

# Sensoriamento Remoto a Laser de Aerossóis e Gases Traço em uma Refinaria de Petróleo

Renata F da Costa

Prof. Dr. Eduardo Landulfo

Prof Dr. Roberto Guardani

Janeiro, 2013

# Introdução



- Como medir o volume de material particulado emitido na chama?
- Como monitorar a dispersão desse material?
- Por que é importante?

# Introdução

- Por que é importante?
- Crescente a preocupação com emissões atmosféricas cuja presença pode resultar na formação de uma série de substâncias gasosas poluentes e na formação de aerossóis.
- No Brasil as emissões atmosféricas pelas refinarias de petróleo estão dentro de padrões aceitos internacionalmente [AP-42 (1995)].
- É necessário o acompanhamento das tendências em termos de controle de emissões.

# Introdução

- Como medir o volume de material particulado emitido na chama?
- Como monitorar a dispersão desse material?
- Sistema LIDAR (Centro de Capacitação e Pesquisa em Meio Ambiente – CEPEMA)



# Introdução

- Sistema LIDAR?
- Sensoriamento Remoto – evita problemas existentes ao acesso direto as chaminés.
- Medição da concentração de poluentes na chama [Frejafon et al. (1998), Fredriksson et al. (1979)],
- Monitoramento da dispersão dos poluentes,
- Integração com o sistema de instrumentação e controle.
- Tudo isso em tempo real!
- Uma ferramenta única.



FREDRIKSSON, K. et al. Lidar system applied in atmospheric pollution monitoring. *The European Physical Journal D - Atomic, Molecular, Optical and Plasma Physics*, v. 18, n. 17, p. 2998-3003, 1979.

FREJAFON, E. et al. Laser applications for atmospheric pollution monitoring. *The European Physical Journal D - Atomic, Molecular, Optical and Plasma Physics*, v. 4, n. 2, p. 231-238, 1998.

# Justificativa

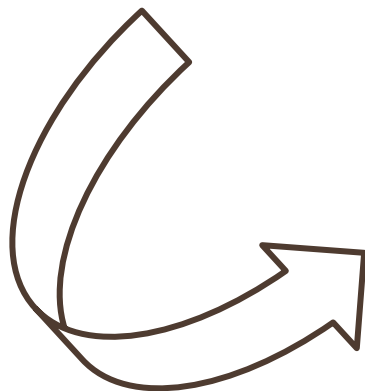
- Um passo importante, não somente do ponto de vista tecnológico, mas como recurso para tratar de problemas de emissões que poderão surgir.

IPEN (CLA)

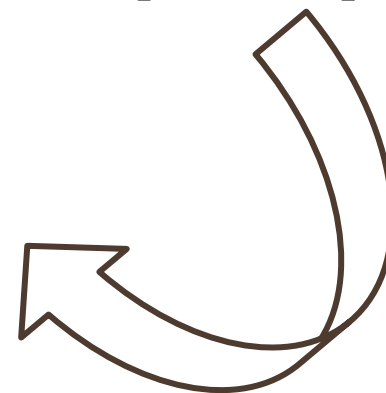
Competências: lasers e LIDAR

POLI (PQI)

Competências: química e processos



DOUTORADO



CEPEMA

Competências: poluição e meio ambiente



# Objetivo

- Desenvolvimento de uma ferramenta que possa ser usada para medir remotamente a concentração de material particulado emitido por complexos industriais e até seguir a sua dispersão.
  - Determinar a distribuição de tamanho de partículas provenientes da chaminé da Refinaria Presidente Bernardes em Cubatão utilizando métodos de inversão.



# Objetivos

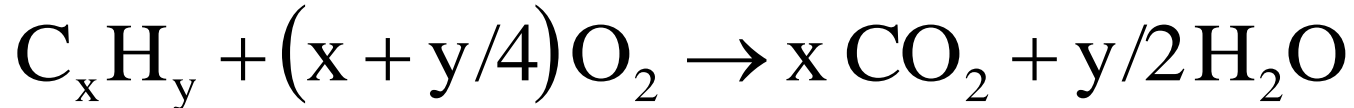




# Fundamentação Teórica

## Formação da Fuligem em Sistemas de Combustão

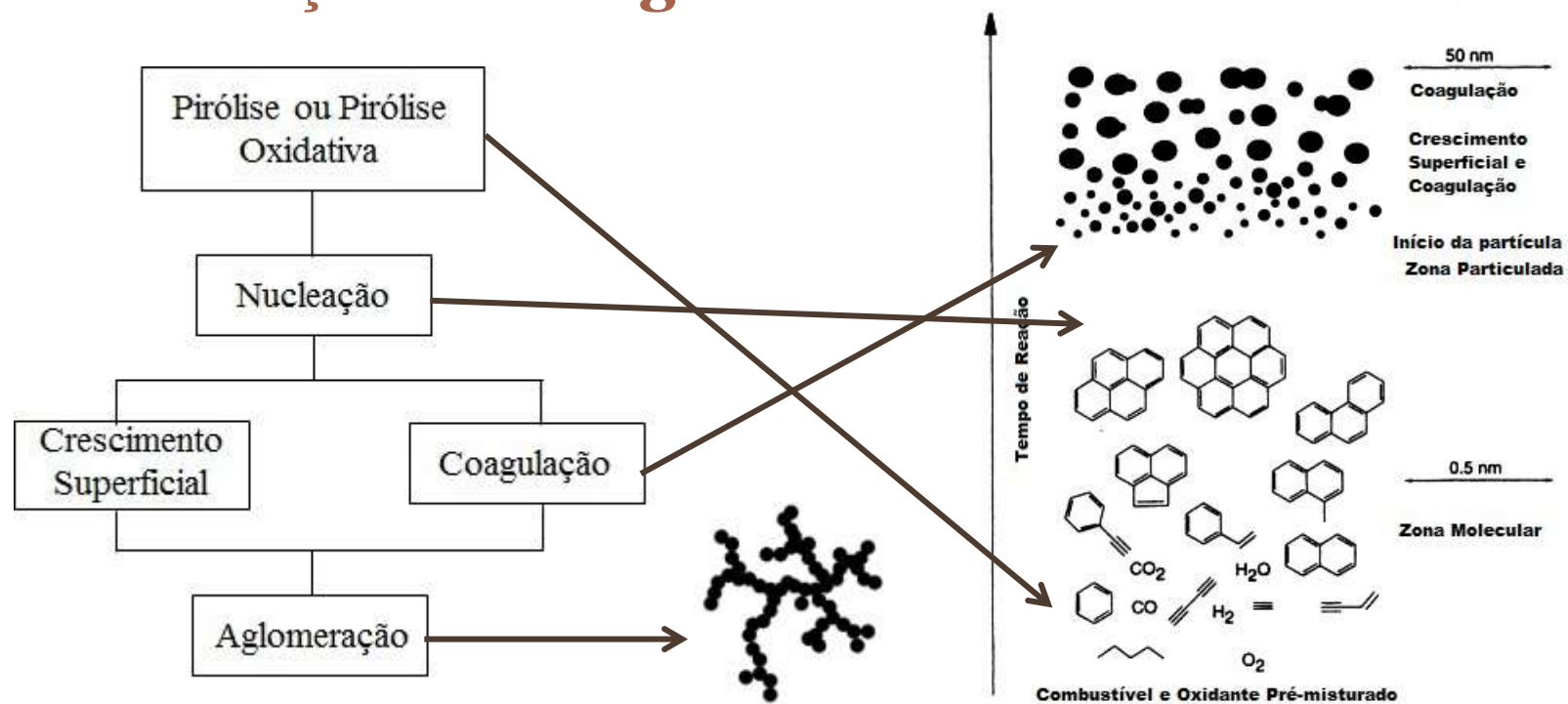
- Sob condições ideais, a combustão de hidrocarbonetos leva a formação, principalmente, de dióxido de carbono e água [BOCKHORN (1994)].



- Na prática, se o oxigênio presente na combustão não é suficiente para converter o combustível em dióxido de carbono e a água serão formados outros produtos tais como o monóxido de carbono, hidrogênio, hidrocarbonetos e fuligem.

# Fundamentação Teórica

## Formação da Fuligem em Sistemas de Combustão

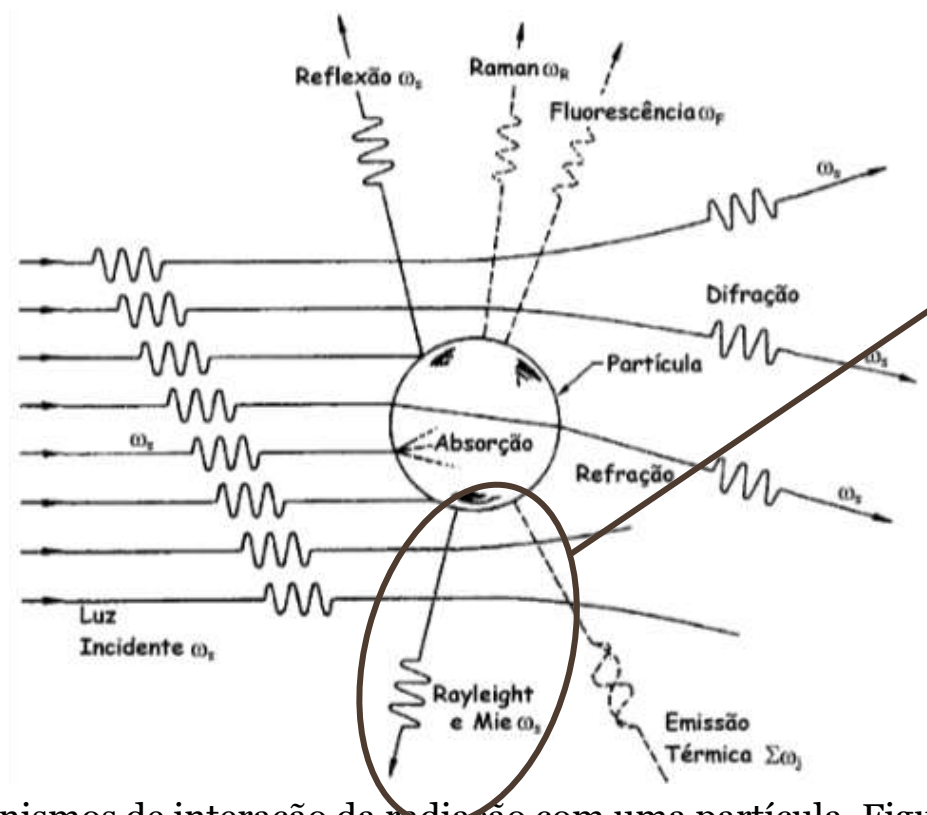


Processo de formação da fuligem.  
Figura adaptada de [SMITH (1981)]

Formação de partículas em misturas homogêneas(chamas pré-misturadas). Figura adaptada de [BOCKHORN (1994)]

# Fundamentação Teórica

## Espalhamento de Luz em Moléculas e Partículas



Rayleigh-Debye-Gans /  
Agregado Fractal

Mecanismos de interação da radiação com uma partícula. Figura adaptada de [SEINFELD e PANDIS (1998)]

# Fundamentação Teórica

## Espalhamento de Luz em Moléculas e Partículas

- Espalhamento Rayleigh
- Partículas esféricas menores que o comprimento de onda incidente  $x \ll 1$
- Intensidade do Espalhamento Rayleigh

$$I(r, \theta, \lambda) = \frac{I_0}{r^2} \eta^2 \frac{32\pi^4}{3\lambda^4} P(\theta)$$

- Coeficiente de Espalhamento para a Teoria Rayleigh

$$\beta_s = \frac{24\pi^3 (n^2 - 1)^2}{\lambda^4 N_s (n^2 + 2)^2} \left( \frac{6 + 3\rho}{6 - 7\rho} \right)$$

# Fundamentação Teórica

## Espalhamento de Luz em Moléculas e Partículas

- Espalhamento Mie
- Partículas esféricas com raio da ordem de grandeza do comprimento de onda incidente  $x \approx 1$
- Fatores de Eficiência Mie

$$Q_{ext}(m, x) = \frac{2}{x^2} \sum_{i=1}^{\infty} (2i + 1) \operatorname{Re}[a_i(m, x) + b_i(m, x)]$$

$$Q_{scat}(m, x) = \frac{2}{x^2} \sum_{i=1}^{\infty} (2i + 1) \left[ |a_i(m, x)|^2 + |b_i(m, x)|^2 \right]$$

$$Q_{back}(m, x) = \left| \frac{1}{x^2} \sum_{i=1}^{\infty} (2i + 1) (-1)^i [a_i(m, x) + b_i(m, x)] \right|^2$$



# Fundamentação Teórica

## Espalhamento de Luz em Moléculas e Partículas

- Espalhamento Mie
- Coeficiente de Espalhamento para a Teoria Mie

$$\beta_s(m, \lambda) \equiv \frac{\lambda^3}{8\pi^2} \int_{x_1}^{x_2} x^2 Q_{scat}(m, x) N(x) dx$$

# Fundamentação Teórica

## Espalhamento de Luz em Moléculas e Partículas

- Espalhamento Rayleigh-Debye-Gans / Fractal Aggregate (RDG/FA)
- Baseada nos métodos escritos por Freltoft et al. [FRELTOFT, KJEMS e SINHA (1986)], Jullien e Botet [JULLIEN e BOTET (1987)], Lin et al. [LIN et al. (1989)], Martin e Hurd [MARTIN e HURD (1987)], além de Dobbins e Megaridis [DOBBINS e MEGARIDIS (1991)], Köylü e Faeth [KÖYLÜ e FAETH (1994)].

FRELTOFT, T.; KJEMS, J. K.; SINHA, S. K. Power-law correlations and finite-size effects in silica particle aggregates studied by small-angle neutron scattering. *Phys. Rev. B*, v. 33, p. 269-275, 1986

JULLIEN, R.; BOTET, R. *Aggregation and Fractal Aggregates*. [S.l.]: World Scientific, 1987..

LIN, M. Y. et al. Universality of fractal aggregates as probed by light scattering. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*, v. 423, n. 1864, p. 71-87, 1989.

MARTIN, J. E.; HURD, A. J. Scattering from fractals. *Journal of Applied Crystallography*, v. 20, n. 2, p. 61-78, 1987.

DOBBINS, R. A.; MEGARIDIS, C. M. Absorption and scattering of light by polydisperse aggregates. *Appl. Opt.*, v. 30, n. 33, p. 4747-4754, 1991.

KÖYLÜ, U. O.; FAETH, G. M. Radiative properties of flame-generated soot. *Journal of Heat Transfer*, v. 115, n. 2, p. 409-417, 1993.

# Fundamentação Teórica

## **Espalhamento de Luz em Moléculas e Partículas**

- Espalhamento Rayleigh-Debye-Gans / Fractal Aggregate (RDG/FA)
- Principais premissas:
  - Partículas primárias esféricas têm diâmetros constantes;
  - Partículas primárias possuem índice de refração uniforme;
  - Partículas primárias apenas tocam umas as outras e
  - Agregados são objetos de massa fractal.

# Fundamentação Teórica

## Espalhamento de Luz em Moléculas e Partículas

- Espalhamento Rayleigh-Debye-Gans / Fractal Aggregate (RDG/FA)
- Aproximação da massa fractal

$$N = k_f \left( \frac{R_g}{d_p} \right)^{D_f}$$

Fuligem:  $D_f = 1,77$  e  $k_f = 8,1$

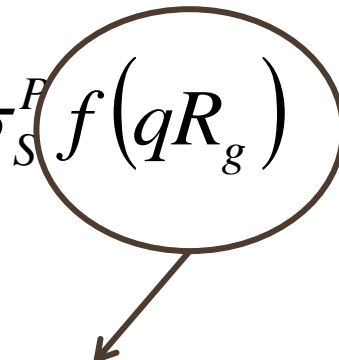
- Seção de Espalhamento para Partículas Primárias (Rayleigh)

$$\sigma_s^p = \frac{2\lambda^2 x^6 \left| \frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right|^2}{3\pi}$$

# Fundamentação Teórica

## Espalhamento de Luz em Moléculas e Partículas

- Espalhamento Rayleigh-Debye-Gans / Fractal Aggregate (RDG/FA)
- Seção de Espalhamento para agregado de um determinado tamanho

$$\sigma_s^a(\theta) = N^2 \sigma_s^F f(qR_g)$$


Fator de Forma



# Fundamentação Teórica

## Espalhamento de Luz em Moléculas e Partículas

- Espalhamento Rayleigh-Debye-Gans / Fractal Aggregate (RDG/FA)

- Fator de Forma

Regime Guinier

$$f(qR_g) = \exp\left(\frac{(qR_g)^2}{3}\right)$$

Regime Exponencial

$$f(qR_g) = (qR_g)^{-D_f}$$

- Seção de Espalhamento para a Teoria RDG/FA

$$\sigma_s^a = N^2 \sigma_s^p g(\lambda, R_g, D_f)$$

# Técnica LIDAR

## LIDAR Elástico

$$P(r) = P_0 \frac{c\tau}{2} A_r \frac{\beta(r)}{r^2} \exp \left[ -2 \int_0^r \alpha(r') dr' \right]$$

- Uma quantidade medida, duas grandezas físicas obtidas
- Solução: Método de Klett [KLETT, 1981]

$$\beta_{aer}(r) = \frac{S(r) \exp \left\{ -2 \int_{r_0}^r [\text{LR}_{aer}(r') - \text{LR}_{mol}] \beta_{mol}(r') dr' \right\}}{\frac{S(r_0)}{\beta_{aer}(r_0) + \beta_{mol}(r_0)} - 2 \int_{r_0}^r \text{LR}_{aer}(r') S(r') T(r', r_0) dr'} + \beta_{mol}(r)$$

$$T(r', r_0) = \exp \left\{ -2 \int_{r_0}^{r'} [\text{LR}_{aer}(r'') - \text{LR}_{mol}] \beta_{mol}(r'') dr'' \right\}$$

# Técnica LIDAR

## LIDAR Elástico

- Razão LIDAR (LR)

$$LR = \frac{\alpha(r)}{\beta(r)}$$

- Parâmetro crítico: depende de propriedades físicas, químicas e morfológicas das partículas.

# Técnica LIDAR

## Distribuição de tamanho das Partículas

- Equações integrais de Fredholm do primeiro tipo

$$g_j(\lambda_i) = \int_{r_{\min}}^{r_{\max}} K_j(m, r, \lambda_i) f(r) dr \quad (1)$$

Dados ópticos (experimentais)

Funções do kernel (teóricos)

Distribuição dos tamanhos das partículas

- Não pode ser resolvida analiticamente [TWOMEY (1977)]
- Problema inverso mal-posto (incompletude das informações, não unicidade das soluções e instabilidade das soluções.)

# Técnica LIDAR

## Distribuição de tamanho das Partículas

- Nessa abordagem [VESELOVSKII (2002)], **(1)** fica

$$g_p^\delta = \int_{r_{\min}}^{r_{\max}} K_p(m, r) f^\delta(r) dr \quad \mathbf{(2)}$$

- **(2)** pode ser aproximada por uma soma de funções de base B – spline  $B_j$

$$f^\delta(r) = \tilde{f}^\delta(r) + \varepsilon = \sum_j C_j B_j dr + \varepsilon \quad \mathbf{(3)}$$

Constantes chamadas de coeficientes de ponderação



# Técnica LIDAR

## Distribuição de tamanho das Partículas

- Os coeficientes de ponderação, agora apresentados em forma de vetor, são dados por

$$C = A^{-1} g^{\delta} + \varepsilon \quad (4)$$

- Os elementos da matriz A são dados por

$$A_{pj} = \int_{r_{\min}}^{r_{\max}} K_p(m, r) B_j(r) dr$$

- O problema de inversão torna-se um problema de determinação dos coeficientes de ponderação

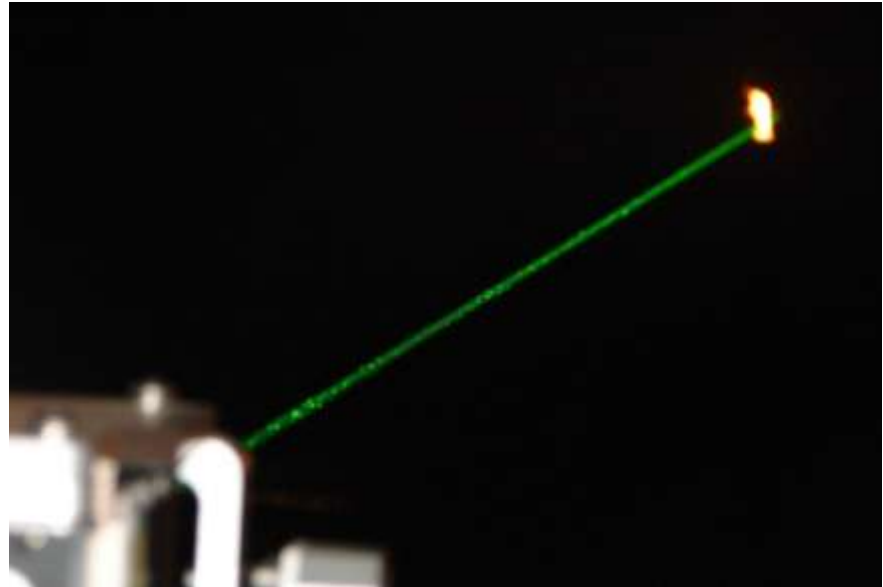
# Técnica LIDAR

## Distribuição de tamanho das Partículas

- A solução de (4) é, geralmente instável segundo a própria definição de problema mal-posto [TWOMEY (1977), WEITKAMP (2005), VESELOVSKII (2002)].  
Consequentemente não é possível reconstruir a solução exata de  $f$ .
- Essa instabilidade pode ser suprimida pela regularização ou suavização da matriz de ponderação.

# Materiais e Métodos

## Materiais



# Materiais e Métodos

## Materiais

<b>Laser</b>	
<b>Tipo</b>	<b>Nd:YAG (ICE 450/CFR)</b>
<b>Comprimento de onda</b>	<b>355, 532, 1064 nm</b>
<b>Energia de Pulso</b>	<b>100 mJ (355), 200 mJ (532) e 400 mJ (1064)</b>
<b>Frequência</b>	<b>20 Hz</b>
<b>Duração do pulso</b>	<b>(7 ± 2) ns</b>
<b>Receptor</b>	
<b>Telescópio</b>	<b>Cassegraniano 150 mm</b>
<b>Razão focal</b>	<b>4,5</b>
<b>Campo de visão</b>	<b>2 mrad</b>
<b>Registrador Transiente</b>	<b>Licel (TR20-80) 10 – 250 MHz</b>
<b>Sistema desenvolvido pela <i>Raymetrics S. A.</i></b>	

# Materiais e Métodos

## Métodos

- Aquisição dos dados será feita direcionando o sistema LIDAR para uma chaminé industrial da Refinaria de Petróleo Presidente Bernardes (RPBC) da Petrobras.
- Serão realizadas medições utilizando os três comprimentos de onda do sistema para obter os parâmetros ópticos (coeficientes de retroespalhamento e extinção) necessários para o cálculo da distribuição de tamanho das partículas de fuligem proveniente de tal chaminé.

# Materiais e Métodos

## Métodos

- A rotina de análise será feita segundo trabalhos realizados por [VESELOVSKII (2002)], [BÖCKMANN e WAUER (2001)], [VESELOVSKII et al. (2012)], entre outros que utilizaram métodos de inversão para calcular parâmetros de aerossóis atmosféricos.
- O grande desafio deste projeto será adaptar as rotinas desenvolvidas por esses autores, que trabalham com aerossóis atmosféricos, ao objeto de estudo apresentado aqui, sendo ele, os aerossóis provenientes de chaminés industriais.

BÖCKMANN, C.; WAUER, J. The influence of spheroids on the inversion in the retrieval of microphysical particle parameters from lidar data. *Proceedings of SPIE*, v. 4150, p. 282-289, 2001.

VESELOVSKII, I. et al. Linear estimation of particle bulk parameters from multi-wavelength lidar measurements. *Atmospheric Measurement Techniques*, v. 5, p.1135-1145, 2012.

# Cronograma Futuro

## **Levantamento Bibliográfico**

- Formação de fuligem em sistemas de combustão, espalhamento de luz em moléculas, partículas esféricas e agregados.

## **Melhorias no Sistema LIDAR**

- Diminuir ao máximo o ruído do sinal e as incertezas na medida.

## **Estágio no Exterior**

- Universidade de Bremen, na Alemanha, sob a tutela do Dr. Thomas Wriedt especialista em modelos ópticos de espalhamento de luz.

## **Desenvolvimento de Rotina de Análises**

- Após o estágio na Alemanha e com as informações adquiridas ao longo do período, começará a fase de construção da rotina de análise dos dados.