



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE JUIZ DE FORA – UFJF**

**Departamento de Física**

**Orlando Luiz de Oliveira Júnior**

**Fragmentação Iônica do Isobutanol: Espectro de Massas e  
Energias de Aparecimento**

**JUIZ DE FORA – MG, 2024**



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE JUIZ DE FORA – UFJF**

**Departamento de Física**

**Fragmentação Iônica do Isobutanol: Espectro de Massas e  
Energias de Aparecimento**

**Orlando Luiz de Oliveira Júnior**

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

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

**JUIZ DE FORA – MG, 2024**

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

Júnior, Orlando Luiz de Oliveira.

Fragmentação Iônica do Isobutanol: Espectro de Massas e Energias de Aparecimento / Orlando Luiz de Oliveira Júnior. -- 2024. 85 f. : il.

Orientadora: Maria Cristina Andreolli Lopes  
Dissertação (mestrado acadêmico) - Universidade Federal de Juiz de Fora, Instituto de Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação em Física, 2024.

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

**Orlando Luiz de Oliveira Júnior**

**Fragmentação Iônica do Isobutanol: Espectro de Massas e Energias de Aparecimento**

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 05 de fevereiro de 2024.

**BANCA EXAMINADORA**

**Profa. Dra. Maria Cristina Andreolli Lopes** - Orientadora  
Universidade Federal de Juiz de Fora

**Prof. Dr. Luis Argel Poveda Calviño**  
Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais

**Prof. Dr. Welber Gianini Quirino**  
Universidade Federal de Juiz de Fora

Juiz de Fora, 23/01/2024.



Documento assinado eletronicamente por **Maria Cristina Andreolli Lopes, Membro**, em 05/02/2024, às 15:39, 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 **Welber Gianini Quirino, Membro**, em 05/02/2024, às 15:46, 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 **Luis Argel Poveda Calvino, Usuário Externo**, em 15/02/2024, às 09:35, 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-Ufjf ([www2.ufjf.br/SEI](http://www2.ufjf.br/SEI)) através do ícone Conferência de Documentos, informando o código verificador **1675692** e o código CRC **085B9D65**.

---

“A menos que modifiquemos a nossa maneira de pensar,  
não seremos capazes de resolver os problemas causados  
pela forma como nos acostumamos a ver o mundo.”

Albert Einstein

Dedico este trabalho primeiramente a Deus, por estar sempre ao meu lado; à minha orientadora Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Maria Cristina Andreolli Lopes; aos meus pais Orlando e Heloísa; à minha irmã Letícia; à minha avó Vilma e meu avô Sebastião; ao meu amigo de laboratório Raony; aos meus familiares e amigos por todo apoio e motivação, essenciais para o êxito deste trabalho.

## AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus por ter me iluminado e amparado nos momentos difíceis e, por ter permitido que este trabalho fosse concretizado.

Principalmente à minha estimada orientadora Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Maria Cristina Andreolli Lopes, pela oportunidade e honra em fazer parte deste trabalho, os ensinamentos e lições, a paciência e dedicação, e o comprometimento com a formação profissional de excelência.

Aos colegas do LEAM (Laboratório de Espectroscopia Atômica e Molecular) da UFJF, em especial ao meu amigo Raony pelo suporte e aprendizado, essenciais para elaboração desta dissertação, aos demais, pelas contribuições anteriores que possibilitaram como sequência o desenvolvimento deste trabalho.

Aos professores da Pós-graduação em Física da UFJF, por todo conhecimento transmitido ao longo do mestrado, contribuindo para minha formação profissional.

Aos meus pais Orlando e Heloísa, à minha irmã Letícia, por terem me apoiado e motivado em todos os momentos, e que foram essenciais para minha formação.

A minha avó Vilma (*in memoriam*), por sempre ter me incentivado e apoiado em todas as decisões, e ao meu avô Sebastião.

Aos meus amigos e familiares por todos os momentos e experiências vivenciados durante esta jornada.

Ao Domingos secretário da Pós-Graduação em Física, por todo empenho, paciência e dedicação, desenvolvendo um trabalho de excelência para o crescimento e desenvolvimento profissional dos alunos.

A CAPES pela bolsa de mestrado. Ao CNPQ, FAPEMIG e FINEP pelo apoio material ao LEAM.

Ao Departamento de Física e a UFJF, pela oportunidade e infraestrutura disponibilizada.

## SUMÁRIO

---

<b>Lista de Figuras</b> .....	x
<b>Lista de Siglas</b> .....	xiii
<b>Lista de Tabelas</b> .....	xiv
<b>Capítulo 1 – Introdução</b> .....	1
<b>Capítulo 2 – Espectrometria de Massa</b> .....	8
2.1 - Colisões entre elétrons e alvos moleculares.....	8
2.2 - Um breve histórico da espectrometria de massa.....	11
2.3 - Princípios Fundamentais da Espectrometria de Massa.....	12
2.4 - Fonte de Ionização.....	14
2.5 - Analisador de Massa.....	15
2.6 - Espectro de Massa.....	16
<b>Capítulo 3 - Aspectos Experimentais</b> .....	18
3.1 - Introdução.....	18
3.2 - Sistema de Vácuo e Câmara de Alto Vácuo.....	20
3.3 - Sistema de Inserção da Amostra no Espectrômetro.....	22
3.3.1 - Purificação da Amostra.....	25
3.4 - Espectrômetro de Massa Quadrupolo HIDEN.....	26
3.5 - Formação e detecção de Íons.....	29
3.6 – Aquisição de Dados.....	30
<b>Capítulo 4 - Estudo da Fragmentação Iônica do Isobutanol</b> .....	33
4.1 – Aspectos Físicos e Químicos do IsoButanol.....	33
4.2 - Espectro de Massa do Isobutanol.....	35
4.3 - Energias de Aparecimento de fragmentos catiônicos do Isobutanol.....	45
4.4 - Energias de Aparecimento dos fragmentos catiônicos do Isobutanol: Resultados.....	48
<b>Capítulo 5 - Conclusão e Perspectivas Futuras</b> .....	60
<b>Referências</b> .....	63

---

## LISTA DE FIGURAS

---

<b>Fig. 1.1</b> - Fórmula molecular e estrutural dos Isômeros do butanol.....	5
<b>Fig. 2.1</b> – Esquema representativo da colisão entre um elétron com energia incidente $E_0$ e uma molécula, envolvendo o potencial de interação $V(r)$ .....	9
<b>Fig. 2.2</b> – Desenho esquemático da colisão de um elétron com energia incidente $E_0$ com uma molécula $AB$ onde são observados espalhamentos elásticos e inelásticos. Nesta figura, $e_e^-$ corresponde aos elétrons espalhados com energias $(E_0 - \Delta E_n; n = 1,2,3,4)$ onde $\Delta E_n$ é a perda de energia dos elétrons para o alvo e $e^-$ , aos elétrons ejetados pelo alvo.....	10
<b>Fig. 2.3</b> – Diagrama esquemático dos componentes essenciais de um espectrômetro de massas.....	13
<b>Fig. 2.4</b> – Emissão de elétrons a partir de um filamento aquecido para uma fonte de ionização por impacto de elétrons.....	15
<b>Fig. 2.5</b> – Representação esquemática do analisador de massas quadrupolo. Na figura, apenas cátions com razão $m/z$ específicos e compatíveis com os potenciais modulados são selecionados e chegam até o detector (linha vermelha), enquanto os cátions restantes (linha amarela) são retidos e absorvidos pela eletrônica do aparelho.....	16
<b>Fig. 2.6</b> – Ilustração esquemática de um espectro de massa.....	17
<b>Fig. 3.1</b> – Espectrômetro de impacto de elétrons instalado no Laboratório de Espectroscopia Atômica e Molecular (LEAM) do Departamento de Física da UFJF, com seus componentes principais em destaque.....	19
<b>Fig. 3.2</b> – Componentes do sistema de vácuo do espectrômetro de impacto de elétrons do LEAM.....	19
<b>Fig. 3.3</b> – Diagrama dos principais componentes do sistema de vácuo da câmara.....	21
<b>Fig. 3.4</b> – Elementos internos principais da câmara de alto vácuo. Neste diagrama esquemático, a cânula de admissão da amostra está posicionada perpendicularmente ao eixo central do espectrômetro de massa.....	22
<b>Fig. 3.5</b> – Linha de gás para inserção da amostra no espectrômetro.....	23
<b>Fig. 3.6</b> – Componentes para linha de vácuo do sistema de admissão de amostra.....	24
<b>Fig. 3.7</b> – Processo de purificação de uma amostra líquida denominado <i>Freeze-Pump</i> . O processo é realizado utilizando a linha de gás e bomba de vácuo do espectrômetro, consistindo no congelamento da amostra, bombeamento e reaquecimento repetidas vezes, até que a amostra esteja livre de impurezas.....	26

<b>Fig. 3.8</b> – Diagrama esquemático do Espectrômetro de Massa Quadrupolo HIDEN, onde está indicado a cabeça de rádio frequência, o MSIU - <i>Mass Spectrometer Interface Unit</i> ) e o EPIC - <i>Energy Pulse Ion Counter Probe</i> .....	26
<b>Fig. 3.9</b> – Interface do software de controle do Espectrômetro de Massa HIDEN onde está indicado uma varredura de m/z de 1 u.m.a. a 300 u.m.a.. O espectrômetro está sendo operado no modo de Análise de Gás Residual (RGA).....	27
<b>Fig. 3.10</b> – Imagem ampliada do EPIC que compõe o Espectrômetro de Massas HIDEN, com o arranjo dos seus componentes principais, consistindo em uma fonte de ionização, lentes eletrostáticas, o analisador quadrupolo e o detector.....	28
<b>Fig. 3.11</b> – Diagrama da fonte de ionização do espectrômetro de massas.....	29
<b>Fig. 3.12</b> – Diagrama de funcionamento de um multiplicador de elétrons de um único canal (SEM – <i>single electron multiplier</i> ), quando um íon $AB^+$ atinge a entrada do detector.....	30
<b>Fig. 3.13</b> – Interface de controle do HIDEN. Antes do início de cada sessão de experimentos o espectrômetro passa por uma estabilização, medindo-se a intensidade de formação do cátion $H_2O^+$ (18 u.m.a.) que deve ser constante no gás residual.....	31
<b>Fig. 3.14</b> – Interface de controle do espectrômetro HIDEN utilizada para a aquisição dos EMs onde está sendo feito a varredura de massas de 1 u.m.a. a 80 u.m.a. (0,2 u.m.a. é adicionado devido a calibração da escala nominal de massas.....	31
<b>Fig. 3.15</b> – Janela de interface do software de controle do espectrômetro de massas HIDEN, para aquisição das curvas de fragmentação iônicas.....	32
<b>Fig. 4.1</b> – Fórmula estrutural (a esquerda) e espacial (a direita) do Isobutanol, onde as bolas pretas representam o carbono (C), a bola vermelha o oxigênio (O) e as bolas cinzas o hidrogênio (H).....	35
<b>Fig. 4.2</b> – Espectro de Massas do Isobutanol registrado para a energia de impacto de elétron de 70 eV, com resolução de 1 u.m.a., obtido neste trabalho.....	38
<b>Fig. 4.3</b> – Comparação do Espectro de Massas do Isobutanol registrado para a energia de impacto de elétron de 70 eV, com resolução de 1 u.m.a., com isômeros do butanol 1-butanol e o 2-butanol, obtidos em trabalhos anteriores realizados no LEAM.....	43
<b>Fig. 4.4</b> – Representação gráfica da função de Wannier convoluída com a distribuição Gaussiana de energia dos elétrons.....	48
<b>Fig. 4.5</b> – AEs dos fragmentos catiônicos do Isobutanol com massas 27 u.m.a. e 28 u.m.a. com excelente concordância entre os dados experimentais e o ajuste da curva obtido aplicando-se a Lei de Wannier estendida.....	51

<b>Fig. 4.6</b> – AEs dos fragmentos catiônicos do Isobutanol com massas 29 u.m.a. e 31 u.m.a. com excelente concordância entre os dados experimentais e o ajuste da curva obtido aplicando-se a Lei de Wannier estendida.....	52
<b>Fig. 4.7</b> – AEs dos fragmentos catiônicos do Isobutanol com massas 32 u.m.a. e 33 u.m.a. com excelente concordância entre os dados experimentais e o ajuste da curva obtido aplicando-se a Lei de Wannier estendida.....	53
<b>Fig. 4.8</b> – AEs dos fragmentos catiônicos do Isobutanol com massas 39 u.m.a. e 41 u.m.a. com excelente concordância entre os dados experimentais e o ajuste da curva obtido aplicando-se a Lei de Wannier estendida.....	54
<b>Fig. 4.9</b> – AEs dos fragmentos catiônicos do Isobutanol com massas 42 u.m.a. e 43 u.m.a., que é o pico base do EM com maior intensidade para normalização, com excelente concordância entre os dados experimentais e o ajuste da curva obtido aplicando-se a Lei de Wannier estendida.....	55
<b>Fig. 4.10</b> – AEs dos fragmentos catiônicos do Isobutanol com massas 55 u.m.a. e 56 u.m.a. com excelente concordância entre os dados experimentais e o ajuste da curva obtido aplicando-se a Lei de Wannier estendida.....	56
<b>Fig. 4.11</b> – AEs dos fragmentos catiônicos do Isobutanol com massas 57 u.m.a. e 59 u.m.a. com excelente concordância entre os dados experimentais e o ajuste da curva obtido aplicando-se a Lei de Wannier estendida.....	57
<b>Fig. 4.12</b> – AE do fragmento catiônicos do Isobutanol com massa 74 u.m.a., que é o íon pai referente a Energia de Ionização (EI) do Isobutanol, com excelente concordância entre os dados experimentais e o ajuste da curva obtido aplicando-se a Lei de Wannier estendida.....	58

---

## LISTA DE SIGLAS

---

AE – *Appearance Energies* (Energia de Aparecimento)

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*

BG – *Background*

SEM – *Single Electron Multiplier*

SBDS – *Spectral Database for Organic Compounds*

DEA – *Dissociative Electron Attachment*

SCT – Seções de Choque Totais

EDCS – Seções de Choques Diferenciais Elásticas

ICS – Seções de Choques Integrais

MTCS – Seções de Choque de Transferência de Momento

TICS – Seções de Choque de Ionização Total

PICS – Seções de Choque de Ionização Parcial

TOF – *Time of flight*

MALDI-TOF – *Matrix Assisted Laser Desorption Ionization Time of Flight Mass Spectrometry*

u.m.a. – unidade de massa atômica

u.a. – unidades arbitrárias

---

## LISTA DE TABELAS

---

<b>Tabela 1.1</b> – Principais características da gasolina com os álcoois primários, 2-butanol e Isobutanol, para aplicação como combustíveis.....	4
<b>Tabela 1.2:</b> Aplicações dos Isômeros do butanol e características específicas em suas aplicações.....	6
<b>Tabela 4.1</b> – Propriedades Físico-Químicas e Ambientais do Isobutanol.....	34
<b>Tabela 4.2</b> – Abundâncias relativas dos cátions gerados pelo impacto de elétrons com energia de 70 eV sobre o Isobutanol. As abundâncias relativas são expressas em relação ao cátion mais abundante registrado em 43 u.m.a.. Os presentes dados foram determinados a partir da média de diversas medidas e o erro é o desvio padrão dessa média. Também é mostrada, a contribuição do sinal de fundo para medidas do Isobutanol, dada em porcentagem. Os dados deste estudo são comparados com os dados das bases NIST e SDBS.....	41
<b>Tabela 4.3</b> – Abundâncias relativas dos cátions gerados pelo impacto de elétrons do Isobutanol usando uma energia de impacto de elétron de 70 eV, comparado com as abundâncias anteriormente obtidas no LEAM para os álcoois 1- e 2 -butanol. As abundâncias relativas são expressas em relação ao cátion mais abundante.....	44
<b>Tabela 4.4</b> – Valores dos AEs e expoentes de Wannier (p) para os cátions mais intensos obtidos neste trabalho, e a comparação com valores do NIST e com os AEs do 1-butanol e 2-butanol de outros trabalhos anteriores realizados no LEAM.....	50

---

## RESUMO

---

Embora o biocombustível mais utilizado atualmente seja o etanol, recentes estudos vêm demonstrando que ele não é o mais ideal, sendo o butanol um outro álcool que apresenta inúmeras vantagens sobre ele, como sua densidade energética mais elevada, o que lhe confere uma maior eficiência. Entretanto, o maior problema encontrado atualmente para o uso intensivo do butanol como um biocombustível, está relacionado com a dificuldade de sua produção em escala industrial. Portanto, conhecer suas características e potencialidades através de pesquisas fundamentais como a presente é de suma importância para o desenvolvimento de novas tecnologias e aplicações. Neste trabalho, foram estudados o Espectro de Massas (EM) e os valores das Energias de Aparecimento (AEs – *Appearance Energy*) dos fragmentos catiônicos formados nas colisões de elétrons com o Isobutanol, utilizando um Espectrômetro de Massas HIDEN EPIC 300. O EM foi obtido 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 resolução de 1 u.m.a.. Foram registrados 45 fragmentos catiônicos no EM, sendo 6 deles inéditos na literatura. As AEs foram determinadas para 15 dos cátions mais intensos observados no EM, registrando-se as curvas de fragmentação iônica do Isobutanol para as energias de impacto de elétrons em torno da região do limiar de formação dos fragmentos catiônicos. Dez dos valores de AEs obtidos são inéditos na literatura. As determinações das AEs foram realizadas utilizando a convolução da Lei de Wannier estendida com a dispersão Gaussiana da energia dos elétrons incidentes sobre o Isobutanol. Comparamos os dados obtidos neste trabalho com resultados da literatura, obtendo-se boa concordância, dentro do erro experimental, onde as pequenas discrepâncias encontradas foram atribuídas às diferentes condições experimentais aplicadas pelos outros autores, favorecendo a formação de alguns cátions específicos.

**Palavras-chaves:** Espectro de Massas, Energias de Aparecimento, Expoentes de Wannier, Isobutanol.

## ABSTRACT

---

Although ethanol is the most used biofuel, recent studies have been demonstrating that it is not the most ideal, being butanol, another alcohol that has numerous advantages over it, as a higher energy density, which gives it greater efficiency. However, the currently largest problem found for the intensive use of butanol as a biofuel is related to the difficulty of its production on an industrial scale. Therefore, knowing its characteristics and potentialities through fundamental research as the present study, is of paramount importance for the development of new technologies and applications. In this work, a high-resolution mass spectrum (MS) and the appearance energies (AEs) values of the cationic fragments formed in electron collisions with Isobutanol were produced, using a HIDEN EPIC 300 mass spectrometer. The MS was obtained for a fixed electron impact energy of 70 eV, in the mass region from 1 u.m.a. to 75 u.m.a., with resolution of 1 u.m.a.. Fourth five cationic fragments were recorded in this MS, being 6 of them unpublished in the literature. The AEs were determined for 15 of the most intense cations observed in the EM, recording the Isobutanol ionic fragmentation curves for the electron impact energies around the threshold energy region of the cationic fragment formation. Ten of the AE values obtained are new in the literature. The determinations of the AEs were carried out using the convolution of the extended Wannier's Law with the Gaussian energy dispersion of electrons incident on Isobutanol. We compare the data obtained in this work with results from literature obtaining good agreement, within the experimental error, where the small discrepancies found were attributed to the different experimental conditions applied by the other authors, favoring the formation of some specific cations.

**Keywords:** Mass Spectrum, Appearance Energies, Wannier Exponents, Isobutanol.

# CAPÍTULO 1

## INTRODUÇÃO

---

Na área de Física Atômica e Molecular, o estudo da ionização e fragmentação molecular é de grande importância tanto do ponto de vista fundamental, para identificar e compreender os canais de reações do alvo sob impacto de elétrons, como em áreas aplicadas, por exemplo na aplicação de biocombustíveis em veículos automotores [1-8]. Embora a ionização e fragmentação molecular tenha sido explorada por diversos grupos de pesquisa ao redor do mundo nas últimas décadas [4, 9-13], observa-se que muitos aspectos associados à compreensão e quantificação dos mecanismos envolvidos nestes processos não estão ainda bem esclarecidos [1, 2] ou ainda, os dados são escassos ou até mesmo ausentes na literatura para muitas moléculas. Assim, procurando contribuir para cobrir esta lacuna do conhecimento, foi investigado neste trabalho a colisão de elétrons com a molécula de Isobutanol ( $C_4H_{10}O$ ) e produzidos dados inéditos na literatura. Observamos novos cátions no Espectro de Massas (EM), limiares de Energias de Aparecimento (AE- *Appearance Energy*) com os respectivos expoentes de Wannier ( $p$ ) de fragmentos catiônicos [1, 12]. Este estudo faz parte de um programa mais amplo de pesquisas desenvolvidas no LEAM, onde já foram estudadas as fragmentações iônicas dos álcoois primários (metanol, etanol, propanol, 1-butanol) e do 2-butanol [1, 2, 4-8]. O trabalho desenvolvido reportado aqui, vem adicionar novas informações fundamentais para uma comparação qualitativa e quantitativa das propriedades de álcoois. Este trabalho visa também contribuir para que sejam implementadas ações mais assertivas na escolha de um biocombustível mais efetivo, menos agressivo ao meio ambiente e ao ser humano. O impacto de elétrons em moléculas é observado no processo de ignição de motores à combustão interna, fragmentando as moléculas e liberando energia. Neste processo, as moléculas da mistura ar-combustível são admitidas pela válvula de admissão no interior da câmara de combustão, onde colidem com os elétrons provenientes da centelha na vela de ignição, ocorrendo colisões elásticas e inelásticas. As colisões inelásticas podem ionizar e fragmentar as moléculas, produzindo elétrons secundários com baixas energias, semelhantes àquelas aplicadas no presente estudo.

É indiscutível a alta e crescente demanda em nossa sociedade nas últimas décadas e na atualidade, por tecnologias que utilizam combustíveis fósseis que levam à elevada emissão de poluentes atmosféricos. Estas emissões têm gerado consequências desastrosas para o ser humano e o meio ambiente, como as mudanças climáticas extremas e a poluição

atmosférica que tem levado a um número exorbitante de mortes por doenças pulmonares [4, 14]. Dentre as mudanças climáticas extremas, podemos citar as chuvas torrenciais que destroem cidades e causam a morte de inúmeras pessoas situadas em regiões de risco, queda na produção de grãos devido aos extensos períodos de secas ou as fortes chuvas que destroem as plantações. A poluição da atmosfera promove também as chuvas ácidas, devido ao dióxido de enxofre ( $SO_2$ ) combinado com a água, trazendo inúmeros danos a sociedade. Assim, tanto a mídia impressa como a digital têm divulgado sistematicamente diversas ações governamentais e de grandes grupos empresariais, para controlar as emissões provenientes da queima de combustíveis fósseis, seja por motores veiculares ou pela indústria. Neste sentido, as ações para encontrar fontes alternativas de combustíveis com emissões de poluentes atmosféricos mais moderadas e até mais facilmente controladas, de forma a suavizar estas mudanças climáticas têm acelerado nos últimos anos.

Os veículos elétricos têm aparecido como uma possibilidade bastante viável para substituir os motores de combustão interna que se utilizam de combustíveis fósseis, ou mesmo de biocombustíveis [4, 15, 16]. Porém, estes carros se utilizam de baterias que contém compostos altamente tóxicos. Um dos problemas que aparece quando pensamos na substituição dos carros movidos por combustíveis fósseis pelos elétricos, consiste no fato de que ainda não está claro qual será o destino das baterias usadas por eles ao longo prazo, sem prejudicar o meio ambiente. Tanto a indústria automobilística quanto a comunidade científica vêm buscando desenvolver meios de reciclar essas baterias. Entretanto, há de se considerar que mesmo depois de recicladas, há um grande risco destas baterias serem descartadas em aterros sanitários ou mesmo na natureza, causando sérios danos e riscos ambientais, principalmente aos lençóis freáticos. É importante destacar que devido a enorme frota de veículos existente hoje no mundo, bilhões de baterias correm o risco de serem descartadas na natureza, um fato bastante preocupante que também levaria a degradação do meio ambiente. Outra desvantagem da utilização dos carros elétricos é o tempo necessário para carregar suas baterias, que tem se mostrado ser um fator decisivo e bastante relevante para adoção de tal tecnologia [1, 4]. Considerando todos estes aspectos, a aplicação de biocombustíveis apresenta inúmeras vantagens em relação aos combustíveis fósseis, uma vez que são derivados de matéria-prima renovável, desempenhando um ciclo neutro de carbono, pois o  $CO_2$  emitido na atmosfera proveniente da queima de biocombustível é reabsorvido pelas plantas que são a matéria-prima para sua produção, e em relação aos carros elétricos, não existe o problema do

descarte das baterias e o carregamento relativamente lento. A utilização de biocombustíveis apresenta ainda a vantagem de poder utilizar toda infraestrutura de distribuição e armazenamento já implantadas nos países para os combustíveis fósseis e, não ser necessárias grandes mudanças nos motores de veículos para sua implementação.

O biocombustível mais utilizado atualmente nos veículos automotores é o etanol, embora recentes estudos venham demonstrando que ele não é o combustível mais ideal [1-8, 23-26]. O butanol de fato, apresenta inúmeras vantagens sobre o etanol e até mesmo sobre a gasolina. A Tabela 1.1 apresenta uma comparação das principais características da gasolina com os álcoois metanol, etanol, 1-propanol, 1-butanol, 2-butanol e Isobutanol, para aplicação como combustíveis, tais como, o índice de octanagem, a densidade de energia e a temperatura de autoignição. Embora os isômeros do butanol exibam várias características de combustão semelhantes, a formação de poluentes depende muito da estrutura química de cada isômero, sendo diretamente relacionado à posição do grupo hidroxila (*-OH*) [17].

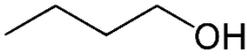
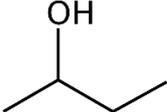
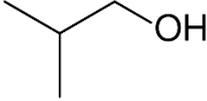
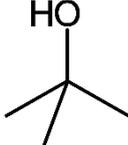
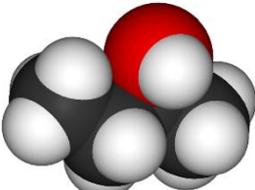
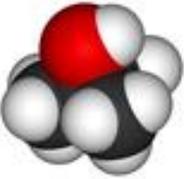
Verifica-se na Tabela 1.1 que a densidade de energia mais elevada do butanol em comparação com o etanol, lhe confere uma maior eficiência em termos de rendimento, o que significa que, com a mesma quantidade de combustível o veículo pode percorrer distâncias maiores. Os isômeros do butanol também apresentam um calor de vaporização mais baixo que o do etanol, implicando em um menor consumo de energia para passar da fase líquida a gasosa, quando de fato ocorre a explosão da mistura ar-combustível, afetando a sua eficiência e rendimento. Além disso, o Isobutanol apresenta uma octanagem semelhante ao etanol e do maior valor da gasolina. A octanagem do combustível está relacionada a sua capacidade de resistir a condições de altas temperaturas e pressão sem sofrer uma explosão espontânea na câmara de combustão, num estágio anterior a faísca da vela de ignição ser lançada, o que resultaria na queda do desempenho do motor. Assim, um maior valor de octanagem indica uma maior qualidade do combustível, se comparando neste aspecto o Isobutanol, ao do etanol e a gasolina. No processo de ignição veicular, a queima do butanol é mais limpa devido ao menor teor de oxigênio quando comparado à gasolina, possuindo maior eficiência devido a sua menor volatilidade. Além disso, a aplicação do butanol é direta, não necessitando alterações nos motores atuais movidos a etanol para sua utilização como combustível veicular [4, 18].

**Tabela 1.1** – Principais características da gasolina com os álcoois primários, 2-butanol e Isobutanol, para aplicação como combustíveis [4, 18].

	<b>Gasolina comum</b>	<b>Metanol</b>	<b>Etanol</b>	<b>1-Propanol</b>	<b>1-Butanol</b>	<b>2-butanol</b>	<b>Isobutanol</b>
Fórmula Molecular	<b>C<sub>8</sub>H<sub>15</sub></b>	<b>CH<sub>3</sub>OH</b>	<b>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH</b>	<b>C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>O</b>	<b>C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>O</b>	<b>C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>O</b>	<b>C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>O</b>
Ponto de ebulição (°C)	14-135	64,5	78,3	97,2	117,7	99,5	118
Calor de vaporização (cal/g)	71-81	262,8	200	162,6	142	135	138
Octanagem (AKI)	85-96	106	96	108	78	32	94
Densidade de energia (MJ/L)	33	18	20	24	27	-	26,6
Temperatura de autoignição (°C)	246	370	363	405	343	406,1	415,6

O maior problema encontrado atualmente para o uso intensivo do butanol como biocombustível, está relacionado, entretanto, com a dificuldade de sua produção em escala industrial [19, 20]. Atualmente o butanol pode ser produzido a partir de combustíveis fósseis [19], fermentação de biomassa renovável e algas geneticamente manipuladas, mas não em escala industrial. Portanto, conhecer detalhadamente suas características e potencialidades através de pesquisas fundamentais, como a presente, é de grande importância para estimular o desenvolvimento de novas tecnologias e de ações efetivas por parte de grandes grupos empresariais e governamentais, para sua produção em larga escala e aplicações.

O butanol possui quatro isômeros que são o 1-butanol ou n-butanol, 2-butanol ou sec-butanol, isobutanol e terc-butanol, cujas fórmulas moleculares e estruturais estão representadas na Figura 1.1. Ele possui 4 carbonos na sua fórmula molecular, que pode ser linear ou ramificada. As diferentes posições de ligação da hidroxila (-OH) com a cadeia carbônica do butanol, remetem a diferentes fórmulas estruturais relativas aos seus isômeros, com diferentes propriedades físico-químicas.

			
			
<b>n-butanol</b> (butan-1-ol ou 1-butanol)	<b>sec-butanol</b> (butano-2-ol ou 2-butanol)	<b>isobutanol</b> (metilpropano-1-ol)	<b>terc-butanol</b> (metilpropano-2-ol)

**Fig. 1.1** – Fórmula molecular e estrutural dos Isômeros do butanol [21].

A Tabela 1.2 apresenta algumas das aplicações dos diferentes isômeros do butanol, assim como suas características químicas. Verifica-se na literatura que à medida que a cadeia carbônica do álcool aumenta em comprimento, existem menos pesquisas teóricas e experimentais relatadas, como é o caso do Isobutanol, com 4 carbonos em sua cadeia molecular (C4) [4]. Para os álcoois primários etanol, metanol, 1-propranol, 1-butanol, já utilizados como biocombustíveis, existem na literatura investigações teóricas e experimentais com dados que incluem as Seções de Choque Totais (SCT), Seções de Choques Diferenciais Elásticas (EDCS), Seções de Choques Integrais (ICS) e Seções de Choque de Transferência de Momento (MTCS) [4 e referências do artigo]. Porém, ainda de maneira muito fragmentada, existem dados reportando suas Seções de Choque de Ionização Total (TICS), Seções de Choque de Ionização Parcial (PICS) e Energias de Aparecimento (AEs) para cátions gerados por impacto de elétrons. Para alguns dos isômeros do propanol e butanol, os estudos conduzidos no LEAM foram pioneiros [1, 2, 4-8]. Estes estudos levaram a proposições inéditas, por exemplo, que valores de AEs e os perfis das SCIP podem servir como bons parâmetros para se propor mecanismos de fragmentações moleculares [1, 2]. Além disso, dentre os álcoois investigados no LEAM, com cadeias variando de C1 a C4, a molécula mais promissora apontada como um eficiente substituto dos combustíveis fósseis foi a molécula do butanol (C4) [1, 2].

**Tabela 1.2:** Aplicações dos Isômeros do butanol e características específicas em suas aplicações [Tabela adaptada da referência 22].

<b>Isômeros do Butanol</b>	<b>Aplicações Principais</b>	<b>Características específicas em aplicações</b>
1-butanol (n-butanol)	Biocombustível Solventes (indústria de tintas). Plastificantes (indústria de plásticos). Fluido de freio hidráulico e cosméticos.	Aditivo de gasolina. Alternativa potencial de gasolina.
2-butanol (sec-butanol)	Biocombustível Solvente (vários setores). Agente de limpeza doméstica. Limpador industrial e removedor de tinta.	Perfumes e sabores artificiais.
Iso-butanol	Biocombustível Solvente e aditivo (indústria de tintas) Limpador industrial e removedor de tinta Ingrediente de tinta	Aditivo de gasolina.
Terc-butanol	Biocombustível Solvente Limpador industrial e removedor de tinta Intermediário para MTBE, ETBE, TBHP	Aditivo de gasolina e aumento de octanagem. Desnaturante para etanol.

O butanol tem atraído a atenção da comunidade científica pelo potencial de aplicação como combustível, como foi discutido em nossos recentes trabalhos teóricos e experimentais publicados nas referências [1, 2, 4, 5]. Faltam dados na literatura sobre as Seção de Choque da colisão de elétrons com os isômeros do butanol, com destaque ao Isobutanol e, dados sobre seus EMs e AEs com respectivos expoentes de Wannier ( $p$ ). A termoquímica e as taxas de dissociação em termos de energia dos íons selecionados do butanol, foram determinadas por fotoionização e espectroscopia de coincidência de fotoelétron e fotoíons por Shao et al. [23], onde as AEs foram determinadas a partir dos espectros de eficiência de fotoionização para íons com diferentes massas. Bettega et al. [24] reportaram as Seções de Choque Diferenciais, Integrais e de Transferência de Momento para o espalhamento elástico de elétrons de baixas energias para três isômeros do butanol: isobutanol, terc-butanol e 2-butanol, utilizando o método multicanal de Schwinger na aproximação de troca estática mais polarização para energias de colisão de 1 a 50 eV. Estes dados foram comparados com os dados experimentais do 1-butanol

( $C_4H_{10}O$ ), publicados por Khakoo et al. [25]. Dados de Seções de Choque Integrais e Diferenciais Experimentais para espalhamento vibracionalmente elástico de elétrons de baixas energias com o Isobutanol foram publicados por Fedus et al. [26] para energias incidentes de elétrons entre 1 e 100 eV e ângulo de espalhamento de  $5^\circ$  a  $130^\circ$ . Neste trabalho foi produzido e estudado o espectro de massas (EM) da colisão de elétrons de 70 eV com o Isobutanol. Este espectro revelou a formação de 45 cátions monocarregados e suas abundâncias relativas, para uma região de massas na faixa de 1 a 75 u.m.a. (relativo à razão massa/carga ou  $m/z$ ), com resolução de 1 u.m.a., sendo 6 deles observados pela primeira vez neste trabalho. Os cátions mais abundantes no EM foram analisados separadamente, fixando suas massas e varrendo a região de energias de impacto de elétrons na região de 8 a 20 eV, com resolução de 0,1 eV. Estes dados possibilitaram a obtenção da energia de ionização (EI) do Isobutanol, bem como as AEs e dos respectivos expoentes de Wannier ( $p$ ), a maioria deles inéditos na literatura.

Este trabalho está dividido em 5 capítulos. O capítulo 1 é destinado a motivação e os objetivos do trabalho, o capítulo 2 aborda os aspectos teóricos da técnica de Espectrometria de Massas, a fonte de ionização por impacto de elétrons e os possíveis canais de reações das colisões de elétrons e alvos moleculares. No capítulo 3, descrevemos o espectrômetro de massas e a metodologia experimental empregados para aquisição dos dados, com a descrição dos principais componentes que compõe o aparelho. Já o capítulo 4, foi destinado aos resultados obtidos do estudo da fragmentação catiônica do Isobutanol por impacto de elétrons, onde são apresentados os dados do EM e das curvas dos limiares de Energias de Aparecimento (AEs) dos cátions formados com os respectivos valores de expoentes de Wannier ( $p$ ). Finalmente, no capítulo 5 apresentamos as conclusões do trabalho com as considerações finais e as perspectivas futuras.

## CAPÍTULO 2

### ESPECTROMETRIA DE MASSA

---

Neste capítulo apresentamos a descrição dos canais de reações que ocorrem devido a colisão de elétrons com alvos moleculares e a técnica da Espectrometria de Massas aplicada neste trabalho, para investigação da ionização e da fragmentação iônica de moléculas do Isobutanol. Apresentamos um breve histórico sobre a técnica de espectrometria de massas, evidenciando seus aspectos importantes e aplicações experimentais no estudo de interações entre partículas carregadas e alvos moleculares.

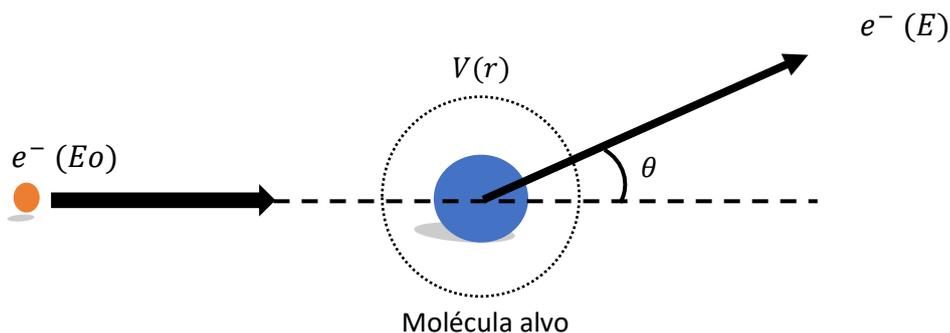
#### 2.1 COLISÕES ENTRE ELÉTRONS E ALVOS MOLECULARES

Experimentos que envolvem espalhamento ou colisão entre partículas e alvos moleculares são um dos recursos mais recorrentes para o estudo da estrutura atômica ou molecular e de partículas subatômicas [27]. Estes experimentos geralmente consistem em um feixe de partículas, que no caso deste trabalho são elétrons, que interagem com o alvo molecular. No processo de colisão de um elétron com energia moderada com uma molécula, não haverá um choque envolvendo o contato direto entre o elétron incidente e os elétrons ou o núcleo do alvo, tal como conhecemos pela mecânica clássica de colisão de corpos rígidos. Ainda assim, costumamos denominar os efeitos resultantes dessa interação como colisões que podem ser elásticas e inelásticas.

Algumas condições experimentais são necessárias para a realização destes experimentos, onde o alvo molecular no estado gasoso deve obedecer a um regime de fluxo molecular [28]. Tal condição é obtida a partir de uma condição de alto vácuo, onde o livre caminho médio das moléculas é significativamente grande em comparação com as dimensões do recipiente que as contém e, portanto, podemos desprezar as interações intermoleculares e o possível espalhamento múltiplo de elétrons, de forma que há interação de um único elétron com uma única molécula [28].

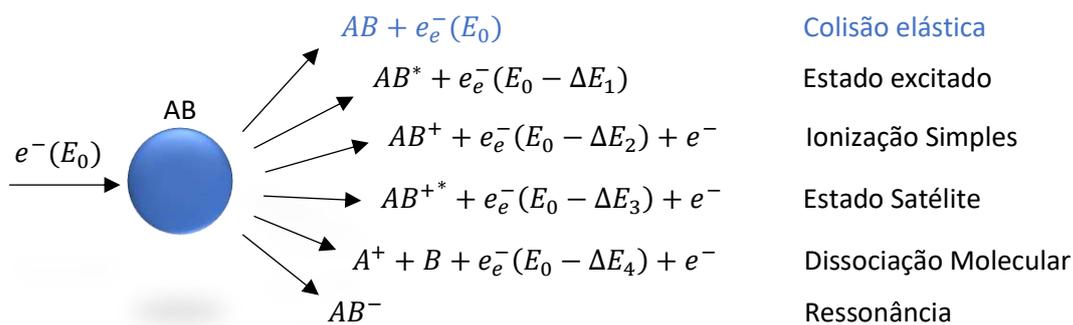
Em um sistema governado pelas leis da mecânica quântica [29-34], consideramos que as colisões entre partículas consistem em interações de forças interatômicas entre um único elétron incidente sobre uma única molécula do alvo, onde são desprezadas as forças intermoleculares. No caso dos estudos experimentais envolvendo tais colisões, o aparato é construído e condições experimentais aplicadas, tais que estas forças podem ser desprezadas [27, 28]. Os processos de interação elétron-alvo envolvem trocas energéticas

ou não, denominadas colisões inelásticas e elásticas, respectivamente. A interação do elétron incidente com o potencial efetivo  $V(r)$  de uma molécula pode resultar em um desvio da sua trajetória original, ocorrendo troca de momento com o alvo e, a transferência de energia conforme mostra a Figura 2.1. Como a massa da partícula alvo é em geral muito superior à do elétron incidente, consideramos que não há desvio em sua trajetória.



**Fig. 2.1** – Esquema representativo da colisão entre um elétron com energia incidente  $E_0$  e uma molécula, envolvendo o potencial de interação  $V(r)$ .

Quando há uma perda da energia inicial  $E_0$  do elétron incidente para a molécula-alvo, essa interação é denominada colisão inelástica e quando essa energia é conservada após a colisão, resultando apenas numa alteração da direção e sentido (momento linear) de movimento do elétron incidente, sem afetar a molécula, classificamos como colisão elástica. Para colisões elásticas, existe apenas um tipo de interação possível como indicado na Figura 2.2, onde tanto o elétron incidente quanto a molécula-alvo ao final do processo permanecem com a mesma energia inicial sem alterações estruturais no caso da molécula, e com possível desvio do caminho do elétron incidente devido a repulsões eletrostáticas de elétrons da molécula-alvo em sobreposição a atração do núcleo carregado positivamente da mesma.

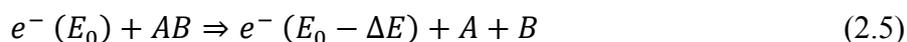
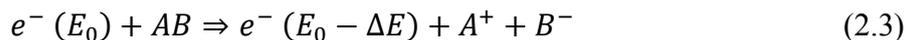


**Fig. 2.2** – Desenho esquemático da colisão de um elétron com energia incidente  $E_0$  com uma molécula  $AB$  onde são observados espalhamentos elásticos e inelásticos. Nesta figura,  $e_e^-$  corresponde aos elétrons espalhados com energias  $(E_0 - \Delta E_n; n = 1,2,3,4)$  onde  $\Delta E_n$  é a perda de energia dos elétrons para o alvo e  $e^-$ , aos elétrons ejetados pelo alvo.

Para o caso de colisões inelásticas, existem pelo menos cinco tipos de interações possíveis como descritas na Figura 2.2; a primeira delas, sendo que a ordenação não significa prioridade ou maior probabilidade de ocorrência, é denominada excitação do alvo, onde o elétron incidente com energia  $E_0$  ao se chocar com a molécula-alvo, cede parte da sua energia cinética para um elétron dessa molécula ( $\Delta E_1$ ), porém não é suficiente para ocorrer a ejeção deste elétron do alvo; a segunda interação possível é a ionização, que pode ser simples ou múltipla, onde o elétron incidente fornece energia suficiente ( $\Delta E_2$ ) para a molécula-alvo, de tal forma que ela perde um ou mais elétrons, provocando sua ionização; a terceira interação denominada estado satélite, seria uma espécie de estado híbrido entre os dois primeiros tipos de interações (e não intermediário), ou seja, resultando em uma molécula-alvo ionizada e excitada, envolvendo a troca de energia ( $\Delta E_3$ ); a quarta interação possível é a dissociação molecular, que ocorre quando a energia fornecida pelo elétron incidente ( $\Delta E_4$ ) é suficiente para fragmentar a molécula-alvo e; por fim a quinta e última interação, demonstrada na Figura 2.2, é a ressonância, que ocorre quando o elétron incidente com energia  $E_0$ , próxima da energia dos elétrons que estão ligados à molécula, é capturado temporariamente pela molécula-alvo, ficando retido em sua nuvem eletrônica. O processo de ressonância pode resultar na dissociação da molécula quando o elétron é ejetado, processo conhecido como captura eletrônica dissociativa (*Dissociative Electron Attachment – DEA*).

Neste trabalho são investigados os processos de fragmentação catiônica da molécula-alvo (o Isobutanol), induzidas por impactos de elétrons com energia específica.

O processo de fragmentação da molécula-alvo ocorre quando a energia do elétron incidente  $E_0$  é suficiente para quebrar a molécula, podendo resultar nos seguintes processos:



O processo de ionização dissociativa está esquematizado nas reações das equações (2.1) e (2.2), que representam a fragmentação com a remoção de um elétron de um de seus fragmentos. Na dissociação dipolar representada pelas reações das equações (2.3) e (2.4), ocorre quando a energia do elétron incidente é suficiente para quebrar a molécula, ionizando um dos fragmentos resultantes com produção de ressonância no outro fragmento. Já a reação da equação (2.5) demonstra a quebra da molécula em dois fragmentos neutros, processo denominado dissociação neutra. Enquanto, nas reações das equações (2.6) e (2.7), observa-se o aprisionamento temporário do elétron incidente, produzindo um estado  $AB^-$ , que pode decair pela dissociação da molécula.

No presente trabalho estudamos os processos de ionização e de fragmentação iônica da molécula do Isobutanol, onde um dos fragmentos produzidos são carregados positivamente, ou seja, os fragmentos catiônicos.

## 2.2 UM BREVE HISTÓRICO DA ESPECTROMETRIA DE MASSA

A observação pelo físico alemão Eugen Goldstein em 1886 dos chamados raios “anódicos”, que se constituem de raios com cargas positivas formados por cátions atômicos ou moleculares em uma descarga de gás entre um cátodo e um ânodo, deu início a diversos desenvolvimentos que levou finalmente ao desenvolvimento dos atuais

espectrômetros de massa.

Wilhelm Wien em 1898 identificou a presença de um elemento com carga positiva e massa igual à do hidrogênio, utilizando fortes campos magnéticos e elétricos em experimentos paralelos envolvendo os raios anódicos e por isto recebeu em 1911 o Prêmio Nobel de Física [35]. Também através de outros experimentos similares a este, J. J. Thomson descobriu os elétrons em 1897, recebendo o Prêmio Nobel de Física em 1906 pelo trabalho [36]. Em suas pesquisas Thomson também descobriu átomos de massas diferentes presentes no gás neônio, devido aos seus isótopos que puderam ser identificados.

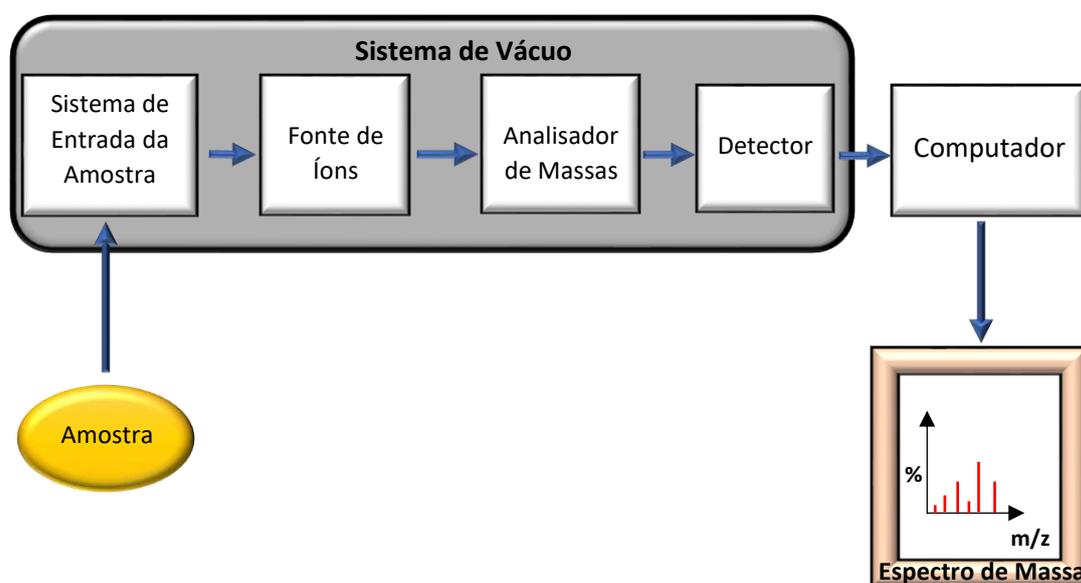
Somente em 1918 que Arthur J. Dempster desenvolveu o primeiro espectrômetro de massas, descobrindo o importante isótopo do urânio. No ano seguinte Francis W. Aston também desenvolveu e melhorou seus espectrômetros de massas descobrindo cerca de 212 isótopos naturais, recebendo um Prêmio Nobel de Química em 1922 [37]. Os conceitos desenvolvidos por estes pioneiros são utilizados até hoje, sendo que na década de 50 foi desenvolvida uma das principais técnicas de análises de massas, denominada “armadilha de íons”, dando o Prêmio Nobel de Física aos seus criadores Hans G. Dehmelt e Wolfgang Paul em 1989 [38]. Entretanto, todas as técnicas de ionização e análise de massas desenvolvidas até então, não permitiam análises de moléculas de alta massa molecular, sendo desenvolvido somente nos anos 80 por John Bennet Fenn um método de ionização que permitiu a análise de macromoléculas com baixos níveis ou nenhuma fragmentação. Já em 1987, Fenn com Koichi Tanaka desenvolveram a técnica de ionização denominada *soft desorption* recebendo o Prêmio Nobel de Química em 2002 [39].

Pela quantidade de Prêmios Nóbéis recebidos por diferentes pesquisadores, em diferentes investigações envolvendo a observação de íons ao longo dos anos, podemos perceber a importância do desenvolvimento da técnica analítica de espectroscopia de massas [40] e suas aplicações.

### **2.3 PRINCÍPIOS FUNDAMENTAIS DA ESPECTROMETRIA DE MASSA**

Os componentes essenciais de um espectrômetro de massas [40] são basicamente, um sistema de entrada das amostras, uma fonte de íons, um analisador de massas, um detector e o sistema eletrônico de processamento de sinais geralmente comandado por um computador, onde também é armazenado o espectro de massas como mostrado na Figura

2.3. Existem diversos tipos de espectrômetros de massas, envolvendo diferentes técnicas de seleção massa/carga ( $m/z$ ), como por exemplo, analisadores quadrupolos, o tempo de voo (TOF- *Time of flight*), analisadores eletromagnéticos acoplados a quadrupolos ou armadilhas iônicas e MALDI-TOF (*Matrix Assisted Laser Desorption Ionization Time of Flight Mass Spectrometry*) que possui uma fonte de ionização do tipo MALDI, acoplada à analisadores de massas em tandem do tipo TOF [28]. Neste trabalho utilizamos um analisador do tipo triplo quadrupolo e, portanto, somente este tipo de analisador será detalhado e discutido nesta dissertação.



**Fig. 2.3** – Diagrama esquemático dos componentes essenciais de um espectrômetro de massas.

A aquisição de um espectro de massas consiste basicamente na introdução de uma amostra gasosa em uma câmara de alto vácuo, a colisão de elétrons com esta amostra, levando a sua fragmentação e possível produção de íons, que são coletados e analisados utilizando um sistema óptico de partículas carregadas associado a um analisador de massas. Após a seleção das massas pelo analisador dos fragmentos iônicos formados, estas partículas são detectadas e o sinal gerado é tratado por uma eletrônica de contagem de pulsos rápidos, que são registrados na forma de um espectro de massas. É importante destacar que todos os elementos do espectrômetro de massas anteriores à análise de pulsos, devem estar inseridos em um ambiente com condições de alto vácuo.

O processo de ionização de uma molécula da amostra na fonte de íons pode ser realizado pela adição ou remoção de elétrons dela, podendo produzir íons positivos ou

negativos. A produção de íons negativos se dá pelo aprisionamento temporário do elétron no interior da barreira de potencial elétrico da molécula com a qual ele colide. Já, a produção de íons positivos ocorre quando na colisão do elétron com a molécula alvo, há energia suficiente para ejetar um de seus elétrons ligados ao potencial do núcleo, ionizando a molécula, ou produzir fragmentos iônicos positivos, como foi discutido na sessão 2.1 no início deste capítulo.

Para a seleção de massas carregadas são utilizados campos elétricos e/ou magnéticos no analisador de massas, que funciona como uma espécie de filtro, separando íons gerados na fonte de íons, de acordo com suas razões massa/carga ( $m/z$ ), como será detalhado no Capítulo 3. Neste trabalho foi utilizado um analisador de massas quadrupolo [41, 42], que aplica campos elétricos alternados. O último componente do espectrômetro de massas interno à câmara de vácuo é o detector, que é utilizado para detectar e permitir quantificar os íons selecionados pelo analisador de massas. O sinal gerado pelo detector é transformado em um pulso elétrico, que é processado por uma eletrônica de contagem de pulsos rápidos a serem armazenados e registrados em um computador, na forma de um espectro de massas.

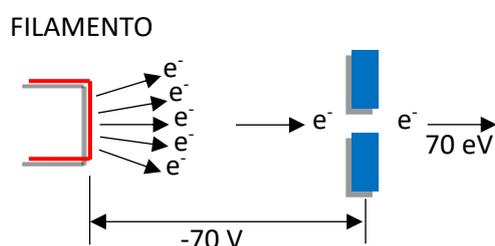
## 2.4 FONTE DE IONIZAÇÃO

A fonte de ionização molecular em um espectrômetro de massas, pode aplicar a colisão do alvo elétrons, pósitrons, átomos ou fótons. Quando são utilizados elétrons como fonte de ionização, estes podem ser produzidos por canhões de elétrons ou apenas de filamentos aquecidos confinados em uma região em que os elétrons são obtidos por elementos extratores para colidirem com a molécula estudada. No espectrômetro utilizado neste trabalho, os elétrons são emitidos a partir de um filamento aquecido, mostrado na Figura 2.4, e atraídos em seguida para a região com a amostra gasosa. A distribuição em energia destes elétrons emitidos segue a distribuição de Boltzmann, onde há uma dependência da função trabalho do material do filamento com a corrente utilizada e, portanto, com a temperatura  $T_e$  a qual este é submetido. A largura em energia  $\Delta E$  da distribuição dos elétrons é dada pela equação [28, 43], onde as constantes estão relacionadas à distribuição de Boltzman e a função trabalho do material do filamento:

$$\Delta E = \frac{2,54 T_e}{1600} eV \quad (2.8)$$

Para obtermos os espectros de massas, os elétrons emitidos são acelerados para uma energia pré-definida. Estes elétrons são extraídos para a região interna de uma gaiola, colidindo com as moléculas estudadas no estado gasoso (o Isobutanol neste trabalho), formando íons. Este valor da energia de impacto de elétrons pode permitir a remoção de um elétron de sua camada de valência, bem como, uma extensiva quebra de suas ligações químicas, fragmentando-a.

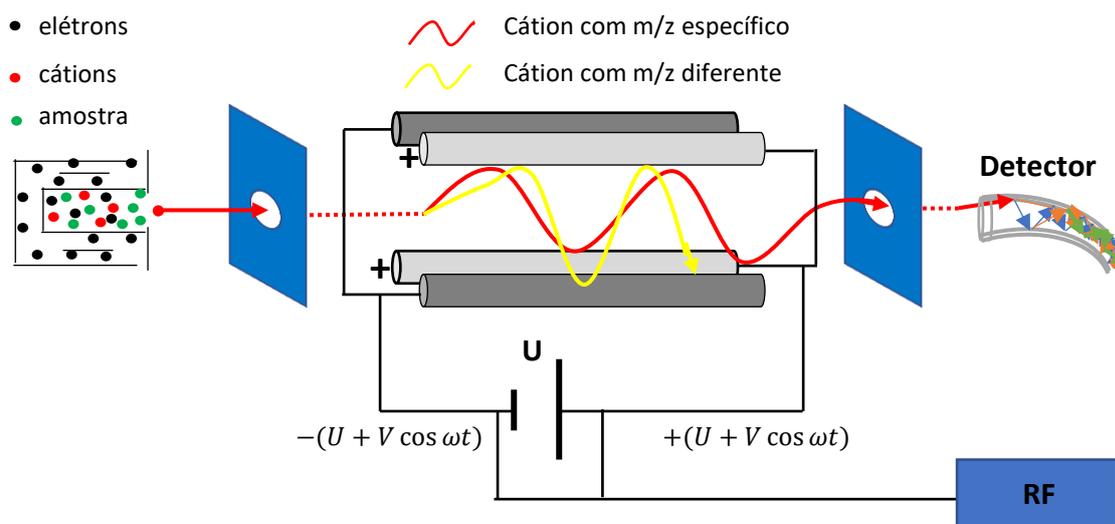
Uma molécula orgânica possui em geral uma energia de ionização menor que 15 eV, então o impacto de elétron de 70 eV pode resultar na remoção de um elétron de sua camada de valência externa, produzindo assim um íon positivo denominado cátion.



**Fig. 2.4** – Emissão de elétrons a partir de um filamento aquecido para uma fonte de ionização por impacto de elétrons.

## 2.5 ANALISADOR DE MASSA

Um analisador de massas quadrupolo HIDEN [44] foi utilizado neste trabalho. O nome “quadrupolo” refere-se à geometria de quatro eletrodos cilíndricos e paralelos que criam um campo elétrico oscilante, onde são aplicados superposto a um potencial contínuo, um potencial alternante na faixa de radiofrequência, sendo em dois deles o potencial  $(U + V \cos \omega t)$  e nos outros dois  $-(U + V \cos \omega t)$ . Assim, quatro polos elétricos são obtidos, mantidos com uma defasagem de  $180^\circ$  como mostra a Figura 2.5 [41]. Este campo elétrico oscilante permite que apenas íons com uma razão  $m/z$  específica sejam transmitidos pelo analisador e alcancem o detector.



**Fig. 2.5** – Representação esquemática do analisador de massas quadrupolo. Na figura, apenas cátions com razão  $m/z$  específicos e compatíveis com os potenciais modulados são selecionados e chegam até o detector (linha vermelha), enquanto os cátions restantes (linha amarela) são retidos e absorvidos pela eletrônica do aparelho.

A seleção dos cátions com razão ( $m/z$ ) específica, é realizada através da aceleração deles entre os polos mediante a variação da rádio frequência aplicada. Somente os íons com razão  $m/z$  específica e compatível com os potenciais aplicados ao quadrupolo são transmitidos e, portanto, passam pela fenda de saída do analisador e alcançam o detector (Figura 2.5), enquanto os demais colidem com as paredes dos cilindros do quadrupolo, sendo absorvidos pela eletrônica conectada a cada uma destas partes. O espectro de massa é obtido através de uma varredura contínua nas massas, cobrindo um determinado intervalo definido de valores, aumentando gradativamente as voltagens aplicadas para cada razão  $m/z$ , uma de cada vez. Fragmentos catiônicos com diferentes valores de razão  $m/z$  são selecionados consecutivamente durante a varredura, onde finalmente são detectados e quantificados gerando o espectro de massas.

## 2.6 ESPECTRO DE MASSA

O Espectro de Massa (EM), representa o registro das intensidades de formação ou probabilidade de formação dos cátions, denominada abundância relativa, sendo representado por um gráfico de intensidade em função da razão  $m/z$ . Para obtenção do

EM da amostra do Isobutanol, foi registrado inicialmente o espectro de massas dos gases residuais de fundo (*background* ou BG), antes da amostra ser inserida na fonte de ionização, e posteriormente o EM da amostra. O espectro final é resultante da subtração do espectro de fundo do espectro de massa do Isobutanol, de forma a eliminar ruídos [1, 41].

A identificação e atribuição dos picos aos cátions formados no EM é feita de forma sequencial para cada unidade de razão  $m/z$ . As intensidades dos picos formados estão associadas às probabilidades de formação de cada cátion, uma vez que o tempo de aquisição de dados para todos é o mesmo. Como o Isobutanol é um álcool com estrutura molecular  $C_4H_{10}O$  [45, 46], atribuímos aos picos do EM os cátions formados a partir da quebra desta molécula, considerando seus elementos químicos.

A normalização relativa do EM é feita tomando-se o pico mais intenso, denominado pico base, com uma abundância igual a 100, sendo então as abundâncias de todos os outros picos relativos a ele. Assim, para um valor fixo de energia de impacto dos elétrons incidentes, o EM fornece as intensidades relativas aos fragmentos catiônicos mais abundantes em função da razão  $m/z$ , e a cada pico atribuído a fórmula molecular do cátion gerado. Note que, as intensidades dos picos, neste caso, não são absolutas e dependem do número de elétrons incidentes, do número de partículas do gás estudado, volume de colisão e da eficiência do aparelho. Portanto, a normalização independe do método adotado para quantificar os cátions produzidos e com isso, obtemos um espectro de massas que pode ser comparado aos dados da literatura.

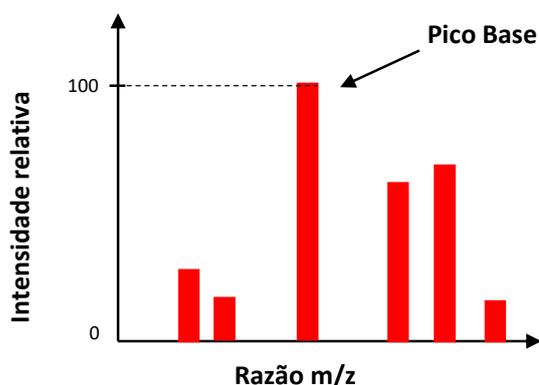


Fig. 2.6 – Ilustração esquemática de um espectro de massa.

## CAPÍTULO 3

### ASPECTOS EXPERIMENTAIS

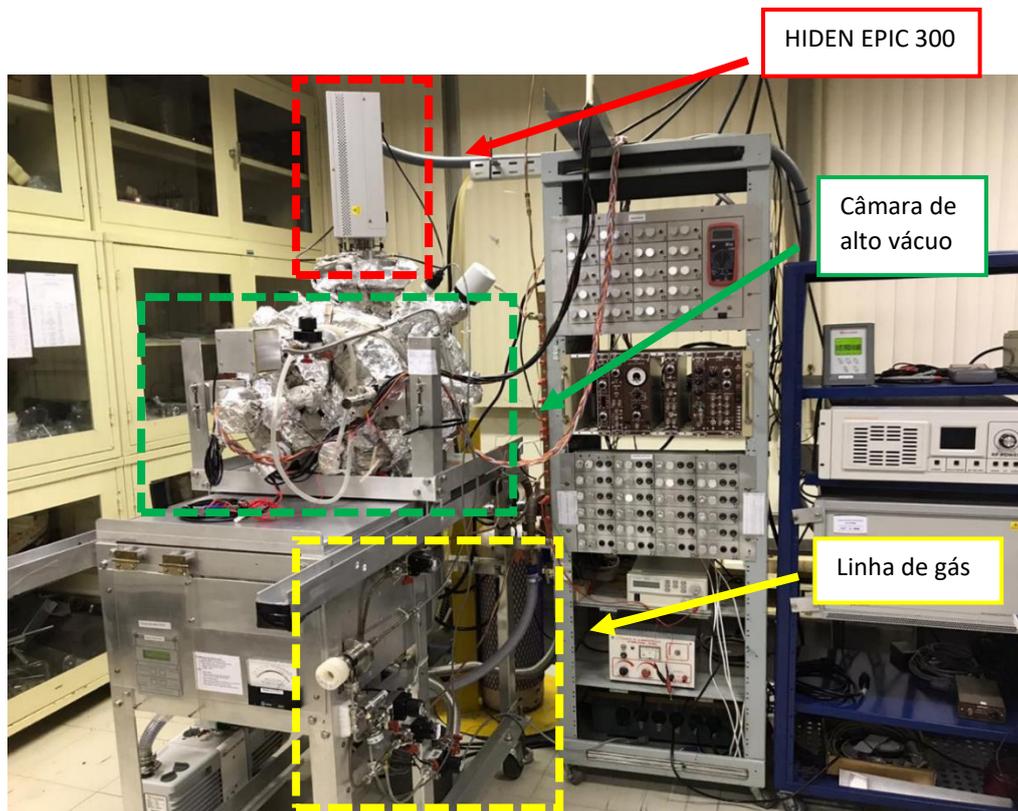
---

Neste capítulo serão descritos o espectrômetro de massas e a metodologia experimental empregados para aquisição de dados deste trabalho, realizado no Laboratório de Espectroscopia Atômica e Molecular (LEAM) do Departamento de Física da UFJF.

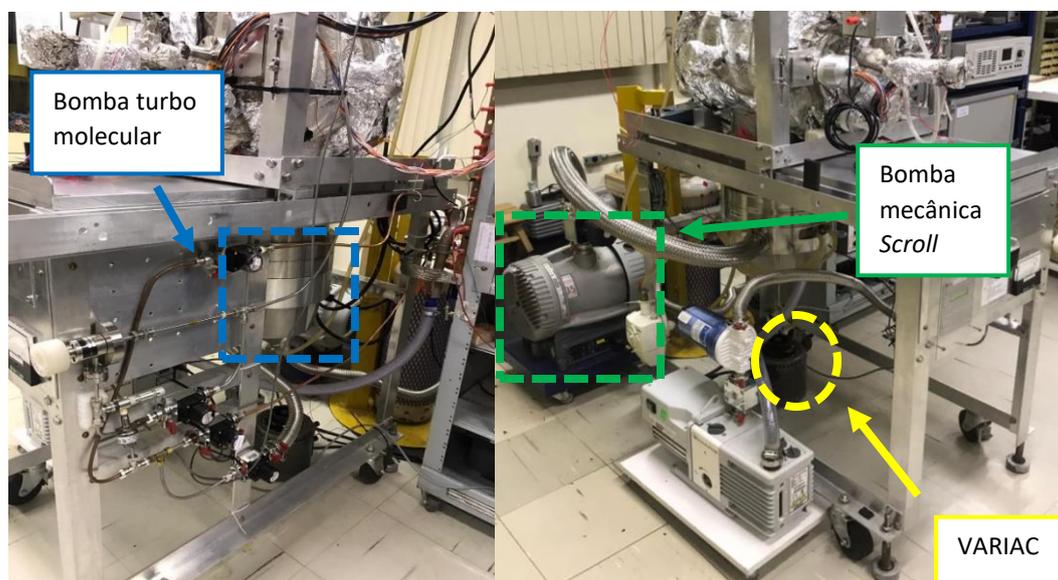
#### 3.1 INTRODUÇÃO

O aparelho utilizado neste trabalho, mostrado nas Figuras 3.1 e 3.2, é constituído de um sistema de vácuo, um sistema de entrada de amostras gasosas, uma fonte de ionização e um espectrômetro de massas quadrupolo HIDEM EPIC 300 [44]. Este aparelho pode ser utilizado no estudo da fragmentação molecular através da colisão de elétrons com as amostras gasosas, tal que somente cátions sejam detectados e quantificados.

Para obtenção de Espectros de Massas com alta resolução dos fragmentos catiônicos é necessário controlar alguns fatores do ambiente onde o equipamento está instalado, de modo a evitar flutuações indesejadas no comportamento do espectrômetro e consequentemente, dos dados produzidos. A temperatura e a estabilidade da rede elétrica do laboratório foram controladas, certificando-se que o espectrômetro seja operado em condições estáveis por um longo período de medições. No LEAM, dois aparelhos de ar-condicionado de 40 BTU, garantem uma temperatura controlada em torno de 22°C, enquanto para evitar possíveis quedas na rede elétrica, o laboratório é alimentado por uma rede elétrica ligada a um gerador e a um *no-break* de 20kVA com autonomia de 30 minutos, permitindo assim que o experimento seja realizado mesmo na ausência do fornecimento de energia elétrica da rede pública, sem interrupções.



**Fig. 3.1** – Espectrômetro de impacto de elétrons instalado no Laboratório de Espectroscopia Atômica e Molecular (LEAM) do Departamento de Física da UFJF, com seus componentes principais em destaque.



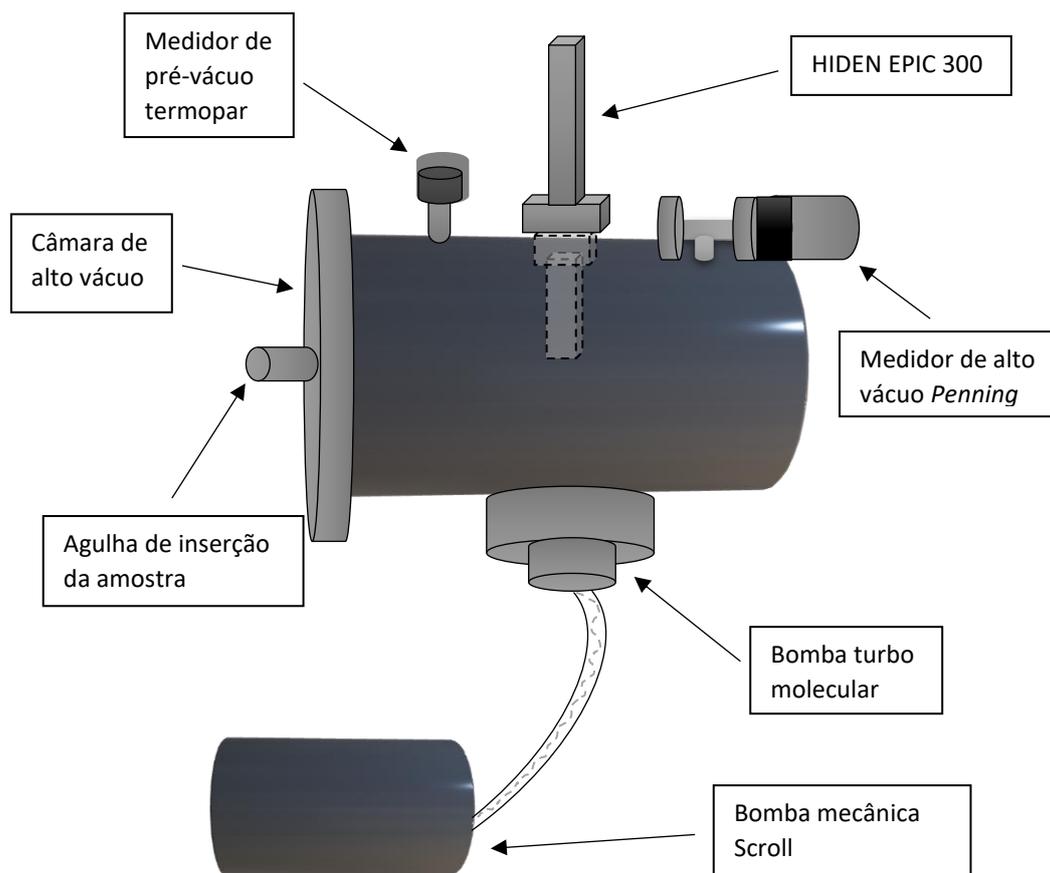
**Fig. 3.2** – Componentes do sistema de vácuo do espectrômetro de impacto de elétrons do LEAM.

### 3.2 SISTEMA DE VÁCUO E CÂMARA DE ALTO VÁCUO

O sistema de vácuo do espectrômetro de massas é composto por uma câmara cilíndrica fabricada em aço inoxidável 316L, não magnético, com 38 cm de diâmetro e 46,5 cm de comprimento e uma bomba turbo molecular da marca *VARIAN*, com velocidade de bombeamento de 2000 L/s, que opera em conjunto com uma bomba do tipo *Scroll XDS35i*, livre de óleo, para produção do alto vácuo no interior da câmara. Os rolamentos da bomba turbo molecular, responsável pelo alto vácuo na câmara, são resfriados por um circuito fechado de água destilada, controlado por um *Chiller MECALOR*.

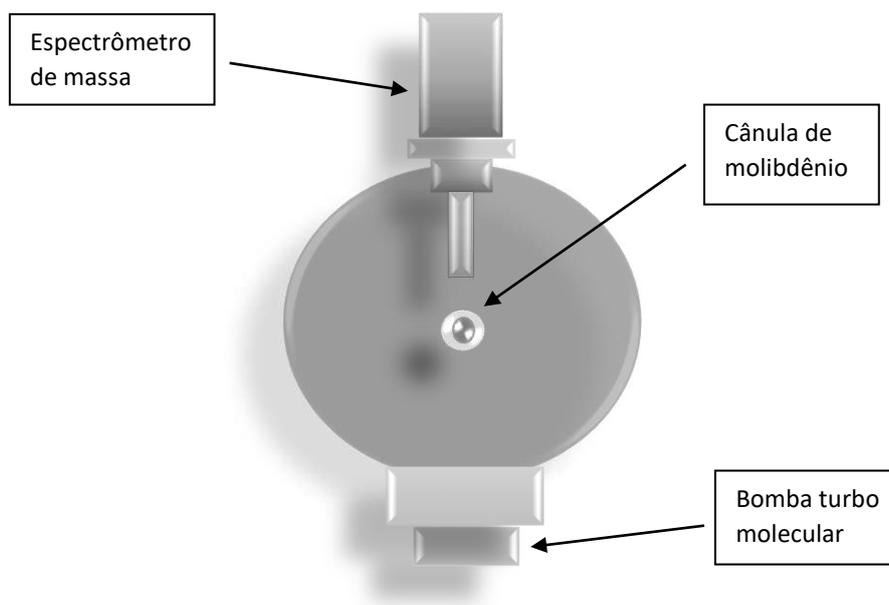
Para evitar o comprometimento da eficiência do aparelho, é necessário que sejam eliminados os campos elétricos e magnéticos externos na região de colisão dos elétrons com a amostra estudada, e demais elementos internos do espectrômetro submetidos ao vácuo. Estes campos são capazes de interferir negativamente no experimento, perturbando as trajetórias de partículas carregadas, provocando sua dispersão. O campo elétrico indesejável é eliminado através do aterramento da câmara de vácuo, transferindo o excesso de cargas eletrostáticas para o solo neutro. Já, qualquer campo magnético espúrio é eliminado a partir do revestimento das paredes internas da câmara de vácuo por  $\mu$ -metal, que consiste em uma liga metálica com propriedades de blindagem magnética. No aparelho utilizado, a câmara de alto vácuo possui um revestimento interno de 5 camadas de  $\mu$ -metal, resultando em uma redução do campo magnético residual em torno de 3mGauss na região de colisão dos elétrons incidentes sobre o alvo estudado. Além da blindagem por  $\mu$ -metal, com exceção do espectrômetro de massas *HIDEN*, todos outros elementos internos na câmara de alto vácuo são revestidos com grafite aerossol ou são feitos de molibdênio, que possuem um alto valor de suas funções trabalho, o que evita a emissão de elétrons secundários de suas bandas de condução. Nestas condições, são evitadas interferências indesejadas no experimento de colisão, devido à produção de elétrons secundários.

A pressão no interior da câmara é monitorada utilizando dois medidores. Um sensor *termopar/VARIAN 0531*, faz medidas da pressão de pré-vácuo, na faixa de 760 Torr (1 atm.) até  $1 \times 10^{-3}$  Torr, enquanto um medidor *Penning/EDWARDS 303805*, que opera na faixa de  $1 \times 10^{-2}$  Torr a  $1 \times 10^{-9}$  Torr, mede a pressão residual final e de trabalho. A pressão típica residual de trabalho obtida em nosso experimento é de  $2 \times 10^{-7}$  Torr. A Figura 3.3 ilustra os principais componentes da câmara de vácuo.



**Fig. 3.3** – Diagrama dos principais componentes do sistema de vácuo da câmara.

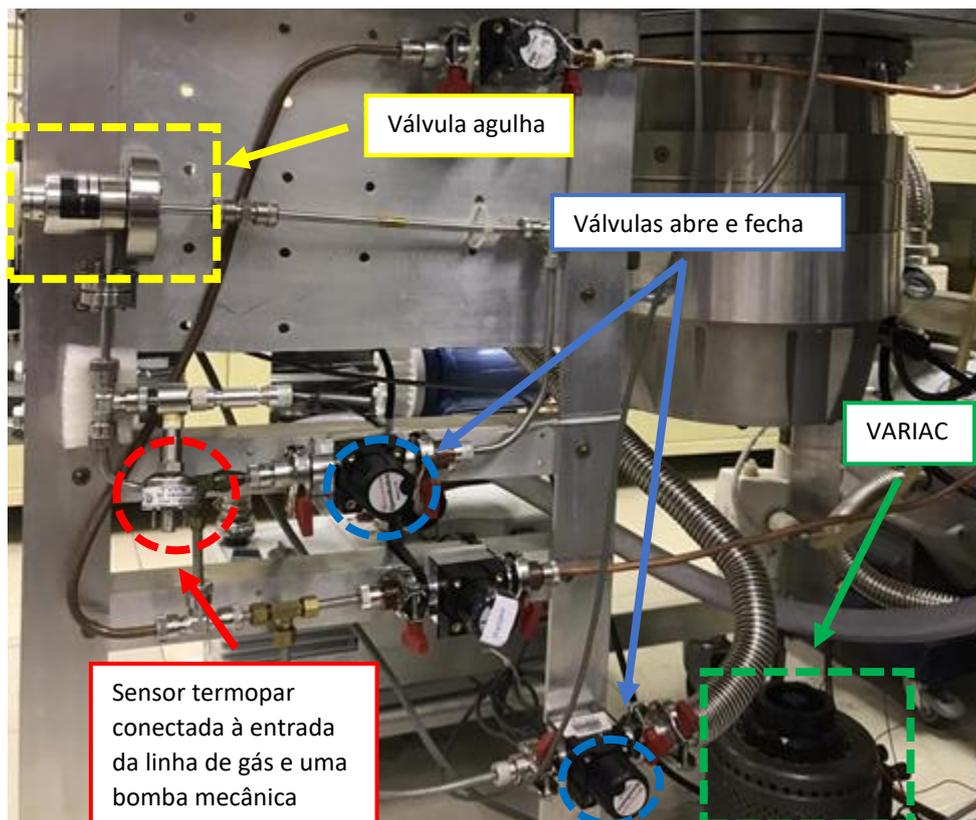
A câmara de alto vácuo possui uma entrada de gás da amostra na região de colisão, consistindo em uma cânula de molibdênio de 1 mm de diâmetro, localizada a 10 cm abaixo da fenda de entrada da fonte de ionização do quadropolo HIDEN. A cânula está conectada a linha de gás que será discutida na Seção 3.3.



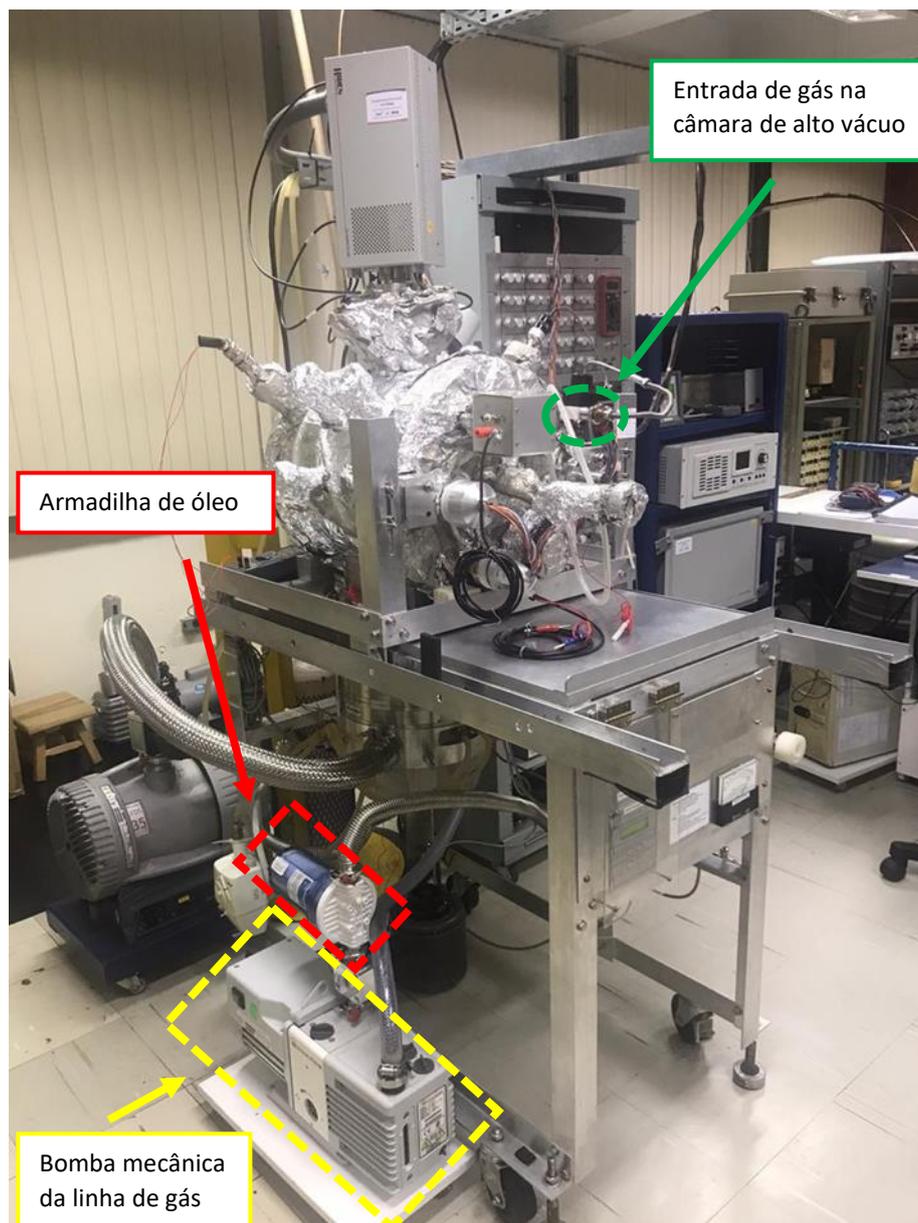
**Fig. 3.4** – Elementos internos principais da câmara de alto vácuo. Neste diagrama esquemático, a cânula de admissão da amostra está posicionada perpendicularmente ao eixo central do espectrômetro de massa.

### 3.3 SISTEMA DE INSERÇÃO DA AMOSTRA NO ESPECTRÔMETRO

O sistema de linhas de gás utilizado para inserir as amostras gasosas na câmara de alto vácuo é mostrado na Figura 3.5. Este sistema é composto por tubos de cobre de 1/8", válvulas do tipo abre-fecha, uma válvula agulha, um medidor de pré-vácuo do tipo termopar modelo 0531, fios resistivos para o aquecimento da linha de gás e entrada de duas amostras gasosas, sendo uma do gás padrão para calibração do aparelho e outra, do gás a ser estudado. Como a molécula estudada neste trabalho foi o Isobutanol, que consiste em um composto que ocorre na natureza na forma líquida à pressão e temperaturas ambientes (760 mmHg e 22 °C), a amostra foi armazenada em uma porta amostra de vidro boro silicato e submetida a baixas pressões, permitindo sua vaporização e entrada na câmara de vácuo por efusão.



**Fig. 3.5** – Linha de gás para inserção da amostra no espectrômetro.



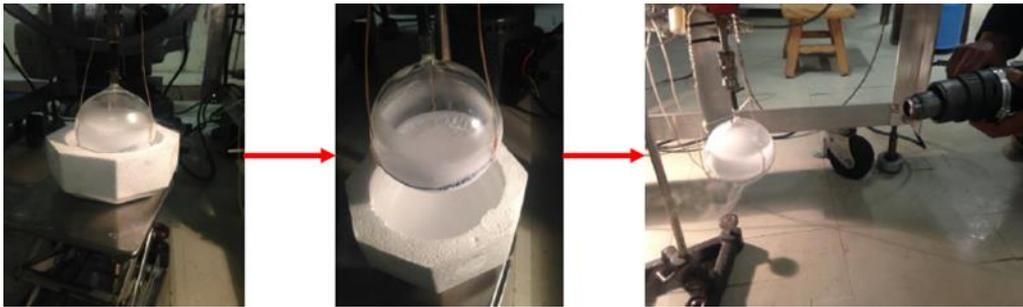
**Fig. 3.6** – Componentes para linha de vácuo do sistema de admissão de amostra.

Toda a linha de entrada de gás na câmara de alto vácuo pode ser bombeada por uma bomba mecânica *Edwards RV12*, cuja pressão é monitorada através do sensor termopar. Para evitar a contaminação da linha de gás do óleo da bomba mecânica, é utilizado uma armadilha de óleo logo acima da bomba mecânica, como mostra a Figura 3.6. A condução da amostra de Isobutanol até a região de colisão, no interior da câmara de alto vácuo, é feita por efusão controlada, utilizando as válvulas do tipo abre-fecha e a válvula agulha que estão mostradas nas Figuras 3.5 e 3.6. A válvula agulha faz ajuste fino da quantidade de amostra que entra na câmara de alto vácuo ( $\leq 1 \mu\text{mol}$ ), controlando desta forma a pressão de trabalho, de tal forma que seja pequena o suficiente para que não

haja espalhamentos múltiplos dos elétrons incidentes pelas moléculas da amostra. As paredes internas da linha de gás são mantidas aquecidas a uma temperatura constante de 40° C, através de fios de aquecimento alimentados por um VARIAC, para evitar a condensação e possível adsorção de gás em suas superfícies, minimizando assim a contaminação da amostra. Já, o recipiente para as amostras líquidas não está sujeito a mesma temperatura que a linha de gás, sendo mantido a temperatura ambiente em torno de 22° C.

### 3.3.1 Purificação da Amostra

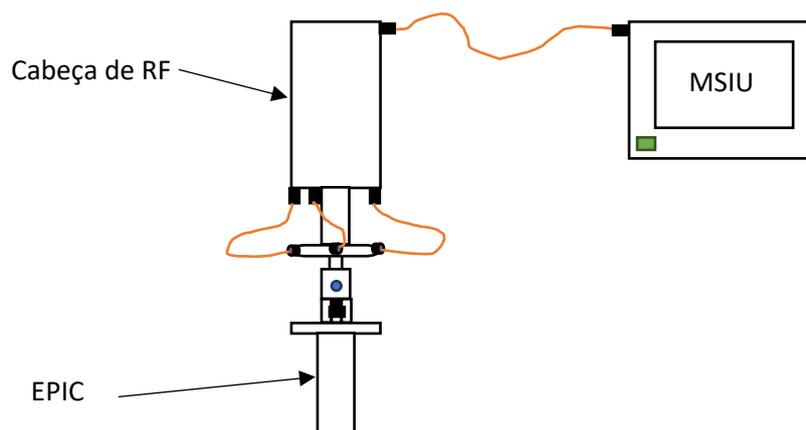
A purificação de amostras líquidas é um processo indispensável para qualquer experimento, garantindo maior confiabilidade aos resultados obtidos. Assim, antes da amostra ser inserida na câmara de alto vácuo, é feito a sua purificação utilizando a técnica *Freeze-Pump*, realizada na própria linha de gás. A contaminação de amostras líquidas, mesmo que adquiridas com alto grau de pureza do fabricante, pode ocorrer no seu manuseio, ao se realizar o carregamento da porta amostra a ser conectada à linha de gás, uma vez que esta é exposta ao ar. Na técnica *Freeze-Pump* ilustrada pela Figura 3.7, a amostra no estado líquido à temperatura e pressão ambientes passa por ciclos de purificação, onde cada ciclo consiste primeiramente no seu congelamento através de um banho do seu recipiente em nitrogênio líquido. Devido a diferença de valores de temperaturas para os pontos de congelamento da amostra e de cada componente da impureza, é possível congelar apenas a substância da amostra enquanto as impurezas que inicialmente estavam adsorvida na amostra, permanecem no estado líquido ou gasoso. Assim, as impurezas podem ser removidas através do bombeamento do recipiente da amostra pela bomba de vácuo conectada à linha de gás, monitorando sua pressão. Após a remoção das impurezas, a pressão do recipiente é levada a valores de unidades de *mTorr*. A amostra é então levada à temperatura ambiente, podendo-se utilizar um jato de calor, até que retorne a sua fase líquida, onde se reinicia esse ciclo. Este procedimento deve ser repetido até que não se observe mais o aumento da pressão no recipiente após sua solidificação, o que em geral leva cerca de seis ciclos. Após a aplicação deste procedimento, a amostra já se encontra purificada e livre de impurezas.



**Fig. 3.7** – Processo de purificação de uma amostra líquida denominado *Freeze-Pump*. O processo é realizado utilizando a linha de gás e bomba de vácuo do espectrômetro, consistindo no congelamento da amostra, bombeamento e reaquecimento repetidas vezes, até que a amostra esteja livre de impurezas.

### 3.4 ESPECTRÔMETRO DE MASSA QUADRUPOLO HIDEN

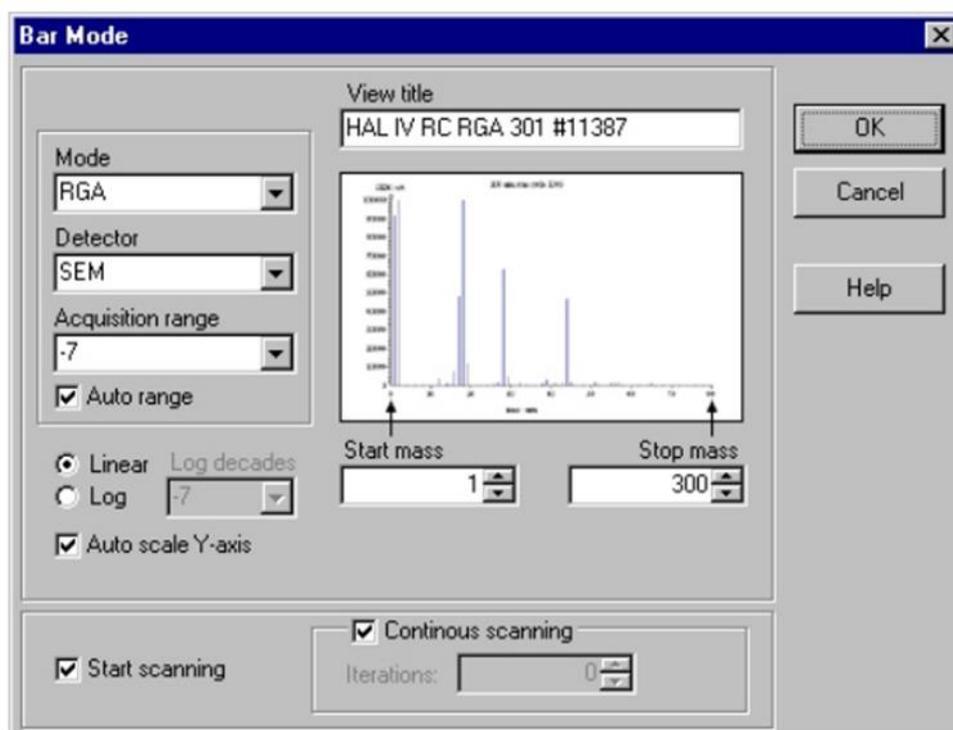
O aparelho utilizado neste trabalho para aquisição de dados foi um espectrômetro de massas quadrupolo HIDEN [44], que será descrito a seguir. Neste aparelho, os diferentes cátions produzidos na colisão de elétrons com moléculas de uma amostra gasosa, são discriminados de acordo com sua razão  $m/z$ . O Analisador de Massa Quadrupolo HIDEN, possui cobertura de massa de 1 u.m.a. até 540 u.m.a., sendo que no presente trabalho a faixa utilizada foi de 1 u.m.a. a 75 u.m.a., com uma resolução de 1 u.m.a. Este espectrômetro é composto por três elementos principais conforme está esquematizado na Figura 3.8.



**Fig. 3.8** – Diagrama esquemático do Espectrômetro de Massa Quadrupolo HIDEN, onde está indicado a cabeça de rádio frequência, o MSIU - *Mass Spectrometer Interface Unit*) e o EPIC - *Energy Pulse Ion Counter Probe*.

O MSIU (*Mass Spectrometer Interface Unit*) é o elemento responsável pelo controle da parte eletrônica do aparelho, que possui e controla as fontes de alimentação

para todos os elementos eletrostáticos do EPIC, isto é, a fonte de ionização, as lentes de foco e colimação, o filtro do analisador quadrupolo e o detector. O MSIU é controlado por um software, instalado em um computador desktop do LEAM. Com o software de controle, é possível definir a energia de impacto de elétrons sobre a amostra e fazer a varredura da razão  $m/z$  formados, na fonte de ionização. A Figura 3.9 ilustra a Interface do software de controle do Espectrômetro de Massa HIDEN, onde pode-se definir o modo de operação do espectrômetro, a faixa e o número de varredura das massas.

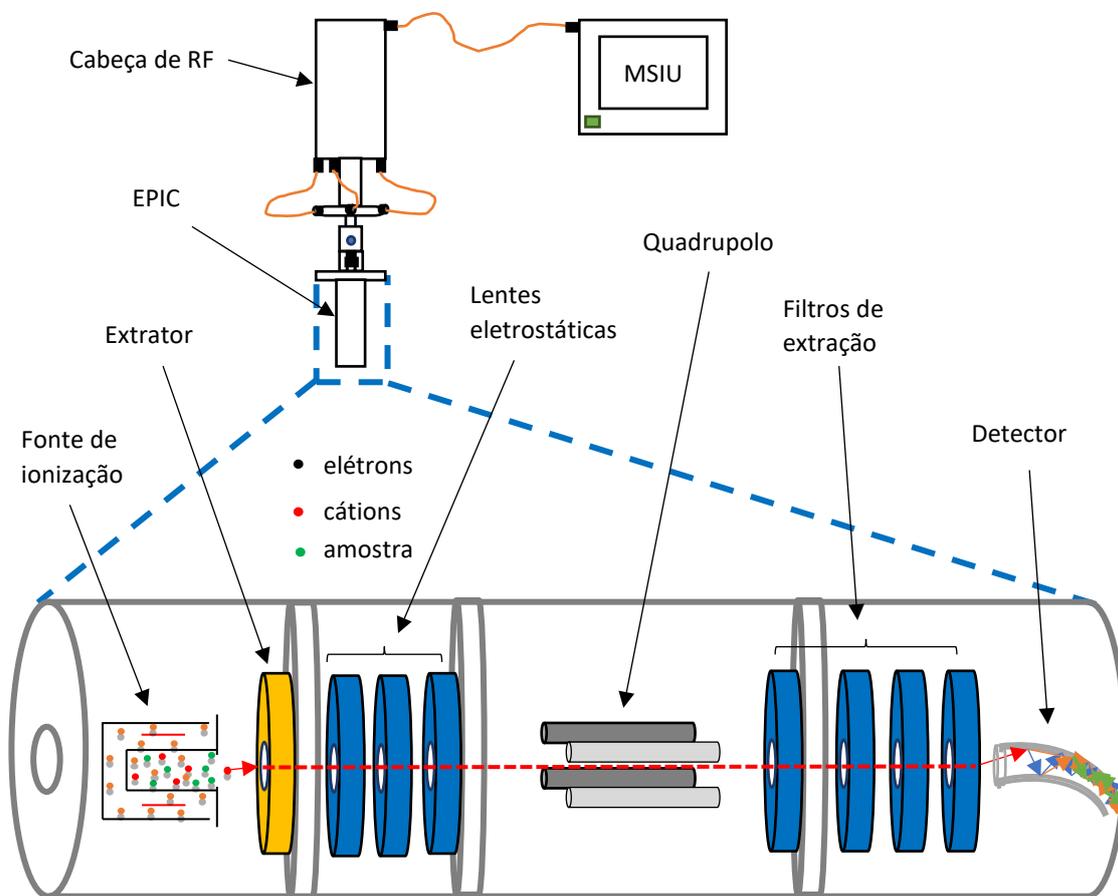


**Fig. 3.9** – Interface do software de controle do Espectrômetro de Massa HIDEN onde está indicado uma varredura de  $m/z$  de 1 u.m.a. a 300 u.m.a.. O espectrômetro está sendo operado no modo de Análise de Gás Residual (RGA).

O *RF Head* (Cabeça de Radiofrequência) é um componente do espectrômetro que é controlado pelo MSIU, que possui uma fonte de voltagem variável na região de radiofrequência produzindo os potenciais que são aplicados nos elementos eletrostáticos do analisador quadrupolo. A cabeça de RF está localizada na parte superior e externa da câmara de vácuo mostrada na Figura 3.6. A aplicação destas voltagens nos elementos do quadrupolo, produz o campo elétrico oscilante que atuando em partículas carregadas, alteram suas trajetórias resultando no percurso senoidal, que permite que apenas íons com

razões  $m/z$  definidas sejam transmitidos e passem pela fenda de saída do analisador, selecionando assim os fragmentos que se deseja estudar.

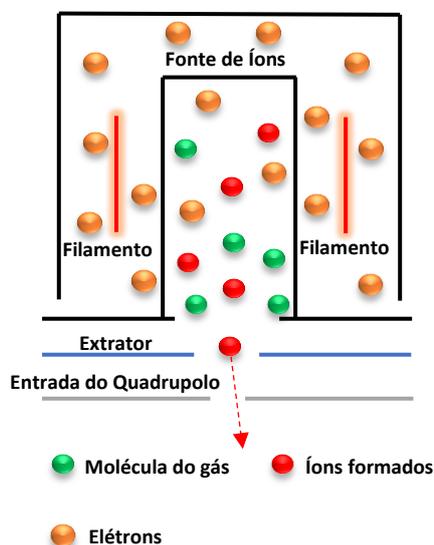
Finalmente, o EPIC Probe (*Energy Pulse Ion Counter Probe*), que está localizado logo abaixo da cabeça de RF na região interna da câmara de alto vácuo, possui todos os elementos ópticos e eletrônicos do aparelho, incluindo a fonte de ionização, lentes eletrostáticas que atuam como filtros e o analisador quadrupolo, onde os íons são produzidos, separados e detectados, como mostra a Figura 3.10. A parte frontal do EPIC do espectrômetro HIDEN consiste da fonte de ionização das moléculas estudadas, que pode ser acessada através do modo de análise residual (RGA). Este modo de operação foi utilizado neste trabalho.



**Fig. 3.10** – Imagem ampliada do EPIC que compõe o Espectrômetro de Massas HIDEN, com o arranjo dos seus componentes principais, consistindo em uma fonte de ionização, lentes eletrostáticas, o analisador quadrupolo e o detector.

### 3.5 Formação e detecção de Íons

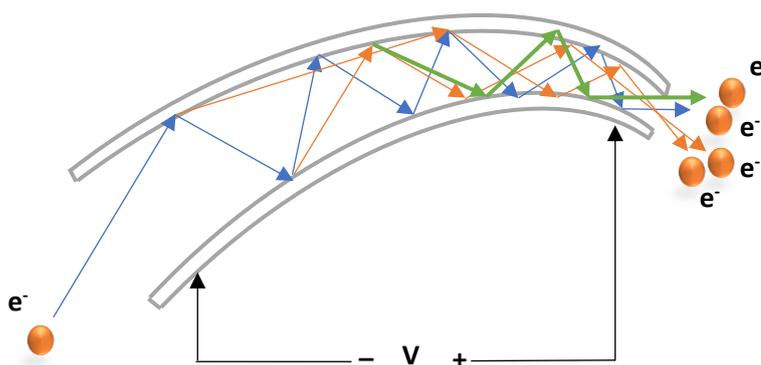
Quando o aparelho está operando no modo RGA (*Residual Gas Analysis*), os elétrons são gerados pela passagem de corrente em um filamento de irídio revestidos com ítria (como mostra na Figura 3.11). Estes elétrons são acelerados para o interior de uma gaiola submetida a um potencial positivo, interagindo com as moléculas neutras do gás estudado. Como resultado da colisão dos elétrons com as moléculas, ocorrem diferentes canais de reações, dentre eles as fragmentações iônicas. Os íons produzidos são extraídos, acelerados e focalizados na entrada do analisador quadrupolo, com o auxílio de lentes eletrostáticas.



**Fig. 3.11** – Diagrama da fonte de ionização do espectrômetro de massas.

Os íons selecionados pelo analisador quadrupolo, que atravessam sua fenda de saída, são coletados por um detector, que no espectrômetro de massas Hiden é o SEM (*Single Electron Multiplier*). Este tipo de detector opera como um multiplicador de elétrons secundários, de forma a ampliar o sinal elétrico que é gerado pela detecção de cada íon coletado. Esse sinal é lido, interpretado e mostrado em forma de contagem de íons pelo software do computador. O detector, que tem o formato de uma corneta, possui um cátodo na entrada do cone e um ânodo no final, onde é aplicada uma diferença de potencial em torno de 3000 V. Cada íon ao entrar no detector, se choca com as suas paredes internas, provocando a emissão de elétrons secundários que são acelerados para o final do detector pelo gradiente de potencial aplicado, colidindo sucessivamente com as

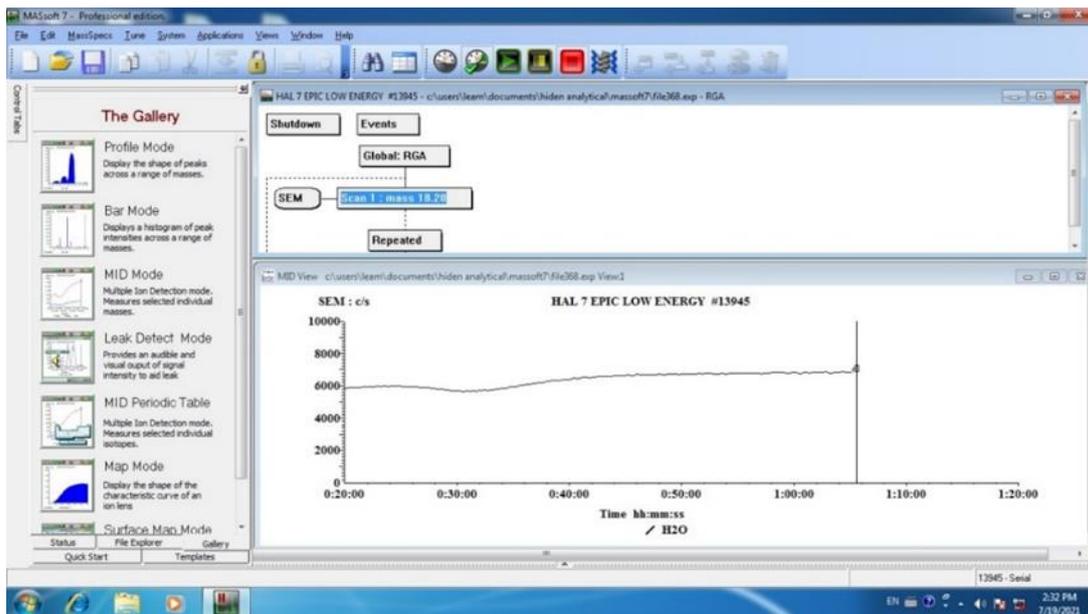
paredes internas da corneta, emitindo novos elétrons, resultando em uma cadeia de eventos sucessivos que multiplicam os elétrons por uma razão de  $10^6$ , como mostra a Figura 3.12. Os elétrons gerados ao chegarem ao final do SEM, formam uma corrente de elétrons, que é tratada eletronicamente por amplificadores gerando um pulso elétrico registrado pelo sistema de dados. Este sinal é enviado para um registrador, que produz os dados em forma de tabelas ou gráficos do Espectro de Massas.



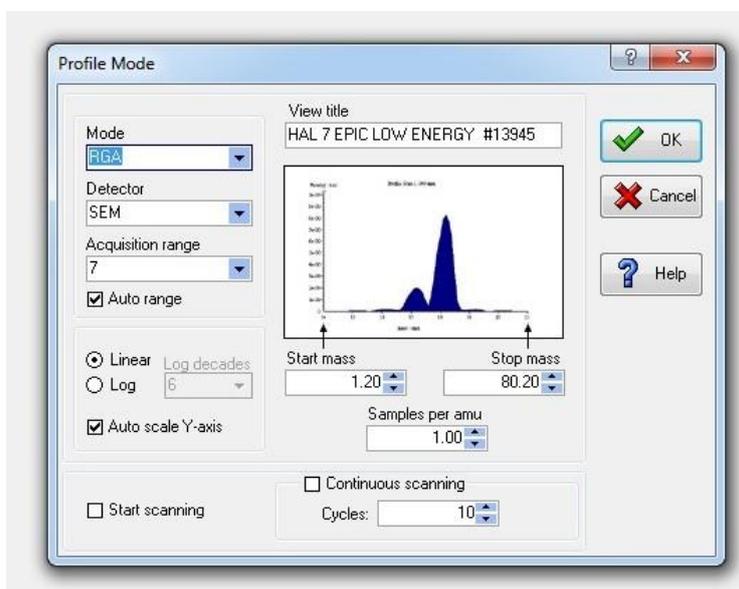
**Fig. 3.12** – Diagrama de funcionamento de um multiplicador de elétrons de um único canal (SEM – *single electron multiplier*), quando um íon  $AB^+$  atinge a entrada do detector.

### 3.6 Aquisição de Dados

Nas Figuras de 3.13 e 3.14 é mostrado a interface de controle do Espectrômetro HIDEN [44] com algumas das funções utilizadas para a aquisição do EM neste trabalho.

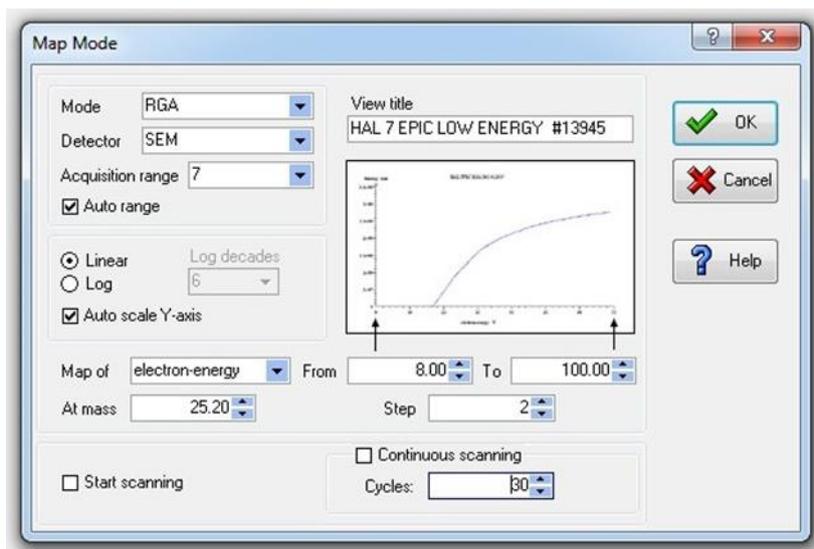


**Fig. 3.13** – Interface de controle do HIDEN. Antes do início de cada sessão de experimentos o espectrômetro passa por uma estabilização, medindo-se a intensidade de formação do cátion  $H_2O^+$  (18 u.m.a.) que deve ser constante no gás residual.



**Fig. 3.14** – Interface de controle do espectrômetro HIDEN utilizada para a aquisição dos EMs onde está sendo feito a varredura de massas de 1 u.m.a. a 80 u.m.a. (0,2 u.m.a. é adicionado devido a calibração da escala nominal de massas).

Para obtenção dos valores de AEs deste trabalho, foi utilizada a interface de controle do espectrômetro HIDEN mostrada na Figuras 3.15, onde fixada a massa selecionada pelo analisador (25 u.m.a. na figura) e variada a faixa de impacto de elétrons sobre a molécula na região de energia de 8 eV a 20 eV (8 a 100 eV na figura) em passos de 0,1 eV (2 eV na figura).



**Fig. 3.15** – Janela de interface do software de controle do espectrômetro de massas HIDEN, para aquisição das curvas de fragmentação iônicas.

## CAPÍTULO 4

### ESTUDO DA FRAGMENTAÇÃO IÔNICA DO ISOBUTANOL

---

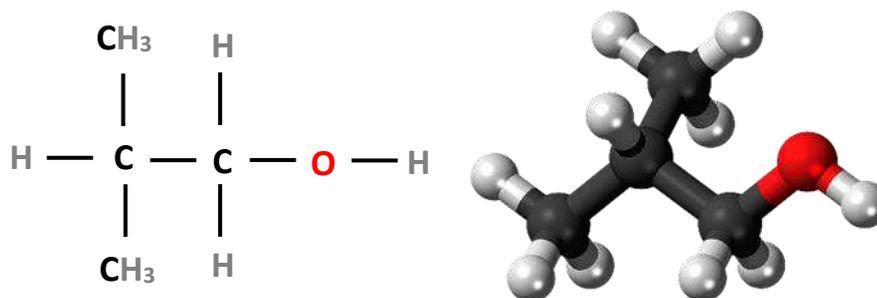
Destinamos este capítulo aos resultados obtidos do estudo da fragmentação catiônica do Isobutanol por impacto de elétrons. Apresentamos o Espectro de Massas (EM) e as curvas dos limiares de Energias de Aparecimento (AEs - *Appearance Energys*) destes fragmentos, com os respectivos valores de expoentes de Wannier ( $p$ ) que determinam a inclinação das curvas de fragmentação para uma razão  $m/z$ . Estes dados são comparados com os resultados da literatura e com outros isômeros do Butanol, obtidos em trabalhos anteriores desenvolvidos no LEAM [1, 2, 4- 8]. Também é discutido neste capítulo, a aplicação da Lei de Wannier estendida, que foi utilizada para a determinação da Energia de Ionização (EI) e dos AEs do Isobutanol. Estes resultados são importantes para a compreensão de fenômenos que envolvem impacto de elétrons em moléculas, e podem ser empregados em simulações computacionais para modelagem de mecanismos que envolvem fragmentações catiônicas do Isobutanol, como por exemplo sua produção e uso como biocombustível e a emissão de poluentes atmosféricos [1, 2]. Os valores de AEs também são úteis para entender e identificar os mecanismos de fragmentação iônica de moléculas, como foi proposto nos trabalhos [1, 2].

#### 4.1. ASPECTOS FÍSICOS E QUÍMICOS DO ISOBUTANOL

O Isobutanol ou 2-Methyl-1-propanol (nomenclatura IUPAC: 2-metilpropan-1-ol ou álcool isobutílico) [45, 46] é classificado como um álcool, sendo assim amplamente usado como solvente industrial em reações químicas e como material de partida em síntese orgânica [47- 51]. É um composto orgânico incolor, inflamável e tóxico, com cheiro característico, onde em condições normais de temperatura e pressão se encontra na fase líquida. Ele é um isômero do butanol ( $C_4H_{10}O$ ), que também possui como isômeros o n-butanol, 2-butanol e terc-butanol, com mesma fórmula molecular, mas diferindo entre si pela posição da hidroxila ( $-OH$ ) ligada à cadeia carbônica. Sua produção provém de fermentação de biomassa renovável e algas geneticamente manipuladas [52-56]. As propriedades físico-químicas e ambientais, e as fórmulas estrutural e espacial do Isobutanol estão mostradas na Tabela 4.1 e Figura 4.1, respectivamente.

**Tabela 4.1** – Propriedades Físico-Químicas e Ambientais do Isobutanol [57].

<b>PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS E AMBIENTAIS</b>		
Peso molecular	Ponto de ebulição (°C)	Ponto de fusão (°C)
74,12	107,9	-108
Temperatura crítica (°C)	Pressão crítica (atm)	Densidade relativa do vapor
274,6	42,4	NÃO PERTINENTE
Densidade relativa do líquido (ou sólido)	Pressão de vapor	Calor latente de vaporização (cal/g)
0,802 A 20 °C (LÍQUIDO)	10 mmHg A 21,7°C	138
Calor de combustão (cal/g)	Viscosidade (cP)	
-7.900	1,36	
Solubilidade na água	pH	
7,5 g/100 mL de água A 30 °C	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 (64% DE BIO-OXIDAÇÃO EM 5 DIAS; 98% DE REMOÇÃO DA DBO EM SISTEMA DE LODOS ATIVADOS ACLIMATADOS POR 30 DIAS).		
Potencial de concentração na cadeia alimentar		
NENHUM.		
Demanda bioquímica de oxigênio (DBO)		
162%, 5 DIAS.		
Neutralização e disposição final		
DISSOLVER EM SOLVENTE COMBUSTÍVEL. QUEIMAR EM UM INCINERADOR QUÍMICO EQUIPADO COM PÓS-QUEIMADOR E LAVADOR DE GASES. RECOMENDA-SE O ACOMPANHAMENTO POR UM ESPECIALISTA DO ÓRGÃO AMBIENTAL.		



**Fig. 4.1** – Fórmula estrutural (a esquerda) e espacial (a direita) do Isobutanol, onde as bolas pretas representam o carbono (C), a bola vermelha o oxigênio (O) e as bolas cinzas o hidrogênio (H) [45].

Neste estudo, foi utilizado o Isobutanol com pureza de 99,5% adquirido da empresa Sigma Aldrich [58]. Apesar do elevado grau de pureza do composto adquirido, durante o seu manuseio para carregamento do recipiente da amostra a ser estudada, pode ocorrer sua contaminação por adsorção de gases atmosféricos, sendo necessário aplicar o processo de purificação de amostras denominado *Freeze Pump*, descrito no capítulo 3, de forma a garantir a precisão dos resultados gerados, eliminando variações indesejadas das medidas, devido a presença de impurezas e contaminação da amostra. Quando o recipiente da amostra é conectado na linha de gás, a admissão das moléculas na câmara de alto vácuo na região de colisão com os elétrons é obtida por efusão, devido ao abaixamento de pressão, e controlada por uma válvula agulha (MLV-22) [59]. As paredes internas das linhas de gás que conectam o recipiente da amostra à câmara de alto vácuo e os elementos internos da câmara de alto vácuo são mantidos aquecidos a temperaturas de 40 °C e 54 °C respectivamente, de forma a evitar a condensação de vapores do Isobutanol nestas regiões. O aquecimento destes componentes foi realizado através de fitas térmicas alimentadas por um autotransformador VARIAC (Fig. 3.2 do Capítulo 3).

## 4.2 - ESPECTRO DE MASSA DO ISOBUTANOL

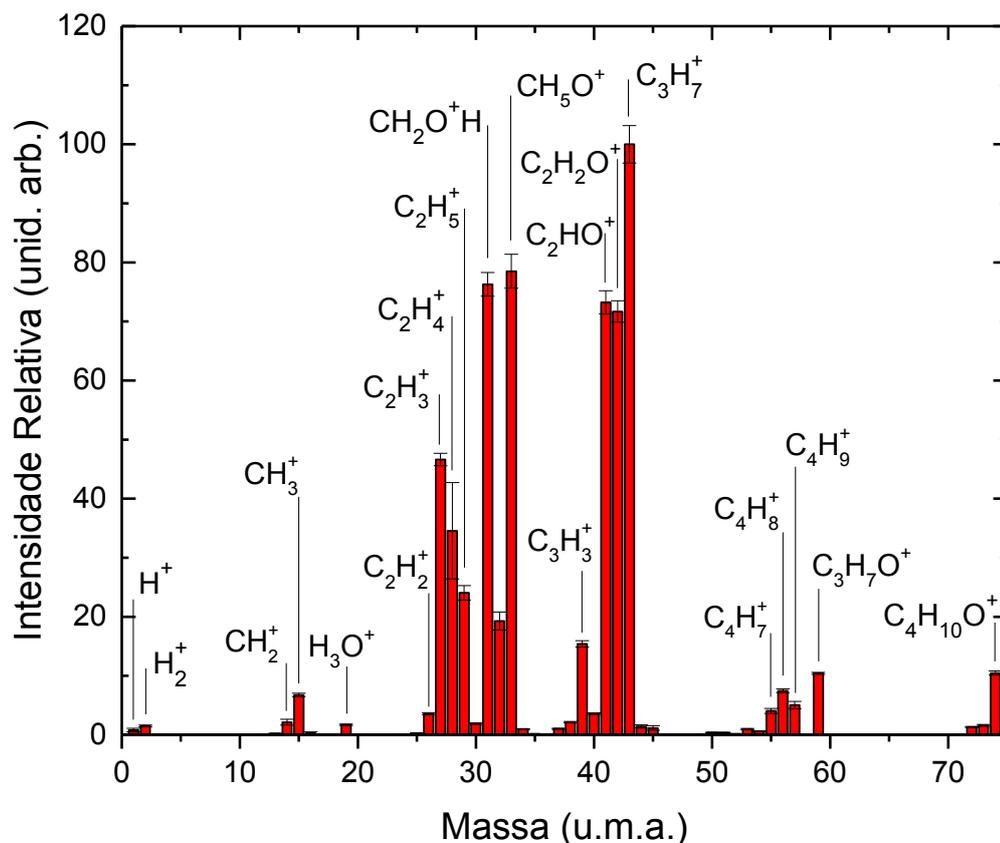
Informações importantes são obtidas dos Espectros de Massas (EMs) envolvendo fragmentações moleculares sob impacto de elétrons, os cátions formados e suas respectivas abundâncias relativas ou absolutas. Neste trabalho foi registrado o EM de 45 fragmentos catiônicos do Isobutanol formados sob impacto de elétrons com energia de impacto de 70 eV, cobrindo uma região de massas de 1 até 75 u.m.a., com resolução de 1 u.m.a.. A energia de impacto de 70 eV foi escolhida por ser suficiente para a formação

do íon pai e, para uma fragmentação eficiente da molécula, sendo que, valores de energias menores ou maiores que este podem levar a um sinal iônico menor e conseqüente maior incerteza na reprodutibilidade do EM [40]. Este espectro foi adquirido aplicando-se uma intensidade de corrente de impacto de elétrons sobre a amostra de  $10\mu A$  e uma pressão da amostra em torno de  $2 \times 10^{-6} Torr$ , que permaneceram constantes em cada um dos 30 ciclos de aquisição de dados (ou varreduras de massas).

O EM foi obtido a partir de uma média estatística de 30 ciclos de repetições das medidas cobrindo a mesma região de massas, no mesmo intervalo de tempo para cada massa em cada ciclo, de forma a evitar variações indesejadas devido as diferenças no tempo das medidas. Para cada ciclo de medidas, foi primeiramente registrado o EM dos gases residuais (antes de inserir a amostra), e depois o EM do gás do Isobutanol admitido na câmara de alto vácuo. A aquisição destes espectros foi registrada em dias diferentes para acompanhar o comportamento do espectrômetro, com o objetivo de verificar possíveis contaminações da amostra ou efeitos indesejáveis devido a instabilidades indesejadas do aparelho. O EM final foi obtido da subtração da média estatística dos EMs dos gases residuais da média estatística dos EMs do Isobutanol, de forma a eliminar sinais indesejados de fundo em nossas medidas. A escala de abundância do EM foi gerada atribuindo 100 unidades arbitrárias (u.a.) na abundância relativa (ou Intensidade Relativa) ao pico mais intenso registrado, que foi para a massa 43 u.m.a., atribuída a formação do íon molecular  $[C_3H_7]^+$ , tomando-se então todos os demais picos relativos a ele. O EM normalizado na escala de abundância está apresentado na Fig. 4.2. Todo o procedimento estatístico, incluindo o cálculo da média estatística e determinação do desvio padrão dos dados experimentais foram realizados utilizando-se o *software OriginPro 2016* [60]. O desvio padrão médio dos picos observados foi determinado pela raiz quadrada da soma dos quadrados dos erros de cada medida. No EM registrado, observa-se apenas cátions monocarregados provenientes da fragmentação do Isobutanol por impacto de elétrons à energia de 70 eV, uma vez que cátions duplamente carregados possuem uma seção de choque (isto é, probabilidade de formação) pelo menos uma ordem de grandeza menor que a formação do respectivo cátion monocarregado. O íon pai do Isobutanol ( $m/z = 74$  u.m.a.) possui uma abundância (que está associada a probabilidade de sua formação) igual a  $(10,46 \pm 0,35)$  u.a., que corresponderia a uma abundância do íon duplamente carregado ( $m/z = 37$  u.m.a.) em torno de 1,05 u.a.. O valor da abundância registrada para o íon com  $m/z = 37$  u.m.a. foi de  $(1,04 \pm 0,08)$  u.a.. Considerando a série de cátions formados pela sequencial perda do hidrogênio do íon  $C_3H_n^+$  ( $n = 3$  a 0), correspondendo

às massas de 39 u.m.a. a 36 u.m.a. respectivamente, verifica-se uma diminuição sucessiva de suas abundâncias. Se o íon pai ( $[C_4H_{10}O]^{++}$ ) fosse formado, o valor da abundância da massa 37 u.m.a. deveria ser maior, devido a contribuição de ambos os cátions (o íon pai duplamente carregado e do íon  $C_3H_n^+$ ), havendo uma quebra nesta diminuição contínua de abundâncias desta série de íons  $C_3H_n^+$  ( $n = 3$  a  $0$ ). Por outro lado, íons duplamente carregados são mais instáveis, podendo se fragmentar diretamente ou indiretamente em múltiplos íons monocarregados, após sua formação, tornando ainda mais improvável sua observação no EM.

O íon pai do Isobutanol ( $[C_4H_{10}O]^+$ ) no EM está associado à ionização da molécula ( $C_4H_{10}O$ ), envolvendo apenas a retirada de um elétron, formando um pico em 74 u.m.a., com intensidade relativa de  $(10,46 \pm 0,35)$  u.a.. O valor baixo da sua abundância reflete a alta reatividade deste cátion, que sofre sucessivas fragmentação espontâneas após ser formado. A atribuição das estruturas moleculares aos cátions formados, registrados no EM, foi realizada por meio do balanço das massas dos elementos químicos presentes na molécula de Isobutanol, isto é: o hidrogênio ( $H$ ) com massa atômica de 1 u.m.a., o carbono ( $C$ ) com 12 u.m.a. e o oxigênio ( $O$ ) com 16 u.m.a. [45, 46].



**Fig. 4.2** – Espectro de Massas do Isobutanol registrado para a energia de impacto de elétron de 70 eV, com resolução de 1 u.m.a., obtido neste trabalho.

A Tabela 4.2 apresenta as massas e identidade dos 45 cátions monocarregados registrados no EM do Isobutanol mostrado na Figura 4.2, com as respectivas abundâncias relativas ao pico mais intenso, os respectivos erros experimentais e, a porcentagem do sinal de fundo registrado para cada massa. Esta tabela também apresenta a comparação dos dados reportados nas bases do NIST [61] para 39 fragmentos e SDBS-Mass [62] para 22 fragmentos formados devido a fragmentações iônicas produzidas por mecanismos diretos ou envolvendo fragmentações sucessivas do Isobutanol. A comparação de nossas abundâncias com os dados destas bases apresentou uma boa concordância, dentro da faixa de erro das nossas medidas, para a maioria dos picos observados no EM, com exceção de algumas discrepâncias observadas em 10 cátions de massas 14 u.m.a., 15 u.m.a., 27 u.m.a., 28 u.m.a., 29 u.m.a., 31 u.m.a., 32 u.m.a., 33 u.m.a., 39 u.m.a. e 59 u.m.a.. É importante destacar que os EMs reportados pela base de dados do NIST e SDBS-Mass [45, 46] foram registrados sob técnicas e temperaturas diferentes daquela aplicada neste

trabalho, o que pode justificar estas discrepâncias, onde a formação de determinado fragmento molecular pode ser favorecida a temperaturas distintas. Além disso, a eficiência de extração dos cátions formados na região de colisão pode ser comprometida durante o experimento, a depender da óptica eletrônica aplicada no espectrômetro de massas utilizado. Nosso espectrômetro já foi utilizado em diversos estudos de moléculas distintas para a determinação de valores de seção de choque de ionizações parciais (SCIP) dos fragmentos formados, que somadas geram a seção de choque de ionizações totais (TICS) [2, 4, 5, 6-8]. Os valores das TICS gerados nestes trabalhos [2, 4, 5, 6-8] foram comparados com diversos dados da literatura, obtendo-se excelente concordância, o que evidencia a eficiência de extração de nosso espectrômetro, mesmo para íons de menores massas, caso contrário, não seria obtido tal concordância.

Identificamos no EM do Isobutanol um total de 45 fragmentos catiônicos, onde 28 deles apresentaram abundâncias relativas superiores a 1% em relação ao pico base, e apenas 5 com abundâncias superiores a 50%, sendo estes devido a formação dos fragmentos com massas 31 u.m.a., 33 u.m.a., 41 u.m.a., 42 u.m.a. e 43 u.m.a.. O cátion com massa 43 u.m.a. forma o pico base do EM com abundância relativa de  $(100 \pm 3,18)$  u.a.. A observação dos íons  $H^+$  com massa 1 u.m.a. e  $C^+$  com 12 u.m.a. no EM, sugere a atomização do esqueleto molecular do Isobutanol, submetido ao impacto de elétrons de 70 eV, enquanto os cátions  $H_2^+$  com 2 u.m.a. consistem em uma evidência de rearranjos moleculares.

Uma atribuição conclusiva da fórmula molecular para alguns dos picos formados no EM não foi possível baseado apenas na razão  $m/z$ , dado que podem ser formados devido a contribuição de cátions distintos com a mesma massa, o que foi observado para 16 u.m.a., 28 u.m.a., 29 u.m.a., 30 u.m.a., 40 u.m.a., 41 u.m.a., 42 u.m.a., 52 u.m.a., 53 u.m.a., 54 u.m.a., 55 u.m.a., 56 u.m.a. e 57 u.m.a.. A obtenção dos AEs destas massas poderia elucidar a formação de cátions diferentes com a mesma massa, mas quando ocorre de uma massa estar associada a apenas um valor de AE, apenas um tipo de fragmento catiônico foi formado. Estudos relacionados por exemplo, com a estabilidade termodinâmica das diferentes estruturas moleculares associadas a mesma massa de um determinado cátion formado, pode também trazer conclusões mais fundamentais sobre o favorecimento de formação de uma determinada estrutura em relação a outra, e sobre possíveis mecanismos e rotas de formação. O pico base ( $m = 43$  u.m.a.) por exemplo, poderia ser formado devido a contribuição da formação dos cátions  $C_2H_3O^+$  e  $C_3H_7^+$ . Entretanto, foi encontrado apenas um valor de AE para esta massa ( $m = 43$  u.m.a.),

indicando a contribuição de apenas um dos cátions na formação deste pico, como será discutido na sessão 4.3. Estudos realizados por Shao et al. [23] utilizando fotoionização e espectroscopia de coincidência de fotoíons-fotoelétrons, reportam que o mecanismo principal associado a formação do pico base é devido a dissociação espontânea do íon pai  $(CH_3)_2CHCH_2OH^+$ , que leva à formação do cátion  $C_3H_7^+$  com a perda do fragmento neutro  $H_2COH$ .

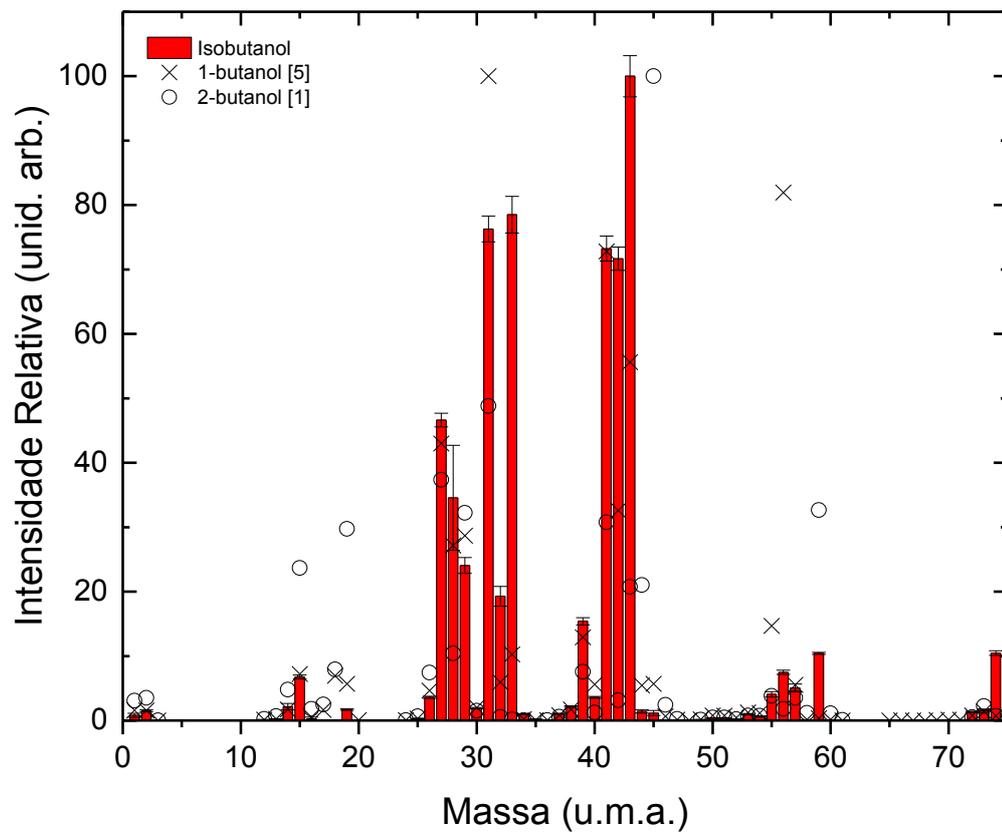
A Tabela 4.3 compara as abundâncias do Isobutanol obtidas neste trabalho, com as do 1-butanol e 2-butanol obtidas em trabalhos anteriores realizados no LEAM. Nesta tabela, observa-se que alguns cátions são formados a partir de perdas sucessivas de átomos de hidrogênios de um determinado fragmento catiônico inicial. Por exemplo, a série de picos com massas na região de 12 u.m.a. a 16 u.m.a. são gerados por perdas sucessivas do átomo de hidrogênio, a partir do cátion  $CH_4^+$ . Já a série de picos com massas na região de 24 u.m.a. a 30 u.m.a., são gerados a partir do cátion  $C_2H_6^+$ . Assim, mecanismos de fragmentações sucessivas a partir de um determinado íon inicial é frequente nos processos de fragmentações moleculares [1, 2, 3-8]. Este fato não descarta a possibilidade de que alguns dos cátions observados nessas séries sejam também provenientes de outros mecanismos de fragmentações sucessivas, ou outro mecanismo concorrente para a formação do íon. O cátion de massa 75 u.m.a., registrado no EM com abundância igual a  $(0,71 \pm 0,06)$  u.a., deve-se à formação do cátion  $[^{12}C_3^{13}CH_{10}O]^+$ , com a presença de um isótopo do carbono de massa 13 u.m.a. ( $^{13}C$ ) no Isobutanol. Note que o isótopo ( $^{13}C$ ) apresenta uma abundância isotópica na natureza de 1,11%, enquanto o ( $^{12}C$ ) é mais comumente encontrado com uma abundância de 98,89% [63]. Assim, a intensidade do pico associado ao  $[^{12}C_3^{13}CH_{10}O]^+$  no EM está de acordo com a sua abundância na natureza. A abundância isotópica nos outros cátions observados no EM não foi levada em consideração neste trabalho e todos os demais picos observados foram atribuídos apenas a contribuição de cátions com o ( $^{12}C$ ) em suas estruturas.

**Tabela 4.2** – Abundâncias relativas dos cátions gerados pelo impacto de elétrons com energia de 70 eV sobre o Isobutanol. As abundâncias relativas são expressas em relação ao cátion mais abundante registrado em 43 u.m.a.. Os presentes dados foram determinados a partir da média de diversas medidas e o erro é o desvio padrão dessa média. Também é mostrada, a contribuição do sinal de fundo para medidas do Isobutanol, dada em porcentagem. Os dados deste estudo são comparados com os dados das bases NIST [61] e SDBS [62].

Cátion	M (u.m.a.)	Dados Atuais			NIST [61]	SDBS [62]
		Abundância (u.a.) T = 27° C E <sub>0</sub> = 70 eV	Erro	% Sinal de fundo		
H <sup>+</sup>	1	0,81	0,31	76,70		
H <sub>2</sub> <sup>+</sup>	2	1,52	0,15	21,20		
H <sub>3</sub> <sup>+</sup>	3	0,01	0,01	3,33		
C <sup>+</sup>	12	0,10	0,04	50,38		
CH <sup>+</sup>	13	0,24	0,04	21,14		
CH <sub>2</sub> <sup>+</sup>	14	2,15	0,49	13,54	0,21	
CH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	15	6,76	0,29	10,83	1,51	1,5
CH <sub>4</sub> <sup>+</sup> ou O <sup>+</sup>	16	0,29	0,23	73,20	0,11	
H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	19	1,71	0,12	10,30	0,21	
C <sub>2</sub> <sup>+</sup>	24	0,04	0,01	23,03		
C <sub>2</sub> H <sup>+</sup>	25	0,30	0,04	11,78	0,21	
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> <sup>+</sup>	26	3,60	0,17	6,80	2,51	1,6
C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> <sup>+</sup>	27	46,63	1,05	2,87	22,01	23,0
CO <sup>+</sup> ou C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> <sup>+</sup>	28	34,56	8,15	11,80	3,21	12,4
COH <sup>+</sup> ou C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup>	29	24,05	1,23	12,86	14,81	8,0
CH <sub>2</sub> O <sup>+</sup> ou C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> <sup>+</sup>	30	1,91	0,12	16,21	1,31	
CH <sub>2</sub> OH <sup>+</sup>	31	76,28	2,01	1,11	37,61	39,7
CH <sub>4</sub> O <sup>+</sup>	32	19,28	1,53	8,14	0,91	3,6
CH <sub>5</sub> O <sup>+</sup>	33	78,51	2,85	0,24	31,71	46,3
CH <sub>6</sub> O <sup>+</sup>	34	0,99	0,06	1,56	0,41	
CH <sub>7</sub> O <sup>+</sup>	35	0,17	0,03	4,83	0,11	
C <sub>3</sub> <sup>+</sup>	36	0,06	0,03	59,62	0,21	
C <sub>3</sub> H <sup>+</sup>	37	1,04	0,08	6,36	2,11	
C <sub>3</sub> H <sub>2</sub> <sup>+</sup>	38	2,15	0,11	6,14	4,51	2,1
C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> <sup>+</sup>	39	15,40	0,55	5,34	28,01	14,1
C <sub>2</sub> O <sup>+</sup> ou C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> <sup>+</sup>	40	3,60	0,15	5,65	5,11	2,8
C <sub>2</sub> HO <sup>+</sup> ou C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup>	41	73,24	1,96	7,12	76,90	57,3
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O <sup>+</sup> ou C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> <sup>+</sup>	42	71,68	1,81	2,41	62,20	59,4
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> <sup>+</sup>	<b>43</b>	<b>100</b>	<b>3,18</b>	<b>10,04</b>	<b>100</b>	<b>100</b>
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> <sup>+</sup>	44	1,42	0,27	78,73	4,31	3,2
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O <sup>+</sup>	45	1,16	0,39	72,60	3,91	3,6
C <sub>4</sub> H <sup>+</sup>	49	0,12	0,02	20,39	0,31	
C <sub>4</sub> H <sub>2</sub> <sup>+</sup>	50	0,39	0,05	43,07	1,21	
C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> <sup>+</sup>	51	0,39	0,06	42,20	1,11	
C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> <sup>+</sup> ou C <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	52	0,18	0,03	44,04	0,31	
C <sub>4</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup> ou C <sub>3</sub> HO <sup>+</sup>	53	0,99	0,09	26,41	2,11	
C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> <sup>+</sup> ou C <sub>3</sub> H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	54	0,61	0,09	43,11	0,41	
C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> <sup>+</sup> ou C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	55	4,06	0,42	49,02	9,91	5,5
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> <sup>+</sup> ou C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> O <sup>+</sup>	56	7,48	0,33	21,33	8,21	4,6
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> <sup>+</sup> ou C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> O <sup>+</sup>	57	5,05	0,62	89,32	7,91	2,8
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> O <sup>+</sup>	59	10,42	0,16	11,33	4,61	5,9
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sup>+</sup>	72	1,33	0,09	34,40	0,41	
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> O <sup>+</sup>	73	1,62	0,15	28,95	2,61	3,1
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O <sup>+</sup>	74	10,46	0,35	1,09	14,11	13,3
<sup>12</sup> C <sub>3</sub> <sup>13</sup> CH <sub>10</sub> O <sup>+</sup>	75	0,71	0,06	14,44	0,71	

Na Tabela 4.3 e Figura 4.3 comparamos abundâncias relativas com os respectivos erros dos 45 fragmentos catiônicos registrados no EM do Isobutanol, com os dados de dois isômeros do butanol, o 1-butanol [5] e 2-butanol [1] obtidos em estudos anteriores realizados no LEAM. Destaca-se primeiramente a grande diferença no número de fragmentos catiônicos formados nos diferentes isômeros para a mesma energia de impacto de elétrons de 70 eV, sendo 45 cátions formados para o Isobutanol, 76 para o 1-

butanol e 55 para o 2-butanol. Isto sugere que o 1-butanol seria o mais reativo entre estes isômeros e, portanto, possivelmente o melhor isômero para ser utilizado como um biocombustível, onde se espera que a maior reatividade implicaria em maior liberação de energia. Apesar do 1-butanol e do 2-butanol serem isômeros da mesma molécula ( $[C_4H_{10}O]^+$ ), diferindo apenas pela ligação da hidroxila ( $-OH$ ) ao carbono em diferentes posições da cadeia molecular, observamos valores bem distintos das abundâncias relativas dos picos nos EMs em cada um, o que pode ser um indício de que a posição do carbono, pela qual a hidroxila ( $-OH$ ) se liga, pode afetar diretamente a fragmentação molecular por impacto de elétrons. O pico base para o Isobutanol foi registrado para a massa 43 u.m.a. correspondente ao cátion  $C_3H_7^+$  [23] enquanto para o 1-butanol foi registrado para massa 31 u.m.a., atribuído a formação do cátion  $CH_2OH^+$ , e para a massa 45 u.m.a. correspondente ao cátion  $C_2H_5O^+$  para o 2-butanol. Outra diferença que se destaca na comparação dos 3 isômeros, é a intensidade do pico pai, ou seja, da molécula do álcool ionizada. A abundância deste pico, registrada para a massa de 74 u.m.a., é significativamente maior para o Isobutanol quando comparada com os outros isômeros, indicando que este íon é mais estável neste conformero, o que sugere novamente que pode ocorrer diferentes mecanismos de fragmentação do  $C_4H_{10}O^+$  nos diferentes álcoois.



**Fig. 4.3** – Comparação do Espectro de Massas do Isobutanol registrado para a energia de impacto de elétron de 70 eV, com resolução de 1 u.m.a., com isômeros do butanol 1-butanol e o 2-butanol, obtidos em trabalhos anteriores realizados no LEAM [1, 5].

**Tabela 4.3** – Abundâncias relativas dos cátions gerados pelo impacto de elétrons do Isobutanol usando uma energia de impacto de elétron de 70 eV, comparado com as abundâncias anteriormente obtidas no LEAM para os álcoois 1- e 2 -butanol [1, 5]. As abundâncias relativas são expressas em relação ao cátion mais abundante.

Cátion	M (u.m.a.)	Isobutanol		1-butanol	2-butanol
		Abundância	Erro	[5]	[1]
				T = 23 °C E <sub>0</sub> = 70 eV	T = 23 °C E <sub>0</sub> = 70 eV
H <sup>+</sup>	1	0,81	0,31	1,58	3,08
H <sub>2</sub> <sup>+</sup>	2	1,52	0,15	1,56	3,53
H <sub>3</sub> <sup>+</sup>	3	0,01	0,01	0,01	0,03
C <sup>+</sup>	12	0,10	0,04	0,12	0,25
CH <sup>+</sup>	13	0,24	0,04	0,25	0,68
CH <sub>2</sub> <sup>+</sup>	14	2,15	0,49	1,70	4,80
CH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	15	6,76	0,29	7,22	23,68
CH <sub>4</sub> <sup>+</sup> ou O <sup>+</sup>	16	0,29	0,23	0,52	1,79
OH <sup>+</sup>	17			1,65	2,50
H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	18			6,93	7,94
H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	19	1,71	0,12	5,69	29,73
C <sub>2</sub> <sup>+</sup>	24	0,04	0,01	0,05	0,06
C <sub>2</sub> H <sup>+</sup>	25	0,30	0,04	0,32	0,64
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> <sup>+</sup>	26	3,60	0,17	4,65	7,43
C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> <sup>+</sup>	27	46,63	1,05	43,00	37,35
CO <sup>+</sup> ou C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> <sup>+</sup>	28	34,56	8,15	27,17	10,43
COH <sup>+</sup> ou C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup>	29	24,05	1,23	28,68	32,22
CH <sub>2</sub> O <sup>+</sup> ou C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> <sup>+</sup>	30	1,91	0,12	2,03	1,52
CH <sub>2</sub> OH <sup>+</sup>	31	76,28	2,01	<b>100</b>	48,82
CH <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	32	19,28	1,53	5,94	0,57
CH <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	33	78,51	2,85	10,28	0,17
CH <sub>6</sub> O <sup>+</sup>	34	0,99	0,06	0,23	0,05
CH <sub>7</sub> O <sup>+</sup>	35	0,17	0,03	0,06	
C <sub>3</sub> <sup>+</sup>	36	0,06	0,03	0,07	0,06
C <sub>3</sub> H <sup>+</sup>	37	1,04	0,08	0,85	0,58
C <sub>3</sub> H <sub>2</sub> <sup>+</sup>	38	2,15	0,11	1,71	1,11
C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> <sup>+</sup>	39	15,40	0,55	12,90	7,57
C <sub>2</sub> O <sup>+</sup> ou C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> <sup>+</sup>	40	3,60	0,15	5,59	1,23
C <sub>2</sub> HO <sup>+</sup> ou C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup>	41	73,24	1,96	72,78	30,78
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O <sup>+</sup> ou C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> <sup>+</sup>	42	71,68	1,81	32,60	3,15
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> <sup>+</sup>	<b>43</b>	<b>100</b>	<b>3,18</b>	55,62	20,76
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> <sup>+</sup>	44	1,42	0,27	5,44	21,02
C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> O <sup>+</sup>	45	1,16	0,39	5,68	<b>100</b>
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O <sup>+</sup>	46			0,64	2,42
C <sub>2</sub> H <sub>7</sub> O <sup>+</sup>	47			0,11	0,26
C <sub>4</sub> <sup>+</sup>	48			0,03	
C <sub>4</sub> H <sup>+</sup>	49	0,12	0,02	0,20	0,13
C <sub>4</sub> H <sub>2</sub> <sup>+</sup>	50	0,39	0,05	0,79	0,47
C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> <sup>+</sup>	51	0,39	0,06	0,75	0,47
C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> <sup>+</sup> ou C <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	52	0,18	0,03	0,42	0,22
C <sub>4</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup> ou C <sub>3</sub> HO <sup>+</sup>	53	0,99	0,09	1,24	0,78
C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> <sup>+</sup> ou C <sub>3</sub> H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	54	0,61	0,09	1,15	0,74
C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> <sup>+</sup> ou C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	55	4,06	0,42	14,68	3,82
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> <sup>+</sup> ou C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> O <sup>+</sup>	56	7,48	0,33	81,93	1,81
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> <sup>+</sup> ou C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> O <sup>+</sup>	57	5,05	0,62	5,55	3,51
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O <sup>+</sup>	58			0,17	1,19
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> O <sup>+</sup>	59	10,42	0,16	0,33	32,65
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O <sup>+</sup>	60			0,16	1,12
C <sub>3</sub> H <sub>9</sub> O <sup>+</sup>	61			0,01	0,08
C <sub>4</sub> HO <sup>+</sup>	65			0,01	
C <sub>4</sub> H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	66			0,02	
C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	67			0,01	
C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sup>+</sup>	68			0,01	
C <sub>4</sub> H <sub>5</sub> O <sup>+</sup>	69			0,09	
C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sup>+</sup>	70			0,12	
C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> O <sup>+</sup>	71			0,13	
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sup>+</sup>	72	1,33	0,09	0,78	0,52
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> O <sup>+</sup>	73	1,62	0,15	1,39	2,24
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O <sup>+</sup>	74	10,46	0,35	0,73	0,73
<sup>12</sup> C <sub>3</sub> <sup>13</sup> CH <sub>10</sub> O <sup>+</sup>	75	0,71	0,06	0,04	0,04

### 4.3 - ENERGIAS DE APARECIMENTO DE FRAGMENTOS CATIÔNICOS DO ISOBUTANOL

Foram determinadas experimentalmente neste trabalho, a Energia de Ionização (EI) e as energias de aparecimento (AEs) dos fragmentos catiônicos formados durante a colisão dos elétrons com o Isobutanol. Por definição, a Energia de Ionização (EI) é a energia mínima necessária para remover um elétron da camada mais externa da molécula alvo em seu estado fundamental, enquanto a energia de aparecimento (AE) é a energia mínima pela qual se inicia o processo de fragmentação iônica da molécula, ou seja, envolvendo a produção de fragmentos carregados. A determinação da EI e das AEs de uma molécula pode ser feita através das curvas de fragmentações iônicas, ou seja, pela aquisição da intensidade de formação de uma massa fixada, em função da varredura contínua da energia de impacto de elétrons. Registramos neste trabalho, as curvas de fragmentação iônicas para 15 dos fragmentos catiônicos mais intensos observados no EM do Isobutanol. Estas curvas foram obtidas fixando-se a massa de cada cátion e variando-se continuamente a energia de impacto de elétrons de 8 a 20 eV, em passos de 0,1 eV, registrando-se de 10 a 60 curvas a depender de suas abundâncias no EM. Para cada massa, foi inicialmente registrado a curva de fragmentação da massa considerada para os gases residuais contidos na câmara de alto vácuo e depois a curva de fragmentação do sinal da massa estudada do Isobutanol, admitindo a amostra na câmara. A aquisição destas curvas foi realizada em dias diferentes, para acompanhar o comportamento do espectrômetro, com o objetivo de verificar possíveis contaminações da amostra ou efeitos indesejáveis devido à instabilidade do aparelho. A curva de fragmentação iônica final para cada massa, para a determinação das AEs e dos ps, foi obtida pela subtração da média estatística das curvas de fragmentação dos gases residuais e do Isobutanol, considerando o mesmo intervalo de tempo de aquisição em ambas.

A formação de fragmentos iônicos pode ocorrer diretamente ou indiretamente, envolvendo diferentes mecanismos, podendo levar a fragmentações sucessivas e rearranjos moleculares. Assim, em cada pico registrado no EM pode haver a contribuição de cátions diferentes formados com a mesma massa, isômeros diferentes ou o mesmo cátion formado através de mecanismos de fragmentações diferentes. Portanto, nas curvas de fragmentação iônicas de dada massa pode também haver a contribuição destes processos. Neste caso, a curva de fragmentação iônica em que ocorrem estas diferentes contribuições, apresenta mais de um limiar de formação, ou seja, dois AEs [1].

Trabalhos que envolvem a determinação dos limiares da EI e das AEs de fragmentações iônicas são recorrentes na literatura [1, 4 e referências deste artigo] e representam um grande desafio devido à baixa intensidade do sinal iônico envolvido. Neste sentido, ainda existe um elevado número de moléculas com dados inexistentes ou incompletos publicados na literatura, como é o caso do Isobutanol. A Espectrometria de Massas tem sido amplamente utilizada por experimentalistas para determinação das AEs e EIs para diferentes moléculas [1, 2, 4, 9-12] e, um dos modelos teóricos mais utilizados para prever estes valores, consiste no modelo semi-clássico da Lei de Wannier estendida [1, 64, 65]. Este formalismo, foi inicialmente proposto para o estudo do impacto de elétrons com o átomo de hidrogênio, para descrever uma pequena faixa de energia acima do limiar de ionização [64, 65]. Posteriormente, a Função de Wannier, ou Lei de Potência, foi aprimorada por diversos autores [1, 12], estendendo-se para colisões de elétrons em sistemas mais complexos, como moléculas. Assim, a função do tipo Wannier estendida pode ser utilizada para determinar uma curva teórica que se ajuste à curva de fragmentação iônica obtida experimentalmente, na região do limiar de produção dos cátions, para determinar os valores das AEs e seus respectivos expoentes de Wannier ( $p$ ). Os valores  $p$  estão associados a taxa de formação dos íons com massa fixa, sendo que valores maiores implicam em uma curva de fragmentação iônica com a atividade mais acentuada e que podem conter mais de um valor de AE.

A função de Wannier estendida (ou Lei de Potência de Wannier)  $f(E)$  [1, 65] para a determinação dos AEs, é definida por:

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

onde  $E$  é a energia de impacto de elétron,  $c$  é um fator de escala definido pelo ajuste,  $p$  o expoente de Wannier e  $AE$  representa a energia de aparecimento do fragmento catiônico com razão  $m/z$  específica.

De acordo com a equação (4.1), quando a energia de impacto de elétron é inferior a AE de determinado fragmento catiônico com razão  $m/z$  específica, significa que nenhum cátion foi formado e, portanto,  $f(E) = 0$ ; mas caso a energia de impacto de elétron seja igual ou superior a AE, então  $f(E) = c(E - AE)^p$ , o que expressa o aparecimento dos cátions. Na determinação das AEs e EI é necessário considerar a

dispersão de energia dos elétrons incidentes sobre o alvo, que é representada como uma função gaussiana  $g(E)$  centrada na origem, dada pela equação (4.2).

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

onde  $\sigma$  é o desvio padrão, que está associado a dispersão de energia dos elétrons incidentes e  $E$  é a energia de impacto de elétron na molécula.

Então, o ajuste da curva experimental de fragmentação iônica de uma massa registrada no EM é descrita pela Lei de Wannier estendida convoluída com a dispersão  $g(E)$ , dada pela equação (4.3), como ilustrado na Figura 4.4 [64].

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

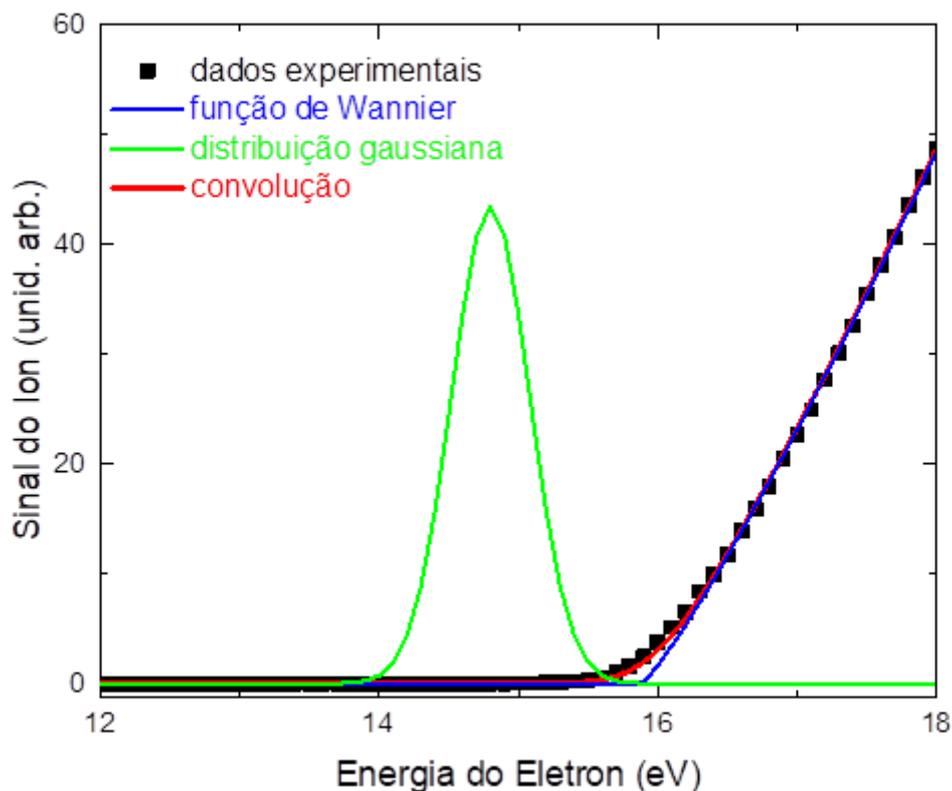
onde  $\tau$ , a variável de integração, descreve a varredura da energia de impacto dos elétrons  $E$  e  $p$  é o coeficiente de Wannier.

Na equação (4.3),  $\sigma = 0,28$  [1, 6] está associada à largura a meia altura (FWHM – *full-width-half-maximum*) do feixe incidente (que em nosso caso é  $\sim 660$  meV), dada por:

$$\Delta E = 2\sigma\sqrt{2 \ln 2} \approx 2,355\sigma \text{ eV} \quad (4.4)$$

O ajuste dos dados experimentais obtidos neste trabalho à curva dada pela equação (4.3), para determinação do limiar de aparecimento do sinal, isto é, da AE e de  $p$ , foi feito utilizando o *software* computacional *OriginPro 2016* [60], por meio do algoritmo de Marquardt-Levenberg [66]. Note que, o ajuste (ou *fitting*) utilizando a equação (4.3) é válido para cátions que apresentam apenas uma AE. No processo de ajuste, quando não é possível reproduzir os dados experimentais, é um indício que nesta curva de fragmentação iônica ocorre mais de um AE, devido a formação de cátions diferentes, ou mecanismos de fragmentação diferentes para o mesmo cátion, ou a formação de dois isômeros como descrito anteriormente. Neste caso, é necessário aplicar a superposição de duas integrais de convolução, como mostra a equação (4.5), para a descrição da curva experimental:

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



**Fig. 4.4** – Representação gráfica da função de Wannier convoluída com a distribuição Gaussiana de energia dos elétrons [12].

#### 4.4 - ENERGIAS DE APARECIMENTO DOS FRAGMENTOS CATIÔNICOS DO ISOBUTANOL: RESULTADOS

Na Tabela 4.4 estão listadas as AEs com os respectivos valores dos ps, de 15 curvas de fragmentações iônicas obtidas neste trabalho, associadas às massas mais abundantes registradas no EM do Isobutanol. Nesta tabela, nossas AEs são comparadas com dados da base NIST [61], onde observa-se que os valores encontrados para dez massas, isto é, 27 u.m.a., 28 u.m.a., 29 u.m.a., 31 u.m.a., 32 u.m.a., 39 u.m.a., 41 u.m.a., 55 u.m.a., 57 u.m.a. e 59 u.m.a., são inéditos, dentro de nosso conhecimento. São comparados também na Tabela 4.4, nossas AEs com as AEs do 1-butanol e 2-butanol, obtidas em trabalhos anteriores desenvolvidos no LEAM [1, 8].

Verifica-se que os valores das AEs reportados pela base NIST para os fragmentos com massas 33 u.m.a., 42 u.m.a., 43 u.m.a., 56 u.m.a. e 74 u.m.a. apresentam boa concordância com nossos resultados, dentro da margem de erro dos dados experimentais.

A Energia de Ionização do Isobutanol, referente ao cátion com massa 74 u.m.a com fórmula molecular ( $[C_4H_{10}O]^+$ ), foi de  $(10,61 \pm 0,03) eV$ , estando em excelente concordância, dentro da margem de erro, com os dados da base do NIST que variam na faixa de  $(10,02 \pm 0,05) eV$  até  $(10,47 \pm 0,03) eV$ . A comparação da energia de ionização dos três isômeros do butanol estudados no LEAM (EI Isobutanol =  $10,61 \pm 0,03 eV$ ; EI 1-butanol =  $10,27 \pm 0,03 eV$ ; EI 2-butanol =  $9,98 \pm 0,08 eV$ ), revela que o Isobutanol possui o maior valor, refletindo sua maior estabilidade, lhe conferindo maior abundância e menor número de fragmentos formados na colisão com elétrons de 70 eV (fragmentos formados do Isobutanol = 45 cátions; 1-butanol = 76 cátions; 2-butanol = 55 cátions).

Observando as curvas das AEs apresentadas nas Figuras 4.5 a 4.12 e a Tabela 4.4 que mostra os valores de AEs encontrados, verifica-se que apenas o fragmento catiônico de massa 28 u.m.a. apresentou dois valores distintos de AEs, confirmando a produção dos íons  $[CO]^+$  ou  $[C_2H_4]^+$  com mesma massa, na fragmentação do Isobutanol. O alto valor do expoente de Wannier ( $p$ ) encontrado para a massa 28 u.m.a. também reflete a formação de mais de um cátion para esta massa. A formação dos cátions  $[CO]^+$  ou  $[C_2H_4]^+$  também foi observada na interação de elétrons de 70 eV com os outros dois isômeros estudados no LEAM do Isobutanol, o 1-butanol e o 2-butanol. Entretanto, com os dados do presente estudo não é possível identificar qual das AEs ( $10,75 \pm 0,42 eV$  e  $16,31 \pm 0,03 eV$ ) corresponde a formação de cada íon, sendo necessário novos dados para fazer a correspondência, como discutido anteriormente. Para o 1-butanol e 2-butanol também foram observados dois valores de AEs para a massa 29 u.m.a., devido a formação dos cátions  $[C_2H_5]^+$  ou  $[COH]^+$ , o que não foi observado no Isobutanol e, para a massa 41 u.m.a. (devido a formação de  $[C_3H_5]^+$  ou  $[C_2HO]^+$ ) no 1-butanol e em 43 u.m.a. (devido a formação de  $[C_3H_7]^+$  ou  $[C_2H_3O]^+$ ) no 2-butanol.

**Tabela 4.4** – Valores dos AEs e expoentes de Wannier (p) para os cátions mais intensos obtidos neste trabalho, e a comparação com valores do NIST [61] e com os AEs do 1-butanol [8] e 2-butanol [1] de outros trabalhos anteriores realizados no LEAM.

Cátion	M (u.m.a.)	AE (eV)	p	NIST [61]	1-Butanol [8]	2-Butanol [1]
$C_2H_3^+$	27	$13,99 \pm 0,08$	$2,34 \pm 0,08$		$13,63 \pm 0,05$	$13,89 \pm 0,14$
$CO^+$ ou $C_2H_4^+$	28	$10,75 \pm 0,42$	$4,54 \pm 0,47$		$10,94 \pm 0,03$	$11,76 \pm 0,37$
		$16,31 \pm 0,03$	$0,62 \pm 0,05$		$12,34 \pm 0,11$	$14,28 \pm 0,17$
$COH^+$ ou $C_2H_5^+$	29	$12,60 \pm 0,09$	$2,55 \pm 0,07$		$8,91 \pm 0,13$	$13,32 \pm 0,22$
					$12,57 \pm 0,10$	$15,25 \pm 0,17$
$CH_2OH^+$	31	$11,79 \pm 0,10$	$2,67 \pm 0,14$		$11,76 \pm 0,02$	$12,91 \pm 0,05$
$CH_4O^+$	32	$12,19 \pm 0,05$	$1,35 \pm 0,05$		$11,09 \pm 0,03$	
$CH_5O^+$	33	$11,26 \pm 0,02$	$0,71 \pm 0,01$	$10,43 \pm 0,03$ (a)	$11,60 \pm 0,01$	
				$10,54 \pm 0,05$ (b)		
$C_3H_3^+$	39	$9,70 \pm 0,15$	$2,43 \pm 0,13$		$10,71 \pm 0,09$	$10,71 \pm 0,11$
$C_2HO^+$ ou $C_3H_5^+$	41	$12,84 \pm 0,09$	$2,18 \pm 0,11$		$8,09 \pm 0,46$	
					$11,42 \pm 0,18$	$12,34 \pm 0,06$
$C_2H_2O^+$ ou $C_3H_6^+$	42	$11,77 \pm 0,04$	$0,99 \pm 0,04$	$11,00 \pm 0,03$ (a)	$11,49 \pm 0,03$	
$C_3H_7^+$	43	$12,11 \pm 0,04$	$1,28 \pm 0,06$	$11,28 \pm 0,05$ (a)	$11,65 \pm 0,03$	$12,26 \pm 0,25$
						$14,16 \pm 0,22$
$C_4H_7^+$ ou $C_3H_3O^+$	55	$11,58 \pm 0,21$	$2,82 \pm 0,21$		$11,61 \pm 0,02$	
$C_4H_8^+$ ou $C_3H_4O^+$	56	$10,50 \pm 0,04$	$1,50 \pm 0,04$	$10,33 \pm 0,03$ (a)	$10,48 \pm 0,01$	
$C_4H_9^+$ ou $C_3H_5O^+$	57	$10,07 \pm 0,12$	$2,28 \pm 0,09$		$10,56 \pm 0,03$	
$C_3H_7O^+$	59	$12,06 \pm 0,04$	$1,44 \pm 0,04$		$11,24 \pm 0,11$	$10,98 \pm 0,07$
$C_4H_{10}O^+$	74	$10,61 \pm 0,03$	$1,11 \pm 0,02$	$10,02 \pm 0,05$ (a)	$10,27 \pm 0,03$	$9,98 \pm 0,08$
				$10,11 \pm 0,07$ (c)		
				$10,12 \pm 0,04$ (d)		
				$10,09 \pm 0,02$ (e)		
				$10,47 \pm 0,03$ (f)		

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

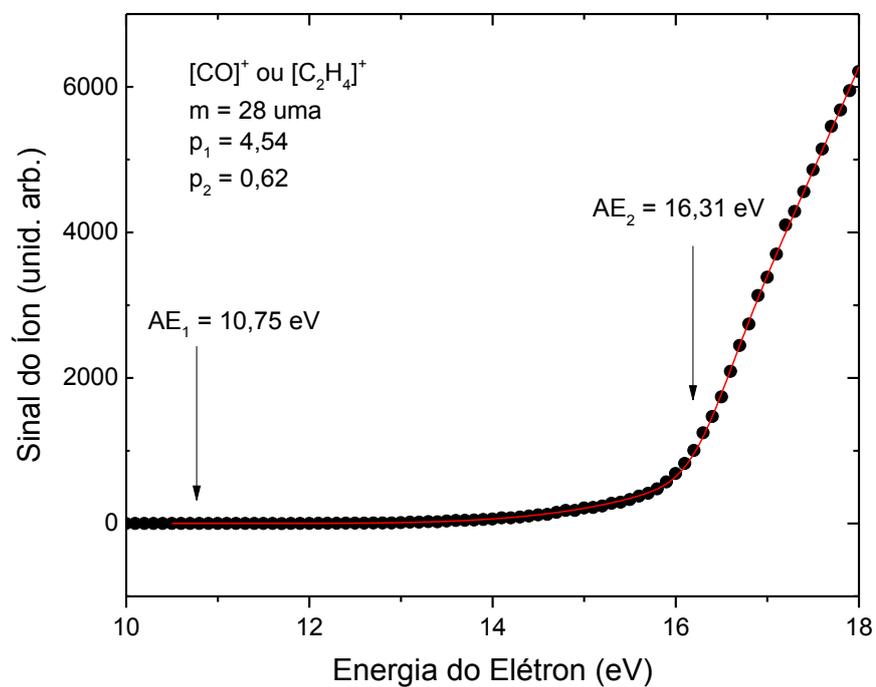
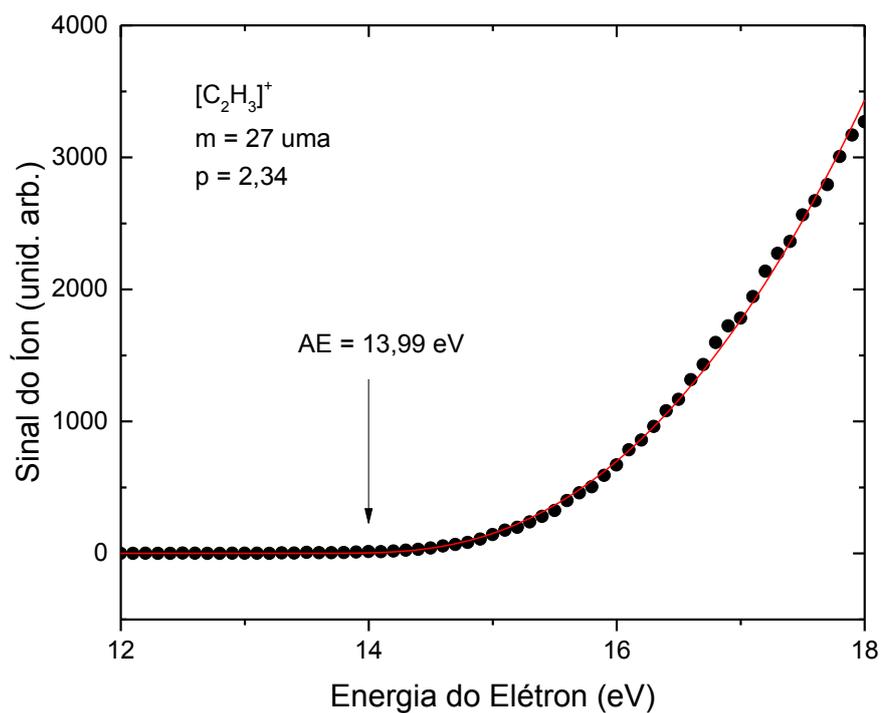
(b) Holmes, J. L.; Lossing, F. P., Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes **58**, 113 (1984).

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

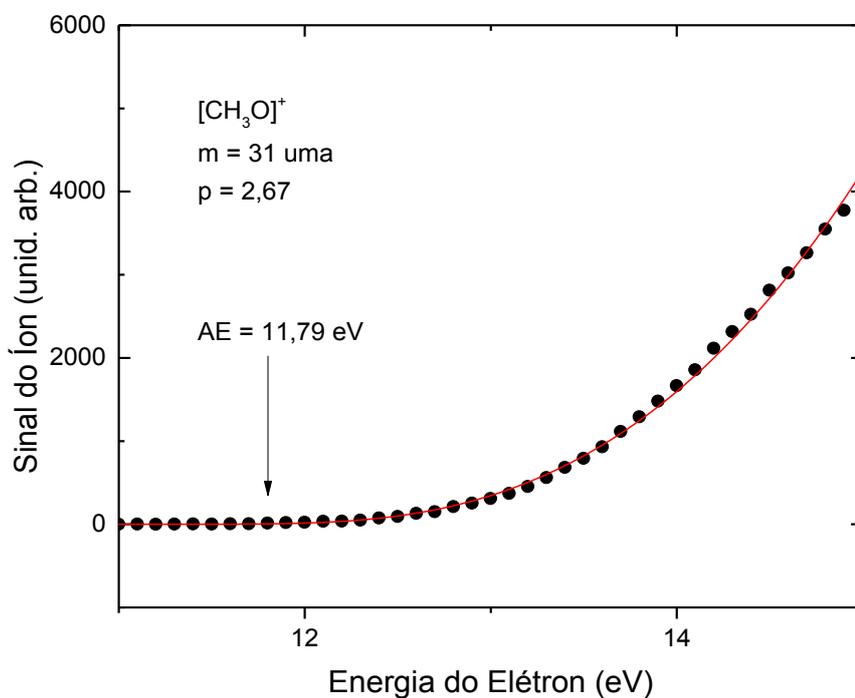
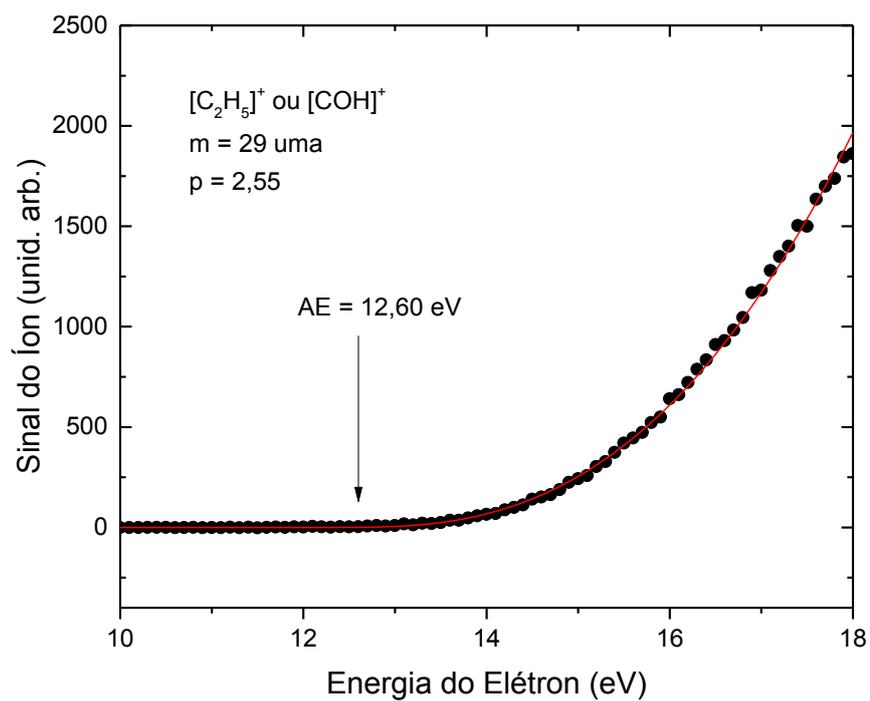
(d) Holmes, J. L.; Fingas, M.; Lossing, F. P., Can. J. Chem. **59**, 80 (1981).

(e) Cocksey, B. J.; Eland, J. H. D.; Danby, C. J., J. Chem. Soc. B, 790 (1971).

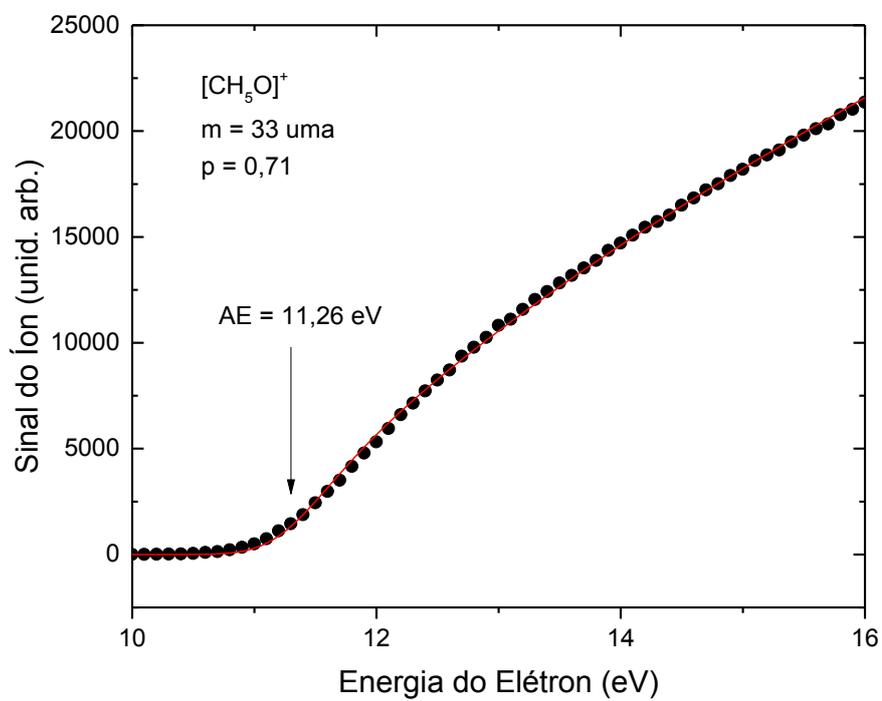
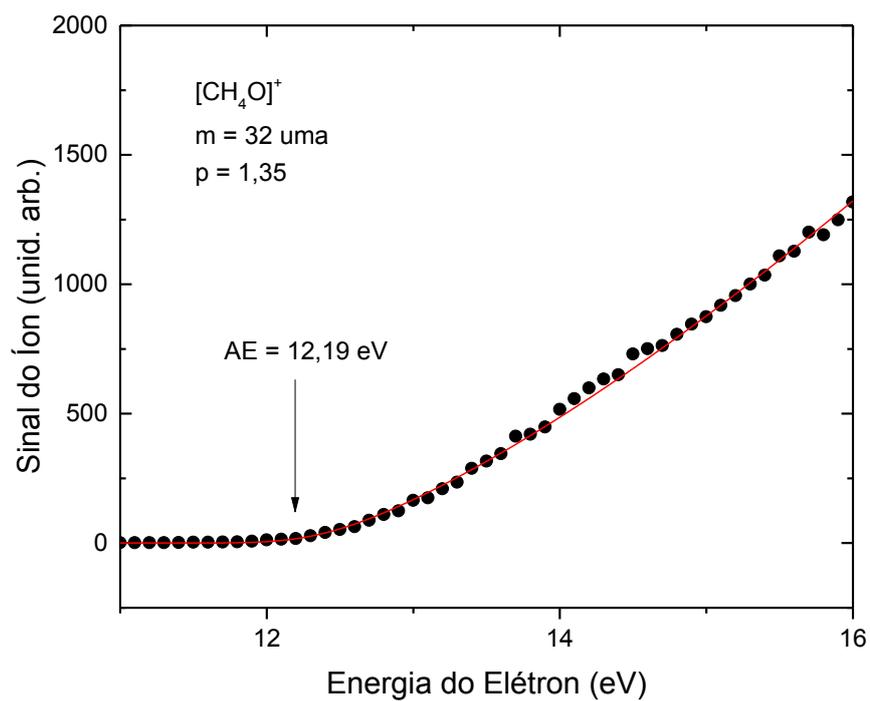
(f) Peel, J. B.; Willett, G. D., Aust. J. Chem. **28**, 2357 (1975).



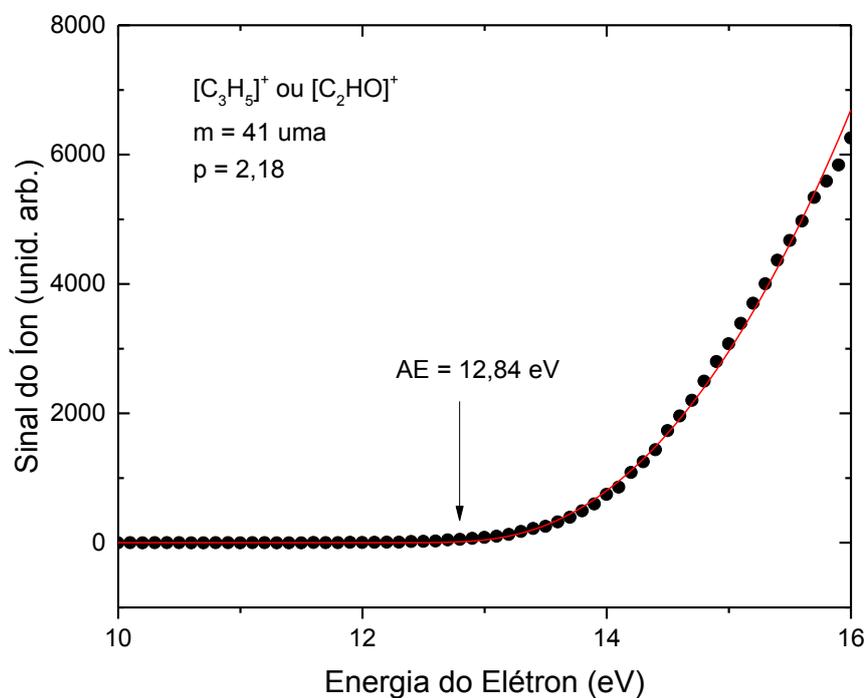
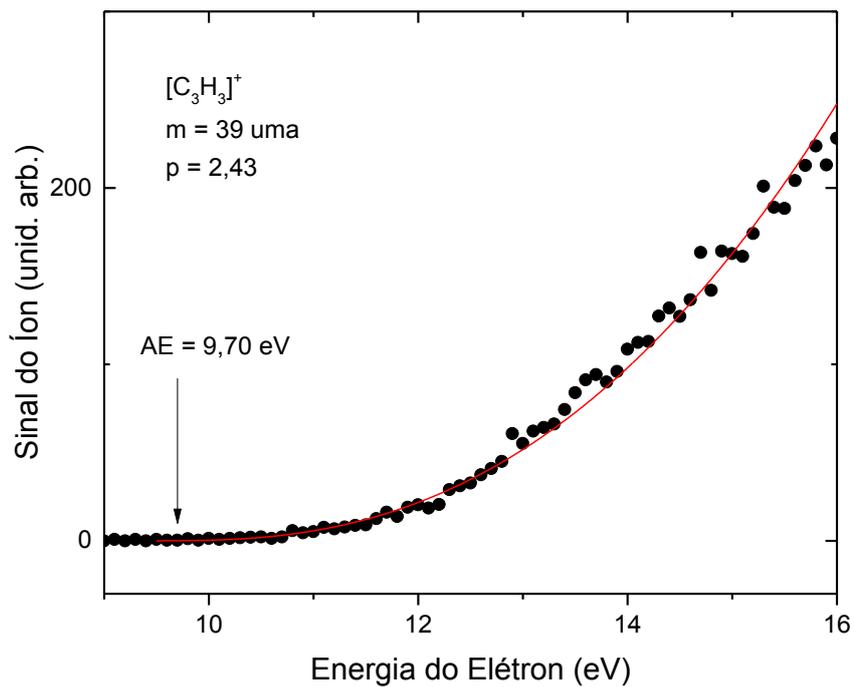
**Fig. 4.5** – AEs dos fragmentos catiônicos do Isobutanol com massas 27 u.m.a. e 28 u.m.a. com excelente concordância entre os dados experimentais e o ajuste da curva obtido aplicando-se a Lei de Wannier estendida.



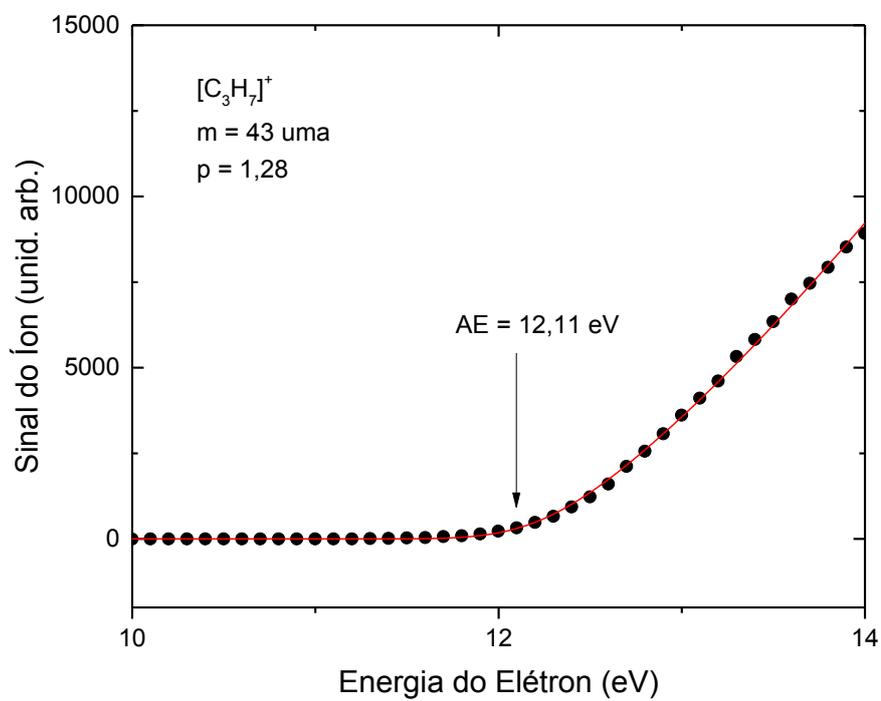
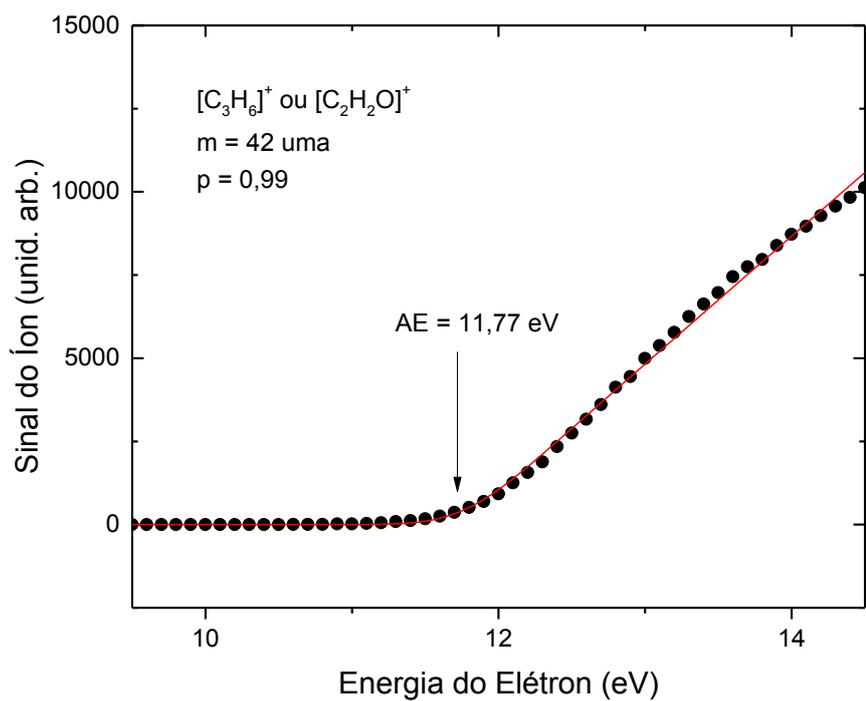
**Fig. 4.6** – AEs dos fragmentos catiônicos do Isobutanol com massas 29 u.m.a. e 31 u.m.a. com excelente concordância entre os dados experimentais e o ajuste da curva obtido aplicando-se a Lei de Wannier estendida.



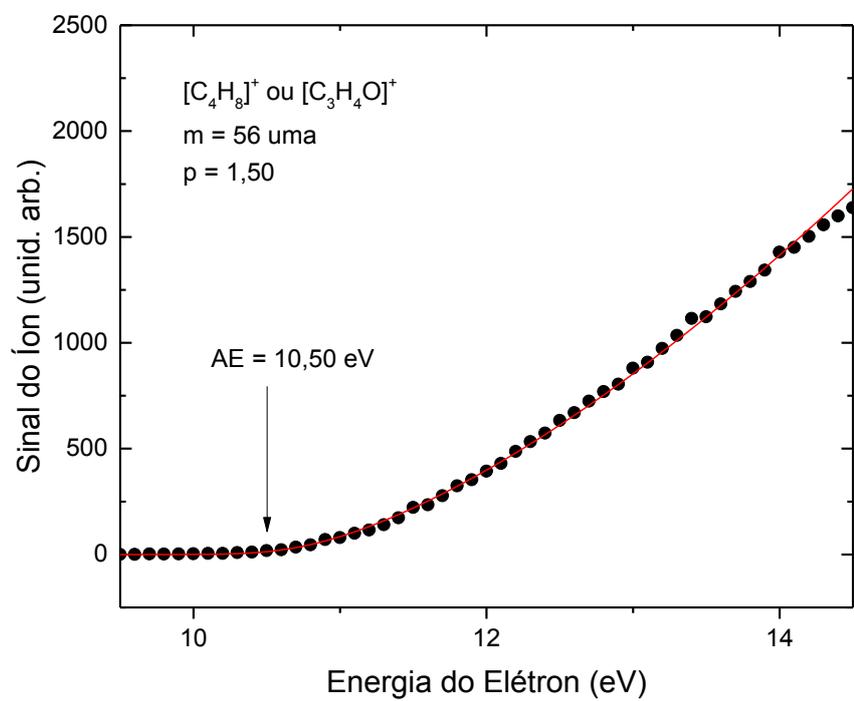
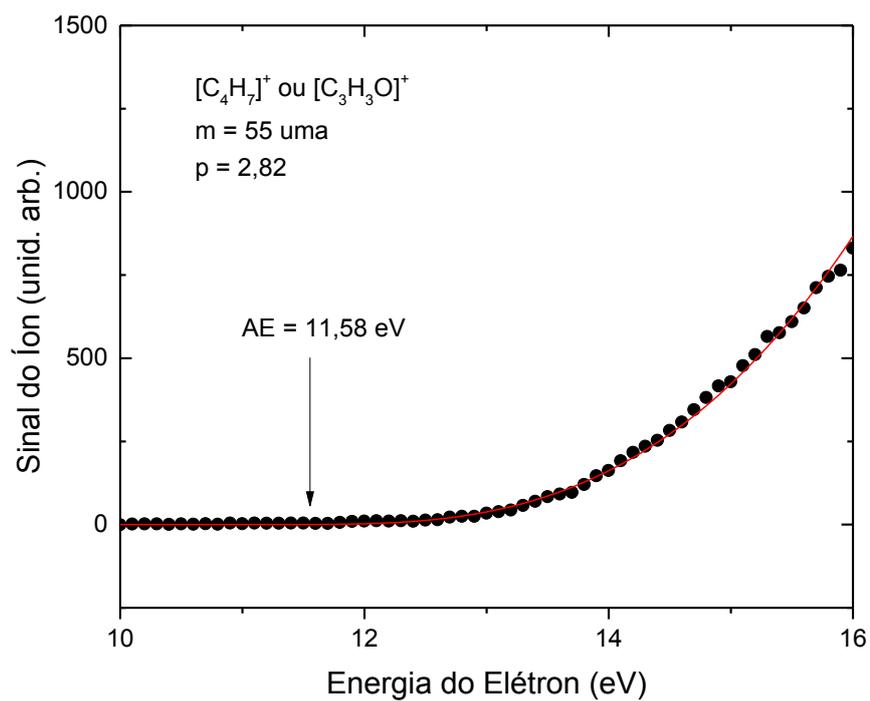
**Fig. 4.7** – AEs dos fragmentos catiônicos do Isobutanol com massas 32 u.m.a. e 33 u.m.a. com excelente concordância entre os dados experimentais e o ajuste da curva obtido aplicando-se a Lei de Wannier estendida.



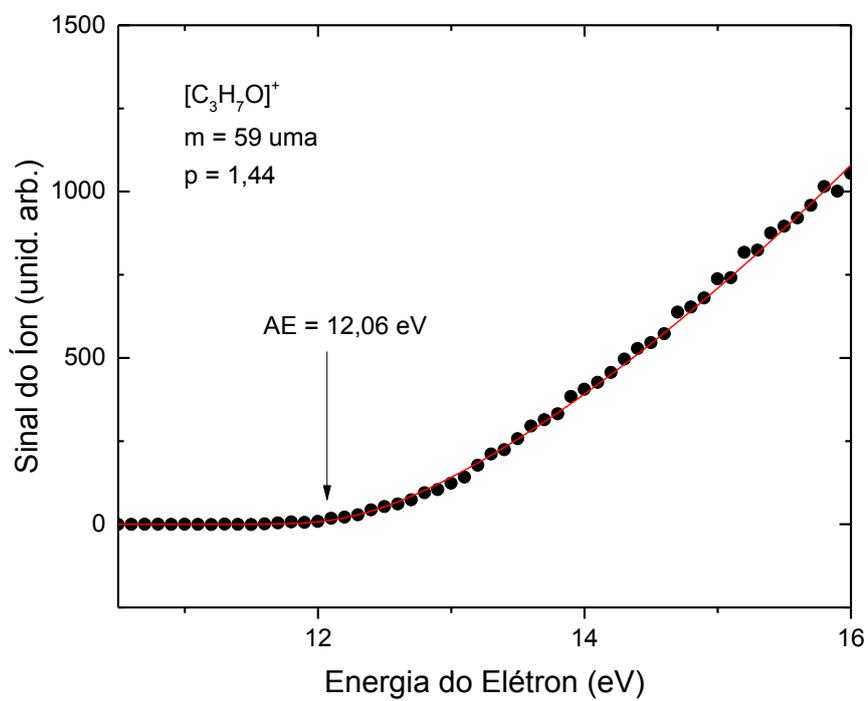
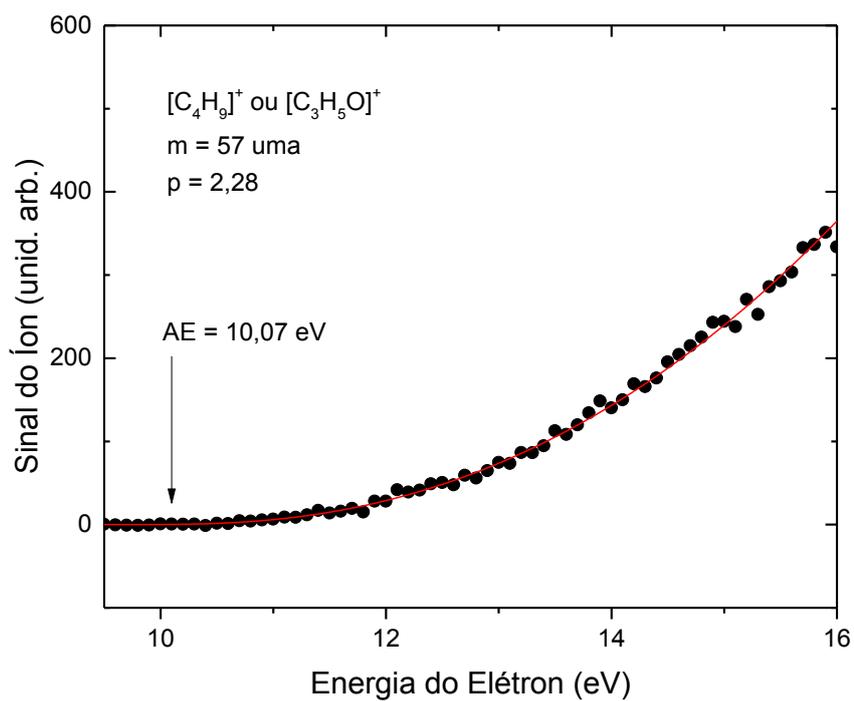
**Fig. 4.8** – AEs dos fragmentos catiônicos do Isobutanol com massas 39 u.m.a. e 41 u.m.a. com excelente concordância entre os dados experimentais e o ajuste da curva obtido aplicando-se a Lei de Wannier estendida



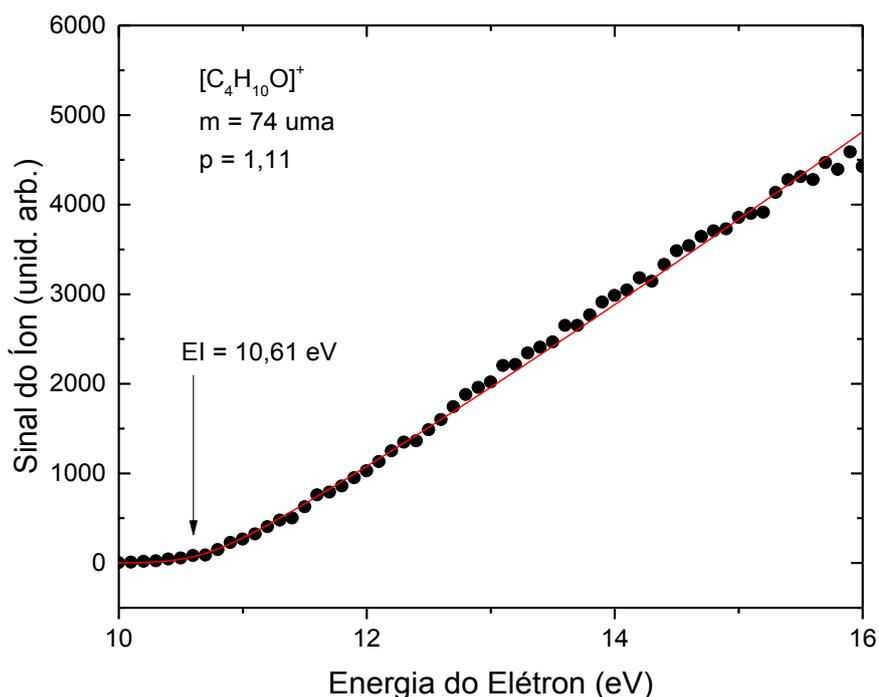
**Fig. 4.9** – AEs dos fragmentos catiônicos do Isobutanol com massas 42 u.m.a. e 43 u.m.a., que é o pico base do EM com maior intensidade para normalização, com excelente concordância entre os dados experimentais e o ajuste da curva obtido aplicando-se a Lei de Wannier estendida.



**Fig. 4.10** – AEs dos fragmentos catiônicos do Isobutanol com massas 55 u.m.a. e 56 u.m.a. com excelente concordância entre os dados experimentais e o ajuste da curva obtido aplicando-se a Lei de Wannier estendida.



**Fig. 4.11** – AEs dos fragmentos catiônicos do Isobutanol com massas 57 u.m.a. e 59 u.m.a. com excelente concordância entre os dados experimentais e o ajuste da curva obtido aplicando-se a Lei de Wannier estendida.



**Fig. 4.12** – AE do fragmento catiônicos do Isobutanol com massa 74 u.m.a., que é o íon pai referente a Energia de Ionização (EI) do Isobutanol, com excelente concordância entre os dados experimentais e o ajuste da curva obtido aplicando-se a Lei de Wannier estendida.

Como apontado anteriormente, a comparação dos valores das AEs do Isobutanol no presente trabalho com os valores do 1-butanol e 2-butanol (isômeros do butanol) mostrados na Tabela 4.4, revela algumas discrepâncias, onde valores mais baixos de AE evidenciam uma maior facilidade na obtenção do fragmento catiônico, empregando menores energias de impacto de elétrons. Por outro lado, uma elevada taxa de fragmentação de moléculas implica em uma maior liberação de energia, o que é uma característica desejável no processo de ignição na câmara de combustão interna de motores veiculares. Estudos posteriores, envolvendo a termodinâmica das estruturas moleculares desses cátions, podem fornecer informações importantes sobre a estabilidade e tempo de vida das mesmas, permitindo estimar a probabilidade de ocorrência de cada estrutura molecular associada a determinada massa, além de abrir caminho para o entendimento dos diferentes mecanismos que resultam na formação de 2 AEs ou 1 AE em determinados fragmentos catiônicos. Estes dados podem ser empregados por exemplo, em simulações computacionais para modelagem e cálculo da energia liberada

na ignição e combustão do Isobutanol na câmara de combustão em veículos automotores, além de contribuir para cálculos envolvendo a aplicação do Isobutanol como solvente químico industrial.

## CAPÍTULO 5

### CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS FUTURAS

---

Neste trabalho investigamos experimentalmente o processo de fragmentação iônica por impacto de elétrons da molécula do Isobutanol ( $C_4H_{10}O$ ). Foram obtidos o Espectro de Massas (EM) e as Energias de Aparecimento (AEs) com os respectivos expoentes de Wannier ( $p$ ) de fragmentos catiônicos formados. O EM foi obtido para a energia de impacto de elétrons de 70 eV, que é uma energia suficiente para ionizar moléculas orgânicas como o Isobutanol e, eficientemente fragmentá-la. Esta energia pode ser encontrada nos elétrons secundários produzidos quando uma faísca da vela de ignição de veículos automotores interage com a mistura ar-combustível, permitindo estudar o comportamento do Isobutanol como um biocombustível. O EM foi registrado na região de massas de 1 u.m.a. a 75 u.m.a., com alta resolução, isto é 1 u.m.a., revelando 45 picos associados aos fragmentos catiônicos formados por impacto de elétrons no Isobutanol. O EM obtido foi comparado com espectros das bases de dados do NIST [45] e SDBS [46], obtendo-se boa concordância, com exceção de alguns dos picos mais intensos cuja discrepância pode estar relacionada com as condições experimentais, como temperatura e pressão de trabalho, utilizadas pelos outros autores, favorecendo a formação de determinados cátions. Observamos em nosso espectro a formação de seis cátions que não foram reportados na literatura anteriormente, muito provavelmente devido à alta resolução de nossos dados. Também comparamos o EM do Isobutanol com os EMs do 1-butanol [5] e do 2-butanol [1], obtidos em trabalhos anteriores desenvolvidos no LEAM. O pico mais intenso registrado no EM do Isobutanol, descrito como o pico base, foi observado para a massa de 43 u.m.a., atribuída a formação do cátion  $C_3H_7^+$ . Foi determinada a energia de ionização simples do Isobutanol na massa 74 u.m.a. ( $C_4H_{10}O^+$ ), referente ao íon pai com abundância relativa de  $(10.46 \pm 0,35)$  u.a.. Neste trabalho, não foram registrados os íons duplamente carregados, devido às suas abundâncias relativas serem em geral uma ordem de grandeza menor que a do íon pai, apresentando intensidades baixas, além de serem altamente instáveis e reativos, dificultando sua detecção.

Foram investigados 15 dos fragmentos catiônicos mais intensos registrados no EM do Isobutanol, registrando-se suas curvas de fragmentações iônicas. Destas curvas, foram obtidas a energia de ionização (EI) e as Energias de Aparecimento (AEs) com seus

expoentes de Wannier ( $p$ ), utilizando a Lei de Wannier estendida [1, 12] convoluída com a distribuição Gaussiana da dispersão de energia dos elétrons incidentes. Das 15 AEs estudadas neste trabalho, 10 foram obtidas pela primeira vez. Os dados obtidos neste trabalho para as AEs e expoentes de Wannier ( $p$ ) foram comparados com a literatura, com excelente concordância dentro da faixa de erro experimental, demonstrando a eficiência e alta resolução do aparelho utilizado neste presente trabalho. Também comparamos os valores de AEs deste trabalho com isômeros do butanol, 1-butanol [5] e 2-butanol [1], obtidos em trabalhos anteriores desenvolvidos no LEAM. Para a massa 28 u.m.a. foram obtidos dois valores de AEs, sendo  $AE_1 = (10,75 \pm 0,42)$  eV e  $p_1 = (4,54 \pm 0,47)$ ,  $AE_2 = (16,31 \pm 0,03)$  eV e  $p_2 = (0,62 \pm 0,05)$ , que estão associadas à produção dos cátions  $CO^+$  ou  $C_2H_4^+$ , não sendo possível fazer a identificação de qual AE está associada a cada cátion. Na atribuição da fórmula molecular aos cátions formados em cada massa do EM, verificou-se a atribuição de duas fórmulas moleculares diferentes para a mesma massa, a saber, para as massas 16 u.m.a., 28 u.m.a., 29 u.m.a., 30 u.m.a., 40 u.m.a., 41 u.m.a., 42 u.m.a., 52 u.m.a., 53 u.m.a., 54 u.m.a., 55 u.m.a., 56 u.m.a. e 57 u.m.a.), todas elas apresentado apenas um AE. Assim, apenas um dos cátions é formado para estas massas na colisão de elétrons com o Isobutanol, não sendo possível com os dados do presente estudo identificar qual deles foi formado. Dados obtidos através de outras técnicas são necessários para uma completa identificação dos cátions formados, como investigações termodinâmicas da estabilidade dessas estruturas. Foi também registrado neste trabalho, o cátion de massa 75 u.m.a. no EM atribuído a formação do íon ( $^{12}C_3^{13}CH_{10}O^+$ ), com abundância relativamente baixa de  $(0,71 \pm 0,06)$  u.a., em acordo com a baixa abundância isotópica do carbono com massa 13 u.m.a. ( $^{13}C$ ) na natureza [57].

Dados experimentais sobre a fragmentação iônica do Isobutanol por impacto de elétrons são bastante escassos na literatura [61, 62], sendo que o presente trabalho, contribui com dados inéditos. Estes dados podem ser utilizados para investigações futuras, envolvendo por exemplo simulações computacionais de aplicações do Isobutanol como potencial biocombustível, substituindo os combustíveis fósseis como a gasolina, uma vez que apesar da fragmentação iônica do Isobutanol levar a produção do ( $CO^+$ ), com abundância  $(34,56 \pm 8,15)$  u.a., esta produção faz parte de um ciclo de carbono neutro. Nossos dados também são importantes do ponto de vista aplicado, para identificar e compreender a formação dos cátions provenientes da fragmentação do Isobutanol por impacto de elétrons, possibilitando o aperfeiçoamento de tecnologias já existentes, assim

como a proposição de novas tecnologias e aplicações do Isobutanol, não somente como um biocombustível, mas também em outras aplicações, como solvente industrial por exemplo.

Como perspectiva futura imediata deste trabalho, podemos destacar a sua extensão na detecção e obtenção dos AEs com expoentes de Wannier (p) para os cátions não investigados, assim como os ânions formados na fragmentação do Isobutanol por impacto de elétrons e, uma investigação dos fragmentos neutros. Propomos também, a produção de dados de Seções de Choque de Ionizações Parciais dos cátions formados (SCIP) e das Seções de Choque de Ionizações Totais (SCIT), que quantificam a fragmentação do Isobutanol sob o impacto de elétrons. Estes estudos podem ser feitos utilizando o mesmo equipamento aplicado neste trabalho.

É necessário ainda, investigar outros isômeros do butanol, como o terc-butanol, para efeitos de comparação, assim como outros bioálcoois. Podemos destacar também, a investigação da estabilidade termodinâmica das estruturas moleculares dos cátions formados, de forma a obter dados mais precisos em relação ao favorecimento de certas estruturas em relação a outras. O presente trabalho contribuiu assim, como ponto de partida para investigações futuras mais avançadas e aprofundadas, objetivando o aperfeiçoamento e proposição de novas tecnologias sustentáveis, que possibilitem a produção do Isobutanol em escala industrial.

## REFERÊNCIAS

- [1] R.A.A. Amorim, A.C. Diniz, C.B. Oliveira, O.L. Oliveira Junior, D. B. Jones, F. Blanco, G. García, M. J. Brunger, M. C. A. Lopes. *Eur. Phys. J. D* **76**, 207 (2022). <<https://doi.org/10.1140/epjd/s10053-022-00537-w>>.
- [2] R.A.A. Amorim, C.B. Oliveira, O.L. Oliveira Junior, A.C. Diniz, D. B. Jones, J. Rosado, F. Blanco, G. García, M. J. Brunger, M. C. A. Lopes. *Eur. Phys. J. D* **77**, 170 (2023). <<https://doi.org/10.1140/epjd/s10053-023-00742-1>>.
- [3] M. Gomes, D. G. M. da Silva, A. C. P. Fernandes, S. Ghosh, W. A. D. Pires, D. B. Jones, F. Blanco, G. García, M. J. Brunger, M. C. A. Lopes. *J. Chem. Phys.* **150**, 194307 (2019). <<https://doi.org/10.1063/1.5096211>>.
- [4] M. C. A. Lopes, W. A. D. Pires, K. L. Nixon, R. A. A. Amorim, D. G. M. da Silva, A. C. P. Fernandes, S. Ghosh, D. B. Jones, L. Campbell, R. F. C. Neves, H. V. Duque, G. García, F. Blanco, M. J. Brunger. *Eur. Phys. J. D* **74**, 88 (2020). <<https://doi.org/10.1140/epjd/e2020-100481-9>>.
- [5] 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**, 158-167 (2018). <<https://doi.org/10.1016/j.ijms.2018.03.011>>.
- [6] K. L. Nixon, W. A. D. Pires, R. F. C. Neves, H. V. Duque, D. B. Jones, M. J. Brunger, M. C. A. Lopes. *Int. J. Mass Spectrom.* **404**, 48 (2016). <<https://doi.org/10.1016/j.ijms.2016.05.006>>.
- [7] W. A. D. Pires, K. L. Nixon, S. Ghosh, R. F. C. Neves, H. V. Duque, R. A. A. Amorim, D. B. Jones, F. Blanco, G. Garcia, M. J. Brunger, M. C. A. Lopes. *Int. J. Mass Spectrom.* **422**, 32 (2017). <<https://doi.org/10.1016/j.ijms.2017.08.005>>.
- [8] S. Ghosh, K. L. Nixon, W. A. D. Pires, R. A. A. Amorim, R. F. C. Neves, H. V. Duque, D. G. M. da Silva, D. B. Jones, F. Blanco, G. Garcia, M. J. Brunger, and M. C. A. Lopes. *Int. J. Mass Spectrom.* **430**, 44 (2018). <<https://doi.org/10.1016/j.ijms.2018.03.012>>.
- [9] R. Rejoub, C. D. Morton, B. G. Lindsay, and R. F. Stebbings. *J. Chem. Phys.* **118**, 1756 (2003). <<https://doi.org/10.1063/1.1531631>>.
- [10] A. N. Zaviropulo, F. F. Chipev, and L. M. Kokhtych. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **233**, 302 (2005). <<https://doi.org/10.1016/j.nimb.2005.03.126>>.
- [11] C. S. Cummings, and W. Bleakney. *Phys. Rev.* **58**, 787 (1940). <<https://doi.org/10.1103/PhysRev.58.787>>.
- [12] T. Fiegele, G. Hanel, I. Torres, M. Lezius and T. D. Märk. *J. Phys. B* **33**, 4263(2000). <<https://doi.org/10.1088/0953-4075/33/20/306>>.
- [13] M. Dampc, M. Zubek. *Int. J. Mass Spectrom.* **277**, 52 (2020).

- [14] World Health Organization, “How air pollution is destroying our health”, <<https://www.who.int/air-pollution/news-and-events/how-air-pollution-is-destroying-our-health>> (2019).
- [15] Biofuels the fuel of the future. <<https://biofuel.org.uk/>>.
- [16] A. L. Olson, M. Tunér, S. Verhelst. *Energies* **16**, 7470 (2023). <<https://doi.org/10.3390/en16227470>>.
- [17] C. Regalbuto, M. Pennisi, B. Wigg and D. Kyritsis. Conference Paper in SAE Technical Papers (2012). <<https://doi.org/10.4271/2012-01-1271>>.
- [18] A. P. Mariano, N. Qureshi, R. M. Filho, T. C. Ezeji. *Biotechnol. Bioeng.* **108**, 1757 (2011). <<https://doi.org/10.1002/bit.23123>>.
- [19] B. Ndaba, I. Chiyanzu, S. Marx. *Biotechnology Reports* **8**, 1 (2015). <<https://doi.org/10.1016/j.btre.2015.08.001>>.
- [20] A. Roussos, N. Misailidis, A. Koulouris, F. Zimbardi, D. Petrides. *Processes* **7**, 667 (2019). <<https://doi.org/10.3390/pr7100667>>.
- [21] A. C. Diniz. **Energias de Aparecimento e Expoentes de Wannier de Fragmentos Iônicos do Sec-Butanol**. Dissertação (Mestrado em Física Atômica e Molecular) – Departamento de Física, Ciências Exatas, Universidade Federal de Juiz de Fora. Juiz de Fora, p. 75. 2022.
- [22] C. B. Oliveira. **Seções de Choque de Ionizações Parciais do Sec-Butanol para o Impacto de Elétrons com Energias do Limiar a 100 eV**. Dissertação (Mestrado em Física Atômica e Molecular) – Departamento de Física, Ciências Exatas, Universidade Federal de Juiz de Fora. Juiz de Fora, p. 78. 2022.
- [23] J. D. Shao, T. Baer, D. K. Lewis. *J. Phys. Chem.* **92**, 5123 (1988). <<https://doi.org/10.1021/j100329a014>>.
- [24] M. H. F. Bettega, C. Winstead, V. McKoy. *Phys. Rev. A* **82**, 062709 (2010). <<https://doi.org/10.1103/PhysRevA.82.062709>>.
- [25] M. A. Khakoo, J. Muse, H. Silva, M. C. A. Lopes, C. Winstead, V. McKoy, E. M. de Oliveira, R. F. da Costa, M. T. do N. Varella, M. H. F. Bettega, M. A. P. Lima. *Phys. Rev. A* **78**, 062714 (2008). <<https://doi.org/10.1103/PhysRevA.78.062714>>.
- [26] K. Fedus, C. Navarro, L. R. Hargreaves, M. A. Khakoo, F. M. Silva, M. H. F. Bettega, C. Winstead, V. McKoy. *Phys. Rev. A* **90**, 032708 (2014). <<https://doi.org/10.1103/PhysRevA.90.032708>>.
- [27] C. J. Joachain, **Quantum Collision Theory**. General Physics Amsterdam, North Holland 1975.

- [28] J. H. Moore, C. C. Davis, M. A. Coplan, **Building Scientific Apparatus**, 3rd ed., New York Academic Press, Cambridge University.
- [29] I. N. Levine, **Quantum Chemistry**, 4th ed., Prentice Hall, N. J., 1991.
- [30] J. M. Hollas, **High Resolution Spectroscopy**, Butterworths, London, 1982.
- [31] A. Szabo e N. S. Ostlund, **Modern Quantum Chemistry**, rev. ed., McGraw-Hill, N. Y., 1989.
- [32] J. A. Pople and D. L. Beveridge, **Approximate Molecular Orbital Theory**, McGraw-Hill, N. Y., 1970.
- [33] L. Salem, **The Molecular Orbital Theory of Conjugated Systems**, Benjamin, N. Y., 1966.
- [34] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu e F. Laloë, **Quantum Mechanics**, Vols. 1 e 2, John Wiley & Sons, New York, 1977.
- [35] “Nobel Prize in Physics 1911”. Nobelprize.org. <<https://www.nobelprize.org/prizes/physics/1911/summary/>>. Acesso em 27/09/2023.
- [36] “Nobel Prize in Physics 1906”. Nobelprize.org. <<https://www.nobelprize.org/prizes/physics/1906/summary/>>. Acesso em 27/09/2023.
- [37] “Nobel Prize in Chemistry 1922”. Nobelprize.org. <<https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/1922/summary/>>. Acesso em 27/09/2023.
- [38] “Nobel Prize in Physics 1989”. Nobelprize.org. <[https://www.nobelprize.org/nobel\\_prizes/physics/laureates/1989/](https://www.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/1989/)>. Acesso em 27/09/2023.
- [39] “Nobel Prize in Chemistry 2002”. Nobelprize.org. <<https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/2002/summary/>>. Acesso em 27/09/2023.
- [40] D. L. Pavia, G. M. Lampman, G. S. Kriz, J. R. Vyvyan. **Introdução à Espectroscopia**. Tradução da 4ª edição norte-americana. Cengage Learning, 2010.
- [41] W. A. D. Pires. **Ionização e Fragmentação Iônica dos Álcoois Primários Metanol e Etanol**. Dissertação (Mestrado em Física Atômica e Molecular) – Departamento de Física, Ciências Exatas, Universidade Federal de Juiz de Fora. Juiz de Fora, p. 89. 2016.
- [42] J. O. W. Vega Bustillos, A. Sassine, R. March. **A Espectrometria de Massas Quadrupolar. ScorTecci**, São Paulo, Brasil, 2003.
- [43] R. F. C. Neves. **Caracterização de Feixes Eletrônicos Monoenergéticos de Baixas Energias**. Dissertação (Mestrado em Física Atômica e Molecular) – Departamento de Física, Ciências Exatas, Universidade Federal de Juiz de Fora. Juiz de Fora, p. 119, 2011.
- [44] Hiden Analytical: <[https:// www.hideanalytical.com/en/](https://www.hideanalytical.com/en/)>.

- [45] NIST Standard Reference Database, Isobutanol gas phase ion energetics data. <<https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C78831&Mask=20#Ion-Energetics>>. Acesso em 25/09/2023.
- [46] NIST Standard Reference Database, Isobutanol phase change data. <<https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C78831&Mask=4#Thermo-Phase>>. Acesso em 25/09/2023.
- [47] N. N. A. Razak, L. T. Gew, Y. Pérès, P. Cognet and M. K. Aroua. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **60**(39), 14026 (2021). <<https://doi.org/10.1021/acs.iecr.1c01906>>.
- [48] Y. Song, R. Wang, R. Liu, Y. Du, F. Luo, H. Yan and L. Sun. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **59**(2), 846 (2020). <<https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b04371>>.
- [49] D. Hartanto, D. S. Fardhyanti, N. Laela, R. Wulansarie, Harianingsih, N. A. C. Imani, A. Chafidz, R. D. Kusumaningtyas and I. Khoiroh. *Earth and Environmental Science* **700**(1), 12029 (2021). <<https://doi.org/10.1088/1755-1315/700/1/012029>>.
- [50] B. Ndaba, I. Chiyanzu and S. Marx. *Biotechnology Reports (Amsterdam, Netherlands)* **8**(C), 1 (2015). <<https://doi.org/10.1016/j.btre.2015.08.001>>.
- [51] Y. Li, Y. Li, Z. Yang, W. Xu, T. Gui, X. Wu, M. Zhu, X. Chen and H. Kita. *Separation and Purification Technology* **308**, 122969 (2023). <<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2022.122969>>.
- [52] K. M. Smith, K. M. Cho and J. C. Liao. *Applied Microbiology and Biotechnology* **87**(3), 1045 (2010). <<https://doi.org/10.1007/s00253-010-2522-6>>.
- [53] B. Blombach, T. Riester, S. Wieschalka, C. Ziert, J. W. Youn, V. F. Wendisch and B. J. Eikmanns. *Applied and Environmental Microbiology* **77**(10), 3300 (2011). <<https://doi.org/10.1128/AEM.02972-10>>.
- [54] D. H. Cho, H. J. Kim, S. J. Oh, J. H. Hwang, N. Shin, S. K. Bhatia, J. J. Yoon, J. M. Jeon and Y. H. Yang. *Journal of biotechnology* **367**, 62 (2023). <<https://doi.org/10.1016/j.jbiotec.2023.03.012>>.
- [55] N. M. Lakshmi, M. Binoop, C. N. Salini, N. Vivek, R. Sindhu, A. Pandey and P. Binod. *Fuel (Guildford)* **306**, 121634 (2021). <<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.121634>>.
- [56] C. T. Chen and J. C. Liao. *FEMS Microbiology Letters* **363**(5), Fnw020 (2016). <<https://doi.org/10.1093/femsle/fnw020>>.

- [57] CETESB – Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. <[https://licenciamento.cetesb.sp.gov.br/produtos/ficha\\_completa1.asp?consulta=%C1LCOOL%20ISOBUT%CDLICO](https://licenciamento.cetesb.sp.gov.br/produtos/ficha_completa1.asp?consulta=%C1LCOOL%20ISOBUT%CDLICO)>. Acesso em 07/10/2023.
- [58] Sigma Aldrich. <<https://www.sigmaaldrich.com/BR/pt>>. Acesso em 08/10/2023.
- [59] MDC Vacuum Products. <<https://www.mdcvacuum.com>>. Acesso em 08/10/2023.
- [60] Origin: <<https://www.originlab.com/>>. Acesso em 09/10/2023.
- [61] NIST Standard Reference Database, Isobutanol Mass Spectrum. <<https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C78831&Mask=200#Mass-Spec>>. Acesso em 14/10/2023.
- [62] Spectral Database for Organic Compounds (SDBS). <[https://sdb.sdb.aist.go.jp/sdb/cgi-bin/direct\\_frame\\_top.cgi](https://sdb.sdb.aist.go.jp/sdb/cgi-bin/direct_frame_top.cgi)>.
- [63] T. W. Boutton. **Stable carbon isotope ratios of natural materials: I. Sample preparation and mass spectrometric analysis**. In: D. C. Coleman, B. Fry. *Carbon isotope techniques*. Academic Press, Inc. 1991.
- [64] G. H. Wannier. *Journal of Mathematical Physics* **19**(1), 131 (1978). <<https://doi.org/10.1063/1.523530>>.
- [65] G. H. Wannier. *Bell System Technical Journal* **32**(1), 170 (1953). <<https://doi.org/10.1002/J.1538-7305.1953.TB01426.X>>.
- [66] D. W. Marquardt. *SIAM Journal on Applied Mathematics* **11**, 431 (1963). <<http://doi.org/10.1137/0111030>>.



## Mass spectra and appearance energies of cationic fragments for electron ionization of 2-butanol

R. A. A. Amorim<sup>1</sup>, A. C. Diniz<sup>1</sup>, C. B. Oliveira<sup>1</sup>, O. L. Oliveira Junior<sup>1</sup>, D. B. Jones<sup>2</sup>, F. Blanco<sup>3</sup>, G. García<sup>4</sup>, M. J. Brunger<sup>2,5</sup>, and M. C. A. Lopes<sup>1,5</sup>

<sup>1</sup> Departamento de Física, Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora, MG 36936-900, Brazil

<sup>2</sup> College of Science and Engineering, Flinders University, GPO Box 2100, Adelaide, SA 5001, Australia

<sup>3</sup> Departamento de Estructura de la Materia, Física Térmica y Electrónica e IPARCOS, Universidad Complutense de Madrid, 28040 Madrid, Spain

<sup>4</sup> Instituto de Física Fundamental, Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC), Serrano 113-Bis, 28006 Madrid, Spain

<sup>5</sup> Department of Actuarial Science and Applied Statistics, Faculty of Business and Information Science, UCSI University, 56000 Kuala Lumpur, Malaysia

Received 17 August 2022 / Accepted 20 October 2022 / Published online 4 November 2022

© The Author(s), under exclusive licence to EDP Sciences, SIF and Springer-Verlag GmbH Germany, part of Springer Nature 2022

**Abstract.** In this work, the mass spectrum (MS) and the appearance energies (AEs) of the ionic fragments formed in the collisions of electrons with 2-butanol were studied using a HIDEN—EPIC300 mass spectrometer. The MS was acquired for the electron impact energy of 70 eV, in the mass region of 1–75 amu and with a mass resolution of 1 amu. Here we observed the formation of 51 cationic fragments, which is a significant extension to the data previously reported in the literature. The relative abundances of the registered peaks in the MS compare reasonably well with the available values reported in the literature, where such a comparison can be made. The AEs were determined from the acquisition of ionic fragmentation curves of 2-butanol, for the electron impact energies covering the region of the ionic fragment formation threshold up to about ten eV above that value. The extended Wannier law was applied to obtain the AEs and Wannier exponents ( $p$ ) of the fragments recorded in the MS, with relative intensities typically  $> 0.5\%$  of the most intense fragment. This yielded data for 38 fragments, for which data of 30 of those fragments are reported for the first time in this work.



## Absolute partial and total ionization cross sections for electron impact ionization of 2-butanol

R. A. A. Amorim<sup>1</sup>, C. B. Oliveira<sup>1</sup>, O. L. Oliveira Junior<sup>1</sup>, A. C. Diniz<sup>1</sup>, D. B. Jones<sup>2</sup> , J. Rosado<sup>3</sup>, F. Blanco<sup>3</sup>, G. García<sup>4</sup>, M. J. Brunger<sup>2,5</sup> , and M. C. A. Lopes<sup>1,a</sup> 

<sup>1</sup> Departamento de Física, Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora, MG 36936-900, Brazil

<sup>2</sup> College of Science and Engineering, Flinders University, GPO Box 2100, Adelaide, SA 5001, Australia

<sup>3</sup> Departamento de Estructura de la Materia, Física Térmica y Electrónica e IPARCOS, Universidad Complutense de Madrid, 28040 Madrid, Spain

<sup>4</sup> Instituto de Física Fundamental, Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC), Serrano 113-bis, 28006 Madrid, Spain

<sup>5</sup> Institute of Actuarial Science and Data Analytics, UCSI University, 56000 Kuala Lumpur, Malaysia

Received 14 July 2023 / Accepted 7 August 2023

© The Author(s), under exclusive licence to EDP Sciences, SIF and Springer-Verlag GmbH Germany, part of Springer Nature 2023

**Abstract.** Partial ionization cross section (PICS) measurements of the cations created through electron impact in the energy range from threshold ionization to 100 eV have been undertaken for 38 cations of 2-butanol, using a HIDEN quadrupole mass spectrometer (EPIC 300) with a mass resolution of 1 amu. These PICSs, which are being presented here for the first time, correspond to the cationic fragments with the highest intensity signal registered in our 2-butanol mass spectrum reported previously (Amorim et al. in Eur J Phys D 76:207, 2022). Experimental and theoretical total ionization cross sections (TICSs) for the electron impact of 2-butanol are also reported here, where the agreement between measured and calculated TICS over their common energy regimes was, allowing for the measurement uncertainties, typically quite good. Based on the previously reported appearance energy values and the PICSs profiles reported here, we propose some ionic fragmentation mechanisms for this molecule.