorofila a e MOD foi calculada empregando-se o coeficiente de correlação, que é a medida normalizada definida como

$$S(v1, v2) = \frac{C(v1, v2)}{\sqrt{C(v1, v1)C(v2, v2)}}; \quad \text{Equação 25}$$

,

Onde $C(v1, v2)$ é a covariância entre as variáveis $v1$ e $v2$.

A covariância é a medida da relação linear entre variáveis e é definida, para duas variáveis $v1$ e $v2$ como

$$C(v1, v2) = \frac{1}{N} \sqrt{\sum_{i=1}^N (v1_i - m1)(v2_i - m2)}; \quad \text{Equação 26}$$

,

onde $m1$ é a média de $v1$, $m2$ a média de $v2$ e $v1_i$ e $v2_i$ são os valores observados das variáveis $v1$ e $v2$.

Para analisar a variação espacial da correlação entre as grandezas, o seguinte método foi desenvolvido: para cada ponto amostrado foram agrupadas as medidas realizadas a uma distância menor que um valor pré-estipulado (por exemplo, 550m) do ponto em questão. O coeficiente de correlação foi calculado para cada um desses conjuntos e associado ao ponto central, representando uma correlação localizada.

4.6. Fator de ajuste para equação linear

Ao ajustar uma reta para descrever a relação entre duas grandezas, é necessário avaliar o quão adequado é este ajuste. Neste trabalho, utilizou-se o fator de ajuste R^2 , conforme descrito abaixo, para avaliar a adequação desses ajustes lineares.

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2}{\left(\sum_{i=1}^n y_i^2 \right) - \left[\left(\sum_{i=1}^n y_i \right)^2 / n \right]}; \quad \text{Equação 27}$$

Onde n é o número de medidas, y_i são os valores medidos da grandeza apresentada no eixo vertical e \hat{y}_i são os valores calculados pela reta ajustada para os pontos do eixo horizontal associados aos valores y_i .

4.7. Desconvolução de espectros

Nosso conhecimento é freqüentemente definido pelos limites de resolução de nossos equipamentos. Através dos métodos modernos de restauração, foi aberto o acesso a informações que de outra forma estariam inacessíveis.

Os alargamentos provocados pela própria natureza do sinal ou pelo equipamento resultam, em geral, na convolução do espectro original $o(x)$ com uma função de espalhamento $s(x)$. Isto é

$$i(x) = \int_{-\infty}^{\infty} s(x - x')o(x')dx'; \quad \text{Equação 28}$$

onde $i(x)$ é o espectro observado.

O objetivo da desconvolução é recuperar o espectro original $o(x)$ a partir do espectro observado $i(x)$ e do conhecimento da função de espalhamento $s(x)$. É interessante notar que, no espaço de Fourier, a equação acima é transformada para

$$I(k) = S(k)O(k); \quad \text{Equação 29}$$

e portanto,

$$O(k) = \frac{I(k)}{S(k)}; \quad \text{Equação 30}$$

O que seria a resposta para nossa indagação. Entretanto, ao se adicionar ruído na composição do sinal observado o sistema passa a ser mal posto (não tem solução, ou a solução não é única, ou a solução não depende continuamente dos dados), ou na melhor das hipóteses, não será bem condicionado, isto é, seu resultado será muito sensível a pequenas flutuações nos dados.

O resultado, considerando a inclusão de ruído aditivo seria

$$I(k) = S(k)O(k) + R(k) \Rightarrow O(k) = \frac{I(k) - R(k)}{S(k)} = \frac{I(k)}{S(k)} - \frac{R(k)}{S(k)}; \text{Equação 31}$$

Este resultado é a solução ideal subtraída de um fator devido à desconvolução do ruído. Entretanto, a função alargamento é caracterizada justamente por suas baixas frequências e pela pouca contribuição de altas frequências (afinal, está justamente “alargando” o espectro original). Desta forma, este fator amplifica as altas frequências do ruído, tornando o sinal totalmente deformado.

Para tratar estas limitações foram desenvolvidos métodos para se aproximar de maneira mais segura do espectro original.

O método de Van Cittert é um método linear iterativo que considera o espectro observado como sendo uma primeira aproximação do espectro ideal. É realizada a convolução desta primeira aproximação com a função de espalhamento e a diferença deste resultado com o espectro observado é utilizada para se construir o espectro da próxima iteração:

$$\begin{aligned} \hat{o}^{(1)}(x) &= \hat{o}^{(0)}(x) + [i(x) - s(x) \otimes \hat{o}^{(0)}(x)] \text{ e, sucessivamente,} \\ \hat{o}^{(k+1)}(x) &= \hat{o}^{(k)}(x) + [i(x) - s(x) \otimes \hat{o}^{(k)}(x)]; \end{aligned} \quad \text{Equação 32}$$

Infelizmente, este método simples costuma levar a resultados não físicos (por exemplo, resultados negativos em espectros onde isto não é fisicamente possível) e tem sua aplicabilidade reduzida.

O método de Jansson [Jansson, 1997], não linear, é baseado no método de Van Cittert. Um parâmetro de relaxação é introduzido para calibrar a contribuição das diferenças calculadas a partir da última aproximação no espectro da nova iteração.

$$\hat{o}^{(k+1)}(x) = \hat{o}^{(k)}(x) + r(\hat{o}^{(k)})[i(x) - s(x) \otimes \hat{o}^{(k)}(x)]; \quad \text{Equação 33}$$

Para o truncamento de partes não físicas da solução pode-se utilizar simplesmente (para o caso de valores de absorvância, por exemplo)

$$r[\hat{o}^{(k)}] = \begin{cases} r_0 & 0 \leq \hat{o}^{(k)} \leq 1, \\ 0 & \text{outrossim} \end{cases}; \quad \text{Equação 34}$$

Ou seja, um parâmetro fixo, diferente de zero, para os resultados fisicamente possíveis e valor zero para os outros.

Com esta fórmula, entretanto, uma correção excessiva que seria ajustada em iterações subseqüentes passa a não mais se alterar pois seu coeficiente será sempre zero.

No lugar deste corte abrupto no termo de correção, Jansson introduziu o conceito de uma função de relaxação. Esta função modula o termo de correção de tal forma que este assume se maior valor no centro da região fisicamente realizável e cai a zero em seus limites. Além disso, considerou que quanto mais discrepante da realidade física, maior deveria ser a correção “reversa”. Assim, a função de relaxação assume valores negativos para valores além dos limites físicos.

Para o caso da absorbância, o autor sugere a função triangular

$$r[\hat{o}^{(k)}] = r_0 \left[1 - 2 \left| \hat{o}^{(k)}(x) - \frac{1}{2} \right| \right]; \quad \text{Equação 35}$$

Para os espectros de fluorescência do sistema LIDAR-PUC, utilizamos uma função de relaxação

$$r[\hat{o}^{(k)}] = r_0 \left[1 - e^{-\hat{o}^{(k)}(x)/a} \right]; \quad \text{Equação 36}$$

uma vez que não há limite superior claramente estabelecido.

Como critério de parada para as iterações foi utilizado como parâmetro a soma dos quadrados das diferenças entre o valor do pixel do espectro obtido e valor do pixel obtido com a convolução do espectro resultado da desconvolução pela função de transferência.

$$d = \sqrt{\sum \left([i(x) - s(x) \otimes \hat{o}^{(k)}(x)]^2 \right)}; \quad \text{Equação 37}$$

No processamento dos espectros para realização da desconvolução pelo método de Jansson, o sinal do pulso do laser retroespalhado elasticamente e detectado pelo equipamento foi utilizado como a função de transferência do sistema de detecção (Figura 19). Este sinal eventualmente aparece no espectro ainda que se utilize um filtro (Figura 18) para eliminá-lo do espectro, em virtude

de sua alta intensidade. Inclusive, o que se observa é apenas uma pequena porção da radiação que, por reflexões, encontra algum espaçamento no posicionamento do filtro e logra alcançar o detector.

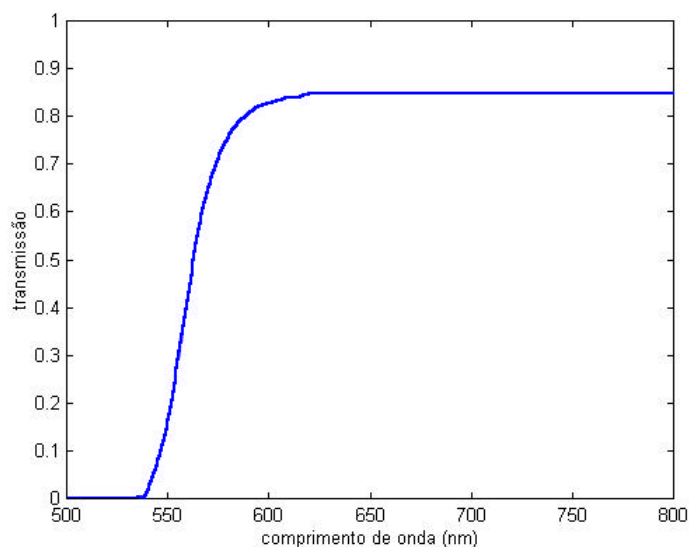


Figura 18 – Curva de transmissão do filtro QC13, utilizado para impedir que a radiação do 2º harmônico do laser de Nd-YAG atinja o detector.

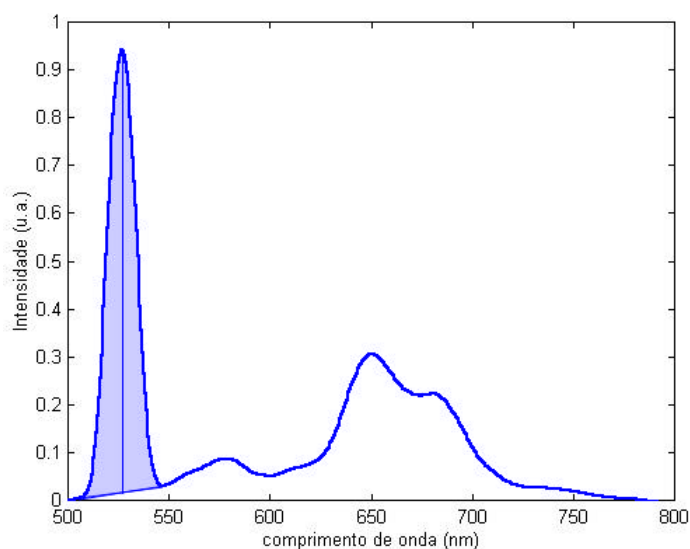


Figura 19 – Espectro do LIDAR, com presença da radiação do laser retroespalhada elasticamente (área em destaque). O pico do laser foi utilizado como função de transferência do sistema de detecção.

A Figura 20 apresenta o resultado de uma desconvolução. O espectro original, o espectro corrigido em relação à distorção gerada pelo filtro QC13 e o espectro desconvoluído e corrigido são apresentados em conjunto. É interessante

destacar algumas ocorrências: a maior separação entre os picos do espalhamento Raman da água (3) e da fluorescência da clorofila *a* (4) e o aparecimento de um pico não identificado em torno de 615nm (2). A banda em 570nm (1) sobreposta à da MOD está, em geral, associada à fluorescência da ficoeritrina.

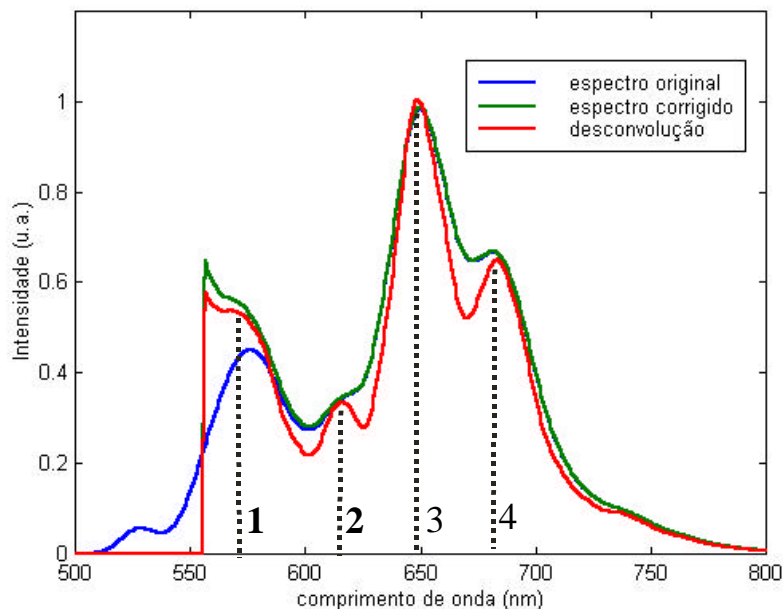


Figura 20 – Espectro original, espectro corrigido pela distorção do filtro QC13 e espectro desconvoluído e corrigido.

Em que pese os bons resultados alcançados em um certo conjunto de espectros, para o nível de ruído da maior parte dos espectros obtidos, e levando-se em conta a natureza das grandezas com que se trabalhou (bandas largas), o resultado dos processamentos para obtenção da concentração relativa de clorofila *a* não apresentou substancial melhor ajuste aos resultados obtidos para a concentração absoluta de clorofila *a*, quando se utilizou espectros desconvoluídos pelo método aqui apresentado. Assim, a desconvolução de espectros não foi inserida no processamento dos espectros para obtenção dos parâmetros de interesse.