



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE JUIZ DE FORA**  
**DEPARTAMENTO DE FÍSICA**

**Alan Corrêa Diniz**

**“Energias de Aparecimento e Expoentes de Wannier de  
Fragmentos Iônicos do Sec-Butanol”**

JUIZ DE FORA

2022



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE JUIZ DE FORA**  
**DEPARTAMENTO DE FÍSICA**

**Alan Corrêa Diniz**

**“Energias de Aparecimento e Expoentes de Wannier de Fragmentos  
Iônicos do Sec-Butanol”**

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

Orientadora: Prof.a Dra. Maria Cristina Andreolli Lopes

JUIZ DE FORA

2022

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

Corrêa Diniz, Alan.

Energias de Aparecimento e Expoentes de Wannier de Fragmentos Iônicos do Sec-Butanol / Alan Corrêa Diniz. -- 2022. 58 p. : 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, 2022.

1. Espectro de Massas. 2. Energias de Aparecimento. 3. Expoentes de Wannier. 4. Sec-Butanol. I. Andreolli Lopes, Maria Cristina , orient. II. Título.

**Alan Correa Diniz**

**"Energias de Aparecimento e Expoentes de Wannier de Fragmentos Iônicos do Sec-Butanol**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Juiz de Fora como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Física. Área de concentração: Física.

Aprovada em 19 de agosto de 2022.

**BANCA EXAMINADORA**

**Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Maria Cristina Andreolli Lopes** - Orientadora

Universidade Federal de Juiz de Fora

**Prof. Dr. Carlos Eduardo Fellows**

Universidade Federal Fluminense

**Prof. Dr. Giovana Trevisan Nogueira**

Universidade Federal de Juiz de Fora

Juiz de Fora, 04/08/2022.



[Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020.](#)

---



Documento assinado eletronicamente por **Maria Cristina Andreolli Lopes, Professor(a)**, em 19/08/2022, às 13:44, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020.](#)

---



Documento assinado eletronicamente por **Giovana Trevisan Nogueira, Professor(a)**, em 19/08/2022, às 15:26, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020.](#)

---



A autenticidade deste documento pode ser conferida no Portal do SEI-Uffj ([www2.uffj.br/SEI](http://www2.uffj.br/SEI)) através do ícone Conferência de Documentos, informando o código verificador **0894142** e o código CRC **B28AA51C**.

---

*“Lançando sobre Ele toda a vossa ansiedade,  
porque Ele tem cuidado de vós.”*

*1 Pedro 5:7*

*Dedico este trabalho primeiramente a Deus, pois sem Ele nada disso seria possível; em seguida à minha professora e orientadora Maria Cristina Andreolli Lopes, pelos ensinamentos, paciência, amizade, profissionalismo e principalmente pela confiança em mim depositada; aos meus pais, familiares, noiva Quívia e demais amigos(as), pela dedicação e apoio em todos os momentos difíceis. Vocês transformam meus esforços, mesmo que ineficazes em alguns momentos, valerem a pena!*

# Agradecimentos

---

Primeiramente a Deus!

À minha orientadora Maria Cristina Andreolli Lopes, pelo comprometimento, dedicação, paciência e conhecimentos para o desenvolvimento e conclusão deste trabalho. Serei eternamente grato por ter tido a oportunidade e o prazer de ter retornado ao laboratório depois de mais de dez anos!

Ao Professor Michael J. Brunger e Dr. Darryl Jones da *Flinders University* da Austrália e ao Professor Gustavo Garcia do *Consejo Superior de Investigaciones Cientificas* da Espanha pelas discussões e pelos cálculos teóricos que colaboraram para a conclusão deste trabalho.

Aos colegas do LEAM (Laboratório de Espectroscopia Atômica e Molecular) da UFJF, que fizeram parte também do êxito deste trabalho.

Aos professores do Departamento de Física, que tanto me ensinaram com dedicação e paciência.

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

Aos meus colegas de pós-graduação, pela força e companheirismo durante esses anos, em especial à Carolaine Brito, ao Benny Guedes, Moacir Cezar e Raony Amorim por todas as conversas e conselhos ao longo do curso.

Aos meus familiares, que sempre torceram por mim, em especial à Quívia, que ainda sim insiste em me aturar e aos meus amigos Luiz Guilherme e Alexandre Visentin pela amizade, apoio e conselhos.

À Universidade Federal de Juiz de Fora e ao Departamento de Física.

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

# Sumário

---

Lista de Figuras.....	xi
Lista de Tabelas.....	xiv
Lista de Siglas.....	xii
Capítulo 1: Introdução .....	1
Capítulo 2: Introdução à Técnica de Espectrometria de Massas .....	5
2.1 - Interações entre elétrons e alvos moleculares em processos de colisão.....	5
2.2 - Espectroscopia de Massas.....	9
2.2.1 - Breve histórico e algumas aplicações da Espectroscopia de Massas.....	10
2.3 - Espectrômetro de Massas: uma visão geral.....	12
2.3.1 - Fonte de Ionização por impacto de elétrons.....	14
2.3.2 - O Analisador de Massas Quadrupolar.....	15
2.3.3 - Detector Multiplicador de Elétrons.....	16
2.3.4 - O Espectro de Massas (EM).....	16
Capítulo 3: Descrição Experimental: Procedimentos, Materiais e Métodos .....	18
3.1 - Introdução.....	18
3.2 - Sistema de alto vácuo e câmara de alto vácuo.....	20
3.3 - O Espectrômetro de Massas quadrupolo HIDEN.....	22
3.3.1 - Unidade de interface do espectrômetro de massa (MSIU).....	23
3.3.2 - Cabeça de radiofrequência.....	24
3.3.3 - <i>Energy Pulse Ion Counter Probe</i> (EPIC).....	24
3.4 - Fonte de íons.....	25
3.5 - Processo de admissão da amostra no espectrômetro.....	27
3.5.1 - Processo de purificação da amostra <i>Freeze Pump</i> .....	27

3.5.2 - Processo de inserção da amostra no espectrômetro.....	28
Capítulo 4 - Estudo da Fragmentação do sec-butanol.....	30
4.1 - A Molécula Sec-Butanol.....	30
4.2 - O Espectro de Massas (EM) do sec-butanol.....	33
4.3 - Energias de Aparecimento ( <i>Appearance Energies</i> - AE) de fragmentos iônicos do sec-butanol.....	37
4.4 - Energias de Aparecimento (AE's) dos fragmentos catiônicos do Sec-Butanol.....	40
Capítulo 5 - Conclusão e Perspectivas Futuras .....	52
Referências .....	54

# Lista de Figuras

---

<b>Figura 1.1:</b> Isômeros do butanol.....	2
<b>Figura 2.1:</b> Ilustração esquemática do espalhamento de um elétron por meio do potencial efetivo $V(r)$ do alvo molecular.....	5
<b>Figura 2.2:</b> Representação esquemática das colisões elásticas e inelásticas e suas possibilidades.....	7
<b>Figura 2.3:</b> Uma versão moderna do equipamento usado por J.J. Thomson para medir a razão entre a massa e a carga do elétron.....	11
<b>Figura 2.4:</b> Ilustração esquemática do Espectrômetro de Massas utilizado no LEAM.....	13
<b>Figura 2.5:</b> Ilustração esquemática de um analisador de massas quadrupolar. Na figura, o íon de cor roxa é selecionado através de sua razão $m/z$ compatível com os potenciais modulados. Já o íon verde, por não ter relação $m/z$ compatível com os potenciais modulados, não tem uma trajetória estável e com isso, colide com uma das barras de potencial positivo ou é eliminado pela bomba de vácuo.....	15
<b>Figura 2.6:</b> Ilustração esquemática de um espectro de massas .....	17
<b>Figura 3.1:</b> Em destaque os componentes externos do Espectrômetro de Massas do laboratório do LEAM.....	19
<b>Figura 3.2:</b> Em destaque outros componentes externos do Espectrômetro de Massas do laboratório do LEAM.....	20
<b>Figura 3.3:</b> Ilustração esquemática do sistema de alto vácuo.....	21
<b>Figura 3.4:</b> Visão frontal esquemática da câmara e seus componentes anexados.....	22
<b>Figura 3.5:</b> Diagrama esquemático do HIDEN. A cabeça de radiofrequência ( <i>RF Read</i> ) possibilita a detecção de massas de 1 u.m.a. a 300 u.m.a., a região onde há formação e seleção de íons é denominada de <i>Energy Pulse Ion Counter</i>	

<i>Probe</i> - EPIC e a unidade de interface de controle do aparelho chama-se <i>Mass Spectrometer Interface Unit</i> - MSIU.....	23
<b>Figura 3.6:</b> Interface do software de controle.....	24
<b>Figura 3.7:</b> Componentes internos do EPIC.....	25
<b>Figura 3.8:</b> (a) Fonte de íons por impacto de elétrons. (b) Representação esquemática do processo de ionização da amostra gasosa.....	26
<b>Figura 3.9:</b> Processo de purificação da amostra congelada de 1-butanol por <i>Freeze Pump</i> . (a) Processo de resfriamento com nitrogênio líquido. (b) Processo de vácuo. (c) Processo de aquecimento com aquecedor mecânico.....	28
<b>Figura 3.10:</b> Linha de gás do Espectrômetro de Massas do LEAM.....	28
<b>Figura 3.11:</b> Ilustração esquemática da admissão da amostra para dentro da câmara.....	29
<b>Figura 4.1:</b> Fórmula espacial do sec-butanol.....	32
<b>Figura 4.2:</b> Fórmula estrutural do sec-butanol.....	32
<b>Figura 4.3:</b> Espectro de Massas do sec-butanol registrado para a energia de impacto de elétrons de 70 eV, com resolução de 1 u.m.a.....	34
<b>Figura 4.4:</b> Alguns AE's de fragmentação para as massas 14 u.m.a. e 15 u.m.a.. Observa-se uma excelente concordância entre os dados experimentos e o ajuste de curva obtido aplicando-se a Lei de Wannier estendida.....	42
<b>Figura 4.5:</b> Alguns AE's de fragmentação para as massas 18 u.m.a. e 19 u.m.a. Observa-se uma excelente concordância entre os dados experimentos e o ajuste de curva obtido aplicando-se a Lei de Wannier estendida.....	43
<b>Figura 4.6:</b> Alguns AE's de fragmentação para as massas 26 u.m.a. e 27 u.m.a. Observa-se uma excelente concordância entre os dados experimentos e o ajuste de curva obtido aplicando-se a Lei de Wannier estendida.....	44

**Figura 4.7:** Alguns AE's de fragmentação para as massas 28 u.m.a. e 29 u.m.a. Observa-se uma excelente concordância entre os dados experimentos e o ajuste de curva obtido aplicando-se a Lei de Wannier estendida.....45

**Figura 4.8:** Alguns AE's de fragmentação para as massas 31 u.m.a. e 39 u.m.a. Observa-se uma excelente concordância entre os dados experimentos e o ajuste de curva obtido aplicando-se a Lei de Wannier estendida.....46

**Figura 4.9:** Alguns AE's de fragmentação para as massas 41 u.m.a. e 43 u.m.a. Observa-se uma excelente concordância entre os dados experimentos e o ajuste de curva obtido aplicando-se a Lei de Wannier estendida.....47

**Figura 4.10:** Alguns AE's de fragmentação para as massas 44 u.m.a. e 45 u.m.a. Observa-se uma excelente concordância entre os dados experimentos e o ajuste de curva obtido aplicando-se a Lei de Wannier estendida.....48

**Figura 4.11:** Alguns AE's de fragmentação para as massas 59 u.m.a. e 74 u.m.a. Observa-se uma excelente concordância entre os dados experimentos e o ajuste de curva obtido aplicando-se a Lei de Wannier estendida.....49

## Lista de Tabelas

---

<b>Tabela 4.1:</b> Propriedades físico-químicas do sec-butanol.....	31
<b>Tabela 4.2:</b> Atribuição dos cátions formados na colisão de elétrons de 70 eV com o sec-butanol, abundâncias relativas, erro e sinal de fundo observados.....	36
<b>Tabela 4.3:</b> Valores dos AE's e expoentes de Wannier para os cátions mais intensos.....	41
<b>Tabela 4.4:</b> Comparação os valores de AE's dos fragmentos iônicos obtidos a partir da 1-butanol e sec-butanol.....	50

## Lista de Siglas

---

AE – *Appearance Energies*

BTU – *British Thermal Unit*

EI – Energia de Ionização

EM – Espectro de Massas

EPIC – *Energy Pulse Ion Counter Probe*

LEAM – Laboratório de Espectroscopia Atômica e Molecular

MSIU – *Mass Spectrometer Interface Unit*

NIST – *National Institute of Standards and Technology*

RGA – *Residual Gas Analysis*

SBDS – *Spectral Database for Organic Compounds*

SCE – Seções de Choque Elástica

SCI – Seções de Choque Inelástica

SCIP – Seções de Choque de Ionização Parcial

SCIT – Seções de Choque de Ionização Total

UFJF – Universidade Federal de Juiz de Fora

## RESUMO

Neste trabalho, o Espectro de Massas (EM) e os valores das Energias de Aparecimento (*Appearance Energy* - AE) dos fragmentos iônicos formados nas colisões de elétrons com o sec-butanol (ou 2-butanol) foram estudados utilizando um Espectrômetro de Massas HIDEN - EPIC300. O EM foi adquirido para a energia de impacto de elétrons de 70 eV, com uma resolução em massas de 1 u.m.a. (unidade de massa atômica). As AE's foram determinadas a partir da aquisição de curvas de fragmentações iônicas do sec-butanol para as energias de impacto de elétrons cobrindo a região do limiar de formação do fragmento iônico, até cerca de uma dezena de eV acima deste valor. A Lei de Wannier estendida convoluída com a dispersão Gaussiana da energia dos elétrons incidentes sobre o sec-butanol, foi aplicada para obtenção da função de fragmentação iônica, que foi ajustada aos dados experimentais para obtenção das AE's. O Espectrômetro de Massas registrou 54 fragmentos iônicos distribuídos em 6 grupos de picos, sendo 30 deles com abundâncias maiores que 1% e apenas o pico base com abundância maior que 50%. A intensidade do espectro foi normalizada tomando como referência o pico base, atribuído à formação do íon  $C_2H_5O^+$ , observado em 45 u.m.a.. O pico responsável pela formação do sec-butanol monocarregado ( $C_4H_{10}O^+$ ) apresentou uma baixa abundância, indicando sua alta instabilidade. A resolução do EM obtido neste trabalho e o número de picos observados são muito superiores aos dados reportados na literatura, muito provavelmente, devido a alta resolução do aparelho empregado. A atribuição dos picos observados no EM aos cátions formados na colisão de elétrons com o sec-butanol é reportada, sendo que para alguns deles, apresentamos uma atribuição tentativa, visto que suas razões massa/carga podem corresponder a formação de diferentes fragmentos. Foram determinados as AE's e os coeficientes de Wannier ( $p$ ) dos fragmentos registrados no EM com intensidades relativas superiores a 5 u.a., totalizando 16 fragmentos, sendo 12 deles pela primeira vez reportados na literatura.

Palavras-chave: Espectro de Massas, Energias de Aparecimento, Expoentes de Wannier, Sec-Butanol.

## ABSTRACT

In this work, the Mass Spectrum (MS) and the Appearance Energy (AE) values of the ionic fragments formed in electron collisions with sec-butanol (or 2-butanol) were studied using a HIDEN Mass Spectrometer EPIC300. The MS was acquired for electron impact energy of 70 eV, with a mass resolution of 1 a.m.u. (atomic mass unit). The AEs were determined from the acquisition of ionic fragmentation curves of sec-butanol for the electron impact energies covering the region from the ionic fragment, formation threshold up to about ten eV above this value. The extended Wannier Law convoluted with the Gaussian dispersion of the energy of the incident electrons on the sec-butanol was applied to obtain the ionic fragmentation function, which was adjusted to the experimental data to obtain the AE's. The Mass Spectrometer recorded 54 ionic fragments, distributed in 6 groups of peaks, 30 of them with abundances above than 1% and only the base peak with abundances greater than 50%. The intensity of the spectrum was normalized taking as a reference the base peak, attributed to the formation of the ion  $C_2H_5O^+$ , observed at 45 a.m.u.. The peak responsible for the formation of monocharged sec-butanol ( $C_4H_{10}O^+$ ) has a low abundance, indicating its high instability. The EM resolution obtained in this work and the number of peaks observed are much higher than the data reported in the literature, most likely due to the high resolution of the apparatus used. The attribution of the peaks observed in EM to the cations formed in the collision of electrons with sec-butanol is reported, and for some of them, we present a tentative assignment, since their mass/charge ratios may correspond to the formation of different cations. The AE's and Wannier coefficients ( $p$ ) of the fragments recorded in the EM with relative intensities greater than 5 a.m.u. were determined, totaling 16 fragments, 12 of which were reported for the first time in the literature.

Keywords: Mass Spectrum, Appearance Energies, Wannier Exponents, Sec-Butanol.

# CAPÍTULO 1

## INTRODUÇÃO

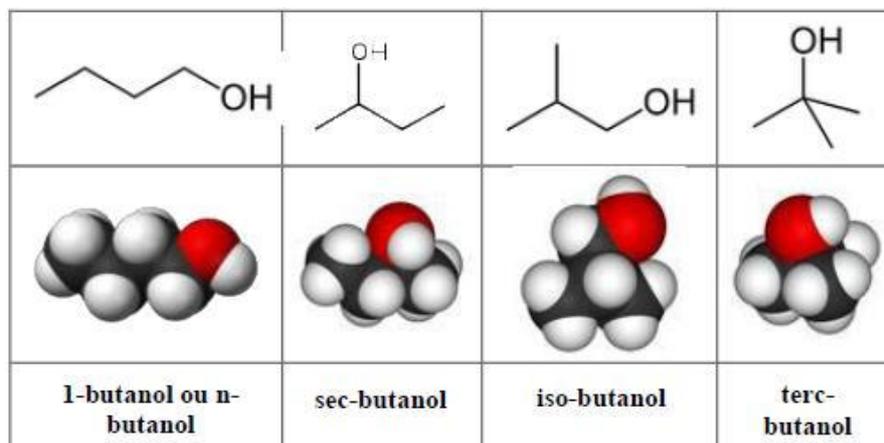
---

O estudo da ionização e fragmentação molecular é importante em diversas áreas aplicadas e em campos da ciência básica, sobretudo na área de Física Atômica e Molecular [1-5]. Observa-se, muitas vezes, uma compreensão superficial dos mecanismos envolvidos no processo de fragmentação iônica ou até mesmo a escassez ou completa ausência de dados na literatura neste tema. Neste sentido, este trabalho vem contribuir, produzindo novos dados experimentais sobre a fragmentação molecular do sec-butanol (ou 2-butanol -  $C_4H_{10}O$ ), um álcool com potencial aplicação tecnológica.

Há pelo menos 50 anos, observa-se em nossa sociedade uma demanda crescente por tecnologias que utilizam os combustíveis fósseis, o que levou à consequências desastrosas ao homem e ao meio ambiente, com mudanças climáticas extremas, produzindo chuvas torrenciais que destroem cidades e levam a morte de muitas pessoas, queda na produção de grãos devido à grandes períodos de secas ou à grande períodos de chuvas não previstos, poluição e chuvas ácidas [1,6,7,8] com grande impacto ao ser humano e ao patrimônio histórico das cidades, evidenciando a importância de encontrar alternativas para emissões da queima destes combustíveis. Neste sentido, verifica-se hoje a proposta de diferentes tipos de tecnologias para a substituição dos combustíveis fósseis, que consistem em fontes de energias renováveis e menos agressivas ao ser humano e ao meio ambiente, dentre elas o uso de biocombustíveis.

Atualmente, o etanol é o biocombustível mais utilizado no mundo. Porém, estudos recentes têm mostrado que o butanol é um álcool mais vantajoso [1,7] sobre o etanol e também a gasolina. Dentre as vantagens observadas, destaca-se sua queima mais limpa no processo de ignição veicular, devido ao menor teor de oxigênio e sua maior eficiência devido sua menor volatilidade e maior octanagem.

O butanol possui quatro isômeros, a saber: 1-butanol ou n-butanol, iso-butanol, sec-butanol e o terc-butanol, que têm suas estruturas moleculares ilustradas na Figura 1.1:



**Figura 1.1:** Isômeros do butanol. Fonte<sup>1</sup>: 8º ENEPE UFGD, p. 3.

A literatura revela através de trabalhos teóricos e experimentais [9,10,12-17], o potencial do butanol como combustível econômico. Dentre estes estudos, destacamos os trabalhos recentes publicados pelo Laboratório de Espectroscopia Atômica e Molecular (LEAM) [1,7,14,15,17]. Este trabalho dá continuidade a estes estudos através da investigação do processo de ionização e fragmentação iônica do sec-butanol produzidas pela colisão com elétrons de baixas energias. Estes estudos foram realizados utilizando a Espectrometria de Massas e o registro das curvas de fragmentação iônica dos cátions formados no processo de colisão elétron-álcool em seu estado molecular, determinando as Energias de Aparecimento dos fragmentos formados.

Durante o processo de combustão, as moléculas da mistura de ar-combustível (ar e vapor de combustível) admitidas pela válvula de admissão colidem com os elétrons de alta energia provenientes da faísca da vela de ignição, deixando a molécula ionizada e produzindo elétrons secundários, além de fragmentar a molécula. Esses elétrons secundários possuem energia da

<sup>1</sup> Disponível em: <http://eventos.ufgd.edu.br/enepex/anais/arquivos/299.pdf>. Acesso em 11/07/2022.

ordem da energia dos elétrons produzidos no espectrômetro [1] utilizado neste estudo, que podem colidir com a molécula, produzindo assim fragmentos iônicos. Assim, objetivo deste trabalho é quantificar e qualificar os *fragmentos catiônicos* decorrentes da colisão entre os elétrons secundários e a molécula de sec-butanol, para que a tecnologia envolvida no processo de combustão possa ser otimizada em termos de economia e sustentabilidade.

Trabalhos sobre processos de colisão de elétrons com o sec-butanol ainda são escassos na literatura [11,12]. Neste sentido, a presente investigação teve o objetivo de contribuir para cobrir esta lacuna do conhecimento, produzindo dados experimentais adicionais das colisões de elétrons com o sec-butanol. Produzimos o Espectro de Massas (EM) do sec-butanol, com uma resolução e quantidade de informações muito superiores aos dados reportados na literatura, e os valores das AE's e dos expoentes de Wannier ( $p$ ) dos fragmentos iônicos formados nas colisões de elétrons com o sec-butanol (ou 2-butanol). O EM foi adquirido para a energia de impacto de elétrons de 70 eV, na região de massas de 1 u.m.a. a 75 u.m.a., com uma resolução de 1 u.m.a. As AE's foram obtidas através da aquisição da curva de fragmentação iônica dos cátions produzidos, fixando-se a massa do íon detectado e variando-se continuamente a energia de impacto de elétrons na região do limiar de produção dos fragmentos iônicos. As AE's foram obtidas para as massas com picos mais intensos registrados no EM, isto é, com intensidades superiores a 5 u.a., totalizando 16 fragmentos. A Lei de Wannier estendida [7,17] foi utilizada para obtenção da curva de ajuste aos dados experimentais dos limiares de fragmentação iônicas, onde é observado um aumento do sinal registrado nas curvas de fragmentação iônicas. O procedimento de ajuste produziu as AE's e dos expoentes de Wannier ( $p$ ) reportados no trabalho.

O trabalho está apresentado em 5 capítulos. Este capítulo (1) é destinado a apresentar a motivação do trabalho, o objetivo e a revisão bibliográfica. No capítulo 2 são abordados alguns aspectos teóricos sobre a Espectrometria de Massas, das colisões de elétrons com alvos moleculares e a determinação das Energias de Aparecimento (*Appearance Energy* - AE) utilizando a Lei de Wannier estendida. No capítulo 3 estão contidos os aspectos experimentais deste trabalho, com a descrição geral do aparelho, dados de calibração e aspectos

gerais do experimento realizado e a purificação da amostra estudada. No capítulo 4 é apresentado e analisado os dados de Espectro de Massas, dos AE's e dos expoentes de Wannier. Finalmente, no capítulo 5, são apresentadas as conclusões do trabalho e as considerações finais.

## CAPÍTULO 2

# INTRODUÇÃO À TÉCNICA DE ESPECTROMETRIA DE MASSAS

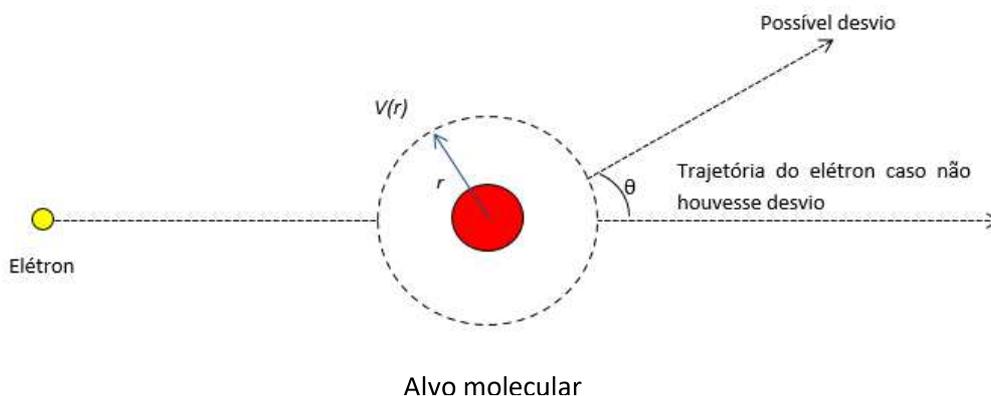
---

Este capítulo apresenta a técnica de Espectrometria de Massas aplicada aos processos físicos e químicos envolvidos nas interações entre elétron e um alvo molecular, bem como as possíveis fragmentações após o processo de colisão.

### 2.1 - Interações entre elétrons e alvos moleculares em processos de colisão

Um dos recursos mais recorrentes para o estudo da estrutura atômica e molecular de partículas subatômicas são os experimentos que envolvem espalhamento ou colisão entre partículas (em específico deste trabalho, elétrons) e alvos moleculares [19-21].

Experimentos que envolvem espalhamento geralmente consistem de uma fonte de partículas, que são aceleradas, direcionadas e colimadas uma a uma para a colisão com o alvo estudado.

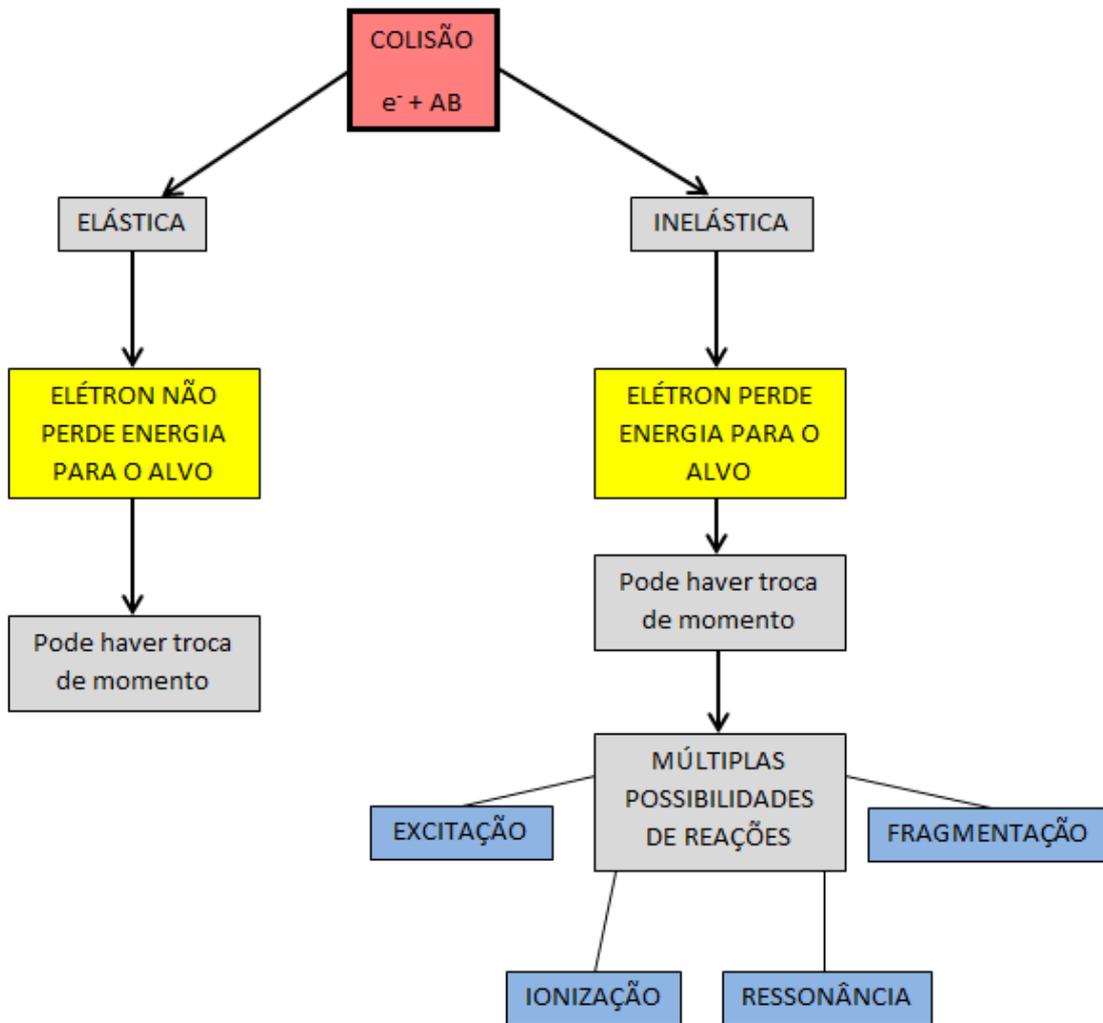


**Figura 2.1:** Ilustração esquemática do espalhamento de um elétron por meio do potencial efetivo  $V(r)$  do alvo molecular. Fonte: elaborado pelo autor.

A Figura 2.1 ilustra um processo de espalhamento de elétrons por um alvo atômico ou molecular, semelhante ao utilizado neste trabalho. Após a colisão, o elétron incidente pode sofrer um desvio em sua trajetória devido à interação com o potencial eletrostático  $V(r)$  do alvo, sendo  $r$  o raio de uma determinada região delimitada do espaço onde ocorre essa interação. Em geral, a massa do alvo é muito maior que a massa do elétron  $e$ , com isso, desconsidera-se o desvio sofrido pelo alvo. Para alvos atômicos ou moleculares, o processo de colisão pode resultar na excitação ou ionização do alvo e também na captura temporária dos elétrons incidentes. No caso de alvos moleculares, podem também ocorrer diversos tipos de fragmentações, neutras ou iônicas. O estudo experimental realizado neste trabalho consistiu, em termos gerais, na produção e análise dos processos de fragmentação iônicas decorrentes da colisão entre elétrons e alvos moleculares. A técnica utilizada para a medida e análise dos dados é chamada de Espectrometria de Massas, que será apresentada na seção 2.2.

O alto vácuo no interior da câmara garante que o livre caminho médio das moléculas seja suficientemente grande em relação às dimensões internas da câmara, de maneira que possam ser negligenciadas as interações entre elas e quaisquer tipos de espalhamentos múltiplos das moléculas, e com isso, os experimentos são conduzidos de tal maneira que haja apenas interação entre um elétron com um alvo molecular.

As colisões entre um elétron e o alvo molecular podem ser classificadas como elásticas e inelásticas, conforme ilustrado na Figura 2.2. A colisão elástica possui como característica principal a conservação de energia cinética do elétron, podendo apenas haver troca de momento entre elétron e a molécula, enquanto na colisão inelástica, o elétron perde energia para o alvo e, como consequência, pode ocorrer uma série canais de reações. Na colisão inelástica, também pode haver troca de momento.



**Figura 2.2:** Representação esquemática das colisões elásticas e inelásticas e suas possibilidades. Fonte: elaborado pelo autor.

Para detalharmos os processos de espalhamento, considera-se que um elétron ( $e^-$ ) tenha um valor de energia cinética  $E_0$  no instante de colisão com o alvo. Imediatamente após o processo de colisão, observa-se inicialmente um dos seguintes processos de espalhamento [22]:

**i) Espalhamento elástico:** O elétron é espalhado sem transferir energia para o alvo ( $\Delta E = 0$ ), que permanece com sua estrutura interna inalterada, podendo apenas haver troca de momento:

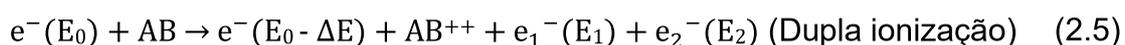
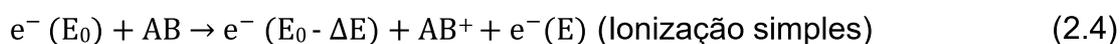


**ii) Espalhamento inelástico:** Neste processo, além da possibilidade da troca de momento, há transferência de energia cinética do elétron para o alvo, e com isso, uma série de diversos tipos de reações podem ocorrer:

**a) Excitação:** Parte da energia do elétron é absorvida pela molécula sob forma de energia interna, que pode ser vibracional, rotacional e excitação eletrônica.



**b) Ionização:** Ocorre a ionização do alvo molecular quando o elétron incidente possui energia suficiente para remover um ou mais elétrons da camada de valência do alvo.

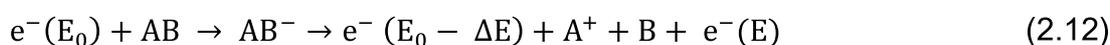
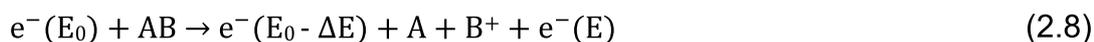
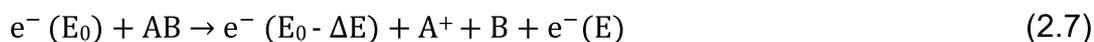


**c) Ressonância:** Ocorre quando o elétron incidente tem energia próxima aos dos elétrons que estão ligados à camada de valência da molécula. Ao penetrar em uma dessas camadas, o elétron fica temporariamente “preso” a ela.



Quando o elétron for ejetado da molécula, a mesma pode ser dissociada, em um processo denominado de captura eletrônica dissociativa.

**d) Fragmentação:** Neste processo, a energia do elétron incidente é suficiente para romper a estrutura molecular do alvo em fragmentos moleculares. O processo de fragmentação pode ocorrer das formas listadas abaixo:



As reações identificadas nas equações 2.7 e 2.8 representam a **ionização dissociativa**, que representa a fragmentação da molécula com a remoção de um elétron de sua camada de valência. As equações 2.9 e 2.10 mostram reações em que a energia do elétron, além de suficiente para fragmentar a molécula, também ioniza um de seus fragmentos e produz a ressonância no outro em um processo chamado de **dissociação dipolar**. A equação 2.11 mostra a molécula dissociada em dois fragmentos neutros; este processo é chamado de **dissociação neutra**. Na equação 2.12, o elétron incidente é temporariamente capturado pela molécula, levando a sua ruptura em um processo denominado de **captura eletrônica dissociativa**.

## 2.2 - Espectrometria de Massas

A Espectrometria de Massas consiste em uma técnica analítica eficaz para o estudo da composição elementar das moléculas de um determinado composto isolado ou de compostos de misturas complexas. Esta técnica é capaz de identificar, entre outros processos, as razões dos isótopos formados em processos de fragmentação. O princípio básico da Espectrometria de Massas é a criação de íons dos isótopos e a subsequente separação de cada íon de acordo

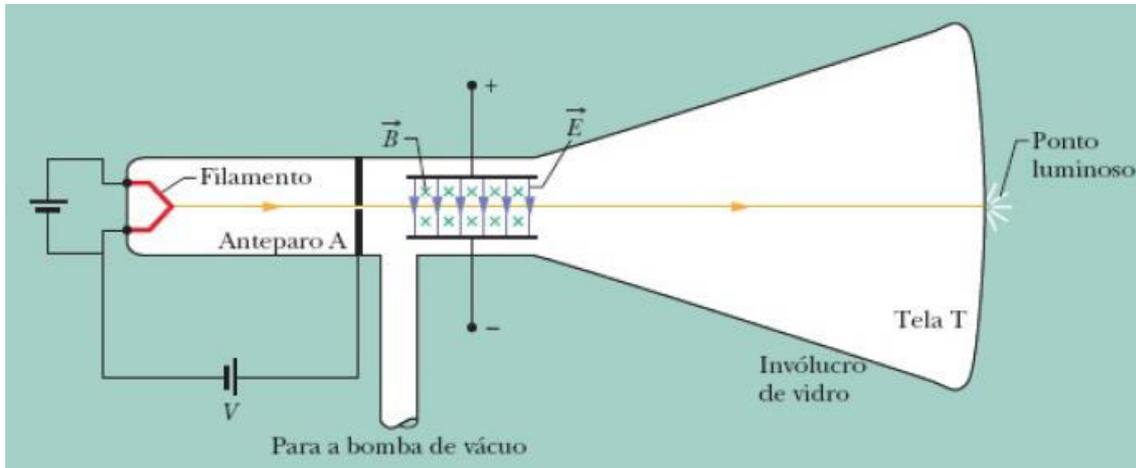
com a razão massa/carga ( $m/z$ ), por meio de campos elétricos e magnéticos [20, 23]. Os íons são detectados a partir de seus Espectros de Massas (EM).

### 2.2.1 - Breve histórico e algumas aplicações da Espectrometria de Massas

Os acontecimentos históricos mais relevantes envolvendo a Espectrometria de Massas foram:

**1897 - 1890:** Início da Espectrometria de Massas com os trabalhos de Joseph John Thomson e Wilhem Wien. Wien estudou a deflexão magnética de raios anódicos e determinou que os raios tinham carga positiva, fato que lhe concedeu o Prêmio Nobel de Física em 1911 [24]; já Thomson, utilizou tubo de raios catódicos (Figura 2.3) que acelerava partículas carregadas emitidas por um filamento (que posteriormente vieram a ser identificadas como elétrons), sujeitas a campos elétrico e magnético. A partir da razão massa/carga dessas partículas, Thompson observou que estes corpúsculos eram milhões de vezes mais leves que o átomo de hidrogênio, identificando assim o elétron. Dentre os trabalhos de Thomson, este foi o mais conhecido e lhe proporcionou o Prêmio Nobel de Física em 1906, em um trabalho intitulado por “*Investigações Teóricas e Experimentais Sobre a Condução de Eletricidade por Gases*” [25]. A Figura 2.3 mostra um esquema de tubo utilizado por Thomson. Na região central, um campo elétrico  $\vec{E}$  é produzido por uma fonte de tensão  $V$  aplicada aos terminais de duas placas defletoras e um campo magnético  $\vec{B}$  é produzido fazendo passar uma corrente por um conjunto de bobinas (não ilustrado na figura). Com isso, de acordo com o arranjo da Figura 2.3, os elétrons são desviados para cima, pelo campo  $\vec{E}$ , e para baixo, pelo campo  $\vec{B}$ . Tais campos são responsáveis pela deflexão do feixe. Ao passarem pela região dos campos, o feixe de partículas atinge uma tela fluorescente, onde é detectado [26]. Em 1899, Thomson iniciou seus primeiros estudos com íons positivos através de experimentos de dissociação induzida por colisão de  $H_2^+$ , e a partir daí, veio a ideia de produzir Espectros de Massas de vários outros gases. Este estudo realizado em 1899 também foi publicado em “*Investigações Teóricas e Experimentais Sobre a Condução de Eletricidade por*

Gases” [25] e, com isso, a técnica de Espectroscopia de Massas ficou amplamente conhecida [20].



**Figura 2.3:** Uma versão moderna do equipamento usado por J.J. Thomson para medir a razão entre a massa e a carga do elétron. Fonte: Halliday & Resnick, 2016, p. 451.

**1911 - 1913:** Baseado nos experimentos desenvolvidos por Wien, Thomson obteve um registro de chapas fotográficas por meio da ionização do gás neônio com indícios de que o gás fosse originado pela combinação de dois outros gases. Francis Willian Aston, aluno de Thomson, chegou à conclusão que compostos de massas diferentes do gás neônio eram devidos a presença de seus isótopos ( $^{20}\text{Ne}$ ,  $^{21}\text{Ne}$  e  $^{22}\text{Ne}$ ) [20, 27].

**1918:** Arthur Jeffrey Dempster desenvolveu o primeiro Espectrômetro de Massas, e Aston o primeiro espectrômetro com seleção de energia cinética, ajudando-lhe a confirmar que os diferentes íons de neônio descobertos por Thomson eram realmente seus isótopos, além de descobrir outros 212 isótopos naturais [20]. Por estes trabalhos, de Aston recebeu o Prêmio Nobel de Química em 1922 [28].

**1939 - 1945:** Apesar de ser reconhecida, a técnica de Espectroscopia de Massas não se popularizou rapidamente. Somente durante o período da Segunda Guerra Mundial (entre os anos de 1939 e 1945) a técnica ganhou notoriedade quando

foi utilizada para o enriquecimento de Urânio e seus fracionamentos em refinarias de petróleo [29].

**1989:** Hans Georg Dehmelt, Norman Foster Ramsey e Wolfgang Paul receberam o Nobel de Física pela descoberta de isótopos de um grande número de elementos não radioativos utilizando a técnica de Espectrometria de Massas utilizando campos magnéticos para capturar átomos carregados [30].

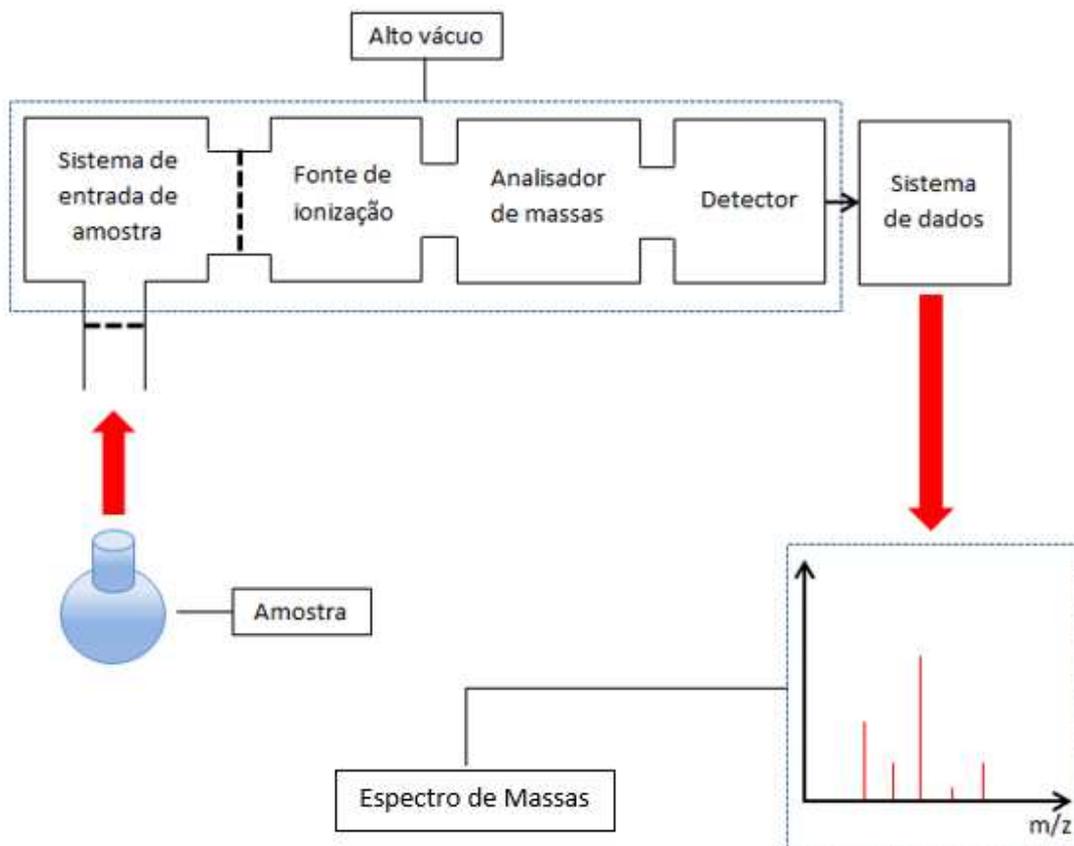
**2002:** Recentemente, Koichi Tanaka, John Fenn e Kurt Wuthrich receberam o Prêmio Nobel de Química pelo desenvolvimento de métodos de ionização e dessorção em análises espectrométricas de massa de macromoléculas biológicas [31].

O desenvolvimento de técnicas associadas à ionização e fragmentação de moléculas, bem como, a determinação de seus compostos isotópicos tornou a Espectrometria de Massas uma importante técnica de pesquisa científica, relativamente barata e de fácil manutenção, com aplicabilidade em vários ramos da Ciência, como Física, Química e Biologia [17]. Atualmente, pode-se citar como exemplo de seu uso [7] nas seguintes aplicações:

- Análise de quantitativa de drogas ilícitas ou anabolizantes, e em patologias diversas, incluindo câncer [32, 33];
- indústrias farmacêuticas em diversos fins [34, 35];
- pesquisas em industriais de biotecnologia [36, 37];
- análise da qualidade da água, do ar e do petróleo [38, 39].

### **2.3 - Espectrômetro de Massas: uma visão geral**

Um Espectrômetro de Massas, de uma maneira simplificada, possui cinco componentes principais, mostrados na Figura 2.4 e descritos a seguir:



**Figura 2.4:** Ilustração esquemática do Espectrômetro de Massas utilizado no LEAM. Fonte: elaborado pelo autor.

i) *Unidade de entrada da amostra:* Traz a amostra do ambiente laboratorial (aprox. 760 Torr) para a pressão mais baixa do espectrômetro, na ordem de  $10^{-7}$  Torr. A inserção da amostra é devidamente controlada de acordo com os parâmetros do experimento, sendo necessário que ela esteja no estado gasoso. Caso ela não esteja, necessita-se de algum procedimento para que possa transformá-la para o estado gasoso.

ii) *Fonte de íons:* Responsável pelo processo de ionização e fragmentação das moléculas. Após a amostra ser admitida no espectrômetro, suas moléculas devem ser transformadas partículas carregadas pela fonte de ionização, antes de serem analisadas e detectadas. Um íon negativo é formado quando um elétron é “aprisionado” temporariamente no interior da barreira de potencial da molécula, como mencionado no item 2.1; já um íon positivo é formado quando um elétron possui energia cinética suficiente para “arrancar” um elétron ligado à

molécula. Dentre as diversas técnicas de ionização, neste trabalho será utilizada a ionização por impacto de elétrons produzidos por um filamento incandescente, sendo esta técnica a mais simples e comum entre os processos de ionização [20], descrita na seção 2.3.1.

iii) *Analizador de massas*: Sua funcionalidade pode ser descrita como uma espécie de filtro seletor de massas usando campos elétricos e/ou magnéticos, separando os íons gerados na fonte de acordo com sua relação massa/carga ( $m/z$ ). Assim como há diversos métodos de ionização de moléculas, também existem diversos analisadores de massa [17, 40], sendo que neste trabalho foi utilizado o analisador de massas quadrupolar, que será descrito na seção 3.4.1.

iv) *Detector*: Recebe a corrente de íons selecionados pelo *analisador de massas* e os converte em sinais elétricos, que são enviados e processados pelo sistema de detecção (veja seção 2.3.3).

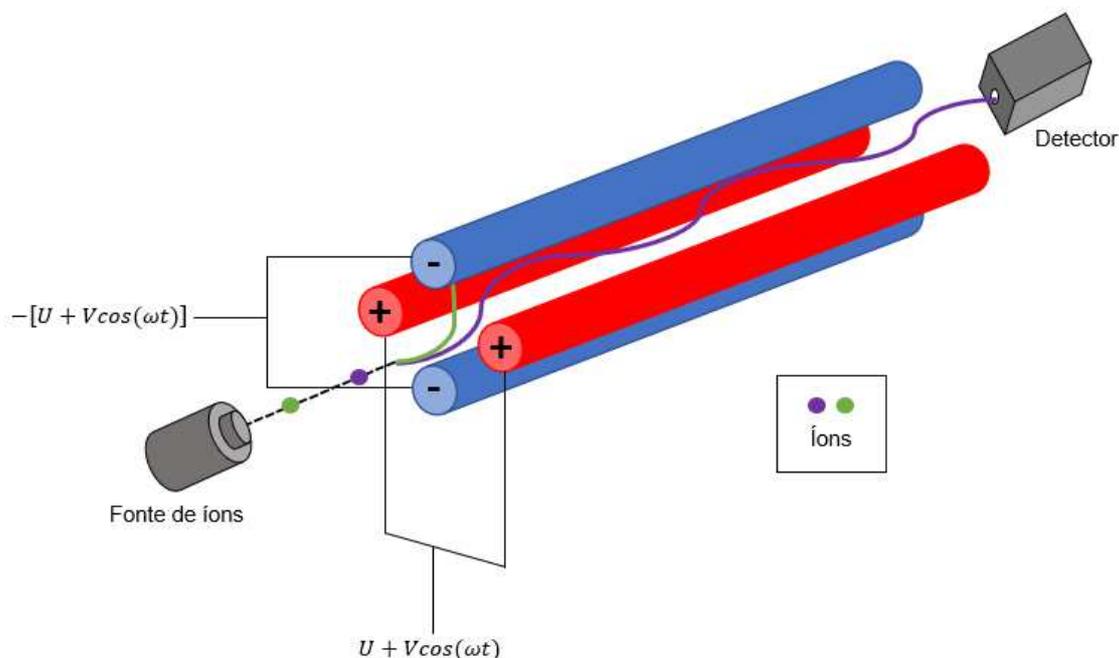
v) *Sistema de dados*: Os sinais processados pelo detector são enviados a um sistema de dados conectados a um computador, que gera um Espectro de Massas. Apresentaremos uma descrição dos dados na seção 2.3.3.

### **2.3.1 - Fonte de Ionização por impacto de elétrons**

Em 1918, Dempster criou um método de ionização [20] relativamente simples e popular entre os processos que envolvem ionização de moléculas. Resumidamente, neste método, os elétrons são produzidos por um filamento aquecido a alta temperatura e, ao atingir-se a incandescência, há liberação de elétrons que são atraídos para a região onde se encontra a amostra. Placas colimadoras controlam a quantidade de elétrons emitidos. Para obtenção de um espectro de massas usual, é aplicada 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 [7, 17, 41].

### 2.3.2 - O Analisador de Massas Quadrupolar

O analisador de massas quadrupolar é constituído por quatro barras paralelas (de seções circulares ou hiperbólicas), dispostas de duas em duas e na direção do feixe de íons conforme a Figura 2.6.



**Figura 2.5:** Ilustração esquemática de um analisador de massas quadrupolar. Na figura, o íon de cor roxa é selecionado através de sua razão  $m/z$  compatível com os potenciais modulados. Já o íon verde, por não ter relação  $m/z$  compatível com os potenciais modulados, não tem uma trajetória estável e com isso, colide com uma das barras de potencial positivo ou é eliminado pela bomba de vácuo. Fonte: elaborado pelo autor.

Sobre as barras paralelas são aplicados potenciais modulados na faixa de radiofrequência,  $U + V\cos(\omega t)$  e  $-[U + V\cos(\omega t)]$ , com defasagem de  $180^\circ$ , criando quatro polos elétricos (isto é, um quadrupolo), onde  $U$  representa o potencial direto,  $V$  representa a amplitude de tensão e  $\omega$  é a frequência angular em *radianos por segundo* ( $\omega = 2\pi\nu$ , com  $\nu$  sendo a frequência da cabeça de radiofrequência - *RF Head*) [7].

A seletividade das massas é obtida através da estabilidade da trajetória dos íons carregados positivamente na região entre as barras do quadrupolo, através de variações dos potenciais modulados por radiofrequência, que geram campos elétricos oscilantes. Uma vez estabelecida a razão  $m/z$  dos íons a serem

selecionados, somente estes serão transmitidos, passando pela fenda de saída do analisador e chegando ao detector, enquanto que os demais podem colidir com as paredes das barras, sendo absorvidos pela estrutura eletrônica dos quadrupolos, ou podem ser eliminados pela bomba de vácuo. As barras negativas atraem os cátions, enquanto que as positivas colimam, de modo que somente os cátions com trajetórias ressonantes com os campos oscilantes chegam até o detector. Para que seja possível a varredura das massas (SCAN), as voltagens são moduladas de modo que a razão  $m/z$  permaneça constante, fixando-se a energia de impacto do elétron. Com isso, no decorrer da varredura das massas, os íons selecionados são detectados, fornecendo um espectro  $m/z$  desses fragmentos catiônicos. Para a determinação dos AE's, fixa-se a massa e varre-se a energia de impacto do elétron.

### **2.3.3 - Detector Multiplicador de Elétrons**

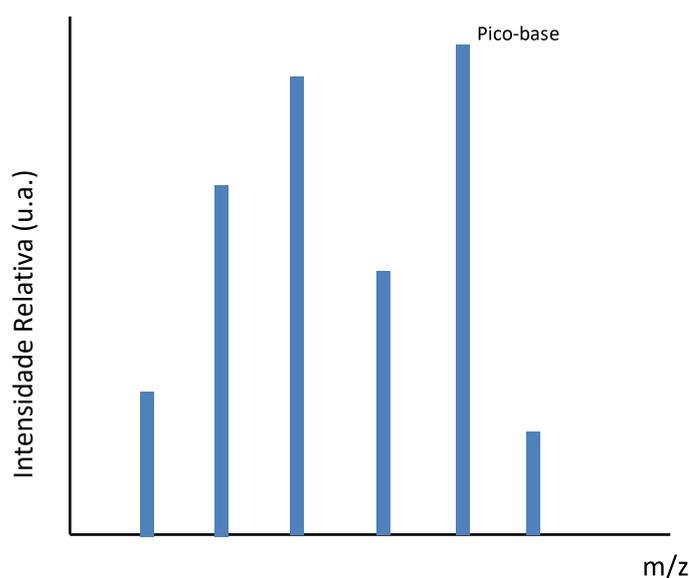
O detector tem por finalidade detectar os íons que chegam até ele e amplificar o sinal gerado. O detector utilizado neste trabalho é do tipo multiplicador de elétrons de um único canal (*Single Electron Multiplier*) [7]. Neste detector, aplica-se um potencial terra ou negativo (em torno de algumas dezenas de Volts) em sua entrada e outro por volta de +3kV em seu final. Cada íon que alcança no cone de entrada (cátodo) do detector provoca uma emissão de elétrons secundários, que são acelerados para o seu interior. Todos os elétrons gerados colidem com as paredes do detector, que emite novos elétrons secundários e assim sucessivamente. Por fim, uma corrente contendo mais que  $10^6$  elétrons é gerada ao final do detector para um único íon que incide no detector, produzindo assim um sinal elétrico que pode ser armazenado e tratado por central eletrônica de contagem de pulsos em um computador.

### **2.3.4 - O Espectro de Massas (EM)**

O Espectro de Massas consiste no registro da intensidade ou frequência da formação de fragmentos, isto é, a abundância relativa de cada íon em função

da razão massa/carga ( $m/z$ ). O espectro é representado por meio de um gráfico, onde convencionalmente no eixo da abscissa do espectro tem-se a razão  $m/z$  e no eixo da ordenada os respectivos valores de intensidade (em unidades arbitrárias), de acordo com a Figura 2.6. A intensidade do espectro registrado não é absoluta, pois depende de uma série de fatores, tais como: número de elétrons incidentes, número de partículas do gás investigado, volume de colisão, eficiência do analisador de massa e detecção [7, 41]. Deste modo, o íon que é formado com mais abundância dentro na fonte de ionização gera o maior pico no gráfico, denominado de pico-base, por conseguinte, as intensidades espectrais são normalizadas quando se ajusta o pico-base para uma abundância relativa de 100, e os demais íons são registrados como porcentagem do pico-base. Este método de normalização não reflete em termos absolutos o número de íons correspondentes 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.

Quanto à análise dos picos observados juntamente com os 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 massas registrado [7].



**Figura 2.6:** Ilustração esquemática de um espectro de massas. Fonte: elaborado pelo autor.

# CAPÍTULO 3

## DESCRIÇÃO EXPERIMENTAL: PROCEDIMENTOS, MATERIAIS E MÉTODOS

---

Este capítulo apresenta o arranjo experimental utilizado no desenvolvimento deste trabalho, desde a descrição de todo o aparato experimental, sua aplicação e a metodologia de trabalho utilizada para a obtenção dos dados.

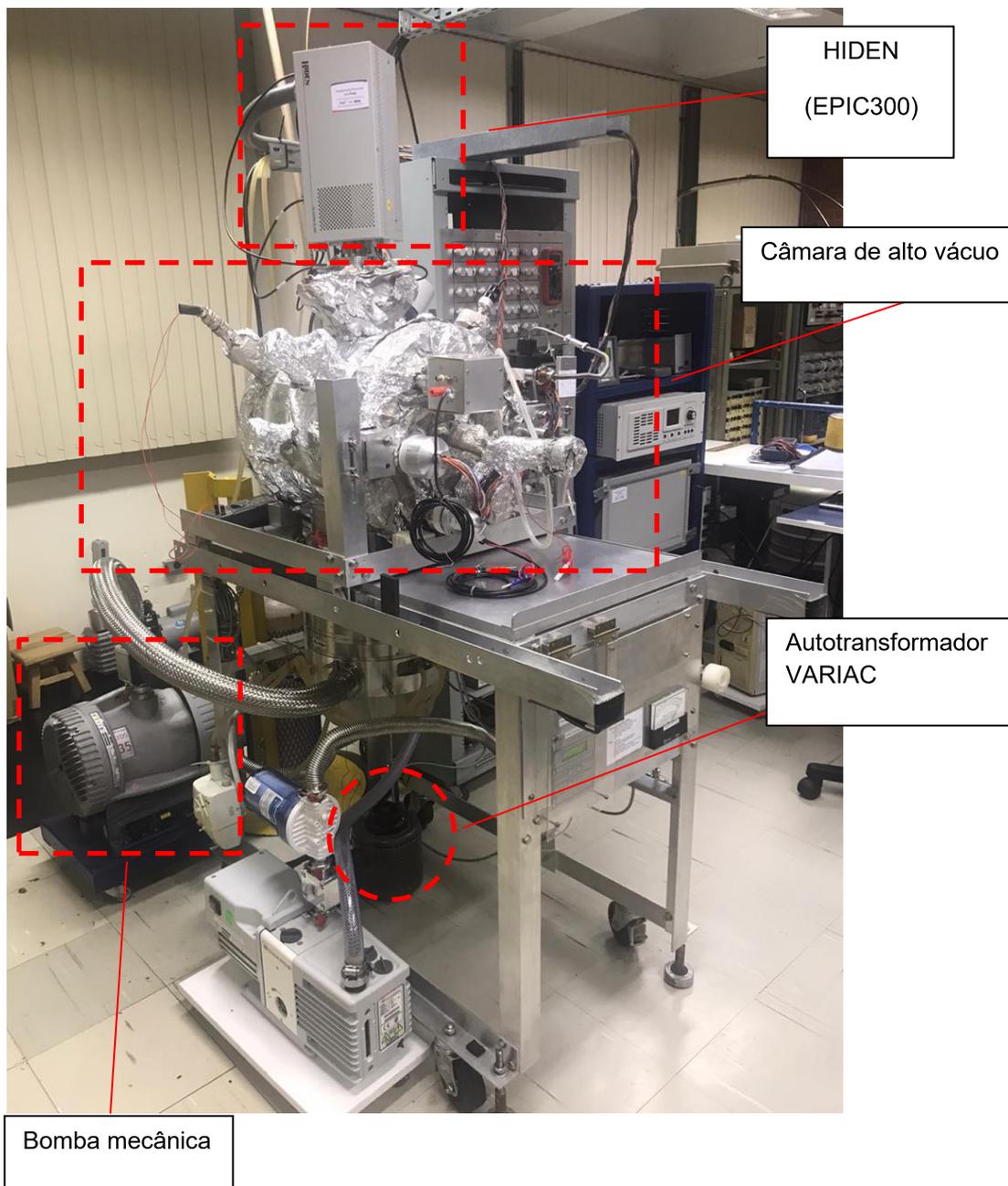
### 3.1 - Introdução

A presente pesquisa foi realizada no Laboratório de Espectroscopia Atômica e Molecular (LEAM) do Departamento de Física da Universidade Federal de Juiz de Fora (UFJF).

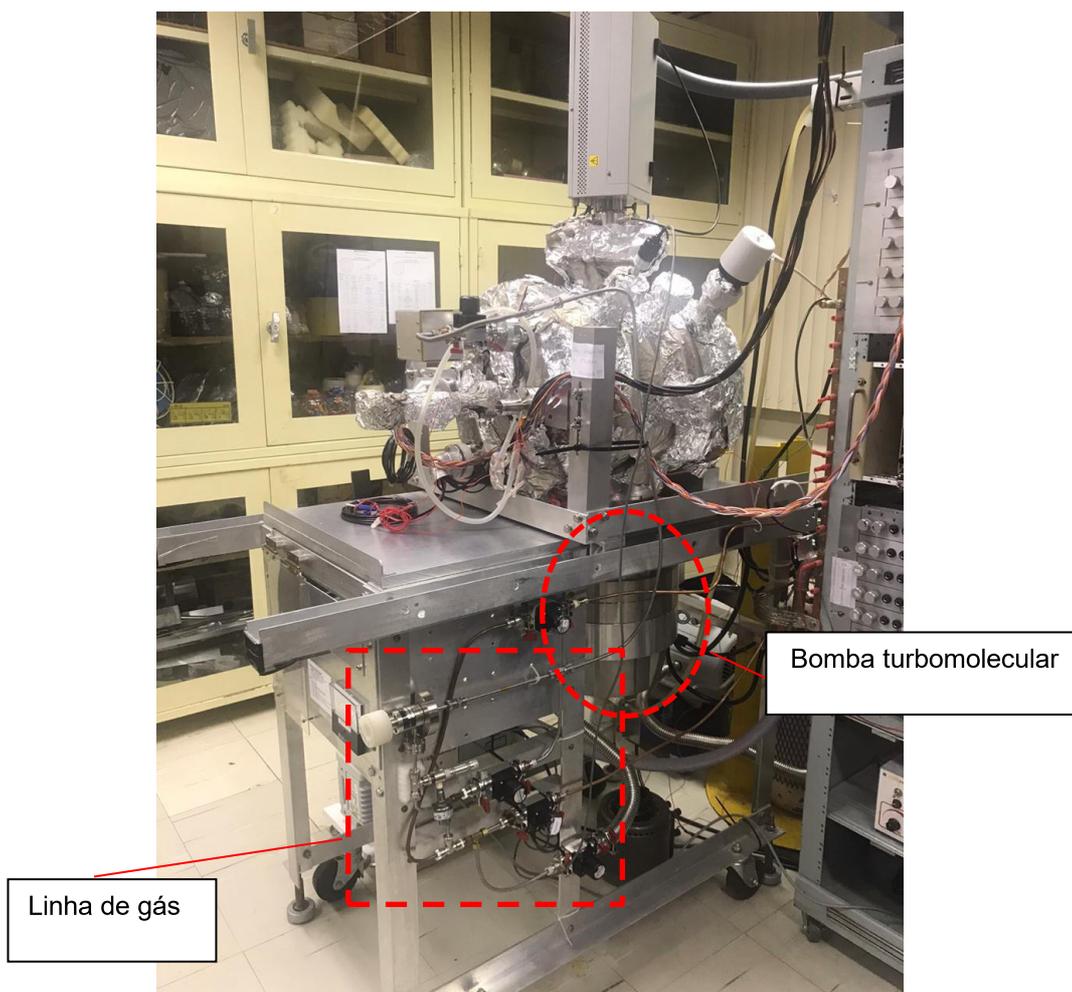
O LEAM consiste em um ambiente fechado e climatizado, com temperatura aproximada de 20 °C controlada por 2 aparelhos de ar condicionado de 40 BTU, necessário para um desempenho eficiente do Espectrômetro de Massas. O arranjo experimental é constituído por um sistema de entrada de amostras (geralmente a amostra encontra-se na fase líquida, contida em um recipiente anexado à linha de gás) e um Espectrômetro de Massas quadrupolo HIDEN localizado no topo da câmara de alto vácuo [7]. Todos os experimentos são executados sem interrupções abruptas de energia, pois a rede de energia ao qual está ligado o laboratório é estabilizada, contendo um *no-break* de 20 kVA com autonomia de 30 minutos.

O espectrômetro é capaz de coletar informações sobre os processos de colisões entre elétrons e um feixe gasoso, permitindo o estudo de Seções de Choque Elásticas (SCE), Seções de Choque Inelásticas (SCI), Seções de Choque de Ionização Total (SCIT), Seções de Choque de Ionização Parcial (SCIP), e também espectros de perda de energia de elétron e espectros de massa. Neste trabalho utilizamos o modo de operação para aquisição de Espectros de Massas e de curvas de fragmentações iônicas.

As Figuras 3.1 e 3.2 ilustram todos os componentes externos do Espectrômetro de Massas: sistema de vácuo, sistema de entrada de amostras (linha de gás), um analisador de massas HIDEN (EMH) modelo EPIC300, bomba mecânica EDWARDS Schroll XDS35i e um autotransformador VARIAC.



**Figura 3.1:** Em destaque os componentes externos do Espectrômetro de Massas do laboratório do LEAM. Fonte: autoria própria.



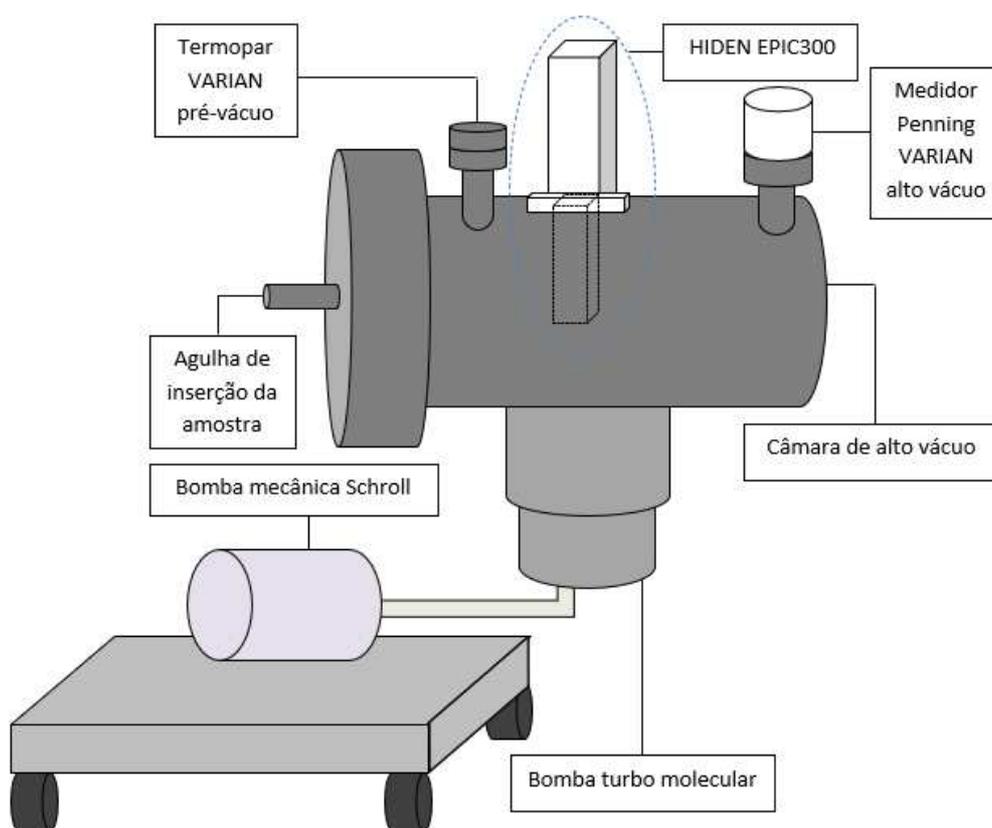
**Figura 3.2:** Em destaque outros componentes externos do Espectrômetro de Massas do laboratório do LEAM. Fonte: autoria própria.

### 3.2 - Sistema de alto vácuo e câmara de alto vácuo

Para a coleta dos dados experimentais em um espectrômetro, é necessário um sistema de alto vácuo que produz baixa pressão para que ocorram diversas fragmentações e colisões entre elétrons e alvos atômicos ou moleculares estudados, com o mínimo de impurezas e influências externas de campos elétricos e magnéticos.

O sistema de vácuo, ilustrado na Figura 3.3, é constituído por uma câmara cilíndrica de aço inoxidável 316, de 38 cm de diâmetro e 46,5 cm de comprimento. O vácuo dentro da câmara é produzido por uma bomba turbomolecular VARIAN, com taxa de bombeamento de 2000 l/s (litros por segundo), auxiliada pela bomba mecânica. Os rolamentos da bomba

turbomolecular são resfriadas utilizando um circuito fechado de água destilada, resfriada por um *chiller* MECALOR, localizado em um ambiente externo ao laboratório. A pressão no interior da câmara de alto vácuo é monitorada por dois medidores de pressão, que registram a pressão pré-vácuo e a pressão residual, sendo essa última monitorada antes e durante a realização dos experimentos. A pressão de pré-vácuo (pressão inicial dentro da câmara) é registrada por um sensor de pressão do tipo termopar VARIAN 0531, aferindo medidas compreendidas entre 760 Torr (1 atm) e  $1 \times 10^{-3}$  Torr enquanto que a pressão residual e final de trabalho na câmara é aferida por um medidor Penning VARIAN 303805, com medidas de pressão compreendidas entre  $1 \times 10^{-2}$  Torr e  $1 \times 10^{-7}$  Torr. Geralmente, a pressão residual obtida neste trabalho foi de  $2 \times 10^{-6}$  Torr.



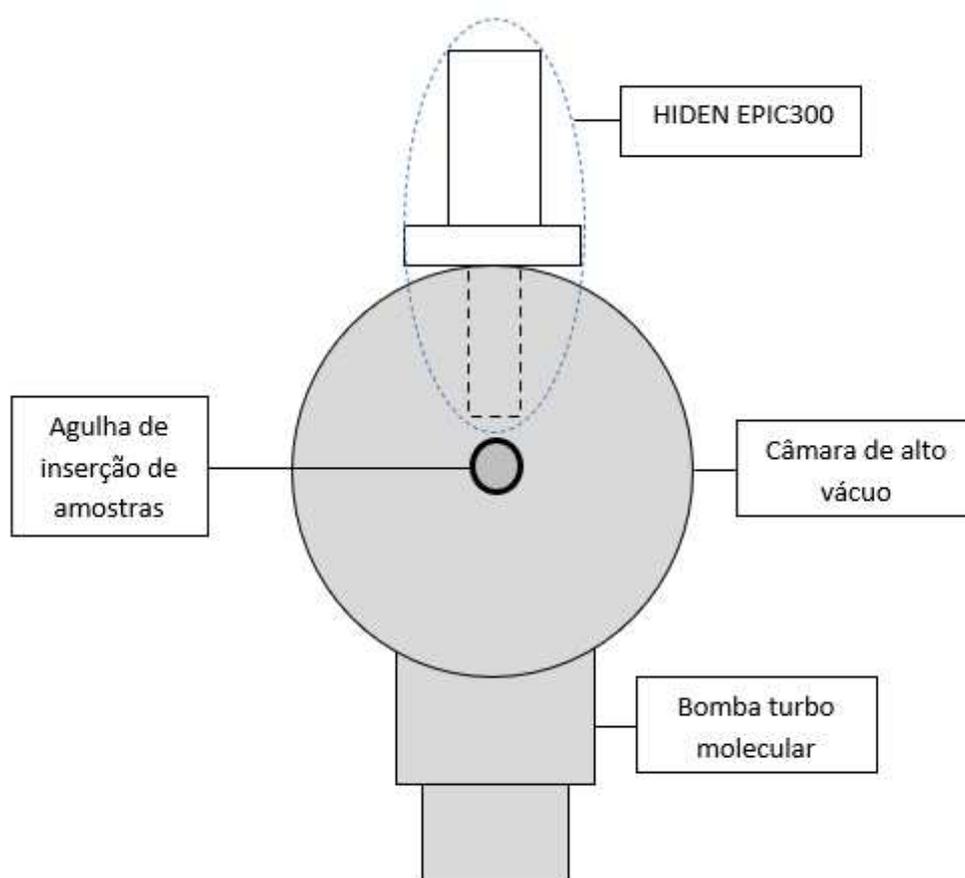
**Figura 3.3:** Ilustração esquemática do sistema de alto vácuo. Fonte: elaborado pelo autor.

No interior da câmara, estão instalados o Espectrômetro de Massas quadrupolo do HIDEN e a entrada do gás na região da colisão. O gás do alvo estudado é posicionado por uma cânula de molibdênio de 1 mm de diâmetro, localizada 10 cm abaixo da parte externa do quadrupolo HIDEN. Cinco camadas

de  $\mu$ -metal de espessura 10 mm revestem o interior da câmara com o objetivo de blindar a região de colisão elétron-alvo de campos magnéticos externos, reduzindo-o para aproximadamente 3 mGauss.

Para evitar condensação da amostra no interior da câmara, a mesma é submetida a uma temperatura constante de 54 °C através de fitas de aquecimento recobertas de alumínio instaladas na sua parede externa.

A Figura 3.4 apresenta um desenho esquemático do arranjo experimental com a disposição dos componentes utilizados.

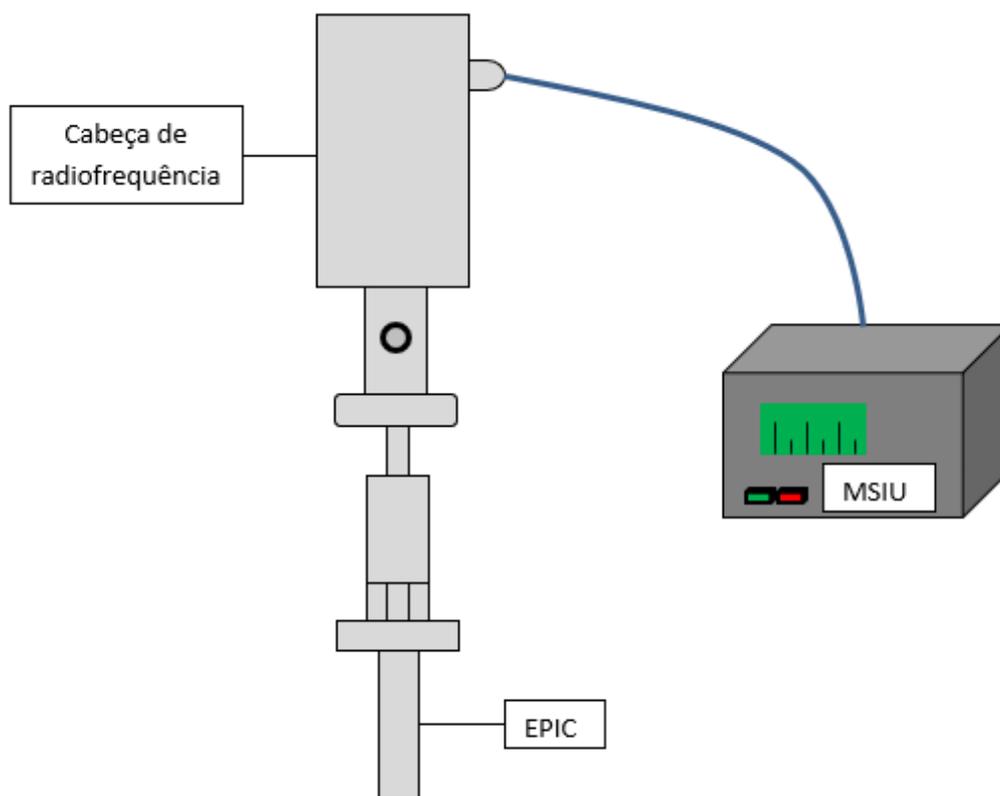


**Figura 3.4:** Visão frontal esquemática da câmara e seus componentes anexados. Fonte: elaborado pelo autor.

### 3.3 - O Espectrômetro de Massas quadrupolo HIDEN

O Espectrômetro de Massas quadrupolo HIDEN, capaz de detectar e contabilizar os íons produzidos, está localizado no topo da câmara de alto vácuo,

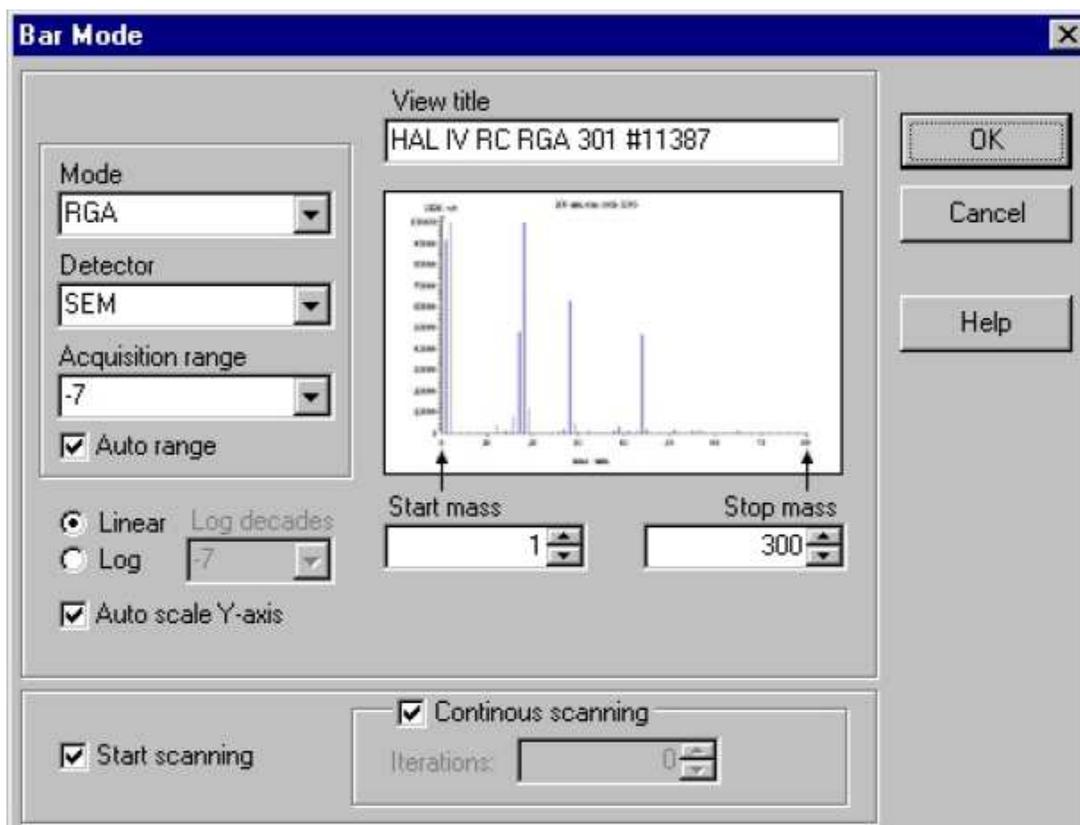
sendo constituído por três componentes principais, (ilustrados na Figura 3.5): a cabeça de radiofrequência (*RF Read*), o EPIC (*Energy Pulse Ion Counter Probe*) e a unidade de interface de controle do aparelho (*Mass Spectrometer Interface Unit - MSIU*).



**Figura 3.5:** Diagrama esquemático do HIDEN. A cabeça de radiofrequência (RF Read) possibilita a detecção de massas de 1 u.m.a. a 300 u.m.a., a região onde há formação e seleção de íons é denominada de *Energy Pulse Ion Counter Probe - EPIC* e a unidade de interface de controle do aparelho chama-se *Mass Spectrometer Interface Unit - MSIU*. Fonte: elaborado pelo autor.

### 3.3.1 - Unidade de interface do espectrômetro de massa (MSIU)

A unidade é responsável pelo controle eletrônico do espectrômetro, contendo todas as fontes de alimentação para as lentes de foco, extração e filtro analisador, elementos do EPIC. Um *software* instalado em um microcomputador permite operar o espectrômetro, onde são inseridos parâmetros do experimento para realizar a aquisição de dados experimentais.



**Figura 3.6:** Interface do *software* de controle. Fonte: *print screen* da interface de sistema do *software* de controle.

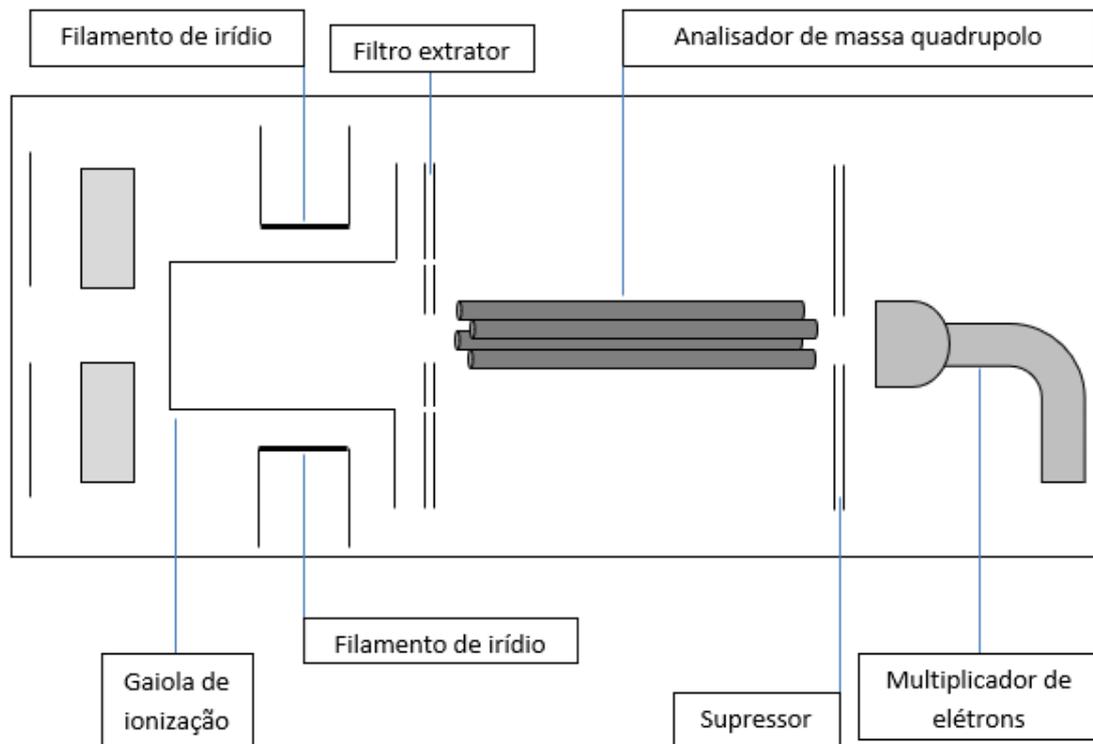
### 3.3.2 - Cabeça de radiofrequência

Localizada na parte superior do HIDEN, este componente possui a radiofrequência do quadrupolo e é controlada pelo MSIU. Seu objetivo é selecionar fragmentos em função de sua razão massa/carga ( $m/z$ ). Como foi já mencionado, a cabeça de radiofrequência do LEAM seleciona massas entre 1 u.m.a e 300 u.m.a..

### 3.3.3 - Energy Pulse Ion Counter Probe (EPIC)

O EPIC é constituído por uma região onde os elétrons são produzidos (gaiola de ionização), lentes eletrostáticas, filtro extrator, analisador de massas quadrupolo, dois filamentos de irídio com ítria e o detector. Com ele é possível analisar alvos atômicos ou moleculares neutros, positivos ou negativos, além de

produzir, separar e detectar os íons gerados. A figura 3.7 ilustra os principais componentes do EPIC.

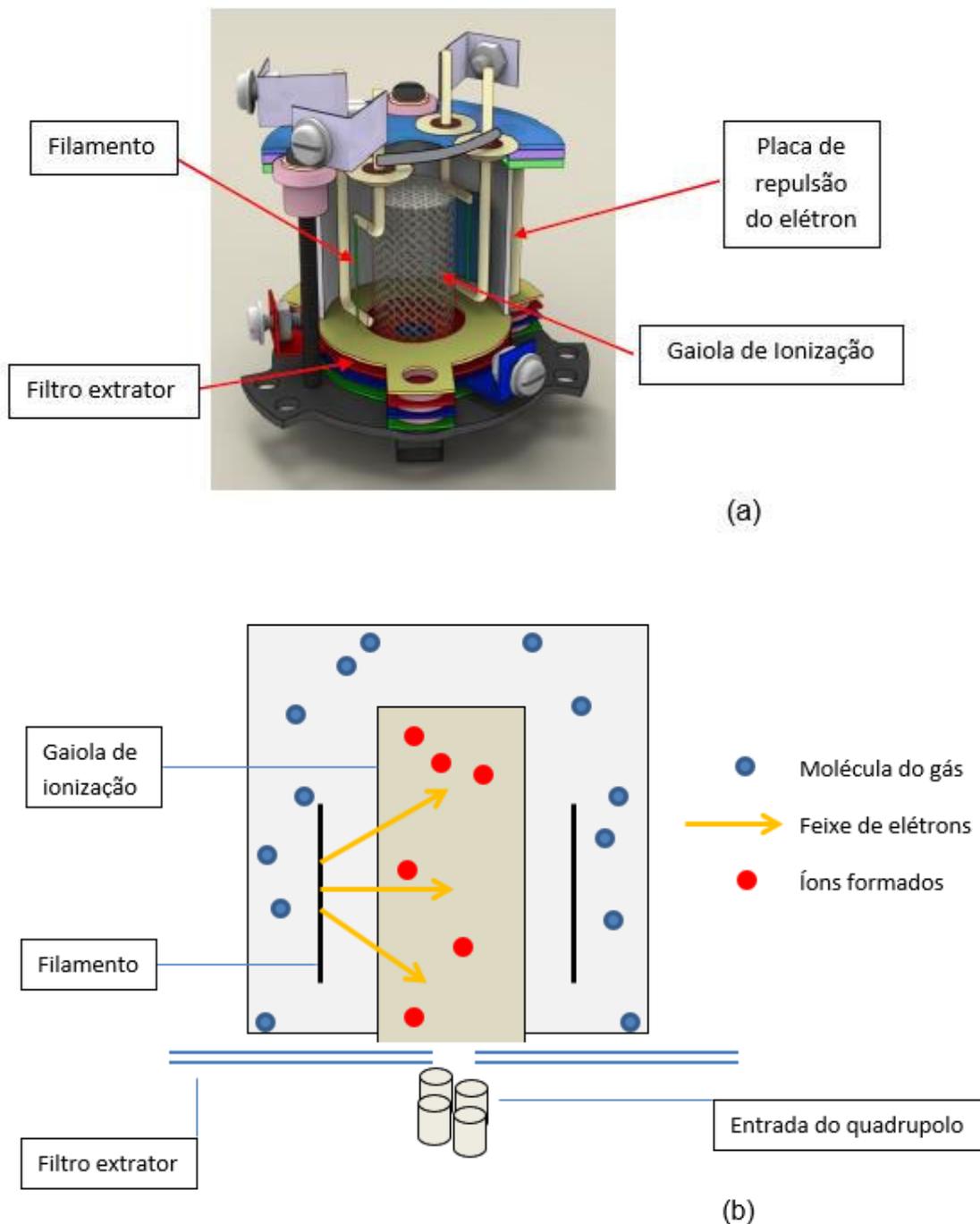


**Figura 3.7:** Componentes internos do EPIC. Fonte: elaborado pelo autor.

### 3.4 - Fonte de íons

A região onde o gás é ionizado dentro da câmara de alto vácuo é chamada de gaiola de ionização. A ionização ocorre por meio da interação entre os elétrons produzidos por um dos filamentos de irídio com ítria e o gás (o outro filamento é reserva) através de uma operação denominada de Análise de Gás Residual (*Residual Gas Analysis - RGA*). O RGA é operado por *software* instalado em um microcomputador que opera a MSIU. Para tal, o EPIC é configurado para operar no modo RGA.

Os íons produzidos são extraídos e acelerados da gaiola de ionização por eletrodos de focalização para dentro do quadrupolo (Figura 3.8). Devido ao potencial negativo dos eletrodos, a entrada de elétrons no quadrupolo é bloqueada.



**Figura 3.8:** (a) Fonte de íons por impacto de elétrons. (b) Representação esquemática do processo de ionização da amostra gasosa. Fonte: Fonte: (a) PIRES, 2016, p. 33. (b) elaborado pelo autor.

O *software* de controle ajusta a energia dos elétrons produzidos pelos filamentos e os potenciais aplicados nas paredes da gaiola. A faixa de energia de impacto dos elétrons aplicada neste trabalho foi de 8 eV a 100 eV, e a corrente utilizada no filamento de 10  $\mu$ A [7].

O filtro é composto por eletrodos que extraem, aceleram e focalizam os íons na entrada da região do quadrupolo. Basicamente, ele é constituído por dois conjuntos de lentes eletrostáticas que focalizam e colimam os íons para dentro do quadrupolo. Após passarem pelo quadrupolo, a focalização dos íons é feita por um elemento supressor na entrada do detector, operando a um potencial de -200 V para íons positivos.

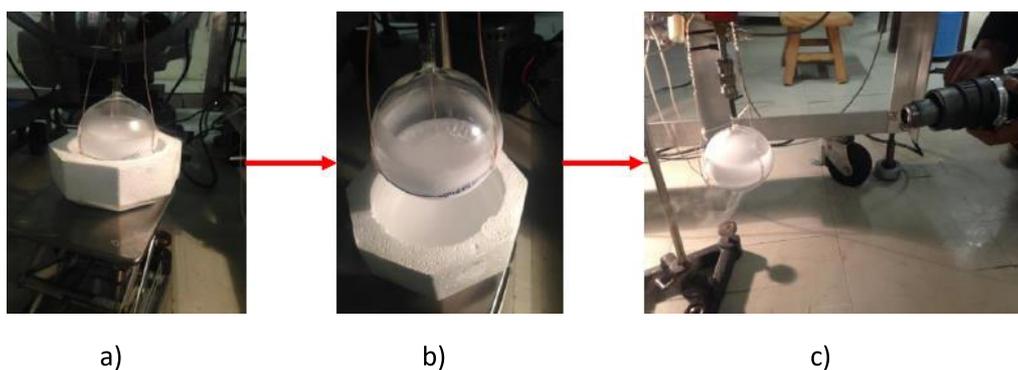
### **3.5 - Processo de admissão da amostra no espectrômetro**

Antes da amostra ser admitida na câmara de alto vácuo, ela passa por um processo de purificação chamado *Freeze Pump* que será descrito a seguir.

#### **3.5.1 – Processo de purificação da amostra *Freeze Pump***

Apesar de, em geral, as amostras adquiridas comercialmente apresentarem baixíssimo nível de impureza, o seu manuseio pode contaminá-la antes mesmo de sua inserção no espectrômetro devido a gases atmosféricos adsorvidos. Para evitar esse problema, é utilizada a técnica de purificação de amostras *Freeze Pump* [7, 17] para purificação da amostra. Neste processo, a amostra é submetida a pelo menos 6 sessões repetidas de congelamento, vácuo e aquecimento até que se verifique que não há mais gases atmosféricos adsorvidos, podendo assim ser inserida na linha de gás. Em cada sessão, a amostra encontra-se conectada à linha de gás (a válvula que admite o gás para dentro da câmara é fechada). O congelamento é feito através do contato da amostra com nitrogênio líquido. Como ponto de fusão do sec-butanol é menor que gases atmosféricos como nitrogênio, argônio, oxigênio e hidrogênio, o mesmo congela-se primeiro que esses gases, que são eliminados pela bomba de vácuo, e em seguida o gás é aquecido. O procedimento é então repetido até que a pressão aferida na linha de gás tenha diminuído substancialmente, o que ocorre (em geral) depois de 6 sessões.

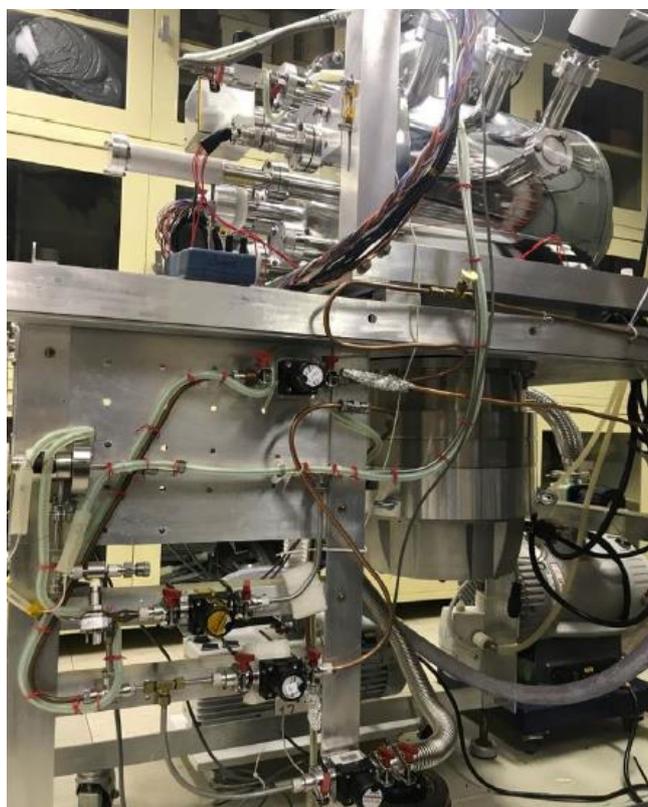
A Figura 3.9 ilustra o processo de purificação do 1-butanol (semelhante para o 2-butanol) em um recente trabalho produzido no LEAM [17].



**Figura 3.9:** Processo de purificação da amostra congelada de 1-butanol por *Freeze Pump*. (a) Processo de resfriamento com nitrogênio líquido. (b) Processo de vácuo. (c) Processo de aquecimento com aquecedor mecânico. Fonte: autoria própria.

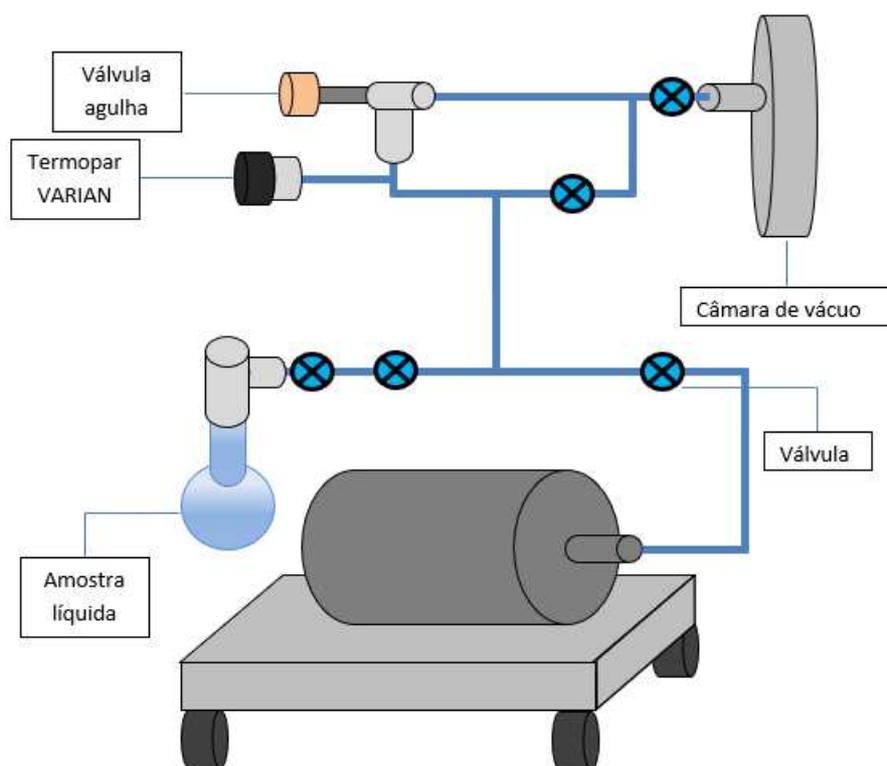
### 3.5.2 - Processo de inserção da amostra no espectrômetro

Após o processo de purificação da amostra, a mesma está pronta para ser inserida na câmara de alto vácuo a partir da linha de gás, ilustrada na Figura 3.10.



**Figura 3.10:** Linha de gás do Espectrômetro de Massas do LEAM. Fonte: autoria própria.

O sistema de entrada de amostras gasosas na câmara de alto vácuo é composto pelo recipiente para a amostra, tubos de cobre de 1/8", válvulas de abrir e fechar, as linhas de gás, uma válvula agulha, fio resistivo para o aquecimento da linha, medidor de pré-vácuo e uma bomba mecânica, esquematizados na Figura 3.10.



**Figura 3.11:** Ilustração esquemática da admissão da amostra para dentro da câmara. Fonte: elaborado pelo autor.

A bomba mecânica (na Figura 3.1, é identificado no canto inferior esquerdo da figura, sobre uma plataforma branca), responsável pelo pré-vácuo nas linhas de gás, possui uma “armadilha” de óleo que evita a contaminação da amostra. As paredes da linha de gás são mantidas a uma temperatura constante de 40 °C através de fios de aquecimento alimentados por um autotransformador VARIAC, evitando assim adsorção de moléculas nas paredes dos tubos que compõem a linha. O Termopar monitora as condições e estabilidade de vácuo na linha de gás. O controle da entrada das moléculas na câmara é feito pela válvula agulha, fazendo com que a pressão utilizada na região de colisão seja baixa o suficiente para que não haja espalhamentos múltiplos dos elétrons, devido a múltiplas colisões com as moléculas provenientes do gás.

## CAPÍTULO 4

### ESTUDO DA FRAGMENTAÇÃO DO SEC-BUTANOL

---

Este capítulo é dedicado à apresentação do Espectro de Massas (EM) do sec-butanol, das abundâncias relativas dos fragmentos iônicos formados pela interação com elétrons com energia de 70 eV, bem como a apresentação da Lei de Wannier estendida utilizada para a determinação da Energia de Ionização (EI) e dos limiares de formação dos fragmentos iônicos (*Appearance Energy* - AE) e os resultados obtidos com sua aplicação aos cátions observados no EM com intensidades relativas maiores ou iguais a 5. Os valores da AE's são importantes para a compreensão de fenômenos que envolvem impacto de elétrons [43 - 46] em moléculas e para a proposição de mecanismos de fragmentação iônica do sec-butanol.

#### 4.1 - A Molécula Sec-Butanol

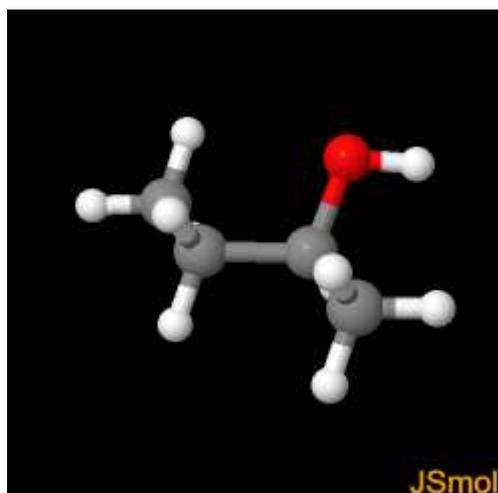
O sec-butanol é um isômero do butanol ( $C_4H_{10}O$ ) com a hidroxila ligada ao carbono de posição 2, de acordo com as Figuras 4.1 e 4.2. Sob condições normais de temperatura e pressão, ele se encontra em sua fase líquida. O sec-butanol é incolor, possui odor bastante característico e é tóxico, exigindo cuidados ao manuseio [47]. As características físico-químicas deste composto são apresentadas na tabela 4.1.

**Tabela 4.1:** Propriedades físico-químicas do sec-butanol. Fonte<sup>2</sup>: CETESB - Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. Acesso em 02/12/2021.

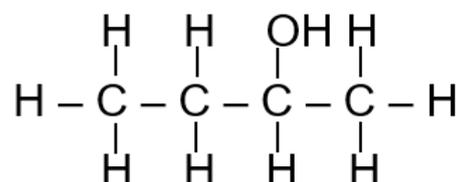
PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS E AMBIENTAIS		
Peso molecular (u.m.a.) 74,12	Ponto de ebulição (°C) 99,5	Ponto de fusão (°C) -114,7
Temperatura crítica (°C) 262,8	Pressão crítica (atm) 41,39	Densidade relativa do vapor NÃO PERTINENTE
Densidade relativa do líquido (ou sólido) 0,807 A 20 °C (LÍQ.)	Pressão de vapor 20 mm Hg A 27,3 °C	Calor latente de vaporização (cal/g) 135
Calor de combustão (cal/g) -8.600	Viscosidade (cP) DADO NÃO DISPONÍVEL	
Solubilidade na água 20 g/100 mL DE ÁGUA A 20 °C	pH DND	
Reatividade química com água NÃO REAGE.		
Reatividade química com materiais comuns NÃO REAGE.		
Polimerização NÃO OCORRE.		
Reatividade química com outros materiais INCOMPATÍVEL COM OXIDANTES FORTES.		
Degradabilidade BIODEGRADÁVEL POR CULTURAS ACLIMATADAS (98% DE REMOÇÃO DA DQO EM SISTEMA DE LODOS ATIVADOS ACLIMATADOS AO 2 - BUTANOL COMO ÚNICA FONTE DE CARBONO)		
Potencial de concentração na cadeia alimentar NENHUM.		
Demanda bioquímica de oxigênio (DBO) DADO NÃO DISPONÍVEL.		
Neutralização e disposição final QUEIMAR EM UM INCINERADOR QUÍMICO EQUIPADO COM PÓS-QUEIMADOR E LAVADOR DE GASES. RECOMENDA-SE O ACOMPANHAMENTO POR UM ESPECIALISTA DO ÓRGÃO AMBIENTAL.		

<sup>2</sup> Disponível em:

[https://sistemasinter.cetesb.sp.gov.br/produtos/ficha\\_completa1.asp?consulta=%C3%81LCOOL%20sec%20-%20BUT%C3%8DLICO](https://sistemasinter.cetesb.sp.gov.br/produtos/ficha_completa1.asp?consulta=%C3%81LCOOL%20sec%20-%20BUT%C3%8DLICO). Acesso em 02/12/2021.



**Figura 4.1:** Fórmula espacial do sec-butanol. Fonte<sup>3</sup>: Chemspider.



**Figura 4.2:** Fórmula estrutural do sec-butanol. Fonte: elaborado pelo autor.

A amostra de sec-butanol utilizada neste estudo foi adquirida da empresa Sigma Aldrich [48] com pureza de 99,5%. Mesmo com o alto índice de pureza, seu manuseio para o carregamento do recipiente de amostra a ser conectado a câmara de alto vácuo para seu estudo, produz a adsorção de gases atmosféricos, sendo então necessário aplicar o processo de purificação da amostra *Freeze Pump*, descrito no capítulo 3, para sua purificação. Uma vez conectada às linhas de gás, a admissão da amostra na câmara de alto vácuo, mais precisamente na região de colisão com elétrons, foi controlada por uma válvula agulha (MLV - 22 [49]) mostrada nas figuras 3.9 e 3.10. Para evitar a condensação de vapores de sec-butanol ao longo das paredes internas da linha de gás e dos elementos internos à câmara, suas superfícies foram mantidas aquecidas a temperaturas de 40°C e 54 °C respectivamente. Este aquecimento foi realizado utilizando fitas térmicas alimentadas por um autotransformador VARIAC.

<sup>3</sup> Disponível em: <http://www.chemspider.com/Chemical-Structure.6320.html>. Acesso em 02/12/2021.

## 4.2 - O Espectro de Massas (EM) do Sec-Butanol

Espectros de Massas fornecem informações importantes sobre a fragmentação molecular sob impacto de elétrons, das massas dos cátions formados e suas abundâncias relativas. A Figura 4.3 apresenta o EM do sec-butanol registrado neste trabalho com energia de impacto de elétrons de 70 eV, para a região de massas de 1 u.m.a. a 80 u.m.a. e com uma resolução de 1 u.m.a.. Para a aquisição deste espectro foi aplicada uma intensidade de elétrons sobre a amostra de  $10 \mu\text{A}$  e uma pressão da amostra na fonte de ionização em torno de  $2 \times 10^{-6}$  Torr. Esta pressão de trabalho permaneceu constante em cada sessão de aquisição de dados.

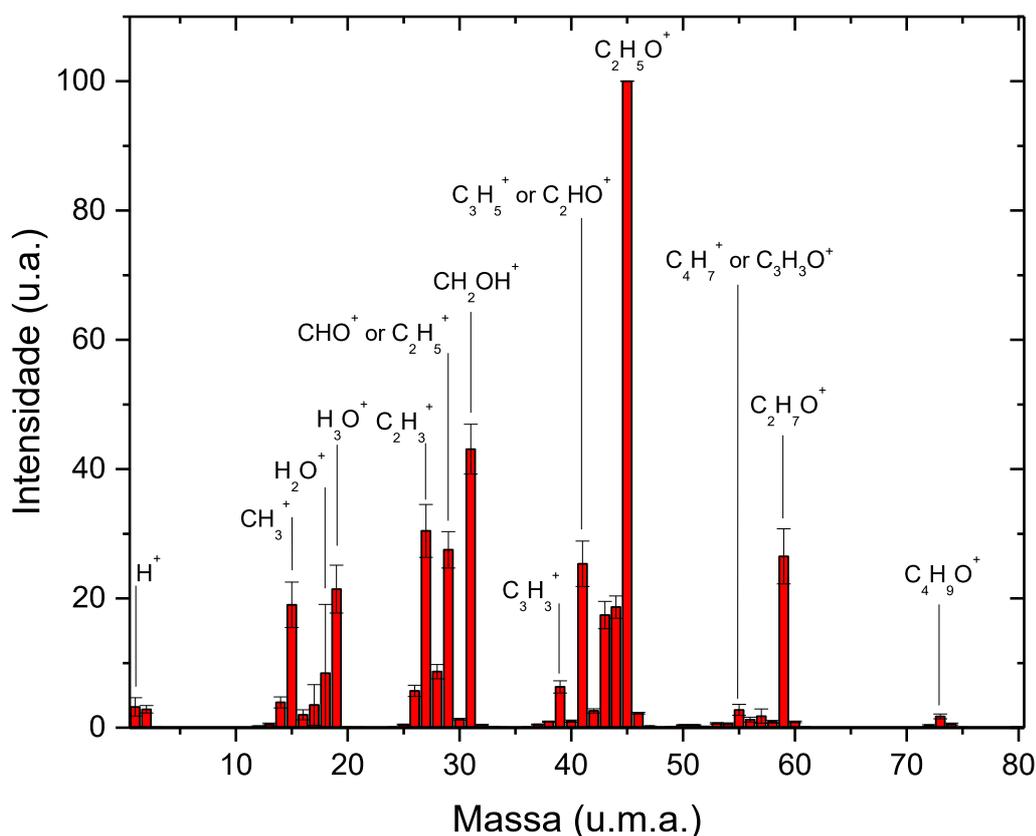
O espectro da Figura 4.3 é resultante da média estatística de espectros registrados em várias sessões de experimentos, realizados no decorrer de vários dias entre janeiro e junho de 2020. Em cada sessão primeiramente era registrado o EM dos gases residuais e, em sequência, o EM do gás admitido na câmara de alto vácuo. Em cada sessão de experimento, o espectro dos gases residuais foi subtraído do espectro do sinal da amostra, gerando o espectro que contribuiu para a média estatística do espectro final sec-butanol, juntamente com o desvio-padrão destas medidas, mostrado na Figura 4.3. Para cada EM, o espectrômetro executava 10 varreduras.

A escala de intensidades do espectro foi normalizada, utilizando-se como referência o pico do cátion mais intenso observado em 45 u.m.a., devido a formação do cátion  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^+$ , atribuindo-lhe uma intensidade, ou abundância, de 100 unidades arbitrárias (u.a.). Já a escala de massas foi colocada em escala absoluta com a aquisição do espectro com variações de massas de 0,01 u.m.a., tomando-se como referência o pico associado a ionização da água residual na câmara, com massa de 18 u.m.a. Esta escala foi corrigida<sup>4</sup>, subtraindo-se um valor de 0,2 u.m.a. ao valor das massas nominais. Assumimos que todos os picos observados são provenientes da formação de íons monocarregados, uma vez que o íon pai duplamente carregado, que tem maior probabilidade de ser formado e que seria registrado em 37 u.m.a., não foi efetivamente observado. O

---

<sup>4</sup> Devido a calibração do espectrômetro, uma vez que o aparelho registra valores de massa 0,2 u.m.a. deslocados acima do valor real.

pico de massa 37 u.m.a. apresenta uma baixíssima intensidade (0,064) e se deve-se muito provavelmente à formação do íons  $[C_3H]^+$ , em acordo com a intensidade do grupo de picos observados com massas de 36 u.m.a. a 44 u.m.a..



**Figura 4.3:** Espectro de Massas do sec-butanol registrado para a energia de impacto de elétrons de 70 eV, com resolução de 1 u.m.a.. Fonte: elaborado pelo autor.

Na Tabela 4.2 estão listadas as massas dos picos registrados no EM, a atribuição dos cátions formados com suas respectivas abundâncias relativas e desvio-padrão, a porcentagem do sinal de fundo registrado, bem como a comparação de nossos dados com resultados reportados na literatura nas bases do NIST [50] e SDBS-Mass [51]. Observa-se a formação de um elevado número de fragmentações iônicas produzidas por mecanismos diretos ou envolvendo fragmentações sucessivas. Foram identificados 54 fragmentos iônicos distribuídos em 6 grupos de picos ao longo do espectro, sendo 30 deles com

abundâncias maiores que 1% e apenas o pico base com abundância maior que 50%. O pico devido a formação dos íons (íon pai -  $C_4H_{10}O^+$ ), com massa 74 u.m.a., apresenta uma baixa abundância (0,72), caracterizando um cátion bastante instável, que se decompõe imediatamente após a sua formação em fragmentos com menores massas.

A observação dos íons  $H^+$  ( $m = 1$  u.m.a.) e  $C^+$  ( $m = 12$  u.m.a.) sugere a atomização do esqueleto molecular do sec-butanol, enquanto dos cátions  $H_2^+$  ( $m = 2$  u.m.a.) e  $H_3^+$  ( $m = 3$  u.m.a.) consistem em uma evidência de rearranjos moleculares.

A atribuição de alguns picos observados no EM aos cátions formados não puderam ser conclusivamente realizadas baseado apenas na razão  $m/z$ , uma vez que suas massas podem corresponder a formação fragmentos diferentes. Este fato é observado para os picos com massas 28 u.m.a., 29 u.m.a., 30 u.m.a. e os picos com massas variando nas regiões de 40 u.m.a. a 44 u.m.a. e 52 u.m.a. a 57 u.m.a.. Constata-se também na tabela cátions que se formam a partir de perdas sucessivas de átomos de hidrogênios de um fragmento catiônico inicial, o que foi observado, por exemplo, para as séries de picos com massas na região de 12 u.m.a. a 16 u.m.a., gerados a partir do íon  $CH_4^+$ , e de 24 u.m.a. a 30 u.m.a., gerados a partir do íon  $C_2H_6^+$ . Este tipo de mecanismo, de fragmentações sucessivas a partir de um íon inicial, é muito frequente nos processos de fragmentações moleculares. Nota-se que alguns dos cátions observados nessas séries podem também ser provenientes de outros mecanismos concorrentes de fragmentações sucessivas.

Foi observado um pico de baixa intensidade (0,04) para a massa 75 u.m.a. devido a formação do íon  $[^{13}C^{12}C_3H_{10}O]^+$ , com a presença de um  $^{13}C$  no sec-butanol, em acordo com a abundância isotópica de 1% do  $^{13}C$  na natureza. Para todos outros picos registrados no EM, consideramos serem formados somente por  $^{12}C$ , já que a contribuição de cátions com isótopos de carbono teria uma ínfima contribuição em suas abundâncias.

**Tabela 4.2:** Atribuição dos cátions formados na colisão de elétrons de 70 eV com o sec-butanol, abundâncias relativas, erro e sinal de fundo observados.

cátion	Massa	Dados do trabalho			NIST [50]	SDBS [51]
		u.m.a.	Abundância Relativa	Erro		
H <sup>+</sup>	1	3,08	0,295	51,23		
H <sub>2</sub> <sup>+</sup>	2	3,52	0,138	8,01		
H <sub>3</sub> <sup>+</sup>	3	0,03	0,004	0,51		
C <sup>+</sup>	12	0,24	0,013	6,61		
CH <sup>+</sup>	13	0,68	0,039	1,88		
CH <sub>2</sub> <sup>+</sup>	14	4,80	0,207	1,81		
CH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	15	23,67	0,703	1,17		1,7
CH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	16	1,78	0,182	18,33		
OH <sup>+</sup>	17	2,34	0,609	72,36		
H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	18	7,30	2,272	77,81	7,70	
H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	19	29,73	0,668	0,15	4,13	1,9
H <sub>2</sub> DO <sup>+</sup>	20	0,04	0,004	51,82		
C <sub>2</sub> <sup>+</sup>	24	0,06	0,009	3,89		
C <sub>2</sub> H <sup>+</sup>	25	0,64	0,026	1,65		
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> <sup>+</sup>	26	7,43	0,257	1,04		2,2
C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> <sup>+</sup>	27	37,34	0,833	1,25	21,77	10,4
CO <sup>+</sup> ou C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> <sup>+</sup>	28	10,41	0,262	9,34	5,05	7,4
CHO <sup>+</sup> ou	29	32,20	0,503	2,86	17,93	5,5
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup>						
CH <sub>2</sub> O <sup>+</sup> ou	30	1,52	0,039	2,82	1,18	
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> <sup>+</sup>						
CH <sub>2</sub> OH <sup>+</sup>	31	48,82	0,705	0,10	21,47	12,5
CH <sub>4</sub> O <sup>+</sup>	32	0,56	0,019	28,38	0,60	2,0
CH <sub>5</sub> O <sup>+</sup>	33	0,16	0,009	1,51		
CH <sub>6</sub> O <sup>+</sup>	34	0,050	0,0026	10,60		
CH <sub>7</sub> O <sup>+</sup>	35	0,006	0,002	6,81		
C <sub>3</sub> <sup>+</sup>	36	0,064	0,009	9,69		
C <sub>3</sub> H <sup>+</sup>	37	0,58	0,039	2,69		
C <sub>3</sub> H <sub>2</sub> <sup>+</sup>	38	1,11	0,074	2,48		1,1
C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> <sup>+</sup>	39	7,56	0,378	3,68		7,4
C <sub>2</sub> O <sup>+</sup> ou	40	1,22	0,054	5,59		1,3
C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> <sup>+</sup>						
C <sub>2</sub> HO <sup>+</sup> ou	41	30,75	1,090	4,32	11,71	19,6
C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup>						
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O <sup>+</sup> ou	42	3,14	0,145	8,80	2,67	1,8
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> <sup>+</sup>						
C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> ou	43	20,73	0,731	7,91	12,59	12,2
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> <sup>+</sup>						
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sup>+</sup> ou	44	21,01	0,375	1,19	8,58	7,1
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> <sup>+</sup>						
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O <sup>+</sup>	45	100,00		0,09	100	100,0
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O <sup>+</sup>	46	2,42	0,102	0,63	2,37	2,3
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O <sup>+</sup>	47	0,26	0,011	1,94		
C <sub>4</sub> <sup>+</sup>	48	0,02	0,003	9,34		
C <sub>4</sub> H <sup>+</sup>	49	0,13	0,006	4,21		
C <sub>4</sub> H <sub>2</sub> <sup>+</sup>	50	0,46	0,042	11,19		
C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> <sup>+</sup>	51	0,46	0,034	11,88		1,4
C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> <sup>+</sup> ou	52	0,22	0,022	10,49		
C <sub>3</sub> O <sup>+</sup>						
C <sub>4</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup> ou	53	0,77	0,061	10,59		1,8
C <sub>3</sub> HO <sup>+</sup>						

C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> <sup>+</sup> ou C <sub>3</sub> H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	54	0,73	0,081	16,33		
C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> <sup>+</sup> ou C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	55	3,79	0,386	18,84	2,51	6,2
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> <sup>+</sup> ou C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> O <sup>+</sup>	56	1,80	0,177	18,84	1,18	7,8
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> <sup>+</sup> ou C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> O <sup>+</sup>	57	3,47	0,561	34,45	3,42	4,3
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O <sup>+</sup>	58	1,18	0,073	9,33	0,74	
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> O <sup>+</sup>	59	32,64	1,350	0,063	20	29,6
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O <sup>+</sup>	60	1,11	0,061	1,40	1,04	1,1
C <sub>3</sub> H <sub>9</sub> O <sup>+</sup>	61	0,08	0,006	8,94		
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sup>+</sup>	72	0,52	0,054	16,76		
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> O <sup>+</sup>	73	2,23	0,152	1,22	1,15	2,6
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O <sup>+</sup>	74	0,72	0,049	2,0504	0,434	
<sup>13</sup> C <sup>12</sup> C <sub>3</sub> H <sub>10</sub> O <sup>+</sup>	75	0,04	0,002	28,30739		

Fonte: elaborado pelo autor.

Na Tabela 4.2, mostramos os 54 resultados obtidos das abundâncias registradas no EM. Destas, 29 foram comparadas com os dados reportados pelas bases de dados NIST [50] e SDBS [51]. Neste trabalho reportamos pela primeira vez a abundância da formação de 25 cátions. De um modo geral, a comparação de nossos dados com as abundâncias reportadas pelas duas bases de dados mostra certa concordância dentro da faixa de erro de nossas medidas. Observa-se 8 cátions com discrepâncias importantes nas abundâncias reportadas dos 29 resultados comparados, ou seja, aproximadamente 29% dos resultados com diferenças significativas nas abundâncias relativas. Estas discrepâncias foram registradas para os cátions com massas 15 u.m.a., 19 u.m.a., 27 u.m.a., 28 u.m.a., 31 u.m.a., 41 u.m.a., 43 u.m.a. e 44 u.m.a.. É importante destacar que os EM's reportados pelas bases NIST e SDBS foram registrados sob técnicas e condições experimentais distintas de pressão e temperatura daquelas aplicadas neste trabalho, o que pode explicar as discrepâncias observadas nas abundâncias registradas em nossos dados, uma vez que determinada técnica pode ser eficiente em certa região de massas do que em outras.

### 4.3 - Energias de Aparecimento (*Appearance Energies* - AE) de Fragmentos Iônicos do Sec-butanol

Neste trabalho, também estudamos e determinamos as Energias de Aparecimento (AE) dos fragmentos registrados com intensidades relativas (ou

abundâncias) superiores a 5 u.a. no EM do sec-butanol. Foram determinadas as AE's e coeficientes de Wannier para 16 fragmentos.

Define-se as AE's como a energia mínima para a formação de um fragmento iônico, envolvendo diretamente a energia de ionização da molécula [52]. Trabalhos que envolvem a determinação das AE's de fragmentos iônicos em Espectroscopia de Massas são recorrentes na literatura [7, 17, 41, 53, 54, 55], embora exista ainda um grande número de moléculas com dados inexistentes ou fragmentários publicados, o que é o caso da molécula do sec-butanol.

Na região dos limiares de formação de fragmentos iônicos de uma molécula, os sinais iônicos possuem baixa intensidade, e conseqüentemente, a determinação dos AE's é bastante trabalhosa. Diante disso, um modelo teórico adequado que prevê esses valores é a Lei de Wannier [56], originalmente proposta para o estudo do impacto de elétrons com o hidrogênio. A Lei de Wannier é considerada um modelo "semi-clássico" devido à sua construção através do tratamento clássico do problema de três corpos para o "caso quântico" da ionização de átomos por elétrons [56], sendo adaptada por diversos pesquisadores [57 - 63] até chegar em sua forma atual. Neste trabalho, aplicamos a Lei de Wannier estendida, que pode ser aplicada eficientemente para moléculas [7, 17, 41], para uma faixa de baixa energia em torno do valor real da AE para determinado fragmento, onde é observado um aumento do sinal registrado em curvas de fragmentação iônicas. Estas curvas são obtidas através do registro do sinal de formação de um íon específico, variando-se a energia de impacto de elétrons sob a moléculas em estudo. Neste caso, para a determinação das AE's, foram registradas estas curvas na região próximo aos limiares de formação dos íons, com alta resolução na energia de impacto dos elétrons (0,1 eV).

A Lei de Potência de Wannier aplicada para a determinação dos AE's e de expoentes de Wannier ( $p$ ) é baseada na função  $f(E)$  denominada de função de Wannier, dada por [63, 64]:

$$f(E) = \begin{cases} 0 & ; E < AE \\ c(E - AE)^p & ; E \geq AE \end{cases} \quad (4.1)$$

onde  $c$  é um fator de escala definido pelo ajuste,  $p$  o expoente de Wannier (também definido pelo ajuste e relacionado com o formato da curva),  $E$  a energia de impacto do elétron e  $AE$  representa a energia de aparecimento do fragmento iônico. Na equação (4.1), se a energia de impacto do elétron for inferior à energia de aparecimento de determinado fragmento,  $f(E) = 0$ , então conseqüentemente não haverá formação de cátions; se a energia de impacto do elétron for igual ou superior à energia de aparecimento de determinado fragmento, então  $f(E) = c(E - AE)^p$ , e com isso haverá produção de cátions.

Na determinação das AE's é necessário considerar a dispersão Gaussiana em energia dos elétrons incidentes sobre a molécula, dada por:

$$g(E) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} e^{-\frac{E^2}{2\sigma^2}} \quad (4.2)$$

Assim, o ajuste da curva experimental de fragmentação iônica aos efeitos da Lei de Wannier estendida, que descreve o processo de fragmentação iônica, modulado pela dispersão em energia do feixe incidente, é feito pela convolução destes dois efeitos, ou seja, das equações (4.1) e (4.2). A convolução das duas funções  $f$  e  $g$  é dada pela equação abaixo:

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

onde  $\tau$  é a variável que representa a região da convolução, que neste caso, para a determinação das AE's, fica:

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

$$(g * f)(E) = \int_{AE}^{+\infty} \frac{c}{\sqrt{2\pi}\sigma} e^{-\frac{(E-\tau)^2}{2\sigma^2}} \cdot (\tau - AE)^p d\tau \quad (4.3)$$

onde  $E$  foi substituído por  $E - \tau$  para refletir a variação de energia que ocorre na aquisição do dado experimental e no procedimento da convolução.

Na equação (4.3), a constante  $A$  está associada à largura a meia altura (FWHM) da dispersão da energia dos elétrons incidentes ( $A \equiv \frac{c}{\sqrt{2\pi}\sigma}$ ), que é aproximadamente 660 meV [14], levando ao valor de  $\sigma$  igual a 0,28 [14] e  $\tau$  a energia impacto dos elétrons  $E_0$  sobre o sec-butanol ( $\tau \equiv E_0$ ).

Reescrevendo a equação (4.3) tem-se a função utilizada para se realizar o ajuste dos dados experimentais à Lei de Wannier:

$$(g * f)(E) = \int_{AE}^{+\infty} A e^{-\frac{(E-\tau)^2}{2\sigma^2}} \cdot (E_0 - AE)^p d\tau \quad (4.4)$$

A determinação dos AE's é feita a partir do *software* computacional Origin [65] através de um ajuste não-linear por meio do algoritmo de Marquardt-Levenberg [15] com os dados experimentais obtidos neste trabalho.

O ajuste (ou *fitting*) feito pelo Origin utilizando a equação (4.4) é válido para cátions que apresentam um AE. Para cátions com dois AE's, o ajuste é feito através de duas integrais:

$$(g * f)(E) = \int_{AE_1}^{+\infty} A_1 e^{-\frac{(E-\tau)^2}{2\sigma^2}} \cdot (E_0 - AE_1)^{p_1} d\tau + \int_{AE_2}^{+\infty} A_2 e^{-\frac{(E-\tau)^2}{2\sigma^2}} \cdot (E_0 - AE_2)^{p_2} d\tau \quad (4.5)$$

As integrais das equações 4.4 e 4.5 são inseridas manualmente no Origin.

#### 4.4 - Energias de Aparecimento (AE's) dos fragmentos catiônicos do Sec-Butanol

As AE's de íons observados no EM do sec-butanol com intensidade relativa maior que 5, isto é, para 16 fragmentos, juntamente com os respectivos valores dos expoentes de Wannier, foram determinadas aplicando-se o procedimento descrito na sessão anterior e estão listados na Tabela 4.3. Verifica-se nessa tabela que, para os cátions com massas 15 u.m.a. ( $CH_3^+$ ), 28 u.m.a. ( $CO^+$  ou  $C_2H_4^+$ ), 29 u.m.a. ( $CHO^+$  ou  $C_2H_5^+$ ) e 43 u.m.a. ( $C_2H_3O^+$  ou  $C_3H_7^+$ ), foram encontrados dois valores distintos de AE's, que pode ser atribuído à formação deste cátion através de mecanismos de fragmentação diferentes. Algumas massas sugeriram mais de uma estrutura molecular possível: 28 u.m.a. ( $CO^+$  ou  $C_2H_4^+$ ), 29 u.m.a. ( $CHO^+$  ou  $C_2H_5^+$ ), 41 u.m.a. ( $C_2HO^+$  ou  $C_3H_5^+$ ), 43 u.m.a. ( $C_2H_3O^+$  ou  $C_3H_7^+$ ) e 44 u.m.a. ( $C_2H_4O^+$  ou  $C_3H_8^+$ ). Entretanto, a técnica utilizada neste trabalho não permite determinar qual composto de fato se refere ao respectivo fragmento iônico. A Tabela 4.3 apresenta ainda a comparação de nossas AE's com diferentes dados reportados pela base NIST para os fragmentos com

massas 44 u.m.a., 45 u.m.a. e 59 u.m.a., observando-se excelente concordância entre os resultados, dentro da margem de erro. Todas as 12 demais AE's determinadas neste trabalho são inéditas. A energia de ionização do sec-butanol ( $C_4H_{10}^+$ ), com massa 74 u.m.a., encontrada neste trabalho foi de  $9.98 \pm 0,08$  eV, em excelente concordância dentro da margem de erro, com os valores  $9,88 \pm 0,03$  eV reportado pela base NIST.

**Tabela 4.3:** Valores dos AE's e expoentes de Wannier para os cátions mais intensos. Fonte: elaborado pelo autor.

Massa (u.m.a.)	Cátion	Este trabalho (eV)	$p$	NIST [50] (eV)
14	$CH_2^+$	$14,85 \pm 0,21$	$1,63 \pm 0,18$	
15	$CH_3^+$	$9,99 \pm 0,39$	$1,08 \pm 0,22$	
		$13,95 \pm 0,62$	$2,21 \pm 0,22$	
18	$H_2O^+$	$12,62 \pm 0,14$	$1,68 \pm 0,16$	
19	$H_3O^+$	$13,36 \pm 0,09$	$2,57 \pm 0,11$	
26	$C_2H_2^+$	$11,48 \pm 0,12$	$1,63 \pm 0,19$	
27	$C_2H_3^+$	$13,89 \pm 0,14$	$2,51 \pm 0,11$	
28	$CO^+$ ou $C_2H_4^+$	$11,76 \pm 0,37$	$1,52 \pm 0,42$	
		$14,28 \pm 0,17$	$1,07 \pm 0,17$	
29	$CHO^+$ ou $C_2H_5^+$	$13,32 \pm 0,22$	$1,48 \pm 0,34$	
		$15,25 \pm 0,17$	$1,05 \pm 0,20$	
31	$CH_2OH^+$	$12,91 \pm 0,05$	$1,60 \pm 0,01$	
39	$C_3H_3^+$	$10,71 \pm 0,11$	$1,88 \pm 0,01$	
41	$C_2HO^+$ ou $C_3H_5^+$	$12,34 \pm 0,06$	$1,82 \pm 0,06$	
43	$C_2H_3O^+$ ou $C_3H_7^+$	$12,26 \pm 0,25$	$1,38 \pm 0,38$	
		$14,16 \pm 0,22$	$1,03 \pm 0,25$	
44	$C_2H_4O^+$ ou $C_3H_8^+$	$10,35 \pm 0,04$	$1,60 \pm 0,06$	10,12 $10,20 \pm 0,02$
45	$C_2H_5O^+$	$10,93 \pm 0,05$	$1,70 \pm 0,11$	10,22 $10,22 \pm 0,08$ 10,18
59	$C_3H_7O^+$	$10,98 \pm 0,07$	$1,63 \pm 0,09$	$10,14 \pm 0,02$ $10,18 \pm 0,08$ 10,24 10,18 10,7 10,22
74	$C_4H_{10}O^+$	$9,98 \pm 0,08$	$1,22 \pm 0,08$	$9,88 \pm 0,07^{(a)}$ $9,88 \pm 0,03^{(b)}$ $9,88^{(c,d)}, 10,23^{(e)}$ $10,35 \pm 0,03^{(f)}$

(a) Bowen, R.D.; Maccoll, A., *Org. Mass Spectrom.* **19**, 379 (1984).

(b) Shao, J.D.; Baer, T.; Lewis, D.K., *J. Phys. Chem.*, **92**, 5123 (1988).

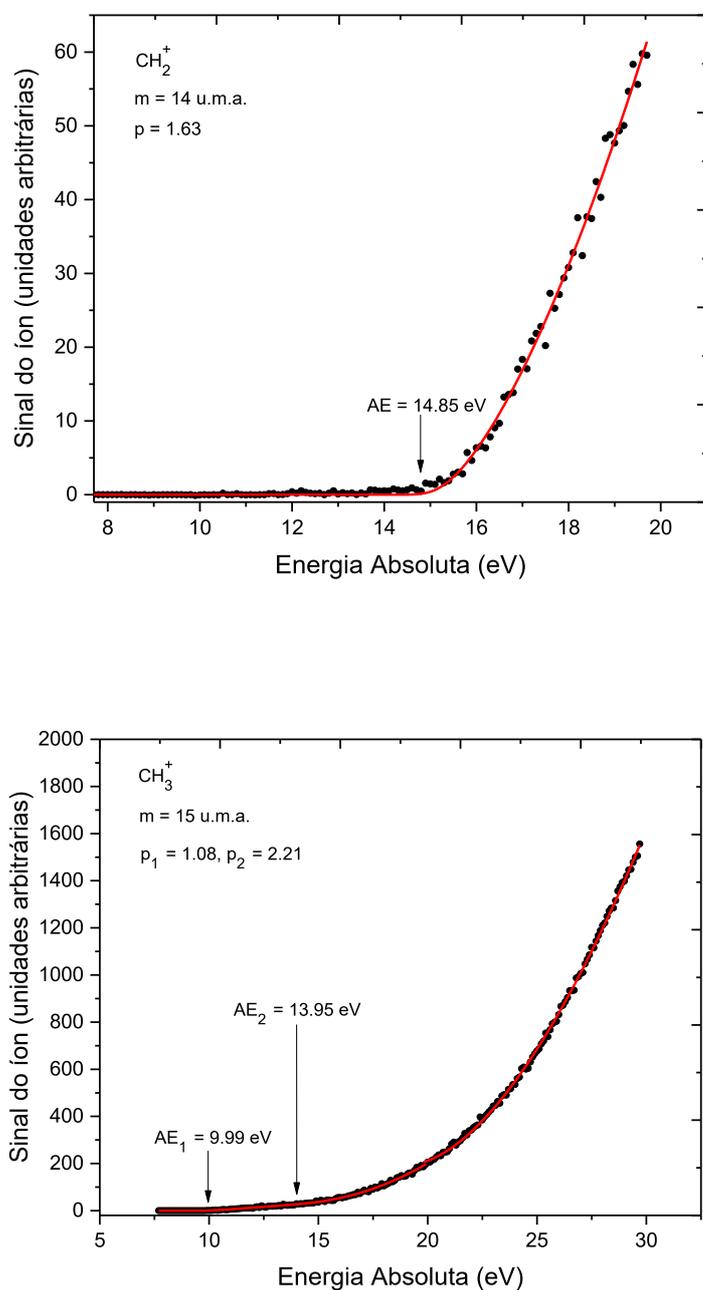
(c) Holmes, J.L.; Burgers, P.C.; Mollah, Y.A., *Org. Mass Spectrom.* **17**, 127 (1982).

(d) Holmes, J.L.; Fingas, M.; Lossing, F.P., *Can. J. Chem.*, **59**, 80 (1981).

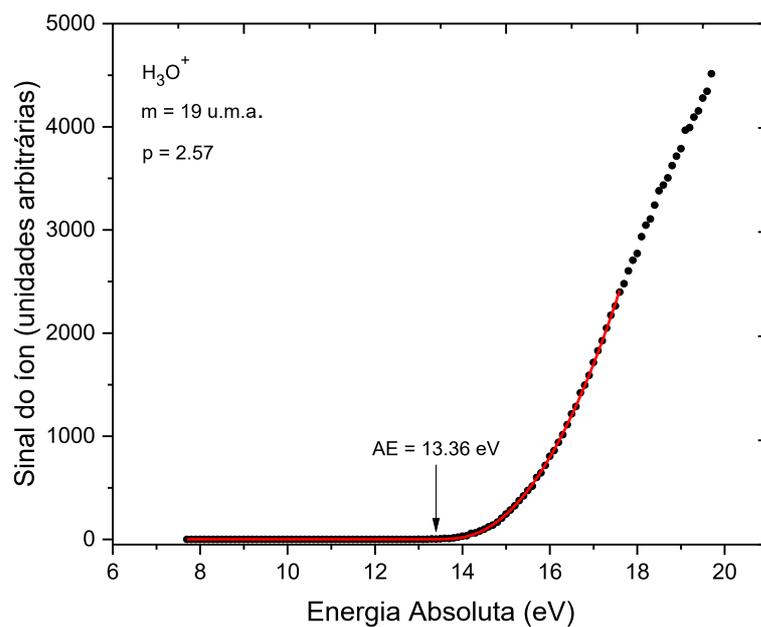
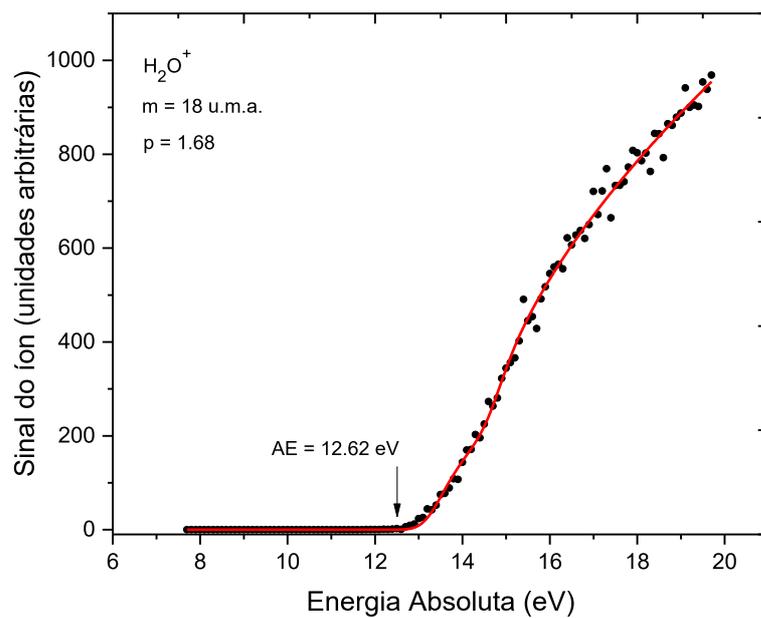
(e) Benoit, F.M.; Harrison, A.G., *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 3980 (1977).

(f) Peel, J.B.; Willett, G.D., *Aust. J. Chem.*, **28**, 2357 (1975).

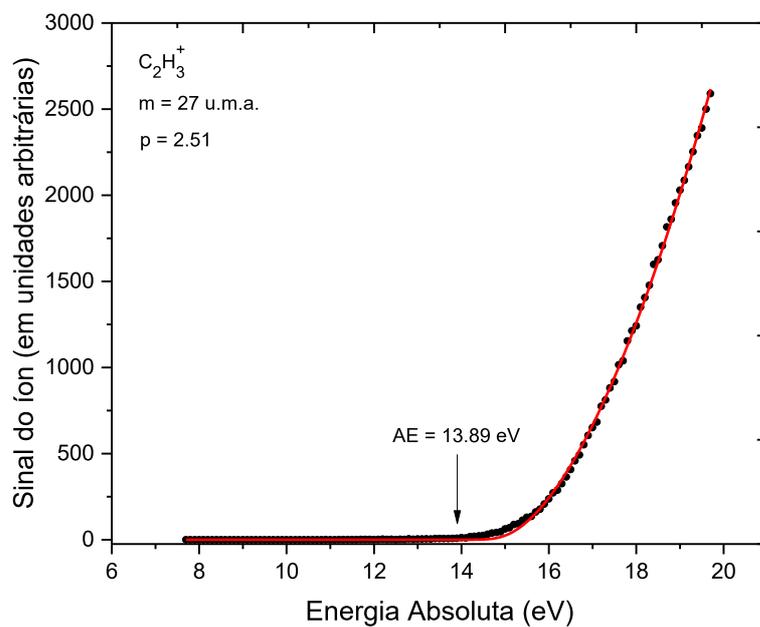
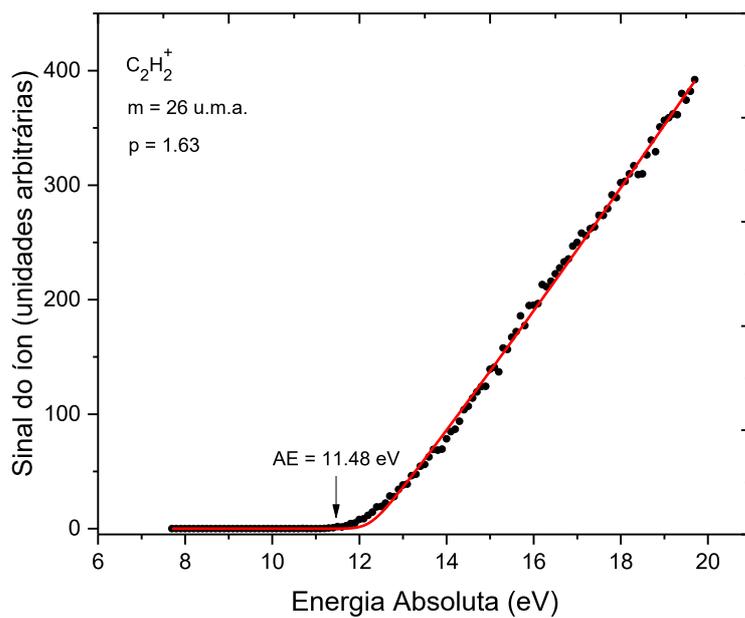
Nas figuras 4.4 a 4.11, estão apresentados os ajustes dos dados das curvas de fragmentação iônica com a função de Wannier, conforme descrito na seção anterior.



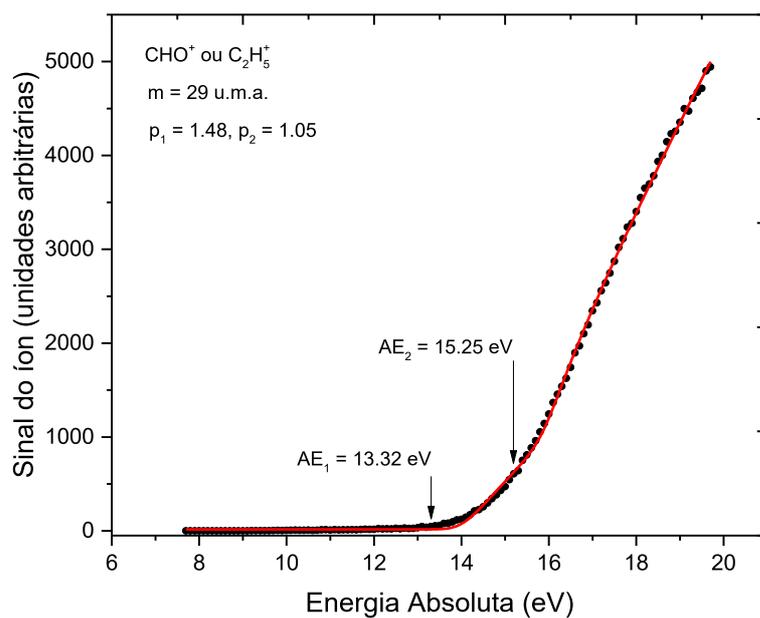
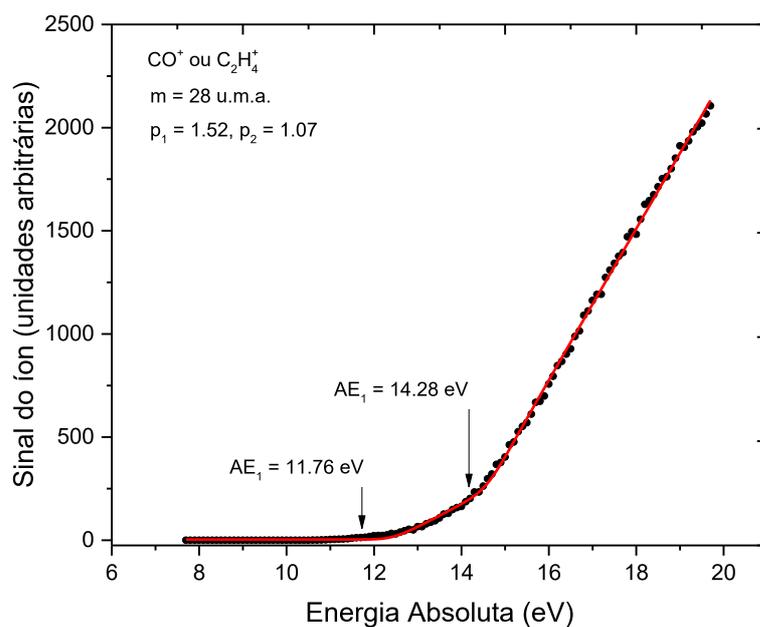
**Figura 4.4:** AE's dos fragmentos catiônicos do sec-butanol com massas 14 u.m.a. e 15 u.m.a.. Observa-se uma excelente concordância entre os dados experimentais e o ajuste de curva obtido aplicando-se a Lei de Wannier estendida. Fonte: elaborado pelo autor.



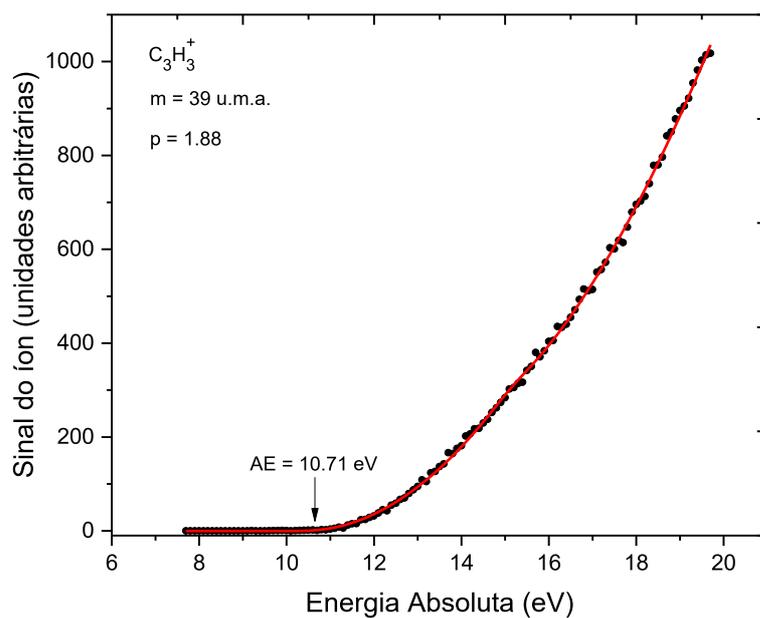
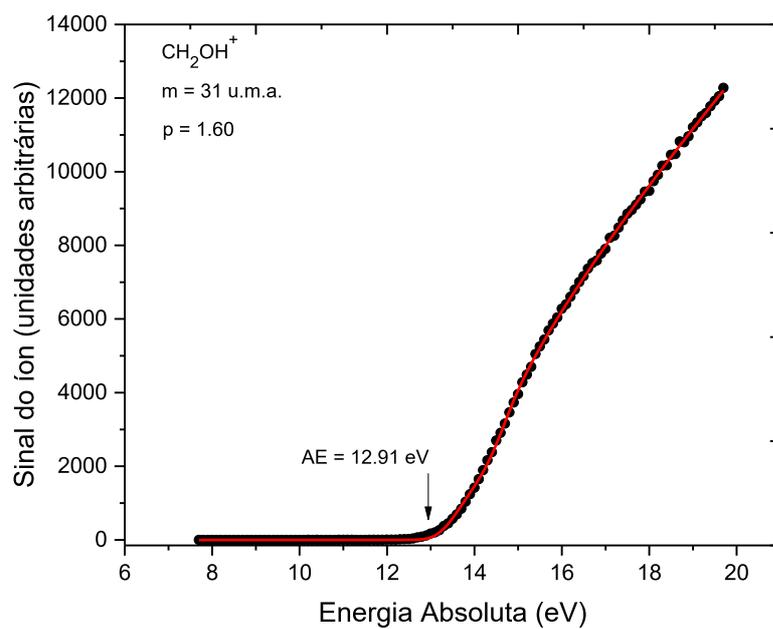
**Figura 4.5:** AE's dos fragmentos catiônicos do sec-butanol com massas 18 u.m.a. e 19 u.m.a..  
 Observa-se uma excelente concordância entre os dados experimentais e o ajuste de curva obtido  
 aplicando-se a Lei de Wannier estendida. Fonte: elaborado pelo autor.



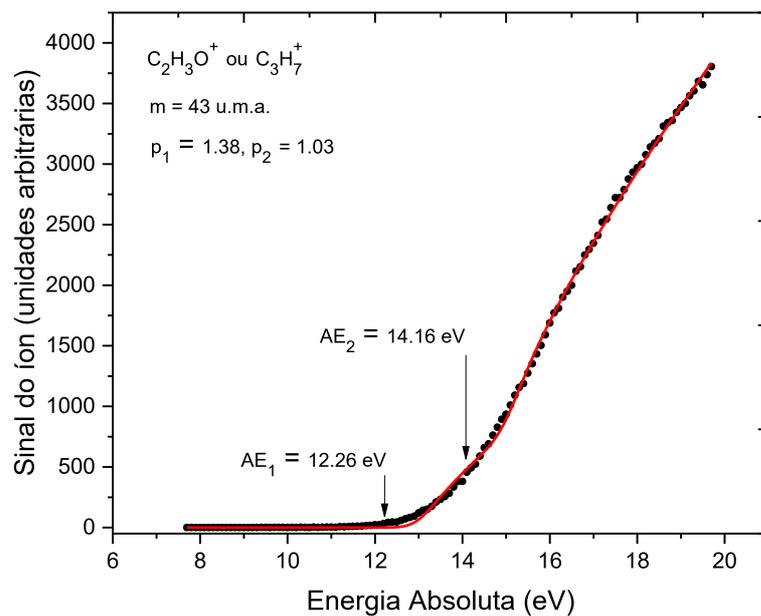
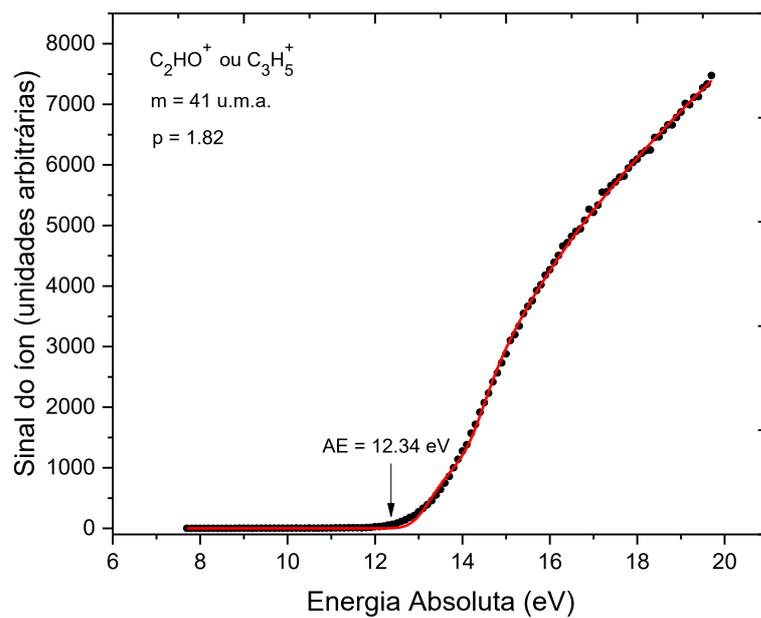
**Figura 4.6:** AE's dos fragmentos catiônicos do sec-butanol com massas 26 u.m.a. e 27 u.m.a..  
 Observa-se uma excelente concordância entre os dados experimentais e o ajuste de curva obtido  
 aplicando-se a Lei de Wannier estendida. Fonte: elaborado pelo autor.



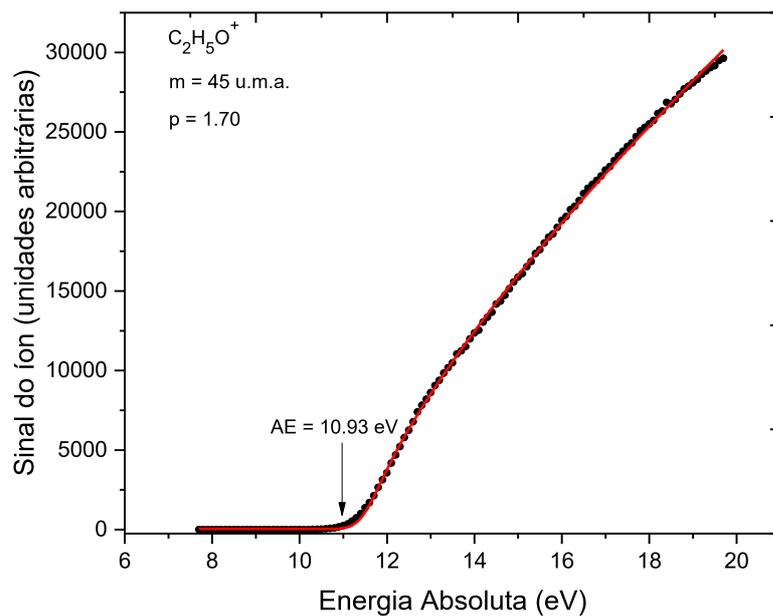
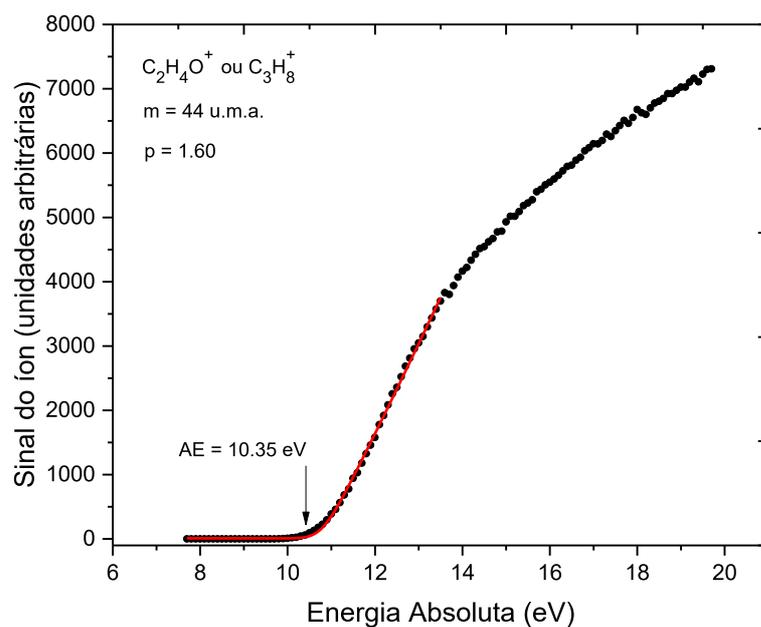
**Figura 4.7:** AE's dos fragmentos catiônicos do sec-butanol com massas 28 u.m.a. e 29 u.m.a..  
 Observa-se uma excelente concordância entre os dados experimentais e o ajuste de curva obtido aplicando-se a Lei de Wannier estendida. Fonte: elaborado pelo autor.



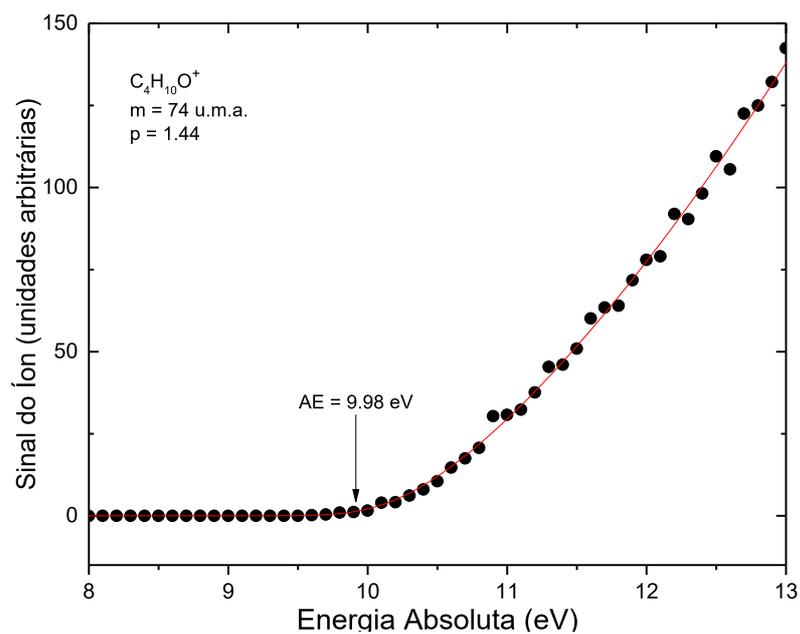
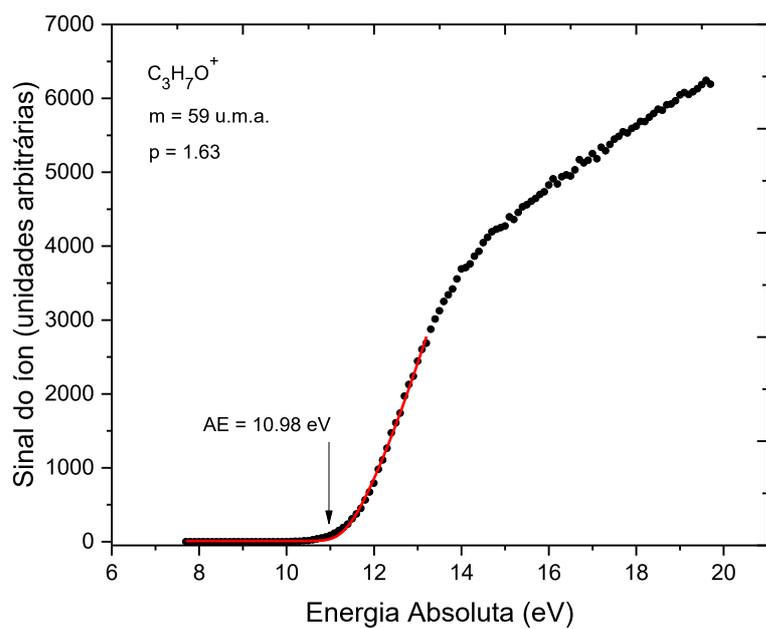
**Figura 4.8:** AE's dos fragmentos catiônicos do sec-butanol com massas 31 u.m.a. e 39 u.m.a..  
 Observa-se uma excelente concordância entre os dados experimentais e o ajuste de curva obtido aplicando-se a Lei de Wannier estendida. Fonte: elaborado pelo autor.



**Figura 4.9:** AE's dos fragmentos catiônicos do sec-butanol com massas 41 u.m.a. e 43 u.m.a.. Observa-se uma excelente concordância entre os dados experimentais e o ajuste de curva obtido aplicando-se a Lei de Wannier estendida. Fonte: elaborado pelo autor.



**Figura 4.10:** AE's dos fragmentos catiônicos do sec-butanol com massas 44 u.m.a. e 45 u.m.a.. Observa-se uma excelente concordância entre os dados experimentais e o ajuste de curva obtido aplicando-se a Lei de Wannier estendida. Fonte: elaborado pelo autor.



**Figura 4.11:** AE's dos fragmentos catiônicos do sec-butanol com massas 59 u.m.a. e 74 u.m.a.. Observa-se uma excelente concordância entre os dados experimentais e o ajuste de curva obtido aplicando-se a Lei de Wannier estendida. Fonte: elaborado pelo autor.

A varredura de energia (fixando-se a massa de interesse) compreendeu valores de 8 a 20 eV, exceto para o cátion de massa 15 u.m.a., onde tal varredura compreendeu valores de 8 a 30 eV. Para a aquisição dos AE's, foram necessárias de 20 a 30 varreduras. Ao realizar o ajuste pelo *software*, levou-se em consideração a faixa de 2 a 3 eV em torno do valor de AE. Primeiramente, realiza-se a tentativa de *fitting* para 1 AE (equação 4.4). Não sendo possível, realiza-se a tentativa de *fitting* para 2 AE's através da equação 4.5.

Os valores de AE's encontrados para o sec-butanol neste trabalho estão comparados na Tabela 4.4 com os valores reportados para o 1-butanol [7] em um trabalho anterior realizado no LEAM. A energia de formação da maioria dos fragmentos iônicos para os dois álcoois é semelhante, se destacando apenas alguns íons onde se observa um valor maior de AE, o que implica em uma energia maior necessária para a fragmentação que o gerou.

**Tabela 4.4:** Comparação os valores de AE's dos fragmentos iônicos obtidos a partir da 1-butanol e sec-butanol. Fonte: elaborado pelo autor.

Massa (u.m.a.)	Cátions	AE 1-butanol (eV)	AE sec-butanol (eV)
14	CH <sub>2</sub> <sup>+</sup>	15,27 ± 0,12	14,85 ± 0,21
15	CH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	10,16 ± 0,13 14,56 ± 0,10	9,99 ± 0,39 13,95 ± 0,62
26	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> <sup>+</sup>	11,60 ± 0,07	11,48 ± 0,12
27	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> <sup>+</sup>	13,63 ± 0,05	13,89 ± 0,14
28	CO <sup>+</sup> ou C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> <sup>+</sup>	10,94 ± 0,03 12,34 ± 0,11	11,76 ± 0,37 14,28 ± 0,17
29	CHO <sup>+</sup> ou C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup>	8,91 ± 0,13 12,57 ± 0,10	13,32 ± 0,22 15,25 ± 0,17
31	CH <sub>2</sub> OH <sup>+</sup>	11,76 ± 0,02	12,91 ± 0,05
39	C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> <sup>+</sup>	10,71 ± 0,09	10,71 ± 0,11
41	C <sub>2</sub> HO <sup>+</sup> ou C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup>	8,09 ± 0,46	12,34 ± 0,06
43	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> ou C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> <sup>+</sup>	11,65 ± 0,03	12,26 ± 0,25 14,16 ± 0,22
44	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sup>+</sup> ou C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> <sup>+</sup>	10,67 ± 0,02 12,11 ± 0,07	10,35 ± 0,04
45	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O <sup>+</sup>	11,72 ± 0,01 13,16 ± 0,20	10,93 ± 0,05
59	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> O <sup>+</sup>	11,24 ± 0,11	10,98 ± 0,07
74	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O <sup>+</sup>	10,27 ± 0,03	9,98 ± 0,08

Observa-se na Tabela 4.4 algumas discrepâncias nos valores da AE's do 1-butanol e o sec-butanol. Valores menores de AE's evidenciam uma maior facilidade na fragmentação iônica, uma característica desejável no processo de ignição de motores movidos a combustão interna onde se deseja uma grande taxa de fragmentação molecular, maximizando a energia liberada. Outra característica interessante é que foi observado para a massa 43 u.m.a. dois valores de AE para sec-butanol e somente um para o 1-butanol, deixando claro que um dos cátions elencado na tabela para esta massa não é formado. Já para as massas 44 u.m.a. e 45 u.m.a., isso se inverte, sendo observado dois valores de AE's para o 1-butanol e apenas um para o sec-butanol, levando a mesma conclusão apontada anteriormente.

Um estudo mais detalhado, aplicando outras técnicas, poderia fornecer informações mais detalhadas sobre a identidade dos cátions formados na colisão de elétrons com cada álcool.

## CAPÍTULO 5

### CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS FUTURAS

---

Neste trabalho, foi registrado o Espectro de Massas (EM) do sec-butanol ( $C_4H_{10}O$ ), bem como determinado as Energias de Aparecimento (AE's) e expoentes de Wannier de fragmentos iônicos de fragmentos catiônicos formados na colisão de elétrons com este álcool. O espectro foi registrado para uma energia de impacto de elétrons de 70 eV, com uma resolução em massa de 1 u.m.a., onde foram observados 54 picos de fragmentos iônicos na região de massas 1 u.m.a. - 81 u.m.a. O espectro obtido possui boa concordância com os poucos dados das principais bases de dados da literatura, a NIST [50] e a SDDBS - Mass [51]. O pico mais intenso registrado no EM, denominado pico base, foi observado para a massa 45 u.m.a. e atribuído a formação do cátion  $C_2H_5O^+$ . As abundâncias relativas dos cátions formados foram determinadas em função do pico mais intenso, para o qual foi atribuído uma intensidade igual a 100 unidades. O íon pai, devido a ionização simples da molécula do sec-butanol ( $C_4H_{10}O^+$ ), foi observado para a massa 74 u.m.a. Não foi registrado íons duplamente carregados no EM, uma vez que suas abundâncias relativas são em geral uma ordem de grandeza menor que a do íon pai (no caso do presente trabalho, 0,72), sendo então muito pequenas para serem registradas no espectro.

A formação dos cátions também foi estudada registrando-se suas curvas de fragmentação iônica. A Lei de Wannier estendida foi utilizada no trabalho para a determinação das AE's dos cátions formados com maiores intensidade no EM (isto é, com intensidades relativas superiores a 5 u.a.). Estas determinações revelaram que alguns cátions possuem dois valores de AE's e dois valores de expoentes de Wannier (15 u.m.a., 28 u.m.a., 29 u.m.a. e 43 u.m.a) indicando diferentes mecanismos que levam as suas formações. Também foi observado a formação de picos no EM devido a formação de diferentes isômeros de um fragmento (41 u.m.a, 43 u.m.a e 44 u.m.a). Os valores de AE's e expoentes de Wannier para o sec-butanol possuem semelhança com os valores obtidos para

o 1-butanol [7] em uma comparação com trabalhos anteriores publicados pelo LEAM.

A literatura reporta dados experimentais sobre a fragmentação iônica do sec-butanol de forma bastante fragmentária, e este trabalho cumpriu o papel de colaborar no estudo deste álcool com potencial aplicação como biocombustível.

A investigação da fragmentação do sec-butanol forneceu importantes dados para compreender os processos de formação de cátions, podendo com isso ser aplicado para aperfeiçoar tecnologias já existentes, assim como para a proposição de novas aplicações de biocombustíveis menos agressivos ao meio ambiente.

Como perspectivas futuras, este estudo pode ser estendido para a detecção e determinação das seções de choque e AE's de ânions. Espera-se que este presente trabalho seja um ponto de partida para futuras pesquisas mais aprofundadas com o objetivo de aperfeiçoar e criar novas tecnologias sustentáveis.

## REFERÊNCIAS

---

- [1] Lopes, M. Cristina A.; Pires, Wesley A. D.; Nixon, Kate L.; Amorim, Raony A. A.; da Silva, Daniel G. M.; Fernandes, Anne C. P.; Ghosh, Santunu; Jones, Darryl B.; Campbell, Laurence; Neves, Rafael F. C.; Duque, Humberto V.; García, Gustavo; Blanco, Francisco and Brunger, Michael J. (2020). The European Physical Journal D **74** (2020) 88.
- [2] L. Campbell, M. J. Brunger, Int. Rev. Phys. Chem. **35** (2016) 297.
- [3] M. A. Ridenti, J. A. Filho, M. J. Brunger, R. F. da Costa, M.T. do N. Varella, M. H. F. Bettega, M. A. P. Lima, Eur. Phys. J. D **70** (2016) 161.
- [4] M. C. Fuss, L. Ellis-Gibblings, D. B. Jones, M. J. Brunger, F. Blanco, A. Muñoz, P. Limão-Vieira, G. Garcia, J. Appl. Phys. **117** (2015) 214701.
- [5] M. J. Brunger, Int. Rev. Phys. Chem. **36** (2017) 333.
- [6] A. K. Agarwal, Prog. Energy Combust. Sci. **33** (2007) 233.
- [7] AMORIM, R. A. A. Fragmentação Iônica por Impacto de Elétrons do 1-butanol. 2018. 72 f. Dissertação (Mestrado em Física) - Departamento de Física, Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora.
- [8] Biofuels the fuel of the future. <<http://biofuel.org.uk/>>. Acesso em 24/11/2021.
- [9] P. Oßwald, H. Güldenber, K. Kohse-Höinghaus, B. Yang, T. Yuan and F. Qi, Combustion and Flame **158** (2011) 2.
- [10] J. F. Lemes, A. C. C. de Souza, Análise Preliminar do Uso do Biobutanol como Combustível Veicular. Evento: ENPEX, 299, 2015.
- [11] N.C. Jones, S.V. Hoffmann and D. Field. Molecular Physics (2015) 2197-2203.
- [12] M. H. F. Bettega, C. Winstead and V. McKoy, Phys. Rev. A **82** (2010) 062709.
- [13] R. A. Friedel, J. L. Shultz, and A. G. Sharkey, Anal. Chem. **28** (1956) 926.

- [14] W.A.D. Pires, K.L. Nixon, S. Ghosh, R.A.A. Amorim, R.F.C. Neves, H.V. Duque, D.G.M. da Silva, D.B. Jones, M.J. Brunger, M.C.A. Lopes, *Int. J. Mass Spectrometry* **430** (2018) 158.
- [15] D. W. Marquardt, *SIAM Journal on Applied Mathematics*. **11** (1963): 431-441.
- [16] K. Fedus, C. Navarro, L. R. Hargreaves, M. A. Khakoo, F. M. Silva, M. H. F. Bettega, C. Winstead, and V. McKoy, *Phys. Rev. A* **90** (2014) 032708.
- [17] PIRES, W. A. D. Ionização e Fragmentação Iônica dos Álcoois Primários Metanol e Etanol. 2016. 89 f. Dissertação (Mestrado em Física) - Departamento de Física, Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora.
- [18] Pubchem. <<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/sec-butanol>>. Acesso em 24/11/2021.
- [19] C. J. Joachain, *Quantum Collision Theory*. General Physics Amsterdam, North Holland, 1975.
- [20] PAVIA, D. L.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G. S.; VYVYAN, J. R.. Introdução à Espectroscopia. Tradução da 4ª edição norte-americana. Cengage Learning, 2010.
- [21] John R. Taylor, *Mecânica Clássica*. Tradução da edição norte-americana, University Science Books, 2005.
- [22] C. R. Arumainayagam, H. L. Lee, R. B. Nelson, D. R. Haines, R. P. Gunawardane, *Surf. Sci. Rep.* **65** (2010) 1 - 44.
- [23] C. Dass, *Fundamentals of Contemporary Mass Spectrometry*. John Wiley & Sons, Hoboken, New Jersey, 2007.
- [24] “Nobel Prize in Physics 1911”. Nobelprize.org. <<https://www.nobelprize.org/prizes/physics/1911/summary/>>. Acesso em 06/07/2022.
- [25] “Nobel Prize in Physics 1906”. Nobelprize.org. <<https://www.nobelprize.org/prizes/physics/1906/summary/>>. Acesso em 06/07/2022.

- [26] HALLIDAY, D; RESNICK, R, WALKER, J. Fundamentos de Física - Eletromagnetismo. Tradução Ronaldo Sérgio de Biasi. - 10. ed. - Rio de Janeiro: LTC, 2016.
- [27] S. Lundqvist, Nobel Lectures in Physics 1901-1921. World Scientific, Singapore, 1998.
- [28] “Nobel Prize in Chemistry 1922“. Nobelprize.org.  
<<https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/1922/summary/>>. Acesso em 08/07/2022.
- [29] N. C THOMAS, Early History of spectroscopy. J. Chem. Education **68** (8) 631 (1991).
- [30] “Nobel Prize in Physics 1989“. Nobelprize.org.  
<[http://www.nobelprize.org/nobel\\_prizes/physics/laureates/1989/](http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/1989/)>. Acesso em 08/07/2022.
- [31] “Nobel Prize in Chemistry 2002“. Nobelprize.org.  
<<https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/2002/summary/>>. Acesso em 08/07/2022.
- [32] A.G. Fragkaki e cols., International Journal of Mass Spectrometry **285** (2009) 58 - 69.
- [33] P. G. Lokhov e cols. International Journal of Mass Spectrometry **309** (2012) 200 - 205.
- [34] José C.J.M.D.S Menezes e cols, International Journal of Mass Spectrometry 343–344 (2013) 1 - 8.
- [35] Steven H. Hoke II e cols, International Journal of Mass Spectrometry **212** (2001) 135 - 196.
- [36] Dan Liu e cols., International Journal of Mass Spectrometry **374** (2014) 20 - 25.
- [37] Victor A. Mikhailov e cols, International Journal of Mass Spectrometry **420** (2017) 43 - 50.
- [38] Tao Jiang e cols, International Journal of Mass Spectrometry 399–400 (2016) 33 - 39.

- [39] Chunping Wu e cols, International Journal of Mass Spectrometry **377** (2015) 728 - 735.
- [40] J. O. W. Vega Bustillos, A. Sassine, R. March, A Espectrometria de Massas Quadrupolar. ScorTecci, São Paulo, Brasil, 2003.
- [41] FERNANDES, A. C. P. Ionização por impacto de elétrons da L-Carvona: Determinação de limiares de energia de formação de cátions e expoentes de Wannier. 2019. 72 f. Dissertação (Mestrado em Física) - Departamento de Física, Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora.
- [42] Hiden Analytical: <<https://www.hidenanalytical.com/>>. Acesso em 21/03/2020.
- [43] H. Deutsch, K. Becker, S. Matt, T. D. Märk, Int. J. Mass Spectrom. **197** (2000) 37 - 69.
- [44] D. L. Hildenbrand, Int. J. Mass Spectrom. **197** (2000) 237 - 242.
- [45] H. M. Rosenstock, Int. J. Mass Spectrom. **20** (1976) 139 - 190.
- [46] G. H. WANNIER, Phys. Rev. **90** (1953) 817.
- [47] CETESB - Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. <[https://sistemasinter.cetesb.sp.gov.br/produtos/ficha\\_completa1.asp?consulta=%C3%81LCOOL%20sec%20-%20BUT%C3%8DLICO](https://sistemasinter.cetesb.sp.gov.br/produtos/ficha_completa1.asp?consulta=%C3%81LCOOL%20sec%20-%20BUT%C3%8DLICO)>. Acesso em 02/12/2021.
- [48] Sigma Aldrich. <<https://www.sigmaaldrich.com/BR/pt>>. Acesso em 03/12/2021.
- [49] MDC Vacuum Products. <<http://www.mdcvacuum.com>>. Acesso em 03/12/2021.
- [50] NIST WebBook. <<https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=78-92-2>>. Acesso em 20/04/2022.
- [51] SBDS-Mass <<https://sdb.sdb.aist.go.jp/sdb/cgi-bin/landingpage?sdbno=507>>. Acesso em 20/04/2022.
- [52] PAVIA D. L, et al. Introdução à Espectroscopia. 4ª edição. São Paulo: 2010. Cengage Learning. p. 401 - 402.

- [53] J. Laskin, J. M. Behm, K. R. Lykke, C. Lifshitz, Chem. Phys. Lett. **252** (1996) 277.
- [54] P. Scheier, B. Dünser, R. Wörgötter, M. Lezius, R. Robl, T. D. Märk, Int. J. Mass Spectrom. and Ion Proc. **138** (1994) 77.
- [55] R. Wörgötter, B. Dünser, P. Scheier, T. D. Märk, J. Chem. Phys. **101** (1994) 8674.
- [56] G. H. WANNIER, Phys. Rev. **90** (1953) 817.
- [57] A. R. P. Rau, Phys. Rev. A **4** (1971) 207.
- [58] A. Temkin, Y. Hahn, Phys. Rev. A **9** (1974) 708.
- [59] I. Bray, A. T. Stelbovics, Phys. Rev. Lett. **70** (1993) 746.
- [60] J. M. Rost, Phys. Rev. Lett. **72** (1994) 1998.
- [61] N. Miyashita, D. Kato, S. Watanabe, Phys. Rev. A **59** (1999) 4385.
- [62] H. Klar, Z. Phys. A At. Nucl. **307** (1982) 75-81.
- [63] T. Fiegele, G. Hanel, I. Torres, M. Lezius, T. D. Märk, *J. Phys. B At. Mol. Opt. Phys.* **33** (2000) 4263.
- [64] S. Matt, O. Echt, R. Wörgötter, V. Grill, P. Scheier, C. Lifshitz, T. D. Märk, Chem. Phys. Lett. **264** (1997) 149-156.
- [65] Origin: <<https://www.originlab.com/>>. Acesso em 20/04/2022.