

Rodrigo Sérgio Tiedt

**EFEITO DA RADIAÇÃO ULTRAVIOLETA NA FORMAÇÃO
DE NÚCLEOS DE CONDENSAÇÃO DE NUVENS EM
MISTURAS DE ÁGUA E DIMETIL SULFETO**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Santa Catarina para obtenção de Grau de Mestre em Física.

Orientador: Prof. Dr. Lucio Sartori
Farenzena

Coorientador: Prof. Dr. Manoel
Gustavo Petrucelli Homem

Florianópolis - SC
2015

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Tiedt, Rodrigo Sérgio

Efeito da radiação ultravioleta na formação de núcleos de condensação de nuvens em misturas de água e dimetil sulfeto / Rodrigo Sérgio Tiedt ; orientador, Lucio Sartori Farenzena ; coorientador, Manoel Gustavo Petrucelli Homem. - Florianópolis, SC, 2015.
93 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro de Ciências Físicas e Matemáticas. Programa de Pós-Graduação em Física.

Inclui referências

1. Física. 2. Núcleos de Condensação de Nuvens. 3. Dimetil sulfeto DMS. 4. Espectrometria de massa. 5. Fotofragmentação. I. Farenzena, Lucio Sartori. II. Homem, Manoel Gustavo Petrucelli. III. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Física. IV. Título.

FOLHA DE APROVAÇÃO DA BANCA

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço meus familiares por todo apoio e incentivo que me deram durante toda a minha vida. E também a Adriane, que tem sido uma companheira indispensável nos últimos anos de minha vida.

Aos professores, Dr. Lucio Sartori Farenzena, que me orientou durante o mestrado, Dr. Manoel Gustavo Petrucelli Homem, que me coorientou, Dr. Renato Ramos da Silva, que colaborou com discussões de meteorologia e o Dr. Reinaldo Haas, que colaborou com o grupo e sempre nos manteve cativados pelo tema devido ao seu entusiasmo.

Ao Centro Nacional de Pesquisa em Materiais – CNPEM, principalmente ao Laboratório Nacional de Luz Síncrotron – LNLS, por proporcionar as condições necessárias para a realização do experimento, e da pesquisa desenvolvida nesta dissertação.

Ao professor Dr. Henrique de Melo Lisboa (ENS/UFSC), Leonardo Hoinaski (doutorando ENS/UFSC) e Mariane Scheffer (graduanda ENS/UFSC), do Laboratório de Controle e Qualidade do Ar do departamento de Engenharia Sanitária da UFSC (ENS/UFSC), pelas coletas de água de chuva.

Ao professor Dr. Luiz Augusto Santos Madureira (QMC/UFSC) e Vânia Ribeiro (doutoranda QMC/UFSC) do departamento de Química da UFSC (QMC/UFSC) pelas análises químicas realizadas.

A Universidade Federal de Santa Catarina, que com sua estrutura patrimonial e humana, me deu toda a estrutura necessária para minha formação da graduação a pós-graduação. Agradeço especialmente ao coordenador da pós-graduação prof. Dr. Luis Guilherme de Carvalho Rego e ao servidor Antonio Marcos Machado.

A todos os meus professores de ensino básico, graduação, pós-graduação e aos meus amigos que sempre me apoiaram e incentivaram a cada vez alçar voos maiores, em especial Marcelo Girardi Schappo e Maurício Girardi Schappo, que me ajudaram nas discussões de física das disciplinas do mestrado e do experimento realizado.

A CAPES, CNPQ e FEESC, pelo apoio financeiro.

RESUMO

Diversos pesquisadores estudaram nas últimas décadas o papel de aerossóis atmosféricos no processo de formação de gotículas de chuva, sendo assim chamados de núcleos de condensação de nuvens (NCN). Sabe-se que compostos de enxofre presentes na atmosfera tem forte atuação como NCN, sendo que a principal origem destes compostos é biogênica. Em regiões costeiras, a atividade de algas gera dimetil sulfeto (DMS, $\text{CH}_3\text{-S-CH}_3$) como subproduto de seu metabolismo sendo esta a maior fonte de compostos de enxofre atmosférico em regiões oceânicas. Os produtos de oxidação do DMS (em especial o ácido sulfúrico) são eficientes núcleos de condensação de nuvens como demonstrado no projeto CLOUD – *Cosmic Leaving Outdoors Droplets* – associado ao CERN (KIRKBY et al., 2011).

Análises químicas em algumas amostras de águas de chuva do litoral catarinense mostram alta concentração de compostos de enxofre. Para entender a formação de NCN, amostras de água de chuva com a presença de compostos de enxofre e amostras com diferentes concentrações de água e DMS, foram introduzidas em uma câmara de ultra-alto-vácuo e condensadas em um substrato metálico mantido à temperatura de 25 K. Utilizou-se a espectrometria de massas por tempo de voo (PDMS - *Plasma Desorption Mass Spectrometry*) como a principal técnica analítica no estudo da dessorção iônica das amostras. Algumas amostras foram modificadas *in-situ* por uma lâmpada de hidrogênio que irradia através de uma janela de MgF_2 , tendo como principal emissão a linha Lyman-alpha (121,6nm, 10,2eV). Nas misturas de DMS e água, irradiadas com UV, verificou-se a formação de moléculas que são produto de oxidações do DMS e que são encontradas na atmosfera, como o dimetil sulfoxido (DMSO, 79u), ácido metil sulfônico (MSA, 96u) e o ácido sulfúrico (H_2SO_4 , 98u). Estes compostos de enxofre são relatados na literatura como importantes NCN em regiões oceânicas (ANDREAE; ELBERT; DE MORA, 1995; AYERS; GILLET, 2000). A dose de fótons UV Lyman-alpha mais eficiente para a produção destas moléculas é aproximadamente 1×10^{17} fótons cm^{-2} .

Palavras chave: Núcleos de condensação de nuvens, dimetil sulfeto DMS, fotofragmentação, espectrometria de massa por tempo de voo.

ABSTRACT

Several researchers in the last decades studied the role of atmospheric aerosols in formation of rain droplets, being called cloud condensation nuclei (CCN) particles. It is well known that sulfur compounds in the atmosphere can act like CCN. In coastal regions the main source of these compounds are biogenic, being produced as a metabolic byproduct of algae phytoplankton and the dimethyl sulfide (DMS, $\text{CH}_3\text{-S-CH}_3$) being the more abundant of these products. Sulfur acid and the other DMS oxidation products are efficient CCN as presented in CLOUD (Cosmic Leaving Outdoors Droplets) experiment at CERN (KIRKBY et al., 2011).

Chemical analysis of rain water samples coming from Santa Catarina State coast shows high concentration of sulfur compounds. In order to understand the formation of CCN under these conditions, samples of rain water with sulfur compounds and samples with different concentrations of DMS dissolved in ultrapure water were condensed from gas phase over metallic substrates at temperature of 25 K in an Ultra-High-Vacuum chamber. PDMS time-of-flight mass spectrometry technique was used as the main analytical tool. Some samples were altered *in situ* using a non-monochromatic hydrogen lamp irradiating mainly the Lyman-alpha line (121.6nm, 10.2eV) through MgF_2 crystal. It was found the presence of oxidation products in the irradiated samples of mixtures of ultrapure water and DMS in two different concentrations. Some of these products like dimethyl sulfoxide (DMSO, 79u), methane sulfonic acid (MSA, 96u) and sulfuric acid (H_2SO_4 , 98u) are commonly found in the atmosphere. It is also reported in the literature that these sulfur compounds are present in CCN formation in oceanic regions (ANDREAE; ELBERT; DE MORA, 1995; AYERS et al., 1995). The most efficient UV Lyman-alpha dose to produce these oxidation products from DMS and water samples is about 1×10^{17} photons cm^{-2} .

Keywords: Cloud Condensation Nuclei CCN, Dimethyl sulfide DMS, Photofragmentation, Time-of-Flight Mass Spectrometry.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 – Estrutura da molécula de DMS.	25
Figura 2.2 – Ciclo do enxofre marinho.	26
Figura 2.3 – Localização do Cabo Grim, salientando aproximadamente a mesma latitude do Sul do Brasil (40° 41's).....	27
Figura 2.4 – Fórmula estrutural e nomes de moléculas orgânicas de enxofre, seus radicais envolvendo a oxidação de dimetil sulfeto (DMS) e dimetil sulfóxido (DMSO).	29
Figura 2.5 – Correlação entre DMS e NCN (CCN) na viagem entre a costa do Brasil e a costa Africana.	30
Figura 2.6 – Correlação entre DMS, MSA e SO ₄ ⁻² (oxidações de DMS) e NCN (CCN).....	31
Figura 3.1 – Representação esquemática do coletor volumétrico.	33
Figura 3.2 – Coletor volumétrico de chuva situado no campus da UFSC.	34
Figura 3.3 – Distribuição bimodal para a fragmentação do califórnio-252.....	36
Figura 3.4 – Representação esquemática da técnica experimental de espectrometria de massa por tempo-de-voo utilizado no Laboratório Nacional Luz-Sincrotron.	37
Figura 3.5 – Eletrônica utilizada no experimento.	39
Figura 3.6 – Regiões de voo dos íons secundários. A região 1 é a região de aceleração dos íons secundários e a região 2 é região de voo com velocidade constante, tubo de voo.....	40
Figura 3.7 – Informação gerada no experimento, tempo de voo <i>versus</i> rendimento da dessorção (contagens).....	43
Figura 3.8 – Espectro dos íons positivos da amostra de água ultrapura.	44
Figura 3.9 – Espectro dos íons negativos da amostra de água ultrapura.	45
Figura 3.10 – Espectro de canal da Figura 3.7 transformado em espectro de massa.	46
Figura 3.11 – Espectro de massa da figura 3.7 ampliado e focalizado na massa 127u.	47
Figura 3.12 – Esquema simplificado da lâmpada de hidrogênio.....	48
Figura 3.13 – Foto da montagem da lâmpada de hidrogênio do LNLS.	48
Figura 3.14 – Eficiência quântica do fotodiodo AXUV 100.....	50
Figura 3.15 – Representação esquemática da montagem do experimento para verificação da corrente no fotodiodo em função da distância.	51

Figura 3.16 – Gráfico da variação do corrente no fotodiodo em relação à distância.	52
Figura 3.17 – Gráfico da variação da corrente no fotodiodo em relação a pressão do fluxo de hidrogênio da lâmpada.	53
Figura 3.18 – Gráfico da corrente elétrico no fotodiodo em relação a variação da potência da fonte de micro-ondas.	54
Figura 4.1 – Rendimento de dessorção absoluta obtido pelo bombardeamento da amostra com FFCf espectro da amostra de chuva coletada em 13/12/2012 para os íons positivos.	55
Figura 4.2 – Ajuste dupla exponencial para amostra de água de chuva coletada no dia 13/12/2012.	57
Figura 4.3 – Ajuste dos pontos experimentais com a função exponencial simples duas vezes para a amostra de água de chuva do dia 13/02/2012.	58
Figura 4.4 – Rendimento de íons negativos da amostra de chuva do dia 21/09/2012.	59
Figura 4.5 – Análise dos parâmetros de inclinação da água	60
Figura 4.6 – Dependência do parâmetro k_1 com a concentração de sulfato das amostras.	63
Figura 4.7 – Espectro de massa de íons positivos da mistura de água e DMS. Está indicada no gráfico a indexação dos principais picos.	64
Figura 4.8 – Espectros de massa para diferentes doses de irradiação UV. Região em destaque contendo hidrônio (19u) e fragmentos moleculares.	65
Figura 4.9 – Espectros de massa para diferentes doses de irradiação UV. Região em destaque com os picos do DMS (62u) e fragmentos moleculares.	66
Figura 4.10 – Áreas dos picos dos agregados de água em função da dose de fótons UV, para mistura com 3% de DMS em água.	67
Figura 4.11 – Áreas dos picos dos agregados de água em função da dose de fótons UV, para mistura com 8% de DMS em água.	67
Figura 4.12 – Áreas dos picos relativos ao DMS em função da dose de fótons UV para mistura com 3% de DMS em água.	68
Figura 4.13 – Áreas dos picos relativos ao DMS em função da dose de fótons UV para mistura com 8% de DMS em água.	69
Figura 4.14 – Áreas dos picos de DMSO em função da dose de fótons UV. Para mistura com 3% de DMS em água.	70
Figura 4.15 – Áreas dos picos de DMSO em função da dose de fótons UV. Para mistura com 8% de DMS em água.	70

Figura 4.16 – Espectro de massa de íons negativos: região dos produtos de oxidação do DMS. Amostra com 8% de DMS em água.	71
Figura 4.17 – Áreas dos picos no espectro negativo em função da dose de fótons UV. Para os picos que tiveram saturação após dose de cerca de 1×10^{16} fótons cm^{-2} . Amostra com 8% de DMS em água.....	72
Figura 4.18 – Áreas dos picos no espectro negativo em função da dose de fótons UV. Em destaque massas que apresentam crescimento para grandes doses de fótons ($>6 \times 10^{16}$ fótons cm^{-2}). Amostra com 8% de DMS em água.....	72
Figura 4.19 – Áreas dos picos no espectro negativo em função da dose de fótons UV. Em destaque massas que tiveram aumento moderado após dose de 1×10^{16} fótons cm^{-2} . Amostra com 3% de DMS em água.	73
Figura 4.20 – Áreas dos picos no espectro negativo em função da dose de fótons UV. Em destaque massas que apresentam crescimento para grandes doses de fótons (2×10^{17} fótons cm^{-2}). Amostra com 3% de DMS em água.	73
Figura 4.21 – Ajustes das funções para a mistura de H ₂ O e DMS (3%) em função da dose de fótons.	74
Figura 4.22 – Ajustes das funções para a mistura de H ₂ O e DMS (8%) em função da dose de fótons.	76
Figura A1.1 – Regiões de voo dos íons secundários. A região 1 é a região de aceleração dos íons secundários e a região 2 é região de voo com velocidade constante, tubo de voo.....	85

LISTA DE TABELAS

Capítulo 4

Tabela 4.1 – Parâmetros k_1 e k_2 das amostras de Chuva e de água ultrapura, concentração de sulfato e direção do vento.	61
Tabela 4.2 – Análise química das amostras de água de chuva. Os valores da tabela estão em unidades de mg/l.	62
Tabela 4.3 – Parâmetros de ajuste das funções para a amostra de 3% DMS	75
Tabela 4.4 - Parâmetros de ajuste das funções para a amostra de 8% DMS	76

Anexo B

Tabela B.1 – Variação da corrente no fotodiodo em função do estiramento do bellows.....	91
Tabela B.2 – Variação da corrente no fotodiodo em função da pressão do fluxo de hidrogênio.	92
Tabela B.3 – Variação da corrente no fotodiodo em função da potência da fonte de micro-ondas.	93

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

LCQAr – Laboratório de Controle e Qualidade do Ar

LNLS – Laboratório Nacional de Luz Síncrotron

IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística

CERN – Organização Européia da Pesquisas Nucleares

CLOUD – *Cosmic Leaving Outdoor Droplets*

AMAS – Anomalia Magnética do Atlântico Sul

SAMA – *South Atlantic Magnetic Anomaly*

CLAW – Acrônimo de Charlson, Lovelock, Andrea e Warren.

NCN – Nucleo de condensação de núvens

CCN – *Cloud Condensation Nuclei*

DMS – Dimetil Sulfeto

ToF – *Time-of-Flight*

PDMS – *Plasma Desorption Mass Spectrometry*

NC – Núcleos de Condensação

MSA – Ácido Metil Sulfônico

DMSO – Dimetil sulfóxido

²⁵²Cf, Cf – Elemento Califórnio-252

FFCf – Fragmentos de Fissão de Califórnio

TDC – *Time to Digital Converter*

UV – Radiação ultravioleta

SUMÁRIO

Capítulo 1 – Introdução.....	21
Capítulo 2 – Ciclo do enxofre e relação com a nucleação de nuvens	25
2.1 – O ciclo do Enxofre na Atmosfera.....	25
2.2 – Produtos da oxidação do DMS atmosférico.....	28
2.3 – Relação entre DMS, oxidações o clima	30
Capítulo 3 – Procedimentos e Técnicas Experimentais	33
3.1 – Coleta da água de chuva.....	33
3.2 – Metodologia das coletas.....	34
3.3 – Espectrometria de massas por Tempo de Voo – TOF-MS.....	35
3.4 – Preparação de Amostras.....	41
3.5 – Espectros e Tratamento dos Dados	42
3.6 – Lâmpada de Hidrogênio (H ₂).....	46
3.7 – Princípio de Funcionamento da Lâmpada.....	49
3.8 – Medida do Fluxo de Fótons.....	49
3.9 – Determinação da dose de fótons.....	50
3.9.1 – Variação da distância	51
3.9.2 – Variação da pressão do gás	52
3.9.3 – Variação da potência da fonte de micro-ondas	53
Capítulo 4 – Resultados e Discussões.....	55
4.1 – O rendimento de dessorção	55
4.2 – Análise da abundância relativa entre agregados de baixa e alta massa em amostras de água de chuva.	56
4.3 – Análise do rendimento de dessorção.....	58
4.4 – Análise química.....	62
4.5 – Misturas H ₂ O-DMS feitas em laboratório: Análise da oxidação fotoinduzida do DMS.....	63
4.5.1 – Espectros de massa das misturas.....	64

4.5.2 – Análise dos espectros em função da dose de fótons	65
Capítulo 5 – Conclusões.....	79
Referências.....	81
Anexos	85
Anexo A – Desenvolvimento Matemático.....	85
A1 – Tempo de voo do íon secundário	85
A2 – Linearização de tempo de voo para espectro de massa.....	87
A3 – Medida da dose de fótons na amostra	88
Anexo B – Tabelas do experimento de calibração da lâmpada de hidrogênio.....	91

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO

O processo de formação de gotas de água na atmosfera com consequente formação de uma nuvem e que pode culminar em uma precipitação pluviométrica (chuva) é de indiscutível importância para o desenvolvimento e manutenção do ciclo dos seres vivos em nosso planeta. Além disso, a intensidade das chuvas tem óbvia relação com desastres naturais como enchentes e deslizamentos. Em uma colaboração entre o Grupo de Interação de Íons e Fótons com a Matéria (GRIFIM) e o Grupo de Meteorologia de nosso Departamento foi proposto neste trabalho um estudo em laboratório dos processos fundamentais de formação de Núcleos de Condensação de Nuvens (NCN) relacionados à processos de oxidação da molécula dimetil sulfeto (DMS).

Para o desenvolvimento da meteorologia e consequentemente o melhor entendimento dos processos físicos e químicos que regem a formação de gotas de chuva é necessário entender como funciona a formação dos NCN, o que são NCN e a que tipos de chuvas eles estão ligados. Uma das primeiras explicações do mecanismo de chuva, o processo de Wegener–Bergeron–Findeisen, explica a formação das chamadas chuvas frias, onde estão envolvidas nuvens de alto desenvolvimento vertical em regiões com condições para o ponto triplo da água. Na parametrização de nuvens frias ocorre a chamada nucleação homogênea, pois envolve somente a participação de água. Entretanto, em várias locais do planeta notou-se que essa parametrização não era capaz de explicar precipitações chuvosas em que estavam envolvidas nuvens de baixo desenvolvimento vertical com nuvens quentes. Em temperaturas mais altas, a tensão superficial da água é um empecilho para a explicação da aglomeração de moléculas e pequenas gotículas de água. Verificou-se a presença de contaminantes que ajudavam nessa aglomeração e essa parametrização de nuvens quentes chamou-se heterogênea, devido à presença de aerossóis em suspensão na atmosfera (WALLACE; HOBBS, 2006).

O Litoral do Estado de Santa Catarina é frequentemente atingido por chuvas de grande pluviosidade formadas por nuvens baixas e ventos do quadrante Leste. Alguns desses eventos são tão intensos que causam desastres naturais por alagamento ou por deslizamento de terra. Essas chuvas são conhecidas pela população de Santa Catarina como Lestadas (HAAS, 2002). Recentemente, em novembro de 2008, um evento meteorológico de grandes proporções atingiu o Litoral Norte de Santa Catarina e o Vale do Rio Itajaí Açu.

Neste evento foram quebrados vários recordes de precipitação. A natureza da chuva observada foi de nuvens quentes, com 97% das nuvens observadas sendo nuvens quentes e apenas 3% alcançando a fase fria. Os modelos climáticos capturaram a situação meteorológica geral, porém não conseguiram prever os locais de maior intensidade de precipitação com muita exatidão e subestimaram a quantidade de chuvas que ocorreu (DIAS; MINUZZI, 2009).

A região do evento de 2008 é a mesma em que se localiza uma Anomalia no Cinturão de Van Allen, conhecida como Anomalia Magnética do Atlântico Sul - AMAS (ou do inglês, South Atlantic Magnetic Anomaly - SAMA). Na região da anomalia tem-se um enfraquecimento do campo magnético nessa região. Os valores nominais normais do campo magnético terrestre estão entre 45 – 60 nT na região Sul da América do Sul os valores nominais no centro da AMAS tem uma intensidade de cerca de 20 nT. O campo magnético mais fraco proporciona a entrada de raios cósmicos e ventos solares à altitudes mais próximas à superfície, isso provoca uma eletrização maior da atmosfera, devido à ionização dos aerossóis (ABDU et al., 2005).

Essa maior quantidade de íons na atmosfera é em especial importante na formação de nuvens. A relação entre cobertura de nuvens baixas e raios cósmicos vem sendo estudada desde o surgimento da Hipótese CLAW (ANDREAE; ELBERT; DE MORA, 1995) e que será detalhada adiante. Sendo também estudado recentemente no projeto CLOUD – Cosmic Leaving Outdoor Droplets, ligado ao CERN, o efeito de partículas ultra energéticas na formação de núcleos de condensação de nuvens - NCN - através de ionização dos compostos gasosos, em um meio contaminado com Enxofre. (KIRKBY et al., 2011)

A pesquisa do CLOUD vem ao encontro com o que ocorre em Santa Catarina, pois ao analisar quimicamente amostras de chuvas de Lestada, nota-se uma quantidade anormal de compostos de enxofre (MARTINS, 2008). Para tentar verificar essa maior eficiência nos NCNs, este trabalho propõe inicialmente um estudo da eficiência na formação de agregados de água em amostras de água de chuva coletadas no campus da UFSC, em uma câmara de vácuo através de técnicas de espectrometria de massa (ToF-PDMS – espectrometria de massa por tempo de voo). Posteriormente, em uma segunda etapa do estudo, procurou-se entender a relação da desorção de massa de amostras de mistura de água ultrapura e DMS líquido com alterações químicas provocadas pela irradiação de ultravioleta. Foi escolhida

como ionização de extração a fonte radioativa de Califórnio 252 e para a irradiação ultravioleta uma lâmpada de hidrogênio.

Na primeira parte do trabalho foi bombardeado gelo formado a partir da condensação de amostras de água de chuva coletada na estação meteorológica situada no Campus da UFSC. Comparou-se o rendimento da ejeção de íons de agregados de água – $\text{H}_2\text{O}_n(\text{H}_3\text{O}^+)$ – das amostras de chuva com o rendimento da água Ultrapura. Na segunda parte do presente trabalho foram analisadas amostras produzidas em laboratório, com concentrações definidas de DMS diluída em água ultrapura, fazendo alterações nas ligações químicas das amostras com radiação ultravioleta a partir de uma lâmpada de hidrogênio, que emite radiação eletromagnética. Entre as frequências de emissão está linha de emissão Lyman-Alfa ($\lambda=121,6\text{nm}$ e $E=10,2\text{eV}$). Foram feitas irradiações com diferentes doses de fótons e para cada dose as amostras foram analisadas *in-situ* através do mesmo espectrômetro de massa por tempo de voo utilizado na primeira parte do trabalho para entender os efeitos da irradiação na superfície da amostra.

Entender todo o mecanismo de formação de chuvas bem como entender a importância dos vários grupos de aerossóis presentes na atmosfera é vital para compreender a dinâmica climática e meteorológica e prever com maior exatidão e antecedência as precipitações pluviométricas. Essa pode ser uma ótima ferramenta de estratégica para evitar futuras catástrofes climáticas.

Esse trabalho está dividido em 5 capítulos. O primeiro é composto da introdução do texto onde se apresentam as principais motivações que levaram ao estudo desse tema e breves comentários sobre os próximos passos deste trabalho.

No capítulo 2, é apresentada a revisão bibliográfica da formação biogênica da molécula de dimetil sulfeto – DMS ($\text{C}_2\text{H}_6\text{S}$). Apresentando a hipótese mais aceita até o presente momento para o ciclo biológico de enxofre que domina a formação do DMS no Hemisfério Sul, uma vez que no Hemisfério Norte tem uma forte atividade antropogênica que responde pela maior parte do enxofre liberado na atmosfera naquele hemisfério. A hipótese CLAW (acrônimo dos pesquisadores que formularam a hipótese, Charlson, Lovelock, Andrea e Warrem) propõe uma explicação para o balanço global de emissão de enxofre na atmosfera e sua relação com o clima global. Atualmente ela é questionada quanto à importância dos compostos de enxofre para a explicação da quantidade de núcleos de condensação de nuvens, devido a novas medições de sais marinhos em

maiores altitudes. Entretanto, esta hipótese tem sua validade científica pela abertura de um campo de pesquisa conhecido com conexão algas e nuvens (*cloud-algae link*). (NUNES-NETO; DO CARMO; EL-HANI, 2009; SMITH, 2007).

No capítulo 3, apresenta-se os procedimentos experimentais utilizados, destacando a coleta da água de chuva realizada no campus da UFSC, a técnica de espectrometria de massa por desorção de plasma em tempo de voo - ToF-PDMS (do inglês *Time-of-Flight – Plasma Desorption Mass Spectrometry*), o princípio de funcionamento da lâmpada de hidrogênio H₂, os procedimentos de manipulação das amostras e o tratamento matemático da física envolvida no experimento.

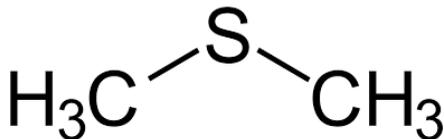
No capítulo 4, têm-se as discussões sobre o rendimento de desorção e análises dos dados experimentais obtidos para as amostras de chuva e para as amostras produzidas em laboratório. É analisado também o rendimento de desorção em função da dose de fótons que foi irradiada nas amostras produzidas em laboratório.

No último capítulo, encontram-se as conclusões do presente trabalho.

CAPÍTULO 2 – CICLO DO ENXOFRE E RELAÇÃO COM A NUCLEAÇÃO DE NUVENS

Neste capítulo aborda-se o ciclo do enxofre (S) na atmosfera e sua relação com a quantidade de núcleos de condensação de nuvens (NCN). É de interesse desse estudo a produção biogênica do enxofre, onde ocorre a produção da molécula de Dimetil sulfeto – DMS, com estrutura molecular mostrada na Figura 2.1.

Figura 2.1 – Estrutura da molécula de DMS.



Fonte: Elaborada pelo autor.

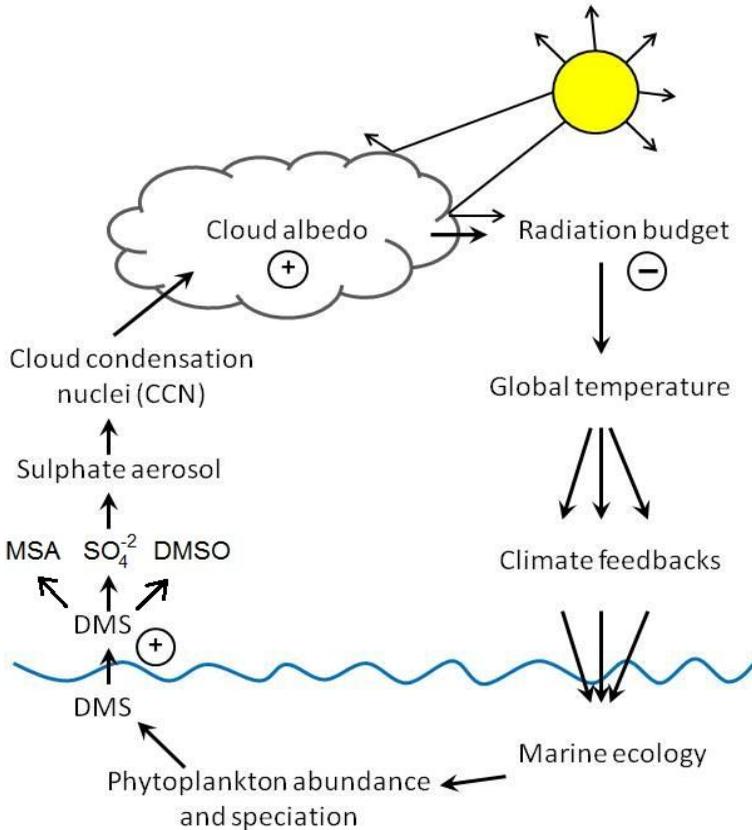
A molécula de DMS não atua diretamente como NCN, mas os aerossóis formados por suas oxidações são eficientes NCNs, por isso é importante entender como acontece a oxidação do DMS.

2.1 – O CICLO DO ENXOFRE NA ATMOSFERA

A origem dos compostos biogênicos de enxofre, mais precisamente do dimetil sulfeto (DMS) foi proposta por Charlson, Lovelock, Andrea e Warren e chamada de Hipótese CLAW, um acrônimo dos nomes dos autores (ANDREAE; ELBERT; DE MORA, 1995). Essa hipótese foi formulada devido à enorme dificuldade de explicar o volume de enxofre presente na atmosfera em regiões em que a origem antropogênica e emissões de vulcânicas, fontes conhecidas de enxofre, não são possíveis de relacionar, como a origem do enxofre em regiões oceânicas. O surgimento dessa hipótese levou ao desenvolvimento de um campo de pesquisas conhecida como conexão-algas-nuvens (*cloud-algae link*) (NUNES-NETO; DO CARMO; EL-HANI, 2009).

O entendimento da produção de DMS na parte oceânica é extremamente importante para o entendimento do ciclo do DMS no Hemisfério Sul do planeta, uma vez que os oceanos cobrem cerca de 70% da superfície terrestre, sendo que abaixo da linha do Equador há mais oceanos que terra, na proporção aproximada de 20% de regiões territoriais e 80% de oceanos e mares.

Figura 2.2 – Ciclo do enxofre marinho.



Fonte: Adaptado de <<https://mathecolic.wordpress.com/tag/claw-hypothesis/>> (acessado em 30/03/2015 as 12:00h).

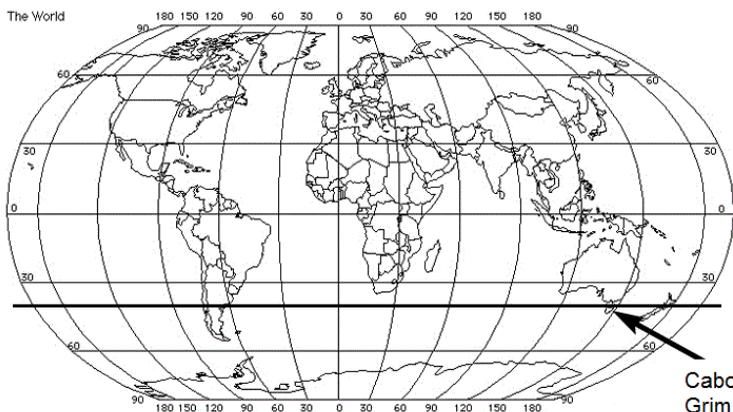
Esta hipótese relaciona a quantidade de enxofre como uma dependente da abundância de fitoplânctons e da radiação solar incidente sobre os oceanos, constituindo um ciclo de autorregulação (*feedback* negativo). De maneira simplificada ela sugere que a radiação solar influencia na população de fitoplânctons, com a variação da abundância de fitoplânctons na água oceânica ocorre a variação dos subprodutos de seu metabolismo, e entre um deles está o DMS. O DMS na forma líquida se difunde para a atmosfera na forma gasosa e na atmosfera ele oxida. Entre suas oxidações destacam-se as moléculas de DMSO, MSA e SO_4^{-2} , moléculas que serão definidas na

seção 2.2. Essas moléculas irão se tornar aerossóis que por sua vez, agem como NCN alterando a cobertura de nuvens sobre os oceanos que altera a reflexão da radiação solar. O ciclo de reciclagem dos fitoplânctons é anual e uma representação deste ciclo, da hipótese CLAW, é mostrada na Figura 2.2.

Há fortes evidências do papel das algas e do DMS na formação de nuvens (AYERS; GILLETT, 2000), porém ainda falta conhecer adequadamente efeitos de outras partículas, como aerossóis de sais marinhos, na formação de NCN (SMITH, 2007).

Muitos estudos foram e ainda são conduzidos para entender a produção de DMS e sua relação com a produção das oxidações de DMS e a quantidade de NCN. Apresentam-se aqui resultados similares de dois estudos independentes. Andrea et al (1995), analisou gases coletados em uma viagem marítima da costa do Brasil à costa oeste do Continente Africano, enquanto Ayers e Gillett (2000), estudaram a influência do DMS na Costa da Tasmânia (Austrália) na Estação Australiana de Poluição do Ar (em tradução livre de *Australia Baseline Air Pollution Station*). É importante salientar que em ambos os casos, são estudados influências de DMS oceânico, sendo que são em regiões globais que são próximas as encontradas no Brasil, em especial o Sul do Brasil. Na Figura 2.3 está a localização do Cabo Grim, apenas para mostrar que aquele local está praticamente na mesma latitude que Florianópolis (latitude $27^{\circ} 59' s$).

Figura 2.3 – Localização do Cabo Grim, salientando aproximadamente a mesma latitude do Sul do Brasil ($40^{\circ} 41' s$).



Fonte: Adaptado de <<http://www.imagui.com/a/planiferio-con-cordenadas-c4ea0xqzg>> (acessado em 25/11 as 16:00h).

Recentemente, em um estudo na Floresta Amazônica, foi verificado que o DMS também é produzido por vegetações e solos. Foi encontrado DMS em amostras de ar de regiões centrais da Amazônia (JARDINE et al., 2015).

2.2 – PRODUTOS DA OXIDAÇÃO DO DMS ATMOSFÉRICO

Uma das razões para se olhar essas oxidações do DMS, que são apresentadas num artigo de revisão de Barnes et al, (2006) (Figura 2.4), é mencionada por Ayers e Gillett,(2000), quando é afirmado que o DMS não é climaticamente ativo, sendo que os produtos de sua oxidação, como partículas de ácido sulfúrico (H_2SO_4) e ácido metil sulfônico (MSA), podem desempenhar o papel de NCN e alterar as propriedades das nuvens, afetando o clima. Entender esse processo de oxidação do DMS é imprescindível para compreender corretamente a formação de NCN e sua importância nas alterações climáticas. Compreender as oxidações do DMS, não é simples, e ainda não é completamente entendido até o momento, como pode ser verificado em muitos estudos desses processos, que oferecem vários caminhos para a oxidação do DMS. Sendo ainda sugerida a leitura de Ayers et al., (1996), Campolongo et al., (1999), Saltelli e Hjorth, (1995) e Yin et al., (1990).

Além do que é proposto por Ayers e Gillett, (2000), para as oxidações de DMS é importante salientar a molécula de dimetil sulfóxido (DMSO, CH_3SOCH_3).

Figura 2.4 – Fórmula estrutural e nomes de moléculas orgânicas de enxofre, seus radicais envolvendo a oxidação de dimetil sulfeto (DMS) e dimetil sulfóxido (DMSO).

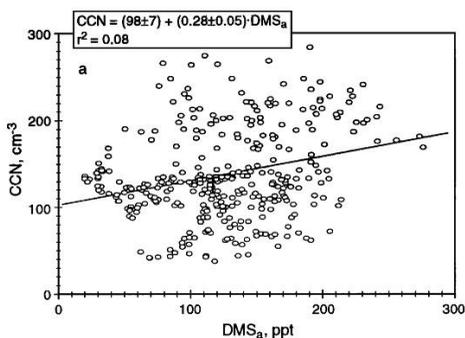
$\text{H}_3\text{C}-\text{S}-\text{H}$	$\text{H}_3\text{C}-\text{S}-\text{OH}$	$\text{H}_3\text{C}-\text{S}$
Methyl mercaptan (CH_3SH ; MeSH)	Methane sulfenic acid (CH_3SOH ; MSEA)	Methylthiyl radical
$\text{H}_3\text{C}-\text{S}-\text{CH}_3$	$\text{H}_3\text{C}-\text{S}(\text{OH})-\text{O}$	$\text{H}_3\text{C}-\text{S}-\text{OO}$
Dimethyl sulfide (CH_3SCH_3 ; DMS)	Methane sulphinic acid ($\text{CH}_3\text{SO}_2\text{H}$; MSIA)	Methylthio peroxy radical
$\text{H}_3\text{C}-\text{S}-\text{S}-\text{CH}_3$	$\text{H}_3\text{C}-\text{S}(\text{OH})_2$	$\text{H}_3\text{C}-\text{S}=\text{O}$
Dimethyl disulfide (CH_3SSCH_3 ; DMDS)	Methane sulfonic acid ($\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$; MSA)	Methylsulfinyl radical
$\text{H}_3\text{C}-\text{S}(\text{O})-\text{CH}_3$	$\text{H}_3\text{CO}-\text{S}(\text{OH})_2$	$\text{H}_3\text{C}-\text{S}(\text{O})-\text{OO}$
Dimethyl sulfoxide (CH_3SOCH_3 ; DMSO)	Monomethyl sulfate ($\text{CH}_3\text{OSO}_3\text{H}$; MMSO ₄)	Methylsulfinylperoxy radical
$\text{H}_3\text{C}-\text{S}(\text{O})_2-\text{CH}_3$	$\text{H}_3\text{CO}-\text{S}(\text{O})_2-\text{OCH}_3$	$\text{H}_3\text{C}-\text{S}(\text{O})_2-\text{OO}$
Dimethyl sulfone ($\text{CH}_3\text{SO}_2\text{CH}_3$; DMSO ₂)	Dimethyl sulfate ($(\text{CH}_3\text{O})_2\text{SO}_2$; DMSO ₄)	Methylsulfonyl radical
$\text{HOH}_2\text{C}-\text{S}(\text{O})_2-\text{OH}$	$\text{HOH}_2\text{C}-\text{S}(\text{O})_2-\text{CH}_2\text{OH}$	$\text{H}_3\text{C}-\text{S}(\text{O})_2-\text{OO}$
Hydroxymethane sulfonic acid	<i>bis</i> -Hydroxymethyl sulfone	Methylsulfonylperoxy radical
$\text{H}_3\text{C}-\text{S}-\text{OONO}_2$	$\text{H}_3\text{C}-\text{S}(\text{O})-\text{OONO}_2$	$\text{H}_3\text{C}-\text{S}-\text{CH}_2$
Methylthioperoxynitrate	Methylsulfinylperoxynitrate	Methylthiomethyl radical
$\text{H}_3\text{C}-\text{S}(\text{O})-\text{OONO}_2$	$\text{H}_3\text{C}-\text{S}-\text{C}(\text{O})-\text{H}$	$\text{H}_3\text{C}-\text{S}-\text{CH}_2-\text{OO}$
Methanesulfonyl peroxynitrate	Methylthioformate	Methylthiomethylperoxy radical
$\text{H}_3\text{C}-\text{S}-\text{CH}_2-\text{OOH}$	$\text{H}_3\text{C}-\text{S}-\text{CH}_2-\text{OONO}_2$	$\text{H}_3\text{C}-\text{S}-\text{CH}_2-\text{O}$
Methylthiomethyl hydroperoxide	Methylthiomethylperoxynitrate	Methylthiomethoxy radical

Fonte: Retirado de (BARNES; HJORTH; MIHALAPOULOS, 2006)

2.3 – RELAÇÃO ENTRE DMS, OXIDAÇÕES O CLIMA

A correlação que se encontra entre o DMS medido, suas oxidações e a quantidade de NCN encontrado por Ayers e Gillet (2000) e Andrea et al (1995), estão mostradas nas Figuras 2.5 e 2.6. Na Figura 2.5 mostra-se um dos resultados encontrados por Andrea et al, (1995), na viagem marítima entre a Costa do Brasil e a Costa Africana e na Figura 2.6 apresenta-se os resultados do estudo na Tasmânia.

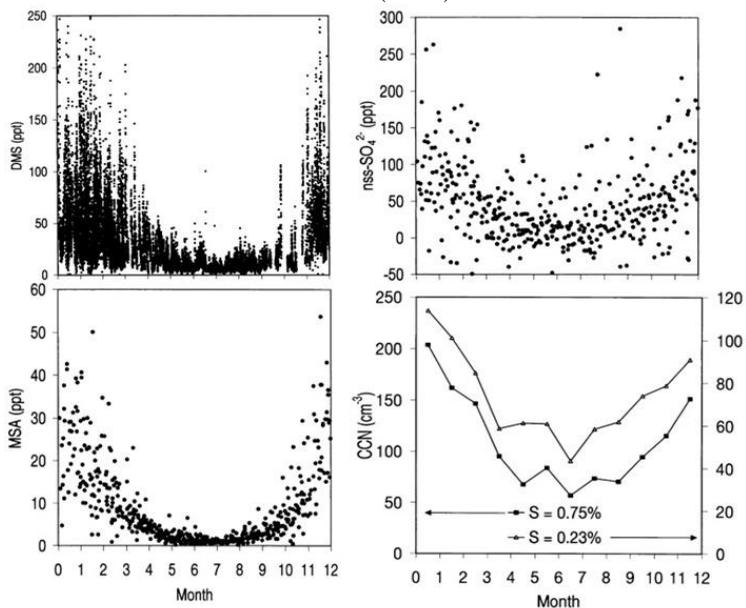
Figura 2.5 – Correlação entre DMS e NCN (CCN) na viagem entre a costa do Brasil e a costa Africana.



Fonte: Retirado de ANDREAE; ELBERT; DE MORA, 1995.

No estudo de Ayers e Gillett (2000), a correlação entre DMS e NCN fica bastante explícita. A Figura 2.6 mostra claramente a forte correlação entre a abundância de DMS com as abundâncias de seus produtos de oxidação (SO_4^{2-} e MSA). O gráfico abaixo à direita na mesma figura mostra uma medida de núcleos de condensação de nuvens obtidas em condições de supersaturação, as quais estão em excelente correlação com os gráficos citados anteriormente. Isto exemplifica muito bem a importância do DMS e seus produtos de oxidação como agente indutor na formação de nuvens.

Figura 2.6 – Correlação entre DMS, MSA e SO_4^{-2} (oxidações de DMS) e NCN (CCN).



Fonte: Retirado de AYERS; GILLET, 2000.

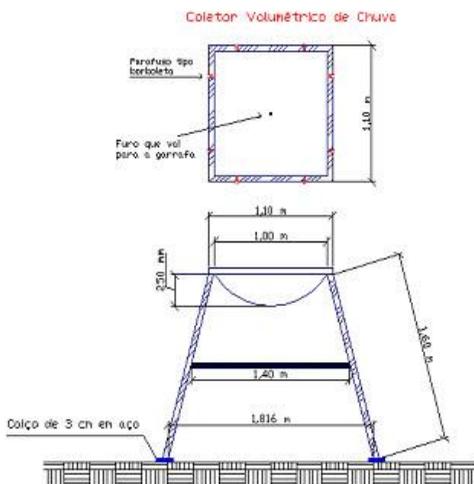
CAPÍTULO 3 – PROCEDIMENTOS E TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

3.1 – COLETA DA ÁGUA DE CHUVA

As coletas de água de chuva foram realizadas na estação meteorológica da UFSC, localizada entre a Biblioteca Universitária, o Centro Tecnológico e o Centro de Ciências da Saúde. O período das coletas se deu entre os dias 10 de setembro de 2012 e o dia 15 de abril de 2013, sendo realizado por bolsistas do Laboratório de Controle e Qualidade do Ar (LCQAr). Este laboratório faz parte do Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da Universidade Federal de Santa Catarina.

As amostras de água de chuva analisadas no desenvolvimento deste trabalho foram coletadas com um Coletor Volumétrico de Chuva, projetado pelo Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental – UFSC. O coletor de água de chuva é composto de funil de fibra (1m^2) apoiado em quatro armações de aço galvanizado a 1,5 m do solo e um

Figura 3.1 – Representação esquemática do coletor volumétrico.



Fonte: Retirado de Martins, 2008.

frasco coletor de vidro (5 litros), conectado a uma mangueira de ligação, conforme ilustrado nas Figuras 3.1 e 3.2. A principal razão para se ter projetado um coletor com uma área de captação desta grandeza consiste em obter volumes suficientes de água de chuva, para as inúmeras análises a serem efetuadas, mesmo na presença de chuvas de baixa intensidade.

Figura 3.2 – Coletor volumétrico de chuva situado no campus da UFSC.



Fonte: Elaborada pelo autor.

3.2 – METODOLOGIA DAS COLETAS

Durante o período da coleta das águas de chuva – setembro de 2012 a abril de 2013 – foi aplicada a mesma metodologia adotada no trabalho por Martins, (2008), com descrição completa da metodologia em seu trabalho original. De maneira simplificada, segundo Martins, (2008), o tratamento que as amostras foram submetidas iniciou-se com a coleta de amostragens e medidas de pH em intervalos de cinco minutos, do início da chuva até os primeiros 40 minutos, dependendo do evento chuvoso (porque há eventos de curto período que não cumprem os 40 minutos de coleta direta).

As amostras de água de chuva coletadas em intervalos de cinco minutos foram acondicionadas em frascos de polietileno. Utilizou-se um frasco de polietileno para cada intervalo de cinco

minutos coletado. As medidas de pH da água de chuva foram efetuadas em cada intervalo de cinco minutos.

As amostras de água de chuva foram coletadas com um coletor volumétrico. O coletor está instalado 1,5 m acima da superfície do solo. A área adjacente ao ponto de coleta era aberta, ou seja, sem obstáculos que pudessem mudar significativamente a direção do vento ou que pudessem influenciar na quantidade ou qualidade da água de chuva coletada. A frequência de amostragem ao longo do trabalho foi por evento chuvoso, com as amostras sendo separadas em várias alíquotas, para a realização das análises físico-químicas dos cátions, ânions, e metais pesados.

O procedimento de limpeza do coletor volumétrico e dos frascos coletores das amostras de água de chuva foi realizado em cada evento de chuva coletado. Efetuou-se a limpeza dos coletores volumétricos e frascos para a amostragem com água deionizada e água Ultrapura através de várias lavagens.

3.3 – ESPECTROMETRIA DE MASSAS POR TEMPO DE VOO – TOF-MS

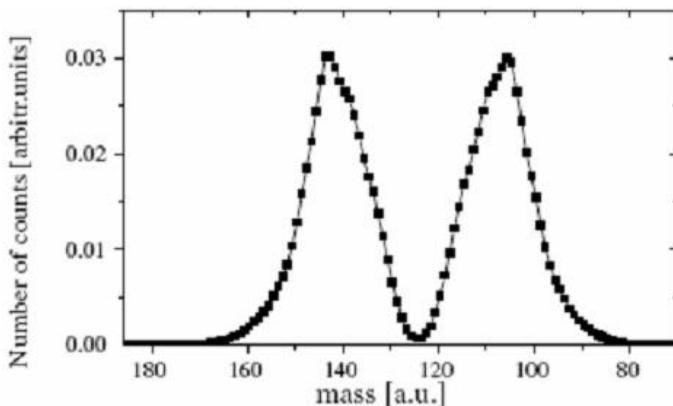
Utilizou-se a técnica da espectrometria de massa por tempo de voo para analisar os produtos da dessorção do gelo feito com água de chuva, para entender qual a relação da quantidade de agregados (clusters) em relação à concentração de DMS na amostra.

A técnica consiste basicamente da aceleração de íons secundários, que são arrancados (na literatura aparece como dessorção ou ejeção de massa ou ainda como *sputtering*, que é o termo em inglês para ejeção de massa) de uma amostra pelo impacto de íons primários e acelerados por uma diferença de potencial que atua em uma região específica, saindo dessa região os íons viajam com velocidade constante por uma segunda região livre de campos elétricos, sendo essa região chamada de tubo de voo. Nessa região livre de campos elétricos, os íons mais leves chegam ao detector em menor tempo que os íons mais pesados. O tempo que o íon leva para atingir o detector é chamado de *tempo-de-voo* (*time-of-flight* – TOF). Uma expressão matemática com as características do experimento é apresentada logo a frente e o desenvolvimento matemático completo está no anexo A do presente texto.

O aparato experimental está montado em Campinas, no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron - LNLS. A câmara experimental utiliza como fonte de íons primários, uma fonte

radioativa que emite fragmentos de fissão de um isótopo do elemento califórnio, o califórnio-252 - ^{252}Cf (com meia-vida de 2,6 anos), a fragmentação do califórnio é em sua maioria decaimento em um elemento como o cúrio (^{247}Cm) e partículas alfa, correspondendo a 97% da atividade radioativa, os outros 3% correspondem à fissão espontânea, separando-o em dois átomos intermediários (HALL; ROSSI, 1974). A distribuição estatística da fissão do califórnio está apresentada na Figura 3.3, segundo manual do fabricante (“Ortec AN34 Laboratory Manual”, [s.d.]).

Figura 3.3 – Distribuição bimodal para a fragmentação do califórnio-252.

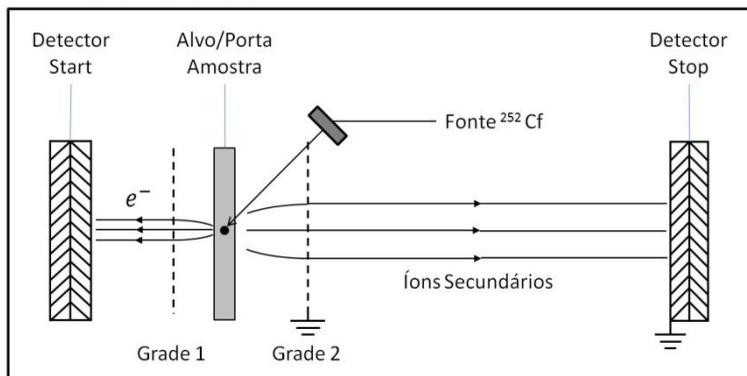


Fonte: Retirado de “Ortec AN34 Laboratory Manual”, [s.d.].

Na literatura aparecem várias classificações para a técnica de tempo de voo. Pode-se classificar a partir de várias características como energia e massa dos íons usados na desorção. A técnica que utiliza uma fonte de ^{252}Cf , que emite íons pesados e de valores energéticos relativamente altos, foi denominada PDMS (do inglês *Plasma Desorption Mass Spectrometry*) (COTTER, 1996).

A Figura 3.4 representa esquematicamente a técnica experimental que foi utilizada para realizar a espectrometria de massa por *tempo-de-voo*. Da esquerda para a direita tem-se detector *start*, a grade 1, o alvo/porta amostra, a grade 2, a fonte de califórnio 252 e o detector *stop*. Ambos os detectores são um arranjo de placas de multicanais estilo *chevron*.

Figura 3.4 – Representação esquemática da técnica experimental de espectrometria de massa por tempo-de-voio utilizado no Laboratório Nacional Luz-Sincrotron.



Fonte: Adaptado de COTTER, 1996.

Os fragmentos de fissão do califórnio atingem primeiramente a amostra que está depositada no alvo provocando a ejeção de íons positivos e negativos e também de partículas neutras. Após colidir com a amostra, os fragmentos de fissão atravessam a mesma, fazendo ejetar elétrons do alvo, que é uma superfície de alumínio de poucos micrômetros de espessura. No alvo é aplicado um potencial elétrico V_a (potencial do alvo), este potencial elétrico pode ser positivo para acelerar (repelir) íons positivos, ou negativo para acelerar íons negativos. Essa aceleração (repulsão) ocorre devido a uma diferença de potencial elétrico provocado entre V_a e a grade 2 que está aterrada. Ao saírem da região de aceleração (região 1 da Figura 3.6), os íons secundários viajam numa região livre de campos (região 2 da Figura 3.6) até colidirem no detector *stop*. Os elétrons ejetados do alvo pelos fragmentos de fissão são acelerados em direção ao detector *start* por uma diferença de potencial elétrico entre o V_a e um potencial elétrico aplicado na grade 1.

A distância de separação entre as grades e o alvo é aproximadamente 7 milímetros. O potencial V_a é de $\pm 4kV$. O potencial aplicado na grade 1 é $+4500V$ quando analisado íons positivos e $-3500V$ quando analisado os íons negativos, desse modo sempre existe uma diferença de potencial de $+500V$ que acelera os elétrons para o detector *start*. Logo adiante será explicado com maiores detalhes esse procedimento.

O sinal elétrico gerado no detector *start* aciona o cronômetro do software de contagem de tempo-de-voou, esse sinal será chamado de *start*, o mesmo nome do detector que o gerou. Na parte da amostra, os íons gerados na dessorção, acabam por atingir outro detector, chamado *stop*, ao final da região de voo livre, gerando um sinal elétrico que será chamado pelo mesmo nome, pois é usado para encerrar a contagem de tempo pelo software.

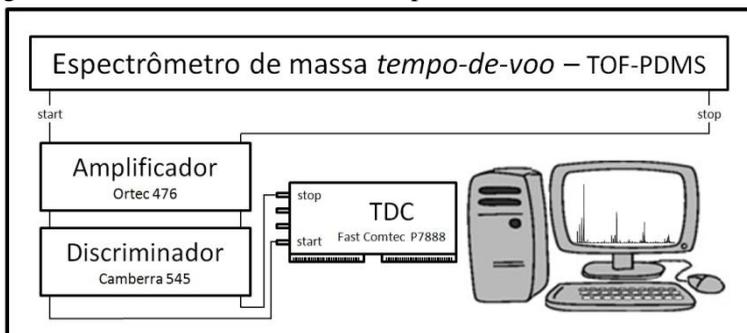
A Figura 3.5 apresenta de maneira simplificada o tratamento que a eletrônica utilizada faz nos sinais elétricos produzidos pelos detectores *start* e *stop*. Ambos os sinais são enviados para o amplificador Ortec modelo 476, que amplifica e envia para o discriminador Camberra modelo 454. Este módulo é ajustado para cortar os sinais mais fracos por duas razões: eliminar a maioria dos sinais de ruído que poluiriam demais o espectro de massa, e cortar os sinais *start* provocados por partículas alfa emitidas pelo decaimento da fonte radioativa, porque eles não provocam ejeção de massa. Finalmente o sinal é levado à placa de captura que está plugada na placa mãe do computador, e representada na figura pelo TDC – *Time to Digital Converter*, que é um cronômetro digital que converte o tempo para um sinal passível de ser registrado pelo software. A fabricante da placa de captura TDC é a Fast ComTec e o modelo utilizado foi o P7888 Series. Outra importante característica desta placa P7888 Series é a capacidade de registrar mais de um sinal *stop* para cada sinal *start*, essa característica é conhecida como *multihit* e a vantagem dela é que permite uma redução considerável no tempo de aquisição de dados. Essa placa em especial tem dois modos de operação, a primeira com maior resolução e que captura dois sinais *stop* e a segunda com menor resolução que captura quatro sinais *stop*. Pelas configurações utilizadas eram registrados dois sinais *stop* para cada sinal *start* registrado. O número de eventos primários da fonte ^{252}Cf é entre 20 a 30 por segundo e para cada evento *start* que é registrado pela eletrônica, uma janela de eventos de 10 μs é aberta, podendo capturar os dois sinais *stop*.

O tempo registrado pelo software é o tempo-de-voou do íon secundário, desde a ejeção da amostra até a chegada ao detector. Ele será proporcional a razão carga/massa, como será apresentado nos cálculos a seguir.

Para fazer os cálculos do tempo de voo dos íons secundários devem-se considerar duas regiões distintas entre o alvo e o detector *stop*, como apresentado esquematicamente na Figura 3.6. A região que está sombreada é a região 1, localizada entre o alvo e a grade 2, com a

distância de separação entre esses elementos sendo representada por L_1 . Esta é a região que apresenta uma diferença de potencial V responsável por acelerar os íons secundários em direção ao detector *stop* após passarem pela região 2, que fica localizada entre a grade 2 e o detector, seu comprimento que será chamado de L_2 e está livre de campos elétricos, devido ao aterramento nas extremidades (região de voo livre).

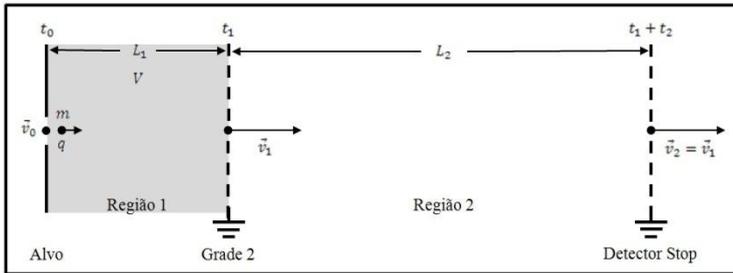
Figura 3.5 – Eletrônica utilizada no experimento.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Os tempos que um íon secundário leva para percorrer as regiões 1 e 2 em movimento acelerado e em movimento uniforme, respectivamente, serão chamados de t_1 e t_2 , sendo que o tempo de voo será a soma desses dois tempos e representado por t_{ToF} . O íon sai do material depositado no alvo com velocidade inicial v_0 , sai da região de aceleração com velocidade final v_1 , e permanece com ela até chegar ao detector *stop*, ou seja, $v_2 = v_1$ na figura.

Figura 3.6 – Regiões de voo dos íons secundários. A região 1 é a região de aceleração dos íons secundários e a região 2 é região de voo com velocidade constante, tubo de voo.



Fonte: Adaptado de SCHAPPO, 2011.

O valor teórico do tempo de viagem de um íon extraído da amostra pode ser determinado por equações do movimento, sendo que a velocidade de saída da região de aceleração pode ser determinada por meio do trabalho de uma diferença de potencial elétrico, com teorema do trabalho-energia. A equação que fornece o tempo de voo do íon é apresentada a seguir:

$$t_{TOF} = \sqrt{\frac{m}{q}} \left[\sqrt{\frac{2}{V}} \left(L_1 + \frac{L_2}{2} \right) \right] \quad (3.1)$$

O m representa a massa do íon, q é a sua carga V é o potencial aplicado no alvo, e L_1 e L_2 são os comprimentos das regiões já discutidas.

A demonstração matemática completa está no Anexo A.

A partir das equações de movimento vistas nos cursos de física geral (RAYMOND; JOHN, 2003) pode-se notar na Equação 3.1, que o tempo total para o íon sair da amostra e ser detectado é proporcional à razão massa/carga, que é o princípio fundamental usado na espectrometria de massa por tempo de voo. Tendo em vista que os parâmetros L_1 , L_2 e V da Equação 3.1 são constantes controladas ou características do aparato experimental e que os íons secundários são monocarregados (COTTER, 1996; HÅKANSSON, 1999), se obtém a massa do íon somente medindo o tempo de voo.

Os parâmetros utilizados no experimento foram: $L_1 = 7mm$, $L_2 = 26mm$ e $V = \mp 4kV$ (dependendo o sinal dos íons a serem acelerados).

O mesmo raciocínio utilizado para a aceleração dos íons é feito para a aceleração dos elétrons extraídos da superfície de alumínio, que são submetidos a uma diferença de potencial constante de +500V, gerada ao aplicar +4500V na grade 1 (Figura 3.4) quando eram medidos os íons positivos e -3500V para os íons negativos.

3.4 – PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS

Foram realizados dois procedimentos experimentais para a preparação das amostras, o primeiro é referente à análise da água de chuva e o segundo era das amostras de mistura de água ultrapura com a adição de dimetil sulfeto líquido.

Experimentos de dessorção induzida por partículas energéticas são muito utilizados para a análise de superfícies não condutoras. O material usado foi gelo com os métodos documentados de estudos de gelos astrofísicos (COLLADO et al., 2004; FARENZENA et al., 2005).

Para formar o gelo era necessário seguir um procedimento bem definido. Com a câmara em vácuo com pressão da ordem de $10^{-6} Torr$, era ligado o criostato conectado à câmara. Enquanto a temperatura caía, podendo ser verificada a queda com o uso de um termopar, era feita a purga da amostra de chuva ou mistura de água ultrapura e DMS. As amostras eram colocadas num tubo de vidro próprio para entrada de amostras líquidas em câmaras de vácuo. Quando a temperatura do alvo, indicada pelo termopar, estava em aproximadamente 20 K, iniciava-se a entrada de amostra na câmara através de capilares que direcionavam a amostra para o alvo e quando em contato com o alvo, a amostra congelava instantaneamente. Após 5 minutos de deposição a amostra estava depositada no alvo, e com espessura suficiente para não observar-se dessorção da superfície do alumínio usado como substrato.

O procedimento da purga era simples, mas deveria ser tomado um grande cuidado para não perder a amostra. Consistia basicamente em congelar a amostra com nitrogênio líquido e retirar os gases atmosféricos com uma bomba de vácuo auxiliar. Enquanto a bomba de vácuo retirava os gases atmosféricos da amostra esta descongelava e se não fosse tomado o devido cuidado, a amostra líquida poderia ser puxada pela bomba de vácuo junto com os gases atmosféricos contaminantes. O ciclo de resfriamento com o nitrogênio líquido e aquecimento natural foi repetido duas vezes por amostra. A purga da

amostra era necessária para retirar a contaminação de gases atmosféricos do ar em contato com a amostra antes que a amostra entrasse na câmara experimental.

Antes de uma nova amostra se colocada no tubo de vidro, ele era lavado de duas a três vezes com água ultrapura deionizada. Depois do tubo lavado era pipetado 100 μl (micro litros) da amostra de água de chuva desejada. A lavagem do tubo de vidro era necessária para a diluição de contaminantes provenientes da amostra anteriormente analisada.

O procedimento de preparação das amostras de mistura consistia em lavar o tubo de vidro, da mesma maneira que no manuseio das amostras de água de chuva. Depois de lavado, ao tubo era adicionado à quantidade de DMS líquido e água ultrapura em concentrações arbitrárias. A solução era então agitada para promover uma mistura uniforme. Uma das misturas usou a diluição de 3 μl de DMS líquido em 100 μl de água pura (DMS 3%). A segunda diluição usou 10 μl de DMS líquido em 110 μl de água pura (DMS 8%).

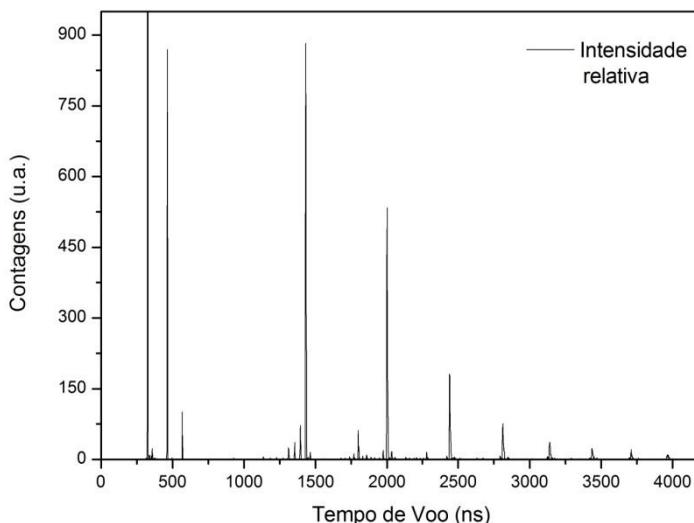
3.5 – ESPECTROS E TRATAMENTO DOS DADOS

O espectro de massa dos íons secundários é a contagem de todos os sinais elétricos decorrentes da desorção onde o software registra a diferença de tempo entre o sinal *start* e o sinal *stop*, depois de uma conversão do espectro de tempo de voo em espectro de massa. Um exemplo de espectro de tempo de voo é mostrado na Figura 3.7, onde aparece o número de contagens em função do tempo de voo. O sistema é capaz de registrar íons com tempo de viagem entre 0 e 10 000ns, sendo que a resolução é de 1,0ns.

O tempo de voo registrado não necessariamente significam o tempo real que o íon levou para sair da amostra e chegar ao detector *stop*, pois além do tempo de viagem ainda tem desvios no tempo decorrentes dos elementos de eletrônica adicionados no caminho dos sinais e também a diferença do tempo de viagem do elétron entre a saída do elétron da folha metálica e a chegada no detector *start*. As propriedades de transmissão elétrica dos cabos bem como sua extensão alteram o tempo de viagem dos sinais do detector à placa de captura, e como os comprimentos dos cabos são diferentes, é introduzido mais uma alteração nos tempos de viagem. Essas diferenças de tempo não são um problema desde que garantido que o sinal *start* chegue antes que os primeiros sinais *stops* cheguem à placa de captura. Se isto for

garantido, esse problema é corrigido com a linearização que transforma o espectro de tempo em espectro de massa.

Figura 3.7 – Informação gerada no experimento, tempo de voo *versus* rendimento da dessorção (contagens).



Fonte: Elaborado pelo autor.

A partir da Equação 3.1, pode ser escrita a equação de linearização, apresentada a seguir:

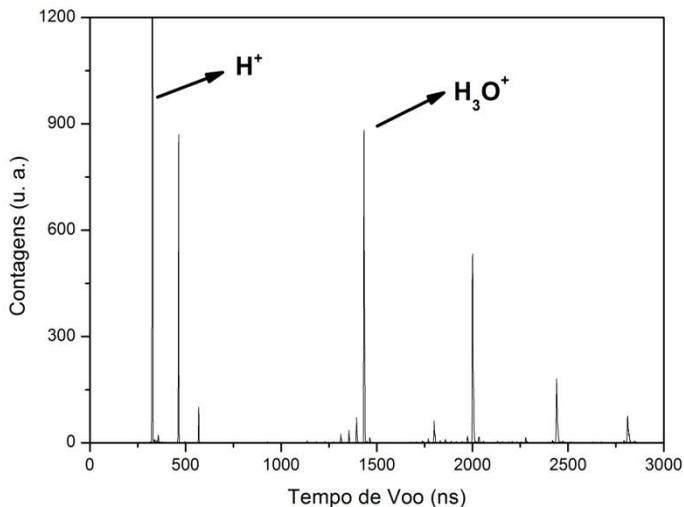
$$t_{ToF} = A + B\sqrt{m} \quad (3.2)$$

onde, A e B , são constantes matemáticas calculadas que levam em conta os parâmetros constantes da Equação 3.1 e os desvios provocados pela eletrônica.

Para encontrar o valor das constantes A e B , e assim fazer a calibração de massa para a eletrônica usada, é necessário registrar, num espectro de tempo de voo obtido, os valores de tempo de dois picos previamente esperados e atribuir o valor da massa para os respectivos picos selecionados. Como no presente trabalho foi estudado água de algumas fontes diferentes, eram esperados no espectro de tempo de voo vários agregados de água. Esses agregados de água são facilmente reconhecidos. Se fosse utilizado o espectro dos

íons positivos, os picos

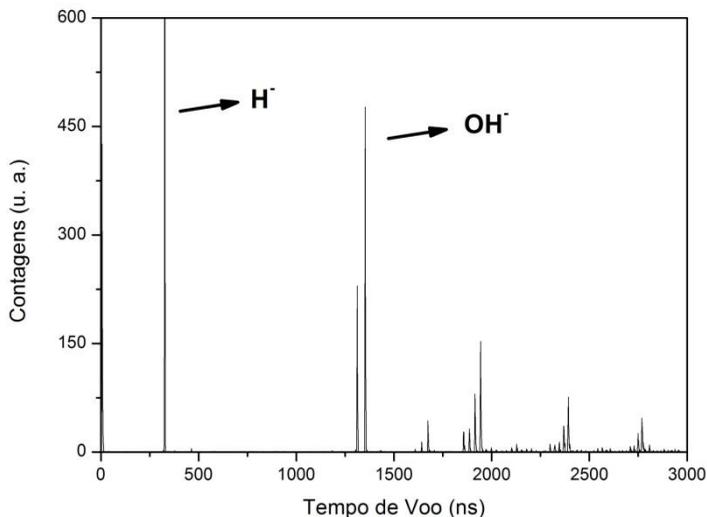
Figura 3.8 – Espectro dos íons positivos da amostra de água ultrapura.



Fonte: Elaborado pelo autor.

do próton (H^+) e do primeiro aglomerado da água, que é o hidrônio (H_3O^+), são facilmente reconhecidos, como mostra a Figura 3.8. Se fosse utilizado o espectro dos íons negativos, os picos do hidrogênio menos (H^-) e o pico da hidroxila (OH^-) são igualmente facilmente reconhecidos, como mostra a Figura 3.9. Depois de calculado os valores de A e B para uma dessas configurações, pode-se obter a equação geral que nos permite transformar o eixo das abscissas de tempo de voo para massa, para isso basta substituir os valores de A e B na Equação 3.2. Para melhorar os valores de A e B é aconselhável refazer a calibração de massa usando picos com maior tempo de voo. O motivo desse novo cálculo é que a relação não é diretamente proporcional, e com valores distantes melhora a qualidade da calibração de massa. Depois de definida a calibração em massa, esta foi usada para analisar todos os espectros (positivos e negativos) obtidos.

Figura 3.9 – Espectro dos íons negativos da amostra de água ultrapura.



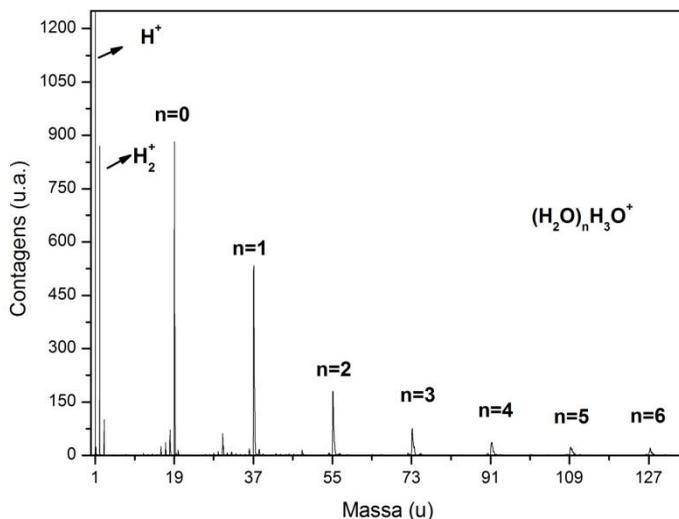
Fonte: Elaborado pelo autor.

Por fim, com as informações de tempo de voo transformadas em massa, podem-se encontrar quais agregados estão presentes e qual intensidade desses agregados, e assim encontrar as relações dos agregados que sofreram dessorção da nossa amostra com o que se deseja analisar, como por exemplo, a relação entre a dessorção e a quantidade de sulfatos presentes na amostra. A Figura 3.10 mostra um espectro de massa obtido a partir do espectro de tempo de voo da Figura 3.7.

As análises consistiram na integração do número de contagens dos íons secundários para cada um dos picos de massa. Sabe-se que o tempo de voo está relacionado com a massa do íon¹, nas considerações iniciais para a obtenção do valor teórico do tempo de voo, a velocidade

$$^1 t_{ToF} = \sqrt{\frac{1}{q} \left[\sqrt{\frac{2}{V}} \left(d_1 + \frac{d_2}{2} \right) \right]} \sqrt{m}$$

Figura 3.10 – Espectro de canal da Figura 3.7 transformado em espectro de massa.



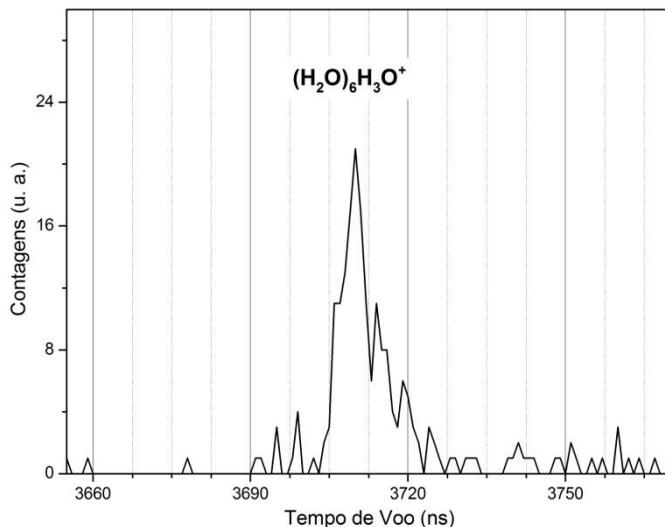
Fonte: Elaborado pelo autor.

de inicial dos íons que foram ejetados da amostra foi considerada “zero”, ou seja, a velocidade inicial do íon era nula. Isto não é exatamente verdade, e pode ser observado ampliando e focalizando um pico de massa de algumas dezenas de unidades de massa, como mostra a Figura 3.11. Os íons ao serem ejetados possuem pequenas diferenças na energia inicial, o que contribui para o alargamento da distribuição encontrada em torno de 3700ns da Figura 3.11. É possível ver que a mesma massa de $127u$ está distribuída em vários valores de tempo, mais precisamente de 3689ns a 3736ns.

3.6 – LÂMPADA DE HIDROGÊNIO (H_2)

Para modificar as ligações químicas e formar novos compostos foi utilizada uma lâmpada de hidrogênio com excitação por micro-ondas.

Figura 3.11 – Espectro de massa da figura 3.7 ampliado e focalizado na massa 127u.



Fonte: Elaborado pelo autor.

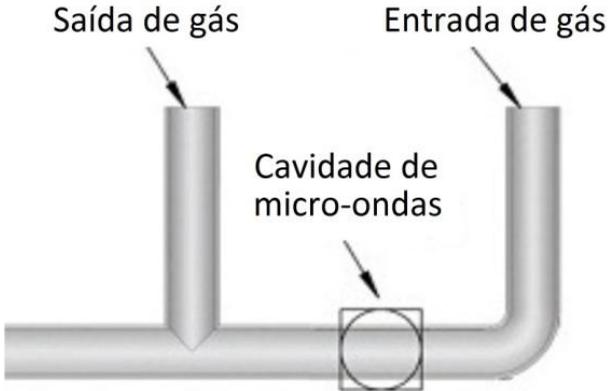
A lâmpada de hidrogênio (H_2), usada no experimento constitui-se de uma montagem Tipo-F (CHEN et al., 2014), como mostra a Figura 3.12, e está montada em uma mesa (Figura 3.13) que pode ser acoplada facilmente a vários modelos de câmaras experimentais. Ela é constituída de três partes, a entrada da mistura de gás, a saída da mistura de gás e a cavidade de micro-ondas. Na Figura 3.13, a entrada de gás é feita pelas válvulas de baixo e a saída de gás é feita pela válvula de cima. Apesar da figura esquemática e a foto da montagem terem o mesmo sentido do fluxo de gás, a direção do fluxo de gás não influencia o experimento. Deve-se apenas manter esse fluxo de gás constante na cavidade de micro-ondas.

Para que não tenha passagem do hidrogênio da lâmpada na câmara experimental (que está em ultra-alto-vácuo) há, entre a lâmpada e a câmara, uma janela de fluoreto de magnésio (MgF_2) que limita os comprimentos de onda que incidem na amostra, tipicamente corta em 114 nm, sendo este o limite inferior de transmissão de fótons (CHEN et al., 2014).

Idealmente a lâmpada foi desenvolvida para ser usada uma mistura de 90% argônio e 10% hidrogênio, mas essa mistura não está disponível no LNLS devido a problemas de segurança ao utilizá-la.

Foi usada uma mistura comercial de 95% argônio e 5% hidrogênio que não altera o funcionamento da lâmpada.

Figura 3.12 – Esquema simplificado da lâmpada de hidrogênio.



Adaptado de CHEN et al., 2014.

Figura 3.13 – Foto da montagem da lâmpada de hidrogênio do LNLS.



Fonte: Elaborado pelo autor.

3.7 – PRINCÍPIO DE FUNCIONAMENTO DA LÂMPADA

Na cavidade de micro-ondas está acoplado um gerador de micro-ondas (fabricado pela Opthos Instruments) que emite frequência de aproximadamente 2450MHz. A potência da fonte de micro-ondas foi ajustada em 50W e a reflexão das micro-ondas pelo gás estava em torno de 1W. As micro-ondas excitam o gás de hidrogênio fazendo-o vibrar. A molécula em resposta a essa vibração esquenta, fazendo com que os elétrons mudem de estado de energia, saindo do estado fundamental para estados excitados. Quando retornam para estados de menor energia, os elétrons do hidrogênio emitem radiação eletromagnética em vários comprimentos de onda, mas com principal linha de emissão a Lyman-Alpha ($\lambda=121,567\text{nm}$ e $E=10,215\text{eV}$).

3.8 – MEDIDA DO FLUXO DE FÓTONS

A medida do fluxo de fótons ou também chamado de dose, foi feita com o auxílio de um fotodiodo AXUV 100 (10mmx10mm). Os fótons ao incidirem no fotodiodo fazem com que elétrons da banda de valência mudem para a banda de condução gerando uma corrente elétrica. Essa corrente elétrica depende da eficiência quântica do fotodiodo que, segundo o fabricante (OPHTHOS INSTRUMENTS, [s.d.]), está em torno de 1,15 elétrons por fóton na faixa de energia de 10,2eV, como mostra a Figura 3.14.

$$E_q n_f = n_e \quad (3.3)$$

Onde n_e é o número de elétrons que foram gerados, n_f é o número de fótons que incidiram no fotodiodo e E_q é a eficiência quântica do fotodiodo.

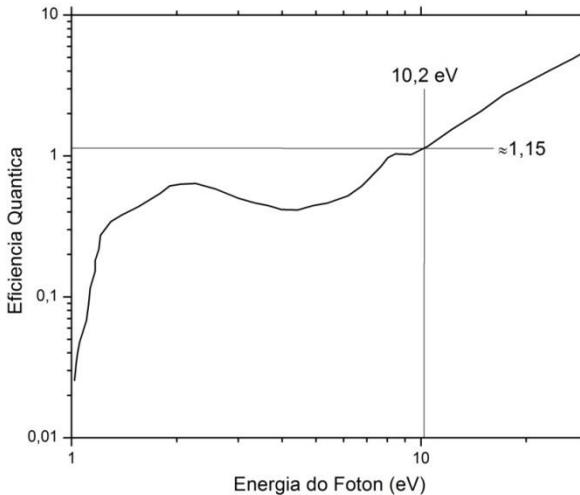
A corrente elétrica medida tem relação direta com o número de elétrons gerados no fotodiodo. A relação matemática entre a dose de fótons, os parâmetros do fotodiodo, o tempo de exposição e a corrente elétrica medida está na Equação 3.4:

$$D = \frac{i}{A_f e E_q} t \quad (3.4)$$

Onde o D é a dose de fótons, i é a corrente elétrica medida pelo amperímetro, A_f é a área do fotodiodo, e é a carga do elétron, E_q é a eficiência quântica do fotodiodo e t o tempo de exposição.

A demonstração matemática completa está no Anexo A3.

Figura 3.14 – Eficiência quântica do fotodiodo AXUV 100.



Fonte: Adaptado do manual do fabricante OPTHOS INSTRUMENTS, [s.d.].

3.9 – DETERMINAÇÃO DA DOSE DE FÓTONS

Para saber a dose de fótons é preciso conhecer a variação da corrente elétrica no fotodiodo com a variação dos parâmetros controlados. Três parâmetros eram possíveis de ser variados, sendo eles: distância entre a cavidade de micro-ondas e a amostra, a pressão do fluxo de gás e a potência da fonte de micro-ondas.

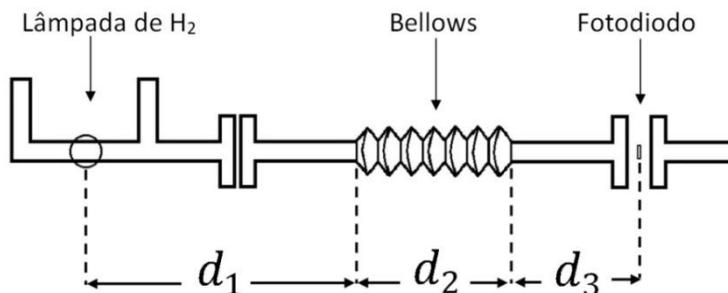
A seguir a descrição dos três procedimentos realizados para determinar a variação da corrente no fotodiodo com relação à distância, a pressão do gás e a potência da fonte de micro-ondas.

Na apresentação do procedimento de calibração não será mostrado nenhum dos dados utilizados. As tabelas de dados dos três procedimentos encontram-se no Anexo B.

3.9.1 – VARIAÇÃO DA DISTÂNCIA

No procedimento para o cálculo da corrente em função da distância foi adicionado um bellows ao sistema de modo que poderia ser variada a distância através da variação do estiramento do mesmo. Um bellows é um elemento de vácuo que pode variar de tamanho, e tem aparência de um objeto sanfonado. A montagem do experimento está representada esquematicamente na Figura 3.15. As distâncias d_1 e d_3 permanecem fixas durante todo o experimento, com os respectivos valores $d_1 = 83\text{mm}$ e $d_3 \approx 127\text{mm}$. Varia-se a distância d_2 no intervalo de 0 a 50mm. A distância representada por d_2 é a diferença entre tamanho do bellows não estirado e o tamanho que ele adquire ao ser estirado.

Figura 3.15 – Representação esquemática da montagem do experimento para verificação da corrente no fotodiodo em função da distância.



Fonte: Elaborado pelo autor.

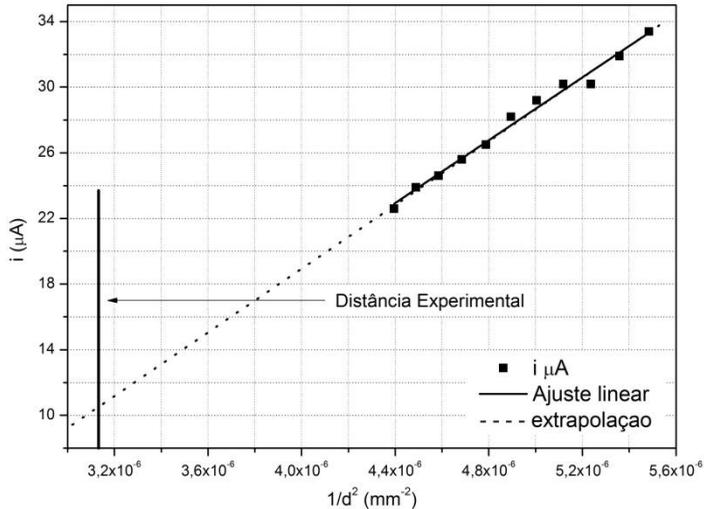
Durante esse procedimento, foi mantido constante a potência da fonte em 50W, a potência refletida se manteve constante em 1W e a pressão do fluxo de gás em 0,89Torr.

Verificou-se que a corrente cai com o inverso do quadrado da distância, como apresentado na Figura 3.16. Para mais detalhes dos dados experimentais, consulte o anexo B. Porém a distância da lâmpada de H_2 até a amostra na câmara experimental é maior que os valores usados para calcular a corrente elétrica no fotodiodo, como o comportamento da corrente é regular, é possível sugerir esse comportamento para todo o espaço extrapolando a curva até a distância experimental e assim estimar a corrente elétrica que teria na distancia experimental da amostra. Com isso pode ser determinada a dose de fótons em função da distância experimental, que no caso do

presente trabalho foi de $d = 565 \text{ mm}$, como está destacada na Figura 3.16.

$$D \propto \frac{1}{r^2} \quad (3.22)$$

Figura 3.16 – Gráfico da variação do corrente no fotodiodo em relação à distância.



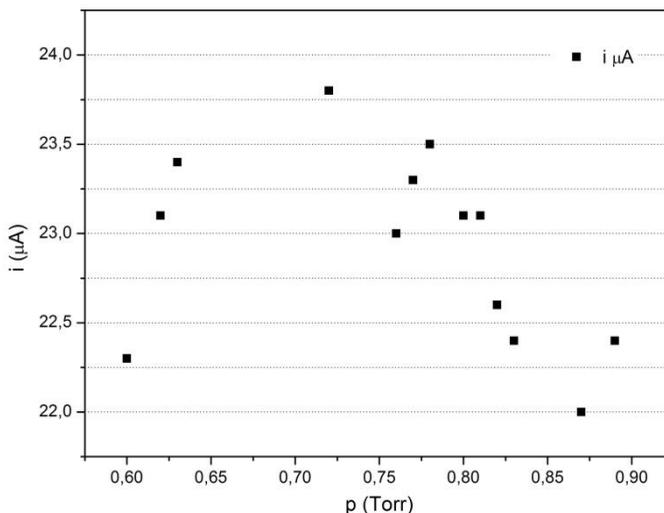
Fonte: Elaborado pelo autor.

3.9.2 – VARIAÇÃO DA PRESSÃO DO GÁS

No procedimento para o cálculo da corrente em função da pressão de gás, foi mantida a distância d_2 , que é o estiramento do bellows, constante em 50mm, e variou-se a pressão da mistura de gás de 0,60Torr até 0,89Torr.

Na variação da pressão nota-se que a corrente elétrica varia no fotodiodo, mas que a variação não segue um padrão em relação a pressão de gás, pode-se afirmar que a corrente elétrica, e em consequência o fluxo de fótons, é constante no intervalo de pressão de gás usada no experimento. A Figura 3.17, nos mostra o comportamento da corrente elétrica em função da pressão do gás.

Figura 3.17 – Gráfico da variação da corrente no fotodiodo em relação a pressão do fluxo de hidrogênio da lâmpada.



Fonte: Elaborado pelo autor.

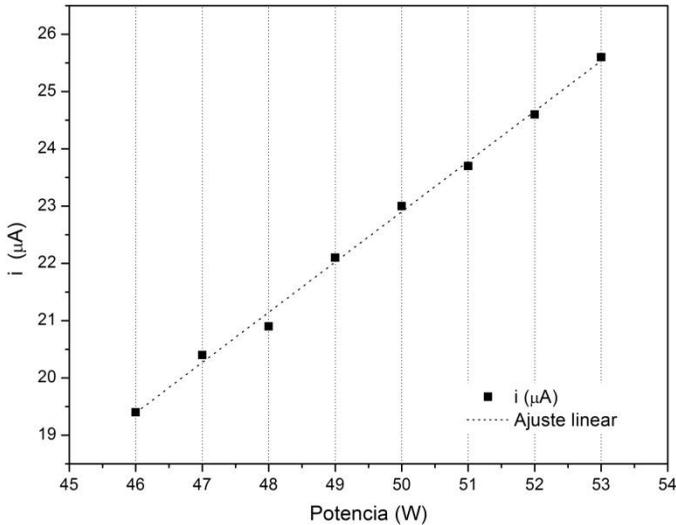
3.9.3 – VARIACÃO DA POTÊNCIA DA FONTE DE MICRO-ONDAS

No procedimento para a determinação da corrente elétrica em função da variação da potência da fonte de micro-ondas na cavidade de ressonância, foi mantido constante o estiramento do bellows em 50mm e a pressão do gás em 0,81Torr e foi variada a potência da fonte de micro-ondas de 46 a 53W.

Na Figura 3.18, verifica-se a relação entre a potência de micro-ondas e a corrente elétrica no fotodiodo. A dose de fótons varia linearmente com a potência da fonte de micro-ondas. Não há variação aleatória da corrente no fotodiodo, podendo ser inferido que se não houver mudanças na potência da fonte de micro-ondas, a dose de fótons será constante.

$$D \propto P$$

Figura 3.18 – Gráfico da corrente elétrica no fotodiodo em relação a variação da potência da fonte de micro-ondas.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Pode-se concluir que a dose de fótons que incide na amostra depende significativamente da distância entre a cavidade de ressonância e a amostra e também com a variação da potência da fonte de micro-ondas, sendo que a variação da pressão do fluxo de hidrogênio mostra um comportamento constante, tendo pequenas flutuações na medida, independente da pressão utilizada. Este resultado garante segurança sobre a dose de fótons que incide em na amostra.

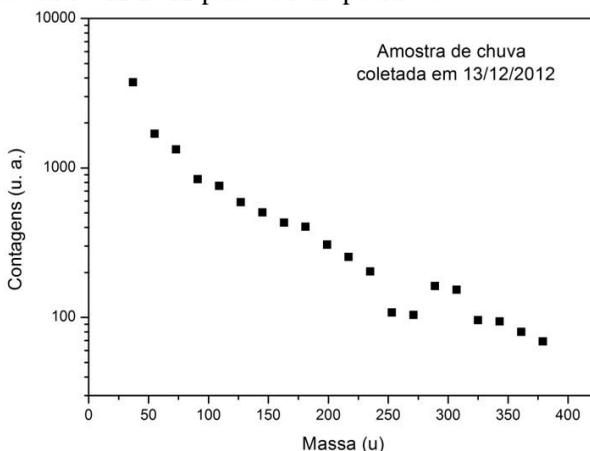
CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÕES

Apresentam-se os resultados obtidos na dessorção do gelo de água ultrapura, das amostras de água de chuva coletadas na estação meteorológica da UFSC e das amostras de mistura de água ultrapura e dimetil sulfeto (DMS) líquido com dessorção induzida por fragmentos de fissão do califórnio-252. As amostras de mistura de água e DMS foram submetidas a alterações via irradiação de ultravioleta através de uma lâmpada de hidrogênio.

4.1 – O RENDIMENTO DE DESSORÇÃO

O rendimento de dessorção que foi analisado é o número de contagens ou íons secundários que cada massa obteve. Olhando o espectro da Figura 4.1, pode-se perceber que a medida que aumenta a massa dos agregados de água, diminui o rendimento. O comportamento do rendimento é exponencial e possui dois parâmetros de queda, um para baixas massas e outro para altas massas. Esse mesmo comportamento foi verificado por Collado et al, 2004. Também é possível notar na Figura 4.1 que para agregados mais

Figura 4.1 – Rendimento de dessorção absoluta obtido pelo bombardeamento da amostra com FFCf espectro da amostra de chuva coletada em 13/12/2012 para os íons positivos.



Fonte: Elaborado pelo autor.

massivos o rendimento parece sair do comportamento exponencial em alguns dos pontos do gráfico, ou melhor dizendo, há flutuações no número de contagens. Essas flutuações no rendimento se devem ao baixo número de contagens registrados nos agregados mais massivos.

4.2 – ANÁLISE DA ABUNDÂNCIA RELATIVA ENTRE AGREGADOS DE BAIXA E ALTA MASSA EM AMOSTRAS DE ÁGUA DE CHUVA.

A curva de rendimento no processo de dessorção vem sendo estudada por vários grupos de pesquisa, que propõe a utilização de algumas funções matemáticas diferentes para ajustar a curva de dados a fim de obter um comportamento da ejeção de agregados com diferenças na ejeção dependendo do íon primário e da energia que esse íon possui. Esse comportamento tem relação com o *poder de freamento* do íon utilizado. Neste trabalho foram utilizados fragmentos de fissão do califórnio-252, com energia na ordem de dezenas de MeV. De maneira simplificada a fragmentação de agregados de menor massa é mais intensa que os mais massivos e percebem-se dois comportamento distintos entre os menos massivos e os mais massivos (SCHAPPO, 2011).

Uma das funções utilizadas nas análises da dessorção de água é a função dupla exponencial (Equação 4.1) (Collado et al, 2004). A função dupla exponencial consegue ajustar o decaimento da curva de dessorção, levando em conta a diferença da dessorção entre os agregados menos massivos e os agregados mais massivos.

A função dupla exponencial é:

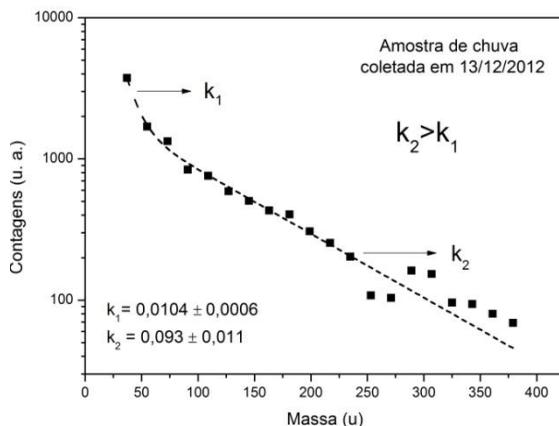
$$Y = Ae^{-k_1 m} + Be^{-k_2 m} \quad (4.1)$$

onde o Y é o rendimento de dessorção, A e B são constantes matemáticas, k_1 e k_2 são os coeficientes de inclinação da reta, sendo k_1 a inclinação mais acentuada da curva (agregados menos massivos) e o k_2 é a inclinação menos acentuada da curva (agregados mais massivos), e m é a massa do agregado associado.

Espera-se um valor de k_1 maior que k_2 , entretanto em nossas análises o software utilizado (ORIGIN 8.1), teve problemas no ajuste de alguns dos espectros de massa, como é possível ver no espectro de água de chuva do dia 13/12/2012 (Figura 4.2). Apesar de parecer um ótimo ajuste, com a curva de tendência sobre os pontos experimentais,

os parâmetros k_1 e k_2 têm valores trocados sendo $k_2 > k_1$ neste exemplo.

Figura 4.2 – Ajuste dupla exponencial para amostra de água de chuva coletada no dia 13/12/2012.



Fonte: Elaborado pelo autor.

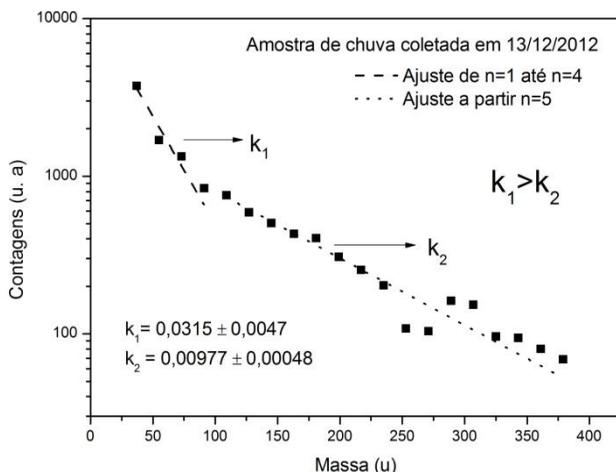
Para resolver esse problema decidiu-se utilizar a função de decaimento exponencial simples (Equação 4.2) duas vezes, a primeira vez da massa 37u (do agregado associado ao $n=1$) à massa 91 u (do agregado de $n=4$) e a segunda vez da massa 109u (de $n=5$) em diante até a resolução de rendimento do espectro.

$$Y = Ae^{-km} \quad (4.2)$$

Onde o Y é o rendimento de dessorção, A é uma constante, k é o coeficiente de inclinação da reta e m é a massa do agregado associado.

Nas análises da dessorção de água de chuva com a exponencial simples (repetida duas vezes) resultou em parâmetros do ajuste com valores dentro do esperado em relação às curvas observadas (Figura 4.3).

Figura 4.3 – Ajuste dos pontos experimentais com a função exponencial simples duas vezes para a amostra de água de chuva do dia 13/02/2012.



Fonte: Elaborado pelo autor.

4.3 – ANÁLISE DO RENDIMENTO DE DESSORÇÃO

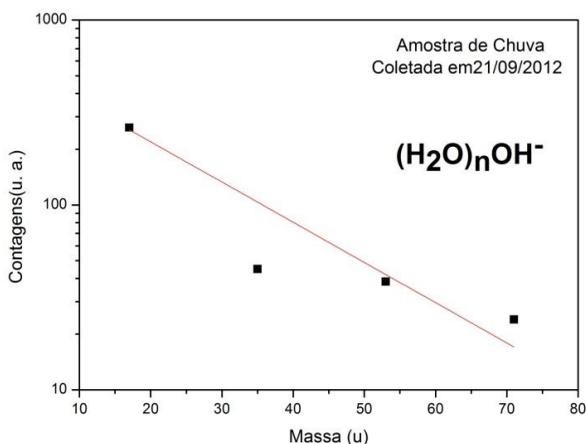
A análise do crescimento de agregados iônicos baseou-se exclusivamente nos espectros dos íons positivos das amostras. Os espectros de íons negativos não são muito conclusivos. O mesmo resultado é visto em Collado et al (2004). Outro motivo para a exclusão do rendimento dos íons negativos é o baixo número de contagens para agregados pouco massivos. A Figura 4.4, por exemplo, mostra o espectro dos íons negativos dos agregados de água de chuva coletada no dia 21/09/2012. Pode-se ver que para a massa 17u, tem menos de 300 contagens, enquanto para os próximos agregados da molécula de $(H_2O)_nOH^-$ tem contagens inferiores a 50 e muito próximos de 10. Nesse patamar o nível de ruído influencia de forma significativa o valor das contagens e por consequência a análise. Por isso foi decidido não colocar nenhuma análise dos íons negativos nesta parte do trabalho.

A análise da água ultrapura com as duas exponenciais resulta no valor de $k_1 = 0,0480u^{-1}$ e $k_2 = 0,0136u^{-1}$, que corroboram o estudo de Collado et al, (2004) para amostra de água ultrapura.

Pode-se observar que nos dois casos mostrados aqui, tanto o do espectro da água ultrapura (Figura 4.5), quanto o espectro da

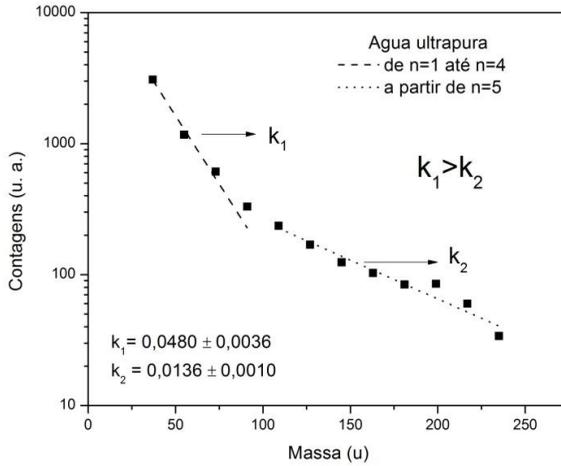
amostra do dia 13/12/2012 (Figura 4.3), tem-se o mesmo comportamento obtido por Collado et al (2004). Nos agregados menos massivos o decaimento é maior que para os agregados mais massivos. É de interesse se esse decaimento é maior ou menor nas amostras de chuva. Se a presença de contaminações por diversas substâncias presentes no ar (sulfatos, nitratos, fosfatos ou cloridratos) ajuda na formação de agregados mais massivos. Os valores dos parâmetros de queda (k_1 e k_2) das análises das amostras de chuva, a concentração de sulfatos e a direção do vento associadas a cada amostra no local de coleta, são apresentados na Tabela 4.1. Salienta-se que o local de coleta está localizado na ilha de Santa Catarina e ventos dos quadrantes Leste, Norte e Sul tem origem oceânica.

Figura 4.4 – Rendimento de íons negativos da amostra de chuva do dia 21/09/2012.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 4.5 – Análise dos parâmetros de inclinação da água ultrapura, espectro positivo.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 4.1 – Parâmetros k_1 e k_2 das amostras de Chuva e de água ultrapura, concentração de sulfato e direção do vento.

Número de referência	Amostra / data da coleta	k_1	k_2	Sulfato (SO_4^{2-})	Direção do vento
0	Água Ultrapura	0,0480	0,0136	-	-
1	10/09/2012	0,0328	0,0116	1,217	ESE
2	19/09/2012	0,0328	0,0086	nd	NNW
3	21/09/2012	0,0224	0,0100	0,15	SE
4	25/09/2012	0,0362	0,0085	3,76	SSE
5	11/10/2012	0,0368	0,0077	0,59	S
6	22/10/2012	0,0363	0,0084	2,68	NE
7	14/11/2012	0,0357	0,0089	2,52	SSE
8	27/11/2012	0,0338	0,0086	1,01	-
9	13/12/2012	0,0315	0,0098	44,50	NE
10	05/02/2013	0,0322	0,0083	20,68	ESE
11	26/02/2013	0,0361	0,0084	48,61	SW
12	04/03/2013	0,0376	0,0081	19,48	NNW
13	05/03/2013	0,0380	0,0085	11,94	S
14	13/03/2013	0,0376	0,0085	31,19	ENE
15	15/03/2013	0,0365	0,0080	15,43	E
16	15/03/2013	0,0352	0,0088	16,54	E
17	18/03/2013	0,0384	0,0088	11,99	SSE
18	19/03/2013	0,0297	0,0144	64,91	ESE
19	19/03/2013	0,0377	0,0087	33,01	ESE
20	20/03/2013	0,0366	0,0084	12,83	E

Fonte: Dados da pesquisa.

4.4 – ANÁLISE QUÍMICA

A análise química foi realizada pela doutoranda Vânia Ribeiro no Laboratório de Análises Químicas do Departamento de Química da UFSC, sob supervisão do professor Dr. Luiz Augusto Santos Madureira do mesmo departamento.

A técnica utilizada foi a Cromatografia Líquida por Troca Iônica. A Tabela 4.2 apresenta as concentrações de fluoretos, cloretos, fosfatos e sulfatos presentes em cada amostra de chuva.

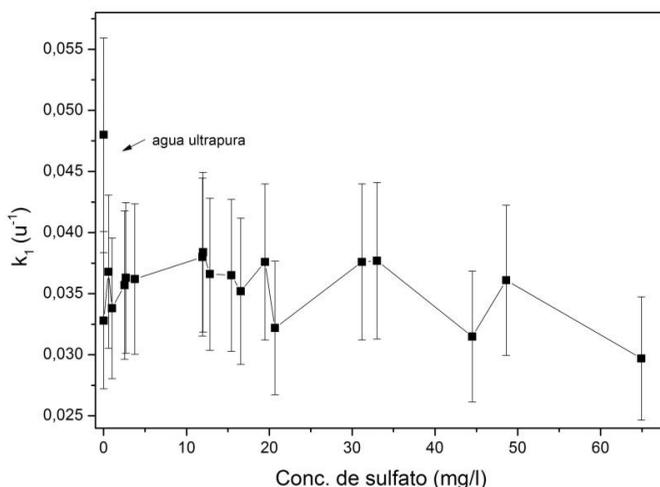
Tabela 4.2 – Análise química das amostras de água de chuva. Os valores da tabela estão em unidades de mg/l.

Número de referência	Fluoreto (F⁻) 19u	Cloreto (Cl⁻) 35u	Nitrato (NO⁻³) 62u	Fosfato (PO₄⁻³) 95u	Sulfato (SO₄⁻²) 96u
1	0,19	3,96	2,14	0,112	1,217
2	0,045	0,553	0,452	1,0887	Nd
3	Nd	0,529	0,072	nd	0,15
4	0,023	1,142	3,029	nd	3,76
5	0,06	8,55	0,24	nd	0,59
6	0,02	3,10	3,26	nd	2,68
7	0,02	37,12	0,14	nd	2,52
8	0,14	3,07	1,46	nd	1,01
9	nd	0,28	1,56	nd	44,50
10	nd	7,28	0,48	nd	20,68
11	nd	1,22	3,54	nd	48,61
12	nd	0,19	0,62	nd	19,48
13	nd	0,21	0,28	nd	11,94
14	nd	2,27	3,24	nd	31,19
15	nd	0,71	0,48	nd	15,43
16	nd	1,45	0,49	nd	16,54
17	nd	0,36	0,29	nd	11,99
18	nd	33,68	0,56	nd	64,91
19	nd	11,03	0,29	nd	33,01
20	nd	0,96	0,26	nd	12,83

Fonte: Dados da pesquisa .

A Figura 4.6 mostra a dependência do parâmetro ajustado k_1 com a medida de sulfato dada pela análise química. Comparações dos parâmetros de decaimento de formação de agregados foram realizadas com a análise química para os outros parâmetros, mas nenhum padrão pode ser detectado. Destaca-se o fato de a água ultrapura ter o maior valor de k_1 quando comparado com as amostras de água de chuva e o fato dos parâmetros k_1 estarem todos dentro do erro calculado pelo software. Portanto, não pode ser feita nenhuma inferência sobre a dependência do parâmetro k_1 com a quantidade de sulfatos presentes na amostra. Porém é possível notar uma diferença entre a amostra de água ultrapura e as amostras de chuva, sendo que com contaminação os valores de k_1 são menores.

Figura 4.6 – Dependência do parâmetro k_1 com a concentração de sulfato das amostras.



Fonte: Elaborado pelo autor.

4.5 – MISTURAS H₂O-DMS FEITAS EM LABORATÓRIO: ANÁLISE DA OXIDAÇÃO FOTOINDUZIDA DO DMS

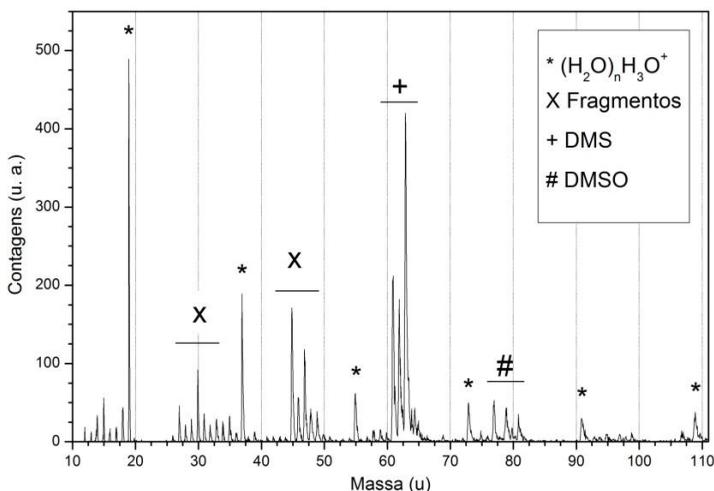
Para analisar de maneira sistemática o efeito da radiação ultravioleta no processo de dissociação de moléculas de DMS e água, misturaram-se quantidades definidas de DMS com água ultrapura. As concentrações (em volume) de DMS utilizadas foram 3% e 8%. Em

especial procurou-se analisar através da técnica PDMS o processo de oxidação do DMS.

4.5.1 – ESPECTROS DE MASSA DAS MISTURAS

A Figura 4.7 mostra um espectro de massa de íons positivos para a mistura de água com 8% de DMS. Está indicada na figura a indexação dos principais picos presentes entre as massas de 10 a 110u. Destacam-se os picos característicos da água $(H_2O)_nH_3O^+$, com massas em 19, 37, 55, 73, 91 e 109u. A molécula de DMS que tem massa 62u é responsável pelos picos em 61, 62 e 63u ($DMS-H^+$, DMS^+ e $DMS+H^+$). Também estão indicadas as regiões que contém os fragmentos moleculares e a molécula de dimetil sulfoxido DMSO, que é um dos subprodutos da oxidação do DMS na atmosfera (BARNES; HJORTH; MIHALAPOULOS, 2006). A molécula de DMSO tem massa 78u, e suas oxidações encontradas são 77, 79 e 81u.

Figura 4.7 – Espectro de massa de íons positivos da mistura de água e DMS. Está indicada no gráfico a indexação dos principais picos.



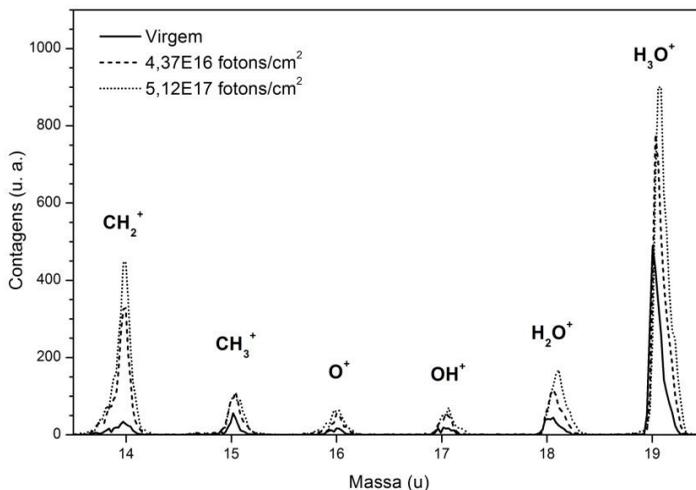
Fonte: Elaborado pelo autor.

4.5.2 – ANÁLISE DOS ESPECTROS EM FUNÇÃO DA DOSE DE FÓTONS

A seguir apresentam-se os dados do comportamento dos picos no espectro de massa em função da dose de fótons provenientes da lâmpada de hidrogênio que as amostras foram submetidas.

Três comportamentos distintos foram observados nas análises de formação de agregados com a dissociação feita a partir da dose de fótons que foram submetidas as amostras de água de mistura. Um primeiro grupo de agregados teve seu rendimento aumentado conforme era submetido à dose de fótons, esse grupo é o das moléculas de agregados de água. Um segundo grupo de agregados teve seu rendimento diminuído conforme foi submetido a doses maiores de fótons, faz parte deste segundo grupo os agregados da molécula de DMS e suas oxidações. Um terceiro grupo de agregados estão as moléculas de dimetil sulfóxido, que teve seu rendimento aumentado até certa dose de fótons, que será apresentada a seguir, e depois dessa dose começou a cair o rendimento para doses maiores.

Figura 4.8 – Espectros de massa para diferentes doses de irradiação UV. Região em destaque contendo hidrônio (19u) e fragmentos moleculares.

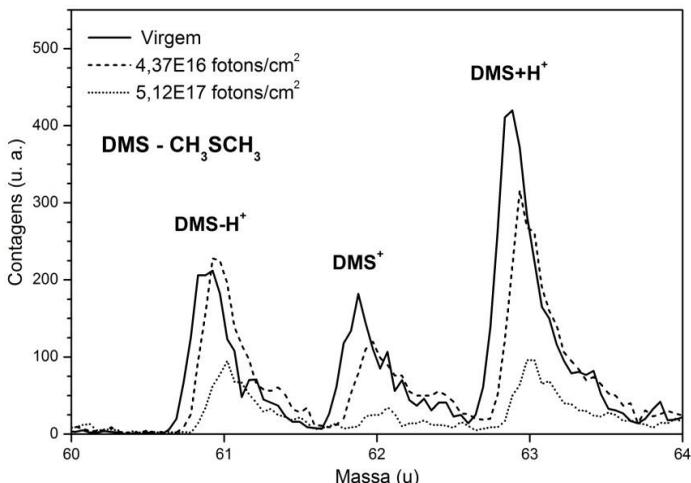


Fonte: Elaborado pelo autor.

Observa-se nos espectros a seguir, que alguns picos, como o hidrônio (H_3O^+ , massa 19 u), tem sua intensidade relativa crescendo com o aumento da dose de fótons (Figura 4.8). Isto indica que o dano gerado pelos fótons UV aumenta a população de agregados de água de massa baixa bem como os fragmentos da molécula de água. Outros picos decrescem com o aumento da dose de fótons como é o caso dos picos relativos ao DMS, indicando a fotofragmentação desta molécula (Figura 4.9).

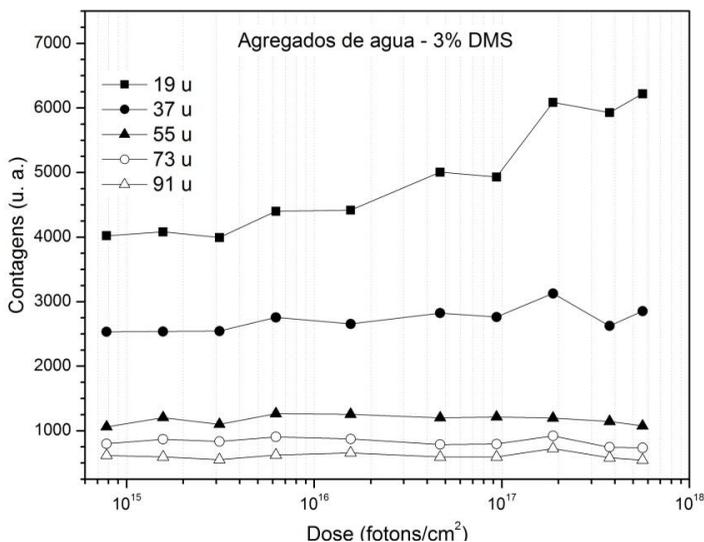
Para melhor visualização do comportamento dos diferentes picos em função da dose de irradiação UV, calculou-se as áreas de cada pico e fez-se um gráfico em função da dose de fótons. Abaixo, nas Figuras 4.10 e 4.11, vê-se o comportamento dos picos relativos aos agregados de água positivamente carregados para as amostras com 3% e 8% de DMS misturado à água.

Figura 4.9 – Espectros de massa para diferentes doses de irradiação UV. Região em destaque com os picos do DMS (62u) e fragmentos moleculares.



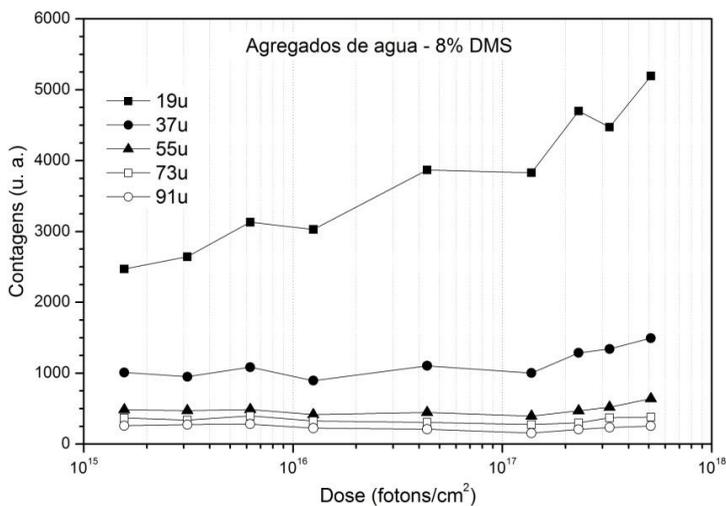
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 4.10 – Áreas dos picos dos agregados de água em função da dose de fótons UV, para mistura com 3% de DMS em água.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 4.11 – Áreas dos picos dos agregados de água em função da dose de fótons UV, para mistura com 8% de DMS em água.

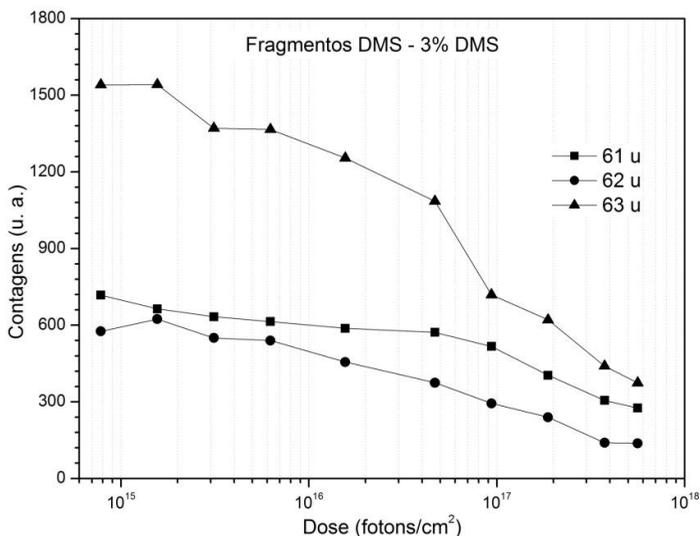


Fonte: Elaborado pelo autor.

Observa-se um aumento da área dos picos de menor massa com o aumento da dose de fótons. Os picos de maior massa apresentam um menor aumento ou ficam estáveis com o aumento da dose de fótons.

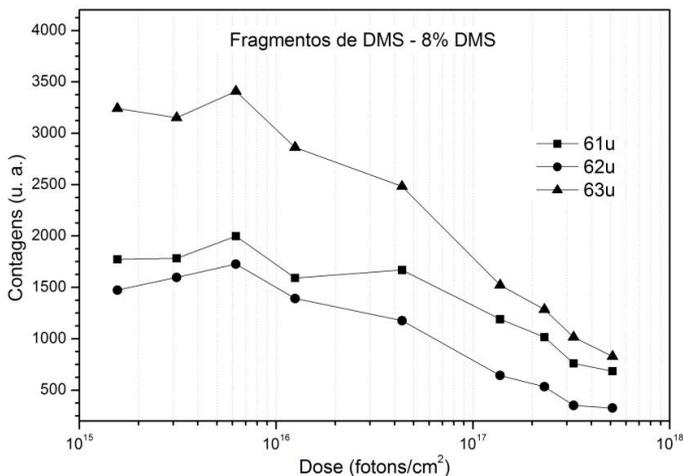
Já para os picos do DMS em 61, 62 e 63 u observa-se uma queda acentuada das áreas em função da dose de fótons UV, como estão representados nos gráficos das Figuras 4.12 e 4.13, respectivamente para as misturas de 3% e de 8% de DMS em água.

Figura 4.12 – Áreas dos picos relativos ao DMS em função da dose de fótons UV para mistura com 3% de DMS em água.



Fonte: Elaborado pelo autor.

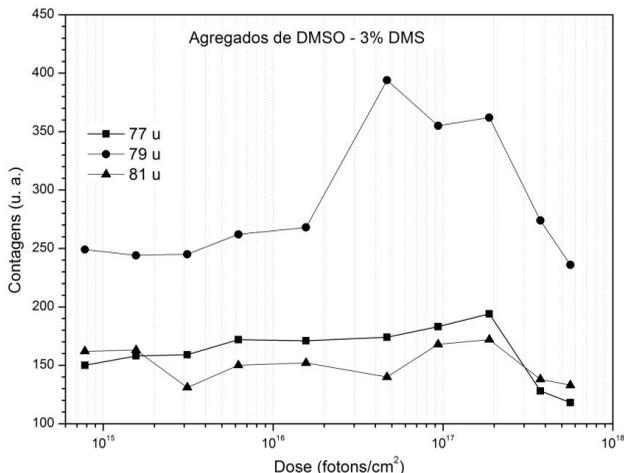
Figura 4.13 – Áreas dos picos relativos ao DMS em função da dose de fótons UV para mistura com 8% de DMS em água.



Fonte: Elaborado pelo autor.

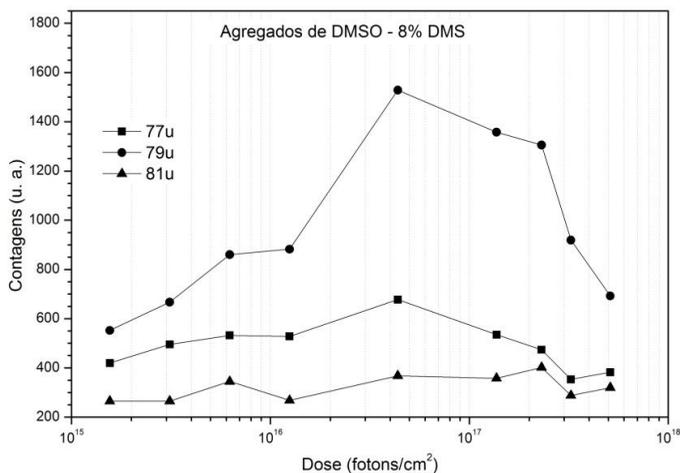
Porém há um grupo de picos no espectro que apresentam um comportamento diferenciado dos anteriores (Figuras 4.14 e 4.15). Os picos da molécula de (DMSO), quando observados em função do aumento da dose de fótons, apresentam um leve aumento inicial em suas abundâncias. O aumento é mais pronunciado ao passar de cerca de 1×10^{17} fótons cm^{-2} e decai rapidamente ao passar de cerca de 2×10^{17} fótons cm^{-2} . Isto indica que há uma dose ótima de fótons UV que promove a formação de moléculas híbridas de água e DMS.

Figura 4.14 – Áreas dos picos de DMSO em função da dose de fótons UV. Para mistura com 3% de DMS em água.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 4.15 – Áreas dos picos de DMSO em função da dose de fótons UV. Para mistura com 8% de DMS em água.

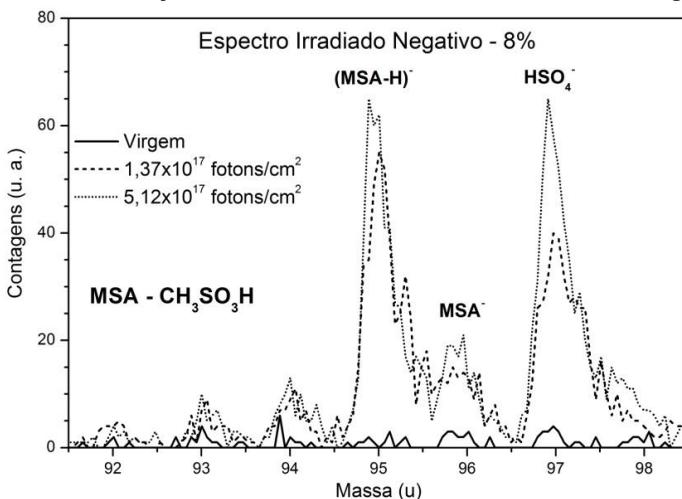


Fonte: Elaborado pelo autor.

Também foram feitos os espectros de massa para dessorção de íons negativos. Estes espectros foram importantes para se observar os

produtos de oxidação do DMS. Em especial observou-se a aparição de picos em 95u e 97u para grandes doses de fótons (Figura 4.16). Estes picos foram atribuídos ao ácido metil sulfônico (MSA - $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$, 96u) (BARNES; HJORTH; MIHALAPOULOS, 2006) e ao ácido sulfúrico (H_2SO_4 , 97u), ambos com a perda de um próton na oxidação. Este resultado mostra o importante papel da radiação UV na oxidação do DMS, uma vez que sem irradiação (mistura virgem) não se observam picos na região destes produtos de oxidação e somente para grandes doses de fótons é que eles tornam-se significativos.

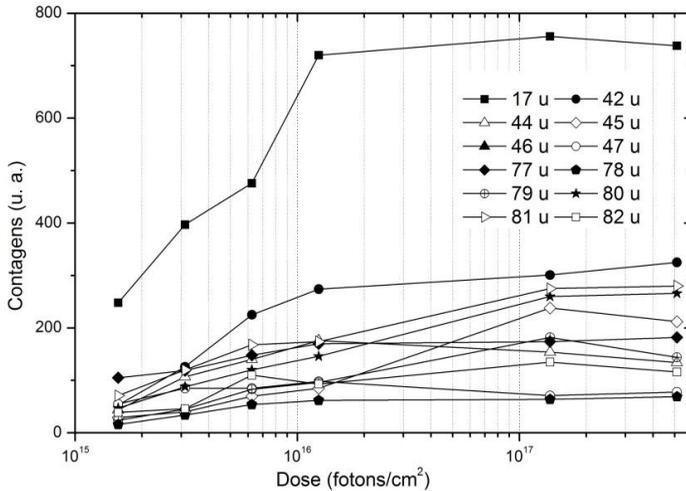
Figura 4.16 – Espectro de massa de íons negativos: região dos produtos de oxidação do DMS. Amostra com 8% de DMS em água.



Fonte: Elaborado pelo autor.

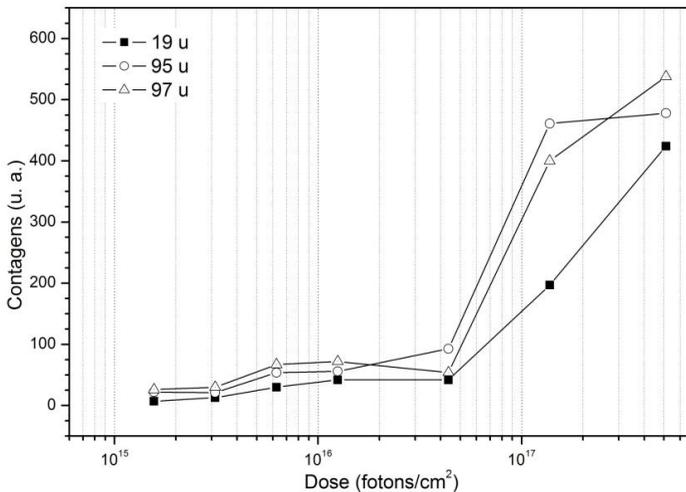
Foram calculadas as áreas de diversos picos negativos em função da dose de fótons. Resultados estes mostrados nas Figuras 4.17 à 4.20. A maior parte dos picos apresentou um grande aumento na abundância até uma dose de cerca de 1×10^{16} fótons cm^{-2} e tendo pequeno aumento ou estabilizando em doses maiores (Figuras 4.17 e 4.19). Porém os picos 19u e 97u (e de maneira mais moderada o pico 95u) apresentaram grande crescimento da área somente para as maiores doses de irradiação ($> 1 \times 10^{17}$ fótons cm^{-2}) (Figuras 4.18 e 4.20).

Figura 4.17 – Áreas dos picos no espectro negativo em função da dose de fótons UV. Para os picos que tiveram saturação após dose de cerca de 1×10^{16} fótons cm^{-2} . Amostra com 8% de DMS em água.



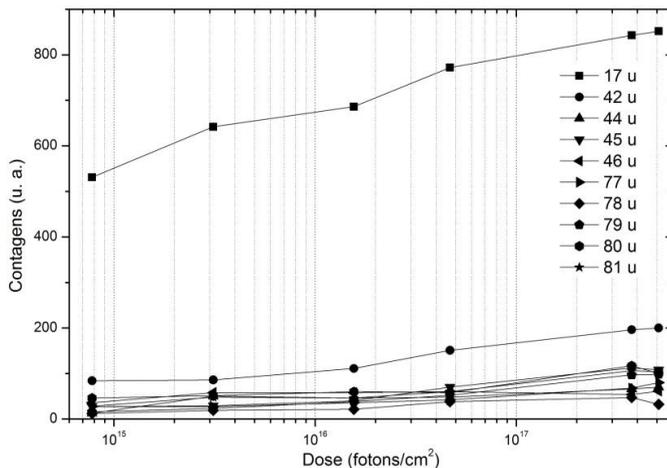
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 4.18 – Áreas dos picos no espectro negativo em função da dose de fótons UV. Em destaque massas que apresentam crescimento para grandes doses de fótons ($>6 \times 10^{16}$ fótons cm^{-2}). Amostra com 8% de DMS em água.



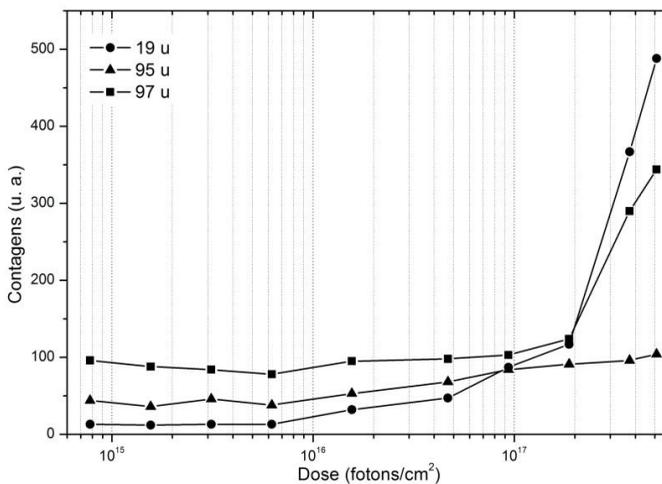
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 4.19 – Áreas dos picos no espectro negativo em função da dose de fótons UV. Em destaque massas que tiveram aumento moderado após dose de 1×10^{16} fótons cm^{-2} . Amostra com 3% de DMS em água.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 4.20 – Áreas dos picos no espectro negativo em função da dose de fótons UV. Em destaque massas que apresentam crescimento para grandes doses de fótons (2×10^{17} fótons cm^{-2}). Amostra com 3% de DMS em água.

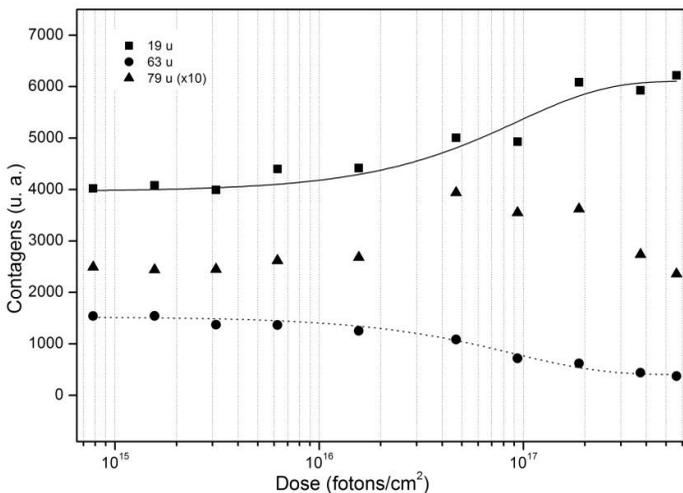


Fonte: Elaborado pelo autor.

Para auxiliar a interpretação do comportamento do rendimento dos picos em função da dose de irradiação de UV, ajustou-se duas diferentes curvas aos dados experimentais para quantificar o comportamento de aumento com a dose de fótons para o primeiro agregado de água (massa 19u) e a queda com a dose de fótons para o pico do DMS (massa 63u). A figura abaixo mostra um bom ajuste quando se utilizou uma queda exponencial simples ($y = y_0 + Ae^{(-x/\varphi)}$) para o comportamento de queda e uma exponencial associada ($y = y_0 + A(1 - e^{(-x/\varphi)})$) para o comportamento de subida com a dose de fótons. Com isto extraiu-se as doses características para subida e descida.

Para a amostra de 3% de DMS obtive-se a dose de $(1,0 \pm 0,3) \times 10^{17}$ fótons cm^{-2} para a subida e $(0,9 \pm 0,2) \times 10^{17}$ fótons cm^{-2} para o decaimento, Tabela 4.3. Todos os erros apresentados foram obtidos pelo software de ajuste não linear de curvas. Também estão no gráfico os pontos experimentais relativos ao pico DMSO (massa 79u) (contagens multiplicadas por um fator 10 para melhor visualização). Observa-se que quando chegamos próximos à dose característica φ ocorre um aumento na formação de híbridos e queda na abundância com posterior aumento na dose, conforme apresentado na Figura 4.21.

Figura 4.21 – Ajustes das funções para a mistura de H₂O e DMS (3%) em função da dose de fótons.



Fonte: Elaborado pelo autor.

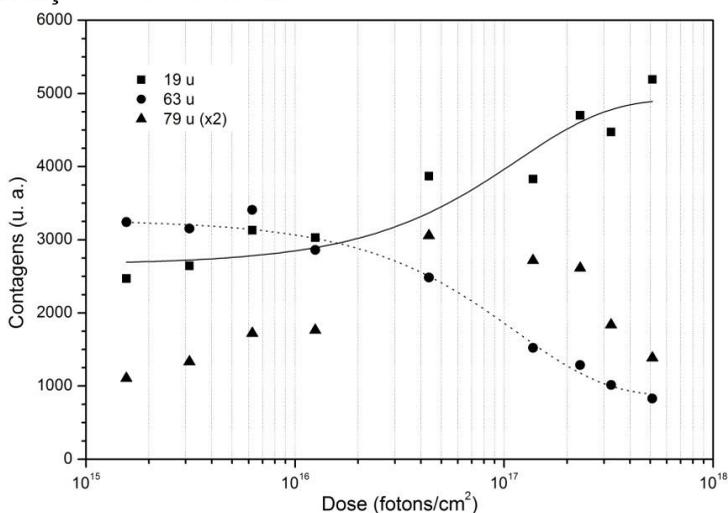
Tabela 4.3 – Parâmetros de ajuste das funções para a amostra de 3% DMS

Função de ajuste	$y = y_0 + Ae^{(-x/\varphi)}$	$y = y_0 + A(1 - e^{(-x/\varphi)})$
Massa	63u	19u
y_0 (u.a.)	$(4,0 \pm 0,2) \times 10^3$	$(4,0 \pm 0,4) \times 10^2$
A (u.a.)	$(2,2 \pm 0,3) \times 10^3$	$(1,1 \pm 0,1) \times 10^3$
φ (fótons cm^{-2})	$(1,0 \pm 0,3) \times 10^{17}$	$(0,9 \pm 0,2) \times 10^{17}$

Fonte: Dados da pesquisa.

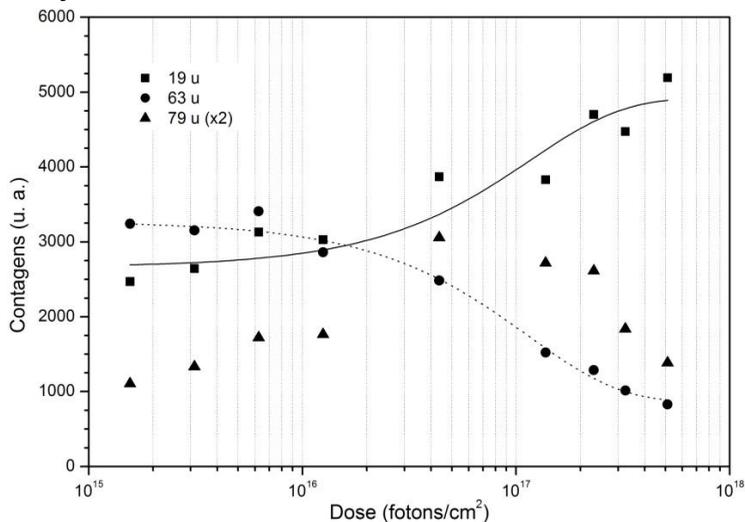
Para a mistura de 8% de DMS observa-se um maior rendimento relativo na dessorção do pico de DMS e do pico de DMSO (que para melhor visualização está multiplicado por um fator 2), ver Figura 4.22. Utilizando as mesmas curvas de ajuste encontrou-se a dose de $(1,2 \pm 0,6) \times 10^{17}$ fótons cm^{-2} para o comportamento de subida do pico de 19u e a dose de $(1,1 \pm 0,2) \times 10^{17}$ fótons cm^{-2} para a queda do pico do DMS (63u), Tabela 4.4.

Figura 4.22 – Ajustes das funções para a mistura de H₂O e DMS (8%) em função da dose de fótons.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 4.23 – Ajustes das funções para a mistura de H₂O e DMS (8%) em função da dose de fótons.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 4.4 - Parâmetros de ajuste das funções para a amostra de 8% DMS

Função de ajuste	$y = y_0 + Ae^{(-x/\varphi)}$	$y = y_0 + A(1 - e^{(-x/\varphi)})$
Massa	63u	19u
y_0 (u.a.)	$(8 \pm 1) \times 10^2$	$(2,7 \pm 0,2) \times 10^3$
A (u.a.)	$(2,4 \pm 0,1) \times 10^3$	$(2,3 \pm 0,4) \times 10^3$
φ (fótons cm^{-2})	$(1,1 \pm 0,2) \times 10^{17}$	$(1,2 \pm 0,6) \times 10^{17}$

Fonte: Dados da pesquisa.

Novamente observa-se que próximo à dose característica há um aumento na formação do pico híbrido com queda na abundância com posterior aumento na dose.

Estes resultados mostram que a dose característica encontrada é uma dose que maximiza a formação de moléculas híbridas como o DMSO, sendo que esta dose é cerca de 10% maior para a amostra com 8% de DMS em comparação com a amostra de 3% de DMS. Ao

aumentar a dose de fótons, a quebra e rearranjo destas moléculas híbridas intermediárias, leva à formação do ácido metil sulfônico (CH_3SO_3^- , 95u) e do ácido sulfúrico, como mostrado na Figura 4.16.

CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES

Duas conclusões distintas podem ser observadas nas etapas do presente estudo.

Quando estudou-se os parâmetros de queda das curvas de rendimento de dessorção da água de chuva e da água ultrapura, levando-se em consideração a concentração de sulfatos, nota-se que os parâmetros de queda para os agregados menos massivos é menor nas amostras de água de chuva em comparação com a água ultrapura. Isso indica que nas águas de chuva os agregados menos massivos tem um rendimento relativo maior que a água ultrapura.

Nas análises com as misturas controladas de H₂O e DMS, mostram que a incidência de radiação ultravioleta é bastante eficiente para promover a formação de moléculas híbridas H₂O+DMS. Durante a irradiação da amostra (independente da concentração de DMS), agregados de massa 19u (H₃O⁺) tem um rendimento de dessorção aumentado com a dose, enquanto agregados de 61, 62 e 63u (DMS⁺, DMS±H⁺) tem rendimento de dessorção diminuindo com a dose. Observou-se a formação de moléculas híbridas de DMS+H₂O nas amostra irradiadas: dimetil sulfóxido (DMSO, 79u) no espectro positivo e as moléculas de ácido metil sulfônico (MSA-H, 95u) e ácido sulfúrico (HSO₄⁻, 97u) no espectro negativo. Observando o comportamento da abundância dessas moléculas no espectro de massas, vê-se que existe uma dose de fótons que maximiza a aparição destes picos (cerca de 1×10^{17} fótons cm⁻²).

No espectro positivo, sem irradiação UV, observa-se que a ionização provocada pelo califórnio é suficiente para a formação de DMSO, mas com a irradiação UV o rendimento aumenta consideravelmente, chegando a dobrar na dose que maximiza a aparição. No espectro negativo, sem irradiação não há formação das moléculas de ácido sulfúrico e ácido metil sulfônico.

REFERÊNCIAS

- ABDU, M. A. et al. South Atlantic magnetic anomaly ionization: A review and a new focus on electrodynamic effects in the equatorial ionosphere. **Journal of Atmospheric and Solar-Terrestrial Physics**, v. 67, n. 17-18, p. 1643–1657, dez. 2005.
- ANDREAE, M. O.; ELBERT, W.; DE MORA, S. J. Biogenic sulfur emissions and aerosols over the tropical South Atlantic: 3. Atmospheric dimethylsulfide, aerosols and cloud condensation nuclei. **Journal of Geophysical Research**, v. 100, p. 11335, 1995.
- AYERS, G. P. et al. Short-term variability in marine atmospheric dimethylsulfide concentration. **Geophysical Research Letters**, v. 22, p. 2513–2516, 1995.
- AYERS, G. P. et al. Dimethylsulfide oxidation and the ratio of methanesulfonate to non sea-salt sulfate in the marine aerosol. **Journal of Atmospheric Chemistry**, v. 25, p. 307–325, 1996.
- AYERS, G. P.; GILLETT, R. W. DMS and its oxidation products in the remote marine atmosphere: Implications for climate and atmospheric chemistry. **Journal of Sea Research**, v. 43, p. 275–286, 2000.
- BARNES, I.; HJORTH, J.; MIHALAPOULOS, N. Dimethyl sulfide and dimethyl sulfoxide and their oxidation in the atmosphere. **Chemical Reviews**, v. 106, p. 940–975, 2006.
- CAMPOLONGO, F. et al. The role of multiphase chemistry in the oxidation of dimethylsulphide (DMS). A latitude dependent analysis. **Journal of Atmospheric Chemistry**, v. 32, p. 327–356, 1999.
- CHEN, Y.-J. et al. Vacuum Ultraviolet Emission Spectrum Measurement of a Microwave-Discharge Hydrogen-Flow Lamp in Several Configurations: Application To Photodesorption of Co Ice. **The Astrophysical Journal**, v. 781, n. 1, p. 15, 20 jan. 2014.
- COLLADO, V. M. et al. Ion desorption from frozen H₂O irradiated by MeV heavy ions. **Surface Science**, v. 569, p. 149–162, 2004.

COTTER, R. J. **Time of Flight Mass Spectrometry**. Washington, DC: ACS Professional Reference Books, 1996.

DIAS, M.; MINUZZI, R. **As chuvas de novembro de 2008 em Santa Catarina: Um estudo de caso visando à melhoria do monitoramento e da previsão de eventos extremos**. Disponível em: <http://www.ciram.com.br/ciram_arquivos/arquivos/gtc/downloads/NotaTecnica_SC.pdf>. Acesso em: 11 mar. 2015.

FARENZENA, L. S. et al. Electronic sputtering analysis of astrophysical ices. **Earth, Moon and Planets**, v. 97, n. 2005, p. 311–329, 2005.

HAAS, R. **Simulações da chuva orográfica associada a um ciclone estratropical, no Litoral Sul do Brasil**. DCA-IAG-USP, São Paulo-SP, Dezembro de 2002: [s.n.].

HÅKANSSON, P. An introduction to the time-of-flight technique. **Brazilian Journal of Physics**, v. 29, n. 3, p. 422–427, 1999.

HALL, E. J.; ROSSI, H. H. **Californium-252 in Teaching and Research**. Vienna: International Atomic Energy Agency, 1974.

JARDINE, K. et al. Dimethyl sulfide in the Amazon rain forest. **Global Biogeochemical Cycles**, v. 29, n. 1, p. 19–32, jan. 2015.

KIRKBY, J. et al. Role of sulphuric acid, ammonia and galactic cosmic rays in atmospheric aerosol nucleation. **Nature**, v. 476, n. 7361, p. 429–433, 25 ago. 2011.

MARTINS, R. F. **Avaliação da qualidade das águas de chuva de Florianópolis, Tubarão, Criciúma e São Martinho, com ênfase na caracterização das influências marinhas e continentais simuladas utilizando o modelo HYSPLIT**. Centro Tecnológico da Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis - SC: [s.n.].

NUNES-NETO, N. F.; DO CARMO, R. S.; EL-HANI, C. N. Uma Conexão Entre Algas E Nuvens: Fundamentos Teóricos Da Hipótese Claw E Suas Implicações Para As Mudanças Climáticas. **Oecologia Australis**, v. 13, n. 04, p. 596–608, dez. 2009.

OPHTHOS INSTRUMENTS. **IRD UV PHOTODIODES: Absolute UV**

Silicon Photodiodes - AXUV Series. Disponível em: <[http://optodiode.com/pdf-library/1. IRD Photodiodes - AXUV Operating Principles and Apps.pdf](http://optodiode.com/pdf-library/1_IRD_Photodiodes_-_AXUV_Operating_Principles_and_Apps.pdf)>.

Ortec AN34 Laboratory Manual. Disponível em: <[http://web.mit.edu/22.09/ClassHandouts/Ortec AN34/Exp26.pdf](http://web.mit.edu/22.09/ClassHandouts/Ortec_AN34/Exp26.pdf)>. Acesso em: 6 ago. 2015.

RAYMOND, S.; JOHN, J. **Physics for Scientists and Engineers.** 6. ed. Belmont, CA: Brooks/Cole Pub Co, 2003. v. 1

SALTELLI, A.; HJORTH, J. Uncertainty and sensitivity analyses of OH-initiated dimethyl sulphide (DMS) oxidation kinetics. **Journal of Atmospheric Chemistry**, v. 21, n. 1991, p. 187–221, 1995.

SCHAPPO, M. G. **Análise da distribuição de agregados iônicos na dessorção de gele de água.** Centro de Ciências Físicas e Matemáticas da Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis - SC: [s.n.].

SMITH, M. H. Sea-salt particles and the CLAW hypothesis. **Environmental Chemistry**, v. 4, p. 391–395, 2007.

WALLACE, J. M.; HOBBS, P. V. **Atmospheric Science: An Introduction Survey.** [s.l.] Academic Press, 2006.

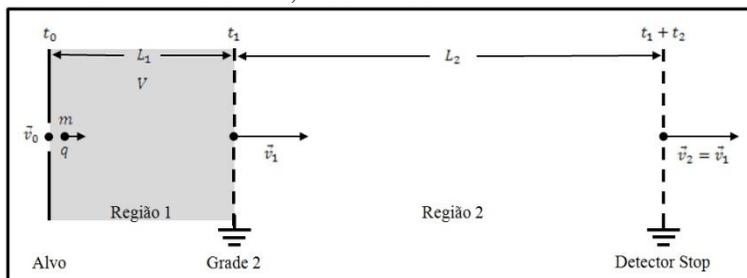
YIN, F. et al. Photooxidation of dimethyl sulfide and dimethyl disulfide. II: Mechanism evaluation. **Journal of Atmospheric Chemistry**, v. 11, n. 1985, p. 365–399, 1990.

ANEXOS

ANEXO A – DESENVOLVIMENTO MATEMÁTICO

A1 – TEMPO DE VOO DO ÍON SECUNDÁRIO

Figura A1.1 – Regiões de voo dos íons secundários. A região 1 é a região de aceleração dos íons secundários e a região 2 é região de voo com velocidade constante, tubo de voo.



Fonte: Adaptada de SCHAPPO, 2011.

Para conhecer o tempo de voo de um íon secundário, usou-se o trabalho de um potencial elétrico, que atua na região 1:

$$W = Vq \quad (\text{A1.1})$$

Como o trabalho é a variação da energia cinética de uma partícula:

$$W = \frac{1}{2}mv_1^2 \quad (\text{A1.2})$$

Igualando as equações A1.1 e A1.2, pode-se calcular a velocidade final na região 1:

$$\frac{1}{2}mv_1^2 = Vq$$

$$v_1 = \sqrt{\frac{2qV}{m}} \quad (\text{A1.3})$$

Calculando a aceleração a partir da velocidade encontrada na Equação 1.3 e com as equações da cinemática

$$v_1^2 = v_0^2 + 2ad_1$$

Considerando que a velocidade inicial dos íons secundários seja zero, e substituindo a equação A1.3, tem-se:

$$\begin{aligned} \frac{2qV}{m} &= 2ad_1 \\ a &= \frac{qV}{md_1} \end{aligned} \quad (1.4)$$

O tempo gasto na região de aceleração (t_1) pela partícula pode então ser calculado:

$$\begin{aligned} a &= \frac{v_1 - v_0}{t_1} \\ t_1 &= \frac{\sqrt{\frac{2qV}{m}}}{\frac{qV}{md_1}} \\ t_1 &= d_1 \sqrt{\frac{2m}{Vq}} \end{aligned} \quad (A1.5)$$

Como na região 2 a velocidade é constante e igual a velocidade alcançada na região 1, o calculo do t_2 pode ser facilmente realizado:

$$\begin{aligned} t_2 &= \frac{d_2}{v_1} \\ t_2 &= \frac{d_2}{\sqrt{\frac{2qV}{m}}} \end{aligned}$$

$$t_2 = \frac{d_2}{2} \sqrt{\frac{2}{V} \cdot \frac{m}{q}} \quad (\text{A1.6})$$

O tempo total (t_{TOF}) é a soma dos tempos t_1 e t_2 :

$$t_{TOF} = t_1 + t_2$$

$$t_{TOF} = d_1 \sqrt{\frac{2m}{Vq}} + \frac{d_2}{2} \sqrt{\frac{2m}{Vq}} \quad (\text{A1.7})$$

Reescrevendo e agrupando os termos em ambos os termos, chega-se à próxima equação:

$$t_{TOF} = \sqrt{\frac{m}{q}} \left[\sqrt{\frac{2}{V}} \left(d_1 + \frac{d_2}{2} \right) \right] \quad (\text{A1.8})$$

A2 – LINEARIZAÇÃO DE TEMPO DE VOO PARA ESPECTRO DE MASSA

Nesta seção apresenta-se as considerações matemáticas feitas para a transformação do espectro de tempo de voo em espectro de massa.

Inicialmente escreveu-se a equação do tempo de voo de um íon (Equação A1.8) desta forma:

$$t_{TOF} = k\sqrt{m} \quad (\text{A2.1})$$

Sendo k expresso em função das constantes citadas anteriormente:

$$k = \sqrt{\frac{1}{q}} \left[\sqrt{\frac{2}{V}} \left(d_1 + \frac{d_2}{2} \right) \right] \quad (\text{A2.2})$$

O tempo de voo onde o íon será contabilizado (t_{TOF}) pode ser calculado a partir de uma linearização simples, como está explicitado a seguir:

$$t_{TOF} = C \cdot t_{TOF} + A \quad (A2.3)$$

C e A são constantes matemáticas determinadas pela eletrônica do sistema. Substituindo a equação A2.1 na equação A2.3, obtém-se:

$$t_{TOF} = C \cdot k\sqrt{m} + A \quad (A2.4)$$

Como k e C são constantes pode-se agrupá-los numa única constante B , como segue:

$$B = kC \quad (A2.5)$$

A relação para o tempo de voo em função da massa e de constantes matemáticas é:

$$t_{TOF} = A + B\sqrt{m} \quad (A2.6)$$

A3 – MEDIDA DA DOSE DE FÓTONS NA AMOSTRA

A dose de fótons que chega na amostra foi estimada com o uso de um fotodiodo (AXUV100 – Opthos Instruments). Esse aparelho mede a corrente elétrica gerada pela exposição aos fótons. A seguir o desenvolvimento matemático para a determinação da dose de fótons que incide na amostra.

O número de elétrons (n_e) em função da corrente elétrica (i) medida e do tempo de exposição (t) pode ser escrito da seguinte forma

$$n_e = \frac{it}{e} \quad (A3.1)$$

A relação entre o número de fótons (n_f) e de elétrons é

$$n_e = E_q n_f \quad (A3.2)$$

onde E_q é a eficiência quântica do fotodiodo.

Reescrevendo as equações A3.1. e A3.2, tem-se o número de fótons em função do corrente medida

$$n_f = \frac{it}{eE_q} \quad (\text{A3.3})$$

O fluxo de fótons (φ) é definido como a razão entre o número de fótons por unidade de área e o tempo de exposição

$$\varphi = \frac{n_f}{At} \quad (\text{A3.4})$$

Combinando as equações A3.43e A3.4, temos

$$\varphi = \frac{i}{AeE_q} \quad (\text{A3.5})$$

E a dose de fótons (D) é definida como a razão entre o número de fótons que chega a amostra e a área total irradiada

$$D = \frac{n_f}{A} \quad (\text{A3.6})$$

A dose de fótons em função do fluxo é definida como

$$D = \varphi t \quad (\text{A3.7})$$

Reescrevendo a equação A3.7 com a equação A3.5, defini-se a dose de fótons no fotodiodo em relação aos parâmetros característicos do mesmo, corrente medida e tempo de exposição (Equação 3.4)

$$D = \frac{i}{AeE_q} t \quad (\text{A3.8})$$

ANEXO B – TABELAS DO EXPERIMENTO DE CALIBRAÇÃO DA LÂMPADA DE HIDROGÊNIO

As tabelas de dados utilizadas para o cálculo da dose de fótons no fotodiodo. A Tabela B.1 apresenta a corrente elétrica com a variação da distância, a Tabela B.2 apresenta a corrente elétrica com a variação da pressão e a Tabela B.3 apresenta a corrente elétrica com a variação da potencia da fonte de micro-ondas.

Tabela B.1 – Variação da corrente no fotodiodo em função do estiramento do bellows.

Potência da Fonte (W)	Potência Refletida (W)	Corrente (μA)	Distância d_2 (mm)	Pressão (Torr)
50 \pm 1	<1	33,4 \pm 0,1	0,0 \pm 0,5	0,89 \pm 0,01
50 \pm 1	<1	31,9 \pm 0,1	5,0 \pm 0,5	0,89 \pm 0,01
50 \pm 1	<1	30,2 \pm 0,1	10,0 \pm 0,5	0,89 \pm 0,01
50 \pm 1	<1	31,3 \pm 0,1	15,0 \pm 0,5	0,89 \pm 0,01
50 \pm 1	<1	29,2 \pm 0,1	20,0 \pm 0,5	0,89 \pm 0,01
50 \pm 1	<1	28,2 \pm 0,1	25,0 \pm 0,5	0,89 \pm 0,01
50 \pm 1	<1	26,5 \pm 0,1	30,0 \pm 0,5	0,89 \pm 0,01
50 \pm 1	<1	25,6 \pm 0,1	35,0 \pm 0,5	0,89 \pm 0,01
50 \pm 1	<1	24,6 \pm 0,1	40,0 \pm 0,5	0,89 \pm 0,01
50 \pm 1	<1	23,9 \pm 0,1	45,0 \pm 0,5	0,89 \pm 0,01
50 \pm 1	<1	22,6 \pm 0,1	50,0 \pm 0,5	0,89 \pm 0,01

Fonte: Dados da pesquisa.

Tabela B.2 – Variação da corrente no fotodiodo em função da pressão do fluxo de hidrogênio.

Potência da Fonte (W)	Potência Refletida (W)	Corrente (μA)	Distância (mm)	Pressão (Torr)
50 \pm 1	<1	22,4 \pm 0,1	50,0 \pm 0,5	0,89 \pm 0,01
50 \pm 1	<1	21,7 \pm 0,1	50,0 \pm 0,5	0,89 \pm 0,01
50 \pm 1	<1	22,0 \pm 0,1	50,0 \pm 0,5	0,87 \pm 0,01
50 \pm 1	<1	22,4 \pm 0,1	50,0 \pm 0,5	0,83 \pm 0,01
50 \pm 1	<1	22,6 \pm 0,1	50,0 \pm 0,5	0,82 \pm 0,01
50 \pm 1	<1	23,1 \pm 0,1	50,0 \pm 0,5	0,81 \pm 0,01
50 \pm 1	<1	22,7 \pm 0,1	50,0 \pm 0,5	0,81 \pm 0,01
50 \pm 1	<1	23,1 \pm 0,1	50,0 \pm 0,5	0,80 \pm 0,01
50 \pm 1	<1	23,5 \pm 0,1	50,0 \pm 0,5	0,78 \pm 0,01
50 \pm 1	<1	23,3 \pm 0,1	50,0 \pm 0,5	0,77 \pm 0,01
50 \pm 1	<1	23,0 \pm 0,1	50,0 \pm 0,5	0,76 \pm 0,01
50 \pm 1	<1	23,8 \pm 0,1	50,0 \pm 0,5	0,72 \pm 0,01
50 \pm 1	<1	23,4 \pm 0,1	50,0 \pm 0,5	0,63 \pm 0,01
50 \pm 1	<1	23,1 \pm 0,1	50,0 \pm 0,5	0,62 \pm 0,01
50 \pm 1	<1	22,3 \pm 0,1	50,0 \pm 0,5	0,60 \pm 0,01

Fonte: Dados da pesquisa.

Tabela B.3 – Variação da corrente no fotodiodo em função da potência da fonte de micro-ondas.

Potência da Fonte (W)	Potência Refletida (W)	Corrente (μA)	Distância (mm)	Pressão (Torr)
50 \pm 1	<1	23,0 \pm 0,1	50,0 \pm 0,5	0,81 \pm 0,01
49 \pm 1	<1	22,1 \pm 0,1	50,0 \pm 0,5	0,81 \pm 0,01
48 \pm 1	<1	20,9 \pm 0,1	50,0 \pm 0,5	0,81 \pm 0,01
47 \pm 1	<1	20,4 \pm 0,1	50,0 \pm 0,5	0,81 \pm 0,01
46 \pm 1	<1	19,4 \pm 0,1	50,0 \pm 0,5	0,81 \pm 0,01
50 \pm 1	<1	22,9 \pm 0,1	50,0 \pm 0,5	0,81 \pm 0,01
51 \pm 1	<1	23,7 \pm 0,1	50,0 \pm 0,5	0,81 \pm 0,01
52 \pm 1	<1	24,6 \pm 0,1	50,0 \pm 0,5	0,81 \pm 0,01
53 \pm 1	<1	25,6 \pm 0,1	50,0 \pm 0,5	0,81 \pm 0,01
50 \pm 1	<1	23,1 \pm 0,1	50,0 \pm 0,5	0,81 \pm 0,01

Fonte: Dados da pesquisa.