



UNIVERSIDADE FEDERAL DE JUIZ DE FORA

DEPARTAMENTO DE FÍSICA

“Ionização por impacto de elétrons da L-Carvona: Determinação de limiares de energia de formação de cátions e expoentes de Wannier”

Anne Caroline de Paula Fernandes

Dissertação apresentada ao Departamento de Física da Universidade Federal de Juiz de Fora, para obtenção do Título de Mestre em Física.

Orientadora: Profa. Dra. Maria Cristina Andreolli Lopes

JUIZ DE FORA

2019

Ficha catalográfica elaborada através do programa de geração automática da Biblioteca Universitária da UFJF, com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Fernandes, Anne Caroline de Paula.

Ionização por impacto de elétrons da L-Carvona: Determinação de limiares de energia de formação de cátions e expoentes de Wannier / Anne Caroline de Paula Fernandes. -- 2019.

73 f. : il.

Orientadora: Maria Cristina Andreolli Lopes

Dissertação (mestrado acadêmico) - Universidade Federal de Juiz de Fora, Instituto de Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação em Física, 2019.

1. Espectro de massa. 2. Limiares de ionização. 3. expoentes de Wannier. 4. L-Carvona. I. Lopes, Maria Cristina Andreolli, orient. II. Título.

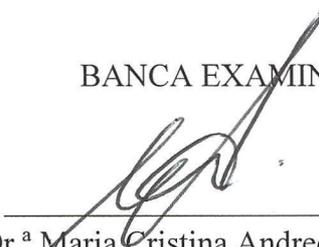
Anne Caroline de Paula Fernandes

"Ionização por impacto de elétrons da L-Carvona: Determinação de limiares de energia de formação de cátions e expoentes de Wannier."

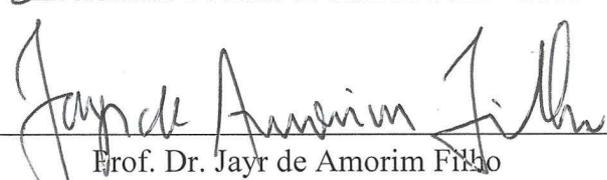
Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Física, da Universidade Federal de Juiz de Fora como requisito parcial a obtenção do grau de Mestre em Física. Área de concentração: Física

Aprovada em 05 de agosto de 2019.

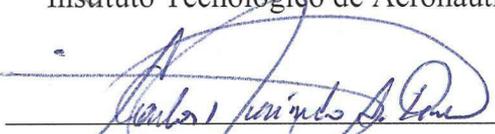
BANCA EXAMINADORA



Prof.^a Dr.^a Maria Cristina Andreolli Lopes - Orientadora
Universidade Federal de Juiz de Fora - UFJF



Prof. Dr. Jayr de Amorim Filho
Instituto Tecnológico de Aeronáutica - ITA



Prof. Dr. Carlos Raimundo Andrade Lima
Universidade Federal de Juiz de Fora - UFJF

“O que prevemos raramente ocorre; o que menos
esperamos geralmente acontece.”
Benjamin Disraeli

Dedico este trabalho primeiramente a Deus, por ser essencial em minha vida, à minha prezada orientadora professora Dra. Maria Cristina Andreolli Lopes, aos meus colegas de trabalho Wesley e Raony, aos meus familiares e amigos, pois sem eles a construção desse trabalho não seria possível.

Agradecimentos

A Deus por me conceder saúde, força, ânimo e coragem para enfrentar os desafios e obstáculos que aparecem ao longo dessa trajetória. Por isso toda honra e glória sejam dadas unicamente a Deus.

À professora e orientadora *Dra. Maria Cristina Andreolli Lopes*, não tenho palavras para agradecer por todo esforço, confiança, paciência e dedicação, ao longo desse trabalho. Pois foi um grande desafio desenvolver esse trabalho, mas com sua ajuda pude ter coragem para enfrentar as dificuldades e acreditar que conseguiria chegar até o final dessa etapa.

Aos meus familiares pelo incentivo, orações e torcida ao longo desse trabalho. Em especial à minha mãe Ita e a minha vó Orminda que mesmo com toda a simplicidade e sem mesmo ter noção do que seria o curso de mestrado em Física me apoiaram e motivaram até o fim. As minhas irmãs Amanda, Fernanda, Maiara e Aline que me incentivaram todo esse tempo.

Aos colegas de trabalho do LEAM por toda ajuda e troca de conhecimento, em especial aos meus amigos Wesley e Raony que me ajudaram incansavelmente no desenvolvimento neste trabalho.

Aos meus professores por todo o conhecimento transmitido ao longo dessa trajetória.

Ao secretário do Programa de Pós-Graduação em Física Domingos, por toda dedicação, apoio e interesse no desenvolvimento profissional e acadêmico dos alunos.

A Primeira Igreja Batista do Retiro em Volta Redonda por todo apoio, incentivo, oração e pelo investimento financeiro para que eu viesse para Juiz de Fora fazer o mestrado.

Aos meus amigos de longe e de perto, os quais de alguma forma estiveram ao meu lado me motivando, apoiando e incentivando para eu não desistir do curso. Em especial aos meus amigos Paulo Vitor e Alaor que estiveram ao meu lado do início ao fim dessa etapa.

A Universidade Federal de Juiz de Fora pela bolsa de mestrado.

Ao CNPq, FAPEMIG, CAPES e FINEP pelo apoio material ao Laboratório de Espectroscopia Atômica e Molecular.

Sumário

Capítulo 1	1
Introdução	1
Capítulo 2	7
A Espectroscopia de Massa	7
2.1 - Processos de Colisões de Elétrons com Alvos Moleculares.....	7
2.2 - Breve revisão histórica da Espectrometria de Massa	10
2.3 - Princípios Fundamentais de Espectrometria de Massa	12
2.3.1 - Fonte de Ionização por impacto de elétrons	14
2.3.2 - Analisador de Massas Quadrupolar	15
2.3.3 - Detector Multiplicador de elétrons	16
2.3.4 - Espectro de Massa.....	17
Capítulo 3	18
Aspectos Experimentais do estudo da L-Carvona	18
3.1 - Arranjo Experimental	18
3.2 – Sistema de Vácuo e Câmara de Alto Vácuo	19
3.3 - Espectrômetro de Massa Quadrupolo HIDEN	21
3.4 - Fontes de íons	22
3.5 - Características da L-Carvona	26
3.6. - Sistema de inserção da L-Carvona na Câmara de Vácuo.....	26
3.7. - Purificação da amostra	29
Capítulo 4	30
O Espectro de Massas da L-Carvona	30
4.1 - O Espectro de Massas.....	30
Capítulo 5	38
Energia de Aparecimento (AE) da L-Carvona	38
5.1 - A Lei de Wannier estendida	38
5.2 - Análise de Dados e Resultados.....	41
Capítulo 6	53
Conclusão e perspectivas futuras.....	53
Referências	56

Lista de Figuras

Figura 1.1. Representação da fórmula estrutural e modelo espacial dos enantiômeros da Carvona: a imagem a esquerda é a D-Carvona que se encontra presente em 70% do óleo essencial das sementes de cominho e a direita temos a L-Carvona que se encontra presente no óleo de hortelã verde [9].....	2
Figura 2.1. Representação esquemática do espalhamento de um elétron sobre a influência de um potencial efetivo de interação $V(\mathbf{r})$	8
Figura 2.2. Representação esquemática dos principais componentes de um espectrômetro de massas.	13
Figura 2.3. Representação de uma fonte de elétrons. Quando o filamento é submetido a uma corrente, ele é aquecido resistivamente até atingir a incandescência. Os elétrons liberados são acelerados e colimados por uma diferença de potencial de 70 V, produzindo assim elétrons com energia de 70 eV [48].....	15
Figura 2.4. Representação esquemática do analisador de massas quadrupolar.....	16
Figura 3.1. Espectrômetro de impactos de elétrons desenvolvido pelo Laboratório de Espectroscopia Atômica e Molecular (LEAM) do Departamento de Física da UFJF, conectado a um analisador de massa quadrupolo HIDEN (EMH).....	19
Figura 3.2. Diagrama esquemático dos principais componentes do sistema de vácuo.....	20
Figura 3.3. Diagrama esquemático do Espectrômetro de Massa Quadrupolo HIDEN.....	21
Figura 3.4. Diagrama do processo de ionização através de uma fonte de íons.	23
Figura 3.5. Espectro de massa obtido para o Argônio. Os picos em pretos são devidos aos íons formados pelo impacto de elétrons no argônio e os picos em vermelho e azul é devido ao gás residual. Comparando-se as intensidades dos picos devido ao gás residual registrados em diferentes dias, verifica-se a excelente estabilidade do aparelho.....	24
Figura 3.6. Espectro de massa do gás Nitrogênio por impacto de elétrons de 70 eV, obtido no LEAM.....	25
Figura 3.7. Espectro de massa do gás Nitrogênio por impacto de elétrons de 70 eV, obtido pelo NIST [54].	25

Figura 3.8. Representação esquemática do sistema de inserção de amostra dentro da câmara.....	28
Figura 3.9. Processo de purificação de amostra líquida (<i>Freeze Pump</i>). Inicialmente a amostra é submetida a um congelamento com nitrogênio líquido, após é bombeada a pressão em torno de 1 mTorr e por fim, passa pelo descongelamento para se liquefazer. A etapa de liquefação da amostra é realizado por intermédio de um canhão de calor, de forma acelerar o derretimento da amostra, como pode se observar na terceira imagem.....	29
Figura 4.1. Espectro de massas da L-Carvona obtido no LEAM, para a energia de impacto de elétrons de 70 eV. O espectro do gás residual foi subtraído do espectro registrado quando a amostra foi introduzida na câmara de alto vácuo.....	32
Figura 4.2. Espectro de massas do gás residual na câmara de alto vácuo, registrado com passos de massas de 0,01 u.m.a., com o objetivo de converter a escala de massas em valores absolutos. Verifica-se que o pico relativo a água uma vez ionizada (H_2O^+) que corresponde a 18 u.m.a. está deslocado à direita, sendo necessário uma correção da escala de massas de 0,2 u.m.a.....	33
Figura 5.1. Representação gráfica da função de Wannier convolvida com a distribuição Gaussiana de energia dos elétrons [74].	40
Figura 5.2. Limiar de energia de fragmentação para o cátion CH_2^+ , com massa 14 u.m.a.	42
Figura 5.3. Limiar de energia de fragmentação para o cátion CH_4^+ , com massa 16 u.m.a.	42
Figura 5.4. Limiares de energia de fragmentação para os cátions $C_2H_4^+$ ou CO^+ , de massas 28 u.m.a.	43
Figura 5.5. Limiares de energia de fragmentação para o cátion $C_2H_5^+$ e CHO^+ de massas 29 u.m.a.	43
Figura 5.6. Limiares de energia de fragmentação para o cátion CH_3^+ de massa 31 u.m.a.	44
Figura 5.7. Limiares de energia de fragmentação para os isômeros dos cátions do $C_3H_3^+$ de massas 39 u.m.a.	44
Figura 5.8. Limiares de energia de fragmentação para os cátions $C_3H_5^+$ e C_2HO^+ de massas 41 u.m.a.	45

Figura 5.9. Limiares de energia de fragmentação para os cátions $C_3H_7^+$ e $C_2H_3O^+$ de massas 43 u.m.a	45
Figura 5.10 Limiares de energia de fragmentação para os cátions $C_4H_6^+$ ou $C_3H_2O^+$ de massas 54 u.m.a	46
Figura 5.11. Limiares de energia de fragmentação para os cátions $C_3H_6O^+$ ou $C_4H_{10}^+$ de massa 58 u.m.a	46
Figura 5.12. Limiares de energia de fragmentação para os cátions $C_5H_6O^+$ ou $C_6H_{10}^+$ de massas 82 u.m.a	47
Figura 5.13. Limiares de energia de fragmentação para os cátions $C_6H_5O^+$ ou $C_7H_9^+$ de massas 93 u.m.a	47
Figura 5.14 Limiares de energia de fragmentação para o cátion $C_9H_{11}O^+$ de massa 135 u.m.a	48
Figura 5.15. Limiar de energia de ionização para íon pai $C_{10}H_{14}O^+$ de massa 150 u.m.a	48
Figura 5.16. Representação das estruturas molecular do $C_3H_3^+$: a direita tem-se a estrutura cíclica e a esquerda a estrutura linear denominada como propargil [84, 85]	50

Lista de Tabelas

Tabela 3.1 Característica Físico-Química da L-Carvona: [56, 57, 58, 59]..... 26

Tabela 4.1. Atribuições e abundâncias relativas dos cátions observados no espectro da L-Carvona com respeito ao pico base ($m = 82$ u.m.a.). Todos os fragmentos propostos existem na literatura. Os cátions em negrito possuem evidências de sua produção na fragmentação da L-Carvona na literatura ou através de nossas *AEs*, enquanto os outros (apesar de existirem), são possíveis fragmentos que podem ser formados na colisão de elétrons. Os cátions em itálico são propostos neste trabalho com base em nossos dados de *AEs* 34

Tabela 5.1. Energias de aparecimento (*AE*) e expoentes de Wannier (p), obtidos para os principais cátions da L-Carvona formados no processo de fragmentação por impacto de elétrons. 49

Resumo

Neste trabalho foi investigado o processo de fragmentação iônica por impacto de elétrons da L-Carvona utilizando um Espectrômetro de Massa Quadrupolo Hiden (EPIC 300), composto por uma cabeça de radiofrequência com capacidade de medir massas na região de 1-300 u.m.a, com resolução de 1 u.m.a, operando no modo de análise de gás residual. O espectro de massa da L-Carvona foi registrado para energia de impacto elétrons de 70 eV e normalizado com relação ao pico base observado em 82 u.m.a.. Foram registrados 118 picos neste espectro, sendo 4 deles com abundâncias maiores que 50%. A atribuição dos picos foi baseada nos dados na literatura, bem como nos dados de Energia de Aparecimento (*Appearance Energy* – AE) gerados neste trabalho. Pelo nosso conhecimento, registramos e estudamos pela primeira vez a formação de inúmeros fragmentos iônicos. Também foram registradas pela primeira vez as curvas de limiares de formação de 14 cátions para as quais foram determinados 18 AEs e respectivos potenciais de Wannier (p). Os resultados de AE para a massa de 82 u.m.a. e da energia de ionização para a L-Carvona (150 u.m.a.) encontrados neste trabalho apresentam boa concordância com os únicos dados publicados na literatura.

Palavras chaves: Espectro de massa, Limiares de ionização, expoentes de Wannier, L-Carvona.

ABSTRACT

The ionic fragmentation process of L-Carvone by electron impact was investigated in this work, using a Hiden Quadrupole Mass Spectrometer (EPIC 300), composed of a radiofrequency head, capable of measuring masses in the region of 1-300 a.m.u., with resolution of 1 a.m.u., operating in the residual gas analysis mode. The L-Carvone mass spectrum was recorded at 70 eV electron impact energy and normalized to the base peak observed at 82 a.m.u.. It was recorded 118 peaks in this spectrum, 4 of them with abundances greater than 50%. The assignment of these peaks was based on the literature data, as well as on the *Appearance Energy - AE* data generated in this work. To the best of our knowledge, we recorded and studied for the first time in this work, the formation of numerous ionic fragments. It were also recorded for the first time, the thresholds curves of formation of 14 cationic fragments, for which 18 *AEs* and their Wannier (p) potentials were determined. The results of *AE* for the mass of 82 u.m.a. and, the ionization energy for L-Carvone (150 u.m.a.) found in this work are in a good agreement with the data published in the literature.

Keywords: Mass spectrum, Ionization thresholds, Exponents of Wannier, L-Carvone.

Capítulo 1

Introdução

O crescente desenvolvimento tecnológico e industrial de nossa sociedade, se por um lado tem contribuído para maior longevidade da população mundial e condições de vida mais confortáveis, por outro, verifica-se uma vida mais corrida, com altos níveis de stress, conseqüentemente gerando mudanças de hábitos de vida das pessoas. Neste contexto, observa-se um maior consumo de alimentos e bebidas industrializadas, que apresentam um aporte nutritivo mais baixo, levando a uma dieta alimentar menos saudável e hábitos de vida estática fisicamente, elevando dessa forma o índice de sedentarismo [1, 2]. Esses fatores acabam contribuindo para um aumento de ocorrência de doenças crônico-degenerativas, tais como o câncer, obesidade, doenças cardíacas, hipertensão arterial, diabetes e entre outras [3, 4]. Diante desta realidade, o uso de plantas medicinais associadas a técnicas milenares utilizadas por diversos povos, vem atraindo atenção do meio científico, uma vez procurando investigar e compreender os mecanismos de ação e propriedades que estas ajudam no tratamento de diversas enfermidades [5, 6]. Um fator importante que contribuí para as plantas apresentarem múltiplas aplicações terapêuticas é o fato de que a maioria delas tem presentes em suas composições, óleos essenciais, que apresentam diversas propriedades biológicas como antibacteriana, antifúngica, antioxidante, citotóxica, analgésica e entre outras [7, 8]. Desse modo, diversas pesquisas têm se voltado para os componentes ativos presentes nos óleos essenciais, com finalidade de compreender melhor as suas propriedades e aplicações. A Carvona consiste em um dos principais compostos ativos presentes nos óleos essenciais de

hortelã verde (*Mentha spicata L.*), de cominho (*Carum carvi L.*) e do endro (*Anethum graveolens L.*), contribuindo para identificação de seus aromas e sabores e ainda, apresenta diversas propriedades que contribuem para muitas áreas como alimentícias, agrícola, farmacêuticas e medicinais. A carvona, um composto orgânico com fórmula molecular $C_{10}H_{14}O$, é um monoterpreno cetônico quirial que apresenta uma carbonila cetônica conjugada a uma ligação dupla com anel de seis membros, como mostra a figura 1.

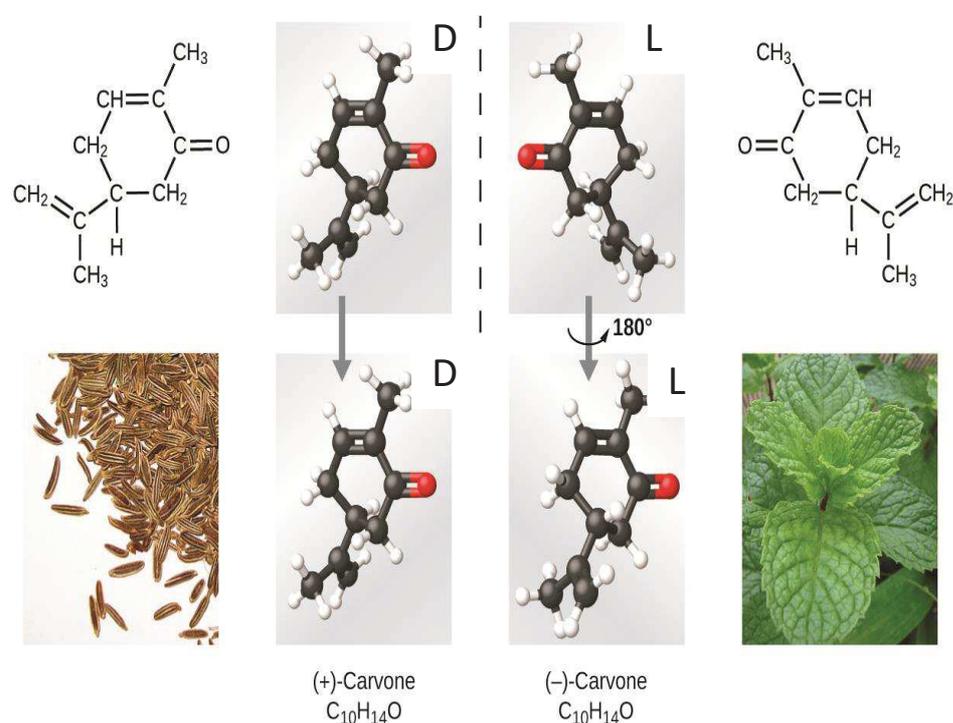


Fig. 1.1. Representação da fórmula estrutural e modelo espacial dos enantiômero da carvona: a imagem a esquerda é a D-Carvona que se encontra presente em 70% do óleo essencial das sementes de cominho e a direita temos a L-Carvona que se encontra presente no óleo de hortelã verde [9].

A Carvona pode ser utilizada na indústria farmacêutica no tratamento e combate de diversas doenças e, na indústria alimentícia e cosmética, como uma fragrância ou um flavorizante. Além disso, ela pode ser utilizada como um agente germinador de batatas, agente antimicrobiano, repelente e inseticida [10].

A Carvona apresenta-se na natureza por meio de duas formas enantiômeras L-Carvona ou ((-)-Carvona) e D-Carvona ((+)-Carvona), estando a L-Carvona 75% presente na hortelã de verde (*Mentha spicata L.*) e da D-Carvona 85% no cominho (*Carum carvi L.*), respectivamente [11]. A L-Carvona apresenta diversas propriedades biológicas, como: antimicrobiana [12], citotóxica [13], fungicida [14], anestésica [15], sedativa [16], antinociceptivo (capacidade de anular ou reduzir a percepção e transmissão de estímulos que causam dor) e anticonvulsivante [17, 18] e antitumorigênico [13]. Ambos enantiômeros da Carvona vêm sendo amplamente estudados para o combate de infecções causadas pelo fungo *Candida albicans*, muito comum no organismo humano [19, 20, 21], por apresentarem propriedades fungicidas. Inacreditavelmente, este fungo é uma das causas de óbitos em pacientes que apresentam o sistema imunológico enfraquecido, como é o caso dos portadores da AIDS e das pessoas que estão passando por algum tipo de tratamento oncológico como a quimioterapia, devido às infecções por ele geradas [20]. Como poucos medicamentos tem se mostrado eficaz ao combate das infecções causadas pela *Candida albicans*, tem se investigado a Carvona associada a outros fármacos para potencializar o combate a esse fungo, gerando com isso, um tratamento mais eficaz. Além da ação antifúngica, a carvona contribui para uma maior produção de leucócitos, levando ao organismo a produzir mais anticorpos e com isso fortalecer o sistema imunológico [22]. A L-Carvona tem também sido aplicada no estudo do tratamento de transtornos psiquiátricos e enfermidades relacionadas ao sistema nervoso, devido a sua atividade antinociceptivo que contribui para a capacidade de anular ou reduzir a percepção e transmissão de estímulos que causam dor e anticonvulsivante [17, 18], propriedades que a torna bastante significativa nestas investigações. A L-Carvona tem também sido considerada um relevante agente dietético antitumorigênico sem toxicidade, atuando da prevenção de determinados tumores por meio de uma dieta adequada. Estudos realizados por Partel *e cols.* (2014) para o tratamento de câncer, evidenciaram que a Carvona possui propriedades quimiopreventivas e citotóxicas, atuando na prevenção e no bloqueio do desenvolvimento de cânceres, como o de mama, próstata e no pulmão [13, 23]. Estes estudos mostraram que a L-Carvona atua pela morte das células cancerosas, sem a destruição do tecido vivo sadio, ou seja, pela apoptose.

Há ainda a se destacar que, adicionada a todos os benefícios associados à utilização medicinal das Carvonas, observa-se que a aplicação de fitoterápicos para o tratamento de cânceres e outras doenças apresenta efeitos colaterais mais brandos nos pacientes [13] ao se

comparar com outros tratamentos, como por exemplo, a quimioterapia que pode causar perdas dos cabelos e hemorragias.

Quando a radiação ionizante colide com um meio biológico são produzidos elétrons livres de baixas energias que, por sua vez, podem colidir com o meio gerando novos elétrons de segunda geração. Assim, tanto os elétrons primários como os secundários podem causar efeitos biológicos associados a danos pela radiação, depositando suas energias através de sucessivas colisões inelásticas com as moléculas do meio [24]. Neste sentido, os elétrons de baixas energias são considerados como uma das espécies mais reativas em bioquímica dando razão a efeitos mutagênicos e genotóxicos, ou causar lesões potencialmente letais ao DNA (quebras simples e duplas da cadeia). Toda esta sequência de processos decorrentes da exposição de um tecido biológico à radiação ionizante somente pode ser compreendida e configurada através de uma compreensão quantitativa detalhada, das interações fundamentais que ocorrem.

Estudos fundamentais da colisão de elétrons com a L-Carvona podem elucidar o comportamento em nanoescala do percurso destes no corpo humano onde esta molécula está presente, sob efeitos de radiação [25]. Dados experimentais de seções de choque da colisão de elétrons com moléculas (que refletem a reatividade do alvo ao impacto de elétrons e probabilidades de ocorrência dos possíveis canais de reações) podem ser utilizados para comparar com resultados teóricos publicados na literatura, validando o modelamento da reação elétron-moléculas, bem como, para integrar a uma base de dados que incorporada à códigos computacionais como o LEPTS (*Low Energy Particle Tracking Code*) de Monte Carlo [26] podem ser aplicados aos estudos dos efeitos de elétrons que atravessam a Carvona gasosa (e líquida) para determinação das quantidades macroscópicas, como a faixa de partículas e a deposição de energia dos elétrons no meio. Recentemente Brunger *e cols.* [27] estabeleceram que o traço de elétrons em água e pirimidina (também uma biomolécula) são muito diferentes, de modo que a prática atual de apenas simular rastros na água (o que representa cerca de 78% corpo humano) para representar o meio biológico, é uma aproximação e possivelmente, não muito precisa [27]. Assim, para compreender quantitativamente a interação da radiação incidente sobre a L-Carvona, lembrando que qualquer que seja a radiação incidente (fótons, prótons, pósitrons) produz os elétrons secundários em grande número, bases de dados confiáveis são necessárias.

Embora se verifique na literatura um amplo espectro de aplicações da L-Carvona em varias áreas do conhecimento, ainda há poucos dados fundamentais publicados sobre suas propriedades, quando submetidas ao impacto de elétrons, pósitrons e fótons. Particularmente, há poucos dados de sessão de choque totais (SCT) absolutas, de ionizações totais (SCIT) ou parciais (SCIP) para o espalhamento de elétron, pósitron, fóton e outras partículas. Os principais trabalhos publicados para o impacto de elétrons incluem: o estudo da excitação eletrônica e da dissociação iônica da L-Carvona estudada em torno da borda do oxigênio (O 1s), usando técnicas de radiação síncrotron e de tempo de voo realizado por De Castilho *e cols.* (2014) [28]; o estudo da excitação e fragmentação iônica da L-Carvona desde a região do limiar de energia de ionização ($I_{\text{vert}} = 8.95 \text{ eV}$) até 11 eV usando radiação síncrotron de baixa energia e também, a fragmentação usando um espectrômetro de coincidência TPEPICO (*Threshold Photoelectron-Photoion Coincidence*) associado a um analisador de massas de tempo de Voo (TOF) realizado por Garcia *e cols.* (2003) [29]; determinações de seções de choque de ionização relativa e intensidades de fluorescência como funções da energia de excitação dos fótons utilizando radiação síncrotron registradas para a energia de 284 a 289 eV, realizado por Ozga *e cols.* (2016) [30].

Observa-se, portanto, um número bastante reduzido de dados na literatura envolvendo a interação de elétrons com a L-Carvona, sendo a proposta deste trabalho contribuir adicionando novos dados fundamentais neste campo de pesquisa. Obtivemos neste trabalho o espectro de massa relativo da L-Carvona e determinamos o potencial de ionização do íon pai e pela primeira vez, os limiares de energias de formação de fragmentos e expoentes de Wannier dos principais cátions observados.

Este trabalho apresenta a seguinte estrutura: no capítulo 1 é apresentado a motivação, revisão bibliográfica e objetivo do trabalho. No capítulo 2 é elucidado os principais aspectos e identificação dos processos físicos envolvidos na interação de elétrons com o alvo molecular, uma breve revisão histórica da espectrometria de massa e os princípios fundamentais do funcionamento do espectrômetro. O capítulo 3 é destinado a descrição do aparato experimental utilizado neste trabalho. No capítulo 4 são apresentadas as características físico-químicas da L-Carvona, o espectro de massa da L-Carvona e a descrição da análise dos dados registrados neste trabalho e o capítulo 5 é destinado aos resultados obtidos para as Energias de Ionização (EI) e os limiares de formação dos fragmentos iônicos (*Appearance*

Energy - AE) e expoentes de Wannier para os principais (mais intensos) cátions observados. No capítulo 6 é apresentada a conclusão e as perspectivas futuras neste trabalho.

Capítulo 2

A Espectroscopia de Massa

Neste capítulo, serão apresentados os principais aspectos e identificação dos processos físicos envolvidos na interação de elétrons com os alvos moleculares, enfatizando os processos de fragmentação, objeto de estudo deste trabalho. Posteriormente, focalizamos nossa atenção na espectroscopia de massa, a técnica aplicada nesta investigação e no estudo da ionização e fragmentação iônica da L-Carvona. É realizado um breve histórico da espectroscopia de massa, de sua relevância, dos princípios fundamentais que regem seu funcionamento.

2.1 - Processos de Colisões de Elétrons com Alvos Moleculares

Um dos recursos mais utilizados para a investigação de estrutura atômica ou molecular e de objetos subatômicos são os experimentos de espalhamento ou colisão [31]. Um experimento tradicional de colisão de elétrons com átomos ou moléculas consiste em um feixe de partícula (em nosso caso elétrons) produzido por um acelerador (canhão), sendo este colimado e direcionado a incidir na partícula alvo [32]. Um elétron que colide com um alvo molecular pode ser levado a sofrer um desvio em sua trajetória, sendo este desvio denominado espalhamento. O espalhamento ocorre de acordo com a interação do elétron incidente com o potencial efetivo $V(\mathbf{r})$ do alvo, representado na Figura 2.1. Como a massa da partícula alvo é em geral muito superior a do elétron, considera-se que não há desvio em sua trajetória.

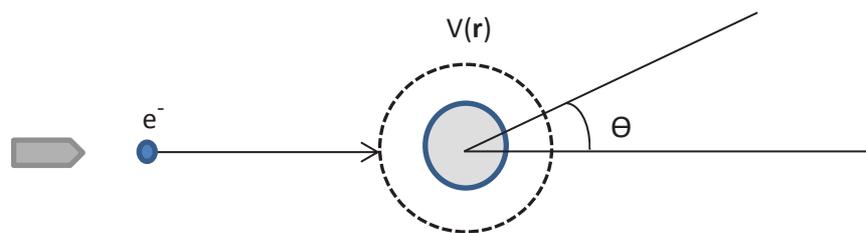


Fig.2.1. Representação esquemática do espalhamento de um elétron sobre a influência de um potencial efetivo de interação $V(r)$.

Para realização desse tipo de experimento é necessário que devidas condições experimentais sejam aplicadas, como por exemplo, o alvo gasoso empregado se encontre em um regime de fluxo molecular. Neste regime de alto vácuo, o livre caminho médio das moléculas em estudo é significativamente grande comparado às dimensões do recipiente que as contém, de modo que é possível desprezar as interações entre elas e a possibilidade do espalhamento múltiplo pode ser negligenciado. Diante disso, é possível focalizar unicamente na interação de um elétron com somente um alvo molecular.

Na colisão de um elétron incidente e^- , com energia inicial E_0 , com um alvo molecular AB, podem ocorrer diversos tipos de processos, tais como:

i) o *espalhamento elástico*, onde o elétron incidente é espalhado sem transferir energia para o alvo, podendo existir somente a troca de momento. Neste caso o alvo permanece sem nenhuma mudança em sua estrutura interna:

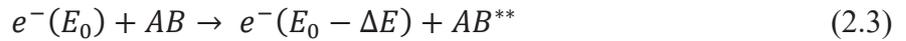


ii) o *espalhamento inelástico*, onde ocorre, além da troca de momento, também a transferência de energia do elétron para o alvo, possibilitando a ocorrência de diversos canais de reações abertos para a energia do elétron incidente. Os possíveis canais de reações incluem: as excitações eletrônicas, vibracionais e rotacionais; ionizações simples ou múltiplas; a produção de estados satélites onde são produzidos estados iônicos excitados; fragmentações diversas e também a formação de ressonâncias que consiste na captura temporária do elétron incidente. Abaixo estão esquematizados tais canais de reações.

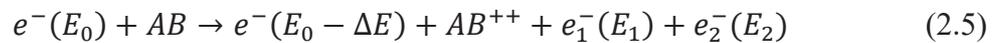
- *Excitação*: Nesse processo, parte da energia do elétron incidente é absorvida pela molécula investigada e convertida na forma de energia interna, podendo ocorrer excitações eletrônicas, vibracionais ou rotacionais.



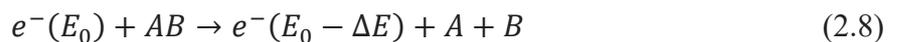
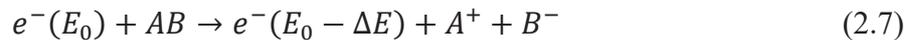
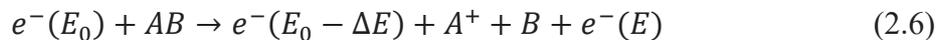
É possível que ocorra uma dupla excitação do alvo:



- *Ionização*: Este processo ocorre quando o elétron apresenta energia suficiente para remover elétrons da camada de valência ou interna da molécula investigada; é possível que ocorra uma ionização simples (equação 2.4) ou dupla (equação 2.5), dependendo da energia do elétron incidente:

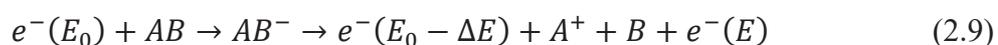


- *Fragmentação*: Este processo ocorre quando a energia do elétron é suficiente para que haja a quebra da molécula, formando fragmentos neutros, positivos e negativos, como estão esquematizados abaixo.



Na fragmentação representada na equação 2.6, denominada *ionização dissociativa*, um elétron é removido de um dos fragmentos. Na equação 2.7 a energia do elétron incidente é suficiente para realizar a quebra na molécula, havendo também a ionização em um dos seus fragmentos e o aprisionamento temporário do elétron ejetado pelo outro fragmento, um

processo conhecido como *dissociação dipolar*. Já na equação 2.8 há um processo denominado de *dissociação neutra*, onde a quebra da molécula dá origem a dois fragmentos neutros. Um outro processo que pode levar à fragmentação molecular esquematizado na equação 2.9, é a *captura eletrônica dissociativa*. Este processo pode ocorrer quando a energia do elétron incidente é próxima da energia dos elétrons que se encontram ligados à molécula, acarretando a formação de uma *ressonância*, isto é sua captura momentânea. Este estado molecular decai através de uma fragmentação, promovendo a ejeção do elétron aprisionado e consequente dissociação da molécula:



Na equação 2.10 verifica-se outra possibilidade de fragmentação molecular, onde observa-se também a formação de uma ressonância. Na quebra a molécula, um dos fragmentos é levado a um estado ressonante, capturando temporariamente o elétron de baixa energia. [33, 34].



Há diversas técnicas experimentais que são possíveis de serem empregadas para a investigação dos processos discutidos acima, que nos possibilita adquirir informações relacionadas a cada tipo de processo, tanto por meio de análise dos elétrons espalhados quanto por fragmentos moleculares. Neste trabalho nos focalizamos na investigação dos processos de fragmentação onde são observados a formação de cátions monocarregados ionizados (AB^{+} ou A^{+}).

Os possíveis fragmentos moleculares gerados no decorrer do processo de colisão, podem ser investigados por meio de espectrômetros de massa, os quais utilizam diferentes princípios físicos para separação dos íons, pelas suas razões massa/carga, gerando o espectro de massa para uma determinada energia dos elétrons incidentes.

2.2 - Breve revisão histórica da Espectrometria de Massa

A Espectrometria de Massas (EM) pode ser compreendida como uma técnica analítica que possibilita a identificação da composição elementar de um determinado composto

isolado, ou de diferentes compostos de uma mistura complexa, por meio da especificação de suas massas moleculares na forma iônica, (isto é, com carga elétrica líquida, positiva ou negativa), de acordo com seu percurso através de um campo elétrico ou magnético [35, 36].

O estudo de Espectrometria de Massas se iniciou no fim dos anos de 1890, quando J. J. Thomson estabeleceu a razão massa/carga do elétron e também com Wilhelm Wien, com suas investigações sobre a deflexão magnética de raios anódicos [37], que lhe resultaram em prêmios Nobeis (Thomson em 1906 e Wien em 1911) [38, 39]. Para o desenvolvimento de seu trabalho Thomson utilizou um aparato experimental no qual feixes de elétrons eram acelerados, sendo estes submetidos às deflexões produzidas por combinações de campos elétricos e magnéticos. Deste modo, Thomson conseguiu determinar a razão massa/carga (m/z) do elétron, determinando que era milhões de vezes mais leves que o átomo de hidrogênio

No período de 1912 á 1913, baseado nos experimentos desenvolvidos por Wien, J. J. Thomson conseguiu obter um registro em chapas fotográficas por meio da ionização do gás Neônio, indicando indícios de duas marcas referentes ao Neônio, sendo a princípio compreendidas como se o gás Neônio fosse gerado pela combinação de dois gases [35, 40]. Posteriormente, F. W. Aston, aluno de J. J. Thomson, conclui que a existência de compostos de massas diferentes do gás neônio era de fato devido a presença de seus isótopos (^{20}Ne , ^{21}Ne e ^{22}Ne) [40]. Em 1918, A. J. Dempster desenvolveu o primeiro espectrômetro de massas e logo após, Aston o primeiro espectrômetro com seleção de energia cinética, o que lhe ajudou a confirmar que os diferentes íons de Neônio descobertos por Thomson eram realmente seus isótopos e ainda, o permitiu descobrir 212 isótopos naturais. Por este trabalho Aston recebeu o Prêmio Nobel de Química em 1922.

A espectroscopia de massas não se popularizou rapidamente, sofrendo maior reconhecimento somente na segunda guerra mundial, quando foi utilizado o enriquecimento de Urânio e fracionamentos em refinarias de petróleo. Diante das diversas aplicações desta técnica com o passar dos anos e em diversas áreas, ela veio a se tornar de grande relevância no meio científico, resultando em um número expressivo de trabalhos de pesquisadores que ganharam o Prêmio Nobel na área da física e química: J.J Thomson em 1906 pelos estudos teóricos e experimentais relacionados a condução de eletricidade por gases; F. W. Aston em 1922, pelo descobrimento de isótopos de elementos não radioativos; W. Paul em 1989, pelo

desenvolvimento de um novo analisador (Quadrupolos e a técnica de armadilha de íons); J. B. Fenn e K. Tanaka em 2002, pelo desenvolvimento de métodos de ionização por dessorção para análises espectrométricas de massa de macromoléculas biológicas [41].

Atualmente, a espectrometria de massas é uma técnica amplamente utilizada em diversos âmbitos da pesquisa, sendo capaz de fornecer diversas informações, como por exemplo: a estrutura molecular, a composição elementar e a razões isotópicas de átomos em amostra, a composição qualitativa e quantitativa de misturas complexas e a estrutura e a composição de superfícies sólidas. Essa técnica tem sido aplicada desde anos 80 para a caracterização de biomoléculas, como proteínas e ácidos nucleicos, se tornando também fundamental para a área de biotecnologia, onde é utilizada para investigar e sequenciar polissacarídeos, oligonucleotídeos e proteínas [42, 43]. Além da área de biotecnologia, essa técnica tem sido utilizada em diversas áreas, como em análises clínicas [44], na indústria petroquímica [45], na indústria de farmacêutica [46] entre outras.

2.3 - Princípios Fundamentais de Espectrometria de Massa

Um espectrômetro de massas é constituído basicamente por um sistema de vácuo, um sistema de introdução de amostras, uma fonte de ionização, um analisador de massas, um detector, um sistema de dados e um dispositivo de saída de dados [41] como está esquematizado na Figura 2.2.

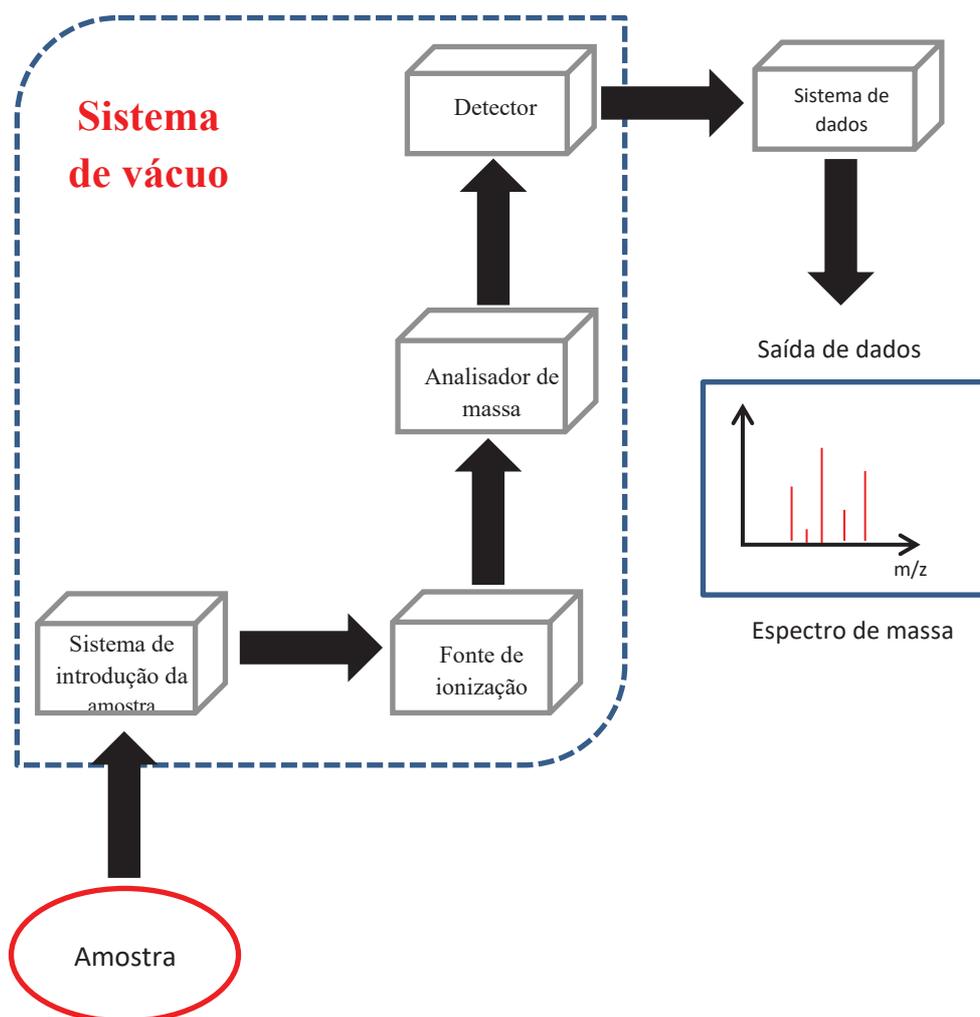


Fig.2.2: Representação esquemática dos principais componentes de um espectrômetro de massas.

Nos experimentos envolvendo espectrômetros de massas é necessário a utilização de um sistema de vácuo para promover um regime de baixíssima pressão, ou seja, uma condição de alto vácuo necessária para sua operação, evitando efeitos de espalhamentos espúrios nas moléculas residuais [36]. O sistema de introdução de amostra tem por finalidade controlar a quantidade de amostra a ser estudada inserida no espectrômetro, sendo consideravelmente pequena, de modo que permita que ela seja convertida em íons pela fonte de ionização. Deste modo, para amostras que se encontram na fase líquida ou sólida é necessário utilizar uma linha de pré-vácuo que promova a gaseificação da amostra.

A fonte de ionização é responsável por realizar processo de fragmentação iônica, por meio da interação da amostra com fótons, íons, moléculas ou elétrons, o qual podem produzir

íons positivos ou negativos. Entretanto o processo de produção de íons negativos não é o mesmo para íons positivos. Um íon com carga positiva é gerado a partir do momento em que um elétron ligado a um átomo (ou molécula) adquire energia suficiente por meio da colisão com a partícula incidente, para escapar da barreira potencial elétrica que o ligava ao alvo, sendo então removido para fora da eletrosfera. A quantidade de energia necessária para a remoção do elétron é denominada de potencial de ionização. Um íon negativamente carregado é gerado quando um elétron livre colide com um átomo e é então capturado, ficando no interior da barreira do potencial elétrico da molécula.

Estes íons positivos (ou negativos) produzidos são extraídos da região de colisão e direcionados para dentro do analisador de massa que tem por finalidade a separação destes, conforme sua razão m/z . O processo de extração, focalização colimação dos íons para a região do analisador e finalmente, sua seleção ocorre por meio da aplicação de campos elétricos e/ou magnéticos. Os íons que conseguem passar pela região do analisador e atravessam a fenda de saída do analisador, alcançam então o detector. O detector que recebe os íons selecionados transforma a corrente de íons em sinais elétricos que são enviados ao sistema de detecção de dados que tem a finalidade de processar esses e enviar para um computador, o qual gera então o espectro de massa.

Existem diversos tipos de fontes de ionização, analisadores de massa que aplicam diferentes princípios físicos (como o tempo de vôo do íon em um percurso linear, dispersão em um setor magnético ou em um campo elétrico radial, movimento em um campo elétrico com radiofrequência; frequência ciclotron em um campo magnético, armadilha de íons) e detectores [47]. Serão apresentados, entretanto, somente aqueles utilizados neste trabalho.

2.3.1 - Fonte de Ionização por impacto de elétrons

A utilização da ionização por impacto de elétrons iniciou-se em 1918 com Dempster, sendo este um dos métodos mais simples e popular para a conversão da amostra analisada em íons. No processo de ionização por impacto de elétrons, os elétrons são emitidos por meio de um filamento aquecido à alta temperatura, que são atraídos para a região em que se encontra a amostra na forma gasosa. Neste caso, é aplicada uma corrente no filamento, de modo aquece-lo resistivamente, até que se atinja a incandescência, liberando vários elétrons concomitantemente, como representa a figura 2.3. São empregadas placas colimadoras com a finalidade de controlar a quantidade de elétrons emitidos. Para obtenção de um espectro de

massa usual, onde utiliza-se a energia de impacto de 70 eV, é aplicado uma diferença de potencial entre o filamento e placa de aproximadamente 70 V, de modo que os elétrons sejam acelerados e atravessem as placas colimadoras com uma energia média de 70 eV [48].

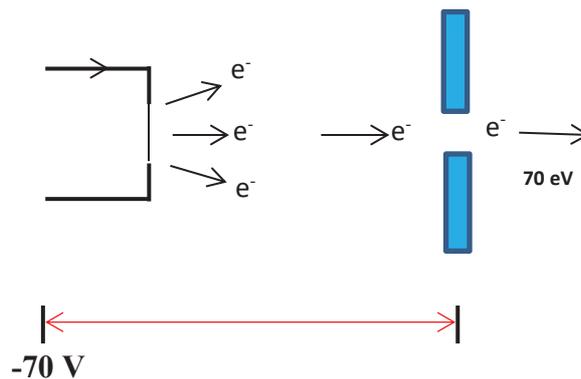


Fig. 2.3. Representação de uma fonte de elétrons. Quando o filamento é submetido a uma corrente, ele é aquecido resistivamente até atingir a incandescência. Os elétrons liberados são acelerados e colimados por uma diferença de potencial de 70 V, produzindo assim elétrons com energia de 70 eV [48].

Utiliza-se comumente a energia de impacto de elétrons de 70 eV, dado que essa energia é suficiente para a fragmentação espontânea e estável e, os sinais iônicos são mais intensos em torno de 70 eV [37].

2.3.2 - Analisador de Massas Quadrupolar

O analisador de massas quadrupolar é constituído por quatro barras condutoras sólidas paralelas (de seções circulares ou hiperbólicas), dispostas em uma configuração de duas a duas, na direção do feixe de íons, como apresentado na Figura 2.4. Seu funcionamento consiste essencialmente em aplicar nas barras paralelas um potencial contínuo, modulado por um potencial alternante na faixa de radio frequência, $(U + V \cos \omega t)$ e $-(U + V \cos \omega t)$, com uma defasagem de 180° , criando quatro polos elétricos, isto é um quadrupolo, conforme mostra a Figura 2.4.

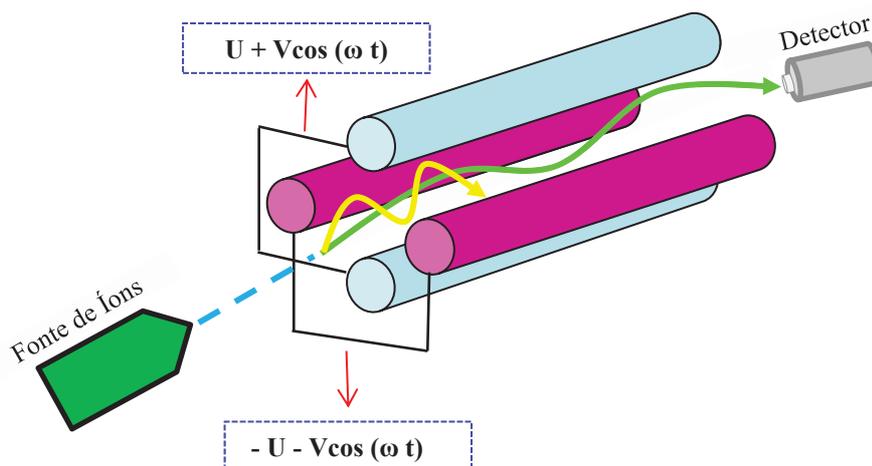


Fig. 2.4. Representação esquemática do analisador de massas quadrupolar.

A seletividade da massa é adquirida mediante a variação da radio frequência aplicada nos pólos. Uma vez estabelecida a razão m/z desejada, somente os íons que possuem o valor da razão m/z escolhido serão transmitidos, passando pela fenda de saída do analisador, enquanto os demais colidem com as paredes das barras e demais paredes do analisador, sendo absorvidos pela eletrônica conectada a cada uma destas partes. Deste modo, a obtenção do espectro de massa é feita por meio da varredura nas massas, aumentando concomitantemente as voltagens aplicadas. Deste modo, fragmentos que apresentam variados valores de razão m/z são selecionados consecutivamente durante a varredura, os quais por fim são detectados, gerando o espectro de massas.

2.3.3 - *Detector Multiplicador de elétrons*

O detector aplicado na parte final dos espectrômetros de massas tem por finalidade detectar os íons que chegam até eles e amplificar o sinal gerado por cada íon. O detector utilizado neste trabalho é do tipo multiplicador de elétrons de um único canal (*Single electron multiplier*). Neste detector é aplicado um potencial terra ou negativo (em torno de algumas dezenas de Voltz) em sua entrada e outro por volta de +3kV em seu final, criando um gradiente atrator de elétrons em seu interior. Cada íon que alcança o seu cone de entrada (catodo), provoca uma emissão de elétrons secundários que são acelerados para o seu interior. Todos os elétrons gerados colidem por sua vez com as paredes do detector emitindo novos elétrons e assim sucessivamente. Ao final uma corrente contendo mais que 10^6 elétrons é gerada para um único íon que incide no detector, produzindo assim um sinal elétrico que pode ser armazenado e tratado por uma eletrônica usual de contagem de pulsos rápidos.

2.3.4 - Espectro de Massa

O espectro de massa pode ser definido como o registro das intensidades ou frequência da formação dos fragmentos, ou seja, abundância relativa de cada íon produzido. Este é representado por um gráfico, onde no eixo da abscissa do espectro é a razão m/z e no eixo da ordenada é a intensidade. A intensidade do espectro registrado não é absoluta, pois esta depende do número de elétrons incidentes, do número de partícula do gás investigado, volume de colisão, da eficiência do analisador de massa e detecção. Deste modo, o íon que é formado com mais abundância dentro da câmara de ionização gera o maior pico no gráfico, denominado de pico-base. Então, as intensidades espectrais são normalizadas quando se ajusta o pico-base para uma abundância relativa de 100, e os demais íons são registrados com porcentagem do pico-base. Este método de normalização não reflete em termos absolutos o número de íons correspondente a cada razão m/z resultantes da colisão com elétrons, sendo objetivo apenas conhecer as razões de probabilidades de formação dos íons observados e a identificação dos fragmentos registrados.

No processo de atribuição dos picos observados aos íons formados, é necessário levar em consideração a abundância isotópica de determinados elementos, que poderão contribuir com valores distintos da razão m/z no espectro de massa.

Capítulo 3

Aspectos Experimentais do estudo da L-Carvona

Neste capítulo será apresentado uma descrição detalhada do aparato experimental empregado para obtenção dos dados da L-Carvona e da metodologia utilizada.

3.1 - Arranjo Experimental

O espectrômetro utilizado para a realização deste trabalho, mostrado na Figura 3.1, foi desenvolvido pelo Laboratório de Espectroscopia Atômica e Molecular (LEAM) do Departamento de Física da UFJF, onde foi instalado em um analisador de massas comercial da marca HIDEN (EMH), do tipo quadrupolo. Como condição básica para o funcionamento satisfatório deste equipamento, verificamos a necessidade de um ambiente com temperatura controlada, em torno de 21°C a 22°C. Desta forma, para se ter um ambiente com temperatura estável, foram utilizados dois aparelhos de ar condicionado de 40 BTU. Outra condição fundamental para a realização do experimento foi a utilização de uma rede elétrica ininterrupta e estabilizada; para isto o LEAM utiliza-se de um no-break de 20 KVA, o qual tem uma autonomia de 30 minutos. Além disso, para a refrigeração da bomba turbo molecular foi utilizado um circuito de água destilada refrigerada por um chiller MECALOR.



Fig. 3.1. Espectrômetro de impactos de elétrons desenvolvido pelo Laboratório de Espectroscopia Atômica e Molecular (LEAM) do Departamento de Física da UFJF, conectado a um analisador de massa quadrupolo Hiden (EMH).

3.2 – Sistema de Vácuo e Câmara de Alto Vácuo

O espectrômetro dispõe de uma câmara bombeada por um sistema de vácuo composto por uma bomba turbo molecular VARIAN com velocidade de bombeamento de 2000 l/s e uma bomba mecânica de levitação magnética do tipo Schroll XDS35i, como está esquematizado na Figura 3.2. Tal sistema promove um regime de alto vácuo, com pressões residuais tipicamente de 2×10^{-7} Torr. A pressão no interior da câmara é registrada por dois medidores, sendo um responsável por medir a pressão em regime de pré-vácuo e o outro a residual, em alto vácuo. Um medidor tipo termopar/Varian 0531 é responsável pela medida de pré-vácuo, afere pressões na faixa de 760 torr (1atm) até 1×10^{-3} Torr, enquanto um medidor do tipo Penning/VARIAN 303805 opera na faixa de 1×10^{-2} até a pressão residual da ordem de 10^{-7} Torr.

A câmara de vácuo confeccionada em aço inoxidável 316 apresenta um formato cilíndrico com 46,5 cm de comprimento e 38 cm de diâmetro. Seu interior é revestido por cinco camadas de mu-metal com espessura 0,01 cm, para blindagem magnética de campos magnéticos espúrios.

No interior da câmara de alto vácuo, 10 cm abaixo da fenda de entrada do Espectrômetro de Massas HIDEN, encontra-se instalada uma cânula de molibdênio de 1 mm de diâmetro para a admissão de gás no interior da câmara. Devido à baixa pressão de vapor da L-Carvona a câmara de alto vácuo foi submetida a um aquecimento constante de 65 °C, através de fitas de aquecimento recobertas com papel alumínio, evitando a condensação da amostra em seu interior.

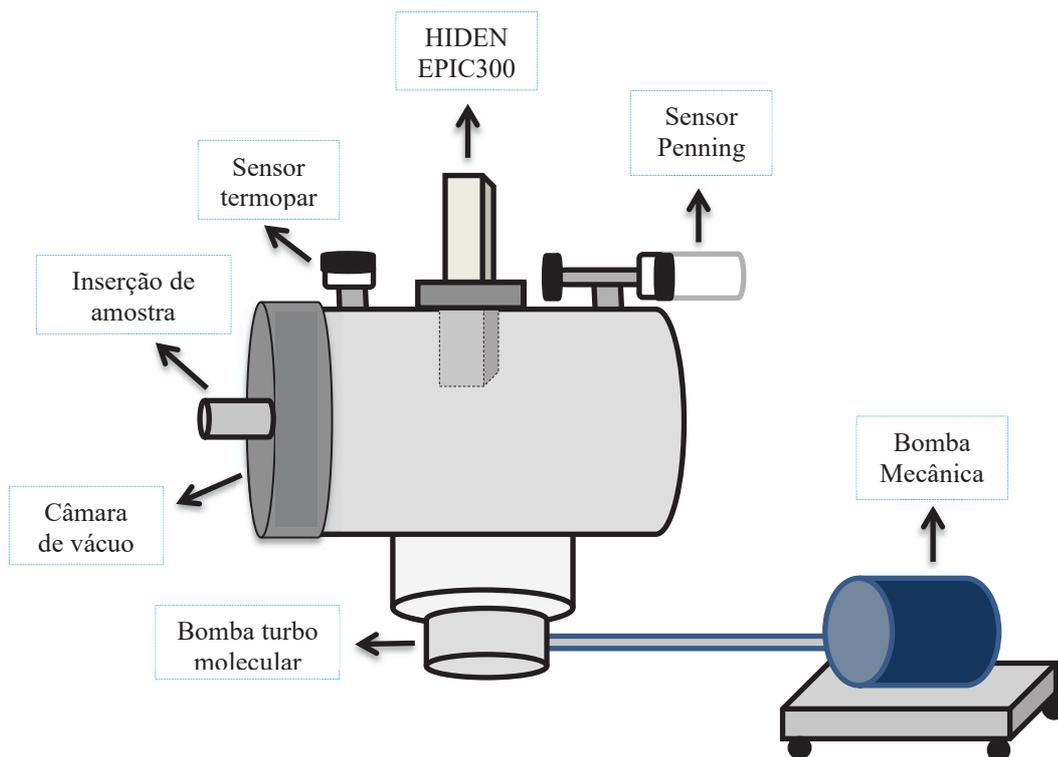


Fig. 3.2. Diagrama esquemático dos principais componentes do sistema de vácuo.

3.3 - Espectrômetro de Massa Quadrupolo HIDEN

O espectrômetro de massas quadrupolo HIDEN [49] instalado no topo da câmara de alto vácuo, como mostra a figura 3.1, é constituído de 3 componentes, conforme mostra a figura 3.3 [49], compondo-se de uma unidade de interface de controle do aparelho (*Mass Spectrometer Interface Unit* - MSIU), a região onde há a formação e seleção dos íons (*Energy Pulse Ion Counter Probe* - EPIC Probe) e uma cabeça de radiofrequência (*RF Head*).

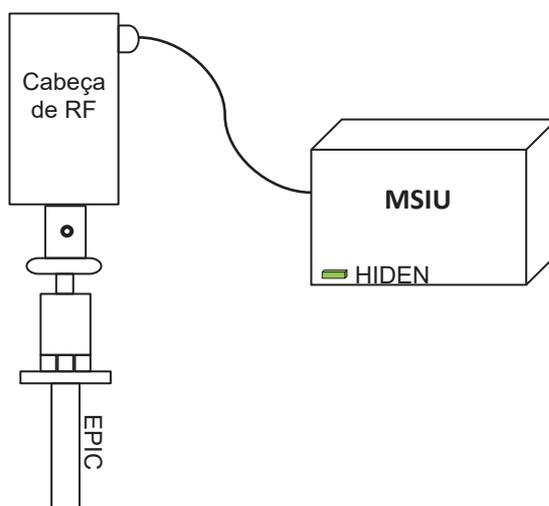


Fig. 3.3. Diagrama esquemático do Espectrômetro de Massa Quadrupolo HIDEN.

- MSIU (*Mass Spectrometer Interface Unit*) - A unidade de interface do Espectrômetro de Massas é responsável pelo controle eletrônico do espectrômetro de massa, onde produz e alimenta a tensão aplicada em todos os elementos do EPIC e realiza a interface com o computador. Um software de controle no computador que controla o espectrômetro possibilita a comunicação com MSIU, permitindo inserir os parâmetros de aquisição de dados do experimento.
- EPIC Probe (*Energy Pulse Ion Counter Probe*) – Este elemento é constituído pela gaiola onde os íons são criados, lentes eletrostáticas, o filtro quadrupolo e o detector. Ele é responsável por produzir, separar e detectar os íons produzidos. Para a realização

deste trabalho o aparelho foi configurado para operar no modo de Análise de Gás Residual (*Residual Gas Analysis - RGA*).

- *RF Head*– A Cabeça de Radiofrequência possui a fonte de radiofrequência do quadrupolo e se encontra conectada na flange superior da câmara de vácuo, sendo controlada pelo MSIU. Ela possibilita a seleção dos fragmentos em função de sua razão massa/carga (m/z). O LEAM possui duas cabeças de radiofrequência que permite uma cobertura na região de seleção de massas de 1 u.m.a. a 540 u.m.a. Neste trabalho foi utilizada a cabeça de radiofrequência que abrange a região de menores massas, ou seja, de 1 a 300 u.m.a.

3.4 - Fontes de íons

A fonte de íons, localizada na parte frontal do EPIC, é a região na qual o gás residual é ionizado, ao ser introduzido na câmara de alto vácuo. A ionização do gás ocorre em uma gaiola de ionização, por meio do impacto de elétrons produzidos por dois filamentos de irídio revestidos com ítria, que possuem baixa função trabalho, levando a uma melhor resolução em energia dos elétrons emitidos. Observou-se uma largura em energia ΔE de aproximadamente 660 meV na distribuição dos elétrons deste espectrômetro [50].

Os elétrons produzidos pelos filamentos são acelerados para o interior da gaiola, colidindo com as moléculas do gás investigado, produzindo sua fragmentação e consequente formação de íons carregados. Estes íons são extraídos e acelerados por eletrodos de extração e focalização, para dentro do quadrupolo, como mostra a Figura 3.4. Os potenciais aplicados na gaiola e a energia dos elétrons incidentes podem ser ajustados no software de controle do aparelho. É possível também determinar a corrente desejada no filamento, ou seja, o número de elétrons colidindo com o alvo molecular. Um elemento supressor, localizado na região posterior do quadrupolo, focaliza os íons na entrada do detector, operando com um potencial de -200 V para íons positivos.

O equipamento se mantém com valores estáveis no decorrer do processo de ionização, assegurando dessa forma uma reprodutividade do experimento.

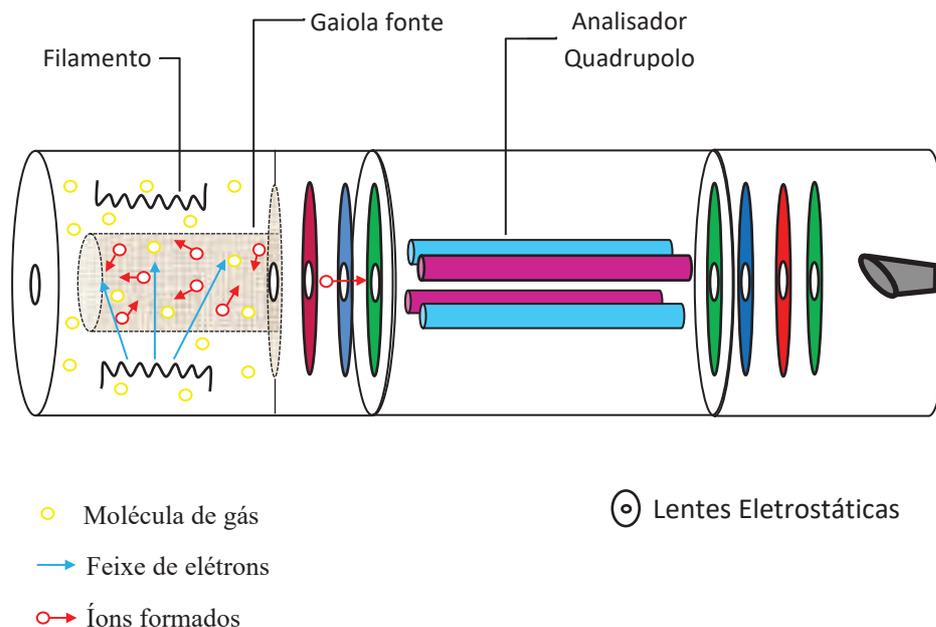


Fig.3.4. Diagrama do processo de ionização através de uma fonte de íons.

Para verificar a confiabilidade do espectrômetro de massa utilizado para aquisição de dados, foi realizada a calibragem de distintos parâmetros do aparelho, tais como transmissão do analisador, dependência com a pressão do gás e corrente do filamento [47, 51, 52]. Para a realização desta calibragem foram utilizados os gases argônio e nitrogênio, uma vez que tratam-se de alvos com resultados bem estabelecidos na literatura. Para a obtenção dos espectros de massas destes gases foi utilizada a energia de impacto de elétrons de 70 eV e uma corrente de elétrons de 10 μA . Foi verificado uma linearidade nas pressões e nas correntes, para cada fragmento gerado, assegurando a inexistência de espalhamentos múltiplos na gaiola onde são gerados os fragmentos catiônicos [53]. Nas figuras 3.5 e 3.6 são apresentados os espectros registrados para o argônio e nitrogênio respectivamente.

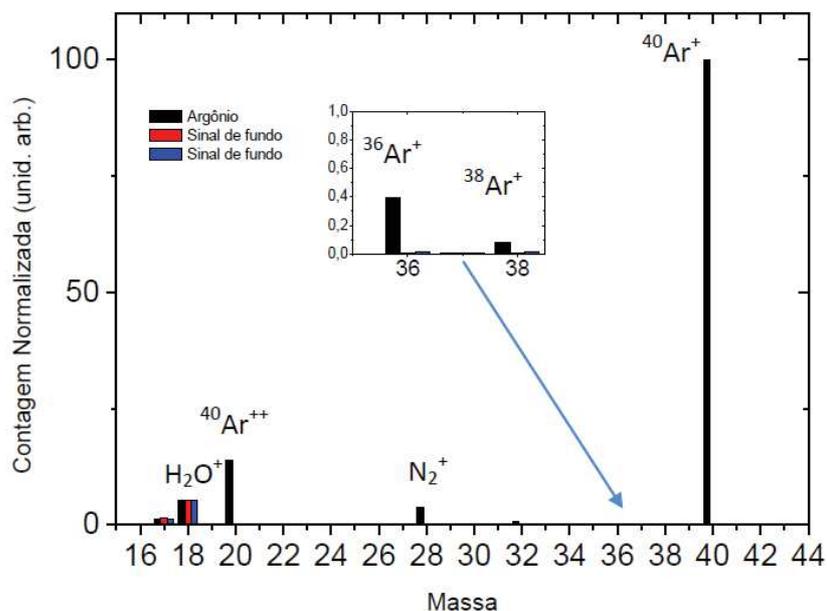


Fig. 3.5. Espectro de massa obtido para o Argônio. Os picos em pretos são devidos aos íons formados pelo impacto de elétrons no argônio e os picos em vermelho e azul é devido ao gás residual. Comparando-se as intensidades dos picos devido ao gás residual registrados em diferentes dias, verifica-se a excelente estabilidade do aparelho.

Conforme mostra a Figura 3.5, o espectro foi normalizado pelo pico mais intenso do argônio $^{40}\text{Ar}^+$. É possível observar também no espectro a presença dos isótopos de argônio, comprovando dessa maneira a possibilidade de se obter abundância isotópica por intermédio desse espectrômetro de massa. Neste espectro é apresentado também picos de baixas intensidades devido a ionização da água (H_2O^+) presente no gás residual. A presença do gás nitrogênio, também observada no sinal residual é proveniente da linha de gás do argônio. O espectro do nitrogênio está apresentado na Figura 3.5, enquanto o da Figura 3.6 é reportado pelo NIST [54], de modo evidenciar a excelente concordância.

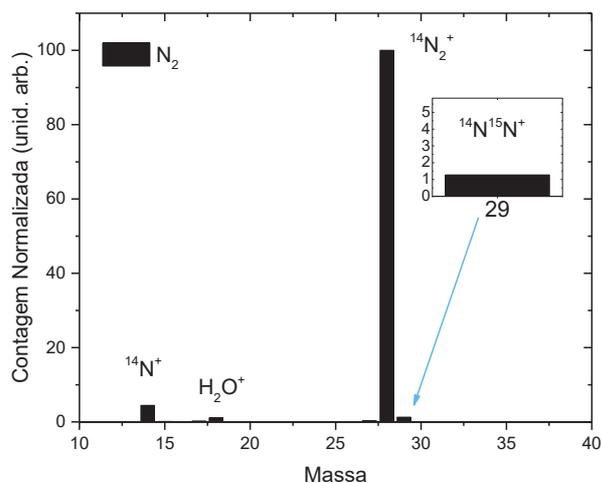


Fig. 3.6. Espectro de massa do gás Nitrogênio por impacto de elétrons de 70 eV, obtido no LEAM.

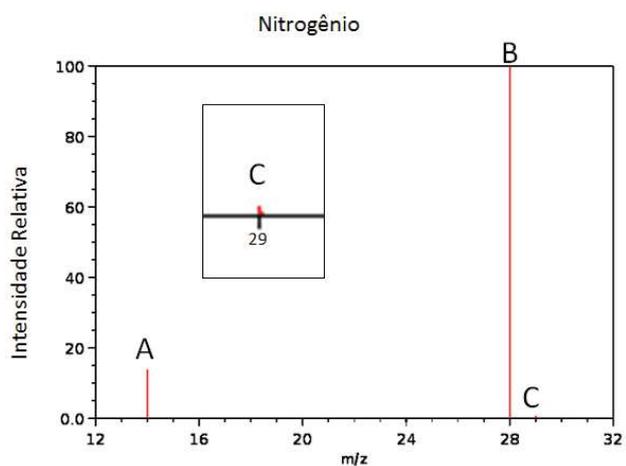


Fig. 3.7. Espectro de massa do gás Nitrogênio por impacto de elétrons de 70 eV, obtido pelo NIST [54].

Na mesma forma como foi observado no espectro do Argônio, é possível notar a presença isotópica do Nitrogênio no espectro da Figura 3.7.

3.5 – Características da L-Carvona

A L-Carvona (*p-menta-6,8-dien-2-ona*) é um dos principais componentes ativos presente no óleo essencial da hortelã verde (*Mentha spicata L.*) e pertence a um dos pares enantiômericos da Carvona, como já foi discutido anteriormente no Capítulo 1. Uma das formas de extração da L-Carvona é biossinteticamente, por meio do óleo essencial limoneno [11]. Este composto encontra-se presente nas frutas cítricas (principalmente nas cascas de laranja e limão), sendo que o aroma dessas frutas é devido à volatilidade dessa molécula. O processo de conversão do limoneno em Carvona ocorre por meio de uma reação química entre cloreto de nitrosila e o limoneno. Apesar do baixo custo do limoneno devido a sua abundância natureza [55], essa técnica de extração é inviável em escala industrial devido ao seu baixo rendimento de produção. As principais propriedades físico-químicas da L-carvona são apresentadas na tabela 3.1.

Tabela 3.1: Característica Físico-Química da L-Carvona [56, 57, 58, 59]:

PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS		
Peso molecular 150,221 g/mol	Ponto de ebulição 227-230 °C	Ponto de fusão 25,2 °C
Temperatura crítica 469,08 °C	Pressão crítica: 28,22 atm	Densidade 0,958 g/cm ³ a 25 °C
Rotatividade -61°	Pressão de vapor 0,4 mm Hg (20 °C)	Solubilidade em álcool a 70%
Energia de Ionização 9,77 eV	Viscosidade (cP) DADO NÃO DISPONÍVEL (DND)	Índice de refração: 1,495-1,502
Solubilidade na água 1300 mg / L a 25 °C	pH DND	Temperatura de armazenamento 2-8 °C
Aparência: Líquido incolor a amarelo pálido, odor de hortelã.		
Alérgeno alimentar: Sem alérgenos conhecidos		
Alérgeno fragrância: Carvona		

3.6 – Sistema de inserção da L-Carvona na Câmara de Vácuo

A amostra de L-Carvona foi inserida na câmara de alto vácuo através de um jato molecular produzido por efusão através de uma cânula de molibdênio de 1 mm de diâmetro, posicionada perpendicularmente ao eixo do EPIC 300, abaixo da entrada da fonte de elétrons, pelo gradiente de pressão existente no percurso entre o recipiente da amostra e a câmara de

alto vácuo. A pressão de trabalho para a coleta de dados foi de aproximadamente $1-1,5 \times 10^{-6}$ torr, possibilitando dessa forma um regime de fluxo molecular.

A pressão de vapor da amostra para a temperatura empregada foi obtida por meio da equação de Antoine, dada por [60]:

$$\log_{10}(P) = A - \frac{B}{T+C'} \quad (3.1)$$

onde, P é a pressão que é dada em bar, T é temperatura em Kelvin e A, B e C são parâmetros que apresentam dependência da amostra e da temperatura. Pelo melhor de nosso conhecimento, não está disponível na literatura os parâmetros A, B, C para da L-Carvona para a temperatura a qual trabalhamos de 40°C. Porém, a base de dados do NIST [60] reporta estes valores para a faixa de temperatura de 57,45 °C a 227, 55 °C, sendo: A= 5,02972, B=2348,61 e C= -33,473. Desta forma, a pressão de vapor determinada para a temperatura, de 57,45 °C, mais próxima de 40 °C, foi obtida igual 1,004 torr. Usando uma simples extrapolação, para 40 °C a pressão de vapor com esses parâmetros seria de 0,322 torr.

Na figura 3.6, é apresentado o sistema empregado para a inserção da L-Carvona na câmara de vácuo. Esse sistema é constituído de tubos de cobre de 1/8", por um conjunto de válvulas tipo abre/fecha, um porta amostra, um medidor de vácuo tipo termopar e uma bomba mecânica, responsável por produzir o pré-vácuo na linha de gás. Utilizou-se uma armadilha de óleo, para evitar a contaminação da amostra.

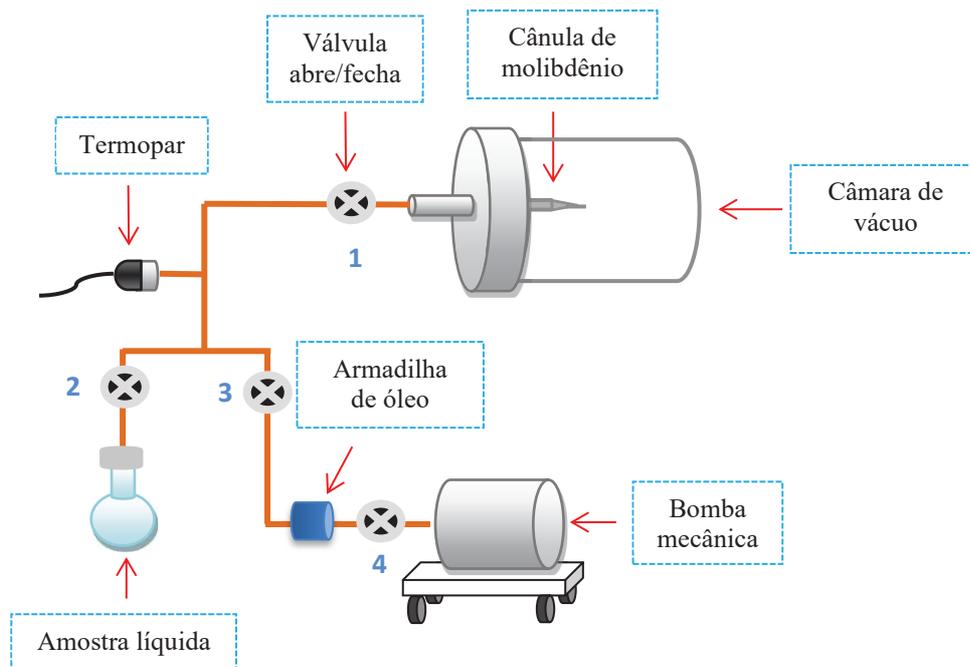


Fig. 3.8. Representação esquemática do sistema de inserção de amostra dentro da câmara.

A L-Carvona é uma amostra líquida de cor champanhe clara, bastante difícil de se trabalhar, pois apresenta baixa pressão de vapor (0,4 mmHg a 20 °C), é higroscópica, sofre facilmente fotólise e ainda, se adere fortemente às paredes por onde passa. Devido a sua baixa pressão de vapor, foi necessário seu aquecimento, mantendo-a a uma temperatura constante de 40 °C durante a aquisição de dados, o que produziu uma pressão de trabalho de 1×10^{-6} Torr. As linhas de gás também foram mantidas aquecidas a uma temperatura em torno de 50 °C para evitar o depósito dela em suas superfícies. Como é higroscópica e realiza fotólise, a L-Carvona se decompõe facilmente se houver algum vazamento de ar para dentro da linha de gás, tornando-se de cor caramelada, sendo necessário descartá-la. Ao se tentar subir a pressão da amostra através de seu aquecimento, verificou-se uma grande instabilidade da pressão de trabalho, além de se observar uma severa contaminação dos anéis de viton, de vedação das linhas de gás, danificando-os e também das válvulas, resultando em vazamentos nas linhas de gás e decomposição da amostra. Foram danificadas durante a aquisição de dados 2 válvulas EDWARDS, localizadas sobre a amostra, na posição 2 da Figura 3.8 e trocada a amostra inúmeras vezes até que se dominasse sua metodologia de manuseio. Para evitar a fotólise da amostra, seu recipiente foi coberto com papel alumínio para evitar a incidência de luz. Devido a baixa pressão de trabalho obtida, optou-se por não se utilizar uma válvula agulha para o controle da admissão da amostra na câmara de vácuo, permanecendo as válvulas 2 e 1 (figura 3.8) totalmente abertas durante o experimento. A Câmara de vácuo

também foi aquecida a uma temperatura de 65 °C, como foi mencionado anteriormente, para evitar o depósito da L-Carvona em suas superfícies, principalmente nos elementos ópticos eletrônicos do quadrupolo.

3.7 – Purificação da amostra

Para a obtenção do espectro de massa foi utilizado a L-Carvona com pureza de 99,9% comercializada pela *Sigma Aldrich* [56]. Antes de admitir a amostra na linha de gás e, por conseguinte na câmara de vácuo, a L-Carvona passou um processo de purificação conhecido como *Freeze Pump* [47], para a remoção de gases adsorvidos. Esse procedimento consiste basicamente, em submeter a amostra à sucessivas sessão de congelamento com nitrogênio líquido, bombeamento e aquecimento até que retorne ao estado líquido. Realizamos estes procedimentos em torno de seis vezes ou até que se verificasse que no processo de bombeamento a amostra estivesse livre de gases atmosféricos adsorvidos, conforme está mostrado na Figura 3.9.



Fig. 3.9. Processo de purificação de amostra líquida (*Freeze Pump*). Inicialmente a amostra é submetida a um congelamento com nitrogênio líquido, após é bombeada a pressão em torno de 1 mTorr e por fim, passa pelo descongelamento para se liquefazer. A etapa de liquefação da amostra é realizada por intermédio de um canhão de calor, de forma acelerar o derretimento da amostra, como pode se observar na terceira imagem.

Capítulo 4

O Espectro de Massas da L-Carvona

Este capítulo é dedicado a apresentação do espectro de massas da L-Carvona, das abundâncias relativas dos fragmentos catiônicos produzidos na interação com elétrons com energia de 70 eV.

4.1 - O Espectro de Massas

A obtenção do espectro de massa da L-Carvona é de suma relevância, pois fornece dados que ajudam na compreensão de como esta molécula se decompõe, fornecendo a abundância relativa dos fragmentos catiônicos gerados em decorrência de ionizações dissociativas.

O espectro de massas da L-Carvona foi registrado na região de massas de 1-151 u.m.a., com resolução de 1 u.m.a. como mostra a Figura 3.1. Este espectro foi registrado utilizando o espectrômetro de massa quadrupolo (EMQ), utilizando uma cabeça de radiofrequência (RF) capaz de medir uma faixa de massas de 1 u.m.a. a 300 u.m.a, com uma resolução de 1 u.m.a. Utilizou-se a energia de impacto de elétrons de 70 eV, dado que esse valor é convencionalmente utilizado para obtenção de espectros de massas, por ser capaz de gerar uma fragmentação estável e espontânea e produzir sinais iônicos mais intensos. Se por um lado, pequenas variações em torno de 70 eV não afeta o padrão de fragmentação, por outro, para grandes variações nesta energia (para maiores ou menores valores) verifica-se maior instabilidade na fragmentação e uma diminuição significativa na intensidade dos cátions produzidos. O espectro foi gerado tomando-se a média de espectros de massa da L-Carvona registrados em vários dias e subtraindo-se a média dos sinais residuais, registrados precedentemente a cada aquisição do espectro de massa.

A escala de intensidades do espectro foi normalizada, atribuindo ao pico base (pico mais intenso do espectro, em 82 u.m.a.) a abundância relativa de 100. A escala de massas do espectro de massa foi colocada em escala absoluta com a aquisição do espectro com variações

de massas de 0,01 u.m.a. (tamanho dos passos), conforme mostra a Figura 4.2. Foi observado que as intensidades dos valores máximos dos picos estavam deslocadas de uma quantidade de (- 0,20 u.m.a), sendo necessário adicionar este valor as massas medidas para a sua conversão à escala absoluta. No decorrer das medidas, à medida que a L-Carvona foi sendo depositada nas paredes do espectrômetro, este perfil foi sendo modificado, diminuindo a eficiência de detecção e emissão do filamento até este se queimar. A condição inicial foi restabelecida com a troca do filamento e aumentando-se o potencial aplicado detector SEM de +2200V para +2500V.

Na região de massas menores que 20 u.m.a. do espectro, ficou evidente o perfil altamente higroscópico da L-Carvona, uma vez que o pico de água registrado em 18 u.m.a., esteve sempre presente e proeminente. Dado que a molécula de água é sabiamente retirada com grande dificuldade de câmaras de alto vácuo e linhas de gás, para minimizar esse efeito adotamos o procedimento de bombear a amostra todos os dias durante um pequeno intervalo de tempo, previamente a aquisição de dados, até a intensidade de água observada no espectro de massa diminuísse e ficasse estável.

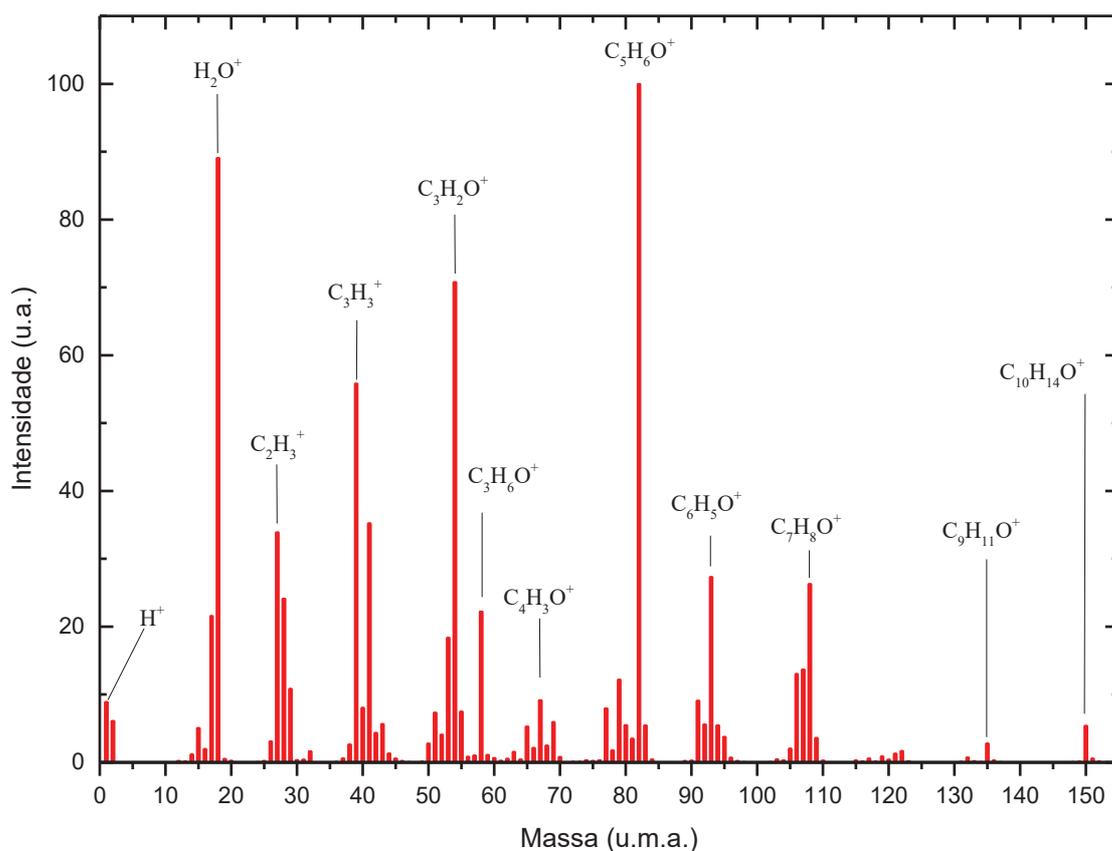


Fig. 4.1. Espectro de massas da L-Carvona obtido no LEAM, para a energia de impacto de elétrons de 70 eV. O espectro do gás residual foi subtraído do espectro registrado quando a amostra foi introduzida na câmara de alto vácuo.

Como é bem conhecido, os elementos ópticos eletrônicos de espectrômetros em geral tem sua eficiência aumentada com o aumento de suas temperaturas, uma vez que moléculas indesejáveis adsorvidas em suas superfícies são removidas. Para garantir a estabilidade na aquisição de dados no espectrômetro HIDEM, é necessário deixa-lo ligado, isto é com o filamento ligado produzindo os elétrons, por pelo menos 4 horas, para produzir o aquecimento e uma temperatura estável do EPIC, atingindo um máximo em torno de 49 °C. Assim, como protocolo inicial para aquisição de dados, seja dos espectros de massa, ou das curvas de AEs, o espectrômetro foi deixado em modo de aquisição da água residual ionizada (H₂O⁺), em 18 u.m.a., no tempo, até que observar-se a estabilidade desejada.

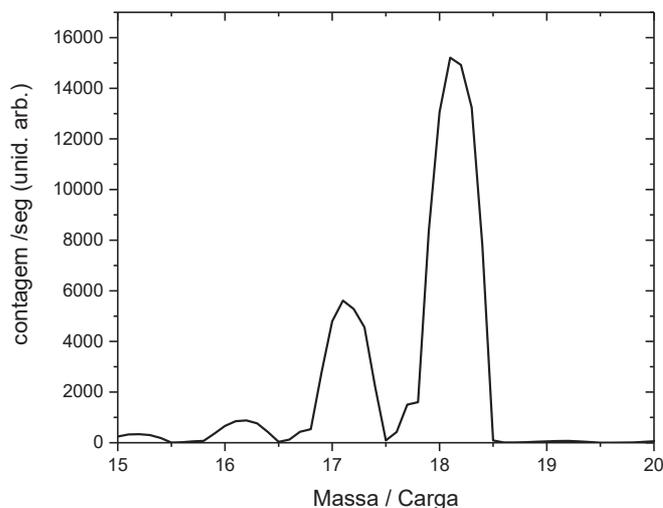


Fig. 4.2. Espectro de massas do gás residual na câmara de alto vácuo, registrado com passos de massas de 0,01 u.m.a., com o objetivo de converter a escala de massas em valores absolutos. Verifica-se que o pico relativo a água uma vez ionizada (H_2O^+) que corresponde a 18 u.m.a. está deslocado à direita, sendo necessário uma correção da escala de massas de 0,2 u.m.a..

A atribuição das identidades dos picos observados no espectro, ou seja, dos cátions produzidos com evidências de formação na fragmentação da L-Carvona publicadas na literatura (em negrito) e possíveis cátions que podem ser formados, erros associados e contribuições do gás residual é apresentada na Tabela 4.1. Nestas atribuições, consideramos que todos os picos registrados se devem à formação de cátions monocarregados. Esta consideração parte da premissa de que, de uma forma geral as seções de choque para a formação de íons duplamente carregados são, no mínimo, uma ordem de grandeza menor do que as seções de choque para a formação de íons unicamente carregados. O pico devido à formação da L-Carvona duplamente ionizada seria observado em 75 u.m.a. Como o íon pai M^+ , uma vez ionizado, foi observado com uma abundância relativa de 5,39, significa que o cátion duplamente ionizado M^{++} teria uma abundância menor que 0,54. O pico observado em 75 u.m.a. apresenta uma abundância de 0,21, consistente com as abundâncias verificadas para os cátions $C_4H_{10}O^+$ (74 u.m.a. - abundância = 0,33) e $C_4H_{12}O^+$ (76 u.m.a. - abundância = 0,31) levando a crer que não há a contribuição do íons duplamente carregado ($C_{10}H_{14}O^{++}$), mas é devido apenas à formação do íon $C_4H_{11}O^+$.

Tabela 4.1: Atribuições e abundâncias relativas dos cátions observados no espectro da L-Carvona com respeito ao pico base ($m = 82$ u.m.a.). Todos os fragmentos propostos existem na literatura. Os cátions em negrito possuem evidências de sua produção na fragmentação da L-Carvona na literatura ou através de nossas *AEs*, enquanto os outros são possíveis fragmentos que podem ser formados na colisão de elétrons. Os cátions em itálico são propostos neste trabalho com base em nossos dados de *AEs*.

Cátion	M (u.m.a.)	Este trabalho			NIST [61] Abundância
		Abundância	Erro	% residual	
H⁺	1	8,91	1,22	12,17	
H₂⁺	2	6,08	0,77	3,44	
C⁺	12	0,21	0,12	4,18	
CH⁺	13	0,14	0,10	7,56	
CH₂⁺	14	1,16	0,19	6,27	0,80
CH₃⁺	15	5,05	0,89	3,57	
O⁺	16	1,96	0,36	7,00	
HO⁺	17	21,57	1,91	10,00	
H₂O⁺	18	89,06	6,68	10,19	
H ₃ O ⁺	19	0,51	0,15	5,29	
H ₂ DO ⁺	20	0,24	0,08	7,57	
C₂⁺	24	0,04	0,04	4,85	
C₂H⁺	25	0,20	0,11	5,04	
C₂H₂⁺	26	3,08	0,53	2,28	0,90
C₂H₃⁺	27	33,89	5,14	1,50	8,15
C₂H₄⁺, CO⁺	28	24,12	2,61	4,53	0,59
C₂H₅⁺, CHO⁺	29	10,82	1,65	10,21	2,03
C₂H₆⁺, CH₂O⁺	30	0,34	0,13	13,00	
<i>CH₃O⁺</i>	31	0,40	0,08	8,48	
<i>CH₄O⁺</i>	32	1,62	0,21	10,97	
<i>CH₅O⁺</i>	33	0,03	0,02	8,15	
<i>CH₆O⁺</i>	34	0,04	0,03	7,21	
C₃⁺	36	0,08	0,05	5,97	
C₃H⁺	37	0,58	0,23	2,99	
C₃H₂⁺	38	2,62	0,57	1,19	
C₃H₃⁺ (2 isômeros)	39	55,82	8,63	0,67	31,87
C₃H₄⁺, C₂O⁺	40	8,04	1,62	1,07	5,53
C₃H₅⁺, C₂HO⁺	41	35,23	4,62	5,80	17,50
C₃H₆⁺, C₂H₂O⁺	42	4,34	0,57	10,15	2,83
C₂H₃O⁺	43	5,65	0,61	36,91	1,84
<i>C₂H₄O⁺</i>	44	1,31	0,20	12,78	
<i>C₂H₅O⁺</i>	45	0,57	0,13	17,13	
<i>C₂H₆O⁺</i>	46	0,21	0,06	14,83	
<i>C₂H₇O⁺</i>	47	0,04	0,03	18,36	
C₄⁺	48	0,03	0,02	8,85	
C₄H⁺	49	0,11	0,12	3,86	
C₄H₂⁺	50	2,77	0,60	2,11	4,10
C₄H₃⁺	51	7,32	1,59	0,81	8,94
C₄H₄⁺	52	4,06	1,14	0,65	5,06
C₄H₅⁺	53	18,38	3,40	0,69	20,31
C₄H₆⁺	54	70,77	7,96	0,38	45,70
C₄H₇⁺	55	7,47	0,95	16,98	5,75
C₄H₈⁺	56	0,83	0,09	44,50	
C₄H₉⁺, C₃H₅O⁺	57	1,01	0,10	75,91	
C₃H₆O⁺	58	22,22	2,27	0,92	7,67
<i>C₃H₇O⁺</i>	59	1,10	0,24	2,39	
<i>C₃H₈O⁺</i>	60	0,63	0,22	3,73	
<i>C₃H₉O⁺</i>	61	0,25	0,10	4,27	
C₃H₁₀O⁺, C₅H₂⁺	62	0,52	0,35	1,32	1,16

$C_3H_{11}O^+$, $C_5H_3^+$	63	1,56	0,54	1,07	2,98
C_4O^+ , $C_3H_{12}O^+$, $C_5H_4^+$	64	0,44	0,16	1,90	0,89
C_4HO^+ , $C_3H_{13}O^+$, $C_5H_5^+$	65	5,26	1,06	1,78	7,35
$C_4H_2O^+$, $C_3H_{14}O^+$, $C_5H_6^+$	66	2,12	0,59	1,16	2,91
$C_4H_3O^+$, $C_5H_7^+$	67	9,16	1,51	2,20	9,41
$C_4H_4O^+$, $C_5H_8^+$	68	2,48	0,44	5,06	2,48
$C_4H_5O^+$, $C_5H_9^+$	69	5,95	0,84	14,90	3,48
$C_4H_6O^+$	70	0,81	0,08	53,31	
$C_4H_8O^+$	72	0,08	0,02	68,26	
$C_4H_9O^+$	73	0,09	0,03	36,36	
$C_4H_{10}O^+$	74	0,33	0,11	5,78	
$C_4H_{11}O^+$	75	0,21	0,08	8,61	
$C_4H_{12}O^+$	76	0,31	0,06	28,55	
$C_4H_{13}O^+$, C_5HO^+	77	7,96	1,66	1,27	12,73
$C_4H_{14}O^+$, $C_5H_2O^+$	78	1,76	0,53	1,51	3,62
$C_5H_3O^+$	79	12,21	2,20	0,62	16,61
$C_5H_4O^+$	80	5,48	1,18	0,56	6,02
$C_5H_5O^+$	81	3,49	0,56	4,30	0,89
$C_5H_6O^+$	82	100,00	8,98	0,40	100
$C_5H_7O^+$	83	5,45	0,63	9,14	5,08
$C_5H_8O^+$	84	0,43	0,07	45,54	
$C_7H_2^+$	86	0,04	0,02	65,82	
$C_7H_4^+$, C_6O^+	88	0,02	0,01	50,09	
$C_7H_5^+$, C_6HO^+	89	0,23	0,08	10,24	
$C_7H_6^+$, $C_6H_2O^+$	90	0,27	0,13	3,23	
$C_7H_7^+$, $C_6H_3O^+$	91	9,08	1,14	1,11	14,86
$C_7H_8^+$, $C_6H_4O^+$	92	5,60	1,09	0,56	6,55
$C_6H_5O^+$	93	27,33	2,98	0,59	31,27
$C_6H_6O^+$	94	5,47	0,99	1,50	6,64
$C_6H_7O^+$	95	3,76	0,53	3,12	3,45
C_8^+	96	0,68	0,16	13,38	
C_8H^+	97	0,22	0,05	63,07	
$C_8H_2^+$	98	0,04	0,01	80,53	
C_7HO^+ , $C_8H_5^+$	101	0,02	0,01	60,51	
$C_7H_2O^+$, $C_8H_6^+$	102	0,06	0,03	11,80	
$C_7H_3O^+$, $C_8H_7^+$	103	0,44	0,17	4,16	1,02
$C_7H_4O^+$, $C_8H_8^+$	104	0,29	0,05	31,16	
$C_7H_5O^+$, $C_8H_9^+$	105	2,02	0,30	6,02	4,30
$C_7H_6O^+$, $C_8H_{10}^+$	106	13,02	1,55	0,48	12,70
$C_7H_7O^+$, $C_8H_{11}^+$	107	13,68	1,64	0,69	19,08
$C_7H_8O^+$, $C_8H_{12}^+$	108	26,29	2,47	0,56	25,86
$C_7H_9O^+$, $C_8H_{13}^+$	109	3,60	0,44	2,06	3,45
$C_8H_{14}^+$	110	0,27	0,05	15,93	
$C_9H_7^+$, $C_8H_3O^+$	115	0,29	0,10	9,95	1,35
$C_9H_8^+$, $C_8H_4O^+$	116	0,14	0,04	8,47	
$C_9H_9^+$, $C_8H_5O^+$	117	0,56	0,18	3,19	1,14
$C_9H_{10}^+$, $C_8H_6O^+$	118	0,12	0,04	9,31	
$C_9H_{11}^+$, $C_8H_7O^+$	119	0,88	0,24	6,03	1,06
$C_9H_{12}^+$, $C_8H_8O^+$	120	0,40	0,09	6,73	
$C_9H_{13}^+$, $C_8H_9O^+$, $C_{10}H^+$	121	1,27	0,23	6,80	1,62
$C_9H_{14}^+$, $C_8H_{10}O^+$, $C_{10}H_2^+$	122	1,67	0,34	3,60	1,96
$C_8H_{11}O^+$, $C_{10}H_3^+$	123	0,20	0,05	28,62	
C_9O^+ , $C_{10}H_4^+$	124	0,02	0,01	65,39	
$C_9H_4O^+$, $C_{10}H_8^+$	128	0,02	0,01	76,32	
$C_9H_6O^+$, $C_{10}H_{10}^+$	130	0,03	0,02	27,79	
$C_9H_7O^+$, $C_{10}H_{11}^+$	131	0,09	0,05	17,88	
$C_9H_8O^+$, $C_{10}H_{12}^+$	132	0,72	0,22	5,41	0,87
$C_9H_9O^+$, $C_{10}H_{13}^+$	133	0,20	0,06	16,06	0,92
$C_9H_{10}O^+$, $C_{10}H_{14}^+$	134	0,06	0,02	23,08	
$C_9H_{11}O^+$	135	2,81	0,39	4,28	8,21

$C_9H_{12}O^+$, $C_{10}O^+$	136	0,29	0,07	8,14	0,76
$C_9H_{13}O^+$, $C_{10}HO^+$	137	0,04	0,02	43,78	
$C_{10}H_8O^+$	144	0,01	0,01	38,11	
$C_{10}H_9O^+$	145	0,01	0,01	63,84	
$C_{10}H_{11}O^+$	147	0,02	0,01	71,16	
$C_{10}H_{12}O^+$	148	0,05	0,02	48,89	1,12
$C_{10}H_{13}O^+$	149	0,12	0,01	96,24	
$C_{10}H_{14}O^+$	150	5,39	0,52	6,13	7,91
$^{12}C_9^{13}CH_{14}O^+$	151	0,55	0,12	10,43	0,92

O espectro da L-Carvona é caracterizado pela formação de um elevado número de fragmentações iônicas, produzidas diretamente ou através de mecanismos envolvendo fragmentações sucessivas. O número de picos observados é muito maior do que o verificado nos espectros obtidos com lâmpadas de He I como reportado por de Castilho *et al.* [28]. Por outro lado, comparando-se os espectros de massas obtidos pela aplicação destas duas fontes diferentes de excitação do alvo, na fragmentação iônica por impacto de elétrons o pico base é observado em 82 u.m.a. devido à formação do íon $C_5H_6O^+$, enquanto nos experimentos de fotofragmentação, o pico base corresponde ao íon pai, observado em 150 u.m.a. [28].

Foram observados 118 picos associados à fragmentação iônica em nosso espectro, sendo 55 deles com abundâncias maiores que 1%, dentre eles, 4 picos (com massas 18 u.m.a., 39 u.m.a., 54 u.m.a. e o pico base em 82 u.m.a) com abundâncias maiores que 50%. Subtraindo-se a presença da água ionizada (18 u.m.a) (proveniente em menor proporção da fragmentação iônica da L-Carvona e maior, à contaminação da amostra), a contribuição dos picos mais proeminentes, observados em 39 u.m.a., 54 u.m.a. e em 82 u.m.a, representa 40% da intensidade total observada no espectro. O espectro se divide essencialmente em 12 grupos de picos com massas nas faixas de 1-2 u.m.a., 12-20 u.m.a., 24-32 u.m.a., 34-48 u.m.a., 49-61 u.m.a., 62-70 u.m.a., 72-86 u.m.a., 88-98 u.m.a., 101-110 u.m.a., 115-124 u.m.a., 138-145 u.m.a., 147-151 u.m.a.. No grupo de massas de 24-32 u.m.a., o pico mais proeminentes, de massa 27 u.m.a. está associado ao cátion $C_2H_3^+$, enquanto nos grupo de massas 34 - 48 u.m.a. é o pico em 39 u.m.a ($C_3H_3^+$), no grupo de massas 49-61 u.m.a. é o pico em 54 u.m.a. ($C_4H_6^+$, $C_3H_2O^+$) e no grupo de massas 72-86 u.m.a. é o pico base em 82 u.m.a ($C_5H_6O^+$).

O cátion pai (M^+) da L-Carvona ($C_{10}H_{14}O^+$), observado em 150 u.m.a. com uma intensidade relativamente baixa, pode ser gerado pela remoção de um elétron isolado do átomo de oxigênio. Observa-se também um pico em 151 u.m.a., com 0,98% da intensidade do cátion pai (150 u.m.a.) devido à formação do cátion $M+1$, consistente com a abundância

natural do isótopo ^{13}C .

Em nosso espectro de massa foi observada a produção do íon C^+ (12 u.m.a.), sugerindo uma atomização do esqueleto molecular. Foi também observado picos pouco intensos em $m = 1$ u.m.a. (H^+) e 2 u.m.a. (H_2^+), resultantes de rearranjos molecular. Por sua vez, o pico registrado em $m = 16$ u.m.a. (O^+) em nosso espectro, embora não tenha sido observado no experimento de fotofragmentação usando lâmpada de He I [28], não pode ser visto como uma assinatura de uma fragmentação seletiva em torno da borda O 1s como afirma Castilho *e cols.* (2014). Nas regiões de 137-101 u.m.a., 96-88 u.m.a., 78-77 u.m.a., 69-62 u.m.a., 57 u.m.a., 42-40 u.m.a. e 30-28 u.m.a. a atribuição dos picos observados aos cátions formados não pode ser determinada somente a partir da relação m/z , dado que suas massas podem ser atribuídas a fragmentos diferentes. No pico em 137 u.m.a, por exemplo, também há a contribuição do cátion $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{O}^+$ produzido pela perda do radical metilidino (CH). A produção dos fragmentos de massas entre 149-136 u.m.a. surge pela sequencial perda de hidrogênio de M^+ . Este comportamento também é observado em outras regiões do espectro, como na faixa de 136-124 u.m.a.. Outras séries de picos podem ser interpretadas como a perda do radical metilidino (CH) com subsequentes perdas sucessivas de hidrogênio (por exemplo, na região de massas de 137-124 u.m.a.), a perda de uma hidroxila (OH) com subsequentes perdas sucessivas de hidrogênio (134-121 u.m.a.) ou de um radical vinil (C_2H_3) com subsequentes perdas sucessivas de hidrogênio (123-115 u.m.a.). A produção dos íons observados podem também ocorrer envolvendo fragmentações sucessivas. Por exemplo, o pico base registrado em 82 u.m.a. resulta clivagens do íon molecular [62], gerando o fragmento $\text{C}_5\text{H}_6\text{O}^+$. Alguns mecanismos de fragmentação da Carvona foram propostos por Titus *e cols.* (2017) e por de Castilho *e cols.* (2014) [62, 28]. Uma discussão detalhada dos processos envolvendo a fragmentação iônica da L-Carvona e suas respectivas Seções de Choque Parciais e Totais está sendo elaborada na dissertação de mestrado de T. Casagrande (2019) [63].

Capítulo 5

Energia de Aparecimento (AE) da L-Carvona

Neste capítulo são apresentados a Lei de Wannier aplicada neste trabalho, à análise dos resultados obtidos para as Energias de Ionização (EI) e os limiares de formação dos fragmentos iônicos (*Appearance Energy* - AE) e seus expoentes de Wannier. Estes valores são muito importantes para compreender muitos fenômenos envolvendo o impacto de elétrons [64].

5.1 - A Lei de Wannier estendida

Neste trabalho determinamos experimentalmente a Energia de Ionização (EI) da L-Carvona, bem como os limiares de energias de formação de fragmentos iônicos (*Appearance Energy* (AE)). Define-se a EI como a energia mais baixa necessária para remover um elétron de uma molécula no seu estado fundamental, enquanto a AE é a energia mínima necessária para realizar a fragmentação iônica, que envolve a fragmentação e a ionização da molécula.

A determinação precisa e interpretação experimental de limiares das EI ou das AEs de fragmentações iônicas consiste em um grande desafio, dado as baixas intensidades do sinal iônico envolvido [65, 66]. Um modelo teórico que procura prever estes valores e é amplamente aceito na comunidade científica, apesar de sua construção ser semi-clássica, é a Lei Wannier [67] que originalmente foi proposto para o impacto de elétrons no hidrogênio. O modelo foi utilizado e aprimorado por diversos autores [68 - 74]. Fiegele *e cols.* (2000) estenderam este modelo para colisões de sistemas de muitos corpos mais complexos, como as colisões de elétrons com moléculas [74]. Neste modelo, a lei de Wannier estendida é aplicada a uma pequena região de energia, próxima ao valor esperado do AE, que pode ser observado no espectro de massa pelo aumento do sinal registrado. Uma função do tipo Wannier [74] denominada lei de potência é utilizada para ajustar os resultados experimentais de ionização na faixa do limiar de produção de cátions, para determinar as AEs e os expoentes de Wannier

(p). Neste trabalho aplicamos esta função do tipo Wannier $f(E)$ [74], que pode ser escrita da seguinte forma [75]:

$$f(E) = \begin{cases} 0 & ; E < AE \\ c(E - AE)^p & ; E \geq AE \end{cases} \quad (5.1)$$

onde E é a energia de impacto de elétrons e c é um fator de escala.

Para obtermos as AEs a partir da lei de Wannier estendida, é necessário ajustar os sinais das contagens de cátions produzidos no EM versus a energia de impacto (E) em torno do seu limiar. Neste ajuste, é necessário levar em consideração a resolução de energia finita dos elétrons incidentes sobre o alvo conforme mostra a figura 5.1 [76]. Para isso foi considerado que a distribuição de energia dos elétrons é uma função Gaussiana $g(E)$, centrada no zero, descrita pela equação (3.2).

$$g(E) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} e^{-\left(\frac{E^2}{2\sigma^2}\right)} \quad (5.2)$$

onde σ é o desvio padrão, E é a energia [77, 75].

Assim, é realizado a convolução da distribuição em energia dos elétrons (equação (5.2)), com a função de Wannier (equação (5.1)):

$$(g * f)(E) = \int_{-\infty}^{+\infty} g(E - \tau) \cdot f(\tau) d\tau,$$

onde τ é variável de integração sobre a região da convolução.

$$(g * f)(E) = \int_{-\infty}^{AE} \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} e^{-\left(\frac{(E-\tau)^2}{2\sigma^2}\right)} \cdot 0 d\tau + \int_{AE}^{+\infty} \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} e^{-\left(\frac{(E-\tau)^2}{2\sigma^2}\right)} \cdot c(\tau - AE)^p d\tau$$

$$(g * f)(E) = \int_{AE}^{+\infty} e^{-\left(\frac{(E-\tau)^2}{2\sigma^2}\right)} \cdot \frac{c}{\sqrt{2\pi}\sigma} (\tau - AE)^p d\tau, \quad (5.3)$$

onde E é substituído por $(E - \tau)$ para descrever a variação da energia dos elétrons durante a aquisição de dados.

Admitindo-se que $\frac{c}{\sqrt{2\pi}\sigma} = A$ e $\tau = E_0$ [76], a intensidade do sinal próxima ao limiar de formação de cátions, é dada pela equação (3.4):

$$(g * f)(E) = \int_{AE}^{+\infty} e^{-\left(\frac{E-E_0}{2\sigma^2}\right)^2} \cdot [A(E_0 - AE)^p] dE_0, \quad (5.4)$$

sendo A um fator de escala, p o expoente de Wannier, e σ está associado à dispersão de energia dos elétrons ΔE (*full-width-half-maximum*- FWHM) dada por:

$$\Delta E = 2\sigma\sqrt{2 \ln 2} \approx 2,355 \sigma. \quad (5.5)$$

A convolução é feita através de um ajuste não linear, por meio do algoritmo de Marquart-Levenberg. Realizado o ajuste, obtêm-se os valores das AEs e do expoente de Wannier p .

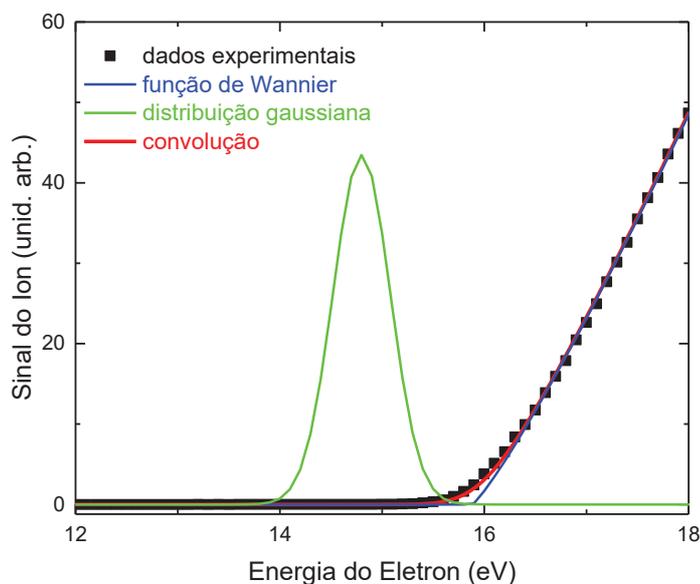


Fig. 5.1. Representação gráfica da função de Wannier convolvida com a distribuição Gaussiana de energia dos elétrons [74].

A aquisição das curvas de limiares de ionização e fragmentações iônicas foram registradas fixando-se a massa do fragmento iônico a ser estudado e variando-se a energia de impacto de elétrons em torno da região de seus limiares (pelo menos 3 eV abaixo e acima como mostram as figuras (5.2, 5.3, 5.6, 5.9-5.15).

Para a aquisição das curvas de limiares de ionização e fragmentações iônicas, bem como das respectivas curvas do sinal residual, foi aplicado variações de energias (passos) iguais a 0.1 eV. A curva analisada para obtenção dos *AEs* e *ps*, foram geradas tomando-se as médias de pelo menos dez curvas do sinal, subtraindo-se a média das respectivas curvas do sinal residual.

5.2 - *Análise de Dados e Resultados*

As escalas das energias nominais das curvas de formação dos cátions registradas neste trabalho foram colocadas nas escalas absolutas, através da obtenção da curva de ionização do Argônio, comparando o valor obtido experimentalmente de *EI* (pela aplicação da Lei de Wannier estendida) com o valor bem conhecido da literatura, igual a 15,759 eV [78]. O argônio, além de possuir uma *EI* bem conhecida, também apresenta um expoente de Wannier *p* bem estabelecido na literatura, igual a 1,35 [74]. Fixando-se o valor de *p* = 1,35 no ajuste da curva de ionização do Argônio, foram gerados os valores de $EI_{Ar} = 16,06$ eV e de $\sigma = 0,28$ eV. A partir do valor gerado de σ e da equação (5.5) foi encontrada a resolução de energia dos elétrons incidentes ΔE , de aproximadamente de 660 meV. Este valor de σ foi utilizado em todo as determinações dos *AEs* e *p* da L-Carvona. Além disso, comparando-se o valor da $EI_{Ar} = 16,06$ eV com o valor de 15,759 eV, a escala da energia de impacto dos elétrons com a L-Carvona foi corrigida para a escala absoluta.

Foram registradas neste trabalho 14 curvas de formação dos cátions mais intensos registradas no espectro de massa da L-Carvona, isto é 14 u.m.a, 16 u.m.a. 28 u.m.a., 29 u.m.a., 31 u.m.a., 39 u.m.a., 41 u.m.a., 43 u.m.a., 54 u.m.a., 58 u.m.a., 82 u.m.a., 93 u.m.a., 135 u.m.a. e 150 um.a. como mostram as Figuras de 5.2 a 5.15. Nestas figuras estão apresentados além do sinal produzido da fragmentação iônica, também o ajuste obtido aplicando-se a Lei de Wannier estendida, e os *AEs* e *ps* encontrados. Os valores das *AEs* e *ps* produzidos no trabalho também estão apresentados na Tabela 5.1. O ajuste das curvas de

limiar de ionização foi feito próximo da faixa de ± 3 eV ao redor do *AE* percebido visualmente.

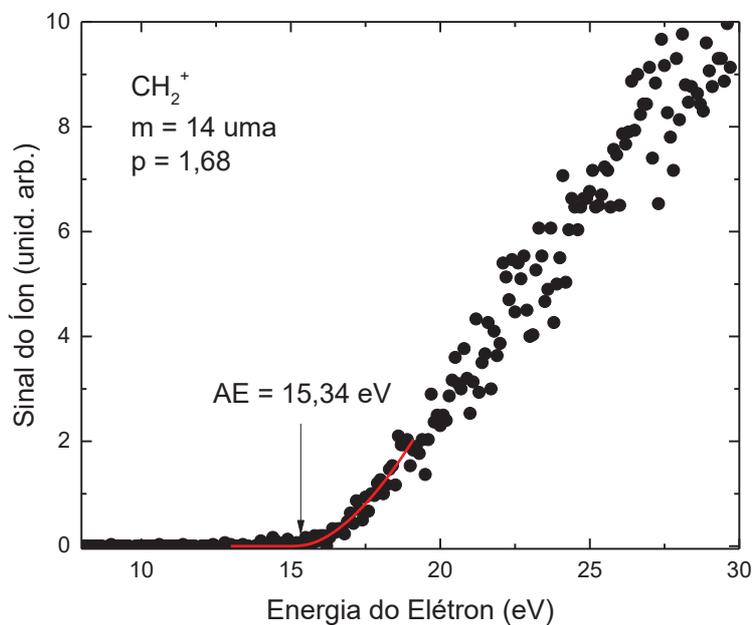


Fig. 5.2. Limiar de energia de fragmentação para o cátion CH_2^+ , com massa 14 u.m.a..

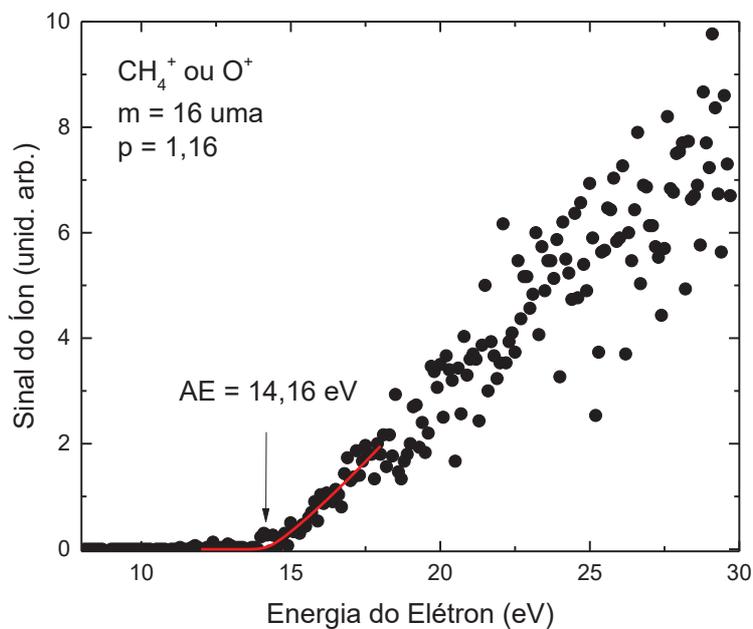


Fig. 5.3. Limiar de energia de fragmentação para o cátion CH_4^+ ou O^+ , com massa 16 u.m.a..

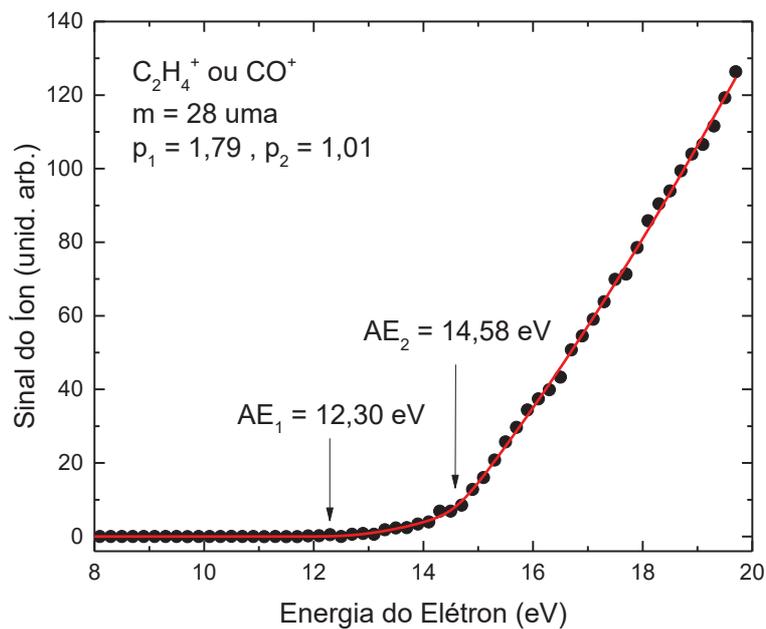


Fig. 5.4. Limiares de energia de fragmentação para os cátions $C_2H_4^+$ ou CO^+ , de massas 28 u.m.a..

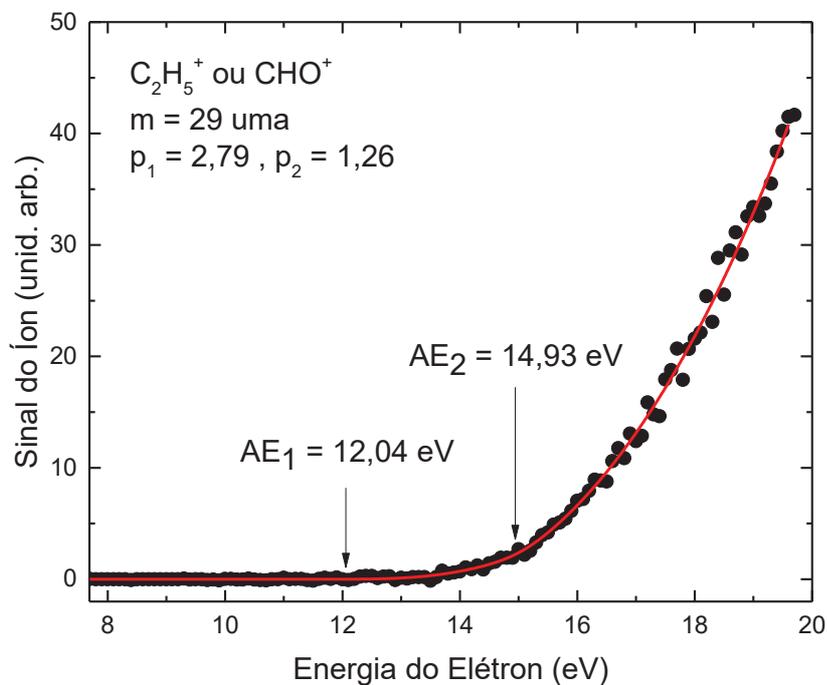


Fig. 5.5. Limiares de energia de fragmentação para o cátion $C_2H_5^+$ e CHO^+ de massas 29 u.m.a..

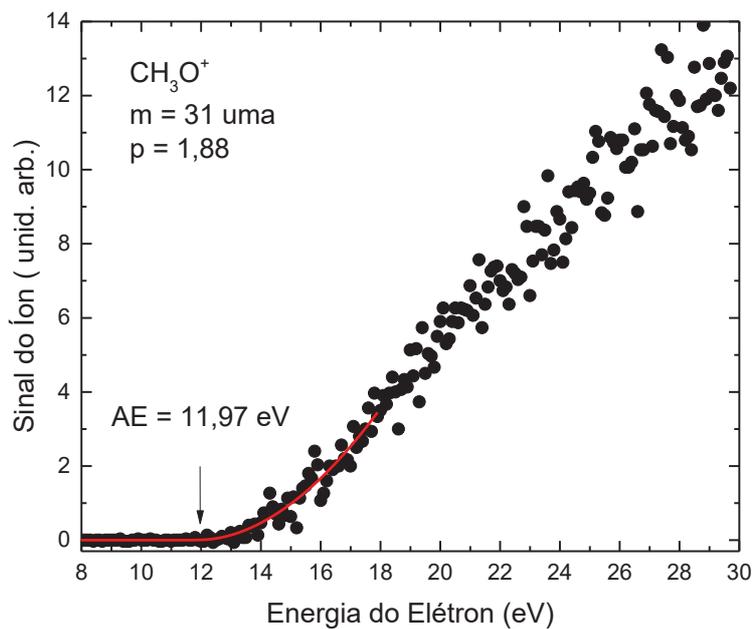


Fig. 5.6. Limiares de energia de fragmentação para o cátion CH₃⁺ de massa 31 u.m.a..

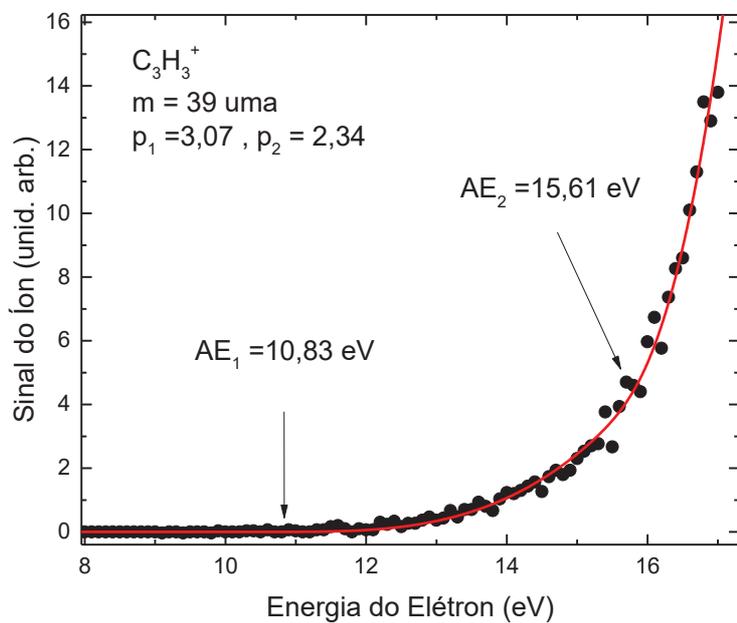


Fig. 5.7. Limiares de energia de fragmentação para os isômeros dos cátions do C₃H₃⁺ de massas 39 u.m.a..

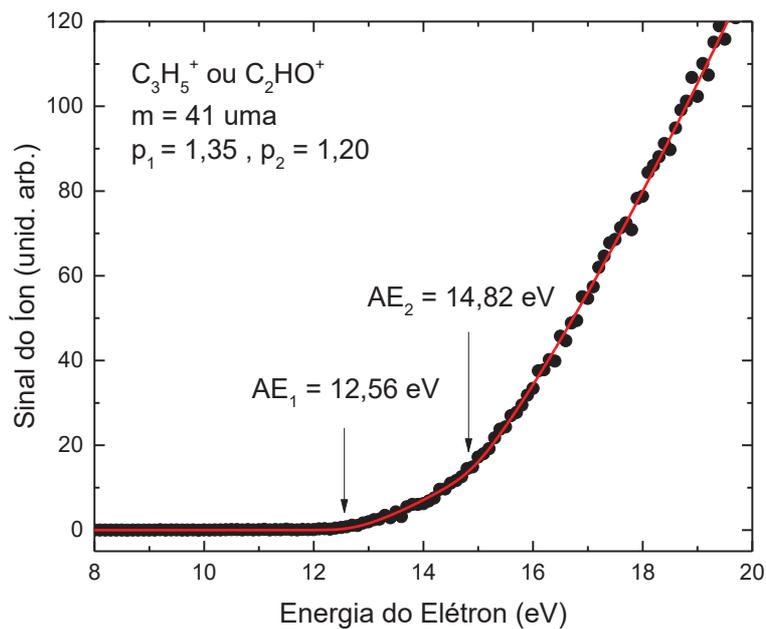


Fig. 5.8. Limiares de energia de fragmentação para os cátions $C_3H_5^+$ e C_2HO^+ de massas 41 u.m.a..

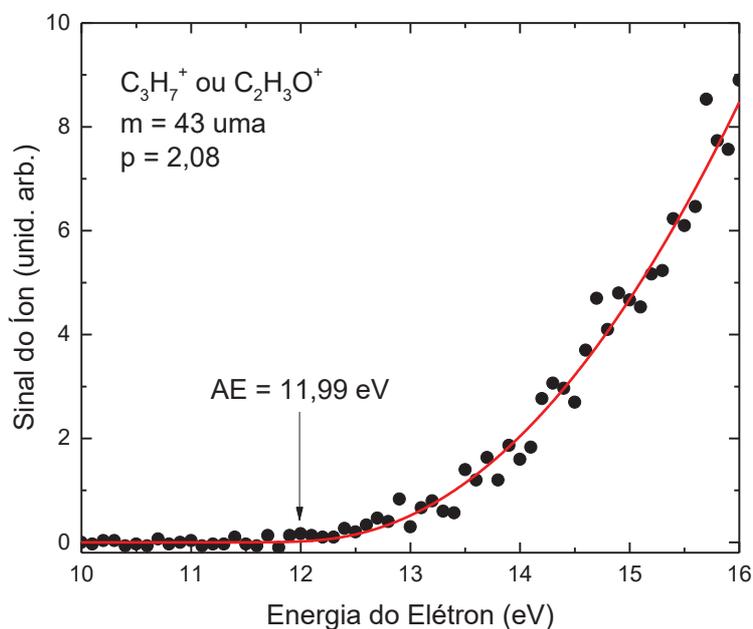


Fig. 5.9. Limiares de energia de fragmentação para os cátions $C_3H_7^+$ e $C_2H_3O^+$ de massas 43 u.m.a..

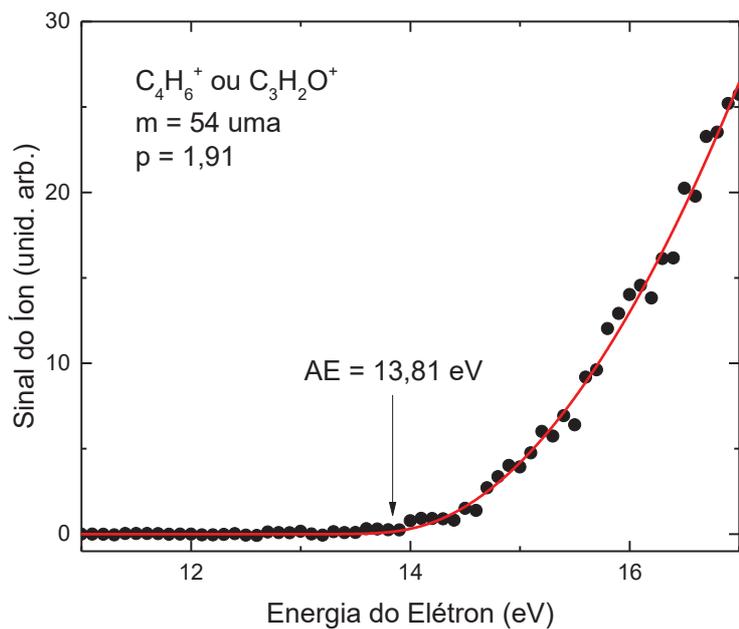


Fig. 5.10. Limiares de energia de fragmentação para o cátion $C_4H_6^+$ ou $C_3H_2O^+$ de massas 54 u.m.a..

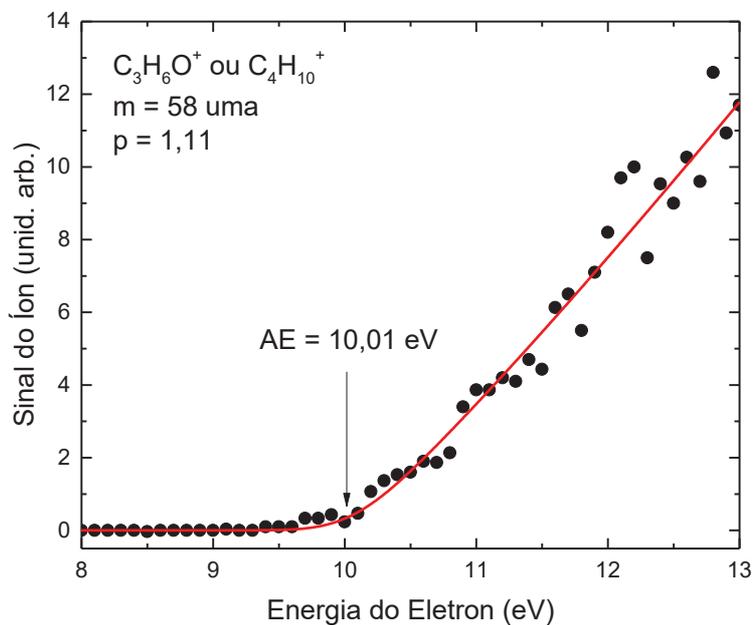


Fig. 5.11. Limiares de energia de fragmentação para o cátion $C_3H_6O^+$ ou $C_4H_{10}^+$ de massa 58 u.m.a..

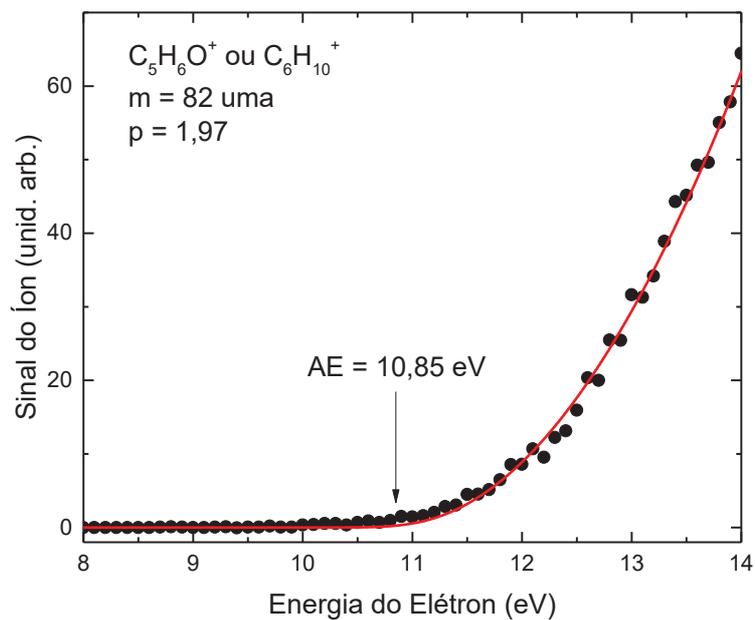


Fig. 5.12. Limiares de energia de fragmentação para o cátion $C_5H_6O^+$ ou $C_6H_{10}^+$ de massas 82 u.m.a..

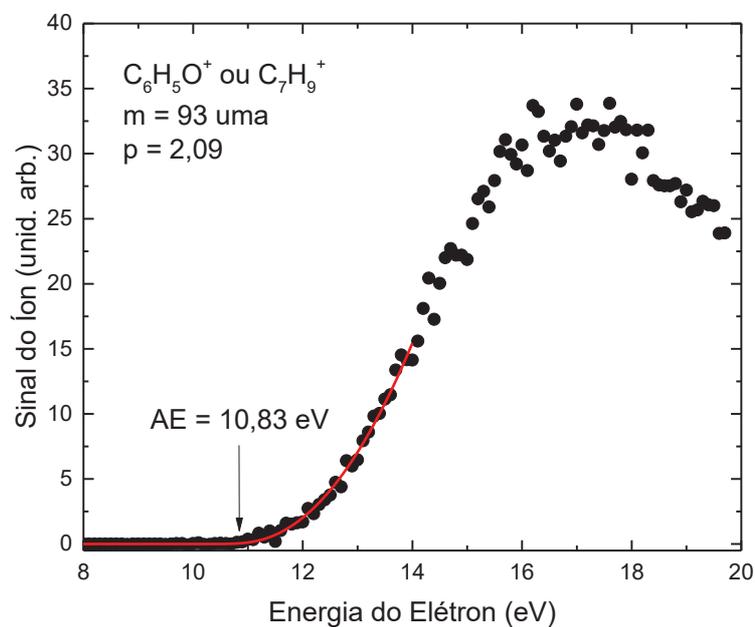


Fig. 5.13. Limiares de energia de fragmentação para o cátion $C_6H_5O^+$ ou $C_7H_9^+$ de massas 93 u.m.a..

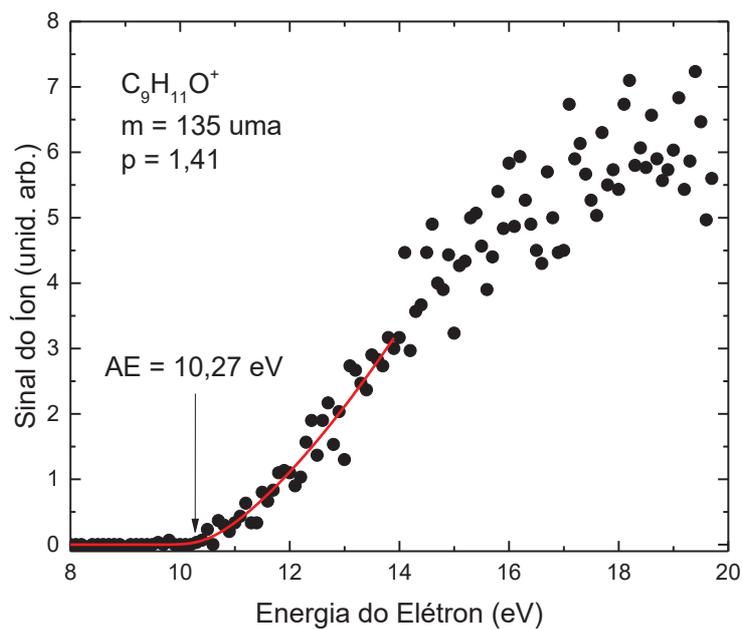


Figura 5.14. Limiares de energia de fragmentação para o cátion $C_9H_{11}O^+$ de massa 135 u.m.a..

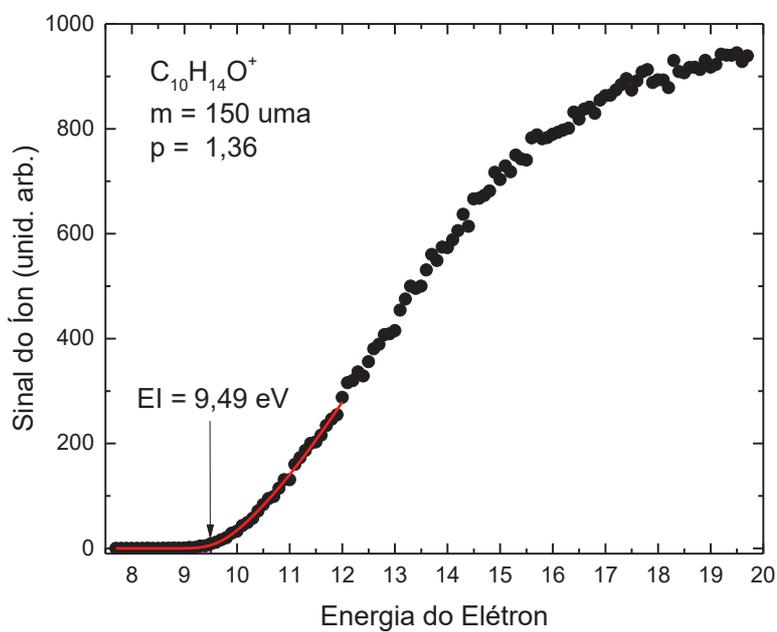


Fig. 5.15. Limiar de energia de ionização para íon pai $C_{10}H_{14}O^+$ de massa 150 u.m.a..

Tabela 5.1. Energias de aparecimento (*AE*) e expoentes de Wannier (*p*), obtidos para os principais cátions da L-Carvona formados no processo de fragmentação por impacto de elétrons.

<i>M</i> (u.m.a.)	<i>fragmentos</i>	<i>AE (eV)</i> <i>Este</i> <i>trabalho</i>	<i>p</i> <i>Este</i> <i>trabalho</i>	<i>AE (eV)</i> Wang [88]	<i>AE (eV)</i> (NIST) [79, 80].
14	CH ₂ ⁺	15,34	1,68		
16	O ⁺	14,16	1,16		
28	C ₂ H ₄ ⁺ ou CO ⁺	12,30 14,58	1,79 1,01		
29	C ₂ H ₅ ⁺ ou CHO ⁺	12,04 14,93	2,79 1,26		
31	CH ₃ O ⁺	11,97	1,88		
39	C ₃ H ₃ ⁺	10,83 15,61	3,07 2,34		
41	C ₃ H ₅ ⁺ ou C ₂ HO ⁺	12,56 14,82	1,35 1,20		
43	C ₂ H ₃ O ⁺	11,99	2,08		
54	C ₄ H ₆ ⁺	13,81	1,91		
58	C ₃ H ₆ O ⁺	10,01	1,11		
82	C ₅ H ₆ O ⁺	10,85	1,97	10,85	
93	C ₆ H ₅ O ⁺	10,83	2,09		
135	C ₉ H ₁₁ O ⁺	10,27	1,41		10,1
150	C ₁₀ H ₁₄ O ⁺	9,49	1,36		9,77

No procedimento de ajuste para algumas massas, verificou-se em alguns casos que não era possível reproduzir satisfatoriamente o limiar de fragmentação iônica, sendo necessário o ajuste com dois AEs, isto é, mostrando a formação do cátion investigado por meio de dois processos de dissociações diferentes, podendo estar associados a diferentes isômeros do fragmento iônico. Um exemplo é o ajuste da curva de produção de íons para o cátion C₃H₃⁺ na figura 5.7. Nesta curva, associada a massa de 39 u.m.a., considerando a extensa faixa de energia de impacto de 8,0 a 20,0 eV, foram observados dois valores de AEs (*AE*₁=10,83 eV e *AE*₂=15,61 eV) associados respectivamente a dois expoentes de Wannier (*p*) (*p*₁ = 3,07 ; *p*₂ = 2,34). Como o número de AEs e *ps* são superiores à quantidade de estruturas moleculares com

essa massa, foi necessário realizar uma investigação mais detalhada para este fragmento. Existem de fato, dois isômeros para a estrutura molecular do $C_3H_3^+$: uma forma de estrutura cíclica [81] e uma forma linear conhecida como propargil [82]. Apesar de não ser possível com esta investigação afirmar qual valor de AE corresponde a qual isômero, o experimento refletiu de forma satisfatória, a concordância entre a quantidade de estruturas moleculares e a quantidade de AEs e ps . A figura abaixo representa essas estruturas moleculares para os respectivos isômeros identificados na literatura [82].

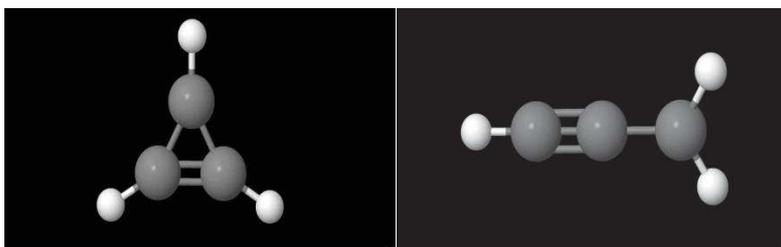


Fig. 5.16. Representação das estruturas molecular do $C_3H_3^+$: a direita tem-se a estrutura cíclica e a esquerda a estrutura linear denominada como propargil [83, 84].

Foi também observado dois AEs para os cátions com massas 28 u.m.a., 29 u.m.a. e 41 u.m.a., conforme apresentado nas Figuras 5.4, 5.5 e 5.8. Isto nos sugere que a estrutura observada no espectro de massa está associada de fato à dois fragmentos catiônicos diferentes, porém com valores de massas iguais. O cátion com massa 28 u.m.a. possui dois fragmentos moleculares possíveis, o cátion do etileno ($C_2H_4^+$) e monóxido de carbono (CO^+). Ao analisarmos a curva de limiares de formação de fragmentos iônicos para esta massa, foram encontrados dois limiares de energia de formação de cátion, $AE_1 = 12,30$ eV e $AE_2 = 14,58$ eV e seus respectivos expoentes de Wannier, $p_1 = 1,79$ e $p_2 = 1,01$ refletindo a formação destes dois cátions distintos. Para o cátion de massa 29 u.m.a., foram encontrados dois valores de AEs : $AE_1 = 12,04$ eV e $AE_2 = 14,93$ eV, e correspondentes valores de p : $p_1 = 2,79$ e $p_2 = 1,26$. Como discutido anteriormente, também neste caso tem-se a formação de dois fragmentos distintos com a mesma massa, o CHO^+ e o cátion etílico $C_2H_5^+$ [85]. Considerando, o cátion de massa 41 u.m.a., verifica-se dois valores AEs ($AE_1 = 12,56$ eV e $AE_2 = 14,82$ eV) e respectivos ps ($p_1 = 1,35$, $p_2 = 1,20$). Foram identificados os cátions $C_3H_5^+$ e C_2HO^+ para o fragmento iônicos de massa 41 u.m.a., [86, 87], No trabalho publicado por Krzysztof Gluch e cols. [87] reportando as AEs de acetaldéidos do tipo $C_xH_yO_z$ (com a mesmo tipo de

estrutura que a L-carvona), o fragmento C_2HO^+ possui $AE = 14,2$ eV. Pelo fato deste valor ser muito próximo ao segundo valor de AE observado neste trabalho, isto sugere que a $AE_2 = 14,82$ eV seja correspondente ao fragmento de fórmula C_2HO^+ . Conseqüentemente $AE_1 = 12,56$ eV corresponderia ao fragmento de fórmula $C_3H_5^+$. Generalizando, curvas de limiares de formação de fragmentos iônicos simplesmente carregados correspondentes a uma dada massa fixa, em que ocorrem valores distintos de AE , corresponderia a cátions com estruturas moleculares distintas.

Já, para os cátions de massa 43 u.m.a., 54 u.m.a., 82 u.m.a. e 93 u.m.a., apesar de estarem associados a dois fragmentos distintos, é verificado para cada um deles somente um valor de AE , conforme mostra as Figuras 5.9, 5.10, 5.12 e 5.13. O cátion de massa 43 u.m.a., por exemplo, apresenta dois possíveis cátions ($C_3H_7^+$ e $C_2H_3O^+$) e um valor de $AE = 11,99$ eV e $p = 2,08$, sugerindo que somente um desses cátions é formado no processo de ionização por impacto de elétrons da L-Carvona. Contudo, não é possível identificar qual dos fragmentos formados está relacionado com o AE obtido, considerando apenas a técnica utilizada neste trabalho. O cátion de massa 82 u.m.a., que apresenta com maior abundância em nosso espectro de massa, pode corresponder a dois fragmentos moleculares possíveis $C_5H_6O^+$ ou $C_6H_{10}^+$. Porém somente um valor de $AE = 10,85$ e $p = 1,97$. Estudos reportados na literatura por Castilho *e cols.* (2014) [28], envolvendo o estudo da excitação eletrônica e da dissociação iônica da L-Carvona aplicando Lâmpada de He I e também radiação síncrotron e de tempo de voo em torno da borda do oxigênio (O 1s), sugere que o fragmento mais provável é o $C_5H_6O^+$. Esta atribuição concorda com o trabalho realizado por Wang *e cols.* (2009) [88] que investigaram as AEs de compostos semelhantes ao da L-Carvona. Em seus estudos de Seções Choque absolutas para fotoionização dissociativa de ésteres o valor encontrado para a AE do fragmento $C_5H_6O^+$ foi de 10.85 ± 0.1 eV em excelente concordância com o valor encontrado neste trabalho.

Para os cátions de massas 31 u.m.a. e 135 u.m.a., atribui-se somente um fragmento para cada massa. Conforme mostram as Figuras 5.6 e 5.14, apenas um AE e p foi encontrado para cada massa, corroborando com a atribuição da Tabela 4.1. O fragmento CH_3O^+ , associado ao cátion de massa 31 u.m.a., apresenta $AE = 11,97$ eV e $p = 1,88$. O fragmento $C_9H_{11}O^+$ correspondente ao cátion de massa de 135 u.m.a., possui $AE = 10,27$ eV e $p = 2,35$. O valor encontrado para a AE se encontra em boa concordância com o apresentado da plataforma de dados do NIST para este fragmento, igual a $AE = 10.1$ eV [80]. Para o íon pai de massa 150 u.m.a. foi obtido o valor de limiar de ionização de $9,94$ eV e $p = 1,36$, em boa

concordância com os dados obtidos por ionização por impacto de elétrons da literatura igual a 9,77 eV [79,80].

Capítulo 6

Conclusão e Perspectivas Futuras

Neste trabalho foi obtido o espectro de massa da L-Carvona ($C_{10}H_{14}O$) por impacto de elétrons com energia de 70 eV, na região de massas 1 à 151 u.m.a., com resolução de 1 u.m.a., onde foram registrados 118 picos associados a múltiplas fragmentações iônicas. Verificou-se que alguns picos observados no espectro estão associados a um único processo de fragmentação iônica, enquanto outros se devem à formação de diferentes cátions ou isômeros com massas iguais. O espectro de massa registrado apresentou boa concordância com o único espectro disponível da literatura, obtido por impacto de elétrons, apresentado no banco de dados da plataforma do NIST [89]. Confirmou-se que o pico base para o impacto de elétrons é atribuído à formação de cátions com massa 82 u.m.a., enquanto nos espectros obtidos por fotofragmentação o pico base, mais intenso é atribuído ao cátion pai (M^+) em 150 u.m.a.. Foi também realizada as atribuições dos picos observados e obtidas abundâncias relativas com respeito ao pico base ($m = 82$ u.m.a.). Nestas atribuições, verificou-se a formação de alguns fragmentos já registrados por De Castilho e cols (2014) e pela base de dados do NIST [28, 61], enquanto outros são propostos com base nos dados de *AEs* gerados neste trabalho.

A formação de diferentes cátions com a mesma massa pode ser evidenciada nas curvas de limiares de formação de fragmentos iônicos, que são proporcionais as Seções de Choques Parciais dos fragmentos estudados. Foram registradas 14 espectros de limiares de fragmentações para obtenção das *AEs* dos picos mais proeminentes observados no espectro de massa da L-Carvona, isto é: 14 u.m.a, 16 u.m.a, 28 u.m.a., 29 u.m.a., 31 u.m.a., 39 u.m.a., 41 u.m.a., 43 u.m.a., 54 u.m.a., 58 u.m.a., 82 u.m.a., 93 u.m.a., 135 u.m.a. e 150 u.m.a.. Na aquisição destes espectros, foi fixada a massa do cátion investigada e observado sua formação em função da energia de impacto do elétron. Aplicando-se a Lei de Wannier estendida obteve-se a curvas de ajuste nestes espectros, gerando-se a energia de ionização *EI* para o íon pai M^+ (150 u.m.a.) e os *AEs* para os demais fragmentos catiónicos observados. Em alguns destes espectros, somente foi possível obter uma curva de ajuste satisfatória, assumindo-se a

formação de dois fragmentos iônicos diferentes para a mesma massa, gerando assim dois *AEs* e respectivos potenciais de Wannier, *ps*. Desta forma, a aquisição das curvas ou espectros de formação dos cátions em função da energia de impacto se mostrou uma poderosa ferramenta para a atribuição dos picos observados no espectro de massas aos cátions formados.

O desenvolvimento do trabalho apresentou inúmeras dificuldades ao se trabalhar com a L-Carvona, devido ao fato desta ser uma molécula que sofre fotólise facilmente, ser higroscópica, reagir com anéis de vedação e se aderir fortemente às paredes da linha de gás e espectrômetro. Estas características tornaram o trabalho um grande desafio, principalmente na aquisição de dados de limiares de formação dos fragmentos iônicos, dado a baixa intensidade deste processo. Ao final, a metodologia de trabalho com esta molécula foi estabelecida como é detalhada no decorrer da dissertação,

Registramos pela primeira vez neste trabalho, pelo nosso conhecimento, a formação de inúmeros fragmentos iônicos que não foram observados anteriormente. Também foram registradas pela primeira vez as curvas de limiares de formação de 14 cátions (14 u.m.a, 16 u.m.a, 28 u.m.a., 29 u.m.a., 31 u.m.a., 39 u.m.a., 41 u.m.a., 43 u.m.a., 54 u.m.a., 58 u.m.a., 82 u.m.a., 93 u.m.a., 135 u.m.a. e 150 u.m.a.) para as quais foram determinados 18 *AEs* e respectivos potenciais de Wannier (*p*).

Os únicos dois resultados de *AEs* encontrados na literatura, para as massas de 82 u.m.a., 135 u.m.a. e 150 u.m.a. apresentam boa concordância comparados os nossos resultados.

Para uma atribuição mais conclusiva dos picos observados no espectro de massa da L-Carvona, é necessário novas investigações, utilizando novas técnicas experimentais e modelagens de sua fragmentação iônica.

Como perspectivas mais imediatas deste trabalho propõe-se completar a base de dados de *AEs* e *ps* para todos cátions observados, contribuindo para a atribuição dos picos observados no espectro de massa. Além disso, propõe-se a aquisição das curvas completas da formação dos fragmentos observados em função das energias de impacto, cobrindo a região do limiar à 100 eV, para determinações das Seções de Choque de Ionização Parciais (SCIP), um dado ainda não disponível na literatura. Pela adição destas curvas de SCIPs, será possível a determinação da Seção de Choque de Ionizações Totais (SCIT) da L-Carvona, em função da energia de impacto de elétrons.

Propõe-se também a aquisição de dados de Seções de Choque Totais do espalhamento de elétrons pela L-carvona, na região de energia de impacto estudada neste trabalho. Estes dados também não estão disponíveis na literatura e poderiam ser comparados aos dados das SCITs, possibilitando avaliar a contribuição dos outros canais de reações não dissociativas (elástico e de processos de excitações, por exemplo), na colisão de elétrons com a L-Carvona.

Referências

- [1] Y. A. S. Rôas, E. J. Reis, *EFDesportes* **17** (2012) 168.
- [2] F. C. O. França, A. C. R. Mendes, I. S. Andrade, G. S. Ribeiro, I. B. Pinheiro, *Anais do I Seminário Alimentação e Cultura na Bahia*, **1** (2012) 1-7.
- [3] C. A. B. da Silva, *Revista Brasileira em Promoção da Saúde*, **19** (2012) 195-196.
- [4] H. A. Halpin, M. M. Morales-Suárez-Varela, J. M. Martín-Moreno, *Public. Health Rev.* **32** (2010) 120.
- [5] W. Tang, G. Eisenbrand, *Chinese Drugs of Plant Origin: Pharmacology and Use in Traditional and Modern Medicine*. Springer, Heidelberg, 1992.
- [6] J. B. Calixto, *Braz. J. Med. Biol. Res.* **33** (2000) 179-189.
- [7] A. C. Figueiredo, L. G. Pedro, J. G. Barroso, *Revista da APH.* **114** (2014) 30.
- [8] I. O. Lima, R. D. A. G. Oliveira, E. de Oliveira Lima, N. M. P. Farias, E. L. de Souza, *Braz. J. Pharmacog.* **16** (2006) 197-201.
- [9] Lume: <https://courses.lumenlearning.com/chemistryformajors/chapter/chemical-formulas/>
- [10] C. C. de Carvalho, M. M. R. da Fonseca, *Food Chem.* **95** (2006) 413-422.
- [11] C. S. Sell, *A Fragrant Introduction to Terpenoid Chemistry*. The Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK. 2003.
- [12] C. Morcia, G. Tumino, R. Ghizzoni, V. Terzi, *Essential oils in food preservation, flavor and safety*. Academic Press, London, UK, 2016.
- [13] P. B. Patel, V. R. Thakkar, *Nutr. Cancer* **66** (2014) 453-462.
- [14] A. Kedia, B. Prakash, P. K. Mishra, C. S. Chanotiya, N. K. Dubey, *Int .Biodeter. Biodegr.* **89** (2014) 29-36.
- [15] G. R. Danner, K. W. Muto, A. M. Zieba, C. M. Stillman, J. A. Seggio, S. T. Ahmad, *J. Fish Wildl. Manag.* **2** (2011) 146-155.
- [16] G. Buchbauer, W. Jäger, A. Gruber, H. Dietrich, *Flavour Frag. J.* **20** (2005) 686-689.
- [17] J. C. R. Goncalves, F. de Sousa Oliveira, R. B. Benedito, D. P. de SOUSA, R. N. de ALMEIDA, D. A. M. de ARAÚJO, *Biol. Pharm. Bull.* **31** (2008) 1017-1020.
- [18] R. N. de Almeida, D. P. de Sousa, F. F. de Farias Nóbrega, F. de Sousa Claudino, D. A. M. Araújo, J. R. Leite, R. Mattei, *Neurosci. Lett.* **443** (2008) 51-55.

- [19] S. Kizil, N. Hasimi, V. Tolan, E. Kilinc, U. Yuksel, *Turk J. Field Crops* **15** (2010) 148-153.
- [20] P. McGeady, D. L. Wansley, D. A. Logan, *J. Nat. Prod.* **65** (2002) 953-955.
- [21] K. K. Aggarwal, S. P. S. Khanuja, A. Ahmad, T. R. Santha Kumar, V. K. Gupta, S. Kumar *Flavour Frag. J.* **17** (2002) 59-63.
- [22] T. J. Raphael, G. Kuttan*, *Immunopharm. Immunot* **25** (2003) 285-294.
- [23] J. Chen, M. Lu, Y. Jing, J. Dong, *Bioorgan. Med. Chem.* **14** (2006) 6539-6547.
- [24] E. Alizadeh , L. Sanche, *Chem. Rev.* **112** (2012) 5578–5602.
- [25] A. G. Sanz, M. C. Fuss, A. Muñoz, F. Blanco, P. Limão-Vieira, M. J. Brunger, G. García, *Int J. Radiat. Biol.* **88** (2012) 71-76.
- [26] M. C. Fuss, L. Ellis-Gibbins, D. B. Jones, M. J. Brunger, F. Blanco, A. Muñoz, G. Garcia, *J. Appl. Phys.* **117** (2015) 214701.
- [27] M. J. Brunger, K. Ratnavel S. J. , Buckman, D. B. Jones A. , Muñoz, F. Blanco, G. García, *Eur. Phys. J. D*, **70** (2016) 46.
- [28] R.B. de Castilho, C.V. Nunez´ A.F. Lago, A.C.F. Santos, L.H. Coutinho, C.A. Lucas, S. Pilling, M.O. Silva-Moraes, G.G.B. de Souza, *J. Electron Spectros.* **192** (2014) 61–68.
- [29] G. A. Garcia, L. Nahon, I. Powis, *Int. J. Mass Spectrom.* **225** (2003) 261-270.
- [30] C. Ozga, K. Jänkälä, P. Schmidt, A. Hans P. , Reiß, A. Ehresmann, A. Knie, *J. Electron Spectros.* **207** (2016) 34–37.
- [31] J. R. Taylor, *Mecânica clássica*. Bookman, Porto Alegre, 2013.
- [32] C. J. Joachain, *Quantum Collision Theory*. General Physics Amsterdam, North Holland 1975.
- [33] E. Böhler, J. Warneke, P. Swiderek, *Chem. Soc. Rev.* **42** (2013) 9219-9231.
- [34] C. R. Arumainayagam, H. L. Lee, R. B. Nelson, D. R. Haines, R. P. Gunawardane, *Surf. Sci. Rep.* **65** (2010) 1-44.
- [35] L. M. D. Souza, (2008). Aplicações da espectrometria de massas e da cromatografia líquida na caracterização estrutural de biomoléculas de baixa massa molecular. Tese (Doutorado em Ciências na área de bioquímica) – Universidade Federal do Paraná.
- [36] S. E. Van Bramer, *An Introduction to Mass Spectrometry*. Lecture Notes, 1997.
- [37] C. Dass, *Fundamentals of Contemporary Mass Spectrometry*. John Wiley & Sons, Hoboken, New Jersey, 2007.
- [38] S. Weinberg, *The Discovery of Subatomic Particles Revised Edition*. Cambridge University Press, 2003.
- [39] S. Lundqvist, *Nobel Lectures in Physics 1901-1921*. World Scientific, Singapore, 1998.

- [40] F. W. Aston, *Lond. Edinb. Dubl. Phil. Mag.* **38** 1919 707-714.
- [41] F. M. Lanças, *Scientia Chromatographica* **1** (2009) 35-61.
- [42] J. S. Andersen, M. Mann, *FEBS Lett.* **480** (2000) 25-31.
- [43] V. A. Mikhailov, R. L. Griffiths, H. J. Cooper, *Int. J. Mass Spectrom.* **420** 2017 43-50.
- [44] S. C. Garcia, L. D. S. Lopes, K. L. Schott, S. T. Beck, V. J. Pomblum, *J. Bras. Patol. Med. Lab.* **40** (2004) 393-401.
- [45] K. Qian, R. P. Rodgers, C. L. Hendrickson, M. R. Emmett, A. G. Marshall, *Energ. Fuel.* **15** (2001) 492-498.
- [46] B. J. Vanderford, R. A. Pearson, D. J. Rexing, S. A. Snyder, *Anal. Chem.* **75** (2003) 6265-6274.
- [47] W. A. D. Pires. (2016). Ionização induzida por impacto de elétrons e fragmentação iônica de álcoois primários metanol e etanol. Dissertação (Mestre em Física) – Universidade Federal de Juiz de Fora.
- [48] J. O. W. Vega Bustillos, A. Sassine, R. March, *A Espectrometria de Massas Quadrupolar*. ScorTecci, São Paulo, Brasil, 2003.
- [49] Hiden Analytical: <http://www.hidenanalytical.com/en/>.
- [50] W. A. D. Pires, K. L. Nixon, S. Ghosh, R. A. A. Amorim, R. F. Neves, H. V. Duque, M. C. A. Lopes, *Int. J. Mass Spectrom.* **430** (2018) 158-167.
- [51] W. A. D. e Pires, K. L. Nixon, S. Ghosh, R. F. Neves, H. V. Duque, R. A. A. Amorim, M. C. A. Lopes, *Int. J. Mass Spectrom.* **422** (2017) 32-41.
- [52] K. L. Nixon, W. A. D. Pires, R. F. C. Neves, H. V. Duque, D. B. Jones, M. J. Brunger, M. C. A. Lopes, *Int. J. Mass Spectrom.* **404** (2016) 48 -59.
- [53] R. A. A. Amorim. (2018). Fragmentação Iônica por impacto de elétrons do 1- butanol. Dissertação (Mestre em Física) – Universidade Federal de Juiz de Fora.
- [54] NIST WebBook: <http://webbook.nist.gov/chemistry>
- [55] M. Koketsu, M. T. Magalhães, V. C. Wilberg, *Embrapa Agroindústria de Alimentos-Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento. (INFOTECA-E)* **15** (1987) 16.
- [56] Sigma Alderic:
<https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/w224901?lang=pt®ion=BR>.
- [57] Guidechem: <https://www.guidechem.com/reference/dic-14501.html>.
- [58] Chaméo: <https://www.chemeo.com/cid/41-692-8/%28-%29-Carvone>
- [59] Pubchem: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Carvone>
- [60] NIST WebBook:
<https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C99490&Mask=4&Type=ANTOINE&Plot=on>

- [61] H.Y. Afeefy, J.F. Liebman, S.E. Stein, in: P.J. Linstrom, W.G. Mallard (Eds.), NIST Chemistry WebBook, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD, 2005, NIST Standard Reference Database Number 69 <http://webbook.nist.gov>.
- [62] J. Titus, H.-U. Siehl, K.-P. Zeller, S. Berger, D. Sicker, *Chem. Unserer Zeit.* **51** (2017) 96.
- [63] T. Casagrande, Seções de Choque de Ionizações Parciais e Totais da L-Carvona por impacto de elétrons, Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Física/UFJF.
- [64] H. Deutsch, K. Becker, S. Matt, T. D. Märk, *Int. J. Mass Spectrom.* **197** (2000) 37-69.
- [65] D. L. Hildenbrand, *Int. J. Mass Spectrom.* **197** (2000) 237-242.
- [66] H. M. Rosenstock, *Int. J. Mass Spectrom.* **20** (1976) 139-190.
- [67] G. H. WANNIER, *Phys. Rev.* **90** (1953) 817.
- [68] A. R. P. Rau, *Phys. Rev. A* **4** (1971) 207.
- [69] A. Temkin, Y. Hahn, *Phys. Rev. A* **9** (1974) 708.
- [70] I. Bray, A. T. Stelbovics, *Phys. Rev. Lett.* **70** (1993) 746.
- [71] J. M. Rost, *Phys. Rev. Lett.* **72** (1994) 1998.
- [72] N. Miyashita, D. Kato, S. Watanabe, *Phys. Rev. A* **59** (1999) 4385.
- [73] H. Klar, *Z. Phys. A At. Nucl.* **307** (1982) 75-81.
- [74] T. Fiegele, G. Hanel, I. Torres, M. Lezius, T. D. Märk, *J. Phys. B At. Mol. Opt. Phys.* **33** (2000) 4263.
- [75] S. Matt, O. Echt, R. Wörgötter, V. Grill, P. Scheier, C. Lifshitz, T. D. Märk, *Chem. Phys. Lett.* **264** (1997) 149-156.
- [76] S. Ghosh, K. L. Nixon, W. A. D. Pires, R. A. A. Amorim, R. F. Neves, H. V. Duque, D. G. M. da Silva, D. B. Jones, F. Blanco, G. Garcia, M. J. Brunger, M. C. A. Lopes, *Int. J. Mass Spectrom.* **430** (2018) 44-51.
- [77] E. O. Jesus, R. Costa Jr, *Proceeding Series of the Brazilian Society of Computational and Applied Mathematics - XXXV CNMAC*, **3** 2015.
- [78] B. Gstir, S. Denifl, G. Hanel, M. Rümmele, T. Fiegele, P. Cicman, M. Stano, S. Matejcik, P. Scheier, K. Becker, A. Stamatovic, T. D. Märk, *J. Phys. B At. Mol. Opt. Phys.* **35** (2002) 2993.
- [79] G. von Bunau, G. Schade, K. Gollnick, *Fresenius Z. Anal. Chem.* **227** (1967) 173.
- [80] P.J. Linstrom, W.G. Mallard (Eds.), NIST Chemistry, WebBook, NIST Standard Reference Database, 69th ed. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD 20899, 2001. <http://webbook.nist.gov>.
- [81] D. Zhao, K. D. Doney, H. Linnartz, *Astrophys. J. Lett.* **791** (2014) 28.

- [82] J. L. McLain, V. Poterya, C. D. Molek, D. M. Jackson, L. M. Babcock, N. G. Adams, *J. Phys. Chem. A*, **109** (2005) 5119-5123.
- [83] Kida: <http://kida.obs.u-bordeaux1.fr/species/345/c-C3H3+.html>
- [84] Kida: <http://kida.obs.u-bordeaux1.fr/images/species/444.jpg>
- [85] J. Žabka, M. Polášek, D. Ascenzi, P. Tosi, J. Roithová, D. Schröder, *J. Phys. Chem. A*, **113** (2009) 11153-11160.
- [86] A. Fiaux, D. L. Smith, J. H. Futrell, *Int. J. Mass Spectrom.* **25** (1977) 281–294.
- [87] K. Głuch, J. Cytawa, L. Michalak, *Int. J. Mass Spectrom.* **273** (2008) 20-23.
- [88] J. Wang, B. Yang, T. A. Cool, N. Hansen, *Int. J. Mass Spectrom.* **292** (2010) 14-22.
- [89] NIST WebBook: <https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C6485401&Mask=200>.