



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

**Wesley Augusto Dias Pires**

**“Ionização Induzida por Impacto de Elétrons e  
Fragmentação Iônica de Álcoois Primários Metanol e  
Etanol”**

JUIZ DE FORA

2016



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

**“Ionização Induzida por Impacto de  
Elétrons e Fragmentação Iônica de Álcoois  
Primários Metanol e Etanol”**

**Wesley Augusto Dias Pires**

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

Orientadora: Profa. Dra. Maria Cristina Andreolli Lopes

JUIZ DE FORA

2016

Dedico este trabalho a professora *Dra. Maria Cristina Andreolli Lopes*, a meus amigos e familiares cujo apoio foi de extrema importância ao longo dessa jornada.

# Agradecimentos

A Deus por ter me dado saúde e força para superar as dificuldades.

À professora e orientadora *Dra. Maria Cristina Andreolli Lopes*, pela orientação, paciência e toda a sua dedicação dentro e fora do ambiente de trabalho.

À *Dra. Kate Nixon*, pela colaboração e empenho no desenvolvimento deste trabalho.

Ao *Professor Michael J. Brunger*, pelas discussões e sugestões no decorrer do desenvolvimento deste trabalho.

Aos professores do departamento de Física da UFJF, pelo conhecimento compartilhado.

Aos colegas do LEAM (Laboratório de Espectroscopia Atômica e Molecular) da UFJF, *Vander, Humberto, Daniel, Rodrigo, Rafael, Patrick, Thais e Adriana* que contribuíram para o êxito deste trabalho.

Ao *Domingos*, secretário do Programa de Pós-Graduação em Física, pelo trabalho incessante e apoio ao crescimento profissional dos alunos.

Ao Departamento de Física, pela oportunidade e infra-estrutura disponibilizada.

A minha esposa *Tatiane* e meu amado filho *Davi*, pelo apoio e carinho.

Aos meus pais *Agostinho e Maria Aparecida*, e meus irmãos *Wander e Kelly* por me apoiarem em todos os momentos, dando força para continuar.

A minha avó *Maria Luiza Pires*, pelo exemplo de dedicação e esforço, que me ensinou a nunca desistir.

A CAPES pela bolsa de mestrado.

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

# Índice

|   |    |
|---|----|
| Capítulo 1 .....  | 1  |
| Introdução .....  | 1  |
| Capítulo 2 .....  | 4  |
| Princípios da Espectroscopia de Massa .....   | 4  |
| 2.1 - Colisões de elétrons com alvos moleculares .....                                      | 4  |
| 2.2 - A espectroscopia de massa aplicada ao estudos de alvos atômicos e<br>Moleculares..... | 6  |
| 2.3 - Espectrômetros de massa.....  | 8  |
| 2.3.1 - Analisadores de Massas de Tempo de Vôo (TOF) .....                                  | 8  |
| 2.3.2 - Analisadores de Setor Magnético .....   | 9  |
| 2.3.3 - Espectrômetro com Dupla Focalização .....   | 11 |
| 2.3.4 - Analisadores de Armadilhas de íons.....   | 12 |
| 2.3.5 - Analisadores de Massas Quadrupolares.....   | 13 |
| 2.4 - Fundamentos Físicos do Analisador Quadrupolo.....                                     | 14 |
| 2.4.1 - Campo Elétrico Quadrupolar .....  | 14 |
| 2.4.2 - Equações de Movimento de Íons Transmitidos por Quadruplos:.....                     | 16 |
| 2.5 - Espectro de massa.....  | 22 |
| 2.6 - Energia Cinética de Fragmentos.....   | 23 |
| Capítulo 3 .....  | 25 |
| Arranjo Experimental .....  | 25 |
| 3.1 - Introdução.....   | 25 |
| 3.2 - Sistema de vácuo .....  | 26 |
| 3.2.1 - Câmara de alto vácuo.....   | 27 |
| 3.2.2 - Blindagem elétrica e magnética .....  | 28 |
| 3.2.3 - Canhão de elétrons.....   | 28 |
| 3.2.4 - Coletor de Faraday .....  | 29 |
| 3.3 - Sistema de admissão de amostra .....  | 29 |
| 3.4 - Espectrômetro de Massas Quadrupolo HIDEN.....   | 30 |
| 3.4.1 - EPIC.....   | 31 |
| 3.4.1.1 - Fonte de íons (corrente de emissão, energia de elétrons e gaiola).....            | 32 |
| 3.4.1.2 – Filtro ( supressor, foco e energia).....  | 34 |

|  |    |
|--|----|
| 3.4.1.3 - Detector (Multiplicador de elétrons secundários) .....                             | 34 |
| 3.5 - Calibragem do aparelho.....  | 34 |
| 3.5.1 - Argônio .....  | 35 |
| 3.5.2 - Purificação da amostra.....  | 37 |
| 3.5.3 - Sintonia dos potenciais aplicados à óptica eletrônica do espectrômetro de massa..... | 39 |
| Capítulo 4 .....   | 43 |
| Estudo da Fragmentação do Metanol.....   | 43 |
| 4.1- Características do metanol.....   | 43 |
| 4.2 - Condições experimentais da amostra de metanol.....                                     | 45 |
| 4.3 - Espectro de massa do metanol.....  | 45 |
| 4.4- Seções de choque de ionização parcial (SCIP) para o metanol.....                        | 48 |
| 4.5 - Limiares de energia de formação de íon.....  | 57 |
| Capítulo 5 .....   | 59 |
| Estudo da Fragmentação do etanol .....   | 59 |
| 5.1- Características do etanol.....  | 59 |
| 5.2- Condições experimentais da amostra de etanol.....                                       | 61 |
| 5.3- Espectro de massas do etanol .....  | 61 |
| 5.4- Seções de choque de ionização parcial (SCIP) para o etanol.....                         | 63 |
| 5.5 - Limiares de energia de formação de íon.....  | 72 |
| Capítulo 6 .....   | 73 |
| Conclusões e perspectivas futuras .....  | 73 |
| Referências .....  | 75 |

# Lista de Figuras

|  |    |
|--|----|
| <b>Figura 2. 1.</b> Exemplo do espalhamento de um elétron sobre a ação de um potencial efetivo de interação $V(r)$ .....   | 4  |
| <b>Figura 2. 2.</b> Principais componentes de um espectrômetro de massa [24].....  | 7  |
| <b>Figura 2. 3.</b> Trajetória de íons positivos em uma região sujeita a um campo elétrico. ...  | 7  |
| <b>Figura 2. 4.</b> Diagrama esquemático de um Espectrômetro de tempo de voo, onde observa-se os dois fragmentos em três etapas do funcionamento. A primeira corresponde ao íons formados sem ação de qualquer tipo de campo elétrico ou magnético. Na segunda etapa ambos estão sujeitos a um mesmo potencial de aceleração fornecendo energia cinética para os fragmentos. Na última etapa os fragmentos estão se deslocando em direção ao detector em uma região livre de campo elétrico.....   | 9  |
| <b>Figura 2. 5.</b> Esquema de um espectrômetro com setor magnético $90^\circ$ [24].....   | 10 |
| <b>Figura 2. 6.</b> Esquema de um espectrômetro de massas de dupla focalização [24].....   | 12 |
| <b>Figura 2. 7.</b> Espectrômetro de massas com aprisionador de íons [24]. .....   | 13 |
| <b>Figura 2. 8.</b> Um espectrômetro de massas quadrupolar.....  | 13 |
| <b>Figura 2. 9.</b> Linhas equipotenciais de um campo quadrupolar [26]. .....  | 15 |
| <b>Figura 2. 10.</b> Eletrodos de um filtro de massas quadrupolar [26]. .....  | 16 |
| <b>Figura 2. 11.</b> (a) Filtro de massas onde passam apenas massas altas. (b) Filtro de massas onde passam apenas massas baixas. (c) Filtro de massas onde é selecionado uma faixa de massas [24]. .....  | 19 |
| <b>Figura 2. 12.</b> Primeira região de estabilidade. A região em azul corresponde a soluções estáveis da equação diferencial de Mathieu. B- Corresponde a interseção da linha operacional com a região de estabilidade, determinando a faixa de massas que terão trajetória estável [28].....   | 21 |
| <b>Figura 2. 13.</b> Espectro de massa do argônio NIST( <a href="http://webbook.nist.gov/chemistry">http://webbook.nist.gov/chemistry</a> ).. .....  | 23 |
| <b>Figura 2. 14.</b> Representação esquemática de uma gaiola de ionização. Neste esquema um feixe molecular neutro entra na região de ionização perpendicular à direção de extração. (a) Aos íons produzidos pela ionização direta ( íons térmicos) são atribuídas três velocidades para explicar de forma qualitativa as condições de extração. As letras "a", "b" e "c" representam as velocidades e as letras A', B' e C' as trajetórias em virtude do potencial de extração. Desta forma, todas as moléculas que apresentem velocidades direcionadas dentro do cone de aceitação são extraídas. o que não ocorre na trajetória |    |

C'. (b) As velocidades "d", "e" e " f" correspondem à íons formados a partir da dissociação por impacto de elétron que possuem uma alta energia cinética. Isto faz com que o ângulo do cone de extração seja menor. D' e E' correspondem a trajetórias de íons extraídos [30].....24

**Figura 3. 1.** Espectrômetro desenvolvido no Laboratório de Espectroscopia Atômica e Molecular (LEAM) do Departamento de Física da UFJF, onde foi acoplado um analisador de massas quadrupolo comercial HIDEN.....26

**Figura 3. 2.** Diagrama esquemático do sistema de vácuo..... 27

**Figura 3. 3.** Diagrama esquemático dos elementos da câmara de alto vácuo. Neste esquema a agulha de admissão de amostra esta posicionada perpendicularmente ao eixo do feixe eletrônico e ao eixo do espectrômetro de massa..... 28

**Figura 3. 4.** Desenho esquemático do um Coletor de Faraday..... 29

**Figura 3. 5.** Sistema de admissão de amostra..... 30

**Figura 3. 6.** Espectrômetro de massa Quadrupolo HIDEN [31]. ..... 31

**Figura 3. 7.** Eletrodos do EPIC [31], com os modos AGR (Análise de Gás Residual) e SIMS (*Secondary Ion Mass Spectrometer*).. ..... 32

**Figura 3. 8.** (a) Representação de uma fonte de íons por impacto de elétrons. (b) Diagrama do processo de ionização em uma fonte de íons [31]. ..... 33

**Figura 3. 9.** Multiplicador de elétrons de dinodo contínuo. .... 34

**Figura 3. 10.** Espectroscopia de massa..... 35

**Figura 3. 11.** Espectro de massa do argônio por impacto de elétrons de 70 eV. A varredura em preto foi registrada quando o gás argônio foi introduzido na câmara, enquanto a vermelha e azul foram registradas para o gás residual ..... 36

**Figura 3. 12.** Seção de choque de ionização parcial para formação do  $^{40}\text{Ar}^+$ . Os resultados em preto correspondem ao presente trabalho, enquanto os valores em azul foram obtidos por Rejoub *e cols.* [32]. ..... 37

**Figura 3. 13.** Processo de *Freeze pump* utilizado para purificação de amostras líquidas. A amostra é submetida sequencialmente a um congelamento, vácuo e liquefação. A terceira figura é mostrado o canhão de calor utilizado para acelerar o derretimento da amostra. .... 38

**Figura 3. 14.** Espectros de massas para o metanol com diferentes valores de potencial na gaiola diferenciados pelas cores, correspondentes aos valores em volts..... 39

**Figura 3. 15.** Espectros de massas para o metanol com diferentes valores de potencial na energia diferenciados pelas cores, correspondentes aos valores em volts..... 40

|  |    |
|--|----|
| <b>Figura 3. 16.</b> Gráfico de contagem versus corrente de emissão para o $^{40}\text{Ar}^+$ , com diferentes valores de pressão. ....  | 41 |
| <b>Figura 3. 17.</b> Gráfico de contagem versus pressão de operação para o $^{40}\text{Ar}^+$ , com diferentes valores de corrente. ....   | 41 |
| <b>Figura 3. 18.</b> Gráfico de contagem versus corrente de emissão para o $\text{CH}_3^+$ e $\text{CH}_3\text{OH}^+$ , formados a partir do impacto de elétrons com o Metanol. .... | 42 |
| <b>Figura 4. 1.</b> Fórmula estrutural e modelo espacial para o metanol no estado fundamental. ....  | 43 |
| <b>Figura 4. 2.</b> Espectro de massas produzido por impacto de elétron com 70 eV para o metanol com as incertezas relativas para cada cátion mostrado. ....                         | 46 |
| <b>Figura 4. 3.</b> Seção de choque de ionização total (SCIT) para o metanol. Os dados experimentais são representados como símbolos enquanto os teóricos como linhas. ....          | 49 |
| <b>Figura 4. 4.</b> Seção de choque de ionização parcial (SCIP) para o $\text{CH}_3\text{O}^+\text{H}$ produzido por impacto de elétron com o metanol. ....                          | 50 |
| <b>Figura 4. 5.</b> Seção de choque de ionização parcial (SCIP) para o $\text{CH}_3^+$ produzido por impacto de elétron com o metanol. ....  | 50 |
| <b>Figura 4. 6.</b> Seção de choque de ionização parcial (SCIP) para o $\text{CH}_2^+$ produzido por impacto de elétron com o metanol. ....  | 51 |
| <b>Figura 4. 7.</b> Seção de choque de ionização parcial (SCIP) para o $\text{CH}_2\text{O}^+\text{H}$ produzido por impacto de elétron com o metanol. ....                          | 51 |
| <b>Figura 4. 8.</b> Seção de choque de ionização parcial (SCIP) para o $\text{CO}^+\text{H}$ produzido por impacto de elétron com o metanol. ....                                    | 52 |
| <b>Figura 4. 9.</b> Seção de choque de ionização parcial (SCIP) para o $\text{CH}_2\text{O}^+$ produzido por impacto de elétron com o metanol. ....                                  | 52 |
| <b>Figura 4. 10.</b> Seção de choque de ionização parcial (SCIP) para o $\text{CO}^+$ produzido por impacto de elétron com o metanol. ....   | 53 |
| <b>Figura 4. 11.</b> Seção de choque de ionização parcial (SCIP) para o $\text{C}^+$ produzido por impacto de elétron com o metanol. ....  | 53 |
| <b>Figura 4. 12.</b> Seção de choque de ionização parcial (SCIP) para o $\text{CH}^+$ produzido por impacto de elétron com o metanol. ....   | 54 |
| <b>Figura 4. 13.</b> Soma das seções de choque de ionização parcial (SCIP) correspondentes as medidas de Rejoub <i>e cols.</i> [14] para massa de 28-32 u.m.a. ....                  | 55 |
| <b>Figura 4. 14.</b> Soma das seções de choque de ionização parcial (SCIP) correspondentes as medidas de Rejoub <i>e cols.</i> [14] para massas de 12-18 u.m.a. ....                 | 55 |

|   |    |
|---|----|
| <b>Figura 4. 15 .</b> Ajuste realizado para SCIP do íon molecular do metanol( 32 u.m.a.). O ajuste (linha vermelha) obteve $LI= 10.69\text{eV}$ e expoente de Wannier, $p= 1.259$ .....   | 57 |
| <b>Figura 5. 1.</b> Formula estrutura e modelo espacial para o etanol.....  | 60 |
| <b>Figura 5. 2.</b> Espectro de massas produzido por impacto de elétron com 70 eV para o etanol com as incertezas relativas para cada cátion mostrado.....  | 62 |
| <b>Figura 5. 3.</b> Seções de choque de ionização total (SCIT). Os resultados experimentais são representados por símbolos, enquanto os teóricos são representados por linhas. Em adição são mostrados valores de SCIP para $\text{H}^+ + \text{H}_2^+$ de Rejoub <i>e cols.</i> [14], para demonstrar que o decrescimento apresentado para energias mais altas é devido a omissão destes valores no presente trabalho..... | 64 |
| <b>Figura 5. 4.</b> Seções de choque de ionização Parcial (SCIP) para cátions individuais representados pelas massas.....   | 65 |
| <b>Figura 5. 5.</b> Seções de choque de ionização Parcial (SCIP) para cátions individuais representados pelas massas.....   | 66 |
| <b>Figura 5. 6.</b> Seções de choque de ionização Parcial (SCIP) para cátions individuais representados pelas massas.....   | 66 |
| <b>Figura 5. 7.</b> Seções de choque de ionização Parcial (SCIP) para cátions individuais representados pelas massas.....   | 67 |
| <b>Figura 5. 8.</b> Seções de choque de ionização Parcial (SCIP) para cátions individuais representados pelas massas.....   | 67 |
| <b>Figura 5. 9.</b> Seções de choque de ionização Parcial (SCIP) para soma de cátions de massas de 41-46 u.m.a. em comparação com os dados de Rejoub <i>e cols.</i> [14].....   | 68 |
| <b>Figura 5. 10.</b> Seções de choque de ionização Parcial (SCIP) para soma de cátions de massas de 24-32 u.m.a. em comparação com os dados de Rejoub <i>e cols.</i> [14].....  | 68 |
| <b>Figura 5. 11.</b> Seções de choque de ionização Parcial (SCIP) para soma de cátions de massas de 12-16 u.m.a. para o presente trabalho e 12-18 u.m.a. de Rejoub <i>e cols.</i> [14].<br>.....  | 69 |

# Lista de Tabelas

|  |    |
|--|----|
| <b>Tabela 4.1.</b> Propriedades físico-químicas e ambientais do metanol [33]. .....  | 44 |
| <b>Tabela 4.2.</b> Abundâncias relativa de cátions gerados por impacto de elétron do metanol usando a energia do elétron incidente em 70 eV, exceto quando indicado. As abundâncias são relativas ao cátion mais abundante, cuja massa é 31 u.m.a.. Os presentes dados são determinados a partir da média de várias medições e o erro corresponde ao desvio padrão da média. Também é mostrado a contribuição do sinal de fundo para as medidas de metanol, dada em porcentagem. Os dados deste estudo são comparados com os dados correspondentes a partir de outras fontes da literatura:..... | 47 |
| <b>Tabela 4.3:</b> Seções de choque de ionização parcial ( $\times 10^{-16}$ cm <sup>2</sup> ) medidas para o metanol. Escala absoluta obtida pela normalização para os dados de Rejoub <i>e cols.</i> [14]. Erros totais são 6,6, 6,1, 7,7, 6,5, 6,4, 7,5, 12,5, 9,1 e 8%, respectivamente, para as SCIP e 10% para a SCIT.....   | 56 |
| <b>Tabela 4.4.</b> Limiares de ionização determinados para íons do metanol em (eV) com uma incerteza de $\pm 0.5$ eV. ....   | 58 |
| <b>Tabela 5.1.</b> Propriedades físico-químicas e ambientais do etanol [52] .....  | 60 |
| <b>Tabela 5.2.</b> Abundâncias relativa de cátions gerados por impacto de elétron com etanol usando a energia do elétron incidente em 70 eV. As abundâncias são relativas ao cátion mais abundante, cuja massa é 31 u.m.a.. Os presentes dados são determinados a partir da média de várias medições e o erro corresponde ao desvio padrão da média. Também é mostrado a contribuição do sinal de fundo para as medidas de etanol, dada em porcentagem. Os dados deste estudo são comparados com os dados correspondentes a partir de outras fontes da literatura: .....                         | 63 |
| <b>Tabela 5.3</b> SCIP e SCIT absoluta em $\times 10^{-16}$ cm <sup>2</sup> . Os erros para as várias massas variaram entre 7-10 %, exceto para massa (28 u.m.a. 25%), (32 u.m.a. 31%) e (41 u.m.a. 15%). O erro correspondente a SCIT é $\sim 6\%$ . ....   | 70 |
| <b>Tabela 5.4.</b> Limiares de energia determinados para íons do metanol em (eV) com uma incerteza de $\pm 0.5$ eV. ....   | 72 |

## RESUMO

A ionização induzida por impacto de elétrons e fragmentação iônica do metanol e do etanol foi investigada neste trabalho, utilizando um espectrômetro de massa quadrupolo HIDEN. Por se tratar da primeira vez que o espectrômetro foi utilizado no Laboratório de Espectroscopia Atômica e Molecular (LEAM) da UFJF, o trabalho se iniciou a com a caracterização do equipamento, para posterior aplicação nos estudos pretendidos. Nos estudos dos álcoois foram obtidos os espectros de massa e abundâncias relativas dos cátions gerados por impacto de elétrons com energia de 70 eV, onde registrou-se que o  $\text{CH}_2\text{O}^+\text{H}$  foi o cátion mais abundante para o metanol e o etanol. A seção de choque de ionização total (SCIT) para o metanol, bem como as seções de choque de ionização parcial (SCIP) para os cátions  $\text{CH}_3\text{O}^+\text{H}$ ,  $\text{CH}_3^+$ ,  $\text{CH}_2^+$ ,  $\text{CH}_2\text{O}^+\text{H}$ ,  $\text{CO}^+\text{H}$ ,  $\text{CH}_2\text{O}^+$ ,  $\text{CO}^+$ ,  $\text{C}^+$ ,  $\text{CH}^+$ , foram geradas para energias de impacto entre 10-100eV. Nossos resultados apresentam uma boa concordância com os valores teóricos e experimentais da literatura, para a maioria das massas formadas. Foram também registrados valores de SCIP para grupos de íons, para comparação com as medidas de Rejoub *e cols.*, que reportaram dados com menor resolução ao registrado neste trabalho. Para o etanol, foram obtidas a SCIT e também, as SCIP para os cátions  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^+\text{H}$ ,  $\text{CH}_3\text{CHO}^+\text{H}$ ,  $\text{CH}_3\text{CHO}^+$ ,  $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}^+$ ,  $\text{C}_2\text{HO}^+$ ,  $\text{CH}_3\text{O}^+\text{H}$ ,  $\text{CH}_2\text{O}^+\text{H}$ ,  $\text{CH}_2\text{O}^+$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5^+$ ,  $\text{CO}^+$  ou  $\text{C}_2\text{H}_4^+$ ,  $\text{C}_2\text{H}_3^+$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2^+$ ,  $\text{C}_2\text{H}^+$ ,  $\text{C}_2^+$ ,  $\text{O}_2^+$  ou  $\text{CH}_4^+$ ,  $\text{CH}_3^+$ ,  $\text{CH}_2^+$ ,  $\text{CH}^+$  e  $\text{C}^+$ . Ao nosso conhecimento, estas são as primeiras medidas de SCIP reportadas na literatura, para cada cátion individualmente. A única comparação possível foi com grupos de íons reportadas por Rejoub *e cols.* Finalmente, foram gerados os limiares de ionização do metanol e do etanol para os cátions formados.

Palavras-chave: Seções de Choque, Fragmentação, Metanol, Etanol

## ABSTRACT

The ionization and ion fragmentation of methanol and ethanol induced by electron impact were investigated in this work, using a HIDEN quadrupole mass spectrometer. Once, it is the first time that this spectrometer was used in the Atomic and Molecular Spectroscopy Laboratory (LEAM) at UFJF, the work began with the characterization of the apparatus, for subsequent application on the required studies. In studies of alcohols were obtained mass spectra and relative abundances of the cations generated by electron with energy impact of 70eV, where it was recorded that  $\text{CH}_2\text{O}^+\text{H}$  was the most abundant cation for methanol and for ethanol. The Total Ionization Cross Section (TICS) to methanol and the partial ionization cross sections (PICS) for the cations  $\text{CH}_3\text{O}^+\text{H}$ ,  $\text{CH}_3^+$ ,  $\text{CH}_2^+$ ,  $\text{CH}_2\text{O}^+\text{H}$ ,  $\text{CO}^+\text{H}$ ,  $\text{CH}_2\text{O}^+$ ,  $\text{CO}^+$ ,  $\text{C}^+$ ,  $\text{CH}^+$  were generated for electron impact energies of 10-100 eV. Our results are in good agreement with the theoretical and experimental values reported in literature, for most of the formed cations. It was also reported PICS values for ions groups for comparison with measurement of Rejoub *et al.*, who reported data with lower resolution than was recorded in this work. For ethanol, was obtained TICS and also, PICS for the cations  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^+\text{H}$ ,  $\text{CH}_3\text{CHO}^+\text{H}$ ,  $\text{CH}_3\text{CHO}^+$ ,  $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}^+$ ,  $\text{C}_2\text{HO}^+$ ,  $\text{CH}_3\text{O}^+\text{H}$ ,  $\text{CH}_2\text{O}^+\text{H}$ ,  $\text{CH}_2\text{O}^+$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5^+$ ,  $\text{CO}^+$  or  $\text{C}_2\text{H}_4^+$ ,  $\text{C}_2\text{H}_3^+$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2^+$ ,  $\text{C}_2\text{H}^+$ ,  $\text{C}_2^+$ ,  $\text{O}_2^+$  or  $\text{CH}_4^+$ ,  $\text{CH}_3^+$ ,  $\text{CH}_2^+$ ,  $\text{CH}^+$  and  $\text{C}^+$ . To our knowledge, these are the first PICS measurement reported in the literature for each individual cation. The only possible comparison was with ion groups, reported by Rejoub *et al.* Finally, the ionization thresholds for methanol and ethanol for the formed cations were generated in this work.

Keywords: Cross Section, Fragmentation, Methanol, Ethanol

# Capítulo 1

## Introdução

---

O desenvolvimento da sociedade mundial trouxe uma forte dependência energética, tanto para fins básicos, como alimentação, iluminação e aquecimento, quanto para transportes, indústrias, entre outros. Esta dependência fez com que a humanidade experimentasse ao longo do tempo, várias fontes energéticas que vão desde a madeira, como fonte de calor, até fontes de eletricidade como hidroelétricas e usinas nucleares [1]. Inicialmente, as tecnologias foram desenvolvidas sem levar em conta o dano produzido ao meio ambiente, levando a uma degradação ambiental com enormes consequências para a humanidade, que por sua vez, vem tentando desenvolver estratégias que possam minimizar este impacto, sem perder os benefícios destes desenvolvimentos [2]. Um destes problemas pode ser evidenciado nas mudanças climáticas provocadas pela potencialização do efeito estufa. Este fenômeno levou a um desequilíbrio da atmosfera responsável pela manutenção da temperatura na superfície do planeta, que vem aumentando em função da grande quantidade de emissão de poluentes. O dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), por exemplo, representa cerca de 72% do total dos gases que geram o efeito estufa, sendo este gerado a partir da queima indiscriminada de combustíveis derivados do petróleo, na indústria e, principalmente, no transporte automotivo.

A gasolina é um combustível formado basicamente por hidrocarbonetos que possuem em geral de 4 a 12 átomos de carbono, além de alguns compostos de enxofre, nitrogênio, fósforo e boro, encontrados em baixa concentração. Desta forma, sua utilização contribui tanto para um aumento da taxa de carbono na atmosfera, quanto para a formação de chuvas ácidas, uma precipitação ácida que ocorre devido a poluentes na atmosfera, um outro problema de grande importância [3]. Os óxidos de enxofre e nitrogênio, assim como outros poluentes presentes na chuvas ácidas, estão relacionados à acidificação de solos e lagos e rios, além de provocarem danos em construções e obras de arte expostas em ambientes abertos [3]. Em adição, esta concentração de poluentes na atmosfera, pode também provocar deficiências de funções pulmonares do ser humano, afetando diretamente a qualidade de vida da população.

Assim, visando obter uma redução da poluição atmosférica, nas últimas décadas tem crescido o número de iniciativas em busca de combustíveis alternativos mais limpos e igualmente eficientes. Neste cenário, combustíveis produzidos de biomassas tem se destacado como uma alternativa promissora, uma vez que eles são obtidas de fontes renováveis e possuem uma queima mais limpa que os combustíveis derivados de petróleo. Entretanto, a sua combustão ainda demanda de uma melhor compreensão dos processos físicos e químicos envolvidos, tornando necessário mais estudos sobre os

processos de colisões presentes no processo de ignição, que possibilitem uma eficiente utilização em motores a combustão interna.

Uma das etapas de funcionamento de um motor a combustão interna é a ignição. Nesta etapa, uma centelha entre os eletrodos da vela de ignição provoca, entre outros processos, a ionização da mistura ar-combustível, produzindo um aumento de temperatura, suficiente para gerar a combustão. Neste processo há a formação de um plasma, que fornece energia para rompimento das moléculas de combustível. Os fragmentos gerados por processos de ionização estão diretamente ligados à eficiência da combustão. Os processos de ionização podem ser estudados a partir de colisões entre elétrons e as espécies da mistura, o que nos permite a partir dos resultados, inferir quais fragmentos serão formados e em que proporções.

Neste cenário, o objetivo principal deste trabalho foi a obtenção de dados experimentais da interação de elétrons com os álcoois primários, metanol e etanol, contribuindo para a base de dados utilizada em modelagens computacionais, por exemplo, nos estudos de plasmas frios, presentes no processo de combustão veiculares.

No que diz respeito às interações eletrônicas, o metanol tem sido tomado como precursor em estudos de ionização e fragmentação de álcoois maiores, o que justifica o grande número de trabalhos experimentais e teóricos publicados na literatura [4-21]. Valores de seções de choque total (SCT) por impacto de elétron para o metanol, foram obtidos experimentalmente por Szmytkowski e Krzysztofowicz na faixa de energia de 0,8-250 eV [4], por D.G.M. Silva *e cols.* (60-500 eV) [5] e teoricamente por X.Tan e D. Wang (10-1000 eV) [6] e por M. Vinodkumar *e cols.* nas faixas de energias (15-2000 eV) [7] e (0.1- 2000 eV) [8]. Também, foram obtidos valores de seção de choque integral (SCI) na faixa de energia de 1-500eV [9] e de seção de choque diferencial elástica (SCDE) por M.Lee *e cols.* [9], por D. Bouchiha *e cols.* [10], M. A. Khakoo *e cols.* [11] e R.T. Sugohara *e cols.* [12]. Seções de choque de ionização total (SCIT) foram obtidas por S. K. Srivastava *e cols.* (0-500 eV) [13], por R. Rejoub *e cols.* (13-1000eV) [14], James E. Hudson *e cols.* (16-200 eV) [15], Satyendra Pal (12-500 eV) [16] e Minaxi Vinodkumar *e cols.* (10,96-2000 eV) [17]. Seções de choque de ionização parcial (SCIP) são apresentados por S. K. Srivastava *e cols.* (0-500 eV) [13], R. Rejoub *e cols.* (13-1000 eV) [14], Satyendra Pal (12-500 eV) [16], Kevin M. Douglas e Stephen D. Price (30-200 eV) [18]. Já, limiares de energia de formação de íons do metanol foram publicados por A. N. Zaviopulo *e cols.* [19], Charles S. Cummings e Walker Bleakney [20]. Estudos teóricos de excitações eletrônicas foram realizados K. Varela *e cols.* [21].

O etanol ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ), embora seja um alvo de interesse crescente no que diz respeito a sua aplicação eficiente como combustível, apresenta na literatura um número muito menor de trabalhos publicados. Valores de SCT foram publicados por D. G. M. Silva *e cols.* (60-500 eV) [5], por Tan Xiao-Ming e Wang De-Hua (10-1000 eV) [6], M. T. Lee *e cols.* (1-500 eV) [9], R. Rejoub *e cols.* (16-1000 eV) [14] e por Minaxi Vinodkumar *e cols.* (10,64-2000 eV) [17]. A. N. Zaviopulo *e cols.* reportaram dados de

seções de choque de ionização dissociativa (SCID) cobrindo a região de energia de impacto de (5-60 eV) [19]. Medidas de SCDE para a região de ângulos de espalhamento de 5-130 graus, na região de energia de 100-1000 eV, e seções de choque integrais (SCI) nesta mesma região de energia, foram reportadas por M. T. Lee *e cols.* [9]. Valores de SCIT experimentais foram publicadas por R. Rejoub *e cols.* (16-1000 eV) [14], por James E. Hudson *e cols.* [15] que também reportou dados teóricos na região de energia de (16-200 eV). Além destes dados, SCIT forma também publicados por H. Deutsch *e cols.* [22] na região (~20 a 180eV), Minaxi Vinodkumar *e cols.* [17] na região de (10,64 - 2keV). Dados de limiares de ionização e formação de cátions foram produzidos por Charles S. Cummings e Walker Bleakney [20].

No Brasil, estudos da interação de elétrons com o metanol e etanol tem sido desenvolvidos por alguns grupos de pesquisa. D. G. Silva (UFJF) *e cols.* [5] apresentam em seu trabalho estudos experimentais da SCT na faixa de energia de 60 a 500 eV, enquanto M. T. Lee (UFSCar), G. L. C. de Souza (UFAM) *e cols.* [9] apresentam uma abordagem teórica na região de energia (1-500 eV) e experimental na faixa de energia de impacto de (100-1000eV) [12]. Além destes, também são reportados na literatura estudos teóricos e experimentais das SCDE e SCI do espalhamentos de elétrons de baixas energias por metanol e etanol (5 a 100 eV), desenvolvidos em trabalho colaborativo por M. C. A. Lopes (UFJF), M. A. P. Lima (USP), M. H. F. Bettega (UFPR) com o grupo de M. Khakoo [11].

Neste trabalho, foram estudados os processos de ionização e fragmentação do metanol e etanol através da espectrometria de massa. Foram obtidos espectros de massa e dados de SCIT e SCPI para os cátions formados para energias de impacto de elétrons entre 10-100eV. O trabalho está apresentado em 6 capítulos. O capítulo 1 é destinado a motivação, objetivo e revisão bibliográfica. No capítulo 2 são abordados alguns aspectos teóricos sobre a espectroscopia de massa e colisões eletrônicas. No capítulo 3 estão contidos a descrição geral do aparelho e dados de calibração. Nos capítulos 4 e 5 são apresentados e analisados o dados de SCIT, SCIP, assim como espectros de massa para o metanol e etanol, respectivamente. Finalmente, no capítulo 6, são apresentadas às conclusões e considerações finais.

# Capítulo 2

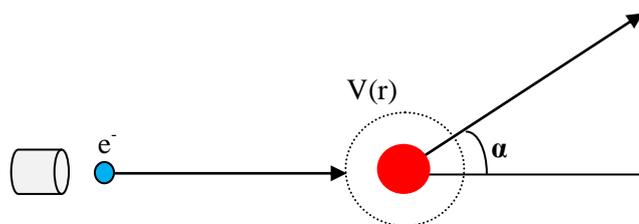
## Princípios da Espectroscopia de Massa

---

Neste capítulo, são apresentados alguns aspectos importantes para desenvolvimento da espectroscopia de massa, identificação dos processos físicos, das técnicas aplicáveis, abundância isotópicas e eficiência de extração.

### 2.1 - Colisões de elétrons com alvos moleculares

Quando um elétron é lançado, a partir de uma fonte, em direção a uma partícula alvo, ele, devido ao potencial efetivo de interação, pode sofrer um desvio em sua trajetória original, comumente chamado de espalhamento.



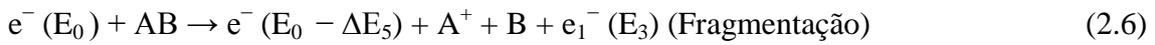
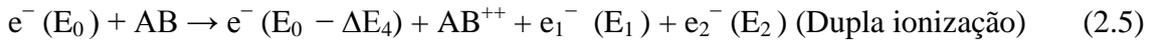
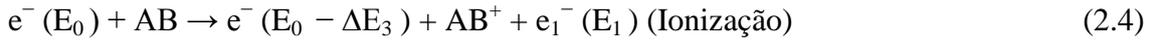
**Figura 2. 1.** Exemplo do espalhamento de um elétron sobre a ação de um potencial efetivo de interação  $V(r)$ .

Nestes experimentos são aplicadas condições experimentais onde, de fato, um feixe de elétrons é espalhado por um feixe gasoso, e cada elétron do feixe é espalhado por apenas um alvo molecular ou atômico. De uma forma geral, nestes experimentos são produzidos o espalhamento dos elétrons em todas as direções, com taxas distintas de probabilidades, enquanto a trajetória das moléculas do gás permanece inalterada devido a massa do alvo ser muito maior.

O processo de colisão eletrônica permite muitas possibilidades de fenômenos, que são classificados em duas categorias, colisões elásticas ou inelásticas, de acordo com a energia do elétron, após o choque. A colisão elástica é caracterizada pelo fato de não existir troca de energia entre as partículas, ou seja, a energia do elétron antes ( $E_0$ ) e após a colisão ( $E_0 - \Delta E$ ) permanece inalterada, onde  $\Delta E = 0$ . Neste caso, pode existir apenas troca da direção do momento  $\mathbf{p}$ .



As colisões inelásticas apresentam um número maior de possibilidades, as quais tem como característica principal uma troca de energia entre o alvo atômico ou molecular AB e o elétron incidente, podendo ocorrer uma excitação, ionização, dissociação, entre outras, conforme as reações listadas abaixo.



onde  $\Delta E_n$ ,  $n= 1$  a  $5$  representa a energia do elétron perdida para o alvo e  $E_m$ ,  $m = 1$  a  $3$  a energia do elétron ejetado pelo alvo.

No processo de excitação de moléculas, a energia absorvida é convertida na forma de energia interna ou seja, excitações eletrônicas, vibracionais ou rotacionais. Quando a energia absorvida do elétron é suficiente para a liberação de elétrons da camada de valência ou interna das moléculas do gás, pode ocorrer uma ionização simples ou dupla, dependendo apenas da energia absorvida do elétron. Além disso, este processo de ionização pode levar ao rompimento das moléculas, formando fragmentos positivos, neutros e negativos, que no caso dos combustíveis, é o que dá início ao processo de combustão. Um fenômeno muito interessante, que pode ser obtido nestas condições, é o fenômeno de ressonância. Tal fenômeno, ocorre quando o elétron tem energia próxima da energia dos elétrons ligados à molécula, ocasionando assim, sua captura temporária que, após algum tempo, pode ser ejetado ocasionando na dissociação da molécula.

Existem várias técnicas experimentais que podem ser aplicadas no estudo dos processos relacionados acima, que permite-nos obter informações sobre cada processo, tanto pela análise dos elétrons espalhados quanto pelos fragmentos moleculares. Para investigar os possíveis fragmentos moleculares gerados no processo de colisão, pode-se usar espectrômetros de massa, que aplicam diferentes princípios físicos para separação dos íons, pela suas razões massa/carga, gerando assim o espectro de massa para uma dada energia dos elétrons incidentes.

## 2.2 - A espectroscopia de massa aplicada ao estudos de alvos atômicos e Moleculares

A espectroscopia de massa é uma ferramenta essencial no estudo de moléculas, capaz de fornecer, entre outros, informações sobre a composição elementar e razões isotópicas de átomos em amostras. Seu funcionamento se dá através da formação e separação de íons os quais podem ser detectados produzindo espectros de massa. Ela é normalmente usada na análise de sólidos, líquidos e gases, possuindo aplicabilidade em vários ramos da ciência como física, química e biologia [23].

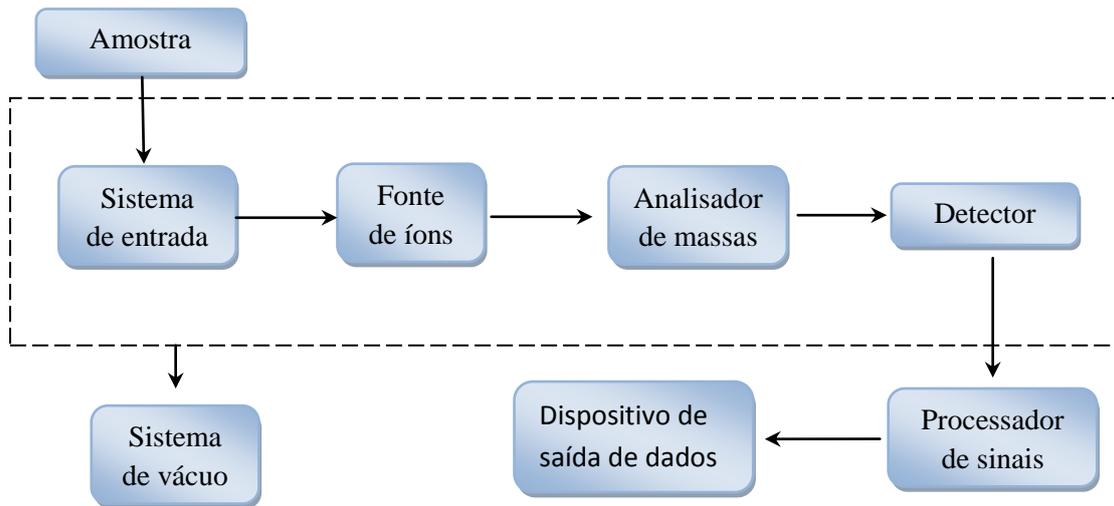
O primeiro espectrômetro de massa foi desenvolvido em 1890, sendo utilizado na descoberta do elétron por Joseph John Thompson (ganhador do premio Nobel de química de 1906). Thompson, ao identificar o potencial de seu aparelho, destacou em seu livro "*Rays of Positive Electricity and Their Application to Chemical Analysis*" que esta técnica poderia ser usada em análises químicas. Contudo, esta nova técnica só passou a ser grandemente considerada durante a segunda guerra mundial, em que foi usada para detectar enriquecimento de Urânio e fracionamentos em refinarias de petróleo.

Com o passar do tempo, varias inovações tecnológicas surgiram nesta área, com as quais foram desenvolvidos estudos de três ganhadores de prêmios Nobel, Francis Aston, em 1922, pela descoberta de isótopos de elementos não radioativos, Wolfgang Paul, em 1989, pelo desenvolvimento de um novo analisador ( Quadrupolos e armadilha de íons) e pelo método de ionização por dessorção suave (ionização por dessorção a laser e ionização por eletro-spray ) Koichi Tanaka e John B. Fenn em 2002.

De uma forma geral, os principais componentes dos espectrômetros de massa, mostrados na Figura 2.2, são: um sistema de vácuo, um sistema de entrada das amostras em estudo, uma fonte de excitação que produz a fragmentação da amostra, o analisador de massas, um Detector, o processador de sinais, dispositivo de saída de dados [24].

O sistema de entrada tem como objetivo controlar a quantidade de amostra que é introduzida no espectrômetro. Desta forma, ele deve ser capaz de introduzir uma quantidade muito pequena desta (um micro mol ou menos), para ser convertida em íons na fase gasosa. Sendo assim, para amostras líquidas ou sólidas, este sistema normalmente contém um meio que permita a sua volatilização.

A fonte de excitação, que produz a fragmentação iônica, corresponde ao local onde os componentes da amostra são ionizados através de sua interação com elétrons, fótons, íons ou moléculas, produzindo assim íons na fase gasosa. Estes íons, positivos ou negativos, são então extraídos para dentro do analisador de massas, que tem como objetivo a sua separação de acordo com a razão massa/carga ( $m/z$ ). Esta separação pode ser feita com o uso de campos elétricos e/ou magnéticos.



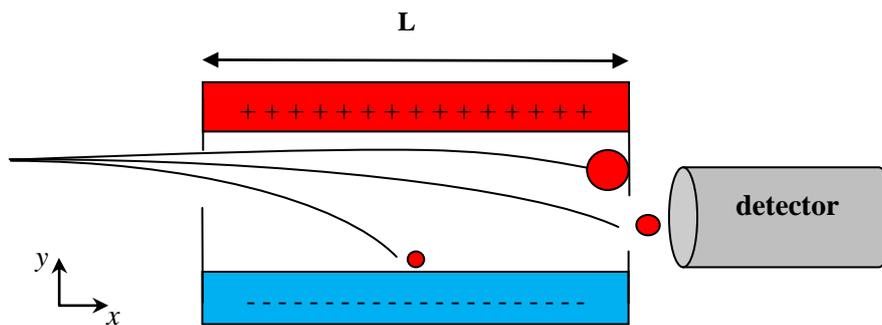
**Figura 2. 2.** Principais componentes de um espectrômetro de massa [24].

O princípio essencial de funcionamento de um analisador de massas, consiste em considerarmos um íon, por exemplo positivo, atravessando uma região de comprimento  $L$ , sujeita a, por exemplo, um campo elétrico uniforme e perpendicular ao eixo  $x$  (Figura 2.3). O íon sofrerá a ação de uma força elétrica que mudará a sua trajetória conforme as equações:

$$F_r = qE = ma \quad (2.8)$$

em que a aceleração será

$$a = \frac{qE}{m} \quad (2.9)$$



**Figura 2. 3.** Trajetória de íons positivos em uma região sujeita a um campo elétrico.

Logo, a trajetória do íon passa a depender de sua razão massa/carga. Este fato, permite, com a variação do campo elétrico, selecionar qual deve ser o valor da razão que conseguirá atravessar a região, passar pela fenda de saída e chegar ao detector, sem colidir com as paredes do equipamento. Uma vez selecionado os íons, o detector gera um pulso de corrente para cada íon detectado, que é amplificado, discriminado de ruídos e processado eletronicamente, permitindo assim o armazenamento da intensidade do sinal em sincronismo com a varredura do campo elétrico do analisador, na memória de um computador, que pode exibir estes dados em forma de gráficos.

Com exceção das componentes de processamento e dispositivo de saída de dados, todos os componentes do espectrômetro devem ser mantidos em condições de alto vácuo ( $10^{-6}$ -  $10^{-8}$  torr). Nesta condição, haverá um número muito pequeno de colisões entre fragmentos, o que permite a criação e manutenção de íons, assim como, elétrons livres dentro do espectrômetro.

## 2.3 - Espectrômetros de massa

Existem diversos tipos de analisadores de massa aplicados na Espectrometria de Massa e que aplicam diferentes princípios físicos, como o tempo de voo do íon em um percurso linear, a dispersão em um setor magnético ou em um campo elétrico radial, o movimento em um campos elétricos com radiofrequência, a frequência ciclotron em um campo magnético e armadilha de íons. A seguir apresentamos uma breve descrição de analisadores que aplicam estes princípios físicos, porém concentrado principalmente, no analisador quadrupolo, que usa o movimento dos íons em um campos elétricos com radiofrequência, objeto de estudo e instrumento aplicado nesta dissertação.

### 2.3.1 - Analisadores de Massas de Tempo de Voo (TOF)

O analisador de massa por tempo de voo, mais conhecido como TOF (Time-Of-Flight), baseia-se na análise e identificação de íons através do intervalo de tempo gasto para percorrerem uma determinada distância, do local de sua geração até o ponto onde são detectados, utilizando um campo elétrico para separar os fragmentos carregados. Um exemplo básico de seu funcionamento é apresentado na Figura 2.4, onde dois fragmentos ionizados são acelerados pela ação de uma diferença de potencial.

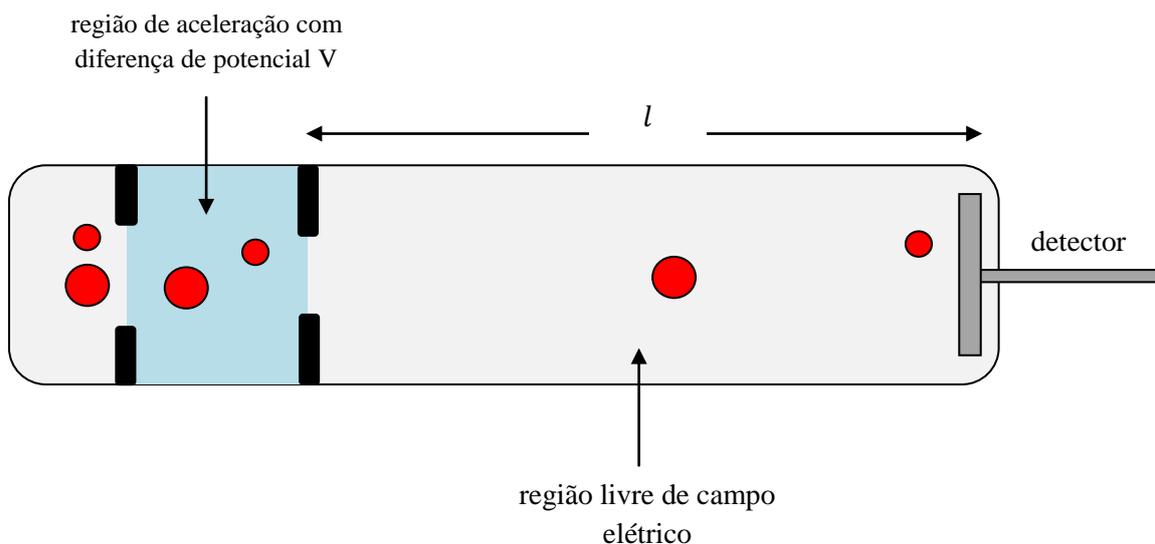
Neste analisador, uma diferença de potencial é aplicada durante um determinado intervalo de tempo na região de aceleração, fornecendo assim energia cinética aos íons conforme as expressões :

$$K = qV = \frac{mv^2}{2} ; t = \frac{l}{v} \quad (2.10)$$

em que  $K$  representa a energia cinética,  $V$  o potencial elétrico e  $t$  o tempo gasto para percorrer a distancia  $l$  com velocidade  $v$ .

Assim, temos que o tempo gasto para percorrer a região é dado pela expressão:

$$t = \sqrt{\frac{m}{q} \frac{l^2}{2V}} \quad (2.11)$$



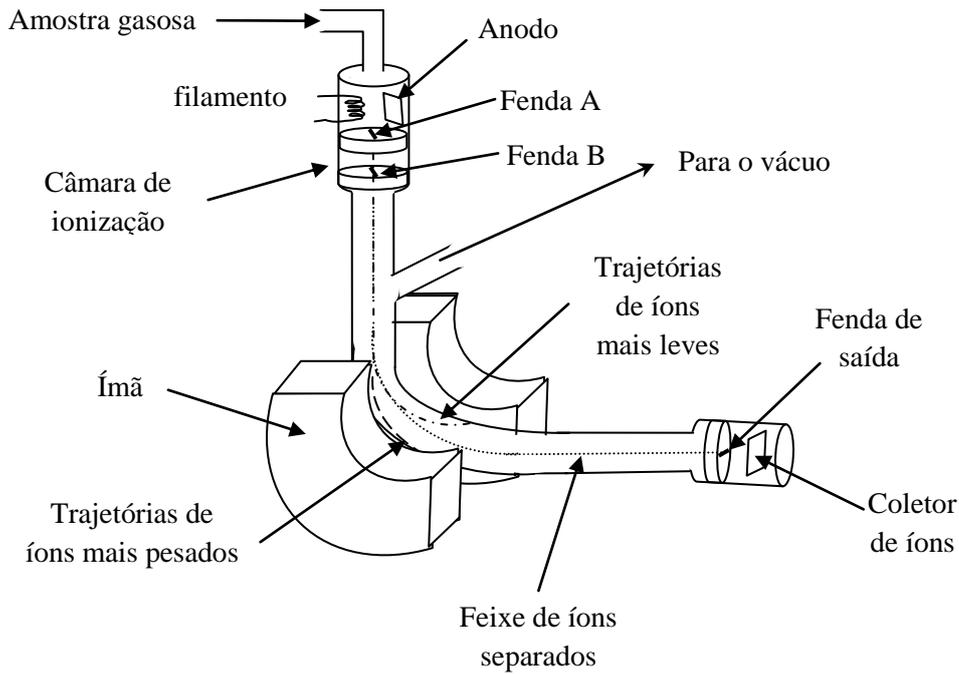
**Figura 2. 4.** Diagrama esquemático de um Espectrômetro de tempo de voo, onde observa-se os dois fragmentos em três etapas do funcionamento. A primeira corresponde ao íons formados sem ação de qualquer tipo de campo elétrico ou magnético. Na segunda etapa ambos estão sujeitos a um mesmo potencial de aceleração fornecendo energia cinética para os fragmentos. Na última etapa os fragmentos estão se deslocando em direção ao detector em uma região livre de campo elétrico.

Neste tipo de analisador, os íons são produzidos de forma periódica pela colisão com pulsos de fótons, íons secundários ou elétrons. Estes íons, são acelerados por um pulso de campo elétrico que tem a mesma frequência que o pulso de ionização, porém com um atraso de tempo. Desta forma, os íons são acelerados a partir da fonte em pacotes discretos, permitindo assim que aqueles com mesma razão massa/carga (usualmente denominado por  $m/z$ ) cheguem ao detector ao mesmo tempo, para cada etapa de ionização e aceleração. Desta forma, é possível contar a cada intervalo de tempo, o número de íons que são detectados e assim fornecer um espectro de massa.

### 2.3.2 - Analisadores de Setor Magnético

Analisadores de massas de setor magnético são aqueles que utilizam um ímã permanente ou um eletroímã na separação de íons em um setor circular. Neste setor, os íons transitam sob ação do campo magnético  $\mathbf{B}$  que modifica as suas trajetórias através da força magnética.

Na Figura 2.5 é apresentado um arranjo esquemático de um espectrômetro de massa que aplica um analisador de setor magnético de  $90^\circ$ . Neste espectrômetro os íons, obtidos pelo impacto de elétrons, são acelerados para um tubo metálico do analisador, por uma diferença de potencial entre as fendas A e B, de forma que, os íons selecionados passam por uma fenda de saída até um coletor de íons.



**Figura 2. 5.** Esquema de um espectrômetro com setor magnético 90°[24].

Como visto anteriormente, a energia cinética  $K$  de um íon de massa  $m$  e carga  $q$  após passar pelo potencial de aceleração  $V$  é dada por

$$K = qV = \frac{mv^2}{2} \quad (2.12)$$

Além disso, quando um íon é introduzido ortogonalmente dentro de um campo magnético com uma velocidade  $v$ , ele seguirá uma trajetória circular produzida pela força magnética,

$$F_M = Bqv, \quad (2.13)$$

em que  $B$  é a intensidade do campo magnético. Assim, a força centrípeta correspondente a trajetória dos íons selecionados é dada por:

$$F_C = \frac{mv^2}{r}, \quad (2.14)$$

onde  $r$  é o raio de curvatura do setor magnético. Desta forma, apenas íons cujas forças  $F_M$  sejam iguais a  $F_C$  terão trajetória que conduzam ao coletor. Logo, se igualarmos as equações (2.13) e (2.14) obtemos

$$Bqv = \frac{mv^2}{r} \quad (2.15)$$

de onde temos que

$$v = \frac{Bqr}{m} \quad (2.16)$$

substituindo este valor na equação (2.12) temos:

$$\frac{m}{q} = \frac{B^2 r^2}{2V}. \quad (2.17)$$

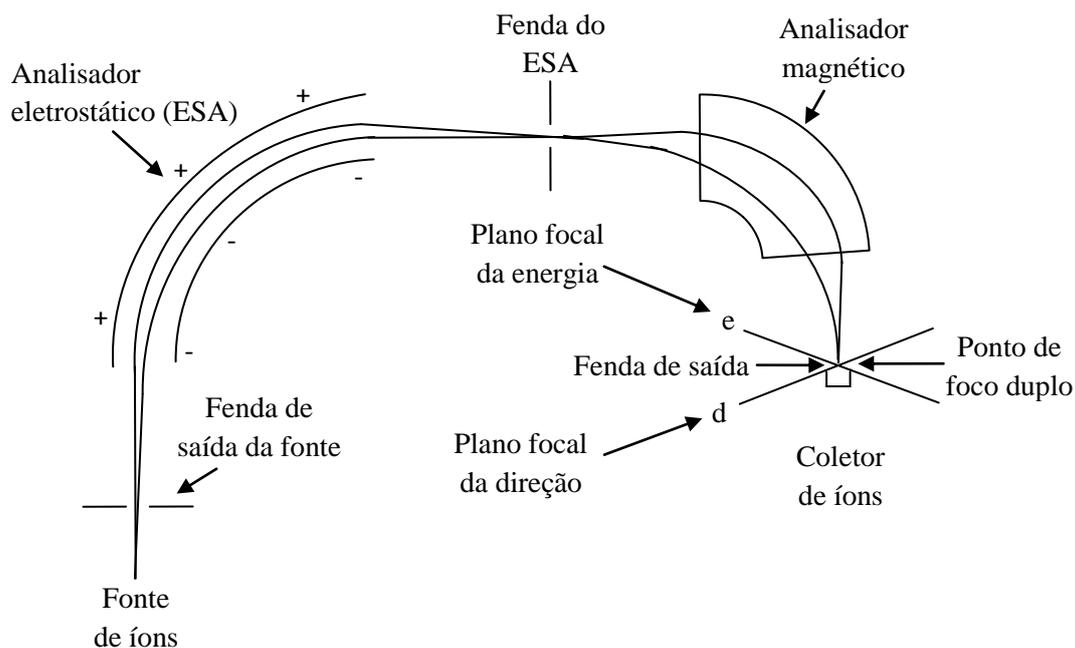
Da equação (2.17) temos que a seleção das razões  $m/z$  pode ser obtida através do ajuste de três variáveis ( $B$ ,  $r$ ,  $V$ ). Assim, a separação pode ser feita fixando-se duas variáveis, deixando a terceira para selecionar o fragmento. No caso de  $r$  e  $V$  constantes, a variação de  $B$  no tempo permite passagem sucessiva de íons com diferentes valores de razão massa carga, o que permite a obtenção do espectro de massa.

### 2.3.3 - Espectrômetro com Dupla Focalização

O espectrômetro com dupla focalização utiliza a combinação de campos elétricos (analisador de energia cinética) e magnéticos (analisador de momento) na separação de íons. Desta forma, ele proporciona uma resolução tanto na energia quanto no momento dos íons, obtendo uma maior precisão na massa.

A Figura 2.6 apresenta um o arranjo esquemático de um espectrômetro com dupla focalização, onde o feixe é conduzido primeiramente para um analisador eletrostático que limita a energia dos íons que chegam ao setor magnético com uma faixa estreita de energia. Assim, tanto os íons com energia superior a média quanto os que tem energia inferior irão colidir, respectivamente, com as placas externa e interna do analisador sendo então removidos.

Neste espectrômetro os planos de focalização não são coincidentes, de forma que a focalização na energia ocorre ao longo do plano  $e$  e a focalização do setor magnético no plano  $d$ . Assim, apenas íons com uma determinada razão  $m/z$  serão duplamente focalizados para o coletor de íons que fica na interseção dos planos, de acordo com valores do potencial de aceleração e do campo magnético, sendo portanto efetuada a separação dos íons.



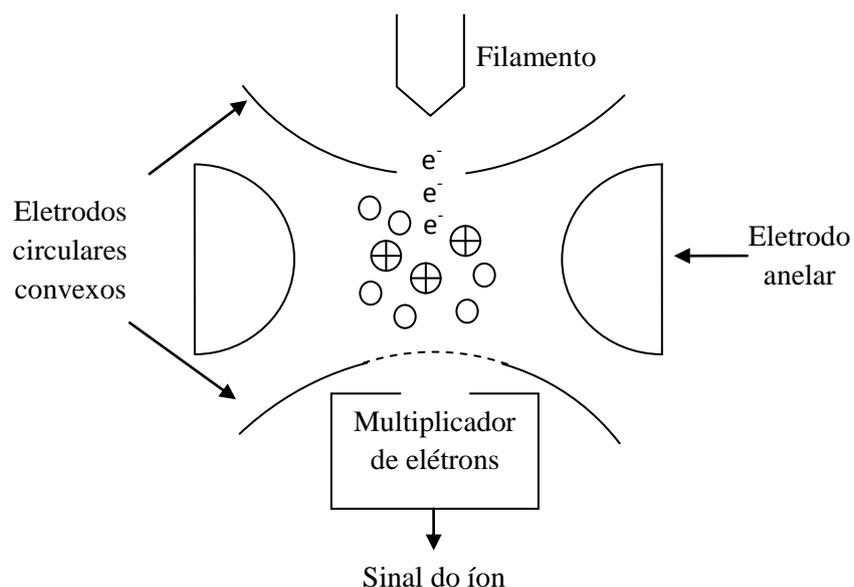
**Figura 2. 6.** Esquema de um espectrômetro de massas de dupla focalização [24].

### 2.3.4 - Analisadores de Armadilhas de íons

Um analisador de armadilha de íons é um instrumento capaz de manter os íons aprisionados por um longo período de tempo, através dos campos elétrico e magnético.

A Figura 2.7 ilustra um corte de um analisador com armadilha de íons simples. Este equipamento é constituído de um par de eletrodos circulares convexos e um eletrodo central na forma de um anel toroidal, formando assim, uma câmara de aprisionamento de íons. Neste esquema, o eletrodo anelar fica sujeito a uma voltagem de radiofrequência variável, enquanto os outros são aterrados. Logo, os íons passam a descrever trajetórias estáveis dependendo de sua razão  $m/z$ , cuja estabilidade está diretamente ligada a voltagem de radiofrequência.

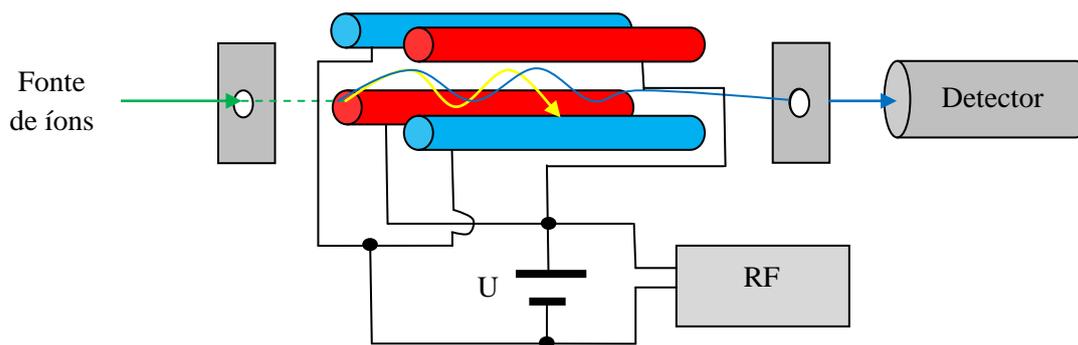
Neste caso, os íons produzidos por impacto de elétron são admitidos através de uma grade, do eletrodo superior, na câmara de aprisionamento. Para efetuar a seleção das massas é realizada uma ejeção seletiva de íons. Esta ejeção é obtida pelo aumento em rampa linear da voltagem de radiofrequência no eletrodo anelar. Desta forma, os íons desestabilizados deixam a câmara de aprisionamento por uma cavidade no eletrodo inferior, sendo então detectadas por um multiplicador de elétrons.



**Figura 2. 7.** Espectrômetro de massas com aprisionador de íons[24].

### 2.3.5 - Analisadores de Massas Quadrupolares

Um analisador de massas quadrupolar consiste basicamente em quatro cilindros paralelos (seção circular ou hiperbólica), nos quais são aplicados potenciais contínuos e um potencial alternante na faixa de radiofrequência, sendo em dois deles o potencial  $(U+V\cos\omega t)$  e nos outros dois  $-(U+V\cos\omega t)$ , formando assim quatro pólos elétricos, ou seja, um quadrupolo. Os pólos são mantidos com uma defasagem de  $180^\circ$ , conforme a Figura 2.8.



**Figura 2. 8.** Um espectrômetro de massas quadrupolar.

A seleção da massa é obtida pela aceleração dos íons através da região entre os pólos, sendo que apenas aqueles que possuem um determinado valor de razão  $m/z$  são transmitidos, passando pela fenda de saída do analisador, enquanto os outros colidem com suas paredes. A varredura nas massas é obtida pelo aumento simultâneo das

voltagens, de forma que a sua razão permaneça constante. Assim, fragmentos com vários valores de razão  $m/z$  são selecionados sucessivamente no decorrer da varredura, os quais são detectados, fornecendo o espectro de massas.

## 2.4 - Fundamentos Físicos do Analisador Quadrupolo.

Apresentamos nesta sessão os fundamentos físicos do princípio de funcionamento do analisador quadrupolo, objeto de estudo e instrumento aplicado neste trabalho.

### 2.4.1 - Campo Elétrico Quadrupolar

Na montagem do analisador quadrupolar, o campo elétrico torna-se simétrico com respeito a direção original do feixe de íons, sofrendo mudanças periódicas provenientes do potencial alternante de radiofrequência. Tais condições tem como efeito trajetórias específicas para cada fragmento carregado. Assim, o campo elétrico  $\mathbf{E}$ , no interior do quadrupolo, tem uma dependência linear com as coordenadas de posição [25,26], que em coordenadas cartesianas pode ser descrito por:

$$\mathbf{E} = E_0(axi + byj + czk) \quad (2.18)$$

onde  $a$ ,  $b$  e  $c$  são constantes e  $E_0$  representa a amplitude do campo elétrico independente da posição.

Considerando a inexistência de carga no interior do quadrupolo, pode-se aplicar a equação de Laplace afim de encontrar valores convenientes para as constantes  $a$ ,  $b$  e  $c$  que a satisfarão:

$$\nabla \cdot \mathbf{E} = 0, \quad (2.19)$$

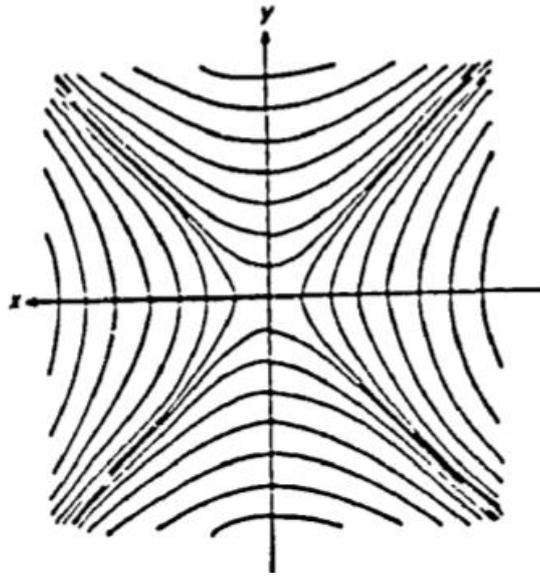
o que implica igualdade

$$a + b + c = 0. \quad (2.20)$$

Nesta equação, a solução

$$a = -b \quad ; \quad c = 0 \quad (2.21)$$

produz as equipotenciais apresentadas na Figura 2.9.



**Figura 2. 9.** Linhas equipotenciais de um campo quadrupolar[26].

Pode-se então encontrar a distribuição através da expressão

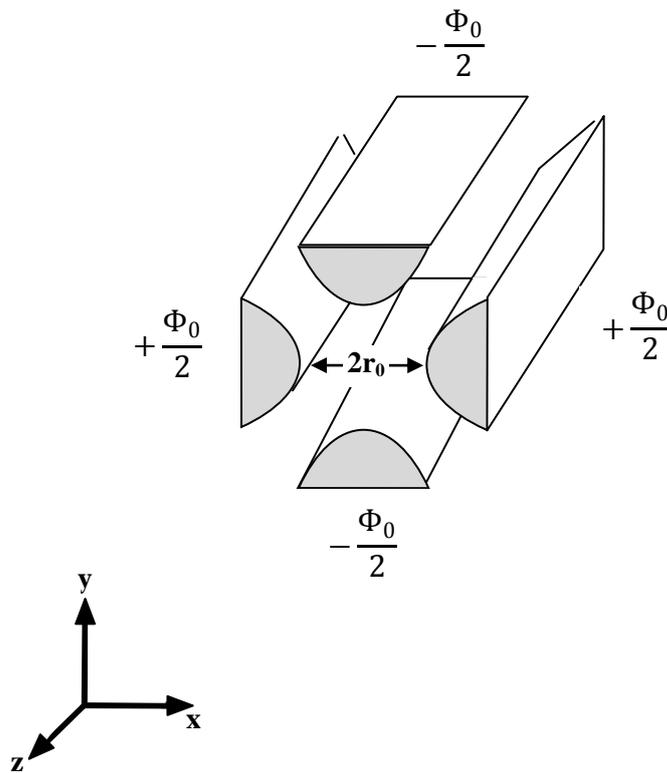
$$\mathbf{E} = -\nabla\Phi, \quad (2.22)$$

que leva ao potencial:

$$\Phi = -\frac{1}{2}E_0a(x^2 - y^2) \quad (2.23)$$

Estas equipotenciais podem ser obtidas através de quadrupolos com barras de seção hiperbólica seguindo a montagem abaixo, em que as barras opostas distam de  $2r_0$  e o potencial entre eles tem um valor  $\Phi_0$ . Desta forma as dimensões do quadrupolo devem obedecer as dimensões dadas por:

$$a = -b = -1/r_0^2 \quad (2.24)$$



**Figura 2. 10.** Eletrodos de um filtro de massas quadrupolar [26].

Assim, o potencial passa a ser expresso em função destes termos, ficando em coordenadas cartesianas igual a:

$$\Phi = -\frac{\Phi_0}{2r_0^2}(x^2 - y^2). \quad (2.25)$$

Na prática, os resultados para estas trajetórias só correspondem a quadrupolos de seção hiperbólica. No entanto, pode-se ter uma boa aproximação entre o campo hiperbólico e campo elétrico de cilindros de área circular quando [27]:

$$r = 1.148 r_0 \quad (2.26)$$

#### 2.4.2 - Equações de Movimento de Íons Transmitidos por Quadrupolos:

A equação de movimento para os íons dentro do quadrupolo pode ser obtida através da força elétrica e de seu campo elétrico [28], ou seja:

$$E_x = -\frac{d\Phi}{dx} = -\frac{\Phi_0}{r_0^2}x \quad (2.27)$$

$$E_y = -\frac{d\Phi}{dy} = \frac{\Phi_0}{r_0^2} y \quad (2.28)$$

$$E_z = -\frac{d\Phi}{dz} = 0 \quad (2.29)$$

Desta forma, considerando um íon de carga  $e$  e massa  $m$ , deslocando-se com velocidade inicial na direção  $z$ , no interior do quadrupolo, este estará sujeito a uma força que é proporcional ao campo elétrico.

$$m \frac{d^2x}{dt^2} = F_x = eE_x = -e \frac{\Phi_0}{r_0^2} x \quad (2.30)$$

Logo:

$$\frac{d^2x}{dt^2} + \left(\frac{e}{m}\right) \frac{\Phi_0}{r_0^2} x = 0. \quad (2.31)$$

Da mesma forma, para as outras coordenadas as equações de movimento, tem-se:

$$\frac{d^2y}{dt^2} - \left(\frac{e}{m}\right) \frac{\Phi_0}{r_0^2} y = 0 \quad (2.32)$$

$$\frac{d^2z}{dt^2} = 0 \quad (2.33)$$

O conjunto soluções de equações diferenciais de segunda ordem, a coeficientes constantes, leva a solução para a componente  $x$  dada por [29]:

$$x(t) = c_1 \sin\left(\sqrt{\left(\frac{e}{m}\right) \frac{\Phi_0}{r_0^2}} t\right) + c_2 \cos\left(\sqrt{\left(\frac{e}{m}\right) \frac{\Phi_0}{r_0^2}} t\right) \quad (2.34)$$

Assim, considerando que no tempo zero, o íon entra na região do quadrupolo, em  $x(0) = 0$ , obtêm-se:

$$x(t) = c_1 \sin\left(\sqrt{\left(\frac{e}{m}\right) \frac{\Phi_0}{r_0^2}} t\right). \quad (2.35)$$

De mesma forma, para a componente  $y$  tem-se a solução:

$$y(t) = c_3 \sinh\left(\sqrt{\left(\frac{e}{m}\right) \frac{\Phi_0}{r_0^2}} t\right). \quad (2.36)$$

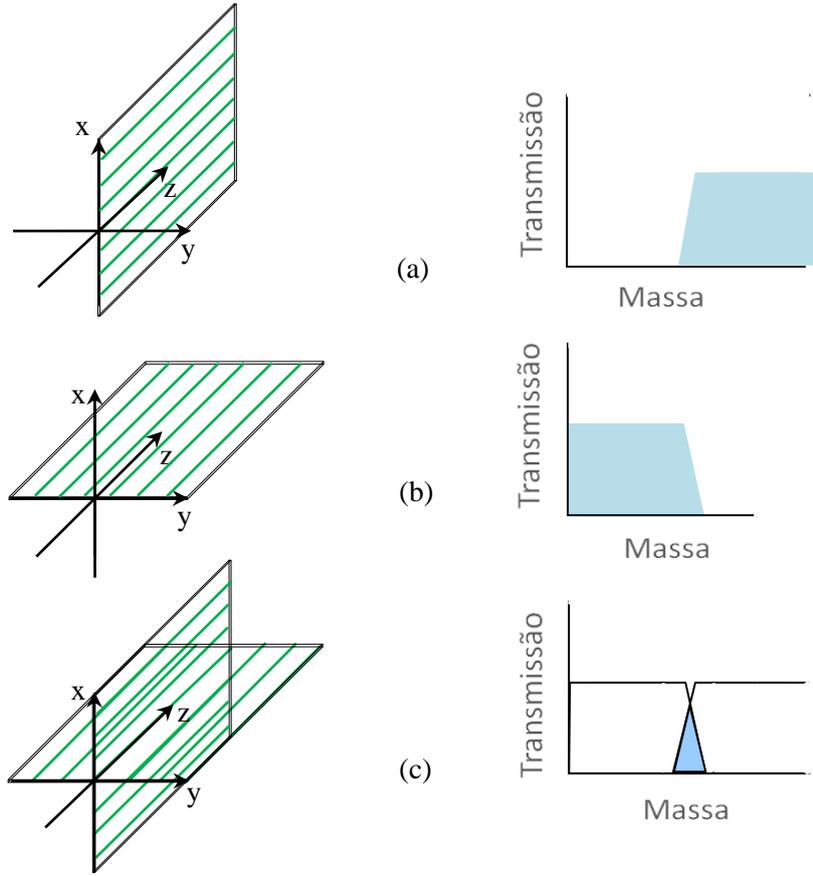
Neste caso, quando o potencial  $\Phi_0$  é constante e positivo, a trajetória esperada no plano  $x-z$  é descrita por uma função de oscilação senoidal, enquanto no plano  $y-z$  é representada por um afastamento, de forma exponencial, do íon com respeito ao eixo  $z$ . Desta forma, o íon tende a chocar-se com um dos cilindros do eixo  $y$  ou escapar do quadrupolo.

Em vista deste resultado, uma outra opção é assumir que  $\Phi_0$  varia no tempo de forma periódica, ou seja,  $\Phi_0 = V \cos \omega t$  onde  $V$  é constante, como descrito no item 2.3.5. Neste caso, o potencial assume valores hora positivos e hora negativos, de forma

que as trajetórias, em ambas direções, são alternadas, de convergente a divergente periodicamente. Isto faz com que apenas íons mais pesados, com menor amplitude de oscilação, atravessem o quadrupolo até o detector.

Considerando de forma qualitativa o movimento de cátions no plano  $x-z$ , em que os cilindros estão sujeitos a um potencial fixo (positivo) e um potencial alternante, cuja amplitude é maior, se o cátion que entra no quadrupolo for muito pesado ou se a frequência de oscilação for muito rápida, ele não será afetado de forma significativa pelo potencial alternante, sendo fortemente influenciado pelo potencial dc. Isto faz com que os íons tendam a ser focalizados no espaço entre as barras durante o percurso. Por outro lado, se o cátion é leve o suficiente para ser acelerado no curto intervalo de tempo em que o potencial é negativo, ele pode, ao longo da trajetória, colidir com a barra. Neste caso, as barras funcionam como seletoras de cátions pesados conforme a Figura 2.11 (a). De forma semelhante, o outro par de barras cujo o potencial fixo dc é negativo (plano  $y-z$ ), terá maior influência nos íons mais pesados, de tal forma, que eles serão atraídos pelas barras até colidirem. Já os cátions mais leves, devido a influência do potencial alternante, terão esta atração neutralizada pelo potencial positivo. Assim, este par de barras selecionam as massas mais leves para serem detectadas (Figura 2.11 (b)).

No quadrupolo estes íons estão sujeitos a ação dos potenciais de ambos os planos, simultaneamente. Desta forma, apenas íons pesados o suficiente para passar no plano  $x-z$  e leves o suficiente para passar no plano  $y-z$  terão uma trajetória estável (Figura 2.11 (c)). Assim, através de ajustes nos valores dos potenciais é possível selecionar uma determinada faixa de massas ou uma massa em específico, efetuando a seleção de massas.



**Figura 2. 11.**(a) Filtro de massas onde passam apenas massas altas. (b) Filtro de massas onde passam apenas massas baixas. (c) Filtro de massas onde é selecionado uma faixa de massas [24].

As equações de movimento (2.31), (2.32) e (2.33) para  $\Phi_0 = U + V \cos \omega t$  são dadas pelas seguintes expressões [28]:

$$\frac{d^2x}{dt^2} + \left(\frac{e}{m}\right) \frac{(U+V \cos \omega t)}{r_0^2} x = 0 \quad (2.37)$$

$$\frac{d^2y}{dt^2} - \left(\frac{e}{m}\right) \frac{(U+V \cos \omega t)}{r_0^2} y = 0 \quad (2.38)$$

$$\frac{d^2z}{dt^2} = 0 \quad (2.39)$$

em que  $U$  é o potencial dc,  $V$  a amplitude máxima de tensão alternada e  $\omega$  é a frequência angular do componente de radiofrequência.

A solução destas equações de movimento devem fornecer a descrição completa das trajetórias para qualquer íon de acordo suas condições iniciais, isto é, velocidade e posição. Se definirmos os parâmetros  $a$  e  $q$  tal que:

$$a = \frac{4eU}{\omega^2 r_0^2 m} = a_x = -a_y \quad (2.40)$$

e

$$q = \frac{2eV}{\omega^2 r_0^2 m} = q_x = -q_y \quad (2.41)$$

Logo, as equações (2.37) e (2.38) passam a ser escritas da seguinte forma:

$$\frac{d^2x}{dt^2} + \left(\frac{\omega^2}{4}\right) (a + 2q \cos \omega t) x = 0 \quad (2.42)$$

$$\frac{d^2y}{dt^2} + \left(\frac{\omega^2}{4}\right) (a + 2q \cos \omega t) y = 0 \quad (2.43)$$

que pode ser transformada para forma canônica da equação de Mathieu através de uma mudança de variável.

$$\xi = \frac{\omega t}{2} \quad (2.44)$$

Desta forma, temos que calcular  $\frac{d^2u}{d\xi^2}$  em que  $u = x = y$ . Assim, temos:

$$\frac{du}{d\xi} = \frac{du}{dt} \cdot \frac{dt}{d\xi} \quad (2.45)$$

Logo,

$$\frac{d^2u}{d\xi^2} = \frac{d}{d\xi} \left( \frac{du}{dt} \cdot \frac{dt}{d\xi} \right) \quad (2.46)$$

$$\frac{d^2u}{d\xi^2} = \frac{d^2t}{d\xi^2} \left( \frac{du}{dt} \right) + \frac{d}{d\xi} \left( \frac{du}{dt} \right) \cdot \frac{dt}{d\xi}, \quad (2.47)$$

em que:

$$\frac{d}{d\xi} \left( \frac{du}{dt} \right) = \frac{d^2u}{dt^2} \cdot \frac{dt}{d\xi} \quad (2.48)$$

Assim, temos que:

$$\frac{d^2u}{d\xi^2} = \frac{d^2t}{d\xi^2} \left( \frac{du}{dt} \right) + \frac{d^2u}{dt^2} \cdot \left( \frac{dt}{d\xi} \right)^2 \quad (2.49)$$

e como,

$$\frac{d^2t}{d\xi^2} = 0, \quad (2.50)$$

e

$$\frac{dt}{d\xi} = \frac{2}{\omega}, \quad (2.51)$$

chegamos a:

$$\frac{d^2u}{d\xi^2} = \frac{d^2u}{dt^2} \cdot \left(\frac{2}{\omega}\right)^2 \quad (2.52)$$

Logo, as equações (2.42) e (2.43) podem ser escritas na forma canônica da equação de Mathieu.

$$\frac{d^2u}{d\xi^2} + (a + 2q \cos 2(\xi - \xi_0)) u = 0 \quad (2.53)$$

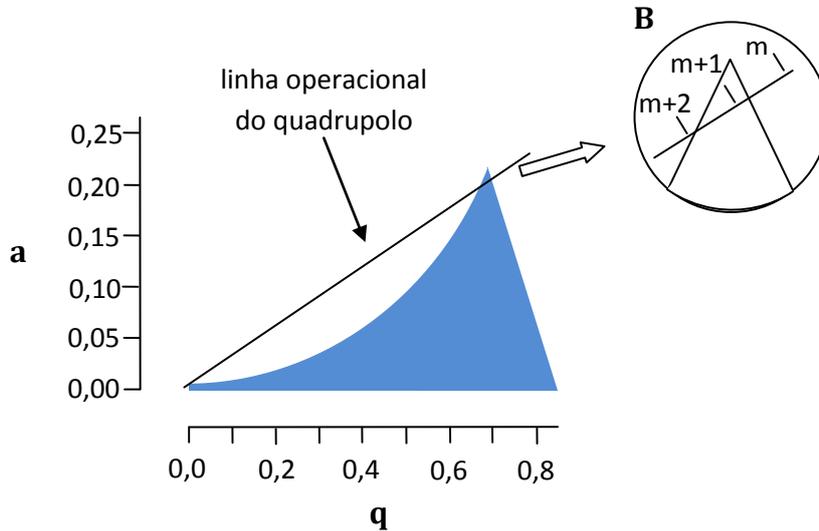
onde  $\xi_0$  é a fase inicial, considerando a fase do campo em que o íon sofre influencia pela primeira vez.

A solução da equação (2.53) é dada por

$$u = \alpha' e^{\mu\xi} \sum_{n=-\infty}^{\infty} C_{2n} e^{2in\xi} + \alpha'' e^{-\mu\xi} \sum_{n=-\infty}^{\infty} C_{2n} e^{-2in\xi} \quad (2.54)$$

onde  $\alpha'$  e  $\alpha''$  são constantes que dependem das condições iniciais posição, velocidade e fase. Por outro lado,  $C_{2n}$  e  $\mu$  são independentes das condições iniciais e dependem apenas de  $a$  e  $q$ . Desta forma, a natureza do movimento dos íons, assim como a sua estabilidade no interior do quadrupolo, é dependente de  $a$  e  $q$ . Assim, é possível graficar as regiões de estabilidade e instabilidade em um diagrama  $a$ - $q$  (Figura 2.12).

Temos que  $\frac{a}{q} = \frac{2U}{V}$ , que é independente da razão carga-massa. Desta forma, os pontos para todas as massas estão sobre a linha operacional, cuja interseção com região de estabilidade, seleciona a faixa de massas que iram ser transmitidas e a resolução na massa depende desta razão entre os potenciais.



**Figura 2. 12.** Primeira região de estabilidade. A região em azul corresponde a soluções estáveis da equação diferencial de Mathieu. B- Corresponde a interseção da linha operacional com a região de estabilidade, determinando a faixa de massas que terão trajetória estável[28].

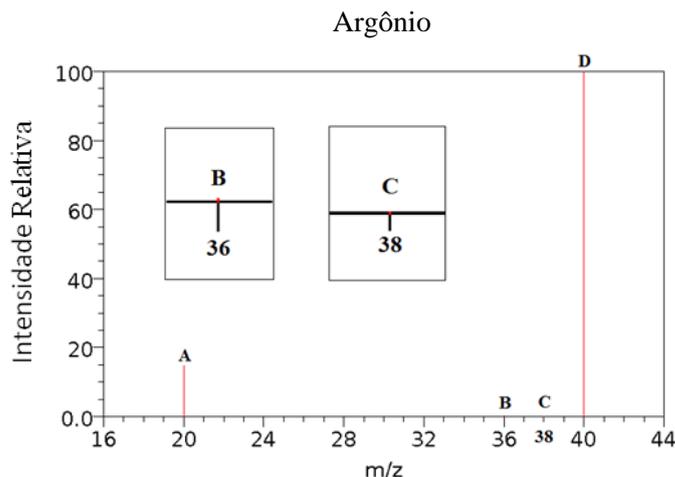
Para efetuar uma varredura nas massas os valores dos potenciais  $V$  e  $U$  são aumentados simultaneamente, mantendo a razão constante. Desta forma, haverá uma variação da massa, na região de estabilidade, mantendo a resolução constante.

## 2.5 - Espectro de massa

O espectro de massa é o registro das intensidades ou frequência de geração de determinados fragmentos ou seja, cada razão  $m/z$ , em um certo intervalo de tempo. Assim, este é representado por um gráfico de intensidade versus razão  $m/z$ , em que a intensidade não é absoluta, uma vez que esta depende tanto do número de elétrons quanto do número de partícula do gás. Sendo assim, para uma comparação entre os resultados obtidos em diferentes experimentos, o espectro de massa é normalizado pelas intensidades do pico mais intenso.

Independentemente do método adotado para medir do número de íons correspondente a cada razão  $m/z$  produzidos na colisão com elétrons, o objetivo é obter o espectro de massa correspondente ao processo de interesse e identificar os fragmentos formados. Desta forma, deve-se também levar em consideração a abundância isotópica de certos elementos que poderão contribuir para determinados valores de  $m/z$  no espectro.

Por exemplo, para a abundância isotópica do argônio podemos identificar que 99,6% do argônio encontrado na natureza tem massa atômica 40 u.m.a., enquanto 0.337% tem 36 u.m.a. e 0.063% tem 38 u.m.a.. Desta forma, quando o gás argônio for atingido por um feixe eletrônico, tem-se a formação do alvo com razão massa/carga diferindo tanto pela ionização (número elétrons ejetados do alvo), quanto pela distribuição isotópica. É claro, dada a abundância isotópica, os isótopos de massa atômica 36 u.m.a. e 38 u.m.a. devem ter uma intensidade muito menor do que o de 40 u.m.a. como mostra a Figura 2.13.

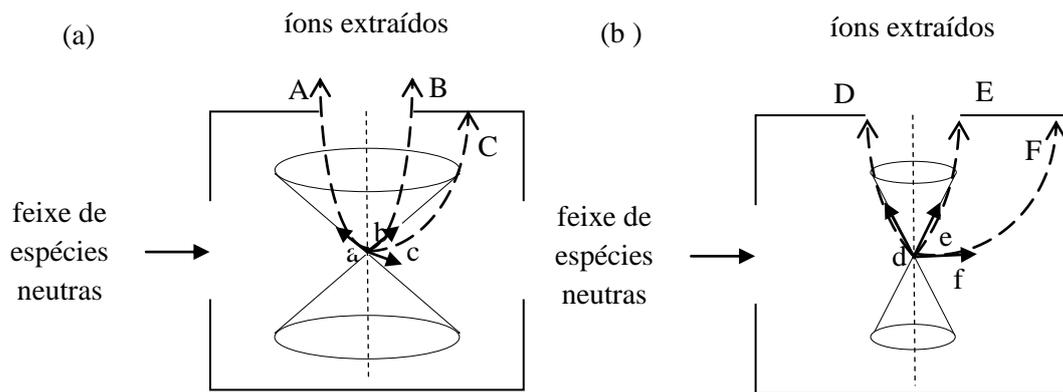


**Figura 2. 13.** Espectro de massa do argônio NIST( <http://webbook.nist.gov/chemistry>).

O espectro de massa da Figura 2.13, fornece, para um determinado valor de energia eletrônica, as intensidades relativas ao fragmento mais abundante em função da razão m/z. Neste espectro, os picos tem sido identificados por letras, as quais são associadas aos fragmentos ionizados. Desta forma, temos que o fragmento **A** representa o  $^{40}\text{Ar}^{++}$ , **B** o  $^{36}\text{Ar}^+$ , **C** o  $^{36}\text{Ar}^+$  e **D** o  $^{40}\text{Ar}^+$ . Como era esperado, os fragmentos gerados pelos isótopos do argônio tem uma intensidade muito pequena se comparados aos produzidos pelo  $^{40}\text{Ar}$  (mais abundante).

## 2.6 - Energia Cinética de Fragmentos

A extração de íons formados a partir de impacto de elétrons depende tanto do potencial de extração, quanto da energia cinética dos íons formados. A Figuras 2.14 ilustra a extração de íons gerados a partir da ionização de um feixe molecular neutro. Nesta figura é possível notar que o cone de extração, que neste caso corresponde a orientação das velocidades dos íons extraídos, tem uma diminuição do ângulo com o aumento da energia cinética. Isto faz com que os íons com energia cinética relativamente alta tenham uma queda na eficiência de extração [30] em comparação com os íons térmicos. Desta forma, deve-se considerar as energias cinéticas de íons formados pela dissociação da molécula, para evitar erros devido a ineficiência do aparelho na extração dos íons.



**Figura 2. 14.** Representação esquemática de uma gaiola de ionização. Neste esquema um feixe molecular neutro entra na região de ionização perpendicular à direção de extração. (a) Aos íons produzidos pela ionização direta ( íons térmicos) são atribuídas três velocidades para explicar de forma qualitativa as condições de extração. As letras "a", "b" e "c" representam as velocidades e as letras A', B' e C' as trajetórias em virtude do potencial de extração. Desta forma, todas a moléculas que apresentem velocidades direcionadas dentro do cone de aceitação são extraídas. o que não ocorre na trajetória C'. (b) As velocidades "d", "e" e " f" correspondem à íons formados a partir da dissociação por impacto de elétron que possuem uma alta energia cinética. Isto faz com que o ângulo do cone de extração seja menor. D' e E' correspondem a trajetórias de íons extraídos [30].

# Capítulo 3

## Arranjo Experimental

---

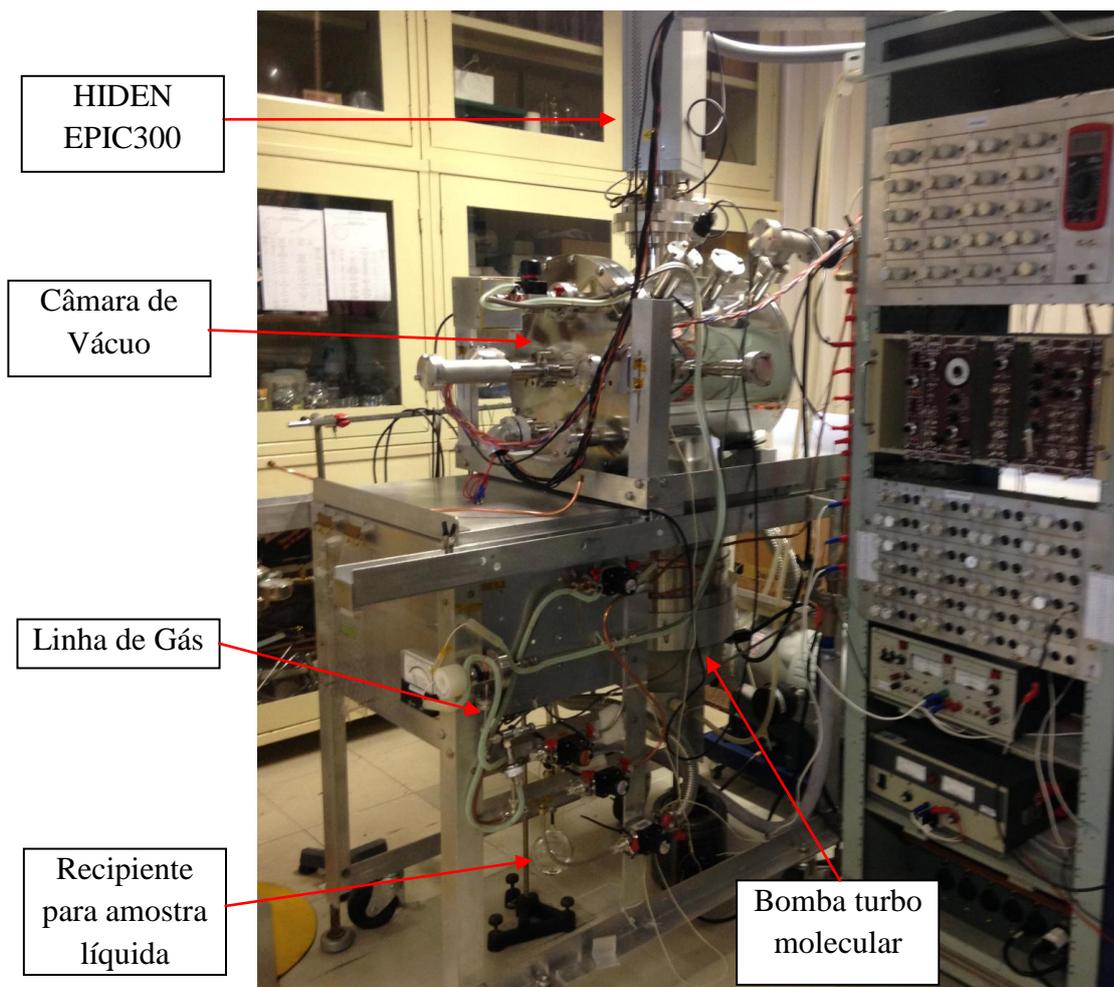
### 3.1 - Introdução

Este trabalho foi desenvolvido utilizando um espectrômetro desenvolvido no Laboratório de Espectroscopia Atômica e Molecular (LEAM) do Departamento de Física da UFJF, onde foi acoplado um analisador de massas quadrupolo comercial HIDEM. Assim, este capítulo tem por objetivo apresentar detalhes deste aparelho, considerações sobre seu comissionamento e calibrações para aquisição de dados.

O espectrômetro utilizado no LEAM, encontra-se instalado em um ambiente de temperatura controlada por ar condicionado, em torno de 22°C. Verificou-se que a estabilidade na temperatura ambiente é um requisito fundamental para seu bom funcionamento, gerando dados confiáveis e reprodutivos. O LEAM dispõe de rede estabilizada de energia, associada a um no-break de 20kVA, com autonomia de 30 minutos, que garante a condução de experimentos sem eventuais interrupções de energia na rede elétrica por longos períodos, condição demandada para aquisição de espectros envolvendo processos de baixas seções de choque. Este aparelho é constituído por um sistema de vácuo, um sistema de entrada de amostras, o espectrômetro de massa HIDEM (EMH) e um espectrômetro de perda de energia dos elétrons (EPEE). O aparelho permite-nos obter informações sobre o processo de colisão de elétrons com átomos ou moléculas, pela análise de elétrons espalhados (na EPEE), bem como, pela detecção de fragmentos moleculares formados no processo de colisão (no EMH). Desta forma, é possível estudar de duas formas os processos de colisões entre elétrons e um feixe gasoso, possibilitando a aquisição de dados de seções de choque elásticas (SCE), seção de choque inelásticas (SCI), seções de choque de ionização total (SCIT), seções de choque de ionização parcial (SCIP), além dos espectros de perda de energia de elétron e espectros de massa.

Como o presente trabalho foi desenvolvido com foco na formação de cátions, as descrições aqui apresentadas limitam-se aos elementos relacionados ao EMH, na produção e análise de íons.

Na Figura 3.1 apresenta-se uma vista lateral do aparelho, onde é possível identificar seus elementos externos. Alguns elementos, como a bomba turbo molecular, câmara de alto vácuo e espectrômetro de massa são identificados em destaque.



**Figura 3. 1.** Espectrômetro desenvolvido no Laboratório de Espectroscopia Atômica e Molecular (LEAM) do Departamento de Física da UFJF, onde foi acoplado um analisador de massas quadrupolo comercial HIDEN.

### 3.2 - Sistema de vácuo

O sistema de vácuo deste aparelho, é constituído por uma câmara de alto vácuo cilíndrica com 38 cm de diâmetro e 46,5 cm de comprimento. Esta câmara, feita em aço inoxidável, apresenta uma condição vácuo gerada por uma bomba turbo molecular VARIAN com velocidade de bombeamento de 2000 l/s, auxiliada por uma bomba mecânica tipo Schroll XDS35i, de levitação magnética. Para o sistema de refrigeração da bomba turbo molecular, utiliza-se um circuito fechado de água destilada, que é resfriado por um Chiller MECALOR. A pressão no interior da câmara é medida por dois tipos de medidores de pressão, os quais registram a pressão de pré-vácuo e a pressão residual, antes de durante os experimentos. A Pressão inicial da câmara (pressão de pré-vácuo) é medida a partir de um medidor de pressão tipo termopar/VARIAN, tipo 0531, permitindo aferir pressões na faixa de 1 atm até  $1 \times 10^{-3}$  torr, enquanto a pressão residual final e de trabalho é medida por um medidor Penning/EDWARDS, tipo 303805 que opera na faixa de  $1 \times 10^{-2}$  a  $1 \times 10^{-9}$  Torr.

A Figura 3.2 apresenta uma descrição esquemática do sistema de vácuo, em que são apresentadas as disposições dos elementos a ele relacionados.

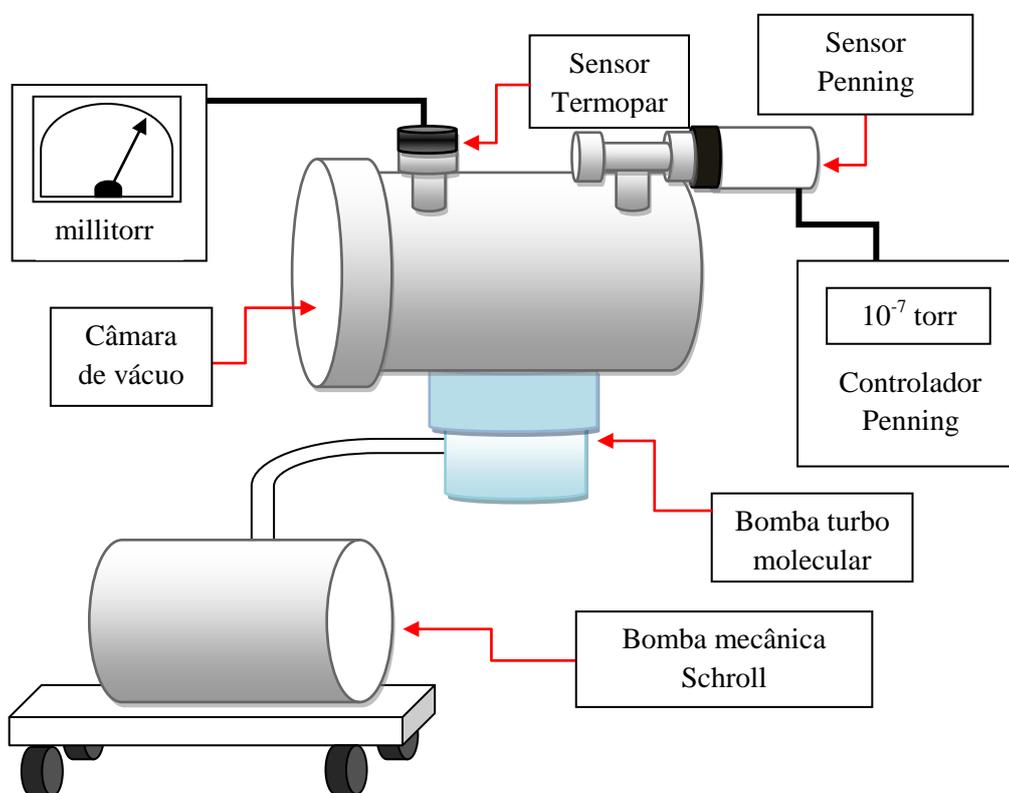
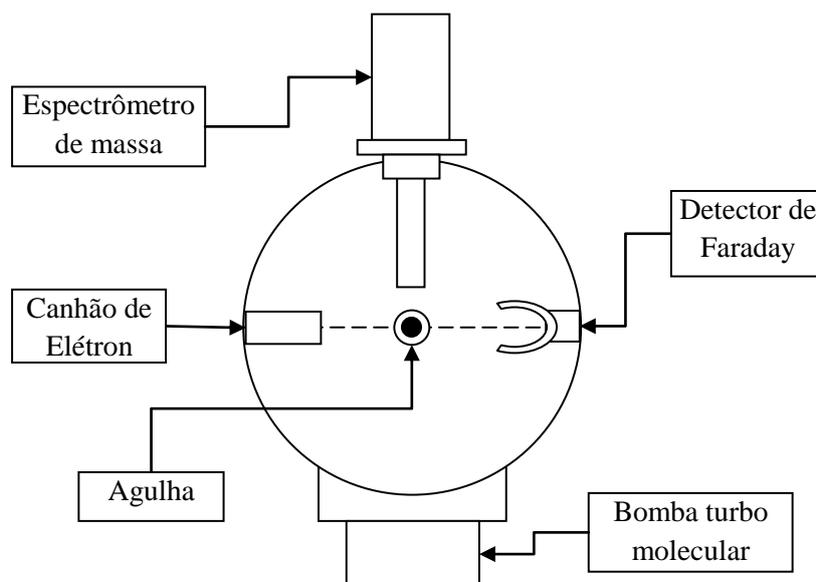


Figura 3. 2. Diagrama esquemático do sistema de vácuo.

### 3.2.1 - Câmara de alto vácuo

A câmara de alto vácuo mencionada no item anterior, é utilizada para criar uma atmosfera de baixa pressão, estabelecendo um ambiente adequado para desenvolvimento dos experimentos de colisões de elétrons com alvos atômicos ou moleculares. Dentro desta, estão acomodados a entrada de gás na região de colisão, consistindo de uma cânula de molibdênio, um canhão de elétrons monocromatizados que cobre a região de energia de 10 a 200 eV com resoluções energéticas em torno de 200 meV, um detector de Faraday e um Espectrômetro de Massa Quadrupolo HIDEN (Figura 3.3).



**Figura 3. 3.** Diagrama esquemático dos elementos da câmara de alto vácuo. Neste esquema a agulha de admissão de amostra está posicionada perpendicularmente ao eixo do feixe eletrônico e ao eixo do espectrômetro de massa.

### 3.2.2 - Blindagem elétrica e magnética do espectrômetro

A blindagem elétrica e magnética dos elementos internos da câmara de alto vácuo, tem o objetivo estabelecer uma região na qual os potenciais espúrios externos sejam minimizados, deixando assim, os elétrons incidentes, espalhados e ejetados no processo de colisão, sujeitos apenas aos potenciais utilizados nos elementos ópticos eletrônicos e seletores. Estas condições são obtidas através do aterramento da câmara, para o caso do campo elétrico, e o revestimento interno da câmara por  $\mu$ -metal, deixando assim a região de colisão sujeita a um campo magnético residual entorno de 3 mGauss. Além disso, para minimizar a emissão de elétrons secundários e aumentar a eficiência do espectrômetro, com exceção do espectrômetro de massa, todos elementos ópticos internos da câmara, bem como regiões acessíveis às partículas carregadas, foram revestidos com grafite aerossol ou confeccionados com molibdênio. Tais materiais, por possuírem uma função trabalho muito alta, dificultam a liberação de elétrons de sua banda de condução, após eventuais colisões.

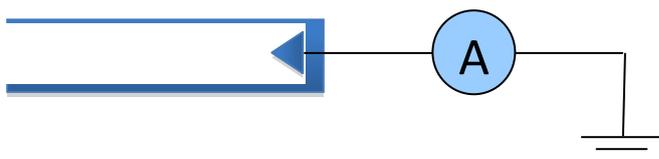
### 3.2.3 - Canhão de elétrons

A produção de elétrons no canhão, consiste em um filamento de tungstênio, o qual é aquecido por uma corrente elétrica, levando os elétrons de sua superfície a ficarem praticamente livres. Ao sujeitar estes elétrons a ação de um potencial positivo, eles são arrancados e acelerados na direção do potencial, adquirindo uma energia igual ao valor do potencial em elétron volts. Após a extração, eles passam por dois conjuntos de lentes eletrostáticas acopladas e são colimados na entrada de um Seletor Eletrostático

Dispersivo Cilíndrico 127° que seleciona, dentro de uma faixa de erro, a energia dos elétrons que se pretende utilizar no processo de colisão com o feixe gasoso. Após o seletor, um conjunto de lentes eletrostáticas aceleradoras produz um feixe focalizado e colimado, com a energia desejada para a colisão com o alvo. A intensidade de elétrons produzidos pode ser monitorada através de um coletor de Faraday.

### 3.2.4 - Coletor de Faraday

O coletor de Faraday, utilizado para a detecção direta de corrente dos elétrons produzidos pelo canhão, mostrado esquematicamente na Figura 3.4, está conectado diretamente a um eletrômetro que faz a leitura da corrente. Seu funcionamento baseia-se na absorção das cargas que entram em contato com o “copo de Faraday” afim de medir a corrente resultante, gerada quando este é descarregado através do eletrômetro. A obtenção de tal corrente, permite que se tenha uma estimativa de quantos elétrons colidiram com o alvo.

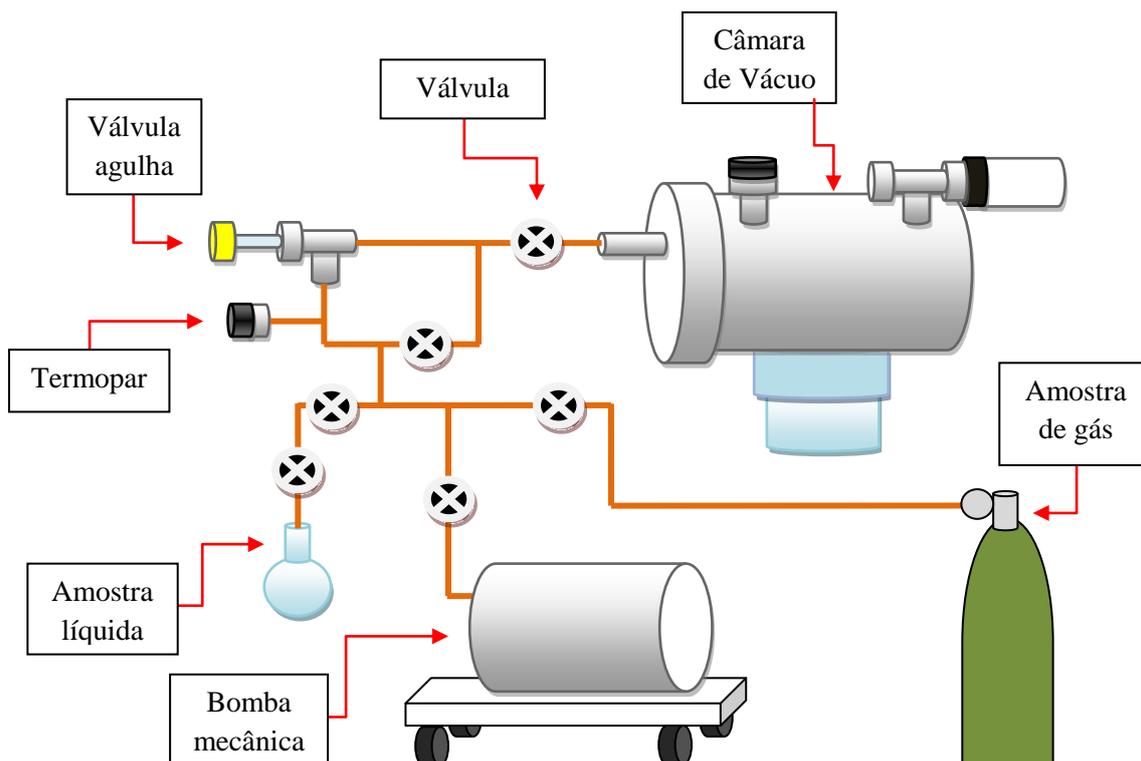


**Figura 3. 4.** Desenho esquemático do um Coletor de Faraday.

### 3.3 - Sistema de admissão de amostra

O sistema de admissão de amostra apresentado na Figura 3.5, é composto por tubo de cobre de 1/8", válvulas tipo abre/fecha, válvula agulha, medidor de vácuo tipo termopar e recipiente de armazenamento da amostra. O circuito é conectado a uma bomba mecânica com armadilha de óleo de bombeamento, para evitar a contaminação da amostra a ser estuda.

As linhas de gás conduzem a amostra gasosa a ser estudada até a região de colisão. Esta admissão é feita de forma controlada, utilizando as válvulas tipo abre/fecha e a válvula agulha. A válvula agulha é responsável pelo ajuste fino da quantidade de amostra que entra na câmara, controlando assim, a pressão de trabalho.



**Figura 3. 5.** Sistema de admissão de amostra.

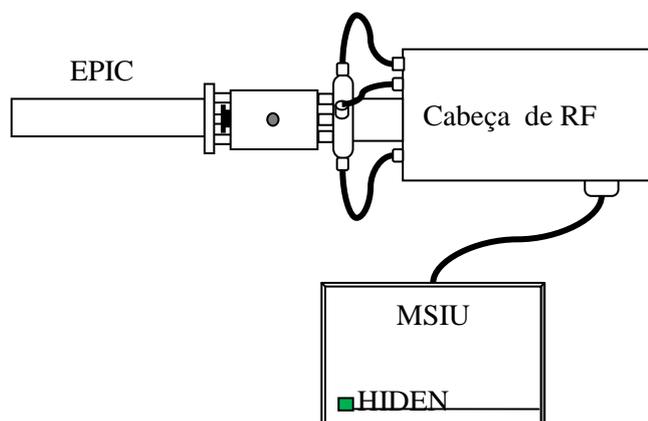
Além disso, a linha de gás é preparada de forma a minimizar a contaminação de amostras, produzidas por moléculas aderidas no interior dos tubos. Para evitar a condensação de gás ao longo da linha, esta encontra-se aquecida a uma temperatura de  $40^{\circ}\text{C}$  e uma pressão de  $10^{-3}$  Torr. O recipiente para amostras líquidas não está sujeito a mesma temperatura que a linha de gás. Assim, sua temperatura é mantida em torno de  $22^{\circ}\text{C}$ .

### 3.4 - Espectrômetro de Massas Quadrupolo HIDEN

Para o estudo dos processos de colisões descritos no Capítulo 2, podem ser utilizados diversos tipos de espectrômetros, de acordo com o processo físico que se deseja investigar. Neste trabalho, foi utilizado um Analisador de Massa Quadrupolo HIDEN [31], com cobertura de massa até 300 u.m.a. Este espectrômetro é capaz de detectar e contar íons provenientes do processo de colisão, sendo dividido em três partes:

- **MSIU** (*Mass Spectrometer Interface Unit*): Este elemento controla eletronicamente o espectrômetro, contendo todas as fontes de alimentação para as lentes de foco, extração e filtro do analisador. Um software de controle, instalado em um microcomputador, faz a comunicação com o MSIU, onde pode-se inserir os parâmetro de aquisição de dados no espectrômetro de massa.

- RF Head- (Cabeça de Radiofrequência). A cabeça de radiofrequência, controlada pelo MSIU, possui a fonte de radiofrequência do quadrupolo e está no flange superior da câmara de vácuo. Como descrito no capítulo 2, a cabeça produz o campo elétrico oscilante responsável pela separação das partículas carregadas durante sua passagem pelo analisador, permitindo assim, a seleção dos fragmentos em função de sua razão massa/carga.
- EPIC Probe (*Energy Pulse Ion Counter Probe*). Esta parte que possui os elementos ópticos eletrônicos do espectrômetro e o quadrupolo, é responsável pela separação e detecção de íons, possibilitando também a detecção de fragmento neutros, através de sua ionização no modo de análise de gás residual. Os dados obtidos neste trabalhos foram adquiridos utilizando o modo de análise de gás residual, utilizando o filamento do espectrômetro para a fragmentação dos álcoois.

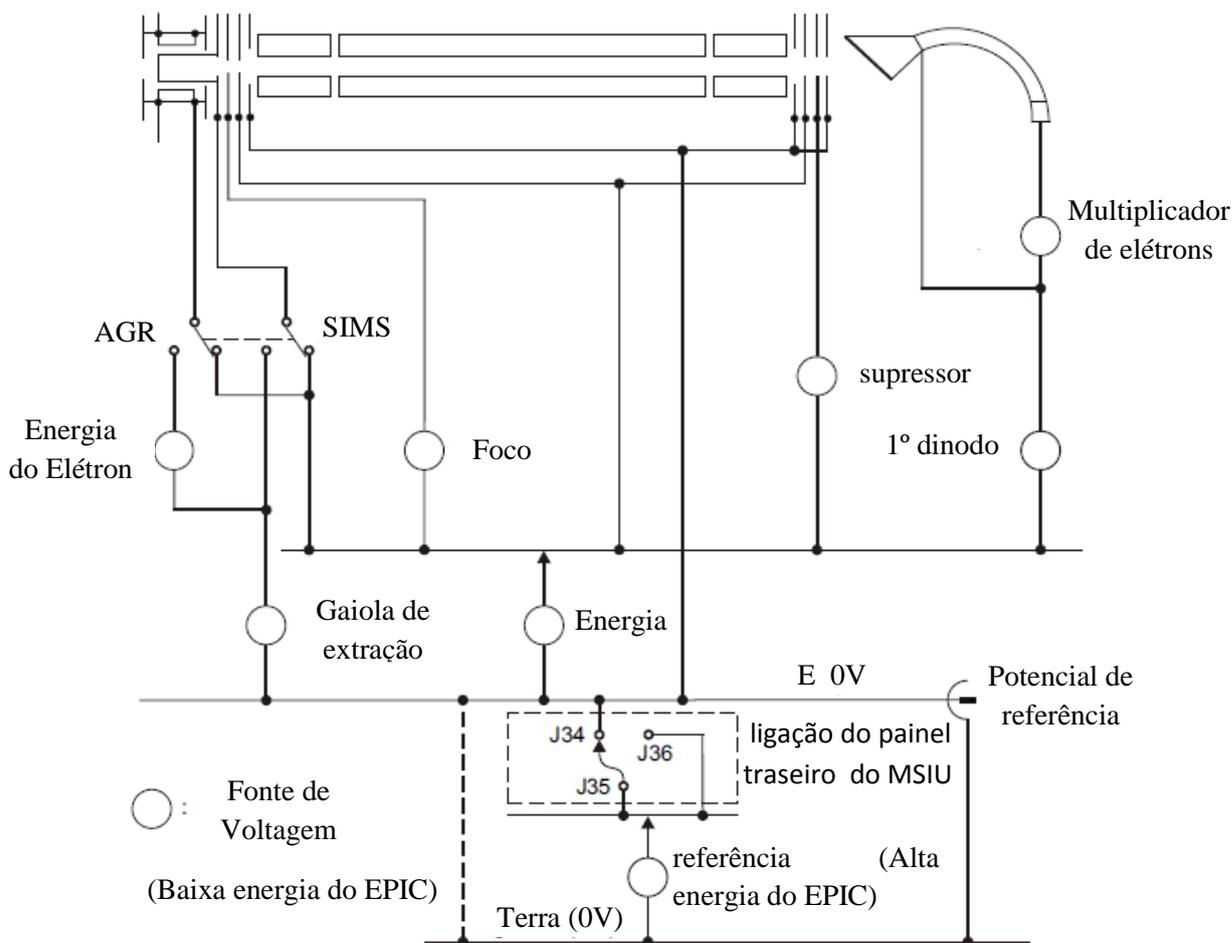


**Figura 3. 6.** Espectrômetro de massa Quadrupolo HIDEN[31].

### 3.4.1 - EPIC

O espectrômetro de massa EPIC é um sistema projetado para a análise de alvos moleculares ou átomos neutros, positivos ou negativos. O controle de todos os ajustes do instrumento, são realizados a partir da aplicação de um software em um computador ligado ao MSIU, sendo este, também responsável pela aquisição de dados, armazenamento. Além disso, este sistema pode analisar várias faixas de massas que variam de acordo a espessura dos cilindros do quadrupolo, trocando somente a cabeça de radio frequência utilizada. Neste trabalho foi utilizado uma cabeça cobrindo a faixa de massa de 0 a 300 u.m.a.

Os elementos do EPIC, mostrados na Figura 3.7, são divididos em quatro partes: fonte, filtro, quadrupolo e detector.



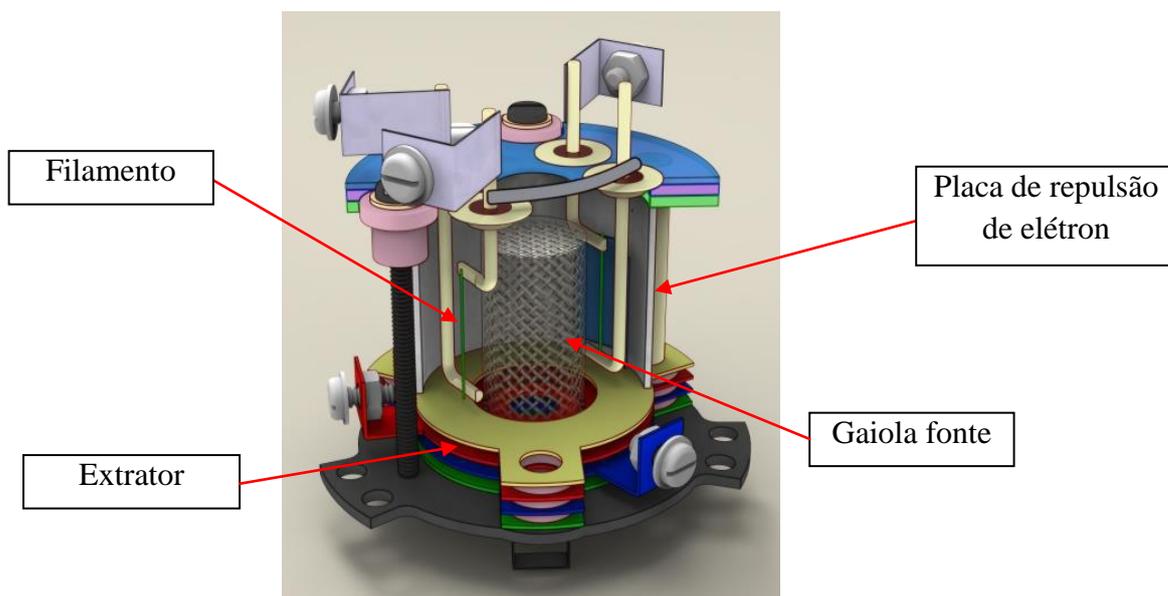
**Figura 3. 7.** Eletrodos do EPIC [31], com os modos AGR (Análise de Gás Residual) e SIMS (*Secondary Ion Mass Spectrometer*).

### 3.4.1.1 - Fonte de íons (corrente de emissão, energia dos elétrons e gaiola de extração)

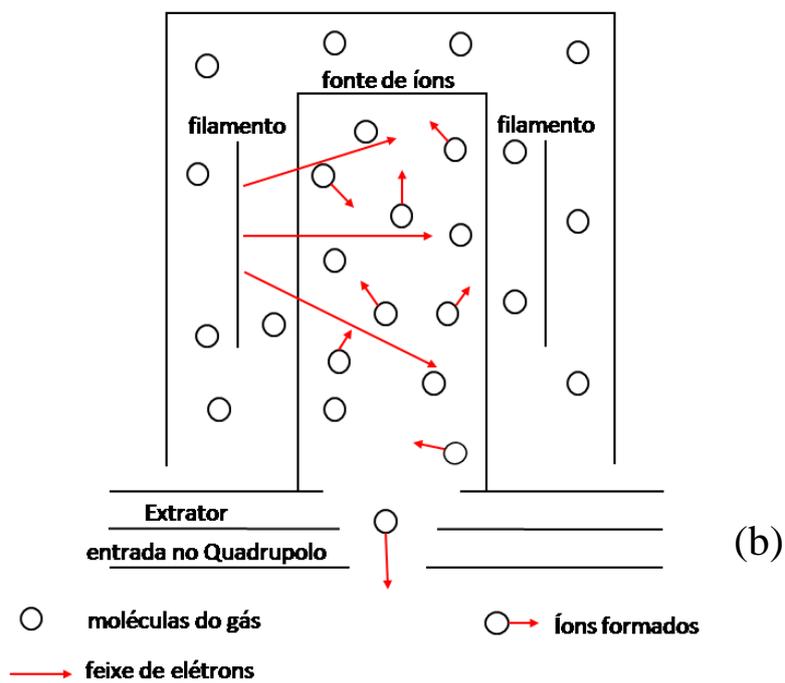
A fonte de íons é a região que o gás introduzido na câmara de alto vácuo, na forma de gás residual é ionizado. Ela é composta por dois filamentos de irídio revestido com ítria e uma gaiola (Figura 3.8 (a)). Quando o aparelho está trabalhando no modo RGA (*Residual Gas Analysis*) um dos filamentos é usado para criar elétrons que, acelerados para dentro da gaiola, interagem com as moléculas do gás estudado, produzindo a fragmentação e consequente formação dos íons carregados, como mostra a Figura 3.8(b).

Neste modo de operação, é possível ajustar os potenciais na gaiola (**gaiola de extração**) e a energia dos elétrons incidente (**Energia do Elétron**) estabelecendo assim energia do feixe eletrônico. Ainda, é possível especificar, dentro dos limites do aparelho, qual é a corrente de emissão desejada. Desta forma, o equipamento mantém estes valores estáveis durante o processo de ionização, garantido uma reprodutividade do experimento. Os íons positivos, gerados dentro da fonte, são então extraídos por um eletrodo de focalização, para dentro do filtro de massa quadrupolar. Esta lente de

focalização, sujeita um potencial negativo, também trabalha impedindo a entrada de elétrons no quadrupolo.



(a)



(b)

**Figura 3. 8.** (a) Representação de uma fonte de íons por impacto de elétrons. (b) Diagrama do processo de ionização em uma fonte de íons [31].

### 3.4.1.2 –Filtro ( supressor, foco e energia)

O filtro do analisador de massa é composto por três elementos: foco, supressor e energia. O eletrodo do foco é responsável pela focalização dos íons para dentro do quadrupolo, enquanto o energia define a energia cinética, ou velocidade, com que os íons penetram no quadrupolo. Já o elemento supressor, é localizado após a região do quadrupolo, operando com um potencial de -200 V para íons positivos.

### 3.4.1.3 - Detector (Multiplicador de elétrons secundários)

O detector do espectrômetro de massa, utilizado para a detecção de elétrons ou íons energéticos, trata-se de um multiplicador de elétrons secundários de um único cana (*Single electron multiplier*), semelhante ao utilizado no EPEE. Neste dispositivo, cada íon que atinge seu cone de entrada (catodo), provoca uma emissão de elétrons secundários, os quais são acelerados para seu interior por um gradiente de potencial, colidindo com as paredes do detector, emitindo novos elétrons, assim sucessivamente. Assim, após este processo, é detectado um grande número de elétrons na forma de um pulso no anodo ao final do detector, produzindo um sinal elétrico a cada íon, como está esquematizado na Figura 3.9.

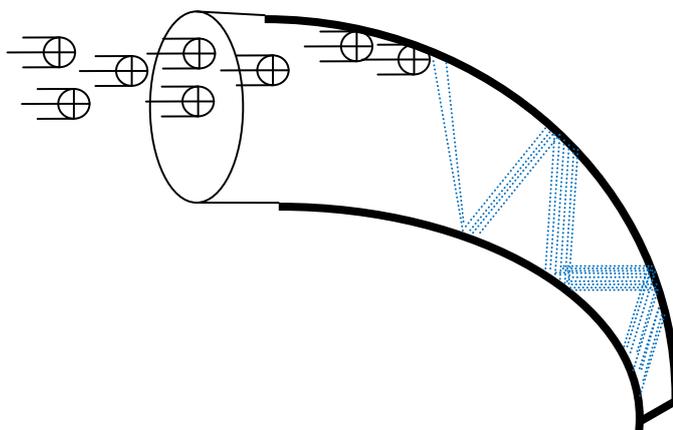
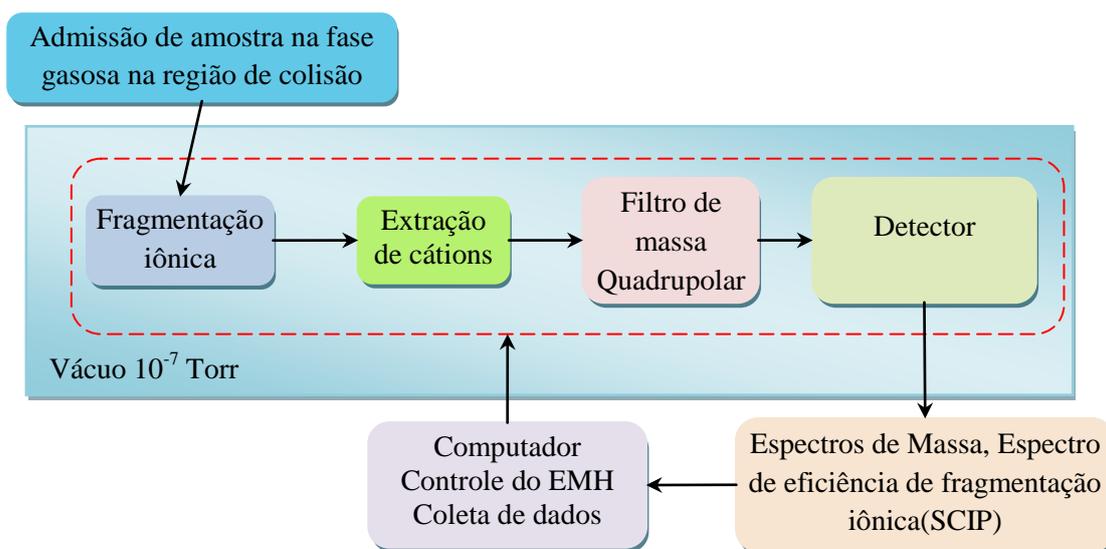


Figura 3. 9.Multiplicador de elétrons de dinodo contínuo.

## 3.5 - Calibragem do aparelho

Para aquisição dos espectros e demais dados confiáveis com o espectrômetro de massas, foram realizadas de forma sistemática todas as etapas mostradas Figura 3.10. Foi realizado a calibragem de vários parâmetro do equipamento, utilizando o argônio, um gás cujos dados espectrais e seções de choque são bastante conhecidos da literatura [32]. Estes estudos foram desenvolvidos com uma pressão residual de  $2 \times 10^{-7}$  Torr e uma pressão de trabalho máxima de  $2 \times 10^{-6}$  Torr.



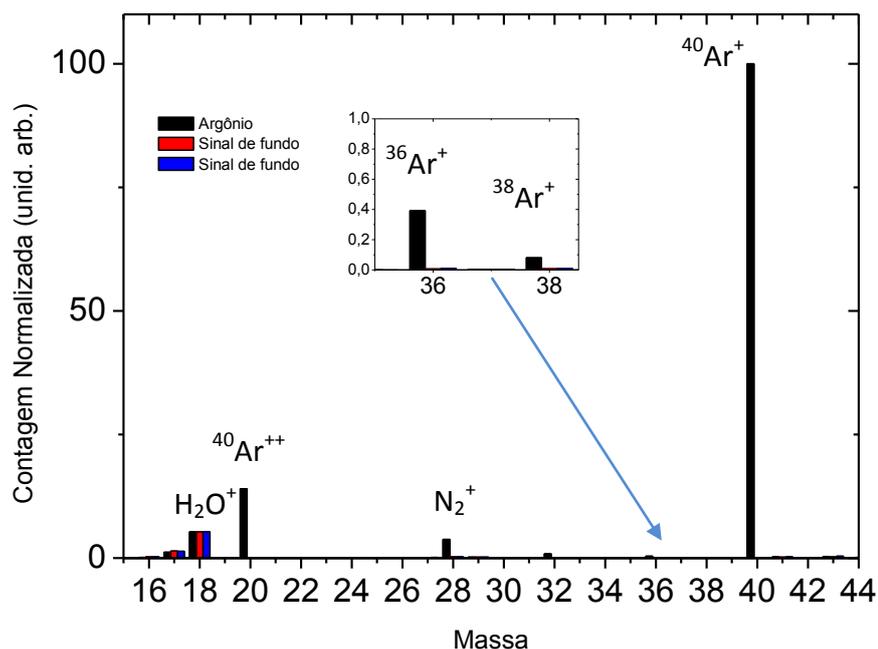
**Figura 3. 10.** Espectroscopia de massa.

Nestas condições de vácuo, pode-se assumir que na região de colisão, as energias do sistema elétron-alvo são puramente cinética e, como a velocidade do elétron é muito maior que a das moléculas do gás, pode-se considerar este estudo a partir do modelo em que o elétron colide com o alvo em repouso. Além disso, como o alvo é introduzido na região de interação muito rarefeito, não existem espalhamentos múltiplos, o que em outras palavras, implica que cada elétron colide apenas com uma única molécula do gás.

Neste ambiente de vácuo, o gás residual consiste de algumas poucas moléculas, principalmente de água. Isso foi verificado registrando, antes da inserção de qualquer amostra dentro da câmara, o espectro do gás residual. Assim, após a admissão da amostra, foi possível identificar no espectro o que poderia corresponder ao sinal de fundo.

### 3.5.1 - Argônio

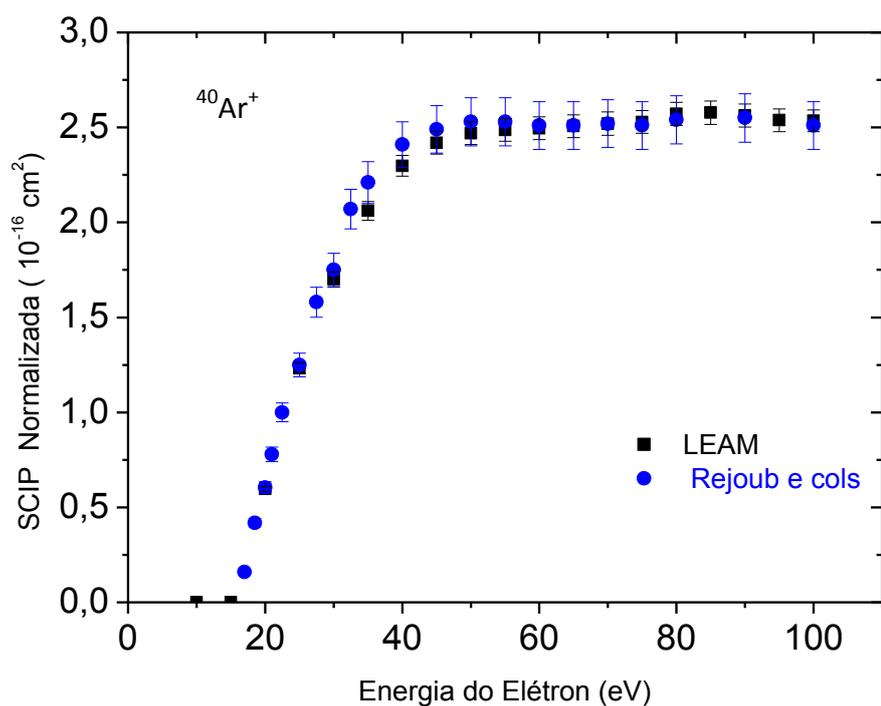
O gás argônio foi admitido na câmara de alto vácuo, produzindo uma pressão de trabalho, em torno de  $8 \times 10^{-7} \text{ Torr}$ . O espectro de massa foi obtido para a energia de impacto de 70 eV e corrente de elétrons de  $10 \mu\text{A}$  constantes. Desta forma, o aparelho realizou a varredura nas razões  $m/z$ , registrando a contagem para cada valor de massa num intervalo de tempo de 1 segundo.



**Figura 3. 11.** Espectro de massa do argônio por impacto de elétrons de 70 eV. A varredura em preto foi registrada quando o gás argônio foi introduzido na câmara, enquanto a vermelha e azul foram registradas para o gás residual .

A Figura 3.11 mostra o espectro de massa obtido para o argônio, normalizado pelo pico mais intenso  $^{40}\text{Ar}^+$ . Neste espectro são mostrados juntamente com o argônio, os espectros de massa do sinal de fundo normalizados pela massa da água. É possível notar a existência dos isótopos do argônio, evidenciando a possibilidade de obtenção de abundância isotópica com o uso do espectrômetros de massa. Além disso, é notório que a presença de moléculas de água no espectro, é devido basicamente ao sinal de fundo, enquanto a quantidade de nitrogênio é proveniente da linha de gás do argônio.

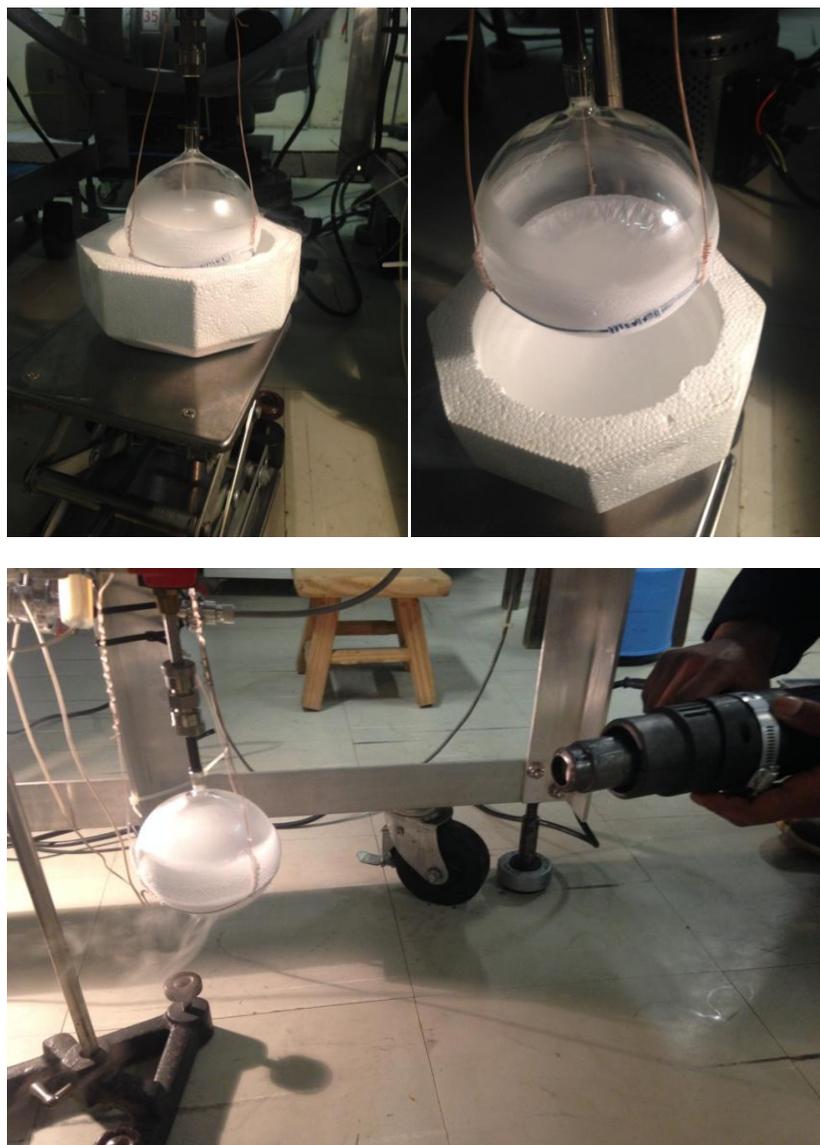
Outro teste da eficiência do espectrômetro, foi realizado pela aquisição de dados de seção de choque de ionização para o argônio  $^{40}\text{Ar}^+$ , na faixa de energia de impacto de 10-100 eV, utilizando com uma corrente de emissão de elétrons de  $20 \mu\text{A}$ . O espectrômetro foi ajustado para registrar diretamente estes dados, mantendo-se a massa constante em 40 u.m.a. e a energia dos elétrons variando de 5 eV a cada segundo, para 10 varreduras. Estes resultados foram comparados com os valores absolutos de Rejoub *e cols.* [32], sendo nossos dados normalizados para a energia de impacto de 70 eV. A Figura 3.12 mostra a comparação destes dois dados e a excelente concordância entre nossos dados e os obtidos por Rejoub *e cols.* [32].



**Figura 3. 12.** Seção de choque de ionização parcial para formação do  $^{40}\text{Ar}^+$ . Os resultados em preto correspondem ao presente trabalho, enquanto os valores em azul foram obtidos por Rejoub *e cols.* [32].

### 3.5.2 - Purificação de amostra

Neste trabalho foram estudadas as moléculas dos álcoois metanol e etanol, que em pressão e temperatura ambiente se encontram na fase líquida. Desta forma, antes de serem introduzidas na região de colisão, estas amostras passaram por um processo de purificação conhecido como *Freeze Pump*, para retiradas de gases adsorvidos. Neste processo a amostra é submetida a pelo menos 6 sessões repetidas de congelamento, vácuo e aquecimento, voltando ao estado líquido até que se verifique que a amostra não mais contém gases atmosféricos adsorvidos, conforme está mostrado na Figura 3.13.



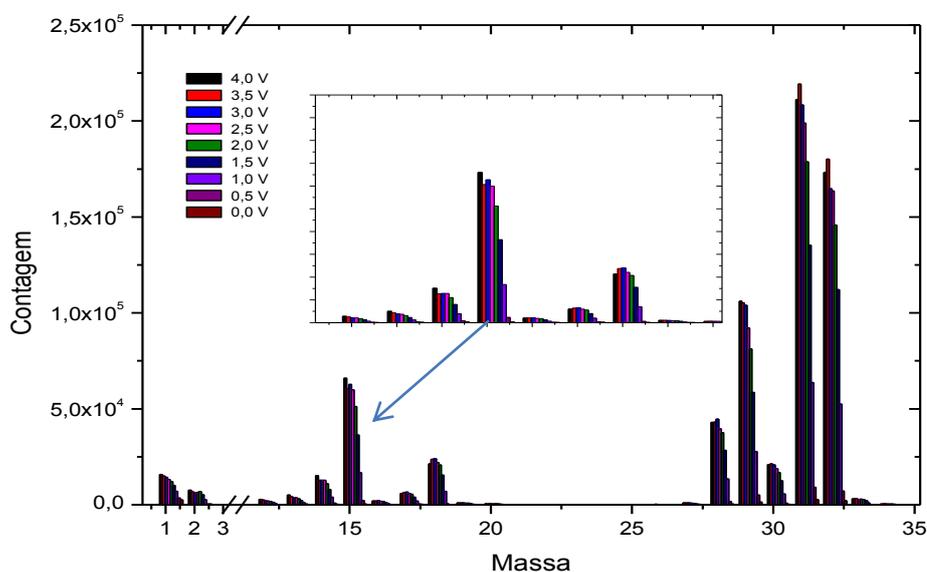
**Figura 3. 13.** Processo de *Freeze Pump* utilizado para purificação de amostras líquidas. A amostra é submetida sequencialmente a um congelamento, vácuo e liquefação. A terceira figura é mostrado o canhão de calor utilizado para acelerar o derretimento da amostra.

Inicialmente, a amostra é congelada utilizando nitrogênio líquido, com a válvula de acesso a linha que faz a conexão com uma bomba mecânica, fechada. Posteriormente, o gás existente no recipiente é bombeado através da linha de gás, até alcançar a mesma condição de vácuo antes da amostra ser inserida. Após esta etapa, a amostra é isolada da linha e então passa pelo processo de derretimento. Depois que a amostra está totalmente líquida, o processo é repetido em torno de seis vezes, até que se verifique que a amostra foi completamente purificada, não mais observando aumento de pressão no recipiente da amostra após seu congelamento.

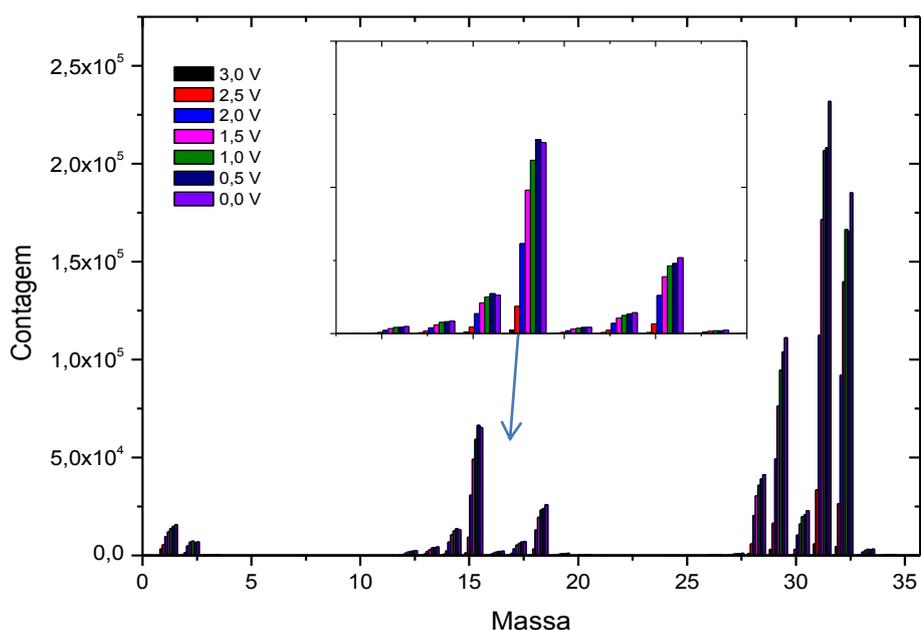
### 3.5.3 - Sintonia dos potenciais aplicados à óptica eletrônica do espectrômetro de massa

A eficiência na transmissão dos íons através do analisador de massas é um requisito importante durante a coleta de dados, para que o sinal registrado seja suficientemente alto em curto período de tempo, com uma razão sinal ruído minimizada. Neste sentido, foi feito a sintonia dos potenciais do espectrômetro para os valores que ofereceriam uma maior transmissão na região de baixa seção de choque do metanol. Na Figura 3.14 é mostrado simultaneamente os espectros de massas obtidos para o metanol, com diferentes valores de energia potencial na gaiola. Verificou-se que os potenciais de 4,0 a 2,5 V produziam maior transmissão, sendo que para massas maiores a transmissão caía para a voltagem de 4,0V. Neste caso, optou-se pela utilização do potencial de 3,0V na gaiola.

A Figura 3.15, de forma semelhante, apresenta os espectros de massa correspondentes ao metanol (70 eV) para vários valores de potenciais aplicados no eletrodo que define a energia de passagem pelo quadrupolo. É possível avaliar qual potencial a transmissão dos íons de menor seção de choque é mais eficiente. Neste caso, verificou-se as os potenciais de zero a 1,0V produziam maior transmissão. Optou-se então pelo valor intermediário de 0,3 V.



**Figura 3. 14.** Espectros de massas para o metanol com diferentes valores de potencial na gaiola diferenciados pelas cores, correspondentes aos valores em volts.



**Figura 3. 15.** Espectros de massas para o metanol com diferentes valores de potencial na energia diferenciados pelas cores, correspondentes aos valores em volts.

### 3.5.4 - Linearidade na corrente e na pressão

O presente trabalho foi desenvolvido assumindo na análise de dados que, cada elétron perde energia apenas para uma molécula da amostra, isto é que a interação seja livre de espalhamentos múltiplos conforme mencionado anteriormente. Para isto, foi criado um ambiente de pressão em que as moléculas estejam em regime de fluxo molecular, garantindo também que não haja interação dos íons formados com outras moléculas durante o experimento.

Para se certificar que esta condição era atendida, foram efetuadas varreduras na faixa de corrente de elétrons emitidos, verificando assim a linearidade na faixa de corrente utilizada com respeito a produção de íons. A Figura 3.16 ilustra as contagens por corrente de emissão para o  $^{40}\text{Ar}^+$  em alguns valores de pressão, onde é possível verificar uma linearidade da corrente de emissão para todas as pressões. Também foi verificado, se existiria esta mesma condição para valores de pressão dentro da faixa de operação, conforme mostra a Figura 3.17. Nesta figura é mostrado que para valores de corrente selecionados, também existe a linearidade na pressão com respeito a formação de íons.

Desta forma, é possível concluir que as condições aplicadas no experimento asseguram que não existem espalhamentos múltiplos na região de colisão. Esta linearidade também foi verificada para outros fragmentos formados pela interação de elétrons com o metanol e etanol, como pode ser visto na Figura 3.18.

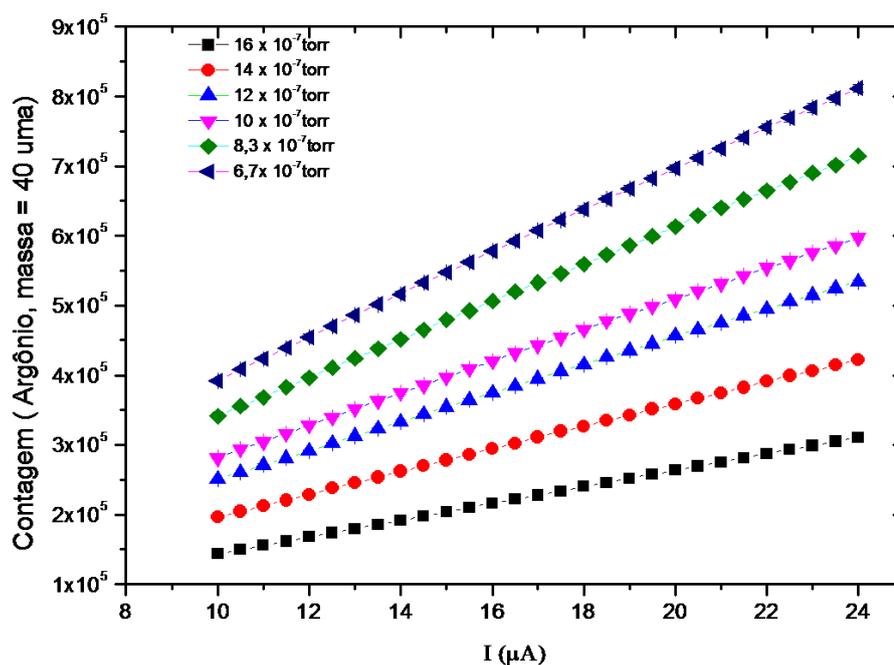


Figura 3. 16. Gráfico de contagem versus corrente de emissão para o  $^{40}\text{Ar}^+$ , com diferentes valores de pressão.

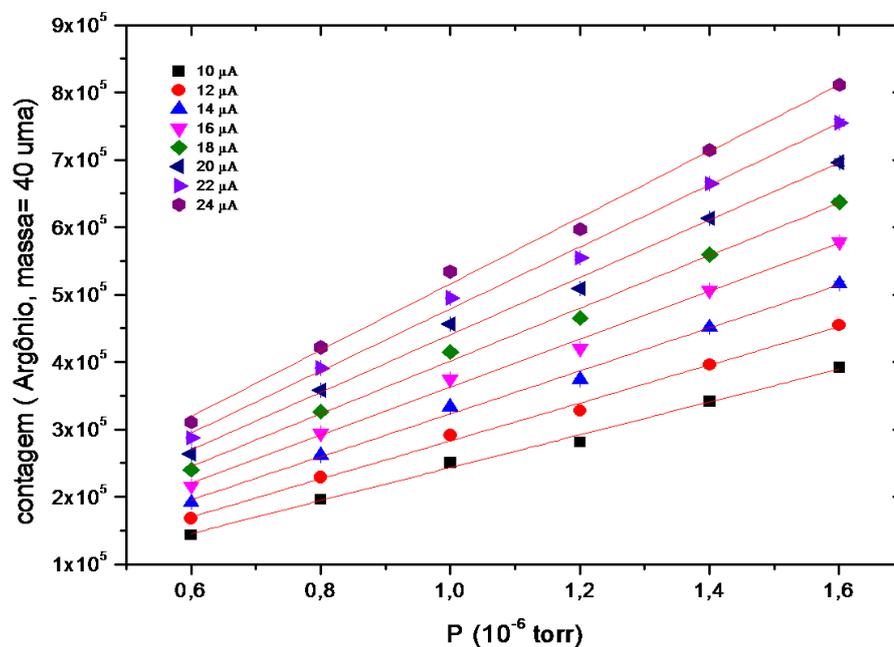
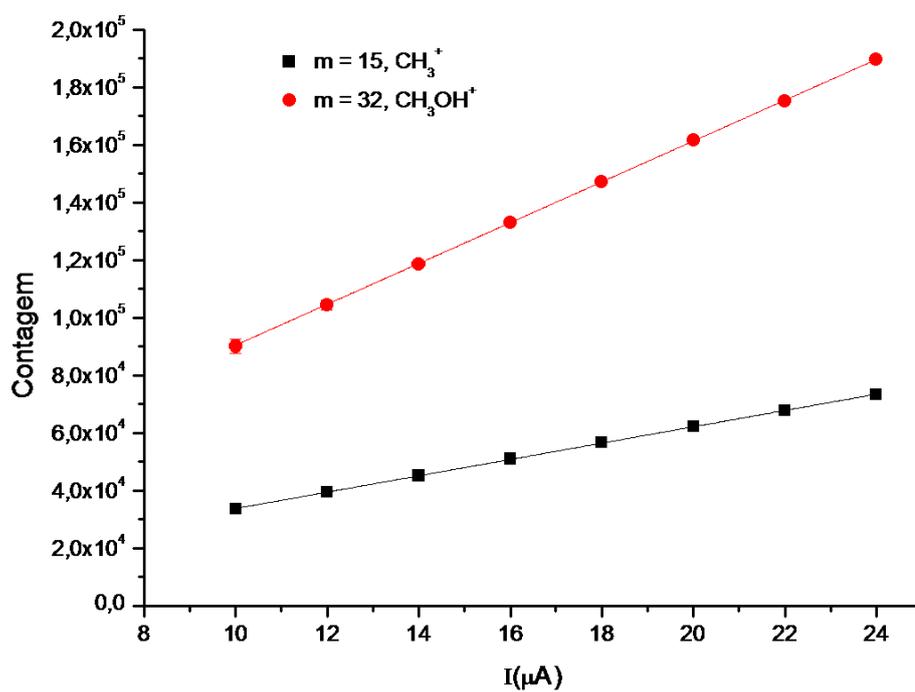


Figura 3. 17. Gráfico de contagem versus pressão de operação para o  $^{40}\text{Ar}^+$ , com diferentes valores de corrente.



**Figura 3. 18.** Gráfico de contagem versus corrente de emissão para o CH<sub>3</sub><sup>+</sup> e CH<sub>3</sub>OH<sup>+</sup>, formados a partir do impacto de elétrons com o Metanol.

# Capítulo 4

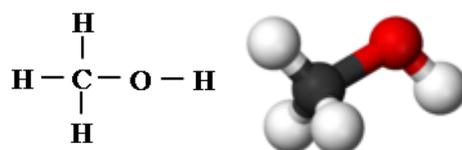
## Estudo da Fragmentação do Metanol

---

O objetivo deste capítulo é apresentar os resultados obtidos para a fragmentação iônica do Metanol geradas por impacto de elétrons. São apresentados os espectros de massas, dados de Seções de Choque de Ionização Parcial e Total por impacto de elétrons e limiares de energia para formação de íons.

### 4.1- Características do metanol

O metanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) é o mais simples dos álcoois, cujas características incluem um ponto de fusão de  $-98^\circ\text{C}$  e ebulição a  $64,5^\circ\text{C}$  a pressão atmosférica. Na Figura 4.1 é mostrado a sua fórmula estrutural e o modelo espacial.



**Figura 4. 1.** Fórmula estrutural e modelo espacial para o metanol no estado fundamental.

Este composto orgânico, também conhecido como o álcool da madeira, pode ser preparado pela destilação de madeiras, ou pela reação do gás de síntese, vindos de origem fósseis, do gás natural (uma mistura de  $\text{H}_2$  com CO passando sobre um catalisador metálico a altas temperaturas e pressões). Ele apresenta uma queima com chama praticamente invisível, o que aumenta a sua periculosidade.

Esta substância é tóxica para os seres humanos, podendo causar quando ingerida em pequenas doses (aproximadamente 15 ml) intoxicação e cegueira, sendo fatal para grandes quantidades de 100 - 250 ml. A sua inalação pode causar leve irritação às membranas das mucosas. O metanol é utilizado na indústria como matéria prima na produção de polímeros, solvente, combustível de avião. Ele é um anticongelante, também usado como combustível para algumas categorias de carros de corrida dos EUA (ex: ChampCar, IRL, Dragster). Na Tabela 4.1 são apresentadas algumas propriedades físico-químicas do metanol.

**Tabela 4. 1:** Propriedades físico-químicas e ambientais do metanol [33].

| PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS E AMBIENTAIS  |  |   |
|--|--|---|
| Peso molecular<br>32,04  | Ponto de ebulição (°C)<br>64,5         | Ponto de fusão (°C)<br>-98                    |
| Temperatura crítica (°C)<br>240  | Pressão crítica (atm)<br>77,7          | Densidade relativa do vapor<br>1,1            |
| Densidade relativa do líquido<br>(ou sólido)<br>0,792 A 20 °C (LÍQUIDO)  | Pressão de vapor<br>100 mmHg A 21,2 °C | Calor latente de vaporização (cal/g)<br>262,8 |
| Calor de combustão (cal/g)<br>- 4.677  | Viscosidade (cP)<br>0,55               |   |
| Solubilidade na água<br>MISCÍVEL   | pH<br>DND                              |   |
| Reatividade química com água<br>NÃO REAGE.   |  |   |
| Reatividade química com materiais comuns<br>NÃO REAGE.   |  |   |
| Polimerização<br>NÃO OCORRE.   |  |   |
| Reatividade química com outros materiais<br>INCOMPATÍVEL COM OXIDANTES FORTES.   |  |   |
| Degradabilidade<br>BIODEGRADÁVEL (63% DE REMOÇÃO DA "DEMANDA TEÓRICA DE OXIGÊNIO" - "ThOD", APÓS 10 DIAS DE INCUBAÇÃO EM TESTES DE DBO). |  |   |
| Potencial de concentração na cadeia alimentar<br>NENHUM.   |  |   |
| Demanda bioquímica de oxigênio (DBO)<br>0,6 A 1,2 lb/lb , 5 DIAS.  |  |   |

## 4.2 - Condições experimentais da amostra de metanol

No presente estudo foi utilizado metanol com pureza de 99,9% comercializado pela Sigma Aldrich [34]. Conforme foi discutido no capítulo 3, antes da aplicação do metanol, a amostra foi submetida a um processo de purificação, utilizando a técnica de *Freeze Pump*. As amostras foram mantidas a uma temperatura de 22°C durante sua utilização. O jato molecular introduzido na câmara de alto vácuo foi produzido pelo abaixamento de pressão da amostra, dado sua alta pressão de vapor, que pode ser determinada pela equação de Antoine [35]:

$$\log_{10}(P) = A - \frac{B}{T+C}, \quad (4.1)$$

onde P é a pressão em bar, T é temperatura em Kelvin e A, B e C são parâmetros que dependem da temperatura e da amostra, que podem ser obtidos na base de dados do NIST [35] e iguais a A= 5,20409, B=1581,341 e C= -33,50 para o metanol. Assim a pressão de vapor obtida para o metanol é de 108 torr.

A amostra de metanol foi admitida no interior da câmara de alto vácuo, através de uma cânula de 1 mm de diâmetro, posicionada perpendicularmente ao eixo do EPIC 300. A distância entre a cânula e a região de ionização foi mantida fixa em 30mm. Durante a coleta de dados, as pressões de operação registradas foram de 1-1,5 x10<sup>-6</sup> torr. Nesta região de pressão, o livre caminho médio previsto para as moléculas é de ~25 m, garantindo portanto o regime de fluxo molecular da amostra, descartando a interação entre as moléculas de metanol. A corrente de elétrons emitidos aplicada no processo de ionização foi de 20 μA para todas as medidas aqui apresentadas. Também foi verificado, para cada fragmento, uma linearidade nas pressões e nas correntes, garantindo a inexistência de espalhamentos múltiplos neste processo.

## 4.3 - Espectro de Massa do Metanol

O espectro de massas do metanol mostrado na Figura 4.2, foi obtido através da varredura nas massas, com a energia dos elétrons incidentes de 70 eV. Subsequentemente a aquisição de cada espectro foram também registrados os espectros de massas do sinal de fundo, que foram posteriormente descontados dos espectros do metanol. As interações entre elétrons com alvos atômicos ou moleculares podem produzir tanto uma ionização simples, quanto dupla, dependendo da energia de impacto empregada. No entanto, não foram considerados neste trabalho as contribuições de fragmentos duplamente ionizados, uma vez que estes geralmente apresentam uma seção de choque relativamente baixa para a faixa de energia empregada.

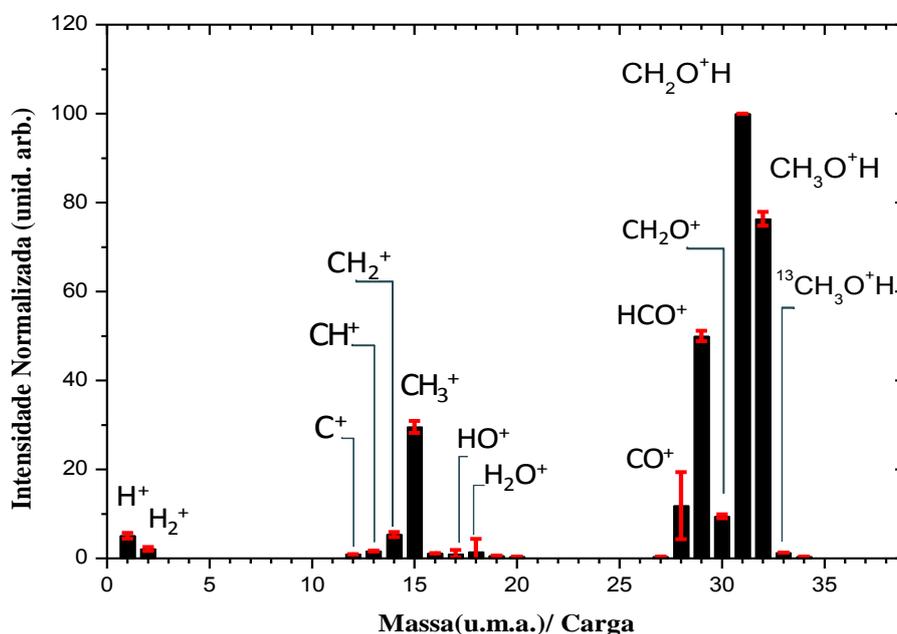
A massa molecular nominal do metanol é 32 u.m.a., no entanto, devido a abundância isotópica do <sup>13</sup>C, este pode apresentar a massa 33 u.m.a.. Desta forma, no

processo de ionização é esperado também a existência de um pico, de baixa abundância, referente a esta massa.

Processos de fragmentação por impacto de elétrons do metanol tem sido muito estudados na literatura [8, 10-15, 21,22], conforme foi descrito no capítulo 1. Logo, os vários fragmentos formados, já foram largamente determinados levando em conta a razão  $m/z$ , o limiar de energia de formação do fragmento e utilizando a lei de Hess [13].

O íon molecular  $(\text{CH}_3\text{OH})^+$ , cuja razão  $m/z$  é 32 u.m.a., é formado pela remoção de um dos elétrons do orbital antiligante do oxigênio, os quais apresentam energia mais baixa, deixando, portanto, o átomo de oxigênio carregado positivamente  $(\text{CH}_3\text{O}^+\text{H})$ . Os íons moleculares são geralmente representados por  $M^+$  o que neste caso, faria a massa 33 u.m.a. ser representada por  $M+1$ .

O fragmento de massa 31 u.m.a. é o mais abundante no espectro de massa para metanol. Este cátion é atribuído ao íon oxônio, que apresenta uma estrutura ressonante estável entre o carbono e o oxigênio. Esta atribuição é apoiada por experimentos realizados com o  $\text{CH}_3\text{OD}$  [36]. A massa 30 u.m.a. é atribuída ao formaldeído, enquanto as massas 1-3 u.m.a. correspondem a  $\text{H}^+$ ,  $\text{H}_2^+$ ,  $\text{H}_3^+$ ; 12-15 u.m.a. correspondem ao  $\text{C}^+$ ,  $\text{CH}^+$ ,  $\text{CH}_2^+$  e  $\text{CH}_3^+$  e 17-19 u.m.a. são atribuídas a  $\text{OH}^+$ ,  $\text{H}_2\text{O}^+$  e  $\text{H}_3\text{O}^+$ . Em adição, as massas 28 e 29 u.m.a. são atribuídas aos fragmentos  $\text{CO}^+$  e  $\text{CO}^+\text{H}$ .



**Figura 4. 2.** Espectro de massas produzido por impacto de elétron com 70 eV para o metanol com as incertezas relativas para cada cátion mostrado.

A Tabela 4.2 mostra a abundância relativa dos fragmentos para presente trabalho em comparação com alguns dados presentes na literatura. Estes resultados são importantes para determinação da seção de choque de ionização total.

**Tabela 4. 2.** Abundâncias relativa de cátions gerados por impacto de elétron do metanol usando a energia do elétron incidente em 70 eV, exceto quando indicado. As abundâncias são relativas ao cátion mais abundante, cuja massa é 31 u.m.a.. Os presentes dados são determinados a partir da média de várias medições e o erro corresponde ao desvio padrão da média. Também é mostrado a contribuição do sinal de fundo para as medidas de metanol, dada em porcentagem. Os dados deste estudo são comparados com os dados correspondentes a partir de outras fontes da literatura:

| Cátions (u.m.a)                                  | Presente trabalho |      |                  | NIST [35] | Srivastava <i>e cols.</i> [13] | Douglas & Price <sup>a</sup> [18] | Cummings & Bleakney [20] | Szot <i>e cols.</i> [37] |
|--|-------------------|------|------------------|-----------|--------------------------------|-----------------------------------|--------------------------|--------------------------|
|  | Abundância        | Erro | % Sinal de Fundo |           |                                |                                   |                          |                          |
| H <sup>+</sup> 1                                 | 5.10              | 0.65 | 14.6             |           |                                | 30                                | 3.0                      |                          |
| H <sub>2</sub> <sup>+</sup> 2                    | 2.14              | 0.45 | 7.4              | 0.3       |                                | 3.8                               | 1.1                      |                          |
| C <sup>+</sup> 12                                | 0.92              | 0.05 | 0.86             | 0.3       | 0.9                            | 3.2                               | 2.4                      |                          |
| CH <sup>+</sup> 13                               | 1.65              | 0.11 | 0.32             | 0.6       | 0.2                            | 6.7                               | 3.0                      |                          |
| CH <sub>2</sub> <sup>+</sup> 14                  | 5.36              | 0.59 | 1.2              | 1.7       | 3.7                            | 11.7                              | 6.1                      | 5                        |
| CH <sub>3</sub> <sup>+</sup> 15                  | 29.57             | 1.35 | 0.34             | 12.4      | 22.3                           | 44                                | 33.6                     | 16                       |
| H <sub>2</sub> O <sup>+</sup> 18                 | 1.48              | 2.92 | 86.4             | 0.7       |                                | 1.3                               |                          | 32                       |
| CO <sup>+</sup> 28                               | 11.86             | 7.55 | 10.8             | 4.6       | 7.1                            | 7.6                               | 46.3                     | 10                       |
| COH <sup>+</sup> 29                              | 50.0              | 1.15 | 1.09             | 44.6      | 56.9                           | 76.5                              | 76.1                     | 58                       |
| CH <sub>2</sub> O <sup>+</sup> 30                | 9.44              | 0.43 | 0.40             | 6.5       | 7.8                            | 9.3                               | 9.0                      | 12                       |
| CH <sub>2</sub> OH <sup>+</sup> 31               | 100.0             | 0    | 0.08             | 100       | 100                            | 100                               | 100                      | 100                      |
| CH <sub>3</sub> OH <sup>+</sup> 32               | 76.35             | 1.56 | 0.33             | 74.4      | 71.8                           | 64                                | 56.8                     | 76                       |
| <sup>13</sup> CH <sub>3</sub> OH <sup>+</sup> 33 | 1.30              | 0.10 | 0.23             | 1.2       |                                |                                   |                          | 3                        |

<sup>a</sup> Os dados de Douglas *e cols.* [18] foram tomados para impacto de elétrons com energia de 75eV

#### 4.4- Seções de choque de ionização parcial (SCIP) para o Metanol

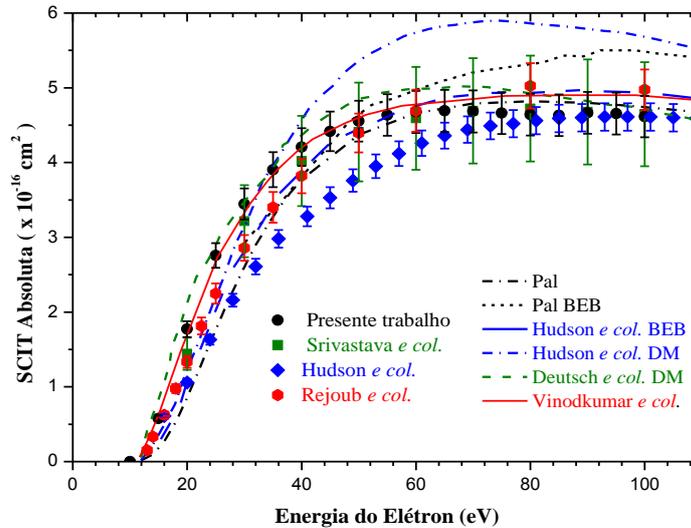
O procedimento de obtenção da SCIP, consistiu em fixar uma determinada massa, e efetuar uma varredura nas energias dos elétrons incidentes. Desta forma, foram medidos valores de SCIP para cada massa, através da contagem dos fragmentos formados em função da energia dos elétrons incidentes.

As SCIP foram medidas para 9 cátions presentes no espectro de massa da Figura 4.2. Os cátions para os quais foram efetuadas as medidas de SCIP, são aqueles que correspondem as massas 12-15 u.m.a. e 28-32 u.m.a. Desta forma, são considerados aqui 96% do total de cátions medidos no espectro. Os fragmentos  $H^+$  e  $H_2^+$ , não foram considerados, por ser difícil garantir a precisão dos dados para massas leves, quando é utilizado um equipamento para massas mais elevadas [32]. Já os fragmentos  $H_2O^+$  e  $HO^+$ , foram excluídos desta medida, por apresentar uma alta contribuição de sinal de fundo (70-85%) e um sinais relativamente baixos.

A seção de choque de ionização total (SCIT) pode ser obtida a partir da soma das SCIP. Entretanto, neste trabalhos as SCIP não são obtidas em escala absoluta. Desta forma, para se obter os valores de SCIT, é necessário conhecer a contribuição relativa de cada fragmento, antes de efetuar a soma. Assim, a SCIT foi obtida a partir da soma das SCIP, respeitando a abundância relativa observada para a energia de 70 eV (Tabela 4.2).

Para obter uma escala absoluta dos resultados aqui apresentados, foi realizado a normalização das SCIT para as medidas absolutas de Rejoub *et cols.* [14]. Estes valores foram normalizados para corresponder a 96% da SCIT por eles obtida na energia de 70 eV. Porém, como os dados de Rejoub *et cols.* [14] não foram publicados na literatura para esta energia, especificamente, a normalização foi feita através de uma interpolação em seus dados.

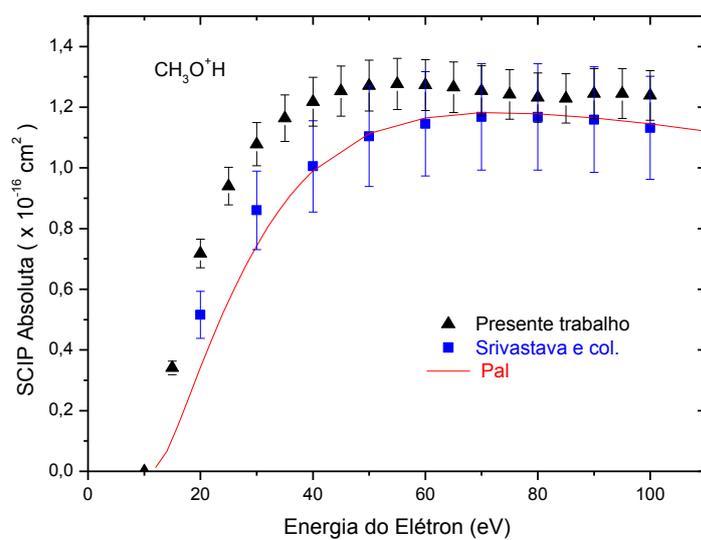
Uma vez que a SCIT é estabelecida em valores absolutos, torna-se possível determinar os valores correspondentes para cada SCIP. Isto permitiu a comparação com outros dados da literatura. Os valores absolutos da SCIP para nove fragmentos medidos, assim como SCIT, são apresentados na Tabela 4.3, enquanto é feita uma comparação com dados da literatura nas Figuras 4.3- 4.12.



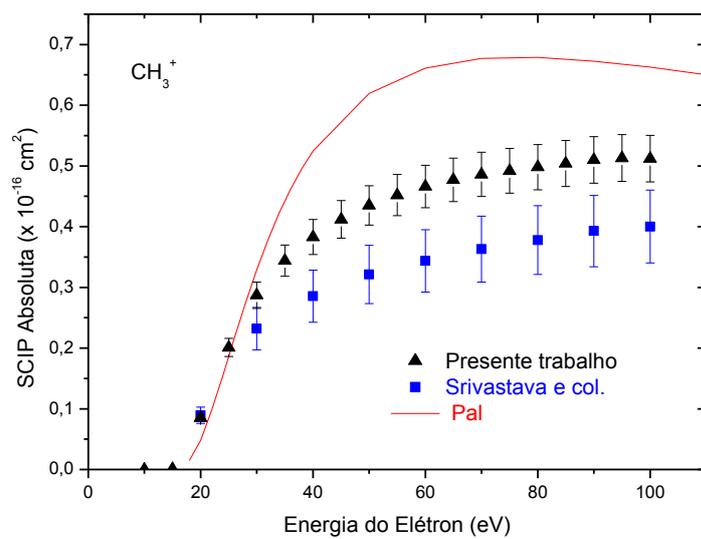
**Figura 4. 3.** Seção de choque de ionização total (SCIT) para o metanol. Os dados experimentais são representados como símbolos enquanto os teóricos como linhas.

Na Figura 4.3 é apresentado uma comparação entre os resultados deste trabalho e valores teóricos e experimentais da SCIT, presentes na literatura. A SCIT obtida neste estudo, apresenta boa concordância com os resultados experimentais de Rejoub *e cols.* [14] e Srivastava *e cols.* [13]. É possível notar que a presente SCIT, apresenta uma taxa de diminuição ligeiramente maior do que as outras, para energias acima de 60 eV. No entanto, este comportamento pode ser explicado, pela não inclusão da contribuição do íons  $H^+$  e  $H_2^+$ . Estes íons, como visto nos trabalhos de Rejoub *e cols.* [14], Srivastava *e cols.* [13] e Pal [16] apresentam uma contribuição para SCIT que atua principalmente para as energias mais altas. Todas as curvas teóricas apresentam uma concordância aceitável com o dado experimental. Mas as previsões de cálculo usando o método SCOP(*Spherical complex optical potential*) de VinodKumar *e cols.* [17], é a que apresenta melhor concordância com dados aqui apresentados. Este resultado só apresenta um desvio para energias acima de 60 eV, onde já é esperado que a SCIT apresente valor menor devido a omissão de fragmentos.

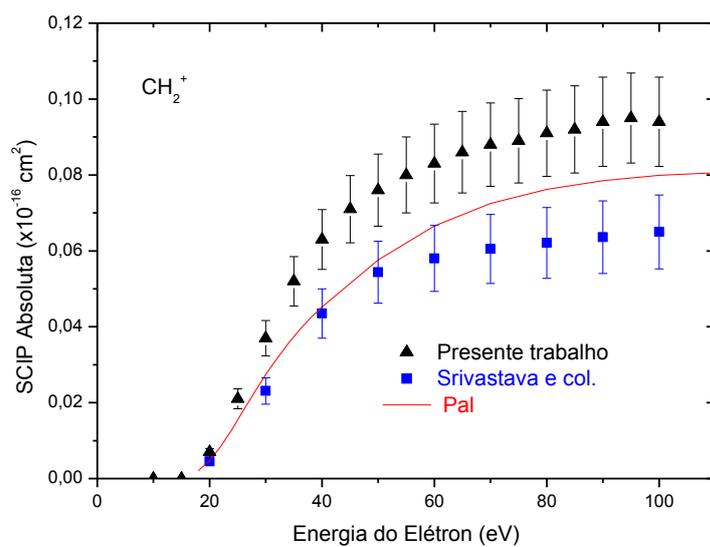
As SCIP, carregam informações sobre a probabilidade relativa de formação de cada cátion em vários valores de energia. Esta informação é essencial para entrada em aplicações de modelagem, nas quais a identificação de produtos seja importante. Nas Figuras 4.4 a 4.12 é realizado uma comparação entre as SCIP deste trabalho e os resultados obtidos Pal [16] e Srivastava *e cols.* [13], para as massas individuais.



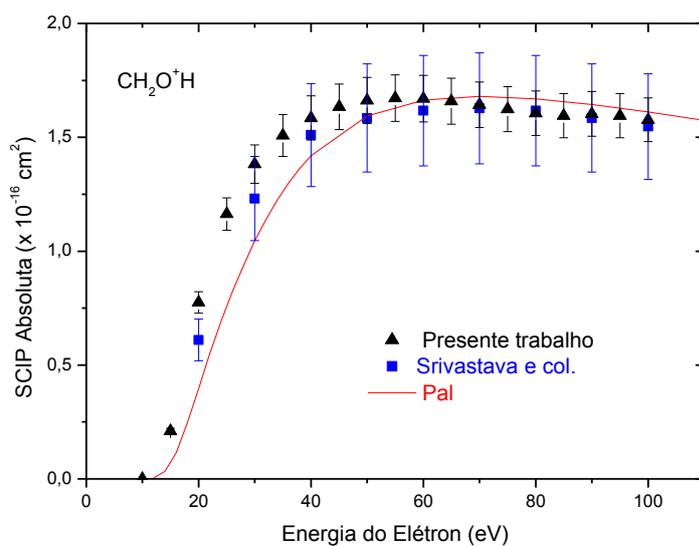
**Figura 4. 4.** Seção de choque de ionização parcial (SCIP) para o  $\text{CH}_3\text{O}^+\text{H}$  produzido por impacto de elétron com o metanol.



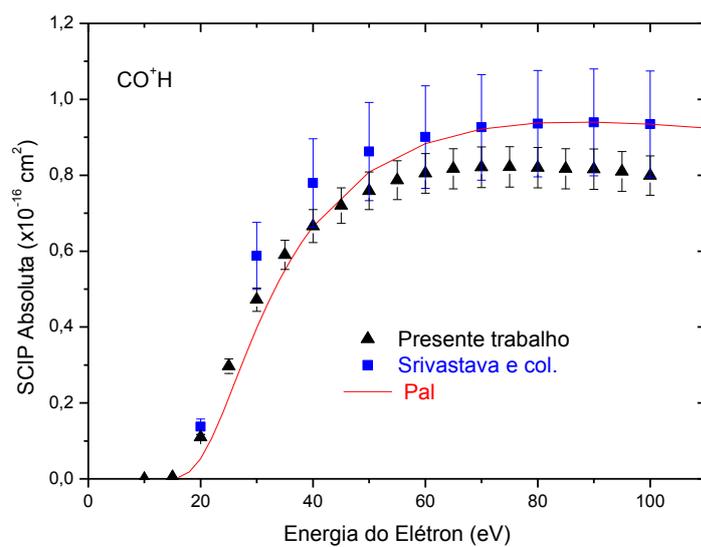
**Figura 4. 5.** Seção de choque de ionização parcial (SCIP) para o  $\text{CH}_3^+$  produzido por impacto de elétron com o metanol.



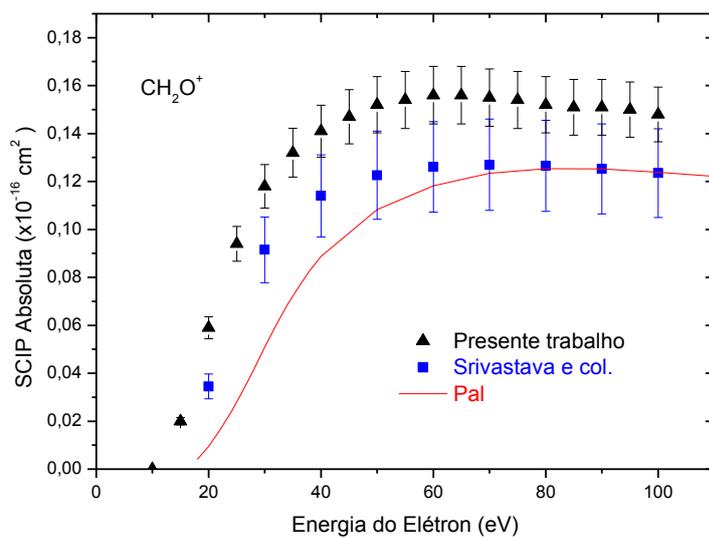
**Figura 4. 6.** Seção de choque de ionização parcial (SCIP) para o  $\text{CH}_2^+$  produzido por impacto de elétron com o metanol.



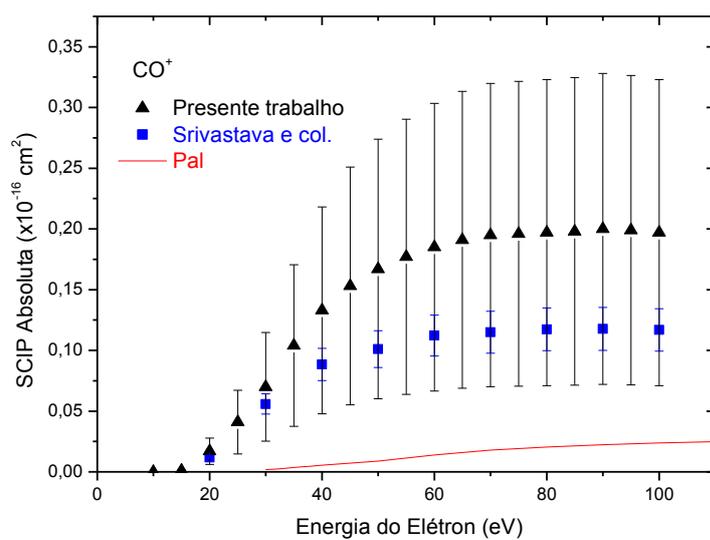
**Figura 4. 7.** Seção de choque de ionização parcial (SCIP) para o  $\text{CH}_2\text{O}^+\text{H}$  produzido por impacto de elétron com o metanol.



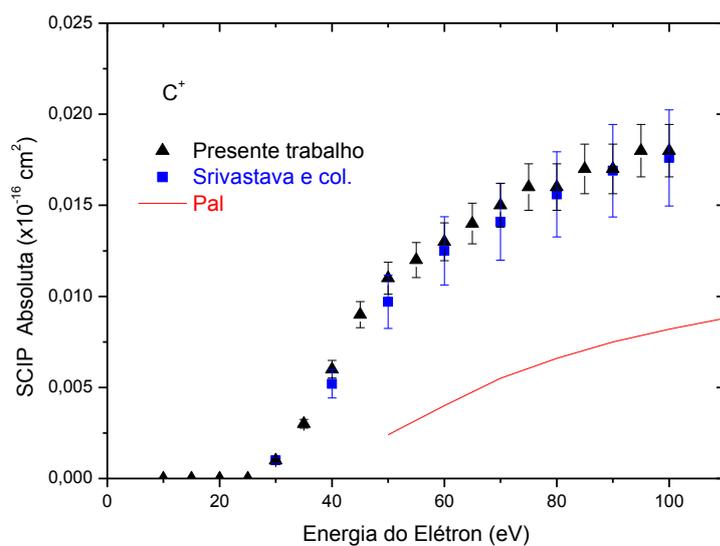
**Figura 4. 8.** Seção de choque de ionização parcial (SCIP) para o  $\text{CO}^+\text{H}$  produzido por impacto de elétron com o metanol.



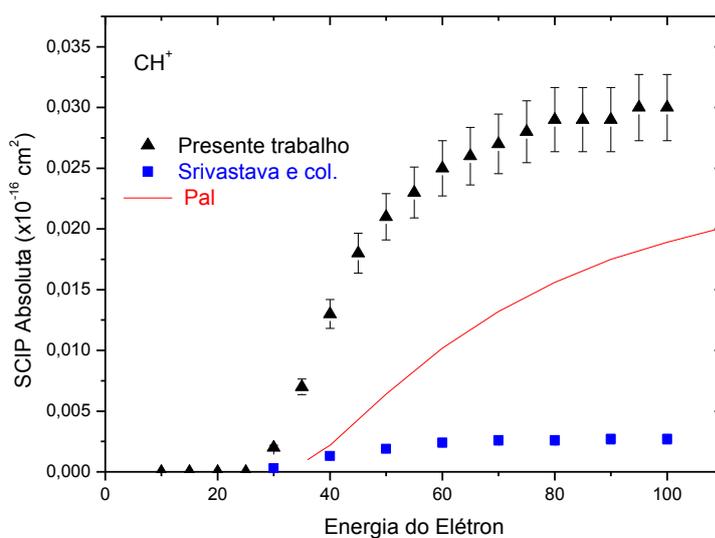
**Figura 4. 9.** Seção de choque de ionização parcial (SCIP) para o  $\text{CH}_2\text{O}^+$  produzido por impacto de elétron com o metanol.



**Figura 4. 10.** Seção de choque de ionização parcial (SCIP) para o CO<sup>+</sup> produzido por impacto de elétron com o metanol.



**Figura 4. 11.** Seção de choque de ionização parcial (SCIP) para o C<sup>+</sup> produzido por impacto de elétron com o metanol.



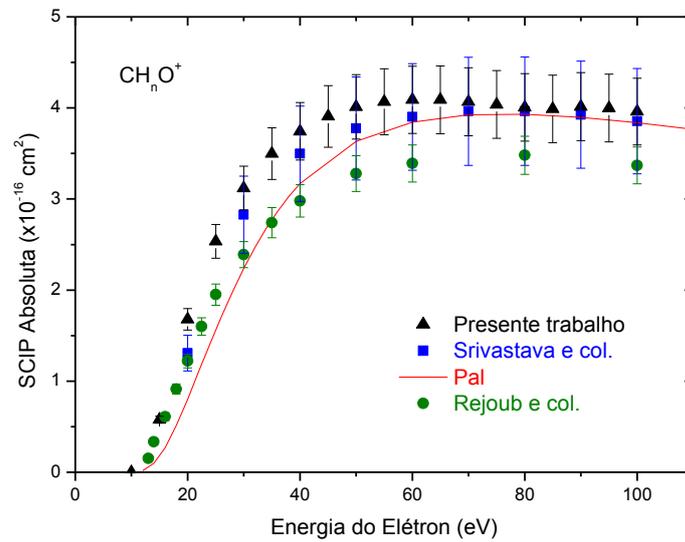
**Figura 4. 12.** Seção de choque de ionização parcial (SCIP) para o  $\text{CH}^+$  produzido por impacto de elétron com o metanol.

Os resultados mostrados, apresentam uma boa concordância entre os valores teóricos e experimentais, para a maioria das massas formadas. Entretanto, este não é o caso da massa 28 u.m.a., do  $\text{CO}^+$ , onde a previsão teórica é muito menor do que ambos os resultados experimentais. Isto pode indicar que a maior parte da intensidade observada para esta massa é devido à decomposição térmica do metanol pelo filamento quente, e não pela ionização dissociativa. A SCIP para o cátion  $\text{CO}^+$ , apresenta barras de erro grandes, sugerindo a não reprodutibilidade da contribuição deste íon para o espectro de massa. Isto, juntamente com a grande contribuição do sinal de fundo (~10%), faz com que os resultados obtidos para esta massa seja menos confiável.

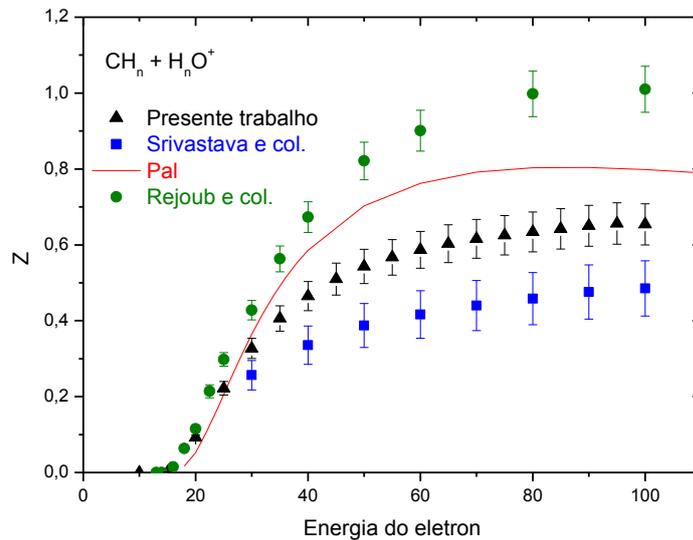
Nas Figuras 4.13 e 4.14, são mostrados valores de SCIP para grupos de íons, os quais são denominado por  $\text{CH}_n\text{O}^+$  e  $\text{CH}_n + \text{H}_n\text{O}^+$ . Este agrupamento de massas foi realizado devido a resolução limitada no aparelho utilizado por Rejoub *e cols.* [14]. Desta forma, as massas similares obtidas neste trabalho, foram somadas para permitir a comparação com os resultados de Rejoub *e cols.* [14]. O grupo  $\text{CH}_n\text{O}^+$  é composto pelas massas 28-32 u.m.a. Neste grupo existe uma boa concordância entre os dados da literatura e os obtidos neste trabalho, embora nossos resultados apresentem uma maior magnitude, mantendo-se porém dentro da faixa de incerteza dos resultados de Srivastava *e cols.* [13].

No grupo  $\text{CH}_n + \text{H}_n\text{O}^+$ , são apresentados massas de 12-18 u.m.a. para Rejoub *e cols.* [14], mas apenas as massas de 12-15 u.m.a. para o presente trabalho e de Srivastava *e cols.* [13]. Isto se deve ao fato que, nestes trabalhos não foram medidas as SCIP para massas de 16-18 u.m.a. Já os cálculos realizados por Pal [16] consideram apenas os cátions  $\text{OH}^+$ ,  $\text{CH}_3^+$ ,  $\text{CH}_2^+$ ,  $\text{CH}^+$  e  $\text{C}^+$ . Apesar da diferença nas magnitudes, há

boa concordância qualitativa entre os vários conjuntos de dados em relação a forma da SCIP.



**Figura 4. 13.** Soma das seções de choque de ionização parcial (SCIP) correspondentes as medidas de Rejoub e cols. [14] para massa de 28-32 u.m.a.



**Figura 4. 14.** Soma das seções de choque de ionização parcial (SCIP) correspondentes as medidas de Rejoub e cols. [14] para massas de 12-18 u.m.a.

**Tabela 4. 3.** Seções de choque de ionização parcial ( $\times 10^{-16} \text{ cm}^2$ ) medidas para o metanol. Escala absoluta obtida pela normalização para os dados de Rejoub *e cols.* [14]. Erros totais são 6,6, 6,1, 7,7, 6,5, 6,4, 7,5, 12,5, 9,1 e 8%, respectivamente, para as SCIP e 10% para a SCIT.

| Electron Energy (eV) | CH <sub>3</sub> O <sup>+</sup> H | CH <sub>2</sub> O <sup>+</sup> H | CH <sub>2</sub> O <sup>+</sup> | CO <sup>+</sup> H | CO <sup>+</sup> | CH <sub>3</sub> <sup>+</sup> | CH <sub>2</sub> <sup>+</sup> | CH <sup>+</sup> | C <sup>+</sup> | Total |
|----------------------|----------------------------------|----------------------------------|--------------------------------|-------------------|-----------------|------------------------------|------------------------------|-----------------|----------------|-------|
| 10                   | 0.000                            | 0.000                            | 0.000                          | 0.000             | 0.000           | 0.000                        | 0.000                        | 0.000           | 0.000          | 0.000 |
| 15                   | 0.341                            | 0.210                            | 0.020                          | 0.005             | 0.001           | 0.001                        | 0.000                        | 0.000           | 0.000          | 0.578 |
| 20                   | 0.718                            | 0.775                            | 0.059                          | 0.110             | 0.017           | 0.085                        | 0.007                        | 0.000           | 0.000          | 1.772 |
| 25                   | 0.940                            | 1.163                            | 0.094                          | 0.297             | 0.041           | 0.201                        | 0.021                        | 0.000           | 0.000          | 2.757 |
| 30                   | 1.078                            | 1.382                            | 0.118                          | 0.472             | 0.070           | 0.287                        | 0.037                        | 0.002           | 0.001          | 3.446 |
| 35                   | 1.164                            | 1.508                            | 0.132                          | 0.590             | 0.104           | 0.344                        | 0.052                        | 0.007           | 0.003          | 3.904 |
| 40                   | 1.218                            | 1.585                            | 0.141                          | 0.666             | 0.133           | 0.383                        | 0.063                        | 0.013           | 0.006          | 4.208 |
| 45                   | 1.253                            | 1.634                            | 0.147                          | 0.720             | 0.153           | 0.412                        | 0.071                        | 0.018           | 0.009          | 4.417 |
| 50                   | 1.271                            | 1.662                            | 0.152                          | 0.759             | 0.167           | 0.435                        | 0.076                        | 0.021           | 0.011          | 4.554 |
| 55                   | 1.277                            | 1.672                            | 0.154                          | 0.787             | 0.177           | 0.452                        | 0.080                        | 0.023           | 0.012          | 4.635 |
| 60                   | 1.273                            | 1.670                            | 0.156                          | 0.805             | 0.185           | 0.466                        | 0.083                        | 0.025           | 0.013          | 4.677 |
| 65                   | 1.266                            | 1.659                            | 0.156                          | 0.817             | 0.191           | 0.477                        | 0.086                        | 0.026           | 0.014          | 4.692 |
| 70                   | 1.254                            | 1.643                            | 0.155                          | 0.821             | 0.195           | 0.486                        | 0.088                        | 0.027           | 0.015          | 4.684 |
| 75                   | 1.242                            | 1.624                            | 0.154                          | 0.822             | 0.196           | 0.492                        | 0.089                        | 0.028           | 0.016          | 4.663 |
| 80                   | 1.232                            | 1.606                            | 0.152                          | 0.820             | 0.197           | 0.498                        | 0.091                        | 0.029           | 0.016          | 4.640 |
| 85                   | 1.229                            | 1.595                            | 0.151                          | 0.817             | 0.198           | 0.504                        | 0.092                        | 0.029           | 0.017          | 4.632 |
| 90                   | 1.245                            | 1.603                            | 0.151                          | 0.816             | 0.200           | 0.510                        | 0.094                        | 0.029           | 0.017          | 4.665 |
| 95                   | 1.245                            | 1.595                            | 0.150                          | 0.810             | 0.199           | 0.513                        | 0.095                        | 0.030           | 0.018          | 4.654 |
| 100                  | 1.239                            | 1.577                            | 0.148                          | 0.799             | 0.197           | 0.512                        | 0.094                        | 0.030           | 0.018          | 4.614 |

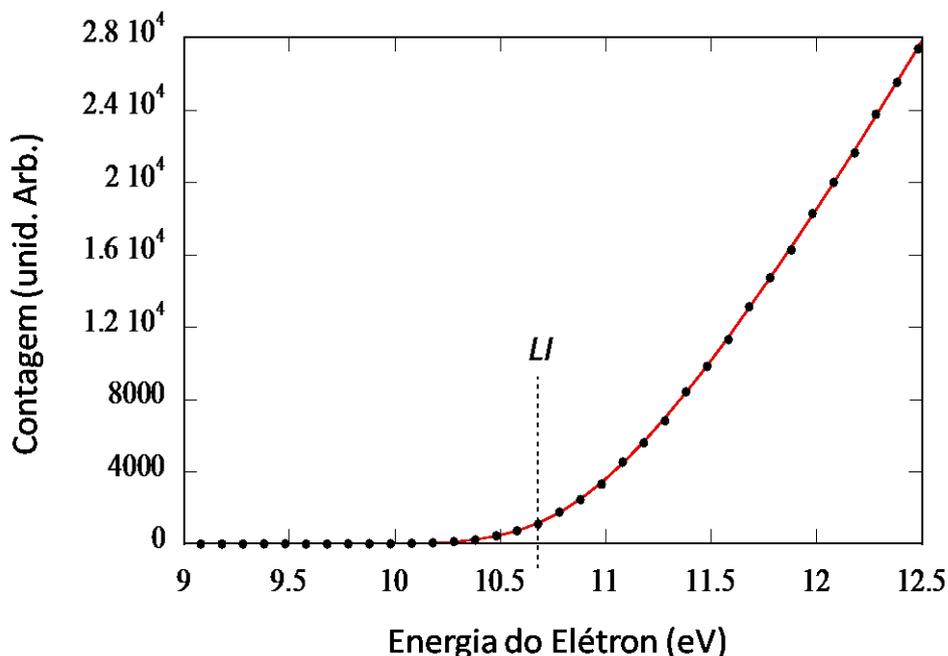
#### 4.5 - Limiares de energia de formação de íon.

Os limiares de energia de formação de um fragmento iônico, foram obtidos considerando que o sinal medido segue a lei de Wannier [38]. Portanto, após corrigir os valores da SCIP, subtraindo o valor correspondente ao sinal de fundo, o limiar de energia (LI) ou *Appearance Energy* (AE), foi determinado pelo ajuste dos dados de contagem versus energia do elétron entorno de LI com a função:

$$f(E) = \begin{cases} 0 & \text{se } E < LI \\ a(E - LI)^p & \text{se } E \geq LI \end{cases}, \quad (4.2)$$

onde  $a$  é um fator de escala e  $p$  representa o expoente de Wannier. Esta função foi convolvida com a gaussiana da energia dos elétrons. Desta forma foi considerado a resolução na energia do feixe de elétrons.

Neste processo, a calibração da escala de energia, assim como a determinação da resolução do feixe de elétrons foi realizado utilizando o argônio. Como o expoente de Wannier do argônio é bem conhecido sendo 1,127 [39], este valor foi utilizado para obter a resolução da energia de  $0,8 \text{ eV} \pm 0,05 \text{ eV}$ . Desta forma, foram realizados ajustes para alguns dos fragmentos gerados obtendo assim o LI. A Figura 4.15 mostra um exemplo destes ajustes. Os valores aqui obtidos são apresentados na Tabela 4.4 em comparação com dados presentes na literatura.



**Figura 4. 15.** Ajuste realizado para SCIP do íon molecular do metanol (32 u.m.a.). O ajuste (linha vermelha) obteve o LI= 10.69 eV e expoente de Wannier,  $p= 1.259$ .

**Tabela 4. 4.** Limiares de ionização determinados para íons do metanol em (eV) com uma incerteza de  $\pm 0.5$  eV.

| Massa<br>(u.m.a) | Presente<br>trabalho | NIST [35]   | Srivastava <i>e</i><br><i>cols.</i> [13] | Zavilopulo <i>e</i><br><i>cols.</i> [19] | Cummings & Bleakney<br>[20] |
|------------------|----------------------|---|--|--|-----------------------------|
| 32               | 10.7                 | 10.84   |  |  | 10.8                        |
| 31               | 11.1                 | 10.4 <sup>a</sup> , 11.85 <sup>b</sup> , 11.88 <sup>c</sup> ,<br>11.67 <sup>d,e</sup> , 11.69 <sup>f</sup> & 11.76 <sup>g</sup> | 13.12                                    | 11.50                                    | 11.8                        |
| 30               | 10.6                 | 10.9 <sup>a</sup>   | 13.12                                    | 10.52                                    | 12.4                        |
| 29               | 14.1                 | 14.0 <sup>d</sup>   | 14.6                                     |  | 14.2                        |
| 28               |                      | 13.7 <sup>h</sup> & 14.31 <sup>i</sup>  | 14.30                                    | 13.7                                     |                             |
| 15               | 14.0                 | 13.5 <sup>h</sup>   | 17.56                                    | 13.5                                     | 14.0                        |
| 14               | 14.1                 | 15.3 <sup>j</sup>   | 17.15                                    |  | 15.4                        |
| 13               |                      | 22.31 <sup>k</sup>  | 22.5                                     |  |                             |
| 12               |                      |   | 20.96                                    |  |                             |

a - [40], b- [41], c- [42], d- [43], e- [44], f- [45], g- [46], h- [47], i- [48], j- [47], k- [49].

# Capítulo 5

## Estudo da Fragmentação do Etanol

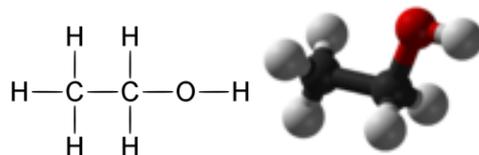
---

O objetivo deste capítulo é apresentar os resultados obtidos para a fragmentação iônica do Etanol geradas por impacto de elétrons. São apresentados os espectros de massas, dados de Seções de Choque de Ionização Parcial e Total por impacto de elétrons e limiares de energia para formação de íons.

### 5.1- Características do Etanol

Historicamente, o etanol ( $C_2H_6O$ ) foi o primeiro combustível a ser utilizado em motores a combustão interna, por Nikolaus Otto em seu motor construído em 1867, sendo ainda aplicado em grande escala. Com o passar do tempo, começaram a surgir vários automóveis que utilizavam combustíveis diferentes, se destacando o álcool pela eficiência e custo. Entretanto, devido a expansão nas atividades petrolíferas (1950 a 1960), o etanol, que era produzido em pequena quantidade, não pode competir com a gasolina que se tornou o principal combustível automotivo [50,51]. As crises do petróleo em 1973 e 1979 juntamente com questões ambientais, trouxeram de volta a atenção para fontes renováveis de energia. Assim, desde 1975, e mais recentemente, com a criação do Proálcool, a produção de etanol vem se desenvolvendo grandemente no Brasil. Atualmente este combustível vem sendo obtido principalmente através da cana de açúcar no Brasil e do milho nos EUA. Apesar do aumento na produção do etanol, sempre existirão diferenças entre a utilização de um ou outro combustível, as quais devem-se basicamente por suas características físico-químicas, assim como as questões econômicas e ambientais.

Na Figura 4.1 é mostrado a fórmula estrutural e o modelo espacial do etanol. Este álcool tem sua produção conhecida desde a antiguidade, onde era produzido pela fermentação de grãos e açúcar. A purificação deste composto através da destilação teve início no século XII. Ele é utilizado como solvente para resinas, gorduras, óleos, ácidos graxos, hidrocarbonetos, hidróxidos alcanos, na fabricação intermediária de derivados orgânicos, corantes entre outros. Este composto orgânico também é utilizado em bebidas alcoólicas, cujo consumo abusivo afeta muitos sistemas e órgãos. Ele abrandava o funcionamento do sistema nervoso, sendo capaz de originar uma dependência, tanto física como psicológica. Na Tabela 5.1 são relacionadas algumas propriedades físico-químicas e ambientais do etanol.



**Figura 5. 1.** Fórmula estrutura e modelo espacial para o etanol.

**Tabela 5. 1.** Propriedades físico-químicas e ambientais do etanol [52].

| PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS E AMBIENTAIS  |                                     |   |
|--|-------------------------------------|---|
| Peso molecular<br>46,07  | Ponto de ebulição (°C)<br>78,3      | Ponto de fusão (°C)<br>-112                 |
| Temperatura crítica (°C)<br>243,2  | Pressão crítica (atm)<br>63,0       | Densidade relativa do vapor<br>1,6          |
| Densidade relativa do líquido (ou sólido)<br>0,790 A 20 °C (LÍQUIDO)                                 | Pressão de vapor<br>60 mmHg A 26 °C | Calor latente de vaporização (cal/g)<br>200 |
| Calor de combustão (cal/g)<br>- 6,425  | Viscosidade (cP)<br>1,11            |   |
| Solubilidade na água<br>MISCÍVEL   | pH<br>7,0                           |   |
| Reatividade química com água<br>NÃO REAGE.   |                                     |   |
| Reatividade química com materiais comuns<br>NÃO REAGE.   |                                     |   |
| Polimerização<br>NÃO OCORRE.   |                                     |   |
| Reatividade química com outros materiais<br>DADO NÃO DISPONÍVEL                                      |                                     |   |
| Potencial de concentração na cadeia alimentar<br>NENHUM.   |                                     |   |
| Demanda bioquímica de oxigênio (DBO)<br>125%, 5 DIAS; 44.2% (TEOR.), 5 DIAS; 71.2% (TEOR.), 20 DIAS. |                                     |   |

## 5.2-Condições experimentais da amostra de etanol

No presente estudo foi utilizado etanol com pureza de 95.0% comercializado pela Sigma Aldrich [34]. Conforme foi discutido no capítulo 3, antes da aplicação do etanol, a amostra foi submetida a um processo de purificação, utilizando a técnica de *Freeze Pump*. As amostras foram mantidas a uma temperatura de 22°C durante sua utilização. O jato molecular introduzido na câmara de alto vácuo foi produzido pelo abaixamento de pressão da amostra, dado sua alta pressão de vapor, calculada pela equação (4.1) de Antoine [35], onde  $A= 5,37229$  ,  $B= 1670, 409$  e  $C= -40,191$  para o etanol. Assim pressão de vapor obtida para o etanol foi de 50 torr.

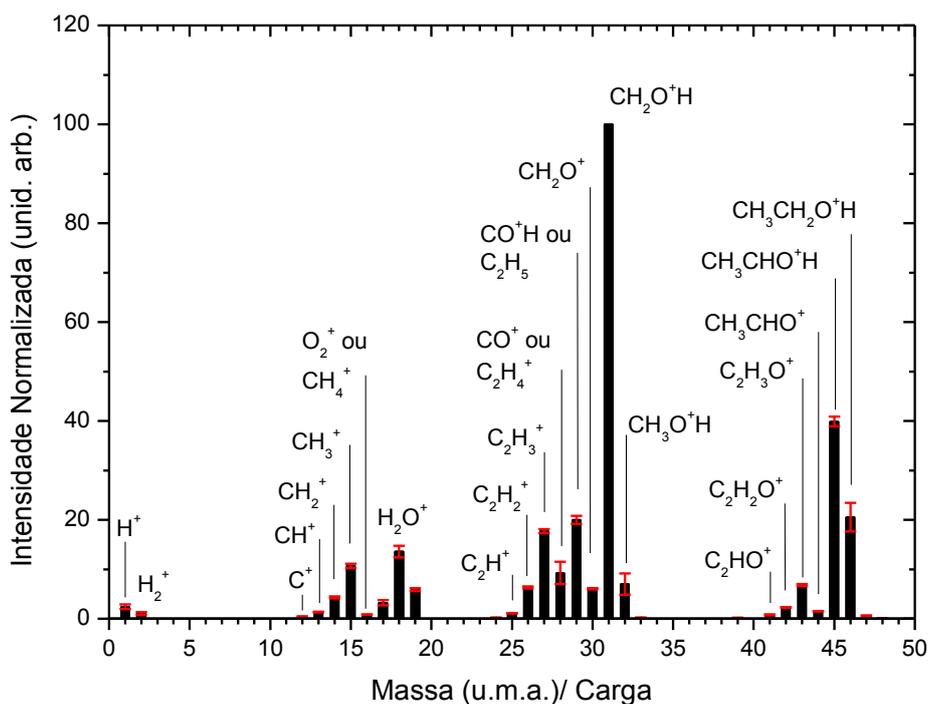
A amostra de etanol foi admitida no interior da câmara de alto vácuo, usando o mesmo procedimento aplicado ao metanol, sendo as pressões de operação registradas de  $1-1,5 \times 10^{-6}$  torr. Nesta região de pressão, o livre caminho médio previsto para o etanol é de  $\sim 17$  m, portanto, garantindo o regime de fluxo molecular da amostra, descartando a interação entre as moléculas. A corrente de elétrons utilizada no processo de ionização foi mantida em  $20 \mu A$  para todas as medidas. Também foi verificado, para cada fragmento observado, a linearidade nas pressões e nas correntes, garantindo a inexistência de espalhamentos múltiplos processo de colisão.

## 5.3- Espectro de Massas do Etanol

O espectro de massas da Figura 5.2, obtido pelo impacto de elétrons de 70 eV com moléculas de etanol, carrega informações sobre a abundância relativa dos cátions formados, assim como sua incerteza. Assim como no espectro do metanol, o pico com maior intensidade observada foi o correspondente ao íon oxônio, cuja massa é 31 u.m.a. Neste espectro, o íon molecular (46 u.m.a.) apresenta uma intensidade muito menor que a que no metanol, sugerindo que a fragmentação de álcoois maiores, seja mais espontânea. Também é observado uma maior formação dos íons  $OH^+$ ,  $H_2O^+$  e  $H_3O^+$  com relação ao espectro do metanol. Este resultado é consistente com outros estudos [35].

Em princípio, os cátions correspondentes ao grupo de massas de 41 a 46 u.m.a. podem ser atribuídos a perda, sucessiva de átomos de hidrogênio a partir do íon molecular (46 u.m.a.). A formação deste íon molecular, é atribuída a perda de um elétron desemparelhado do átomo de oxigênio, que possui menor potencial de ionização (10,48 eV). De forma semelhante ao que ocorre com metanol, o íon M-1(45 u.m.a.) deve ser o íon  $CH_3CHO^+H$  estabilizado por ressonância, enquanto o íon 44 u.m.a. é o íon acetaldeído. O cátion de massa 31 u.m.a. é certamente o íon oxônio pois a sua presença é basicamente um diagnóstico de álcoois primários. O cátion de massa 29 u.m.a. pode ser  $CO^+H$  ou  $C_2H_5^+$ , enquanto o cátion de 28 u.m.a. pode ser  $CO^+$  ou  $C_2H_4^+$ . A série de massas de 27 a 24 u.m.a. correspondem a perdas sucessivas de átomos de hidrogênio a partir do  $C_2H_4^+$ . Novamente, os picos 19-17 u.m.a., 15-12 u.m.a., 2 u.m.a.

e 1 u.m.a. podem ser identificados como  $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{H}_2\text{O}^+$ ,  $\text{OH}^+$ ,  $\text{CH}_3^+$ ,  $\text{CH}_2^+$ ,  $\text{CH}^+$ ,  $\text{C}^+$ ,  $\text{H}_2^+$  e  $\text{H}^+$ , respectivamente. Finalmente, como no metanol, a presença da massa 47 u.m.a ( $M+1$ ) é consistente com abundância isotópica do  $^{13}\text{C}$ .



**Figura 5. 2.** Espectro de massas produzido por impacto de elétron com 70 eV para o etanol com as incertezas relativas para cada cátion mostrado.

Na Tabela 5.2 são apresentados os fragmentos com as respectivas abundâncias relativas e os correspondente erros. Este valores são comparados com dados presentes no NIST [35] e os apresentados por Szot *e cols.* [53].

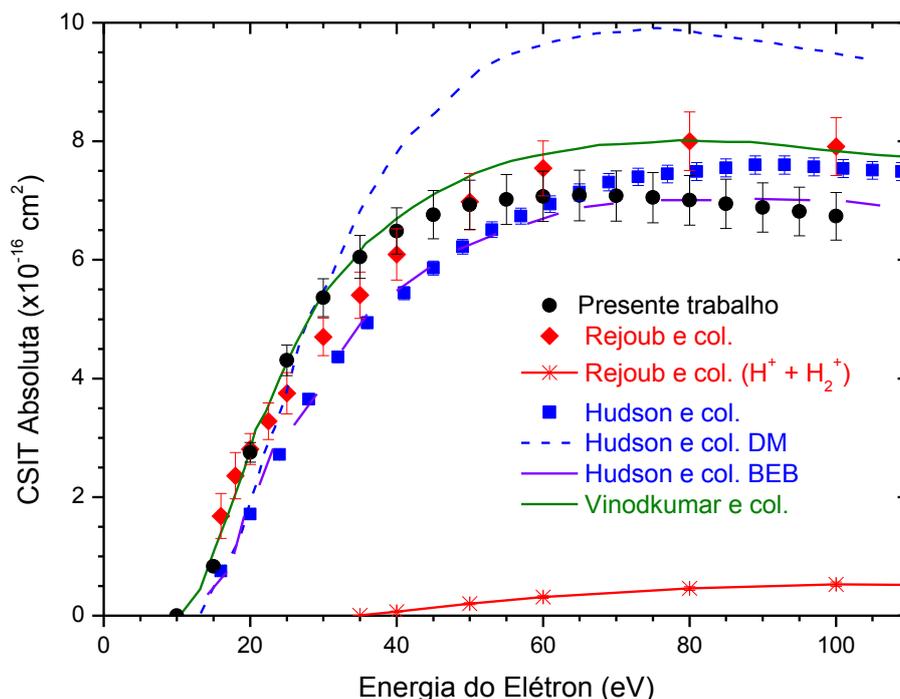
**Tabela 5. 2.** Abundâncias relativa de cátions gerados por impacto de elétron com etanol usando a energia do elétron incidente em 70 eV. As abundâncias são relativas ao cátion mais abundante, cuja massa é 31 u.m.a. Os presentes dados são determinados a partir da média de várias medições e o erro corresponde ao desvio padrão da média. Também é mostrado a contribuição do sinal de fundo para as medidas de etanol, dada em porcentagem. Os dados deste estudo são comparados com os dados correspondentes a partir de outras fontes da literatura:

| Massa (u.m.a.) | Presente trabalho   |      |                  | NIST [35] | Szot <i>e cols.</i> [53] |
|----------------|---------------------|------|------------------|-----------|--------------------------|
|                | Abundância Relativa | Erro | % Sinal de Fundo |           |                          |
| 12             | 0.43                | 0.02 | 0.07             | 0.2       |                          |
| 13             | 1.37                | 0.07 | 0.14             | 1.39      |                          |
| 14             | 4.29                | 0.21 | 0.45             | 1.45      |                          |
| 15             | 10.69               | 0.45 | 0.22             | 6.6       | 2.77                     |
| 16             | 0.83                | 0.04 | 4.7              | -         |                          |
| 24             | 0.20                | 0.01 | 0                | 0.6       |                          |
| 25             | 1.13                | 0.04 | 0.09             | 2.5       |                          |
| 26             | 6.35                | 0.19 | 0.17             | 9.85      | 4.26                     |
| 27             | 17.71               | 0.43 | 0.21             | 22.4      | 19                       |
| 28             | 9.25                | 2.26 | 3.68             | 3.45      | 33                       |
| 29             | 19.98               | 0.82 | 0.4              | 29.9      | 30                       |
| 30             | 6.05                | 0.15 | 0.12             | 8.1       | 2.77                     |
| 31             | 100                 | 0.00 | 0.01             | 100       | 100                      |
| 32             | 7.02                | 2.14 | 1.38             | -         | 2.56                     |
| 41             | 0.78                | 0.10 | 11.33            | 1.37      |                          |
| 42             | 2.32                | 0.07 | 0.96             | 4.75      | 6.18                     |
| 43             | 6.79                | 0.18 | 1.43             | 11.45     | 23                       |
| 44             | 1.51                | 0.05 | 1.87             | 0.75      | 5.54                     |
| 45             | 39.89               | 0.99 | 0.01             | 51.5      | 42                       |
| 46             | 20.56               | 2.89 | 0.01             | 21.6      | 4.9                      |
| 47             | 0.60                | 0.08 |                  | 0.73      |                          |

#### 5.4- Seções de choque de ionização parcial (SCIP) para o Etanol

As SCIP foram medidas para 19 cátions formados, cujas massas são 12-16 u.m.a., 24-32 u.m.a. e 41-46 u.m.a.. Estes íons correspondem a 90% do total de cátions observados no espectro. A SCIT, normalizada para 90% dos dados de Rejoub *e cols.* [14] para a energia de impacto de 70 eV, é apresentada na Figura 5.3 em comparação com dados da literatura. Verifica-se boa concordância entre nossos dados com os dados de Rejoub *e cols.* [14], para a faixa de energia até aproximadamente 60 eV. Nossos valores apresentam uma diminuição mais rápida do que os de Rejoub *e cols.* [14], da mesma forma como foi observado para o metanol, provavelmente devido ao fato de não termos considerado os fragmentos pequenos. Para explicitar a contribuição destes fragmentos são mostrados na Figura 5.3 as SCIP para  $H^+$  e  $H_2^+$  de Rejoub *e cols.* [14], mostrando que contribuem para as energias mais altas. Hudson *e cols.* [15] reportaram dados de SCIP obtidos tanto teoricamente através de cálculos de DM (*additivity method of Margreiter, Deutsch and Märk*), de BEB (*binary encounter Bethe method*), como

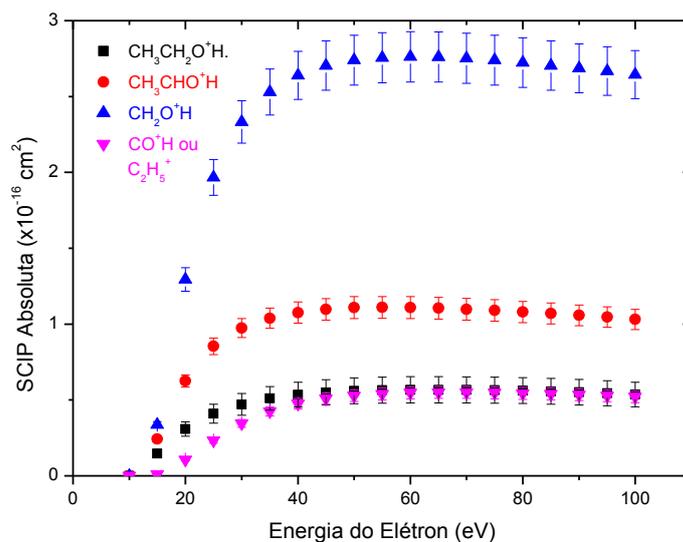
experimentais. Os dados obtidos pelo cálculos de DM prevêem valores significativamente maiores que os dados experimentais, enquanto nos cálculos de BEB, apresentam uma boa concordância em baixas energias, embora com magnitude inferior à dos outros resultados experimentais. Os cálculos de Vinodkumar *e cols.* [17], também apresentaram um boa concordância com o resultados experimentais obtidos por Rejoub *e cols.* [14] e uma excelente concordância com nossos resultados para baixas energias, porém desviando-se para valores acima de 50 eV.



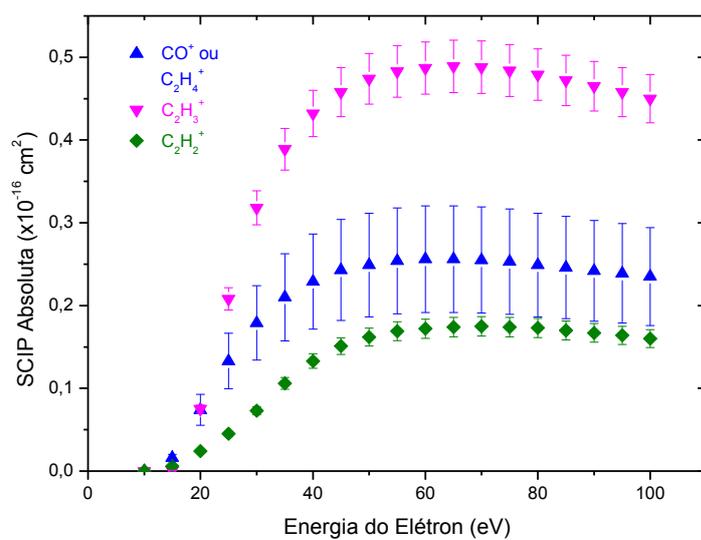
**Figura 5. 3.** Seções de choque de ionização total (SCIT). Os resultados experimentais são representados por símbolos, enquanto os teóricos são representados por linhas. Em adição são mostrados valores de SCIP para  $H^+ + H_2^+$  de Rejoub *e cols.* [14], para demonstrar que o decréscimo apresentado para energias mais altas é devido a omissão destes valores no presente trabalho.

As SCIP individuais são apresentados nas Figuras 5.4-5.8 e os valores correspondentes, estão registrados na Tabela 5.3, assim como a soma das SCIP correspondendo à SCIT. Os resultados individuais aqui apresentados, não possuem similares na literatura para comparação, tanto teóricos quanto experimentais. Desta forma, a comparação das presentes SCIP é feita através da soma de conjuntos de massas, correspondentes aos resultados obtidos por Rejoub *e cols.* [14]. Na Figura 5.8 é apresentado a SCIP correspondente as massas 41-46 u.m.a. denominadas por  $C_2H_nO^+$ , e na Figura 5.9 as massas 24-32 u.m.a., denominadas por  $CH_nO^+ + C_2H_n^+$ . Rejoub *e cols.* [14] também apresentam resultados para massas de 12-18 u.m.a. denominados por  $CH_n^+ + H_nO^+$ . Porém, o presente trabalho não apresenta valores de SCIP para massas  $H_nO^+$ . Logo, na comparação da Figura 5.11 os presentes resultados correspondem apenas a massas de 12-16 u.m.a. Os resultados aqui apresentados estão em excelente

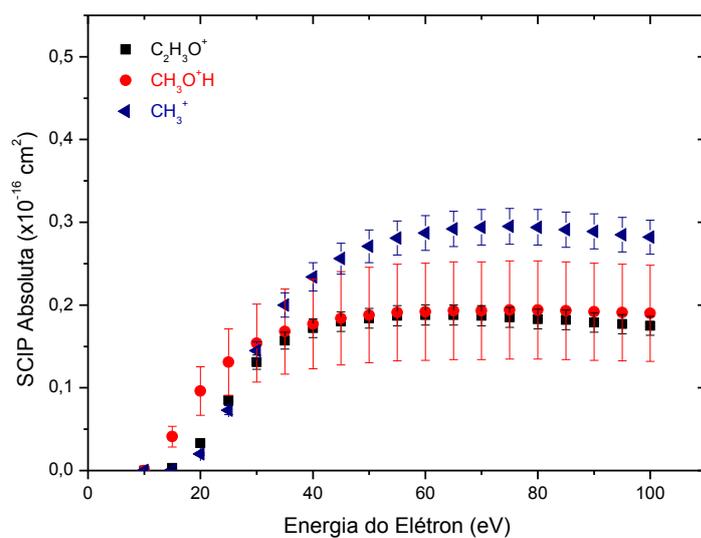
concordância com o do Rejoub *et cols.* [14] para a soma das SCIP de  $\text{CH}_n\text{O}^+ + \text{C}_2\text{H}_n^+$  que contém a maior parte da SCIT (~ 60%). Na Figura 5.9 os presentes dados são um pouco maior para o grupo de massas mais pesadas. Finalmente, os presentes dados são significativamente menores para o grupo de massas mais leves, devido a não inclusão das massas  $\text{H}_n\text{O}^+$ .



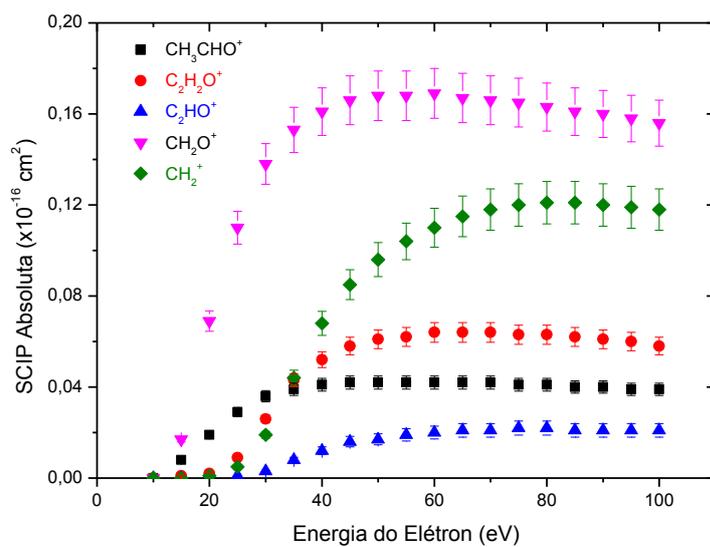
**Figura 5. 4.** Seções de choque de ionização Parcial (SCIP) para cátions individuais representados pelas massas.



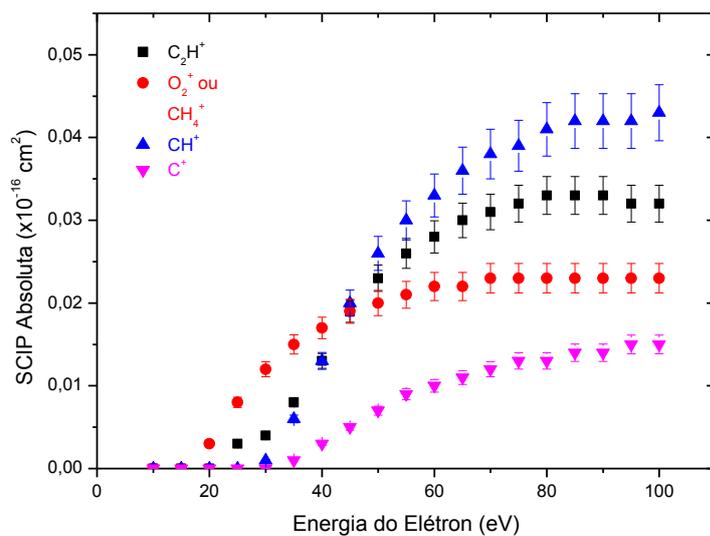
**Figura 5. 5.** Seções de choque de ionização Parcial (SCIP) para cátions individuais representados pelas massas.



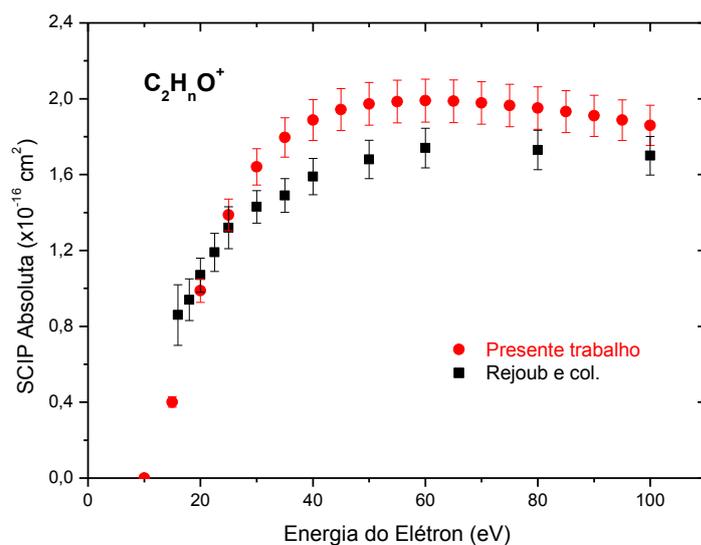
**Figura 5. 6.** Seções de choque de ionização Parcial (SCIP) para cátions individuais representados pelas massas.



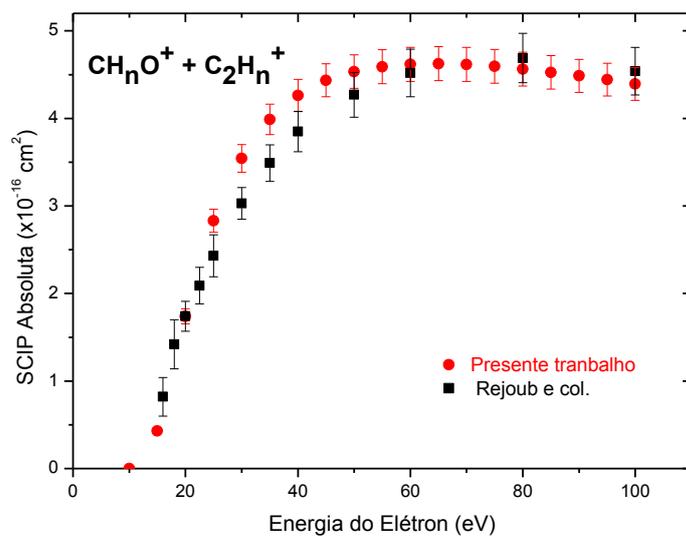
**Figura 5. 7.** Seções de choque de ionização Parcial (SCIP) para cátions individuais representados pelas massas.



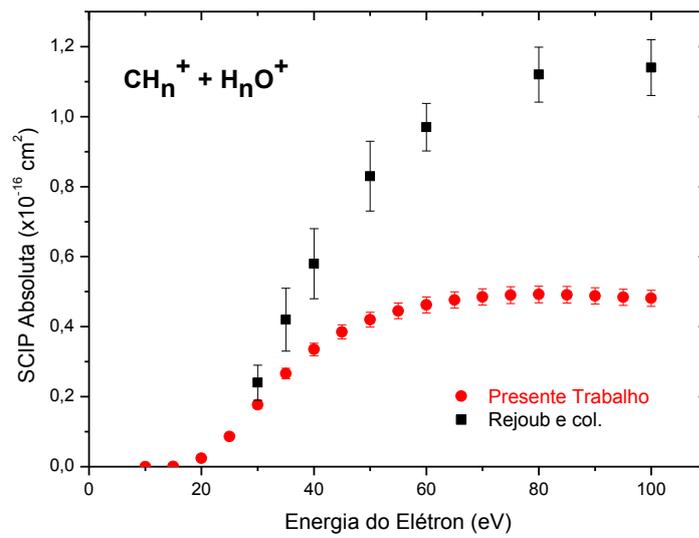
**Figura 5. 8.** Seções de choque de ionização Parcial (SCIP) para cátions individuais representados pelas massas.



**Figura 5. 9.** Seções de choque de ionização Parcial (SCIP) para soma de cátions de massas de 41-46 u.m.a. em comparação com os dados de Rejoub *e cols.* [14].



**Figura 5. 10.** Seções de choque de ionização Parcial (SCIP) para soma de cátions de massas de 24-32 u.m.a. em comparação com os dados de Rejoub *e cols.* [14].



**Figura 5. 11.** Seções de choque de ionização Parcial (SCIP) para soma de cátions de massas de 12-16 u.m.a. para o presente trabalho e 12-18 u.m.a. de Rejoub *e cols.* [14].

**Tabela 5. 3.** SCIP e SCIT absoluta em  $\times 10^{-16} \text{ cm}^2$ . Os erros para as várias massas variaram entre 7-10 %, exceto para massa (28 u.m.a. 25%), (32 u.m.a. 31%) e (41 u.m.a. 15%). O erro correspondente a SCIT é ~ 6%.

| E (eV) | m/z = 46   | m/z = 45                           | m/z = 44                         | m/z = 43                                     | m/z = 42                                     | m/z = 41                       | m/z = 32                         | m/z = 31                         | m/z = 30                       | m/z = 29   | m/z = 28  |
|--------|--|------------------------------------|----------------------------------|--|--|--------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|--------------------------------|--|---|
|        | CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> O <sup>+</sup> H | CH <sub>3</sub> CHO <sup>+</sup> H | CH <sub>3</sub> CHO <sup>+</sup> | C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> | C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O <sup>+</sup> | C <sub>2</sub> HO <sup>+</sup> | CH <sub>3</sub> O <sup>+</sup> H | CH <sub>2</sub> O <sup>+</sup> H | CH <sub>2</sub> O <sup>+</sup> | CO <sup>+</sup> H or<br>C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup> | CO <sup>+</sup> or C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> <sup>+</sup> |
| 10     | 0.000  | 0.000                              | 0.000                            | 0.000  | 0.000  | 0.000                          | 0.000                            | 0.000                            | 0.000                          | 0.000  | 0.000   |
| 15     | 0.147  | 0.242                              | 0.008                            | 0.003  | 0.001  | 0.000                          | 0.041                            | 0.337                            | 0.017                          | 0.010  | 0.016   |
| 20     | 0.308  | 0.626                              | 0.019                            | 0.033  | 0.002  | 0.000                          | 0.096                            | 1.294                            | 0.069                          | 0.107  | 0.074   |
| 25     | 0.409  | 0.854                              | 0.029                            | 0.085  | 0.009  | 0.001                          | 0.131                            | 1.967                            | 0.110                          | 0.233  | 0.133   |
| 30     | 0.471  | 0.974                              | 0.036                            | 0.131  | 0.026  | 0.003                          | 0.154                            | 2.332                            | 0.138                          | 0.345  | 0.179   |
| 35     | 0.510  | 1.039                              | 0.039                            | 0.157  | 0.043  | 0.008                          | 0.168                            | 2.529                            | 0.153                          | 0.425  | 0.210   |
| 40     | 0.535  | 1.076                              | 0.041                            | 0.172  | 0.052  | 0.012                          | 0.177                            | 2.639                            | 0.161                          | 0.476  | 0.229   |
| 45     | 0.550  | 1.097                              | 0.042                            | 0.180  | 0.058  | 0.016                          | 0.184                            | 2.704                            | 0.166                          | 0.509  | 0.243   |
| 50     | 0.560  | 1.109                              | 0.042                            | 0.184  | 0.061  | 0.017                          | 0.188                            | 2.740                            | 0.168                          | 0.528  | 0.249   |
| 55     | 0.565  | 1.110                              | 0.042                            | 0.187  | 0.062  | 0.019                          | 0.191                            | 2.755                            | 0.168                          | 0.540  | 0.254   |
| 60     | 0.567  | 1.109                              | 0.042                            | 0.188  | 0.064  | 0.020                          | 0.192                            | 2.762                            | 0.169                          | 0.547  | 0.256   |
| 65     | 0.567  | 1.105                              | 0.042                            | 0.188  | 0.064  | 0.021                          | 0.193                            | 2.761                            | 0.167                          | 0.550  | 0.256   |
| 70     | 0.566  | 1.098                              | 0.042                            | 0.187  | 0.064  | 0.021                          | 0.193                            | 2.753                            | 0.166                          | 0.550  | 0.255   |
| 75     | 0.564  | 1.090                              | 0.041                            | 0.185  | 0.063  | 0.022                          | 0.194                            | 2.740                            | 0.165                          | 0.547  | 0.253   |
| 80     | 0.562  | 1.080                              | 0.041                            | 0.183  | 0.063  | 0.022                          | 0.194                            | 2.723                            | 0.163                          | 0.543  | 0.249   |
| 85     | 0.557  | 1.070                              | 0.040                            | 0.182  | 0.062  | 0.021                          | 0.193                            | 2.704                            | 0.161                          | 0.540  | 0.246   |
| 90     | 0.551  | 1.058                              | 0.040                            | 0.179  | 0.061  | 0.021                          | 0.192                            | 2.686                            | 0.160                          | 0.534  | 0.242   |
| 95     | 0.544  | 1.046                              | 0.039                            | 0.177  | 0.060  | 0.021                          | 0.191                            | 2.668                            | 0.158                          | 0.527  | 0.239   |
| 100    | 0.536  | 1.031                              | 0.039                            | 0.175  | 0.058  | 0.021                          | 0.190                            | 2.644                            | 0.156                          | 0.520  | 0.235   |

**Tabela 5.3 (continuação)**

| E (eV) | m/z = 27                                   | m/z = 26                                   | m/z = 25                      | m/z = 24                    | m/z = 16  | m/z = 15                     | m/z = 14                     | m/z = 13        | m/z = 12       | Total |
|--------|--|--|-------------------------------|-----------------------------|---|------------------------------|------------------------------|-----------------|----------------|-------|
|        | C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> <sup>+</sup> | C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> <sup>+</sup> | C <sub>2</sub> H <sup>+</sup> | C <sub>2</sub> <sup>+</sup> | O <sub>2</sub> <sup>+</sup> or CH <sub>4</sub> <sup>+</sup> | CH <sub>3</sub> <sup>+</sup> | CH <sub>2</sub> <sup>+</sup> | CH <sup>+</sup> | C <sup>+</sup> |       |
| 10     | 0.000                                      | 0.000                                      | 0.000                         | 0.000                       | 0.000   | 0.000                        | 0.000                        | 0.000           | 0.000          | 0.000 |
| 15     | 0.001                                      | 0.006                                      | 0.000                         | 0.000                       | 0.000   | 0.001                        | 0.000                        | 0.000           | 0.000          | 0.829 |
| 20     | 0.075                                      | 0.024                                      | 0.000                         | 0.000                       | 0.003   | 0.020                        | 0.001                        | 0.000           | 0.000          | 2.752 |
| 25     | 0.208                                      | 0.045                                      | 0.003                         | 0.000                       | 0.008   | 0.073                        | 0.005                        | 0.000           | 0.000          | 4.304 |
| 30     | 0.318                                      | 0.073                                      | 0.004                         | 0.001                       | 0.012   | 0.145                        | 0.019                        | 0.001           | 0.000          | 5.361 |
| 35     | 0.389                                      | 0.106                                      | 0.008                         | 0.001                       | 0.015   | 0.200                        | 0.044                        | 0.006           | 0.001          | 6.049 |
| 40     | 0.432                                      | 0.133                                      | 0.013                         | 0.002                       | 0.017   | 0.234                        | 0.068                        | 0.013           | 0.003          | 6.487 |
| 45     | 0.458                                      | 0.151                                      | 0.019                         | 0.002                       | 0.019   | 0.256                        | 0.085                        | 0.020           | 0.005          | 6.763 |
| 50     | 0.474                                      | 0.162                                      | 0.023                         | 0.003                       | 0.020   | 0.271                        | 0.096                        | 0.026           | 0.007          | 6.929 |
| 55     | 0.483                                      | 0.169                                      | 0.026                         | 0.004                       | 0.021   | 0.281                        | 0.104                        | 0.030           | 0.009          | 7.021 |
| 60     | 0.487                                      | 0.172                                      | 0.028                         | 0.005                       | 0.022   | 0.287                        | 0.110                        | 0.033           | 0.010          | 7.070 |
| 65     | 0.489                                      | 0.174                                      | 0.030                         | 0.005                       | 0.022   | 0.292                        | 0.115                        | 0.036           | 0.011          | 7.087 |
| 70     | 0.488                                      | 0.175                                      | 0.031                         | 0.006                       | 0.023   | 0.294                        | 0.118                        | 0.038           | 0.012          | 7.079 |
| 75     | 0.484                                      | 0.174                                      | 0.032                         | 0.006                       | 0.023   | 0.295                        | 0.120                        | 0.039           | 0.013          | 7.051 |
| 80     | 0.479                                      | 0.173                                      | 0.033                         | 0.006                       | 0.023   | 0.294                        | 0.121                        | 0.041           | 0.013          | 7.005 |
| 85     | 0.472                                      | 0.170                                      | 0.033                         | 0.007                       | 0.023   | 0.291                        | 0.121                        | 0.042           | 0.014          | 6.947 |
| 90     | 0.465                                      | 0.167                                      | 0.033                         | 0.007                       | 0.023   | 0.289                        | 0.120                        | 0.042           | 0.014          | 6.884 |
| 95     | 0.458                                      | 0.164                                      | 0.032                         | 0.007                       | 0.023   | 0.285                        | 0.119                        | 0.042           | 0.015          | 6.815 |
| 100    | 0.450                                      | 0.160                                      | 0.032                         | 0.007                       | 0.023   | 0.282                        | 0.118                        | 0.043           | 0.015          | 6.735 |

## 5.5 - Limiares de energia de formação de íon.

Os limiares de energia de formação de fragmentos iônicos do etanol foram obtidos considerando a lei de Wannier [36]. Portanto, seguindo o mesmo procedimento apresentado no capítulo 4 para o metanol, foram obtidos os limiares de energia de formação de fragmentos do etanol de massas variando na região de 12 – 46, apresentados na Tabela 5.4 em comparação com dados da literatura.

**Tabela 5. 4.** Limiares de energia de formação de íons do etanol, em (eV), com uma incerteza de  $\pm 0.5$  eV.

| Massa (u.m.a.) | Presente trabalho | NIST [35]  | Cummings & Bleakney [20]              | Zavilopulo e cols. [19]                |
|----------------|-------------------|--|---------------------------------------|--|
| 12             |                   | 22.9 <sup>a</sup>  |                                       | 23.07                                  |
| 14             |                   |  | 16.5                                  |  |
| 15             | 14.0              | 14.70 <sup>b</sup>   | 15.5                                  | 14.62                                  |
| 16             |                   | 21.7 <sup>a</sup> (O <sup>+</sup> )  |                                       | 21.56                                  |
| 26             | 11.3              |  | 14.1                                  |  |
| 27             | -                 | 14.7 <sup>c</sup>  | 14.5                                  |  |
| 28             | 10.5              | 12.0 <sup>d</sup> (C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> )                                 | 11.3 (C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ) | 12.55 (C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ) |
| 29             | 12.1              |  |                                       | 12.35                                  |
| 30             | 10.3              |  | 12.8                                  | 11.60                                  |
| 31             | 10.7              | 11.25 <sup>d</sup> , 11.40 <sup>e</sup> , 11.30 <sup>f</sup>                       | 11.3                                  | 11.18                                  |
| 32             | 10.8              |  |                                       |  |
| 42             | 9.6               |  |                                       |  |
| 43             | 9.8               | 14.5 <sup>c</sup>  |                                       |  |
| 44             | 10.1              | ~ 10.45 <sup>g</sup>   | 11.4                                  |  |
| 45             | 10.5              | 10.78 <sup>d</sup> , 10.6 <sup>h</sup> , 10.67 <sup>f</sup> , 10.75 <sup>i</sup> , | 11.0                                  |  |
| 46             | 10.4              | 10.48  | 11.3                                  |  |

a- [54], b- [55], c- [47], d- [44], e- [42], f- [45], g- [56], h- [40], i- [57].

# Capítulo 6

## Conclusão e perspectivas futuras

---

Neste trabalho foi desenvolvido um estudo dos processos de ionização e fragmentação iônica dos álcoois metanol e etanol, provenientes da colisão de elétrons, utilizando a espectroscopia de massa.

O estudo foi realizado utilizando em Espectrômetro de Massa Quadrupolar HIDEN que cobre a faixa de massa até 300 u.m.a. A calibragem do equipamento foi feita através do gás argônio, que possui dados espectrais bem estabelecidos na literatura. Os testes envolveram a verificação do sinal de fundo, espectro de massa e curvas de eficiência de ionização do argônio, a verificação do funcionamento do aparelho, assim como ajustes necessários para a sua eficiente utilização. O gás argônio foi usado também para se obter a resolução da energia do feixe de elétrons, permitindo a obtenção de limiares de ionização, através de ajustes da equação de Wannier na curva de eficiência de fragmentação iônica.

Foram obtidos espectros de massas do metanol e etanol para a energia de impacto de elétrons de 70 eV e dados de SCIT e SCIP do metanol e etanol para formação da grande maioria dos cátions observados nestes espectros. As SCIT para ambos metanol e etanol apresentaram uma boa concordância com resultados da literatura, sendo esta considerada excelente em comparação aos cálculos de Vinodkumar *e cols.* [17] para baixas energias. O presente trabalho apresentou uma diminuição ligeiramente mais rápida da SCIT para energias acima de 60 eV para o metanol e 40 eV para o etanol. Entretanto, este fato foi justificado pela não inclusão da SCIP correspondente a  $H^+$  e  $H_2^+$ , como mostrado no capítulo 4 e 5. As SCIP para o metanol foram comparadas com Srivastava *e cols.* [13] e Pal [16], além da comparação de grupos de massas apresentados por Rejoub *e cols.* [14]. No caso do etanol as comparações de SCIP só foram realizadas pelos grupos de massas apresentados por Rejoub *e cols.* [14], por não existirem na literatura dados individuais para o etanol. Além disso, foram gerados os limiares de energias de ionização e formação de fragmentos iônicos, que apresentando boa concordância com os dados presentes na literatura.

Dado o nível de concordância entre os resultados aqui apresentados e os registros da literatura, é estabelecido uma confiabilidade dos resultados obtidos com este aparelho, tanto para o presente trabalho quanto para futuros estudos.

Pelo nosso conhecimento, apresentados pela primeira vez, valores de seções de choque de ionização parcial para os fragmentos individuais do etanol. Estes dados são importante pois carregam a informações sobre a probabilidade de formação dos cátions para vários valores de energia dos elétrons, e portanto, podem ser utilizados em modelagens do processo de ignição em automóveis contribuindo para o aumento de sua

eficiência. Assim o presente trabalho colaborou para a criação de uma base de dados confiáveis de interação de elétrons com álcoois.

Como perspectivas futuras, este aparelho será utilizado para estudos de ressonâncias em álcoois, isto a captura eletrônica, com a detecção de ânions. Será aplicado o canhão de elétrons de baixas energias monocromatizados, melhorando a resolução energética do aparelho, e também instalando um estágio de extração em frente a região de colisão para extração do alvo e fragmentos carregados.

# Referências

---

1. L. M. Farias *e cols.* *Revista Liberato, Novo Hamburgo* (2011) **12** 01.
2. A. R. Sousa. *Tecnologia e Meio Ambiente*. Inhumas, 2012.
3. A. Fornaro. *Rev. USP* (2006) **70** 78.
4. C. Szmytkowski *e cols.* *J. Phys. B At. Mol. Opt. Phys.* (1995) **28** 4291.
5. D. G. M. Silva *e cols.* *J. Phys. B At. Mol. Opt. Phys.* (2010) **43** 015201.
6. X.-M. Tan *e cols.* *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms* (2011) **269** 1094.
7. M. Vinodkumar *e cols.* *J. Phys. Conf. Ser.* (2008) **115** 012013.
8. M. Vinodkumar *e cols.* *Phys. Rev. A* (2013) **87** 012702.
9. M.-T. Lee *e cols.* *J. Chem. Phys.* (2012) **136** 114311.
10. D. Bouchiha *e cols.* *J. Phys. B At. Mol. Opt. Phys.* (2007) **40** 1259.
11. M. A. Khakoo *e cols.* *Phys. Rev. A* (2008) **77** 042705.
12. R. T. Sugohara *e cols.* *Phys. Rev. A* (2011) **83** 032708.
13. S. K. Srivastava *e cols.* *J. Geophys. Res.* (1996) **101** 26155.
14. R. Rejoub *e cols.* *J. Chem. Phys.* (2003) **118** 1756.
15. J. E. Hudson *e cols.* *Phys. Chem. Chem. Phys.* (2003) **5** 3162.
16. S. Pal *Chem. Phys.* (2004) **302** 119.
17. M. Vinodkumar *e cols.* *Int. J. Mass Spectrom.* (2011) **305** 26.
18. K. M. Douglas *e cols.* *J. Chem. Phys.* (2009) **131** 224305.
19. A. N. Zavilopulo *e cols.* *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms* (2005) **233** 302.
20. C. S. Cummings *e cols.* *Phys. Rev.* (1940) **58** 787.
21. K. Varela *e cols.* *J. Phys. B At. Mol. Opt. Phys.* (2015) **48** 115208.
22. H. Deutsch *e cols.* *J. Phys. Chem. a* (1998) **102** 8819.
23. C. H. Hocart, in *Comprehensive Natural Products II* (Elsevier, 2010) **9** 327.
24. F. J. Holler. *Princípios de Análise Instrumental*. 6ª ed. Porto Alegre: Bookman, 2009.
25. P. Porto. 2006. Otimização da análise isotópica de  $^{235}\text{U}$  utilizando-se a técnica de espectrometria de massas por quadrupolo. Dissertação (Mestrado em Ciências na Área de tecnologia nuclear) - Instituto de pesquisas energéticas e nucleares, São Paulo.
26. G. Wang. 1991. Performance of a Quadrupole Mass Filter and its Application for Ionization Potential Measurements. Thesis (Master of Science) - Department of Physics McGill University, Montreal.

27. D. R. Denison, *J. Vac. Sci. Technol.* (1971) **8** 266.
28. P. E. Miller *e cols.* *J. Chem. Educ.* (1986) **63** 617.
29. W. E. Boyce & R. C. DiPrima. *Equações Diferenciais Elementares e Problemas de Valores de Contorno*. 8ª ed. LTC. 2010.
30. H. Singh *e cols.* *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.* (2000) **18** 299.
31. Hiden Analytical: [http:// www.hidenanalytical.com/en/](http://www.hidenanalytical.com/en/).
32. R. Rejoub *e cols.* *Phys. Rev. A* (2002) **65** 1.
33. Álcool metílico: <http://sites.ffclrp.usp.br/cipa/fispq/Metanol.pdf>.
34. Sigma Aldrich: [http:// www.sigmaaldrich.com/brazil.html](http://www.sigmaaldrich.com/brazil.html).
35. NIST Chemistry WebBook.
36. I. Linert *e cols.* *Eur. Phys. J. D* (2012) **66** 20.
37. E. Szot *e cols.* *Vacuum* (2013) **90** 141.
38. M. Dampc *e cols.* *J. Phys. B At. Mol. Opt. Phys.* (2011) **44** 055206.
39. G. H. Wannier, *Phys. Rev.* (1953) **90** 817.
40. B. G. Mishchanchuk *e cols.* *Teor. Eksp. Khim.* (1982) **18** 307.
41. S. H. Allam *e cols.* *Egypt. J. Phys.* (1982) **13** 167.
42. E. T. M. Selim *e cols.* *Indian J. Pure Appl. Phys.* (1981) **19** 977.
43. C. Lifshitz *e cols.* *Israel J. Chem.* (1969) **7** 391.
44. R. D. Bowen *e cols.* *Org. Mass Spectrom.* (1984) **19** 379.
45. F. P. Lossing *e cols.* *J. Am. Chem. Soc.* (1977) **99** 7526.
46. C. D. Finney *e cols.* *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.* (1972) **9221**.
47. L. Friedman *e cols.* *J. Chem. Phys.* (1957) **27** 613.
48. S. S. Friedland *e cols.* *J. Phys. Chem.* (1956) **60** 815.
49. R. I. Reed *e cols.* *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* (1956) **55** 876.
50. R. P. Carvalho & J. C. H. Gutiérrez, *O automóvel na visão da física*. 1ª ed. Autêntica . 2013.
51. S. José *e cols.* *UNOPAR Cient. Exatas Tecnol., Londrina*, (2008) **7** 45.
52. Álcool etílico: <http://sites.ffclrp.usp.br/cipa/fispq/Etanol.pdf>.
53. E. Szot *e cols.* *Acta Phys. Pol. A* (2013) **123** 797.
54. A. N. Stepanov *e cols.* *Russ. J. Phys. Chem.* (1988) **22** 81.
55. M. A. Haney *e cols.* *J. Chem. Soc. Faraday Trans* (1969) **65** 1794.
56. J. L. Holmes *e cols.* *J. Phys. Chem.* (1976) **80** 2860.
57. B. H. Solka *e cols.* *J. Phys. Chem.* (1974) **78** 1268.