



**Universidade Federal de Juiz de Fora**

**Departamento de Física**

**Fragmentação Iônica por Impacto de Elétrons  
do 1-Butanol**

**Raony Antonio de Almeida Amorim**

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

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

Juiz de Fora

2018

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

Amorim, Raony Antonio de Almeida.

Fragmentação Iônica por Impacto de Elétrons do 1-Butanol / Raony Antonio de Almeida Amorim. -- 2018.  
72 p. : il.

Orientadora: Maria Cristina Andreolli Lopes

Dissertação (mestrado acadêmico) - Universidade Federal de Juiz de Fora, Instituto de Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação em Física, 2018.

1. Seções de Choque de Ionização. 2. Fragmentação. 3. Limiares de Ionização. 4. 1-Butanol. I. Lopes, Maria Cristina Andreolli, orient. II. Título.


**Raony Antonio de Almeida Amorim**

**"Fragmentação Iônica por Impacto de Elétrons do 1-Butanol."**

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

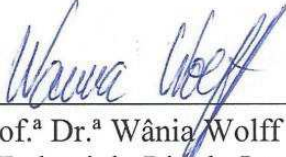
Aprovada em 31 de julho de 2018.

**BANCA EXAMINADORA**



---

Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Maria Cristina Andreolli Lopes - Orientadora  
Universidade Federal de Juiz de Fora



---

Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Wânia Wolff  
Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ



---

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

*“Trabalhe duro e em silêncio.  
Deixe que seu sucesso faça barulho”*  
Dale Carnegie

Dedico este trabalho à minha orientadora Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Maria Cristina Andreolli Lopes, à minha mãe Odinéia V. de Almeida Amorim, aos familiares e aos meus amigos, cujo apoio foi extremamente importante.

# Agradecimentos

Primeiramente agradeço à minha família, que é a minha maior fonte de inspiração, força e determinação. Em especial à minha mãe por cultivar a minha curiosidade sobre o mundo desde criança.

Agradeço imensamente à minha orientadora Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Maria Cristina Andreolli Lopes pela orientação deste trabalho, pela oportunidade, por toda paciência, por toda dedicação e por todo conhecimento transmitido a mim.

Aos colegas de trabalho do LEAM (Laboratório de Espectroscopia Atômica e Molecular), em especial ao meu amigo Wesley, que foi quem mais convivi.

Aos pesquisadores estrangeiros Daryl Jones, Michael Brunger, Gustavo Garcia e Kate Nixon, pela colaboração neste 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 infraestrutura disponibilizada.

Agradeço a todos os professores com quem tive contato e que contribuíram para o meu amadurecimento científico.

Agradeço também aos meus amigos, os quais dividi muitos momentos nessa jornada que jamais esquecerei. Todas as longas horas de estudos, longos debates sobre ciência e sobre a vida, certamente contribuíram para o meu desenvolvimento como pessoa e como cientista.

À CAPES pela bolsa de mestrado.

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

Agradeço à Deus, à maneira que acredito, por todo suporte espiritual e mental.

# Sumário

---

Lista de Figuras .....	v
Lista de Tabelas .....	viii
Capítulo 1 - Introdução.....	1
Capítulo 2 - Espectrometria de Massa.....	6
2.1 - Colisões entre elétrons e alvos moleculares .....	6
2.2 - Um Breve Histórico da Espectrometria de Massa.....	9
2.3 - Princípios da Espectrometria de Massas .....	10
2.4 - Fonte de ionização por impacto de elétrons.....	11
2.2.2 - Analisador de Massas Quadrupolar .....	12
2.2.3 - Detector.....	13
2.2.4 - O Espectro de Massa.....	14
Capítulo 3 - Aspectos Experimentais .....	16
3.1 - Introdução.....	16
3.2 - Câmara e sistema de alto vácuo.....	17
3.3 - Espectrômetro de Massa.....	19
3.3.1 - Unidade de interface do Espectrômetro de Massas ( <i>Mass Spectrometer Interface Unit</i> - MSIU).....	20
3.3.2 - Cabeça de Radiofrequência ( <i>RF Head</i> ) .....	20
3.3.3 - <i>Energy Pulse Ion Counter</i> (EPIC) .....	21
3.4 - Processo de admissão da amostra no espectrômetro .....	23
3.4.1 - Purificação da mostra pelo processo <i>Freeze Pump</i> .....	23
3.4.2 - Sistema de inserção de amostra no espectrômetro.....	24
Capítulo 4 - Estudo da Fragmentação do 1-butanol .....	26
4.1 - Estudo do 1-butanol.....	26

4.2 O Espectro de Massa do 1- butanol .....	35
4.3 - Seções de Choque de Ionização Parciais (SCIP) para o 1-butanol .....	37
4.4 - Seção de Choque de Ionização Total.....	41
4.5- Limiares de energia de formação de fragmentos iônicos do 1-butanol.....	43
Capítulo 5 - Conclusão e Perspectivas Futuras .....	51
Referências Bibliográficas.....	53



## Lista de Figuras

---

<b>Figura 1.1:</b> Isômeros do butanol [14].	3
<b>Figura 2.1.</b> Diagrama representativo da colisão entre um elétron e com uma molécula.	7
<b>Figura 2.2.</b> Esquema representativo das 4 partes principais de um espectrômetro de massas.	10
<b>Figura 2.3.</b> Um espectrômetro de massas quadrupolar [84].	13
<b>Figura 2.4.</b> Diagrama de funcionamento de um multiplicador de elétrons secundários, quando um íon $AB^+$ atinge a entrada do detector. Fonte:( <a href="http://www.wikiwand.pt/Espectrometria_de_massa">www.wikiwand.pt/Espectrometria_de_massa</a> )	14
<b>Figura 2.5.</b> Espectro de massa do argônio. Fonte:NIST( <a href="http://webbook.nist.gov/chemistry">http://webbook.nist.gov/chemistry</a> )	15
<b>Figura 3.1.</b> Vista geral do espectrômetro de impacto de elétrons do LEAM , onde está instalado o espectrômetro de massas. Nesta fotografia pode-se observar claramente a cabeça de radiofrequência do EM localizada o topo da câmara de alto vácuo e as linhas de gás para introdução das amostras no aparelho.	17
<b>Figura 3.2.a)</b> Diagrama dos principais componentes da câmara de vácuo.	18
<b>Figura 3.2.b)</b> Diagrama de uma seção transversal da câmara de vácuo.	18
<b>Figura 3.3.</b> Diagrama do Espectrômetro de Massa Quadrupolo HIDEN.	19
<b>Figura 3.4.</b> Interface do software de controle do EM HIDEN.	20
<b>Figura 3.5.</b> Diagrama dos componentes internos do EPIC.	21
<b>Figura 3.6.</b> Diagrama do processo de ionização das moléculas de um gás por meio do impacto de elétrons produzidos por um filamento. [69].	22
<b>Figura 3.7.</b> Processo de purificação chamado de <i>Freeze pump</i> . Este processo é realizado utilizando a linha de gás e bomba de vácuo do espectrômetro.	23
<b>Figura 3.8.</b> Diagrama do sistema de admissão da amostra entro da câmara.	24
<b>Figura 3.9.</b> Linha de entrada de gás no espectrômetro de massas utilizado no LEAM.	25

**Figura 4.1.** Fórmula estrutural e espacial do 1-butanol  $C_4H_{10}O$   
Fonte:<https://truthweek.com/2018/03/08/global-1-butanol-market-2018-kyowahakko-basf-sinopec-oxeagroup-sasollimited-formosaplasticgroup/> .....26

**Figura 4.2:** Dependências lineares entre a pressão utilizada e a corrente de elétrons incidente e o sinal iônico detectado. As linhas sólidas representam um ajuste linear aos pontos de dados experimentais. **a)** Dependência linear das contagens dos íons detectadas com corrente eletrônica incidente para os cations  $m/z = 31, 41, 56$  u.m.a. **b)** Dependência linear das contagens de íons detectadas com pressão para os cátions  $m/z = 56, 41, 32$  u.m.a.....28

**Figura 4.3:** Espectro de massa dos cátions gerados a partir da ionização por impacto de elétrons de 1-butanol usando elétrons incidentes de 70 eV. As barras de erro representam o desvio padrão na  $m/z$  medida e a incerteza na SCIT de [15].....29

**Figura 4.4:** Espectro de massa absoluto dos cátions gerados a partir da ionização por impacto do metanol, etanol, 1-propanol e 1-butanol usando elétrons incidentes de 70 eV, **(a)** para massas na faixa de 12-19 u.m.a., **(b)** para massas no intervalo 28-32 u.m.a., **(c)** para massas no intervalo 41-46 u.m.a. e **(d)** para massas no intervalo 55-60 u.m.a.....32

**Figura 4.5:** Seções de choque de ionização parciais para os fragmentos de massa 12 u.m.a, 15, u.m.a., 32 u.m.a., 44 u.m.a., 45 u.m.a., 46 u.m.a., 60 u.m.a. e 74 u.m.a.....33

**Figura 4.6:** Seções de choque de ionização parciais para os fragmentos de massa 27 u.m.a, 28 u.m.a., 29 u.m.a., 31 u.m.a., 41 u.m.a., 42 u.m.a., 43 u.m.a. e 56 u.m.a.....33

**Figura 4.7:** Seções de choque de ionização parciais para os fragmentos de massa 26 u.m.a, 33 u.m.a., 39 u.m.a., 40 u.m.a., 55 u.m.a., 57 u.m.a. e 73 u.m.a.....34

**Figura 4.8:** Seções de choque de ionização parciais para os fragmentos de massa 30 u.m.a, 47 u.m.a., 52 u.m.a., 53 u.m.a., 54 u.m.a., 58 u.m.a., 59 u.m.a e 72 u.m.a.....34

**Figura 4.9:** Seções de choque de ionização parciais para os fragmentos de massa 13 u.m.a, 14 u.m.a., 25 u.m.a., 37 u.m.a., 38 u.m.a., 50 u.m.a. e 51 u.m.a.....35

**Figura 4.10.** Seção de choque de ionização total (SCIT) para ionização por impacto de elétrons para o 1-butanol obtido neste trabalho. Nossa SCIT experimental foi obtido levando em conta a soma de 38 cátions, representando 96,6% dos cátions medidos pelo espectro de massa.....41

**Figura 4.11:** Comparação das seções de choque de ionização totais por impacto de elétrons com energia na faixa de 10 a 100eV para o metanol, etanol, 1-propanol e 1-butanol.....43

**Figura 4.12.** Alguns limiares de energia de fragmentação para alguns íons de massa 15 u.m.a., 28 u.m.a., 29 u.m.a. e 41 u.m.a.....49

**Figura 4.13.** Alguns limiares de energia de fragmentação para alguns íons de massa 45 u.m.a., 44 u.m.a., 53 u.m.a. e 50 u.m.a.....49

**Figura 4.14.** Alguns limiares de energia de fragmentação para alguns íons de massa 74 u.m.a., 57 u.m.a., 47 u.m.a. e 26 u.m.a.....50

## Lista de Tabelas

---

**Tabela 4.1.** Características Físico-Químicas do 1-butanol.

Fonte:[http://sistemasinter.cetesb.sp.gov.br/produtos/ficha\\_completa1.asp?consulta=%C1LCOOL%20sec%20-%20BUT%CDLICO](http://sistemasinter.cetesb.sp.gov.br/produtos/ficha_completa1.asp?consulta=%C1LCOOL%20sec%20-%20BUT%CDLICO).....27

**Tabela 4.2:** Abundância relativa dos cátions gerados pelo impacto de elétrons do 1-butanol usando uma energia de elétrons de 70 eV. As abundâncias relativas são expressas em relação ao cátion mais abundante, isto é, 31 u.m.a.. .....30

**Tabela 4.3:** Seções de choque de ionização parciais (SCIP) dos cátions gerados por impacto de elétrons do 1-butanol usando energia do elétron de 70 eV. Os dados foram comparados com os dados do metanol [65], etanol [65] e 1-propanol [67].....31

**Tabela 4.4:** Seções de choque de ionização parciais absolutas ( $\times 10^{-16}$  cm<sup>2</sup>) para fragmentos gerados por impacto de elétrons com energia entre 10 eV a 100 eV. A incerteza sobre os dados apresentados abaixo inclui a incerteza nas medições do espectro de massa e o erro na normalização para os dados absolutos de Hudson *e cols.* [14]. As incertezas nas SCIP são apresentadas entre parênteses e as unidades de massa de cada fragmento estão em u.m.a.....39

**Tabela 4.5:** Limiares de ionização em eV e expoentes de Wannier ( $p$ ), determinados para 36 cátions do 1-butanol formados durante o processo de fragmentação por impacto de elétrons.....48

## RESUMO

Neste trabalho foram realizadas medidas experimentais dos cátions produzidos por ionização por impacto de elétrons para o isômero primário do butanol, usando um Espectrômetro de Massa Quadrupolo Hiden (EPIC 300), equipado com uma cabeça de RF capaz de medir massas até 300 u.m.a. (EPIC 300), com resolução de 1 u.m.a.. Este aparelho tem um estágio de ionização e, portanto, pode ser operado em um modo de análise de gás residual (RGA), que foi utilizado nesta investigação. O espectro de massa registrado para energia eletrônica incidente de 70 eV, normalizado e colocado em escala absoluta, revelou a probabilidade relativa de formar 76 cátions diferentes por ionização direta ou ionização dissociativa de 1-butanol. As abundâncias relativas dos cátions formados neste estudo, compararam-se razoavelmente bem com os valores correspondentes relatados na literatura. Seções de choque de ionização parciais (SCIP) individuais para os 38 principais fragmentos catiônicos observados, medidos na região de energias de elétrons de 10 - 100 eV, também foram obtidas pela primeira vez neste trabalho. Seções de Choque de Ionização Totais (SCIT) foram geradas pela adição das SCIP dos 38 fragmentos catiônicos do 1-butanol, que representam 96,6% dos cátions medidos no espectro de massa. Nossos dados experimentais foram comparados com dados experimentais de Hudson *e cols.* e dados teóricos obtidos pelo método BEB, calculados nos níveis de aproximação OVGf. Uma boa concordância entre as SCITs medidas e os resultados da literatura foi encontrada. Além disso, foram determinadas as energias de surgimento (*appearance energies* - AEs) e expoentes de Wannier para 36 dos 38 fragmentos catiônicos principais observados em nossos experimentos, a maioria delas pela primeira vez. Foi encontrada uma boa concordância de nossas AEs com os dados disponíveis na literatura. SCIP absolutas dos álcoois primários de C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub> foram comparadas para a energia eletrônica incidente de 70 eV. Algumas diferenças na SC dos cátions foram encontradas fornecendo mais conhecimento sobre o processo de fragmentação nesta energia. Este estudo contribuiu com novos dados experimentais necessários para entender melhor o processo de ignição na literatura, a fim de fornecer a utilização eficiente de 1-butanol como combustível.

Palavras-chave: Seções de Choque de Ionização, Fragmentação, Limiares de Ionização, 1-butanol

## ABSTRACT

In this work, experimental measurements of the cations produced by electron impact ionization to the primary isomers of butanol were carried out using a Hiden Quadrupole Mass Spectrometer (EPIC 300), equipped with an RF head capable of measuring masses up to 300 amu (EPIC 300), with a resolution of 1 amu. This apparatus has an ionization stage and therefore can be operated in a residual gas analysis (RGA) mode, which was used in this investigation. The mass spectrum recorded for incident electronic energy of 70 eV, normalized and placed on an absolute scale, revealed the relative probability of forming 76 different cations by direct ionization or dissociative ionization of 1-butanol. The relative abundances of the cations formed in this study compare reasonably well with the corresponding values reported in the literature. Individual partial ionization cross sections (PICS) for the 38 major cationic fragments observed, measured in the region of electron energies of 10 - 100 eV, were also obtained for the first time in this work. Total Ionization Cross Sections (TICS) were generated by the addition of the PICSs from the 38 cationic fragments of 1-butanol, which represent 96.6% of the measured cations in the mass spectrum. Our experimental data were compared with experimental data from Hudson *et al.* and theoretical data obtained by the BEB method, calculated at the OVGf approach levels. A good agreement between the TICSs measured and the results of the literature was found. In addition, the appearance energies (AEs) and Wannier exponents were determined for 36 of the 38 major cationic fragments observed in our experiments, most of them for the first time. We found a good agreement of our AEs with the data available in the literature. Absolute PICSs of the primary alcohols from C<sub>1</sub> to C<sub>4</sub> were compared for the incident electronic energy of 70 eV. Some differences in the CS of the cations were found, providing more knowledge about the fragmentation process in this energy. This study contributed with new experimental data needed to better understand the ignition process in order to provide efficient use of 1-butanol as a fuel.

Keywords: Cross Section, Fragmentation, Appearance Energy, 1-butanol

# Capítulo 1

## Introdução

---

A ionização de moléculas por impacto elétrons é relevante para uma ampla gama de aplicações [1], incluindo plasmas, ciência atmosférica, fusão magnética, física de radiação e astrofísica (por exemplo, [2-5]). Além dessas aplicações, a ionização por impacto de elétrons dos álcoois primários é muito importante devido à possibilidade de que esses álcoois sejam usados como biocombustível em motores de combustão interna em veículos automotores. Há muitas vantagens em usar álcoois para substituir os combustíveis fósseis, uma vez que trata-se de um biocombustível e sua combustão agride menos o meio ambiente que os combustíveis derivados de petróleo [3, 6].

Os combustíveis fósseis são uma parte essencial de nossas vidas, com aplicações significativas nas indústrias, geração de energia e transporte. Embora a utilização dessas fontes de energia tenha sido muito importante para o desenvolvimento da humanidade, nossa dependência de combustíveis fósseis tem sido cada vez mais questionada na última década [6, 7]. Entre as questões levantadas sobre seu uso intensivo, estão a emissão de gases de efeito estufa e o impacto ambiental envolvido em sua produção e uso. Nesse contexto, a pesquisa em biocombustíveis tem se destacado e aprimorada, para permitir a substituição eficiente dos combustíveis fósseis. Como exemplo, podemos citar a investigação do pré-tratamento por plasma da biomassa, como o bagaço da cana-de-açúcar, cascas de arroz e etc. para produção de etanol de segunda geração [3, 5]. Uma das vantagens de se usar plantas como matéria-prima para combustíveis sobre petroquímicos, é que seu uso se torna um processo amplamente neutro em carbono [3]. Este caráter neutro do carbono se deve ao fato de que a quantidade de gás carbônico lançada na atmosfera na queima do combustível renovável, é novamente absorvida no processo de fotossíntese realizado pelas plantas utilizadas como matéria prima do biocombustível, realizando assim um ciclo, o que não ocorre com o combustível de origem fóssil. A utilização dos combustíveis provenientes do petróleo emite na atmosfera poluentes como o CO<sub>2</sub> e o CO que estavam armazenados há milhares de anos em grandes profundidades da terra, contribuindo assim seriamente para o efeito estufa, a chuva ácida entre outros problemas ambientais.

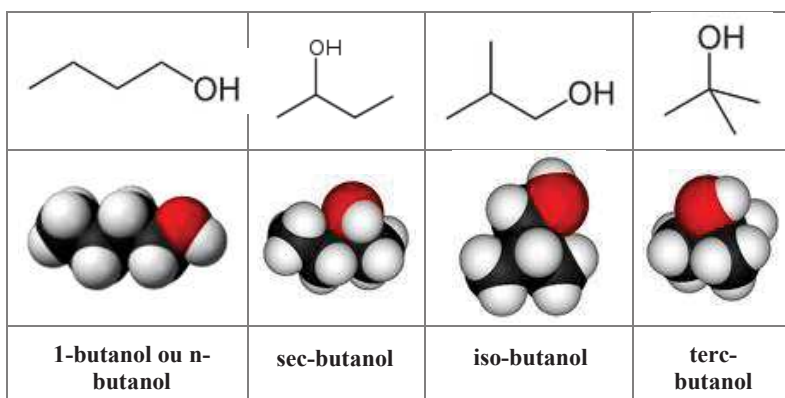
O etanol, o biocombustível mais utilizado e conhecido na atualidade não é o combustível ideal, sendo o butanol um álcool que apresenta inúmeras vantagens sobre ele, a saber:

- (i) O butanol possui características semelhantes a gasolina e ao etanol e portanto, pode-se utilizar a mesma infraestrutura de produção, transporte e comercialização consolidada no país;
- (ii) Sua menor densidade energética que a gasolina, e sua baixa natureza não higroscópica e não corrosiva (que não ocorre com a gasolina e o etanol) minimizam o problema em seu armazenamento e sua distribuição;
- (iii) Por conter baixo teor de oxigênio (22%), sua queima é mais limpa;
- (iv) O fato de possuir uma cadeia de carbono mais longa [9,10] dá-lhe uma densidade de energia maior e torna-o menos volátil que o etanol;
- (v) Sua densidade de energia é de 33 MJ/Kg enquanto a do etanol é de 26,8 MJ/Kg, o que significa que o 1-butanol libera maior energia durante o processo de combustão interna, isto é, com uma mesma quantidade de combustível, um carro percorre uma quantidade de quilometragem maior [9].
- (vi) O 1-butanol, possui maior octanagem (87-104 AKI - ADI, índice antidetonante, dependendo do isômero) [10, 11] comparado ao etanol (99,5 AKI) e próximo ao da gasolina (85-96 AKI). Quanto maior o valor da octanagem, maior é a capacidade do combustível resistir a condições de altas pressões e temperaturas, sem entretanto sofrer uma explosão espontânea. Este fato é bastante importante em motores movidos a combustão interna, uma vez que uma explosão em um estágio anterior a emissão da faísca pela vela de ignição, faz com que o motor perca sua eficiência. Consequentemente, o uso de 1-butanol, em princípio, significa que não há perda de eficiência mecânica [8, 9, 12];
- (vii) A baixa pressão de vapor do butanol faz com que seja um combustível de baixa inflamabilidade. Isso faz com que o butanol seja um combustível potencialmente mais seguro, em comparação com o metanol, o etanol e a gasolina, que são todos inflamáveis e potencialmente explosivos.
- (viii) A temperatura de autoignição 343 °C, mais baixa que a do etanol 434 °C, facilitando a ignição em regiões com baixas temperaturas [16].



O problema com o uso intensivo do 1-butanol como combustível veicular é que ele pode ser produzido a partir de algas manipuladas geneticamente e pela fermentação de biomassa renovável [8, 9, 12, 13], porém ainda não é produzido em escala industrial. Assim, conhecer detalhadamente suas características e potencialidades, tem deixado claro a necessidade de desenvolvimento de mais pesquisas para possibilitar o desenvolvimento de novas tecnologias para sua produção em grande escala e aplicação. Neste contexto se insere o presente trabalho, onde investigamos a interação de elétrons com o 1-butanol.

O butanol possui quatro isômeros: 1-butanol ou n-butanol, iso-butanol, sec-butanol e o terc-butanol, conforme mostra a Figura 1.1.



**Figura 1.1:** Isômeros do butanol [14].

O potencial do 1-butanol para aplicação como combustível econômico tem atraído a atenção da comunidade científica, como mostram os trabalhos teóricos [15-17, 21] e experimentais [12, 15, 20, 21, 18-22] que foram publicados recentemente. Uma investigação experimental e teórica relatando as seções de choque de ionização total absoluta (SCIT) para os isômeros de butanol foi publicada por Hudson *e cols.* [15] na faixa de energia de 16 - 207 eV. Os resultados teóricos de SCIT relatados em seu trabalho foram posteriormente considerados errados, sendo posteriormente atualizados por Bull *e cols.* [23]. Independentemente, Zavilopulo *e cols.* [19] reportaram um estudo de ionização dissociativa de alguns dos álcoois, incluindo a determinação de seções de choque de ionização parcial (SCIP) relativa e espectros de massa (EM) para 1-butanol. Freidel *e cols.* [24] registraram o EM de 69 álcoois incluindo 1-butanol. Outros trabalhos observados na literatura dizem respeito a investigações experimentais [16, 22] e teóricas [16-17] de seções de choque elásticas (SCE), integrais (SCI) e de transferência de momento (SCTM) para isômeros do butanol. Nos estudos publicados por Khakoo *e cols.* [16] para o 1-butanol e por Fedus *e cols.* [22] para iso-butanol, as

SCE do espalhamento de elétrons foram obtidas para a faixa de energia de 1-100 eV e em ângulos de espalhamento de 5 ° a 130 °. Nestes estudos foram derivados dados de SCE e SCTM. Também foi realizado um trabalho com o 1-butanol sobre a captura eletrônica dissociativa (*Dissociative Electron Attachment* - DEA) [25] por Ibănescu e Allan [25] onde observaram a formação de ressonâncias, com a formação dos ânions OH<sup>-</sup> e (M<sup>-1</sup>).

### ***Ionização e Fragmentação Iônica de Moléculas***

A ionização por impacto de elétrons em átomos e moléculas tem sido estudada nos últimos 90 anos e muitas teorias foram desenvolvidas, baseadas no modelo clássico de colisões de elétrons, e também teorias de primeiros princípios para explicar as SCIT. Tradicionalmente, as colisões de elétrons são divididas em duas categorias, as colisões suaves que envolvem grandes valores de parâmetros de impacto de longo alcance, e colisões duras que envolvem colisões de curto alcance e pequenos parâmetros de impacto. A teoria de Mott [28], uma das mais antigas teorias propostas para lidar com este problema, não pode descrever com precisão as colisões suaves entre dois elétrons. Um trabalho importante foi introduzido por Bethe em 1930 [29], usando a aproximação de Born de onda plana (PWBA - *plane-wave Born approximation*) [30] para determinar uma forma precisa da SC de ionização para colisões de alta energia para uma ampla gama de moléculas grandes e pequenas, incluindo radicais e íons positivos. Kim e Rudd em 1994 [31] introduziram o modelo *Binary-Encounter-Bethe* (BEB), combinando a teoria *Binary-Encounter* com as interações de dipolos da teoria de Bethe, para elétrons rápidos espalhados inelasticamente. Atualmente, existem muitos estudos que aplicam a teoria BEB [32-34], a teoria BEB modificada [35, 36] e a teoria BEB relativística [37], para estimar a SCIT devido ao impacto de elétrons. Um excelente resumo recentemente publicado desses esforços pode ser encontrado em Tanaka *e cols.* [25]. Deutsch e Märk (DM) introduziram uma abordagem diferente, conhecida como formalismo DM [38-41], combinando a aproximação de Born-Bethe e a regra de aditividade para calcular seções de choque de ionização absolutas por impacto de elétrons para moléculas tecnologicamente relevantes. Existem vários outros modelos teóricos empregados para investigar as SCIT por impacto de elétrons, incluindo o formalismo de potencial óptico complexo esférico [42-44] e o modelo dos átomos independentes com a regra da aditividade corrigida por interferências (*IAM-SCAR, independent atom model - screening corrected additivity rule*) [45, 46].

Do ponto de vista experimental, os estudos das colisões de elétrons com átomos ou moléculas foram realizadas usando várias técnicas diferentes ao longo dos anos, a fim de obter SC de ionização. Por exemplo, Rapp e Englander-Golden [49] reportaram a SCIT de várias moléculas no limiar a 1000 eV utilizando um tubo de ionização. Além disso, Srivastava *e cols.* [50-52] usaram a técnica de feixes cruzados, isto é, com a aplicação de um feixe de elétrons colidindo com um feixe molecular, associada à técnica de normalização de fluxo relativo, para estimar as SCIP e SCIT de uma ampla

gama de moléculas. Além disso, Nishimura *e cols.* [53] reportaram as SCIT para uma gama de hidrocarbonetos, empregando um método de coletor de íons de placas paralelas, utilizando um feixe de elétrons linear confinado magneticamente. Finalmente, Straub *e cols.* [54-57] estimaram as SCIP para várias moléculas usando um espectrômetro de massa por tempo de voo. Também pode ser observado na literatura, estudos sobre as SCIT e SCIP do impacto de elétrons e limiares de energias (*AE - appearance energies*) da produção de fragmentos iônicos do metanol [15, 19, 58-62], do etanol [15, 19, 59, 61] e do 1-propanol [15, 23, 59, 63], que são o objeto de investigação deste trabalho, porém para o 1-butanol. De fato, nosso grupo também estudou ionização e fragmentação por impacto de elétrons do metanol [64, 65], etanol [64, 65] e 1-propanol [66, 67] reportando dados de SCIP e SCIT e AE. Portanto, a atual investigação do 1-butanol pode ser considerada uma extensão desses trabalhos anteriores [64-67] desenvolvidos no Laboratório de Espectroscopia Atômica e Molecular (LEAM) da UFJF. Do ponto de vista aplicado, Oßwald *e cols.* [12] desenvolveram uma investigação da combustão dos isômeros do 1-butanol usando uma técnica de espectrometria de massa de feixe molecular (MBMS), enquanto Weber e Sung [68] relataram um interessante estudo sobre as tendências de auto-ignição comparativa nos isômeros de butanol à pressão elevada.

Como pode-se observar, ainda permanecem escassos os dados de seção de choque do espalhamento de elétrons por 1-butanol e a presente investigação procura contribuir para melhorar e otimizar o processo de ignição de combustíveis de motores veiculares através de modelagem computacional. Bases completas e precisas de dados de SC de impacto de elétrons [26] (tais como disponíveis para algumas espécies em LXCiT [27]) são necessárias e tais modelamentos, atuando como dado de entrada. No presente trabalho, foram investigadas a ionização e fragmentação iônica do 1-butanol utilizando um Espectrômetro de Massa Quadrupolo HIDEN (EPIC 300) [69]. No estudo foi obtido o Espectro de Massa (EM) do 1-butanol para a energia de impacto de 70 eV, onde foi observado a formação de 76 fragmentos diferentes, e produzido dados das Seções de Choque de Ionização Parciais (SCIP) para 38 fragmentos e Seções de Choque de Ionização Totais (SCIT), bem como, Limiares de Ionização (AE) e Expoentes de Wannier para 36 dos 38 principais cátions formados.

Esta dissertação é apresentada com a seguinte estrutura: no capítulo 1, a introdução, apresentamos as motivações do trabalho, uma revisão bibliográfica elucidando o estado da arte da pesquisa e do trabalho realizado. No capítulo 2 apresentamos um breve histórico da espectrometria de massa e os princípios de funcionamento do espectrômetro de quadruplo. O capítulo 3 se destina a discussão dos detalhes experimentais e métodos de análise aplicados em nossa dissertação. No capítulo 4, são apresentados os resultados do trabalho, isto é, o espectro de massa absoluto, dados de SCIP e SCIT, a determinação de AE e Expoentes de Wannier para os principais cátions e uma comparação de nossos dados de SCIT. Finalmente, o capítulo 5 se destina às conclusões e perspectivas futuras do trabalho.

# Capítulo 2

## Espectrometria de Massa

---

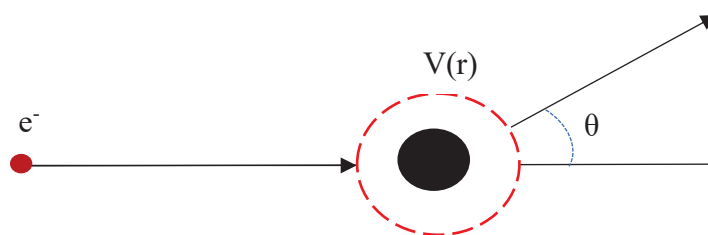
Neste capítulo é apresentado as características e canais de reações presentes no processo de colisão de elétrons com alvos moleculares, seguido da técnica aplicada neste trabalho para o estudo da ionização e fragmentação iônica de moléculas, a Espectrometria de Massas. A abordagem inclui um breve histórico da espectroscopia de massa, a sua importância, seu princípio de funcionamento, bem como, sua aplicação no estudo de colisões de elétrons com alvos moleculares.

### 2.1 - Colisões entre elétrons e alvos moleculares

Neste trabalho, toda a discussão é realizada em torno das colisões de elétrons com alvos moleculares, embora a metodologia aplicada no estudo experimental e alguns dos processos discutidos, também são observados na interação de elétrons com átomos.

No estudo experimental das colisões de elétrons com alvos moleculares são aplicadas condições adequadas, de forma a focalizar apenas a interação de um elétron com apenas um alvo molecular. Utiliza-se condições de alto vácuo para produzir um ambiente onde o livre caminho médio das moléculas estudadas é suficientemente grande para desprezarmos a interação entre elas. Devido à massa do alvo molecular ser muito maior do que a do elétron incidente, após a colisão, consideramos, em primeira aproximação, que sua trajetória permanece inalterada.

Um elétron ao colidir com o alvo molecular pode sofrer um desvio na sua trajetória original, podendo ocorrer troca de momento com o alvo e também a transferência de energia. O resultado da colisão depende da interação do elétron incidente com o potencial efetivo  $V(r)$  da molécula conforme indicado na Figura 2.1.



**Figura 2.1.** Diagrama representativo da colisão entre um elétron e com uma molécula.

A colisão pode resultar em espalhamentos do tipo elástico ou inelástico do elétron incidente. No espalhamento elástico não há transferência de energia entre o elétron incidente e o alvo, embora possa haver troca de momento:



onde  $e^{-} (E_0)$  corresponde ao elétron incidente com energia inicial  $E_0$  e  $AB$  caracteriza uma molécula qualquer. Neste tipo de colisão, a energia do elétron permanece a mesma, ou seja, não há perda de energia para o alvo,  $\Delta E=0$ .

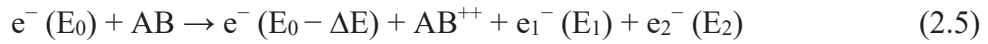
Para as colisões inelásticas, temos um maior número de possibilidades ou canais de reações. Nelas, além da possibilidade de troca de momento, o elétron perde parte de sua energia para o alvo ( $\Delta E$ ), evidenciando assim a principal característica deste tipo de colisão: a troca de energia entre o elétron e o alvo atômico ou molecular. Os possíveis canais de reações são:

- **Excitação:** Neste processo, uma parte da energia do elétron incidente é absorvida pela molécula e convertida em energia interna do alvo, ou seja, excitações eletrônicas, rotacionais e vibracionais;



onde a Equação 2.3 indica uma dupla excitação.

- **Ionização:** Neste processo, a energia do elétron incidente é suficiente para remover um elétron ou mais da camada de valência ou interna da molécula.



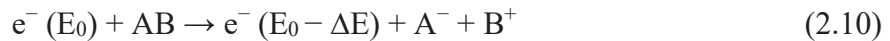
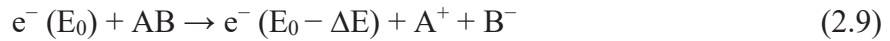
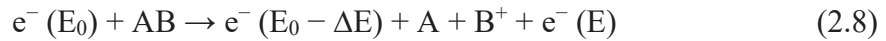
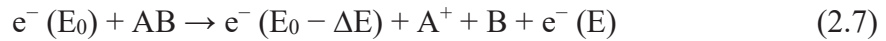
onde a Equação 2.4 indica uma ionização simples e a Equação 2.5, uma ionização dupla.

- **Ressonância:** Neste processo, o elétron incidente tem a energia próxima da energia dos elétrons que estão ligados à molécula e ao penetrar em uma das camadas e fica temporariamente aprisionado à molécula.



Este fenômeno pode resultar na dissociação da molécula quando o elétron for ejetado, processo conhecido como captura eletrônica dissociativa.

- **Fragmentação:** Neste tipo de evento, a energia do elétron incidente é suficiente para quebrar a molécula, podendo resultar nos seguintes processos:



As reações das Equações 2.7 e 2.8, representam a fragmentação com a remoção de um elétron de um de seus fragmentos; este processo é chamado de ionização dissociativa. As Equações 2.9 e 2.10, representam o processo onde a energia do elétron incidente é suficiente para quebrar a molécula, com a ionização um de seus fragmentos e a produção de uma ressonância no outro fragmento; este processo é chamado de uma dissociação dipolar. A Equação 2.11 representa a quebra da molécula em dois fragmentos neutros; este processo é chamado de dissociação neutra. E por fim, as Equações 2.12 e 2.13,

representam quando a energia do elétron incidente é suficiente para quebrar a molécula, porém com um dos fragmentos em estado de ressonância; a este último caso também temos uma captura eletrônica dissociativa. [70].

Neste trabalho estudamos o processo de fragmentação da molécula de 1-butanol. Assim, no que se segue apresentamos a espectrometria de massas, que foi técnica utilizada neste trabalho.

## 2.2 - Um Breve Histórico da Espectrometria de Massa

A Espectrometria de Massas (EM) é uma técnica analítica que permite identificar a composição elementar de amostras, suas razões isotópicas e processos de fragmentação de moléculas. Ela separa e mede a razão massa/carga ( $m/z$ ) de íons produzidos por algum método de fragmentação e ionização de amostras em fase gasosa.

A Espectrometria de massas teve seu início com os trabalhos de J. J. Thomson em 1897, quando utilizou um aparelho no qual feixes de corpúsculos acelerados, que mais tarde foram chamados de elétrons, eram sujeitos às deflexões produzidas com arranjos de campos elétricos e magnéticos. Assim, Thomson determinou a razão massa/carga ( $m/z$ ) destes corpúsculos e determinou que eram milhões de vezes mais leves que o átomo de hidrogênio. Dentre os trabalhos de Thomson, este foi o mais conhecido e lhe proporcionou o Prêmio Nobel de 1906. Em 1899, Thomson iniciou seus primeiros experimentos com íons positivos através de experimentos de dissociação induzida por colisão de  $H_2^+$  e a partir daí, veio a ideia de obter espectros de massas de vários outros gases. Desta forma, a utilização da técnica de espectrometria de massas como ferramenta analítica ficou conhecida. Em 1918, A. J. Dempster desenvolveu o primeiro espectrômetro de massas, onde utilizou um analisador de massas de setor magnético no formato de  $180^\circ$  em relação ao feixe. Em 1919, F. W. Aston, desenvolveu o primeiro espectrômetro com seleção de velocidade (ou energia cinética) dos íons na fonte, utilizando campos elétricos. Neste mesmo ano, Aston confirmou que os íons de Neônio descobertos por Thomson eram realmente isótopos, como havia previsto. Essa confirmação é conhecida como o primeiro experimento do estudo de relação isotópica por espectrometria de massas. As importantes descobertas e a identificação de 212 isótopos naturais por F. W. Aston, lhe resultou em 1922, o Prêmio Nobel de Química.

O desenvolvimento de técnicas de ionização de moléculas grandes e amostras biológicas levou a utilização da técnica da espectrometria de massas a um novo patamar de pesquisas. A substituição das válvulas por transístores em equipamentos eletrônicos e outros avanços tecnológicos, contribuíram para o surgimento de espectrômetros de massas comerciais de alta resolução, relativamente baratos e de fácil manutenção, popularizando esta técnica. Inicialmente a técnica de espectrometria de massas que era mais utilizada por físicos e químicos, alcançou outras áreas rapidamente. Atualmente, pode-se citar como exemplo de seu uso: em clínicas de saúde ao redor do mundo que aplicam esta técnica desde na análises quantitativas de drogas ilícitas ou anabolizantes,

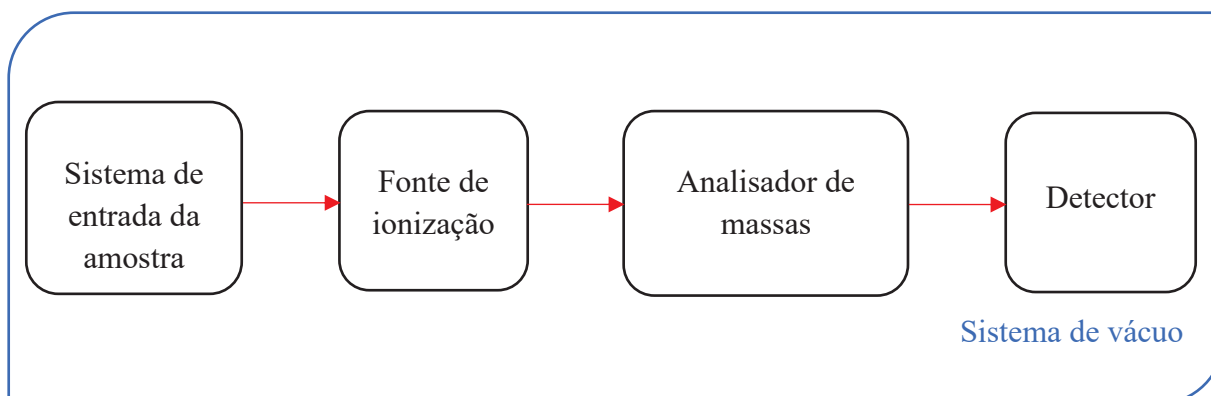


até em patologias incluindo de cânceres [73, 74]; em indústrias farmacêuticas para o desenvolvimento de remédios, análises estruturais, na farmacologia e metabolismo de novos fármacos [75, 76]; em pesquisas e indústrias de biotecnologia, onde a espectroscopia de massas é aplicada para examinar e sequenciar polissacarídeos, oligonucleotídeos e proteínas [77, 78]; e em análises da água e do ar, no monitoramento de suas qualidades, assim como sua aplicação por geólogos na análise da qualidade do petróleo [79, 80].

Com estes importantes avanços na ciência resultantes da aplicação da EM, não é de se surpreender que esta técnica se colocou em uma posição de destaque, evidenciado pelo fato de que pelo menos 5 cientistas receberam o Prêmio Nobel por trabalhos diretamente ligados a ela: J.J Thomson em 1906 pelas investigações teóricas e experimentais sobre a condução de eletricidade por gases; F. W. Aston em 1922, pela descoberta de isótopos em um grande número de elementos não radioativos; W. Paul em 1989, pelo desenvolvimento da técnica de armadilha de íons; J. B. Fenn e K. Tanaka em 2002, pelo desenvolvimento de métodos suaves de ionização e dessorção em análises espectrométricas de massa de macromoléculas biológicas.

### 2.3 - Princípios da Espectrometria de Massas

Um espectrômetro de massas é composto essencialmente por 4 partes: um sistema de entrada das amostras, uma fonte de íons, um analisador de massas e um detector, conforme indica a Figura 2.2.



**Figura 2.2.** Esquema representativo das 4 partes principais de um espectrômetro de massas.

Todo o ambiente de operação do espectrômetro é submetido a condições de alto vácuo. No sistema de entrada, a amostra é introduzida no espectrômetro de forma controlada, na ordem de 1 micro mol ou menos, para ser ionizada na fonte de íons. A amostra a ser analisada deve estar em fase gasosa, sendo assim, para amostras em fase



sólida ou líquida deve-se utilizar um sistema que permita a transformação da amostra para a fase gasosa.

A fonte de íons é a parte responsável pelo processo de ionização e fragmentação das moléculas. Este processo é realizado pela adição ou remoção de elétrons da molécula em estudo e funciona de forma diferente, dependendo se está sendo produzido e observado um íon positivo ou negativo. A produção de íons negativos acontece quando a colisão de um elétron com uma molécula, faz com que ele fique no interior da barreira de potencial elétrico da molécula, aprisionado temporariamente, como mencionado na sessão 2.1. A produção de íons positivos ocorre quando a colisão do elétron com a molécula fornece energia suficiente para arrancar um elétron ligado fazendo-o escapar do estado ligado ao potencial do núcleo. Diversas fontes de ionização podem ser utilizadas, sendo que neste trabalho utilizamos a ionização por impacto de elétrons.

O analisador de massas funciona como um filtro de massas usando campos elétricos e/ou magnéticos na separação de íons gerados na fonte de ionização, de acordo com suas razões massa/carga ( $m/z$ ). Assim, como há uma diversidade nos métodos de ionização da amostra, existem vários analisadores de massas usando diferentes arranjos experimentais e princípios físicos. Neste trabalho foi utilizado um analisador quadrupolo que será discutido posteriormente.

O último elemento do esquema representativo do EM é o detector, que tem como finalidade detectar e quantificar os íons selecionados pelo analisador de massas e transformar em sinais eletrônicos para que sejam registrados em um computador. O detector utilizado neste trabalho foi um multiplicador de elétrons de um único canal, que também será discutido posteriormente.

## 2.4- Fonte de ionização por impacto de elétrons

Na ionização por impacto de elétrons, os elétrons são liberados por um filamento aquecido e atraídos para a região contendo a amostra na forma gasosa. Os elétrons liberados têm uma distribuição em energia que segue a distribuição de Boltzman, que depende da função trabalho do material do filamento e de sua temperatura  $T$ , sendo a largura em energia  $\Delta E$  da distribuição dos elétrons dada por [81]:

$$\Delta E = \frac{2,54 T e}{1600}$$

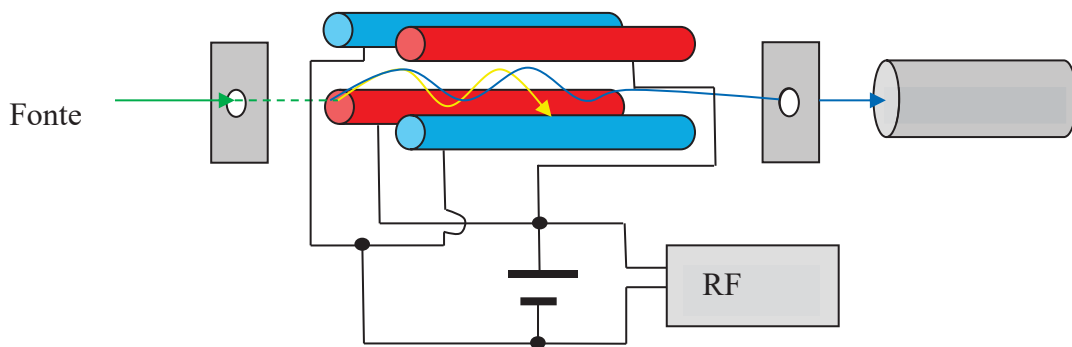
Os elétrons assim produzidos, colidem com as moléculas no estado gasoso formando íons. Para a obtenção de espectros de massas, usualmente os elétrons são preparados para que tenham uma energia de aproximadamente 70 eV. Este valor de energia é suficiente não somente para remover um elétron da camada de valência da molécula, mas também para ocasionar uma extensiva quebra de ligações químicas,

originando uma série de fragmentos moleculares. Uma molécula orgânica, por exemplo, tem cerca de 15 eV de energia de ionização. Logo, o impacto do elétron causa uma remoção de um elétron produzindo um elétron desemparelhado, ou seja, um cátion. Esta ionização produz íons com estado energético baixos entre 5 a 10 eV aproximadamente, que é um valor maior do que a energia de ligação típica em moléculas orgânicas, levando a fragmentação da molécula [72, 83].

## 2.5 - Analisador de Massas Quadrupolar

Na Espectrometria de Massas podem ser aplicados diversos tipos de analisadores de massas que utilizam princípios físicos diferentes, como por exemplo: a dispersão das partículas carregadas por um campo elétrico radial ou campos magnéticos; o tempo de vôo do íon; e o movimento em campos elétricos variando com radiofrequência. Concentraremos nossa discussão no analisador aplicado neste trabalho, que usa o movimento dos íons em campos elétricos com radiofrequência, o analisador quadrupolo.

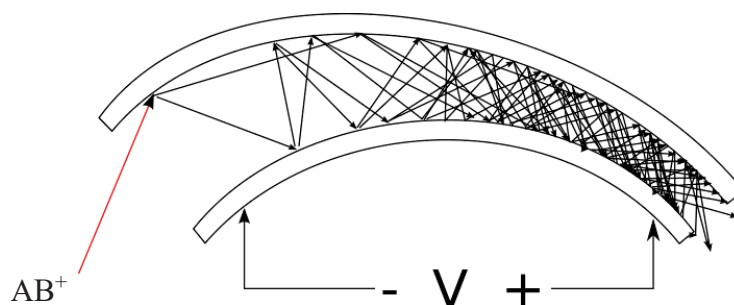
Um analisador de massas quadrupolar é composto por quatro barras cilíndricas sólidas paralelas, dispostas na direção do feixe de íons, como mostra a Figura 2.3. Essas barras são submetidas à potenciais contínuos e um potencial alternante na faixa de radio frequência, sendo em dois deles o potencial  $(U+V\cos \omega t)$  e nos outros dois  $-(U+V\cos \omega t)$ , mantidos com uma defasagem de  $180^\circ$ , formando assim quatro polos elétricos, ou seja um quadrupolo, de acordo com a Figura 2.3. Os íons que penetram na região das barras são acelerados e adquirem uma trajetória oscilante e são selecionados de acordo com a escolha desses campos. Ao selecionar a razão  $m/z$  que desejamos analisar, os íons com uma  $m/z$  pequena ou grande demais comparadas com a razão  $m/z$  escolhida, adquirem uma oscilação instável onde a amplitude de suas oscilações aumentam continuamente até que se chocam com as barras. Em contrapartida, íons com a razão  $m/z$  escolhida passam por uma oscilação estável de amplitude constante, atravessando toda a região do quadrupolo até chegar ao detector. Os valores de razão  $m/z$  possíveis de serem selecionados em um quadrupolo podem variar continuamente, cobrindo ampla região de massa. Assim, o espectro de massas é obtido pela varredura nas massas, aumentando simultaneamente as voltagens, fazendo com que fragmentos com vários valores de razão massa/carga sejam selecionados sucessivamente no decorrer da varredura, os quais são detectados.



**Figura 2.3:** Um espectrômetro de massas quadrupolar [84]

## 2.6 - Detector

Os íons de um certo valor de  $m/z$  que atravessam o analisador e passam por sua fenda de saída são detectados por um contador que produz um pulso proporcional ao número de íons detectados. Assim, durante a varredura dos valores  $m/z$ , cada pico no espectro de massas representa um sinal elétrico muito pequeno, adquirido durante um período de tempo definido, que o detector amplifica. No tipo de detector utilizado neste trabalho, o multiplicador de elétrons de um canal (SEM - *single electron multiplier*), para cada íon que atinge o detector são gerados da ordem de  $10^6$  elétrons. Normalmente, o SEM consiste em um tubo de vidro dopado com chumbo e com revestimento de óxido de chumbo. Nele, quando um íon colide com sua superfície de entrada, elétrons são ejetados. A diferença de potencial de aproximadamente 2kV entre sua entrada e seu final, acelera estes elétrons gerados para seu interior, que colidem com sua superfície interna e geram mais elétrons, produzindo em cascata o sinal amplificado, como mostra a Figura 2.4. Quando essa corrente de elétrons chega ao final do multiplicador de elétrons, ela é tratada eletronicamente por amplificadores gerando um pulso elétrico, que é registrado pelo sistema de dados. O sinal é enviado para um registrador, que produz os dados em formas de tabela ou gráficos do espectro de massas.

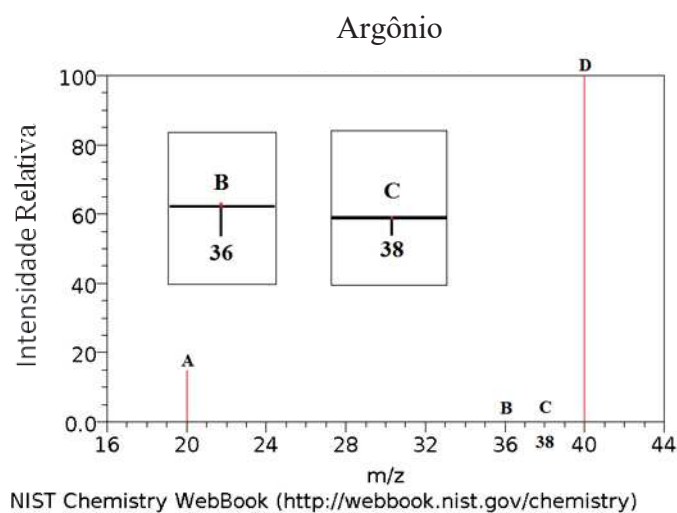


**Figura 2.4.** Diagrama de funcionamento de um multiplicador de elétrons secundários, quando um íon  $AB^+$  atinge a entrada do detector. Fonte: [www.wikiwand.pt/Espectrometria\\_de\\_massa](http://www.wikiwand.pt/Espectrometria_de_massa).

## 2.7 - O Espectro de Massa

O registro das intensidades de formação ou probabilidade de geração dos fragmentos, isto é, sua abundância relativa, é chamado de espectro de massa que é representado por um gráfico de intensidade versus razão  $m/z$ . A intensidade não é absoluta, pois depende do número de elétrons incidentes, do número de partícula do gás estudado, volume de colisão, bem como da eficiência do sistema de análise e detecção. Desta forma, o espectro de massa é normalizado pelas intensidades do pico mais intenso para uma comparação entre os resultados obtidos em diferentes experimentos realizados para analisar a mesma molécula. Esta normalização com o pico mais intenso independe do método adotado para medir do número de íons produzidos, correspondente a cada razão  $m/z$  produzidos na colisão com elétrons. O objetivo é obter o espectro de massas correspondente ao processo de interesse e identificar os fragmentos formados assim como sua abundância relativa. Para que tal análise seja precisa, deve-se também levar em consideração a abundância isotópica dos elementos, caso possuam, pois poderão contribuir com diferentes valores de razão  $m/z$  no espectro de massa do elemento investigado. Para exemplificar essa relação isotópica, vamos analisar a abundância isotópica do argônio. 99,6% encontrado na natureza tem massa atômica 40 u.m.a., 0,337% tem 36 u.m.a. e 0,063% tem 38 u.m.a. Assim, quando o argônio no estado gasoso for atingido por um feixe eletrônico, observa-se a formação do alvo com razão massa/carga diferindo tanto pela ionização quanto pela distribuição isotópica. Dada a abundância isotópica, claramente observa-se que os isótopos de massa atômica 36 u.m.a. e 38 u.m.a. devem ter uma intensidade muito inferior ao de 40 u.m.a., conforme é indicado no espectro de massa da Figura 2.5. Para um determinado valor de energia dos elétrons incidentes, o espectro de massa fornece as intensidades relativas ao fragmento mais abundante em função da razão  $m/z$ . Os picos deste espectro são identificados por letras e associados aos fragmentos ionizados. Assim, temos que o fragmento **A** representa o  $^{40}\text{Ar}^{++}$ , **B** o  $^{36}\text{Ar}^+$ , **C** o  $^{36}\text{Ar}^+$  e **D** o  $^{40}\text{Ar}^+$ . Conforme esperado,

os fragmentos gerados pelos isótopos do argônio têm uma intensidade muito menor se comparados aos produzidos pelo mais abundante na natureza, o  $^{40}\text{Ar}$ .



**Figura 2. 5.** Espectro de massa do argônio. Fonte: NIST( <http://webbook.nist.gov/chemistry>).

# Capítulo 3

## Aspectos Experimentais

---

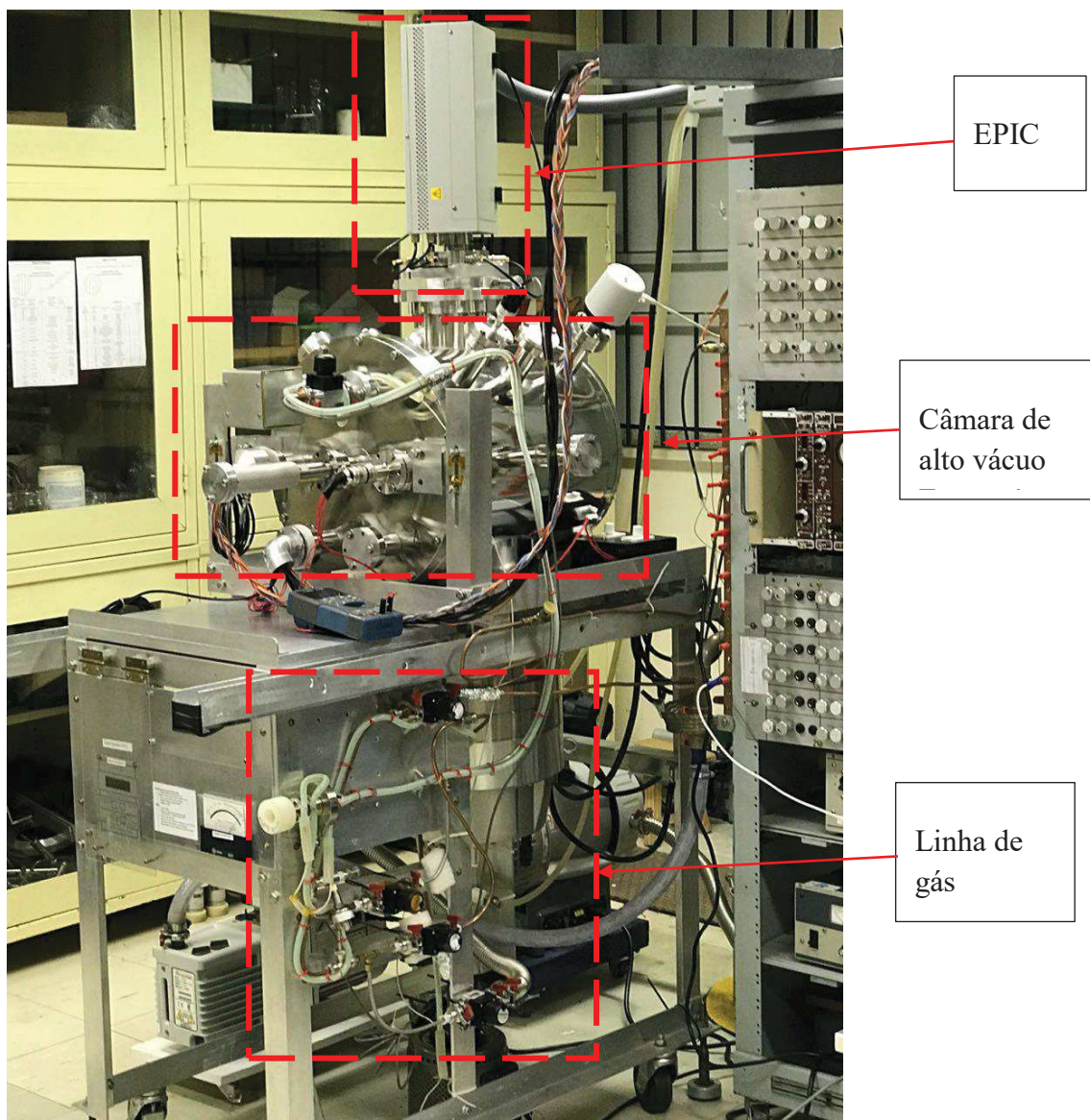
Neste capítulo é apresentado o arranjo experimental utilizado no desenvolvimento deste trabalho, envolvendo não somente a descrição do espectrômetro de massas e a metodologia aplicada para obtenção dos dados, mas também, o sistema de vácuo, a câmara de vácuo e sua blindagem dos campos elétricos e magnéticos espúrios, e o sistema de admissão e procedimento de purificação da amostra.

### 3.1 - Introdução

O aparelho utilizado para o desenvolvimento deste trabalho é composto de um sistema de vácuo, um sistema de entrada de amostras e um espectrômetro de massas quadrupolo HIDEN adquirido comercialmente, conforme mostra a Figura 3.1. Todo o arranjo tem por finalidade a formação e detecção de fragmentos iônicos positivos, ou seja, dos cátions formados devido a interação de elétrons com as amostras gasosas estudadas.

Para a realização deste tipo de experimento observou-se que condições básicas de estabilidade da rede elétrica e temperatura ambiente são fundamentais para obtenção de dados de alta resolução. Para isso, o LEAM conta com um no-break de 20KVA, com autonomia de 30 minutos que garante que o experimento seja realizado sem interrupções por longos períodos. Além disso, o LEAM conta também com 2 aparelhos de ar-condicionado para garantir que a temperatura sempre fique estável, em torno de 22°C, para um bom funcionamento dos equipamentos. A refrigeração da bomba turbomolecular é feita com água destilada, proveniente de um circuito fechado de água resfriada por um Chiller. A rede elétrica onde o chiller é ligado, também está protegida por um outro no-break de 20kVA.



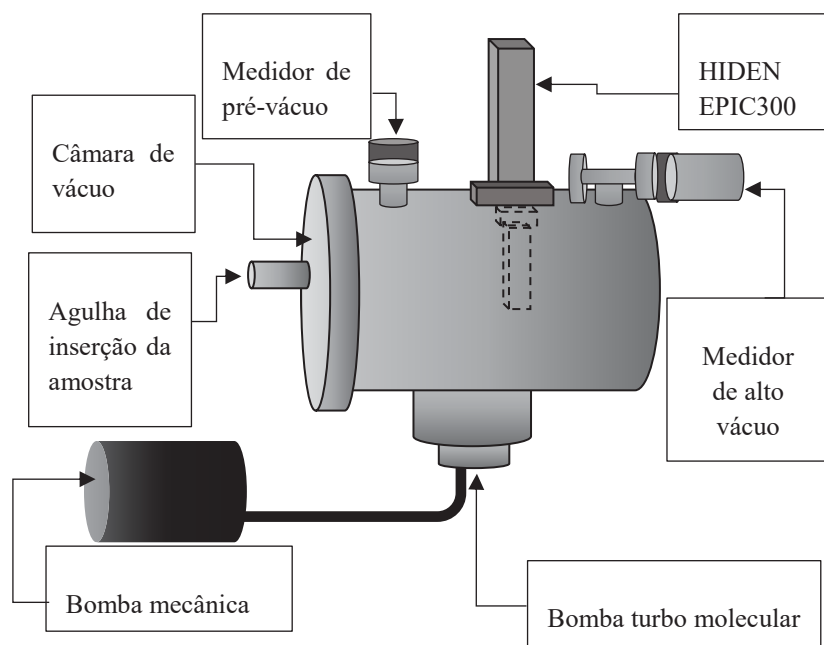


**Figura 3.1.** Vista geral do espectrômetro de impacto de elétrons do LEAM, onde está instalado o espectrômetro de massas. Nesta fotografia pode-se observar claramente a cabeça de radiofrequência da EM localizada o topo da câmara de alto vácuo e as linhas de gás para introdução das amostras no aparelho.

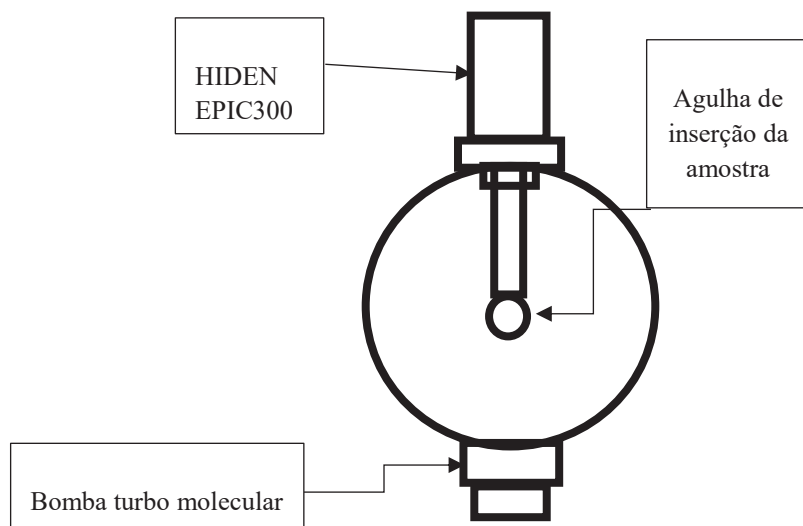
### 3.2- Câmara e sistema de alto vácuo

A câmara de alto vácuo é cilíndrica, fabricada em aço inoxidável, com 38 cm diâmetro e 46,5 cm de comprimento. O vácuo é gerado por uma bomba turbo molecular da marca VARIAN com velocidade de bombeamento de 2000 l/s, juntamente com uma bomba tipo Schroll XDS35i EDWARDS, de levitação magnética. O monitoramento da pressão no interior da câmara é feito por dois medidores: um sensor do tipo termopar/VARIAN 0531, e faz medições na faixa de 760 torr (1 atm) até  $1 \times 10^{-3}$  torr, e

um Penning/VARIAN 303805, que opera na faixa de  $1 \times 10^{-2}$  torr a  $1 \times 10^{-9}$  torr. A pressão residual típica de trabalho é de  $2 \times 10^{-7}$  torr. Os diagramas das Figuras 3.2. a) e b) ilustram os principais componentes da câmara.



**Figura 3.2.a)** Diagrama dos principais componentes da câmara de vácuo.



**Figura 3.2.b)** Diagrama de uma seção transversal da câmara de vácuo.

Na região de colisão de elétrons com o alvo molecular e em todas outras onde os cátions estão presentes (trajetória dos cátions até o detector), é necessário que não se tenha campos elétricos e magnéticos externos que possam interferir no experimento e

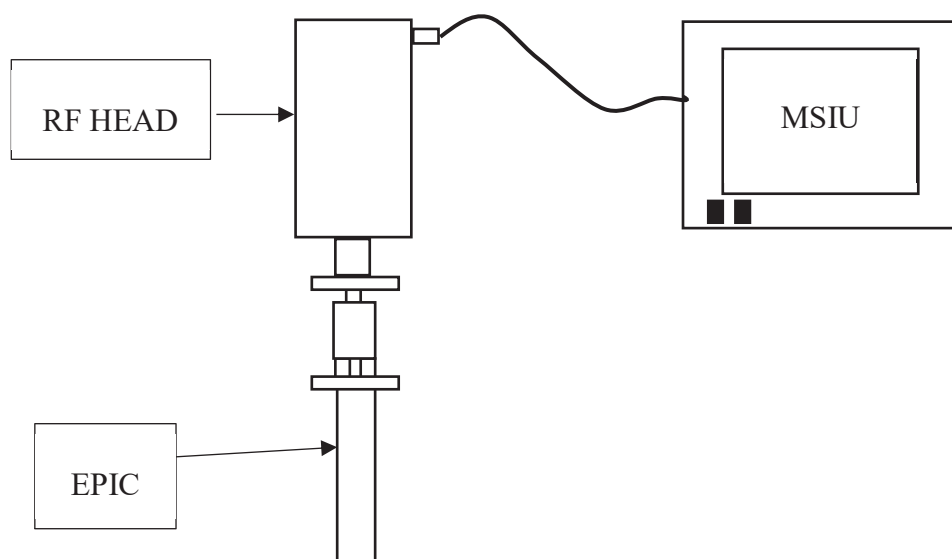


perturbar a trajetória de dispersão das partículas carregadas, comprometendo a eficiência do aparelho. Os elétrons e íons gerados devem estar sujeitos apenas aos elementos da óptica eletrônica e seletores do aparelho. Tais condições são obtidas através do aterramento da câmara, para o caso do campo elétrico e pelo revestimento interno da câmara por  $\mu$ -metal, para o caso do campo magnético. Neste sentido foi utilizado 5 camadas de  $\mu$ -metal revestindo internamente a câmara, reduzindo o campo magnético residual para aproximadamente 3 mGauss. Além disso, para evitar interferências no experimento devido a elétrons secundários, todos os elementos internos na câmara de alto vácuo, com exceção do espectrômetro HIDEM, são revestidos com grafite aerossol ou feitos com molibdênio. Estes materiais não liberam elétrons com facilidade de suas bandas de condução, devido a uma alta função trabalho.

### 3.3 - Espectrômetro de Massa

O espectrômetro de massas quadrupolo HIDEN [69] é composto de 3 elementos principais, conforme mostra a Figura 3.3 [69], consistindo de uma cabeça de radiofrequência (*RF Head*), a região onde os íons são formados e selecionados (*Energy Pulse Ion Counter Probe* - EPIC Probe) e a interface de controle do aparelho (*Mass Spectrometer Interface Unit* - MSIU). O espectrômetro [69] do LEAM possui duas cabeças de radiofrequência que possibilitam cobrir a região de seleção de massas de 1 u.m.a. a 540 u.m.a. Neste trabalho utilizamos a cabeça que cobre a região de menores massas, isto é de 1 a 300 u.m.a.

A cabeça de RF está localizada na parte superior e externa da câmara de vácuo, como mostram as Figuras 3.1 a 3.3, enquanto o EPIC está localizado logo abaixo da cabeça de RF e interno a câmara de alto vácuo.



**Figura 3.3.** Diagrama do Espectrômetro de Massa Quadrupolo HIDEN.

### 3.3.1 - Unidade de interface do Espectrômetro de Massas (*Mass Spectrometer Interface Unit - MSIU*)

A interface de controle do aparelho (MSIU) é responsável por controlar eletronicamente o espectrômetro de massa. Ela produz e alimenta tensão aplicada em todos os elementos do EPIC e faz a interface do computador. Um software de controle do EM instalado no computador, permite operar o espectrômetro, definir os parâmetros do experimento e realizar a aquisição de dados.

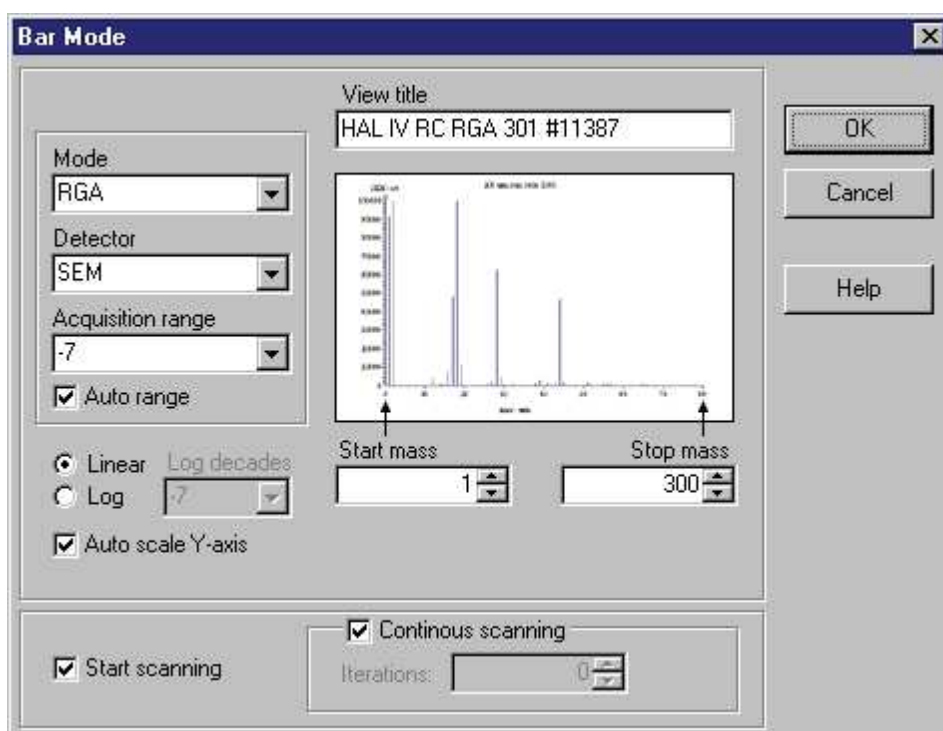


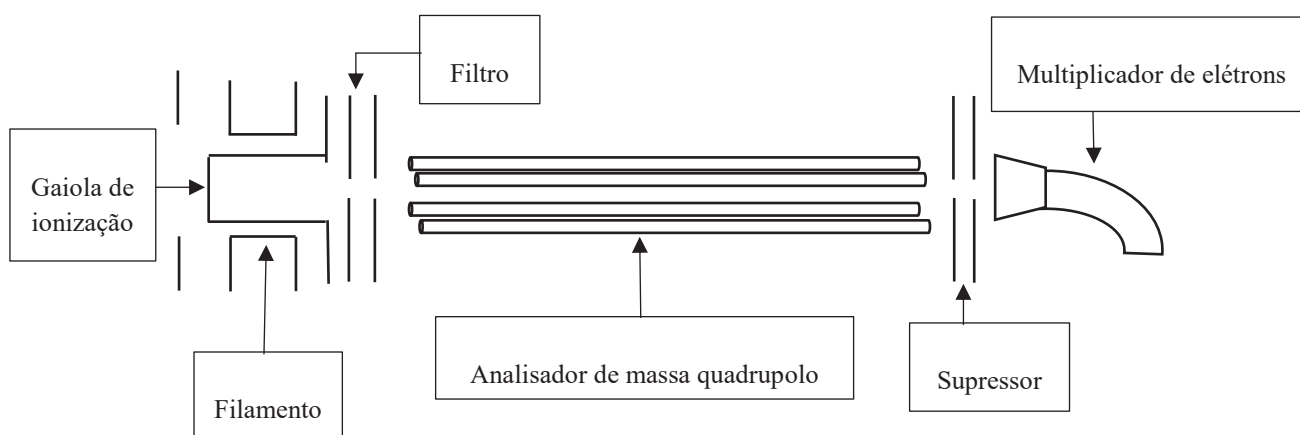
Figura 3.4. Interface do software de controle do EM HIDEN.

### 3.3.2 - Cabeça de Radiofrequência (*RF Head*)

A cabeça de radiofrequência é controlada pelo MSIU e possui a fonte de radiofrequência do quadrupolo. Conforme já discutido no Capítulo 2, ela produz um potencial alternante na faixa de radiofrequência que são aplicados nas barras cilíndricas do quadrupolo, para a seleção da razão  $m/z$ .

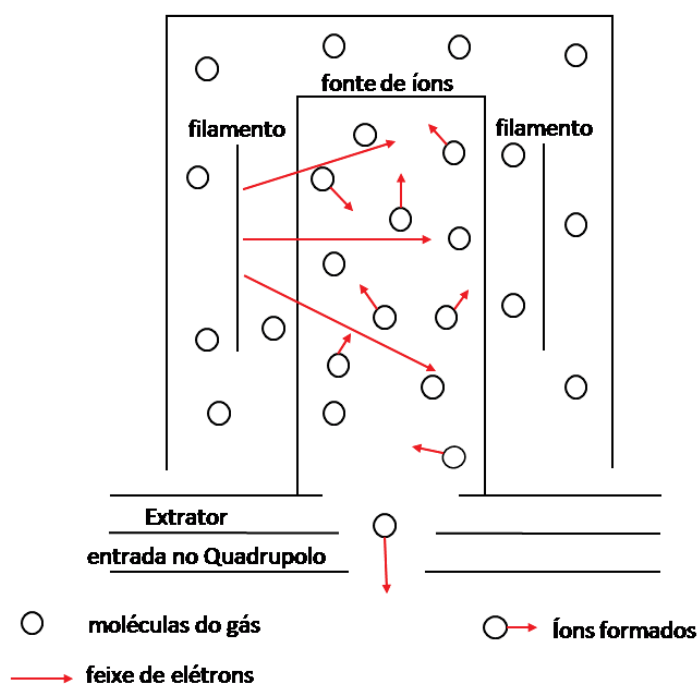
### 3.3.3 - Energy Pulse Ion Counter (EPIC)

O EPIC é um sistema projetado para a análise de alvos atômicos ou moleculares neutros, positivos ou negativos. Ele é composto por uma fonte de íons, um filtro, quadrupolo e o detector. A Figura 3.5, ilustra os principais componentes do EPIC.



**Figura 3.5.** Diagrama dos componentes internos do EPIC.

A fonte de íons, conforme já mencionado no capítulo 2, é a região onde o gás é ionizado dentro da câmara de alto vácuo. Neste trabalho, o aparelho foi configurado para operar no modo Análise de Gás Residual (*Residual Gas Analysis – RGA*), onde a ionização do alvo ocorre na gaiola de ionização, dentro do EPIC, através de dois filamentos de irídio com ítria. Os filamentos podem ser usados independentemente para gerar elétrons, que são acelerados para dentro da gaiola e para colidirem com as moléculas do gás estudado. Os íons produzidos são extraídos e acelerados, por eletrodos de focalização, para dentro do quadrupolo, conforme mostra a Figura 3.6. A fonte de focalização bloqueia a entrada dos elétrons no quadrupolo, devido ao seu potencial negativo.



**Figura 3.6.** Diagrama do processo de ionização das moléculas de um gás por meio do impacto de elétrons produzidos por um filamento. [69].

Os potenciais aplicados na gaiola e a energia dos elétrons que colidem com as moléculas podem ser ajustados pelo software de controle do equipamento. Assim, nos estudos conduzidos neste trabalho, utilizamos a faixa de energia de impacto de elétrons de 10 a 100 eV. Também é possível especificar a corrente desejada no filamento. A corrente utilizada foi mantida o menor possível (10  $\mu\text{A}$ ), para que fosse minimizado a distribuição de energia dos elétrons conforme discutido na sessão 2.4, mas ainda assim, o sinal produzido fosse intenso o suficiente para registrar espectros com boa estatística da razão sinal/ruído.

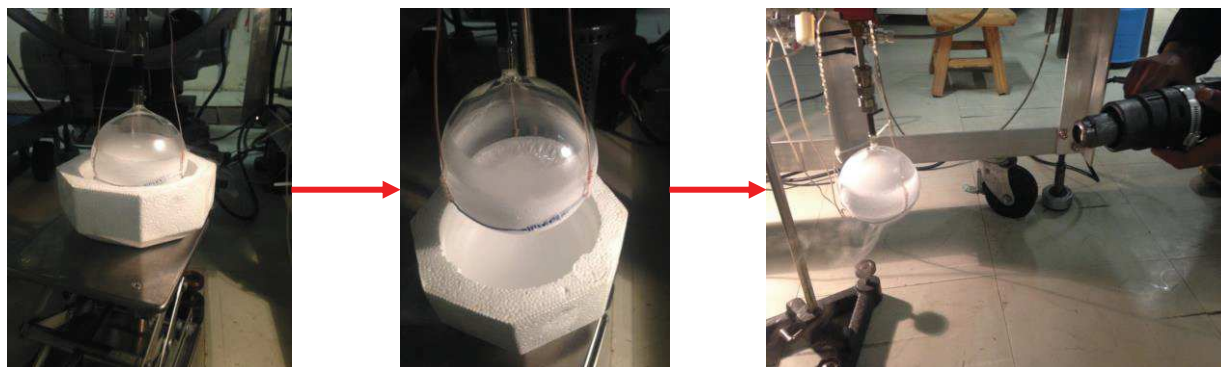
O filtro é composto por eletrodos que extraem, aceleram e focalizam os íons na entrada da região do quadrupolo. Ele é composto por duas partes denominadas, de acordo com software de controle, o *foco*, que é responsável pela focalização dos íons para dentro do quadrupolo e a *energia*, que define a energia cinética ou velocidade com que os íons são inseridos dentro do quadrupolo. Após a região de dispersão dos íons pelo quadrupolo tem-se um elemento *supressor* que focaliza os íons na entrada do detector. O detector, descrito no capítulo 2, é do tipo multiplicador de elétrons de um único canal (*Single Electron Multiplier*).

### 3.4 - Processo de admissão da amostra no espectrômetro

O processo de admissão da amostra a ser estudada no espectrômetro de massas se inicia com sua purificação. Na etapa seguinte, a amostra é introduzida na câmara de alto vácuo através de uma linha de gás.

#### 3.4.1 - Purificação da amostra pelo processo *Freeze Pump*

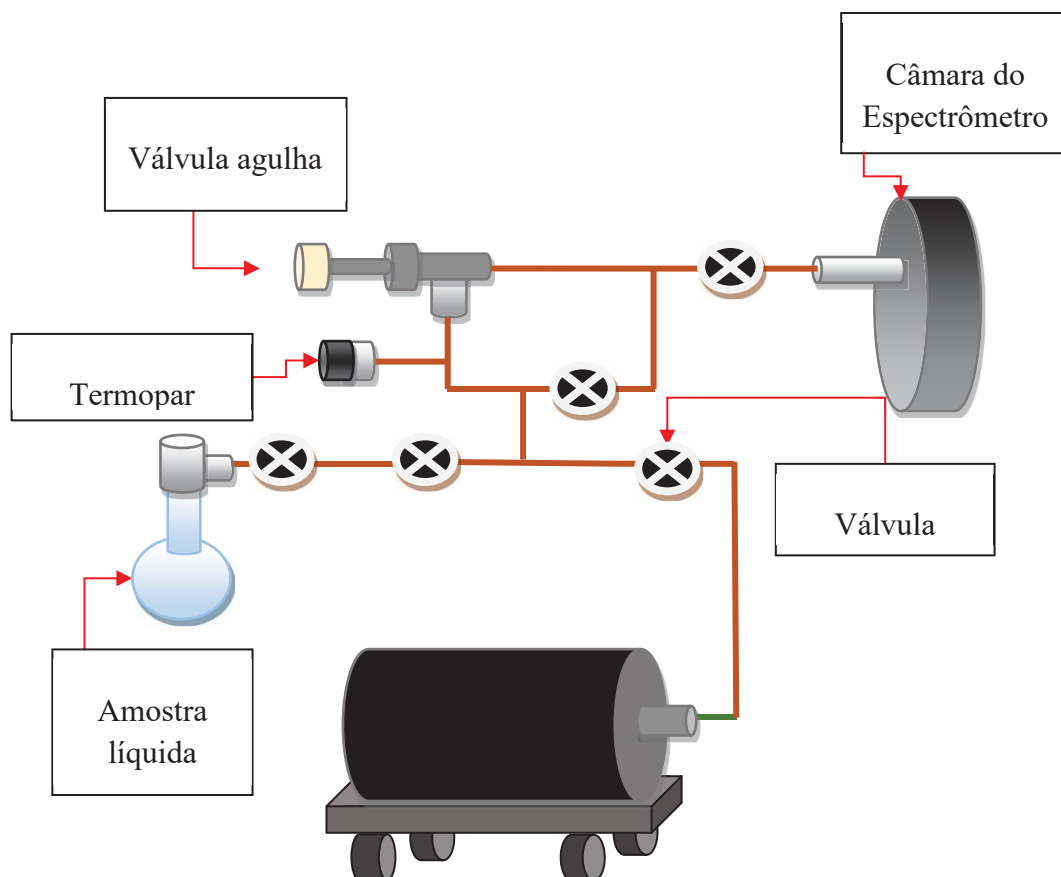
Apesar da amostra ser adquirida comercialmente com baixíssimo nível de impureza ou até mesmo em alguns casos sem impurezas, o seu manuseio acaba trazendo o risco de contaminação antes da inserção no espectrômetro. Para contornar este problema é utilizado a técnica denominada *Freeze Pump*. Neste sentido, a amostra estudada neste trabalho, o 1-butanol, que se encontra em fase líquida em temperatura e pressão ambiente, passou por seis ciclos de purificação. Neste processo, a amostra passa inicialmente por um congelamento que ocorre a temperatura em torno de  $-90^{\circ}\text{C}$ , a pressão atmosférica, através de um banho em nitrogênio líquido. Após o congelamento é realizado o bombeamento da amostra para que as impurezas dissolvidas nesta sejam removidas, monitorando sua pressão. Após a remoção das impurezas, a amostra congelada de 1-butanol é levada a fase líquida a temperatura ambiente, utilizando um canhão de aquecimento. Este processo é repetido em torno de 6 vezes ou até que a pressão monitorada antes e depois de bombear a amostra congelada não varie, indicando que a amostra estará purificada. A Figura 3.7 mostra algumas etapas deste processo.



**Figura 3.7.** Processo de purificação chamado de *Freeze pump*. Este processo é realizado utilizando a linha de gás e bomba de vácuo do espectrômetro.

### 3.4.2 - Sistema de inserção de amostra no espectrômetro

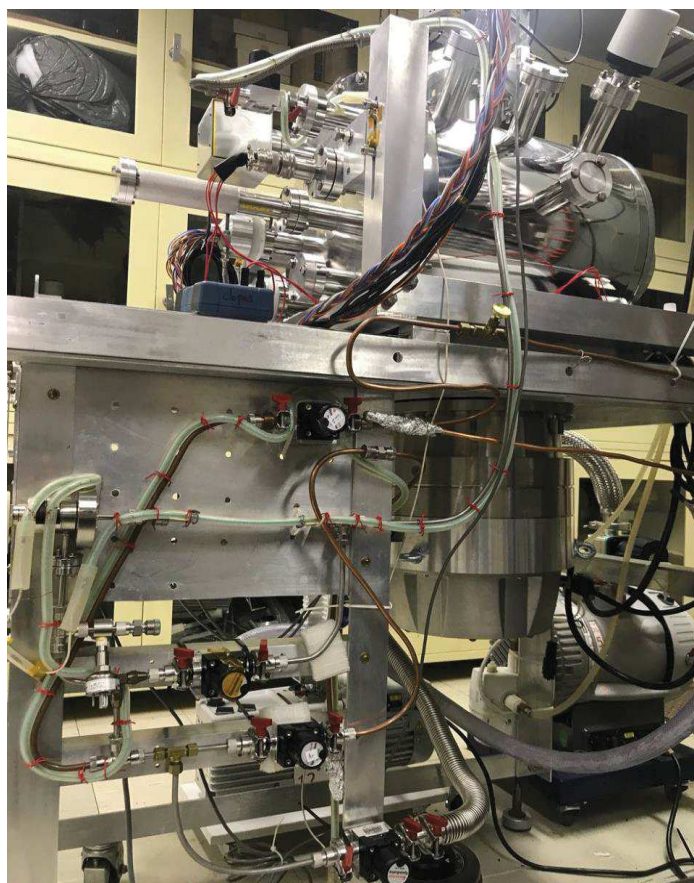
Após ser feita a purificação da amostra, esta está pronta para ser inserida na câmara de alto vácuo, utilizando um sistema de linha de gás conforme mostra a Figura 3.8. O sistema é composto pelo recipiente para a amostra, tubos de cobre de 1/8', válvulas de abrir e fechar a linha de gás, uma válvula agulha, fio resistivo para o aquecimento da linha, medidor de pré-vácuo e uma bomba mecânica.



**Figura 3.8.** Diagrama do sistema de admissão da amostra dentro da câmara.

A bomba mecânica, responsável por produzir a condição de pré-vácuo nas linhas de gás, possui armadilha de óleo para evitar contaminação da amostra. Para evitar a adsorção de moléculas nas paredes da linha de gás, ela é mantida aquecida à uma temperatura constante de 40°C através de fios de aquecimento alimentados por um VARIAC. O medidor de vácuo é do tipo Termopar e monitora a estabilidade do vácuo na linha de gás. A válvula agulha faz o ajuste fino da entrada de gás na câmara de alto vácuo (da ordem de 1 micro mol ou menor), garantindo que a pressão utilizada na

região de colisão seja pequena o suficiente para que não haja espalhamento múltiplos dos elétrons pelas moléculas estudadas. A Figura 3.9 mostra uma vista da linha de gás do espectrômetro de massa utilizado no LEAM para o desenvolvimento deste trabalho.



**Figura 3.9.** Linha de entrada de gás no espectrômetro de massas utilizado no LEAM.



## Capítulo 4

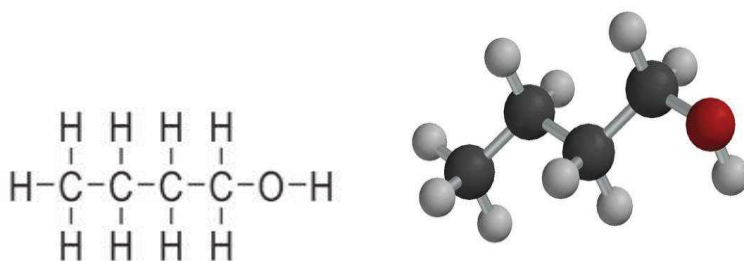
### Estudo da Fragmentação do 1-butanol

---

Neste capítulo apresentamos o estudo da ionização e fragmentação iônica do 1-butanol pelo impacto de elétrons. Inicialmente, são apresentadas as características do 1-butanol, seguido pelos resultados e discussão do Espectro de Massa (EM), suas Seções de Choque de Ionização Parciais (SCIP), Seções de Choque de Ionização Total (SCIT) e finalmente a determinação dos Limiares de Energia de Ionização e fragmentação iônica (*Appearance Energies* - AE) dos cátions formados e expoentes de Wanier.

#### 4.1 - Estudo do 1-butanol

O 1-butanol, também conhecido como n-butanol, é um isômero do butanol ( $C_4H_{10}O$ ), com a hidroxila ligada ao carbono de posição 1, da extremidade, conforme a sua fórmula estrutural e seu modelo espacial mostrado na Figura 4.1. Sob condições normais de temperatura e pressão, ele se encontra em sua fase líquida. É incolor como os demais álcoois primários, possui odor característico e é tóxico. Possui temperatura de ignição de 343 °C e momento de dipolo de 1,616 D. Outras de suas características físico-químicas são mostradas na Tabela 4.1.



**Figura 4.1.** Fórmula estrutural e espacial do 1-butanol  $C_4H_{10}O$

Fonte: <https://truthweek.com/2018/03/08/global-1-butanol-market-2018-kyowahakko-basf-sinopec-oxeagroup-sasollimited-formosaplasticgroup/>

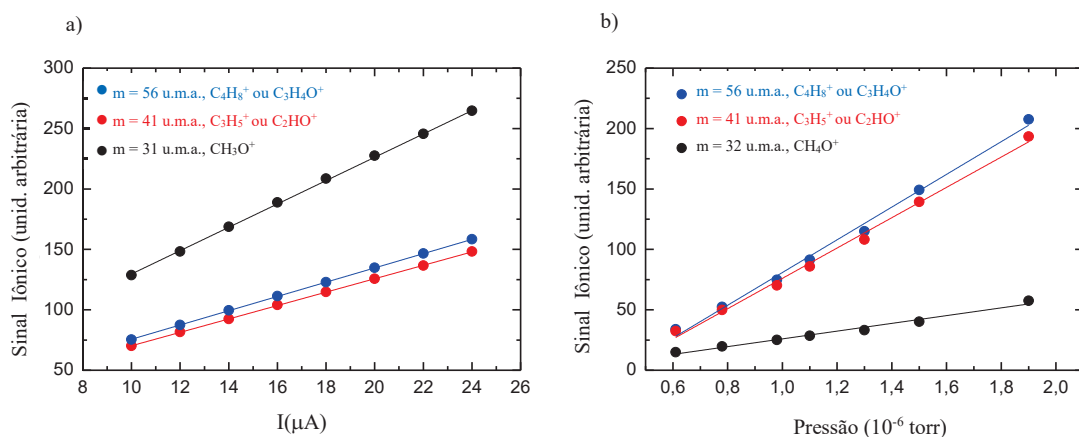


**Tabela 4.1.** Características Físico-Químicas do 1-butanol. Fonte: Características do Álcool Butílico: [http://sistemasinter.cetesb.sp.gov.br/produtos/ficha\\_completa1.asp?consulta=%C1LCOOL%20sec%20-%20BUT%CDLICO](http://sistemasinter.cetesb.sp.gov.br/produtos/ficha_completa1.asp?consulta=%C1LCOOL%20sec%20-%20BUT%CDLICO)

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

As presentes medidas da ionização e fragmentação iônica por impacto de elétrons do 1-butanol foram realizadas utilizando um espectrômetro de massa quadrupolo (EMQ) quadrupolo Hiden Analytical [69], equipado com uma cabeça de RF capaz de medir massas até 300 u.m.a. (EPIC 300) com resolução de 1 u.m.a. Este espectrômetro tem um estágio de ionização e, portanto, pode ser operado em um modo de análise de gás residual (RGA), que foi utilizado nesta investigação. A fonte interna de ionização, com uma largura em energia  $\Delta E$  de  $\sim 660$  meV [67] foi usada para criar íons por ionização direta por impacto de elétrons e ionização dissociativa. Os íons foram criados a partir do fundo uniforme de moléculas de 1-butanol, que foram introduzidas na câmara de vácuo por uma agulha posicionada perpendicularmente ao eixo do EPIC e

abaixo da entrada da fase de ionização. O presente estudo foi realizado no regime de colisão simples, verificado pela linearidade dos sinais catiônicos detectados em função da corrente de elétrons incidente e da pressão do 1-butanol, como mostra a Figura 4.2 para a faixa de corrente de elétrons de 10-20  $\mu\text{A}$  (Figura 4.2a) e a faixa de pressão de 1-butanol de  $6,1 \times 10^{-7}$  a  $1,9 \times 10^{-6}$  Torr (Figura 4.2b).



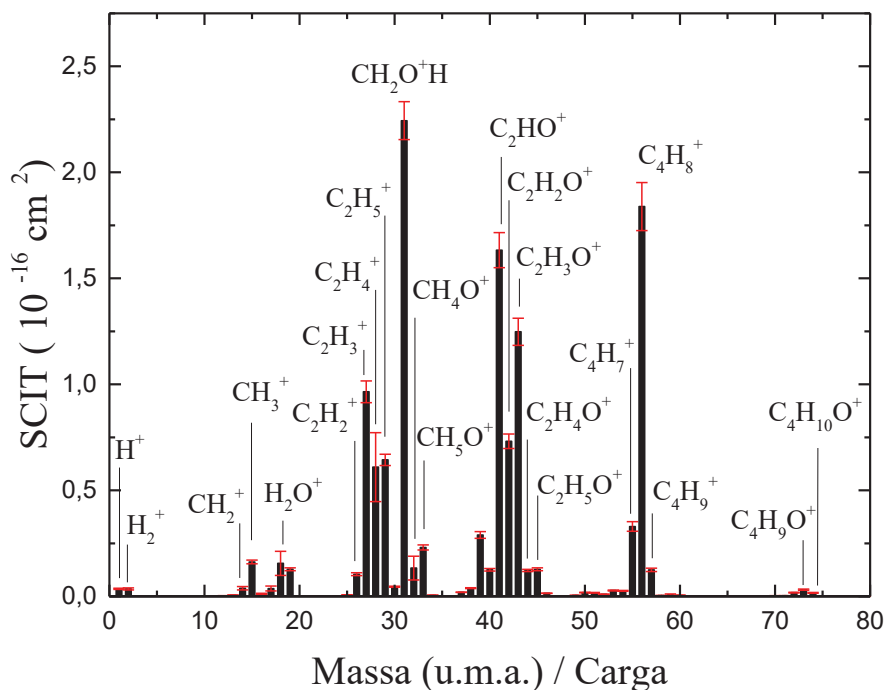
**Figura 4.2:** Dependências lineares entre a pressão utilizada e a corrente de elétrons incidente e o sinal iônico detectado. As linhas sólidas representam um ajuste linear aos pontos de dados experimentais. **a)** Dependência linear das contagens dos íons detectadas com corrente eletrônica incidente para os cations  $m/z = 31, 41, 56$  u.m.a. **b)** Dependência linear das contagens de íons detectadas com pressão para os cátions  $m/z = 56, 41, 32$  u.m.a..

Para os resultados que serão apresentados neste capítulo, uma corrente de elétrons estável de 20  $\mu\text{A}$  e uma pressão em torno de  $1,5 \times 10^{-6}$  Torr foram empregados. Não foi encontrada nenhuma dependência em massa do EMQ sobre a faixa de massa aqui estudada, como foi investigado com algum detalhe por Nixon *e cols.* [65]. Em estudos anteriores realizados no LEAM utilizando este equipamento, também demonstraram que a óptica de extração é capaz de capturar todos os cátions, independentemente de sua energia cinética. O comportamento do aparelho foi estudado pelas medidas das SCIP para  $\text{Ar}^+$ , na faixa de energia de 10–100 eV. Esses dados foram comparados com os resultados correspondentes de Rejoub *e cols.* [86], sendo encontrada excelente concordância, o que demonstrou que a calibração apropriada do espectrômetro foi alcançada.

A amostra de 1-butanol, adquirida da Sigma Aldrich com grau espectrométrico (99,5%), foi armazenada em um frasco a vácuo e desgaseificada por vários ciclos de congelamento-bomba-descongelamento, utilizando o procedimento *Freeze Pump* descrito no capítulo 3, antes de o vapor ser admitido na câmara de vácuo usando uma válvula de agulha (MLV-22 [87]). As linhas de gás foram aquecidas a uma temperatura em torno de 40 °C, a fim de evitar a condensação do vapor ao longo de seus elementos, e assim produzir uma pressão operacional estável. A câmara de vácuo não foi aquecida e

permaneceu à temperatura ambiente do laboratório de 22 ° C, mantida a ar condicionado. A pressão de vapor de 1-butanol foi calculada em 5,32 Torr, usando a Equação de Antoine [65], onde as constantes empregadas foram  $A = 4,54607$ ,  $B = 1351,555$  e  $C = -93,34$  [88]. Essa pressão foi considerada suficiente para realizar nossas medidas.

Os espectros de massas para 1-butanol foram adquiridos em vários dias. Os espectros foram gerados subtraindo inicialmente o espectro de massa medido para os gases residuais de fundo registrados individualmente e então somados para gerar o verdadeiro espectro de massa do 1-butanol. Esse espectro de massa foi subsequentemente renormalizado ajustando a abundância do fragmento mais intenso, de massa 31 a 100%. Os resultados desse processo são mostrados na Tabela 4.2, onde foram observados 76 fragmentos catiônicos. Os desvios padrão das abundâncias relativas de cátions foram determinados após o processo de normalização. O espectro de massa mostrado na Figura 4.3 foi colocado em uma escala absoluta, usando a soma de todos os fragmentos observados, normalizados para o valor absoluto da SCIT de Hudson *e cols.* [15]. Como Hudson *e cols.* não realizaram medidas das SCIT para 70 eV, esse valor foi determinado por uma interpolação dos dados reportados de 69 eV e 73 eV. Os resultados desse processo de normalização também estão resumidos na Tabela 4.3 e na Figura 4.4, onde uma comparação com os nossos resultados anteriores de metanol, etanol e 1-propanol [65, 67], quando possível, é fornecida.



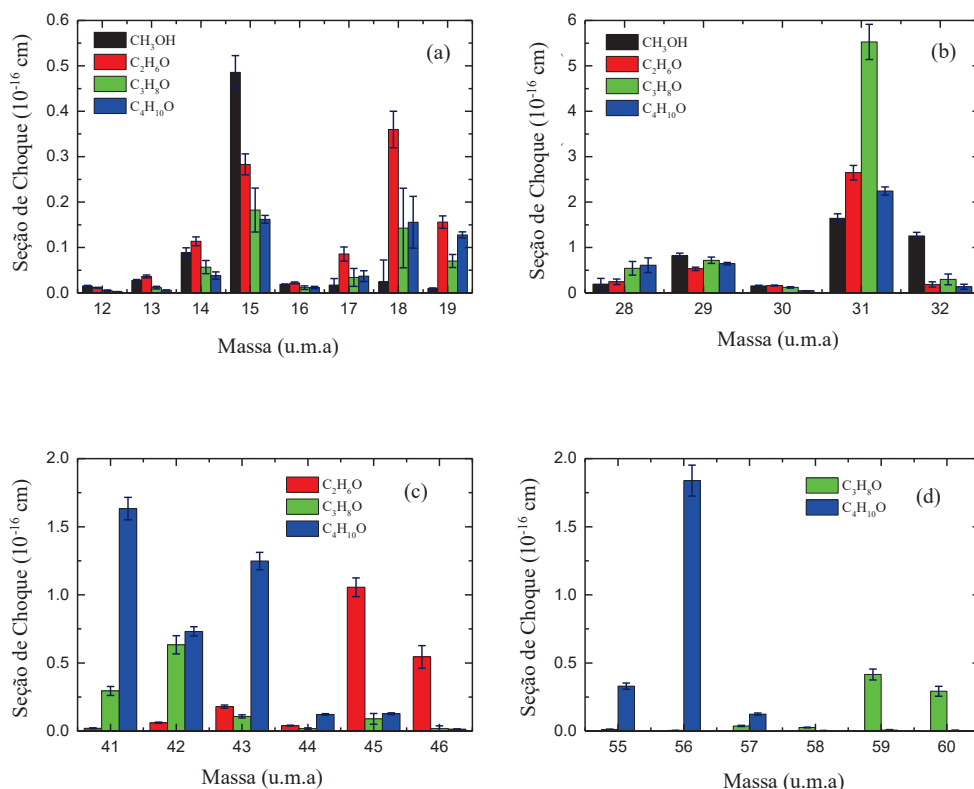
**Figura 4.3:** Espectro de massa dos cátions gerados a partir da ionização por impacto de elétrons de 1-butanol usando elétrons incidentes de 70 eV. As barras de erro representam o desvio padrão na m/z medida e a incerteza na SCIT de [15].

**Tabela 4.2:** Abundância relativa dos cátions gerados pelo impacto de elétrons do 1-butanol usando uma energia de elétrons de 70 eV. As abundâncias relativas são expressas em relação ao cátion mais abundante, isto é, 31 u.m.a..

Cátion identificado	M	Dados do Trabalho			NIST [92]	Zavilopulo e cols. [19]	R. A. Friedel e cols. [24]
		Abundância	Erro	% Sinal de Fundo			
H <sup>+</sup>	1	1.58	0.12	42.00			
H <sub>2</sub> <sup>+</sup>	2	1.56	0.20	16.56		5.88	
H <sub>3</sub> <sup>+</sup>	3	0.01	<0.001	0			
C <sup>+</sup>	12	0.12	0.01	4.42	0.3		
CH <sup>+</sup>	13	0.25	0.03	1.67	0.85	2.21	
CH <sub>2</sub> <sup>+</sup>	14	1.70	0.41	4.11	3.05	8.44	
CH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	15	7.22	0.26	1.39	10.46	40.69	
CH <sub>4</sub> <sup>+</sup> ou O <sup>+</sup>	16	0.52	0.14	18.34	0.36	3.98	
OH <sup>+</sup>	17	1.65	0.56	53.87	0.21	0.72	
H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	18	6.93	2.69	56.11	0.29	0.44	3.64
H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	19	5.69	0.20	0.68	4.48	3.70	3.53
H <sub>2</sub> DO <sup>+</sup>	20	0.06	0.02	24.49	0.07		
C <sub>2</sub> <sup>+</sup>	24	0.05	<0.001	1.81			
C <sub>2</sub> H <sup>+</sup>	25	0.32	0.02	1.01			
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> <sup>+</sup>	26	4.65	0.23	0.69	13.6	17.06	
C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> <sup>+</sup>	27	43.00	1.50	0.36	57.03	67.31	59.05
CO <sup>+</sup> ou C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> <sup>+</sup>	28	27.17	8.90	4.69	19.67	30.22	20.51
COH <sup>+</sup> ou C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup>	29	28.68	0.36	1.00	38.46	40.33	36.03
CH <sub>2</sub> O <sup>+</sup> ou C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> <sup>+</sup>	30	2.03	0.08	0.79	0.02	2.29	2.99
CH <sub>2</sub> OH <sup>+</sup>	31	100	0.00	0.04	98.13	100	100
CH <sub>4</sub> O <sup>+</sup>	32	5.94	3.16	4.36	2.16	36.02	1.81
CH <sub>5</sub> O <sup>+</sup>	33	10.28	0.35	0.04	9.07	2.98	7.52
CH <sub>6</sub> O <sup>+</sup>	34	0.23	0.01	1.82	0.23		
CH <sub>7</sub> O <sup>+</sup>	35	0.06	<0.001	0.18			
C <sub>3</sub> <sup>+</sup>	36	0.07	<0.001	4.77			
C <sub>3</sub> H <sup>+</sup>	37	0.85	0.03	0.58	2.59	6.24	
C <sub>3</sub> H <sub>2</sub> <sup>+</sup>	38	1.71	0.06	0.68	6.35	9.42	
C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> <sup>+</sup>	39	12.90	0.49	0.71	25.43	22.53	
C <sub>2</sub> O <sup>+</sup> ou C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> <sup>+</sup>	40	5.59	0.15	0.68	0.23		
C <sub>2</sub> HO <sup>+</sup> ou C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup>	41	72.78	2.24	0.54	87.67	39.28	62.75
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O <sup>+</sup> ou	42	32.60	0.78	0.32	43.28	8.37	31.46
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> <sup>+</sup>							
C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> ou	43	55.62	1.77	0.76	68.42	21.09	59.39
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> <sup>+</sup>							
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sup>+</sup>	44	5.44	0.11	1.68	4.96	1.80	4.62
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O <sup>+</sup>	45	5.68	0.19	0.34	7.71	12.75	7.06
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O <sup>+</sup>	46	0.64	0.04	0.75	0.60	2.98	0.52
C <sub>2</sub> H <sub>7</sub> O <sup>+</sup>	47	0.11	<0.001	1.88			
C <sub>4</sub> <sup>+</sup>	48	0.03	0.01	4.61			
C <sub>4</sub> H <sup>+</sup>	49	0.20	0.01	1.34			
C <sub>4</sub> H <sub>2</sub> <sup>+</sup>	50	0.79	0.05	2.90			
C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> <sup>+</sup>	51	0.75	0.05	3.50			
C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> <sup>+</sup> ou	52	0.42	0.04	2.74			
C <sub>3</sub> O <sup>+</sup>							
C <sub>4</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup> ou	53	1.24	0.07	2.34			
C <sub>3</sub> HO <sup>+</sup>							
C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> <sup>+</sup> ou	54	1.15	0.09	1.99			
C <sub>3</sub> H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>							
C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> <sup>+</sup> ou	55	14.68	0.82	1.71	27.95	7.73	12.15
C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>							
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> <sup>+</sup> ou	56	81.93	3.84	0.18	100	41.82	85.86
C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> O <sup>+</sup>							
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> <sup>+</sup> ou	57	5.55	0.27	7.29	7.60	5.19	6.39
C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> O <sup>+</sup>							
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O <sup>+</sup>	58	0.17	0.02	12.21	0.24		0.18
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> O <sup>+</sup>	59	0.33	0.16	1.06	0.17		0.31
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O <sup>+</sup>	60	0.16	0.14	2.29			0.31
C <sub>3</sub> H <sub>9</sub> O <sup>+</sup>	61	0.01	0.01	9.35			
C <sub>4</sub> HO <sup>+</sup>	65	0.01	<0.001	72.82			
C <sub>4</sub> H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	66	0.02	<0.001	29.18			
C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	67	0.01	0.01	75.98			
C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sup>+</sup>	68	0.01	0.01	65.74			
C <sub>4</sub> H <sub>5</sub> O <sup>+</sup>	69	0.09	0.02	57.21			0.09
C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sup>+</sup>	70	0.12	0.03	59.46	0.03	0.39	0.11
C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> O <sup>+</sup>	71	0.13	0.03	64.38	0.12	1.52	0.11
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sup>+</sup>	72	0.78	0.06	3.43			0.11
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> O <sup>+</sup>	73	1.39	0.11	0.62	1.52	5.19	1.39
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O <sup>+</sup>	74	0.73	0.08	1.73	0.74	3.01	0.74
<sup>12</sup> C <sub>2</sub> <sup>13</sup> CH <sub>10</sub> O <sup>+</sup>	75	0.04	0.01	16.79	0.03	0.44	

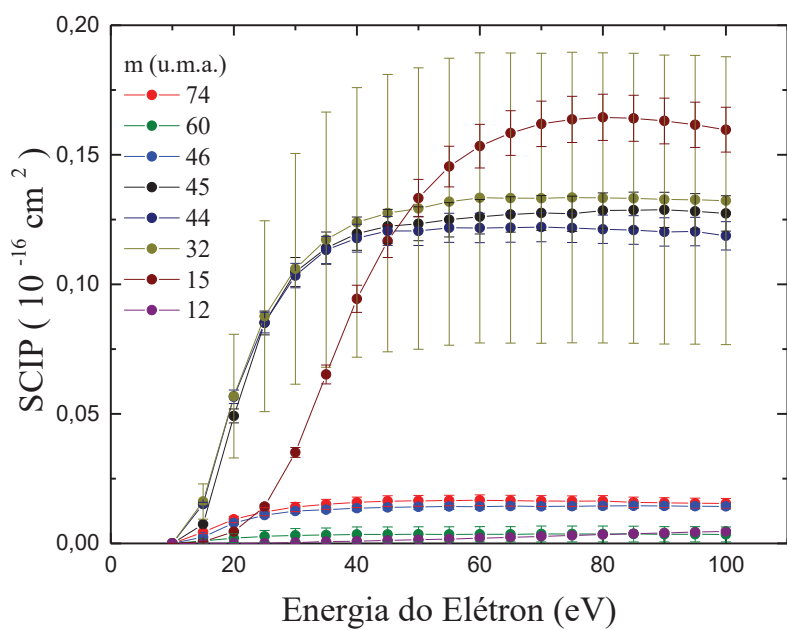
**Tabela 4.3:** Seções de choque de ionização parciais (SCIP) dos cátions gerados por impacto de elétrons do 1-butanol usando energia do elétron de 70 eV. Os dados foram comparados com os dados do metanol [65], etanol [65] e 1-propanol [67].

Cátion identificado	m	SCIP ( $10^{-16} \text{ cm}^2$ )							
		Metanol	erro	Etanol	erro	1-propanol	erro	1-butanol	erro
H <sup>+</sup>	1	0.0837	0.0118	0.0640	0.0130	0.0427	0.0108	0.0353	0.0030
H <sub>2</sub> <sup>+</sup>	2	0.0351	0.0079	0.0283	0.0088	0.0320	0.0073	0.0349	0.0046
C <sup>+</sup>	12	0.0151	0.0012	0.0113	0.0009	0.0051	0.0014	0.0027	0.0002
CH <sup>+</sup>	13	0.0271	0.0024	0.0362	0.0031	0.0115	0.0029	0.0056	0.0006
CH <sub>2</sub> <sup>+</sup>	14	0.0880	0.0110	0.1135	0.0097	0.0567	0.0144	0.0380	0.0080
CH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	15	0.4858	0.0366	0.2829	0.0231	0.1823	0.0483	0.1619	0.0086
CH <sub>3</sub> <sup>+</sup> ou O <sup>+</sup>	16	0.0185	0.0011	0.0219	0.0018	0.0114	0.0039	0.0117	0.0027
OH <sup>+</sup>	17	0.0170	0.0143	0.0855	0.0155	0.0340	0.0198	0.0369	0.0119
H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	18	0.0243	0.0480	0.3599	0.0401	0.1426	0.0876	0.1554	0.0570
H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	19	0.0099	0.0006	0.1559	0.0135	0.0702	0.0144	0.1276	0.0067
H <sub>2</sub> DO <sup>+</sup>	20	0.0065	0.0004			0.0026	0.0005	0.0012	0.0004
C <sub>2</sub> <sup>+</sup>	24			0.0052	0.0004	0.0025	0.0002	0.0010	0.0001
C <sub>2</sub> H <sup>+</sup>	25			0.0299	0.0020	0.0170	0.0015	0.0070	0.0004
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> <sup>+</sup>	26			0.1680	0.0112	0.1440	0.0107	0.1042	0.0066
C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> <sup>+</sup>	27			0.4687	0.0303	0.6031	0.0439	0.9650	0.0513
CO <sup>+</sup> ou C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> <sup>+</sup>	28	0.1948	0.1246	0.2448	0.0616	0.5411	0.1518	0.6097	0.1626
COH <sup>+</sup> ou C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup>	29	0.8215	0.0527	0.5288	0.0384	0.7183	0.0699	0.6435	0.0269
CH <sub>2</sub> O <sup>+</sup> ou C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> <sup>+</sup>	30	0.1551	0.0116	0.1601	0.0104	0.1210	0.0154	0.0455	0.0025
CH <sub>2</sub> OH <sup>+</sup>	31	1.6430	0.0985	2.6470	0.1588	5.5261	0.3868	2.2439	0.0897
CH <sub>4</sub> O <sup>+</sup>	32	1.2544	0.0795	0.1858	0.0577	0.2972	0.1183	0.1332	0.0559
CH <sub>5</sub> O <sup>+</sup>	33	0.0213	0.0012			0.0648	0.0047	0.2306	0.0121
CH <sub>6</sub> O <sup>+</sup>	34							0.0051	0.0003
CH <sub>7</sub> O <sup>+</sup>	35							0.0013	0.0001
C <sub>3</sub> <sup>+</sup>	36					0.0037	0.0004	0.0016	0.0001
C <sub>3</sub> H <sup>+</sup>	37					0.0244	0.0027	0.0191	0.0009
C <sub>3</sub> H <sub>2</sub> <sup>+</sup>	38					0.0402	0.0047	0.0383	0.0020
C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> <sup>+</sup>	39					0.1614	0.0175	0.28944	0.0159
C <sub>2</sub> O <sup>+</sup> ou C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> <sup>+</sup>	40					0.0614	0.0084	0.1254	0.0060
C <sub>2</sub> HO <sup>+</sup> ou C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup>	41			0.0206	0.0029	0.2945	0.0330	1.6332	0.0825
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O <sup>+</sup> ou C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> <sup>+</sup>	42			0.0614	0.0041	0.6328	0.0670	0.7315	0.0341
C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> ou C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> <sup>+</sup>	43			0.1797	0.0117	0.1079	0.0119	1.2479	0.0639
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sup>+</sup> ou C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> <sup>+</sup>	44			0.0399	0.0027	0.0173	0.0070	0.1220	0.0054
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O <sup>+</sup>	45			1.0558	0.0685	0.0900	0.0393	0.1275	0.0066
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O <sup>+</sup>	46			0.5442	0.0831	0.0184	0.0192	0.0142	0.0010
C <sub>2</sub> H <sub>7</sub> O <sup>+</sup>	47			0.0158	0.0023	0.0007	0.0005	0.0023	0.0001
C <sub>4</sub> <sup>+</sup>	48							0.0007	0.0001
C <sub>4</sub> H <sup>+</sup>	49							0.0045	0.0003
C <sub>4</sub> H <sub>2</sub> <sup>+</sup>	50							0.0177	0.0012
C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> <sup>+</sup>	51							0.0167	0.0013
C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> <sup>+</sup> ou C <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	52					0.0008	0.0001	0.0093	0.0009
C <sub>4</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup> ou C <sub>3</sub> HO <sup>+</sup>	53					0.0062	0.0005	0.0277	0.0019
C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> <sup>+</sup> ou C <sub>3</sub> H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	54					0.0012	0.0002	0.0258	0.0021
C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> <sup>+</sup> ou C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	55					0.0124	0.0010	0.3293	0.0226
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> <sup>+</sup> ou C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> O <sup>+</sup>	56					0.0044	0.0006	1.8385	0.1133
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> <sup>+</sup> ou C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> O <sup>+</sup>	57					0.0373	0.0043	0.1246	0.0079
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O <sup>+</sup>	58					0.0267	0.0025	0.0037	0.0004
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> O <sup>+</sup>	59					0.4152	0.0397	0.0073	0.0035
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O <sup>+</sup>	60					0.2924	0.0362	0.0036	0.0030
C <sub>3</sub> H <sub>9</sub> O <sup>+</sup>	61					0.0110	0.0014	0.0002	0.0001
C <sub>4</sub> HO <sup>+</sup>	65							0.0002	0.0001
C <sub>4</sub> H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	66							0.0004	0.0001
C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	67							0.0003	0.0002
C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sup>+</sup>	68							0.0002	0.0001
C <sub>4</sub> H <sub>5</sub> O <sup>+</sup>	69							0.0020	0.0003
C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sup>+</sup>	70							0.0026	0.0006
C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> O <sup>+</sup>	71							0.0029	0.0006
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sup>+</sup>	72							0.0174	0.0016
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> O <sup>+</sup>	73							0.0311	0.0027
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O <sup>+</sup>	74							0.0163	0.0019
<sup>12</sup> C <sub>3</sub> <sup>13</sup> CH <sub>10</sub> O <sup>+</sup>	75							0.0008	0.0001

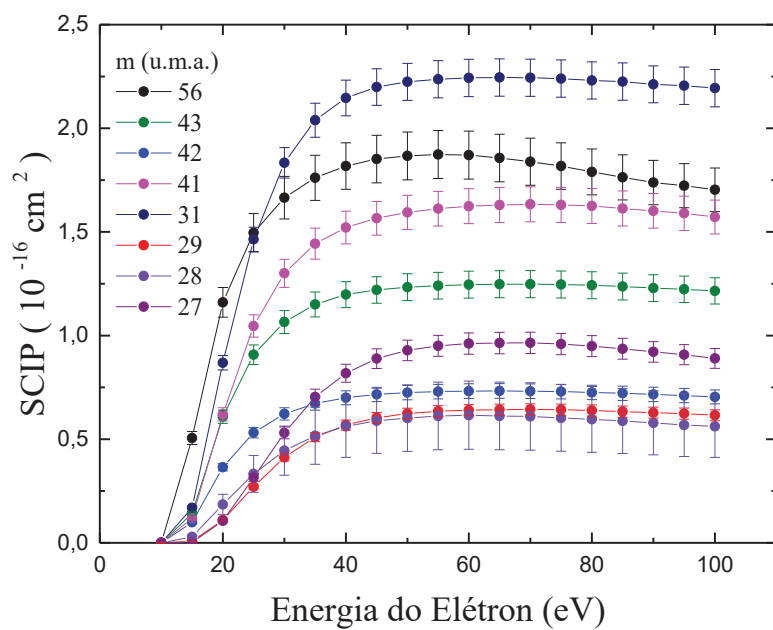


**Figura 4.4:** Espectro de massa absoluto dos cátions gerados a partir da ionização por impacto do metanol, etanol, 1-propanol e 1-butanol usando elétrons incidentes de 70 eV, **(a)** para massas na faixa de 12-19 u.m.a., **(b)** para massas no intervalo 28-32 u.m.a., **(c)** para massas no intervalo 41-46 u.m.a. e **(d)** para massas no intervalo 55-60 u.m.a..

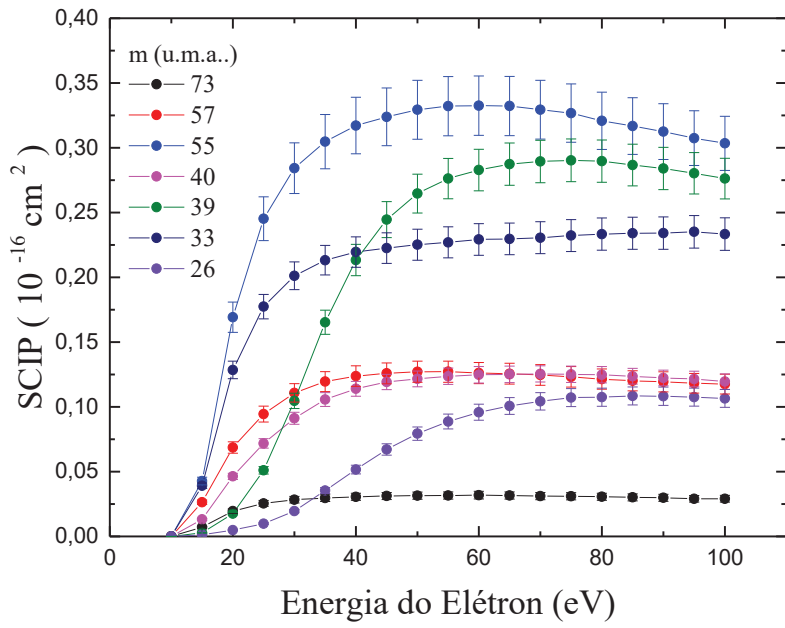
Neste trabalho também foram medidas a dependência energética das SCIP, para cada um dos 38 principais fragmentos catiônicos que detectamos, entre 10 e 100 eV. Esses dados foram colocados em uma escala absoluta usando uma normalização de um ponto a 70 eV para o correspondente valor da SCIP obtido em nosso espectro absoluto de massa. As barras de erro na SCIP em 70 eV foram obtidas pela raiz quadrada do quadrado do erro estatístico em nossa medida do espectro de massa, somado ao quadrado do erro total da SCIT em 70 eV de Hudson *e cols.* [15]. Os resultados destas medidas estão resumidos na Tabela 4.4 e nas Figuras de 4.5 a 4.9. Estes dados são as primeiras SCIP absolutas para o 1-butanol obtidas e que foram reportadas na literatura [20]. A soma de todas as SCIP da Tabela 4.4 ou das Figuras de 4.5 a 4.9 produz a dependência energética da SCIT para a ionização por impacto de elétrons do 1-butanol.



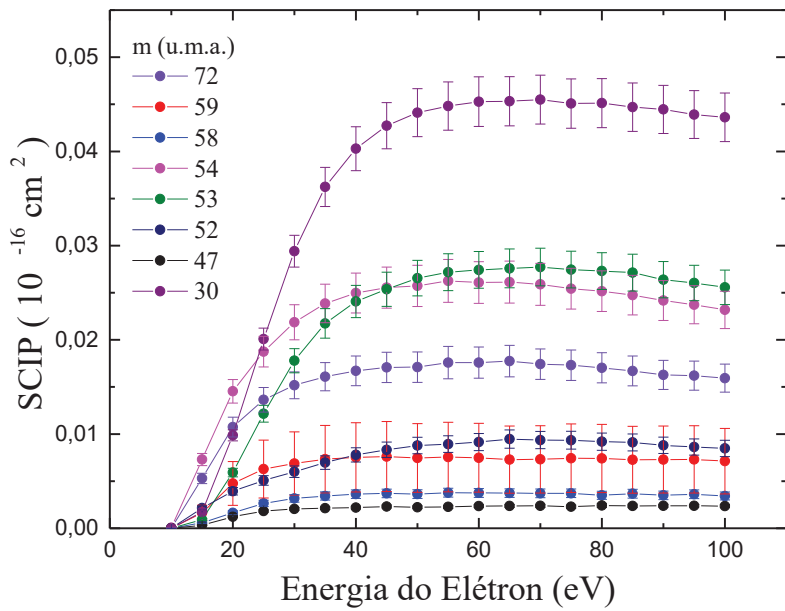
**Figura 4.5:** Seções de choque de ionização parciais para os fragmentos de massa 12 u.m.a., 15, u.m.a., 32 u.m.a., 44 u.m.a., 45 u.m.a., 46 u.m.a., 60 u.m.a. e 74 u.m.a.



**Figura 4.6:** Seções de choque de ionização parciais para os fragmentos de massa 27 u.m.a., 28 u.m.a., 29 u.m.a., 31 u.m.a., 41 u.m.a., 42 u.m.a., 43 u.m.a. e 56 u.m.a.

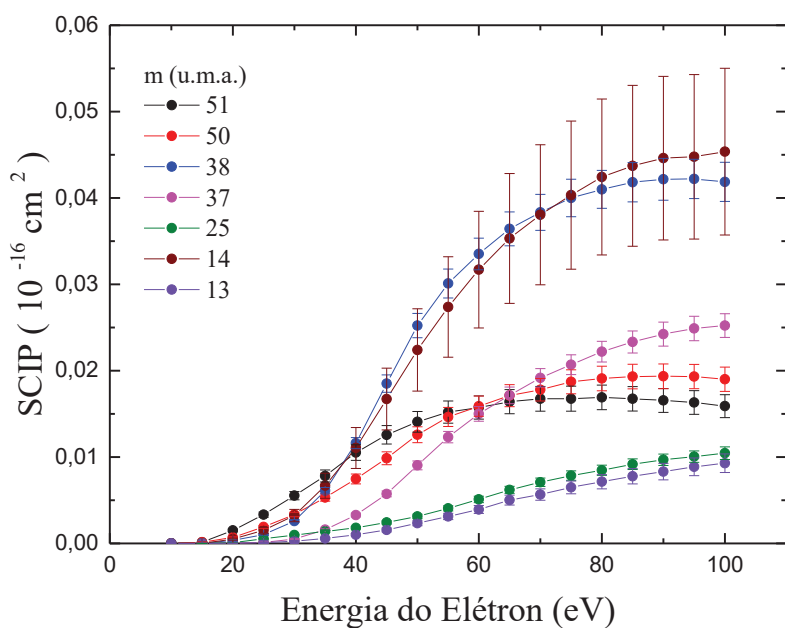


**Figura 4.7:** Seções de choque de ionização parciais para os fragmentos de massa 26 u.m.a., 33 u.m.a., 39 u.m.a., 40 u.m.a., 55 u.m.a., 57 u.m.a. e 73 u.m.a.



**Figura 4.8:** Seções de choque de ionização parciais para os fragmentos de massa 30 u.m.a., 47 u.m.a., 52 u.m.a., 53 u.m.a., 54 u.m.a., 58 u.m.a., 59 u.m.a e 72 u.m.a..





**Figura 4.9:** Seções de choque de ionização parciais para os fragmentos de massa 13 u.m.a., 14 u.m.a., 25 u.m.a., 37 u.m.a., 38 u.m.a., 50 u.m.a. e 51 u.m.a..

## 4.2 - O Espectro de Massa do 1-butanol

O espectro de massa absoluto dos cátions gerados a partir da ionização dissociativa de 1-butanol usando elétrons incidentes de 70 eV é mostrado na Figura 4.3. Como apontado no capítulo 2 - sessão 2.4, utilizamos a energia de impacto de 70 eV para registrar o EM, dado que esta energia de impacto de elétrons é comumente utilizada para os registros de EMs por ser suficiente para produzir uma fragmentação espontânea, estável e os sinais iônicos gerados serem mais intensos em torno de 70 eV. Uma pequena mudança na energia de impacto dos elétrons não influencia os padrões de fragmentação. Além disso, se a energia é diminuída ou aumentada substancialmente a partir de 70 eV, a fragmentação é menos estável e a intensidade do sinal iônico diminui notavelmente. O espectro de massa do 1-butanol é importante, pois fornece dados para entender como a molécula alvo se decompõe e, portanto, nos dá a abundância relativa, o que nos permite entender quais fragmentos são mais prováveis de serem formados a partir do processo de ionização. Neste estudo, atribuímos a identidade dos cátions assumindo que todos os íons no espectro de massa são ionizados individualmente. Essa suposição é baseada na premissa de que, em geral, as SC para a formação de íons de carga dupla são, pelo menos, uma ordem de grandeza menor do que as seções de choque para a formação dos íons carregados individualmente. Foi observado anteriormente que os estados de íons de carga dupla, produzidos direta ou indiretamente através de ionização única seguida de auto-ionização, sofrem fragmentação em múltiplos íons

carregados individualmente [89, 90]. Isso torna a observação de fragmentos duplamente carregados de moléculas improváveis, já que eles podem relaxar facilmente para produzir múltiplos fragmentos carregados individualmente. Por exemplo, em princípio, o 1-butanol duplamente ionizado pode ser detectado em nossa experiência para a massa igual a 37 u.m.a. No entanto, o pico do íon pai isolado tem uma abundância relativa de 0,73 (ver Tabela 4.2) e, portanto, seria de se esperar que o pico de cátions duplamente ionizado aparecesse com uma abundância relativa menor que 0,073. Os picos de abundâncias relativas de 0,85 a 37 u.m.a. são, portanto, mais provavelmente devidos à formação de cátions  $C_3H^+$ . Além disso, a energia para a dupla ionização do 1-butanol é atualmente desconhecida, e é certamente menor que a segunda energia de ionização para 1-proponol localizada em 27,0 eV [91]. Nenhum limiar de fragmentação iônica (AE) para  $m/z$  igual 37 em torno de 27 eV foi observado, [21], fornecendo assim mais evidências em apoio da nossa suposição.

As abundâncias relativas dos cátions em relação ao pico de base de  $CH_2OH^+$  ( $m/z = 31$  u.m.a.), assim como seus desvios padrão e contribuições de fundo são dadas na Tabela 4.2. Os dados presentes se comparam razoavelmente bem com os valores relatados pelo NIST [92], Zavilopulo *e cols.* [19] e Friedel *e cols.* [18]. Observamos 29 fragmentos catiônicos com uma abundância maior que 1%. O espectro de massa do 1-butanol se distribui em seis grupos distintos nos intervalos de massas 1-3 u.m.a., 12-19 u.m.a., 26-33 u.m.a., 37-45 u.m.a., 50-59 u.m.a. e 70-74 u.m.a. Existem apenas 4 cátions com uma intensidade relativa acima de 50%, incluindo o pico da base. Essas massas são 31 u.m.a., 41 u.m.a., 43 u.m.a. e 56 u.m.a., que representam cerca de 56% da intensidade total registrada no espectro de massa. Entre o grupo de cátions com massas de 26-33 u.m.a., os cátions tendo uma massa de 31 u.m.a., 29 u.m.a., 28 u.m.a. e 27 u.m.a. são observados com maior intensidades, enquanto que nos grupos dos cátions com massas de 37-45 u.m.a. e 50-59 u.m.a., os cátions de massas 41-43 u.m.a. e 55-56 u.m.a. mostram a maior intensidade. Considerando o grupo de cátions com a maior massa, o cátion pai ( $m = 74$  u.m.a.), denominado M, aparece devido à ejeção de um elétron de um orbital não-ligante no átomo de oxigênio com um potencial de ionização de 10,10 eV [93]. Um pico de intensidade muito pequena também é observado em 75 u.m.a., que é atribuído a um cátion  $M + 1$ . A intensidade deste pico é  $\sim 5\%$  do cátion pai e, portanto, é consistente com a abundância natural do isótopo  $^{13}C$ . Uma perda sucessiva de hidrogênio a partir do M é observada pela produção dos fragmentos de massa entre 73 e 65 u.m.a. O cátion de massa 61 u.m.a. ( $C_3H_9O^+$ ) poderia ser atribuído ao propiloxônio, produzido pela perda de CH (radical metilidino), e os cátions  $C_3H_8O^+$  ( $m = 60$  u.m.a.),  $C_3H_7O^+$  ( $m = 59$  u.m.a.) e  $C_3H_6O^+$  ( $m = 58$  u.m.a.) são produzidos com a perda de  $CH_2$ ,  $CH_3$  e  $CH_4$ , respectivamente. Os cátions com massas na faixa de 57 - 52 u.m.a. podem ser formados devido a, além da perda de  $CH_4$ , a perda sucessiva de hidrogênio a partir de  $C_3H_6O^+$ . Na região de 57 a 52 u.m.a. do espectro de massa, a identidade dos cátions não pode ser determinada somente pela razão  $m/z$ , dado que algumas massas podem ser atribuídas a moléculas diferentes. Por exemplo, em  $C_4H_9^+$  e  $C_3H_5O^+$  as massas são 57 u.m.a. Nesta região (57 - 52 u.m.a.) há também a formação de cátions devido à perda

sucessiva de hidrogênio de  $C_4H_9^+$ ,  $m = 57$  u.m.a., e para  $C_4^+$ ,  $m = 48$  u.m.a.. O cátion  $C_4H_8^+$  observado em 56 u.m.a. é o mais proeminente e corresponde à perda de uma molécula de água do álcool. Considerando o terceiro grupo de massas, que é dominado pelos cátions em 41 e 43 u.m.a., a massa 47 u.m.a. corresponde ao cátion etiloxônio ( $C_2H_7O^+$ ), envolvendo a quebra da ligação  $C_2-C_3$ , enquanto as massas na faixa de 46 - 40 u.m.a. são produzidas pela perda sequencial de hidrogênio deste cátion. Mais uma vez, uma região de massa (entre 44 e 40 u.m.a.) que corresponde a dois cátions diferentes para cada razão  $m/z$  é observada. A intensidade da massa 44 u.m.a. pode ser atribuída à formação de  $C_2H_4O^+$  ou  $C_3H_8^+$ , e desta massa (44 u.m.a.) também ocorre a formação de uma série de cátions de 44 até 36 u.m.a., devido à perda de hidrogênio de  $C_3H_8^+$ . A alta intensidade do pico associado ao cátion com 43 u.m.a. pode ser devida à formação do fragmento complementar oxônio com massa de 31 u.m.a.. A mesma estrutura de formação de cátions é observada na região de 35 a 24 u.m.a., ou seja, um grupo de massas é formado pela perda sequencial de hidrogênio a partir de  $CH_7O^+$ . Este grupo contém o pico de base em 31 u.m.a., uma assinatura de todos os álcoois primários, devido à clivagem da ligação  $C_1-C_2$  para dar  $CH_2 = OH^+$ , o íon oxônio. Mais uma vez, a identidade dos cátions baseada apenas na massa, de 30 a 28 u.m.a., não é única. Os cátions nessa região também poderiam ser formados pela perda de hidrogênio dos íons etano,  $C_2H_6^+$  ( $m/z = 30$ ) para  $C_2^+$  ( $m/z = 24$ ). Finalmente, os cátions de massa baixa que estão presentes nos espectros de massa de todos os álcoois estudados [65, 68], podem ser atribuídos ao íon hidrônio ( $H_3O^+$ ), causado pela protonação, ou seja, interação de  $H_2O^+$  e um próton  $H^+$ , bem como o cátion  $H_2O^+$  em 18 u.m.a., o cátion  $CH_3^+$  em 15 u.m.a. e  $H_2^+$  e  $H^+$  em 2 e 1 u.m.a., respectivamente.

### 4.3 - Seções de Choque de Ionização Parciais (SCIP) para o 1-butanol

Na Tabela 4.3 está apresentado uma comparação dos espectros de massas absolutos, com os respectivos erros, para os álcoois primários de 1 a 3 carbonos [65, 67], em comparação com os dados obtidos neste trabalho para 1-butanol. Todos esses resultados referem-se a energia eletrônica incidente de 70 eV. Essa comparação foi possível pela normalização da soma de todos os cátions detectados das SCIT encontradas na literatura [15, 86] com essa energia. Para todos os espectros de massa registrados, o pico mais intenso deve-se ao íon oxônio estabilizado por ressonância ( $CH_2O^+H$ ) com massa de 31 u.m.a.. Os dados da Tabela 4.3 mostram uma diferença notável nos valores das SCIPs (70 eV), para três cátions na faixa de massa de 1 a 32 u.m.a., como mostrado na Figura 4.4. As massas citadas são 15, 18 e 31 u.m.a. que correspondem aos íons  $CH_3^+$ ,  $H_2O^+$  e  $CH_2OH^+$ , respectivamente. A fragmentação iônica do metanol fornece a SCIP (70 eV) para  $CH_3^+$  pela perda do OH ( $m = 17$  u.m.a.), enquanto o etanol, 1-propanol e 1-butanol perdem  $CH_3O$  ( $m = 31$  u.m.a.),  $C_2H_5O$  ( $m = 45$  u.m.a.) e  $C_3H_7O$  ( $m = 59$  u.m.a.), respectivamente. Os cátions para as massas 17 u.m.a., 31 u.m.a., 45 u.m.a. e 59 u.m.a. mostrados nos espectros de massa, ocorrem

provavelmente pela quebra de ligação carbono-carbono, onde a formação de  $\text{CH}_3^+$  é mais eficaz a partir do metanol. Da mesma forma, o processo de desidratação (perda de  $\text{H}_2\text{O}$ ) desses álcoois resulta na formação dos íons  $\text{CH}_2^+$  ( $m = 14$  u.m.a.),  $\text{C}_2\text{H}_4^+$  ( $m = 28$  u.m.a.),  $\text{C}_3\text{H}_6^+$  ( $m = 42$  u.m.a.) e  $\text{C}_4\text{H}_8^+$  ( $m = 56$  u.m.a.). Embora a produção de ambos os pares de cátions tenha sido observada em cada processo, a formação de  $\text{H}_2\text{O}^+$  é mais efetiva quando ocorre a fragmentação iônica do etanol. Sua SCIP é cerca de 60% maior em magnitude daquela observada para o 1-butanol e 1-propanol e quase 93% maior que a do metanol. Todos os quatro álcoois mostram o  $\text{CH}_3\text{O}^+$  como o pico mais intenso. A SC absoluta de 70 eV para este pico no 1-butanol é maior que a do metanol [65], ligeiramente menor que a do etanol [65] e quase a metade do caso do 1-propanol [67].

Os fragmentos correspondentes a quebra da ligação sigma são aqueles que produzem  $\text{CH}_3\text{O}$  ( $m/z = 31$  u.m.a.), que são  $\text{H}^+$  ( $m/z = 1$  u.m.a.) para metanol,  $\text{CH}_3^+$  ( $m/z = 15$  u.m.a.) para etanol,  $\text{C}_2\text{H}_5^+$  ( $m/z = 29$  u.m.a.) para propanol e  $\text{C}_3\text{H}_7^+$  ( $m/z = 43$  u.m.a.) para butanol. Na Tabela 4.3 é possível ver que a abundância relativa para estes respectivos fragmentos está aumentando à medida que a massa do fragmento aumenta, indicando a relativa estabilidade dos cátions relevantes. As abundâncias reais relativas ao fragmento mais intenso aqui são ~ 5% ( $\text{H}^+$ ), 10% ( $\text{CH}_3^+$ ), 13% ( $\text{C}_2\text{H}_5^+$ ) e 55% ( $\text{C}_3\text{H}_7^+$ ). Quando as abundâncias (a 70 eV) de ambos os fragmentos produzidos nesta quebra são somadas, observa-se que este valor aumenta com o número de carbonos até  $\text{C}_3$ , enquanto que o valor para o 1-butanol é menor do que para o 1-propanol. Isto é devido às outras quebras apreciáveis, mostradas na Figura 4.4 (c) e (d), pela intensidade dos picos para as massas 41, 43 e 56 u.m.a.. Além disso, a comparação entre a produção dos cátions pais indica que, tanto para a SCIP (a 70 eV) quanto para a abundância relativa, que esses valores estão diminuindo quando o número de carbonos está aumentando de  $\text{C}_1$  para  $\text{C}_4$ . Assim, a SCI do íon pai da molécula de 1-butanol é menor do que a das espécies correspondentes de metanol, etanol e 1-propanol. Isso indica que o processo de fragmentação é mais espontâneo para as moléculas de ordem superior.

As SCIP absolutas foram medidas para 38 cátions do 1-butanol na faixa de energia de 10-100 eV, como mostrado na Tabela 4.4 e nas Figuras 4.5 a 4.9. Esses 38 fragmentos catiônicos representam 96,6% do total da abundância de íons nos espectros de massa gerados por elétrons com energia de impacto 70 eV. As SCIP para os cátions de massas 65 u.m.a. e 67-71 u.m.a. não estão incluídos aqui devido a sua baixa abundância e a alta contribuição de fundo, ~ 57-75%. As SCIP absolutas dos fragmentos mais leves, por exemplo,  $\text{H}^+$  e  $\text{H}_2^+$ , também foram excluídos, pois é muito difícil obter resultados precisos para eles com o espectrômetro de massa usado em nosso experimento. As SCIP das massas de 16-24 u.m.a. também não foram estudadas, devido às suas baixas abundâncias no espectro de massa e também pelo fato de que as massas de 17 u.m.a. e 18 u.m.a. têm alto sinais de fundo, 53.87% e 56.11% respectivamente. As SCIP absolutas dos cátions individuais do 1-butanol são mostradas nas Figuras 4.5 a 4.9, como mencionado anteriormente, onde todas elas exibem uma dependência de energia semelhante (isto é, a SC em função da energia) e nenhuma indica qualquer

estrutura. As SCIP podem ser somados para fornecer a SCIT do espalhamento de elétrons por 1-butanol, que é discutida na próxima sessão.

**Tabela 4.4:** Seções de choque de ionização parciais absolutas ( $\times 10^{-16}$  cm<sup>2</sup>) para fragmentos gerados por impacto de elétrons com energia entre 10 eV a 100 eV. A incerteza sobre os dados apresentados abaixo inclui a incerteza nas medições do espectro de massa e o erro na normalização para os dados absolutos de Hudson *et al.* [14]. As incertezas nas SCIP são apresentadas entre parênteses e as unidades de massa de cada fragmento estão em u.m.a.

Energia do Elétron (eV)	74	73	72	60	59	58	57	56	55	54
	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O <sup>+</sup> (12.6%)	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> O <sup>+</sup> (8.9%)	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sup>+</sup> (9.2%)	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O <sup>+</sup> (83.3%)	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> O <sup>+</sup> (48.7%)	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O <sup>+</sup> (12.6%)	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> <sup>+</sup> ou C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> O <sup>+</sup> (6.4%)	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> <sup>+</sup> ou C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> O <sup>+</sup> (6.1%)	C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> <sup>+</sup> ou C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> (6.8%)	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> <sup>+</sup> ou C <sub>3</sub> H <sub>2</sub> O <sup>+</sup> (8.6%)
10	0	0	0	0	0	0	0	0.00002	0	0.00006
15	0.00437	0.00712	0.00529	0.00098	0.00165	0.00058	0.02643	0.50590	0.04275	0.00730
20	0.00932	0.01958	0.01074	0.00205	0.00476	0.00165	0.06861	1.16054	0.16919	0.01454
25	0.01216	0.02549	0.01364	0.00273	0.00629	0.00264	0.09445	1.49594	0.24528	0.01875
30	0.01404	0.02835	0.01518	0.00312	0.00687	0.00316	0.11079	1.66516	0.28429	0.02187
35	0.01510	0.02960	0.01609	0.00324	0.00734	0.00342	0.11955	1.76125	0.30475	0.02386
40	0.01586	0.03060	0.01671	0.00346	0.00752	0.00362	0.12378	1.81792	0.31716	0.02497
45	0.01633	0.03119	0.01708	0.00346	0.00761	0.00370	0.12589	1.85153	0.32387	0.02554
50	0.01644	0.03148	0.01710	0.00350	0.00747	0.00363	0.12714	1.86683	0.32936	0.02573
55	0.01656	0.03164	0.01759	0.00350	0.00756	0.00378	0.12715	1.87336	0.33213	0.02626
60	0.01666	0.03188	0.01759	0.00352	0.00749	0.00375	0.12613	1.87077	0.33249	0.02609
65	0.01651	0.03160	0.01775	0.00353	0.00729	0.00373	0.12560	1.85668	0.33224	0.02613
70	0.01639	0.03114	0.01742	0.00365	0.00732	0.00371	0.12465	1.83855	0.32937	0.02589
75	0.01632	0.03101	0.01731	0.00365	0.00744	0.00371	0.12320	1.81779	0.32679	0.02543
80	0.01639	0.03062	0.01703	0.00365	0.00741	0.00350	0.12145	1.78980	0.32086	0.02516
85	0.01585	0.03018	0.01670	0.00363	0.00727	0.00367	0.12011	1.76351	0.31678	0.02474
90	0.01570	0.02985	0.01628	0.00352	0.00730	0.00350	0.11934	1.73841	0.31250	0.02418
95	0.01551	0.02906	0.01620	0.00355	0.00731	0.00361	0.11823	1.72299	0.30746	0.02373
100	0.01544	0.02907	0.01594	0.00348	0.00713	0.00343	0.11760	1.70332	0.30343	0.02318

Energia do Elétron (eV)	53	52	51	50	47	46	45	44	43	42
	C <sub>4</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup> ou C <sub>3</sub> HO <sup>+</sup> (7.2%)	C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> <sup>+</sup> ou C <sub>3</sub> O <sup>+</sup> (9.7%)	C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> <sup>+</sup> (8.5%)	C <sub>4</sub> H <sub>2</sub> <sup>+</sup> (7.3%)	C <sub>2</sub> H <sub>7</sub> O <sup>+</sup> (7.1%)	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O <sup>+</sup> (7.3%)	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O <sup>+</sup> (5.2%)	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sup>+</sup> (4.6%)	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> ou C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> <sup>+</sup> (5.2%)	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O <sup>+</sup> ou C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> <sup>+</sup> (4.8%)
10	0	0	0	0	0	0	0	0	0.00001	0
15	0.00092	0.00215	0.00013	0.00014	0.00031	0.00249	0.00742	0.01514	0.14210	0.09917
20	0.00591	0.00393	0.00152	0.00069	0.00123	0.00790	0.04922	0.05661	0.60846	0.36448
25	0.01216	0.00508	0.00334	0.00191	0.00183	0.01092	0.08511	0.08525	0.90749	0.53168
30	0.01779	0.00600	0.00553	0.00335	0.00206	0.01248	0.10475	0.10337	1.06531	0.62180
35	0.02175	0.00697	0.00782	0.00532	0.00213	0.01305	0.11398	0.11326	1.15023	0.67220
40	0.02407	0.00779	0.01052	0.00747	0.00220	0.01361	0.11957	0.11785	1.19759	0.69988
45	0.02537	0.00833	0.01258	0.00986	0.00231	0.01388	0.12242	0.12063	1.21999	0.71601
50	0.02655	0.00878	0.01408	0.01259	0.00223	0.01409	0.12340	0.12059	1.23353	0.72485
55	0.02719	0.00893	0.01522	0.01464	0.00227	0.01423	0.12492	0.12184	1.24065	0.72981
60	0.02743	0.00915	0.01573	0.01589	0.00236	0.01416	0.12610	0.12174	1.24545	0.73210
65	0.02759	0.00946	0.01641	0.01711	0.00238	0.01442	0.12698	0.12185	1.24793	0.73247
70	0.02773	0.00936	0.01675	0.01779	0.00238	0.01427	0.12755	0.12208	1.24799	0.73157
75	0.02745	0.00935	0.01676	0.01872	0.00229	0.01433	0.12725	0.12177	1.24627	0.72964
80	0.02730	0.00919	0.01691	0.01909	0.00242	0.01445	0.12847	0.12126	1.24282	0.72558
85	0.02713	0.00912	0.01675	0.01933	0.00238	0.01454	0.12865	0.12097	1.23684	0.72165
90	0.02639	0.00881	0.01656	0.01935	0.00239	0.01449	0.12874	0.12024	1.22913	0.71589
95	0.02603	0.00863	0.01632	0.01932	0.00239	0.01437	0.12818	0.12035	1.22324	0.71048
100	0.02557	0.00848	0.01589	0.01901	0.00236	0.01428	0.12738	0.11873	1.21537	0.70408

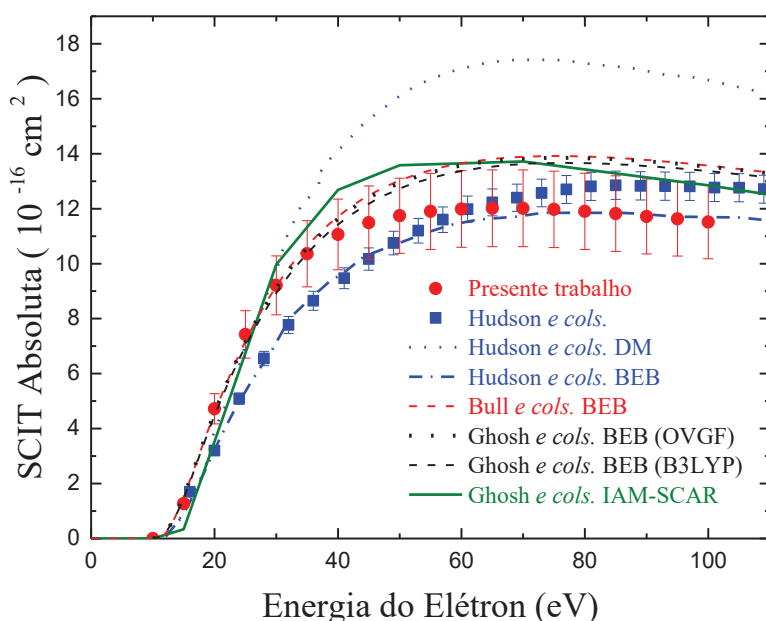
Energia do Elétron (eV)	41 C <sub>2</sub> HO <sup>+</sup> ou C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup> (5.1%)	40 C <sub>2</sub> O <sup>+</sup> ou C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> <sup>+</sup> (5.0%)	39 C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> <sup>+</sup> (5.6%)	38 C <sub>3</sub> H <sub>2</sub> <sup>+</sup> (5.4%)	37 C <sub>3</sub> H <sup>+</sup> (5.5%)	33 CH <sub>3</sub> O <sup>+</sup> (5.3%)	32 CH <sub>4</sub> O <sup>+</sup> (4.2%)	31 CH <sub>2</sub> OH <sup>+</sup> (4.0%)	30 CH <sub>2</sub> O <sup>+</sup> ou C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> <sup>+</sup> (5.7%)	29 COH <sup>+</sup> ou C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup> (4.2%)
10	0.00006	0	0	0	0	0	0	0	0	0.00003
15	0.11786	0.01314	0.00273	0.00002	0	0.03915	0.01618	0.16945	0.00174	0.00705
20	0.61979	0.04637	0.01763	0.00033	0.00001	0.12853	0.05686	0.86880	0.00987	0.10996
25	1.04618	0.07177	0.05104	0.00103	0.00012	0.17737	0.08770	1.46416	0.02009	0.27044
30	1.30044	0.09122	0.10459	0.00259	0.00050	0.20119	0.10600	1.83345	0.02941	0.41242
35	1.44324	0.10563	0.16532	0.00611	0.00160	0.21320	0.11727	2.03885	0.03623	0.50963
40	1.52103	0.11396	0.21333	0.01161	0.00329	0.21953	0.12390	2.14598	0.04029	0.56827
45	1.56593	0.11920	0.24452	0.01851	0.00573	0.22261	0.12748	2.19891	0.04273	0.60333
50	1.59450	0.12161	0.26466	0.02522	0.00904	0.22518	0.12926	2.22413	0.04412	0.62358
55	1.61227	0.12367	0.27625	0.03010	0.01230	0.22702	0.13189	2.23675	0.04481	0.63516
60	1.62409	0.12475	0.28284	0.03352	0.01500	0.22925	0.13336	2.24315	0.04528	0.64021
65	1.62985	0.12507	0.28738	0.03642	0.01715	0.22967	0.13330	2.24505	0.04532	0.64242
70	1.63321	0.12548	0.28944	0.03833	0.01918	0.23061	0.13320	2.24397	0.04550	0.64358
75	1.63037	0.12516	0.29030	0.04000	0.02070	0.23224	0.13350	2.23982	0.04508	0.64209
80	1.62522	0.12480	0.28972	0.04100	0.02220	0.23336	0.13335	2.23098	0.04513	0.63842
85	1.61318	0.12365	0.28669	0.04183	0.02333	0.23408	0.13320	2.22529	0.04470	0.63263
90	1.60181	0.12232	0.28403	0.04217	0.02423	0.23415	0.13273	2.21217	0.04446	0.62821
95	1.58971	0.12149	0.28035	0.04220	0.02489	0.23513	0.13263	2.20542	0.04391	0.62351
100	1.57206	0.11952	0.27622	0.04187	0.02523	0.23338	0.13229	2.19384	0.04362	0.61531

Energia do Elétron (eV)	28 CO <sup>+</sup> ou C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> <sup>+</sup> (26.6%)	27 C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> <sup>+</sup> (5.3%)	26 C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> <sup>+</sup> (6.4%)	25 C <sub>2</sub> H <sup>+</sup> (6.8%)	15 CH <sub>3</sub> <sup>+</sup> (5.4%)	14 CH <sub>2</sub> <sup>+</sup> (21.3%)	13 CH <sup>+</sup> (11.6%)	12 C <sup>+</sup> (11.9%)
10	0	0	0	0	0	0	0	0
15	0.02901	0.00136	0.00124	0	0.00062	0	0	0
20	0.18510	0.10641	0.00484	0.00008	0.00455	0.00050	0.00002	0
25	0.33288	0.31442	0.00987	0.00053	0.01425	0.00153	0.00009	0.00007
30	0.44502	0.53040	0.01958	0.00096	0.03513	0.00323	0.00025	0.00035
35	0.51660	0.70379	0.03546	0.00139	0.06523	0.00668	0.00057	0.00068
40	0.56200	0.81821	0.05164	0.00180	0.09440	0.01106	0.00100	0.00089
45	0.58863	0.88894	0.06711	0.00243	0.11670	0.01672	0.00156	0.00116
50	0.60199	0.92857	0.07938	0.00313	0.13327	0.02240	0.00234	0.00145
55	0.61230	0.95048	0.08871	0.00407	0.14546	0.02738	0.00312	0.00170
60	0.61593	0.96149	0.09584	0.00510	0.15335	0.03170	0.00393	0.00204
65	0.61231	0.96402	0.10064	0.00620	0.15839	0.03531	0.00502	0.00234
70	0.60977	0.96503	0.10429	0.00709	0.16195	0.03806	0.00566	0.00274
75	0.60282	0.95906	0.10714	0.00786	0.16365	0.04032	0.00649	0.00309
80	0.59577	0.94912	0.10749	0.00847	0.16447	0.04243	0.00715	0.00343
85	0.58830	0.93627	0.10843	0.00917	0.16408	0.04372	0.00777	0.00377
90	0.57901	0.92153	0.10819	0.00969	0.16307	0.04461	0.00832	0.00406
95	0.56884	0.90779	0.10754	0.01006	0.16158	0.04477	0.00887	0.00439
100	0.56229	0.88956	0.10653	0.01045	0.15967	0.04537	0.00929	0.00462

#### 4.4 - Seção de Choque de Ionização Total

A SCIT é obtida pela soma da contribuição de todos os sinais de íons das SCIP observadas em cada energia de elétrons incidente. As incertezas nas SC derivadas são obtidas como a soma quadrática das incertezas de todas as SCIP. Cada SCIP inclui implicitamente as incertezas estatísticas obtidas para as curvas de eficiência de ionização, além da incerteza relacionada à determinação da escala absoluta de ponto único.

As SCIP foram medidas para 38 cátions do 1-butanol na faixa de energia de 10-100 eV, conforme descrito anteriormente. Esses 38 fragmentos de cátions respondem por 96,6% das contribuições totais de íons para os espectros de massa gerados por elétrons com energia de impacto 70 eV. As SCIP desses 38 fragmentos foram somadas para se obter a SCITs do 1-butanol apresentadas na Tabela 4.4 e mostradas na Figura 4.10. Aqui as SCIP para fragmentos com massas de 1-2 u.m.a., 17-24 u.m.a., 65 u.m.a. e 67- 71 u.m.a. não foram incluídas nessa soma para obter as SCIT, já que esses fragmentos tinham uma baixa abundância (dificultando a obtenção de SCIP confiáveis), sendo difíceis de se detectar no espectrômetro utilizado (no caso de  $H^+$  e  $H_2^+$ ) ou tinham um alto sinal de fundo, o que tornou difícil isolar a verdadeira contribuição das SCIP da ionização do 1-butanol. A escala absoluta das SCIT foi determinada novamente, através de um único ponto de normalização de nossos dados para o de Hudson *e cols.* [15] a 70 eV, conforme descrito no artigo [20].



**Figura 4.10.** Seção de choque de ionização total (SCIT) para ionização por impacto de elétrons para o 1-butanol obtido neste trabalho. Nossa SCIT experimental foi obtido levando em conta a soma de 38 cátions, representando 96,6% dos cátions medidos pelo espectro de massa.

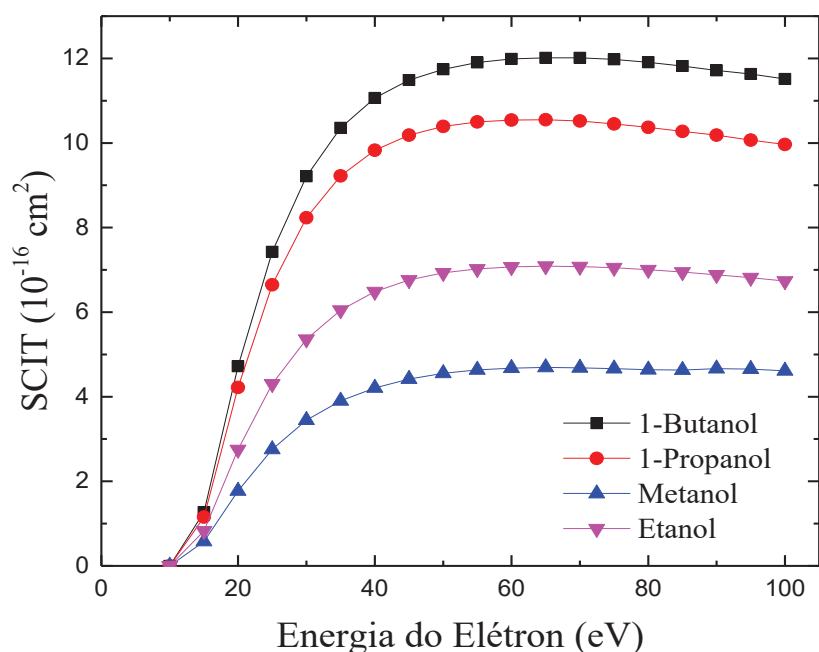


Na Figura 4.10, comparamos a presente SCIT aos dados experimentais SCIT de Hudson *e cols.* [15]. Nossos dados experimentais estão em boa com os dados de Hudson na faixa de energia de 55-100 eV, enquanto, são maiores em magnitude na faixa de energia mais baixa de 10-50 eV. Essa mesma característica de comportamento das SCIT foi observada em estudos anteriores realizados no LEAM/UFJF para metanol [65], etanol [65] e 1-propanol [67], quando comparamos entre nossos valores de SCIT aos de Hudson *e cols.* [15]. Este resultado sugere alguma diferença sistemática nas SCIT obtidas através das diferentes técnicas empregadas para energias mais baixas. Comparamos também nossos dados de SCIT com os dados teóricos disponíveis. O resultado do formalismo Deutsch e Märk (DM) [38, 39, 40] e Hudson *e cols.* [15] concorda com os nossos dados na região de baixa energia, 10-30 eV, mas passa a superestimar todos os dados experimentais disponíveis na região de maior energia. Isso também foi observado para os outros álcoois primários e sugere uma limitação com essa abordagem.

Nossas SCIT foram comparadas com dados teóricos obtidos pelo método BEB calculados por Hudson *e cols.*[15] e Bull *e cols.* [23] que aplicaram o formalismo BEB - *Outer-Valence Green's Function Level*, (BEB - OVGf) [94]. As SCIT obtidas pelo método BEB de Ghosh *e cols.* [21] fornece boa concordância com nossos resultados experimentais, dentro da incerteza experimental, até energias de 50 eV. Em energias mais altas, o cálculo de BEB é um pouco maior em magnitude do que os dados experimentais, o que pode simplesmente refletir que alguns das SCIP não estão incluídos na obtenção das SCIT deste trabalho.

A correlação entre as SCIT e propriedades moleculares estruturais, tais como dipolo-polarizabilidade, dos álcoois de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> foi anteriormente explorada por Hudson *e cols.* [15]. Com a finalidade de investigar esta dependência, na Figura 4.11 apresentamos nossos dados SCIT para metanol [65], etanol [65], 1-propanol [67] e 1-butanol, na faixa de energia 10-100 eV. Na Figura 4.11, podemos ver claramente que as SCIT para os álcoois primários aumentam com o tamanho da molécula, com 1-butanol tendo uma SCIT maior do que os outros três álcoois. As formas observadas das SCIT para os álcoois C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> também são bastante consistentes para cada molécula, acima do limite para a faixa de energia de 100 eV.





**Figura 4.11:** Comparação das seções de choque de ionização totais por impacto de elétrons com energia na faixa de 10 a 100eV para o metanol, etanol, 1-propanol e 1-butanol.

#### 4.5 - Limiares de energia de formação de fragmentos iônicos do 1-butanol

A determinação experimental da energia de ionização ou das energias de aparecimento (*appearance energies* - AE) das fragmentações iônicas produzidas em processos de ionização próximos ao seu limiar, é uma tarefa difícil devido às suas baixas taxas do sinal iônico. Nas últimas décadas, alguns experimentalistas usaram espectrometria de massa para determinar as AEs e as energias de ionização [95, 96, 97] de vários íons e fragmentos iônicos. Existem muitos modelos teóricos que tentam explicar o comportamento da energia próximo ao limiar de processos de ionização simples e múltiplas de átomos e moléculas. Um dos modelos mais amplamente aceitos, embora seja semi-clássico em sua construção, é a Lei Wannier [98], aplicável para uma faixa de energia pequena, mas finita, acima do limiar de ionização. A função do tipo Wannier [99], a chamada lei de potência, foi proposta para ajustar os dados experimentais de ionização parcial na região do limiar, para determinar a AE. Aqui a função do tipo Wannier, com  $\sigma(E)$  como seção de choque, pode ser escrita da seguinte forma [99]:

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

As AEs podem, portanto, em princípio, serem determinadas a partir da lei Wannier, ajustando as intensidades de contagens de cátions formados no EM, versos a energia de impacto, E, em energias próximas ao limiar. No entanto, para obter um valor preciso da AE, a resolução de energia finita do feixe de elétrons incidentes precisa ser considerada. Märk *e cols.* [100, 101, 102] propuseram, empregar um ajuste não-linear da lei do limiar de Wannier, após sua convolução com uma função Gaussiana para representar a propagação de energia do feixe de elétrons incidente. Ou seja, o rendimento de íons medidos  $f(E)$  é dado por:

$$f(E) = \int_{AE}^{\infty} \exp\left[-\frac{(E-E_0)^2}{2\sigma^2}\right] [A(E_0 - AE)^p] dE_0 \quad (4.2)$$

onde A é um fator de escala, p é o expoente de Wannier, e aqui  $\sigma$  está relacionado à dispersão de energia [*full-width-half-maximum* (FWHM)] do feixe de elétrons incidente. O ajuste não linear foi realizado usando um algoritmo de Marquart-Levenberg implementado no pacote Origin 2016. O procedimento acima é idêntico ao usado em nosso trabalho recentemente publicado [67]. Se usássemos a Equação 4.1, em vez da Equação 4.2, para o ajuste dos dados experimentais, o ajuste resultante forneceriam valores ligeiramente mais altos de AE, como mostrado na referência [103].

O AE do argônio (15,759 eV) [100] foi usada para calibrar a escala de energia de nossos dados do 1-butanol. Além disso, realizando um ajuste para a produção de íons de argônio e o expoente de Wannier bem estabelecido na literatura para argônio, isto é, com  $p = 1,35$  [100], obtivemos um valor de  $\sigma = 0,28$  eV, que forneceu uma resolução de energia do feixe de elétrons incidente utilizado em nosso trabalho de  $\sim 660$  meV. Este valor de  $\sigma$  foi então fixado para a análise subsequente de todos os dados de 1-butanol, com os resultados representativos deste procedimento de análise sendo mostrados nas Figuras 4.12 a 4.14. As contagens de íons para cada fragmento foram medidas em passos de 0,1 eV na região do limiar de energia. Isto foi feito tanto para espectro de fundo e uma vez que o 1-butanol foi admitido na câmara de alto vácuo. Os dados de fundo foram subsequentemente subtraídos dos dados do sinal.

Ajustando as SCIP relativas ao 1-butanol dentro da faixa de energia ao redor do limiar, realizamos o ajuste não linear e obtivemos as AEs para 36 dos cátions mais proeminentes formados na ionização do 1-butanol. Esses valores estão mostrados na Tabela 4.5. O ajuste das curvas de limiar de ionização foi realizado para a faixa de  $\pm 3$ eV e  $\pm 2$ eV em torno do AE observado visualmente, escolhendo o resultado que apresentou melhor ajuste e, portanto, menor erro. Em alguns casos, observou-se que o ajuste para o intervalo de  $\pm 3$  eV apresentou um erro menor. Se em ambas as análises da

curva de produção de íons (utilizando  $\pm 3\text{eV}$  e  $\pm 2\text{eV}$ ), não foi possível reproduzir satisfatoriamente o início do limiar experimental, foi considerado um novo ajuste com dois AEs, ou seja, refletindo a formação do cátion estudado através de dois processos distintos de dissociação. O ajuste da curva de produção de íons para o  $\text{CH}_3^+$  na Figura 4.12 ilustra esse procedimento, onde o ajuste de dois AEs foi necessário para a massa 15 u.m.a. do 1-butanol. Neste ajuste, a faixa total de energia considerada foi de 8,4 a 20,0 eV. Verificou-se que o primeiro possui  $\text{AE}_1 = 10,16\text{ eV}$  e o segundo  $\text{AE}_2 = 14,56\text{ eV}$ . Este procedimento para determinar dois AEs para um único valor de massa, envolvendo dois processos distintos de dissociação, também foi usado em nosso estudo anterior de 1-propanol [67]. A incerteza citada no AE está relacionada à incerteza no parâmetro de ajuste AE.

A Figura 4.12 mostra também outros exemplos típicos do ajuste dos dados experimentais de rendimento de íons (ou SCIP relativa) para 4 fragmentos catiônicos de 1-butanol. As AEs e os expoentes de Wannier obtidos para os 36 cátions mais intensos, dentro do espectro de massa, estão listados na Tabela 4.5, juntamente com resultados relatados pelo banco de dados do NIST, quando disponíveis [92]. O banco de dados do NIST contém apenas AEs para 4 cátions (74, 56, 42, 31 u.m.a.) do 1-butanol, com valores em boa concordância com os valores obtidos em nosso trabalho.

Os dados da Tabela 4.5, cobrem as AEs dos vários cátions observados na região de energia de 8,09 eV a 22,27 eV, e os expoentes de Wannier de 1,02 a 2,77. O AE do cátion pai do 1-butanol,  $\text{M}^+$ , é de 10,27 eV, que é menor do que a dos cátions pais do 1-propanol [67.], metanol [65.] e etanol [65]. Essa observação indica que as moléculas maiores da família dos álcoois primários precisam de menos energia para ionizar um elétron do orbital de valência mais externo. O AE do íon oxônio (31 u.m.a.), que é o pico mais intenso no espectro de massa para a energia de impacto 70 eV [20], é de 11,76 eV. Este valor é muito próximo aos valores relatados no banco de dados NIST de  $11,36 \pm 0,06\text{ eV}$  ou 11,46 eV. O AE do cátion oxônio, da ionização por impacto de elétron do 1-butanol, é um pouco maior do que o observado anteriormente para o etanol [65.] e 1-propanol [67]. Isto reflete que é necessário mais energia para remover um grupo alquila da cadeia molecular mais longa da molécula de 1-butanol, de modo a formar o cátion oxônio. Dois limiares AE distintos a 10,36 eV e 13,21eV são observados para o fragmento de cátion de massa 50 u.m.a.. O primeiro AE é atribuído ao cátion  $\text{C}_4\text{H}_2^+$  a 10,36 eV, enquanto o segundo início de fragmentação em 13,21 eV pode ser devido à formação de  $\text{C}_4\text{H}_2^+$  a partir de um contaminante de fundo, como sugerido por Fiegele *e cols.* [100]. De fato, o cátion  $\text{C}_4\text{H}_2^+$  tem uma abundância muito baixa (menos de 1%), e então pode ser suscetível a um contaminante.

Para os cátions com massas 53, 44, 41, 29 e 28 u.m.a., encontramos novamente dois valores para a AE em cada caso. Isto segue como cada um destes fragmentos de massa pode ser formado através de dois fragmentos moleculares distintos com valor de massa idêntico. Por exemplo,  $m = 44$  pode ter origem em fragmentos  $\text{C}_3\text{H}_8^+$  ou  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}^+$ .

Como a produção de cada um desses fragmentos prossegue por uma via diferente, cada fragmento pode ter um AE distinto. Daí a observação de dois limiares únicos de AE. O fragmento de massa de 15 u.m.a. também apresenta dois limiares de energia para seus AEs, como foi mencionado anteriormente. Nesse caso, o fragmento  $\text{CH}_3^+$  pode ser produzido por dissociação dipolar associada à ionização dissociativa no processo de fragmentação, como originalmente sugerido por Böhler *et al.* [70]. Aqui cada caminho de produção requer uma quantidade diferente de energia (redistribuída entre os fragmentos não detectados) para produzir dois AE distintos para este fragmento. Para os cátions com massa 50 e 45 u.m.a, múltiplos isômeros da fórmula única podem estar presentes para produzir dois valores distintos da energia de aparecimento [104]. Para o cátion de massa  $m = 57$  u.m.a., apenas um único AE é observado, sugerindo que apenas um dos dois possíveis cátions  $\text{C}_4\text{H}_9^+$  e  $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}^+$  é formado na ionização por impacto de elétrons do 1-butanol. Alternativamente, um destes cátions pode ter um tempo de vida bastante curto e, portanto, sofrer mais fragmentação antes de ser detectado.

Os cátions com massas 40 - 43 u.m.a. têm quase o mesmo valor para a energia de aparecimento, e notamos que todos esses íons surgem do cátion acetaldeído  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}^+$  com uma perda seqüencial de átomos de H. O cátion  $\text{C}^+$  ( $m = 12$  u.m.a.) tem o mais alto AE, principalmente porque cada átomo de C está fortemente ligado aos outros átomos de carbono e aos átomos de hidrogênio. Como tal, energia suficiente e rearranjos estruturais são necessários para liberar um fragmento de cátion  $\text{C}^+$ .

Os cátions com massas de 55, 53, 52, 41, 29 e 15 u.m.a. apresentam todas as AEs abaixo ou próximas ao primeiro limiar de ionização. Essa observação é um tanto surpreendente, já que a ionização do orbital mais externo pode formar um cátion pai estável. A análise do sinal de fundo indica que os fragmentos acima estão relacionados com o 1-butanol. Ibanescu e Allan [25] investigaram anteriormente a captura eletrônica dissociativa de álcoois primários, onde observaram uma ressonância proeminente de  $\sigma$ -Feshbach do 1-butanol que pode produzir  $\text{OH}^-$ . Isso pode ocorrer através do seguinte mecanismo:

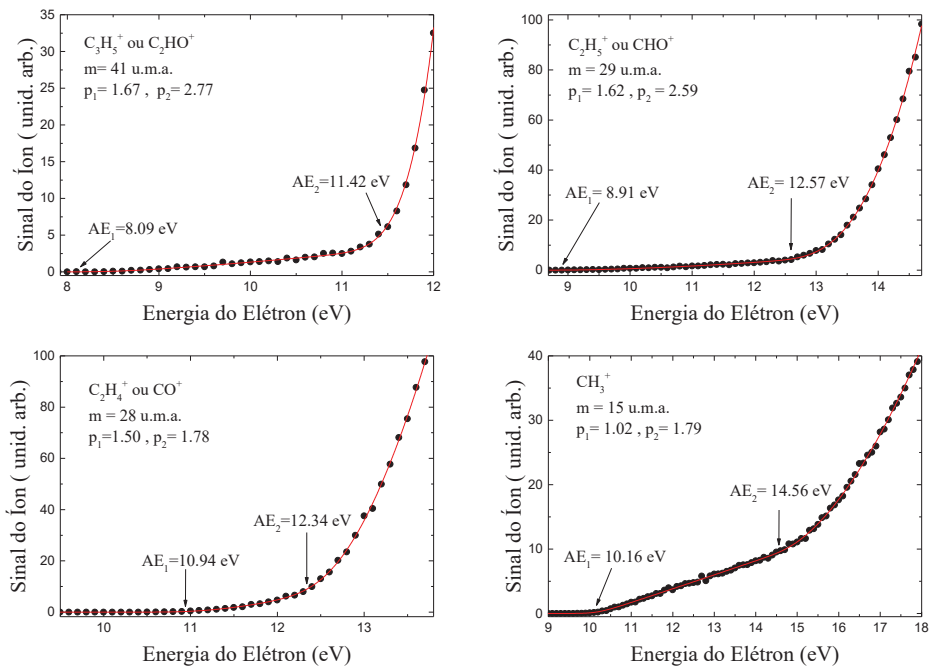


Dada a significativa intensidade da contribuição da ressonância para a SC total do espalhamento de elétrons para as energias de impacto próximas ao início de ocorrência deste processo [17], esse tipo de processo, e similares, podem produzir espécies do tipo  $\text{C}_x\text{H}_y$  que podem então ser ionizadas para produzir sinais iônicos fracos dentro dos espectros de massa presentes em energias abaixo do primeiro limiar de ionização do 1-butanol. De fato, estes fragmentos representam uma contribuição particularmente pequena para nossas SCIP [20], embora foram ser detectados em nosso

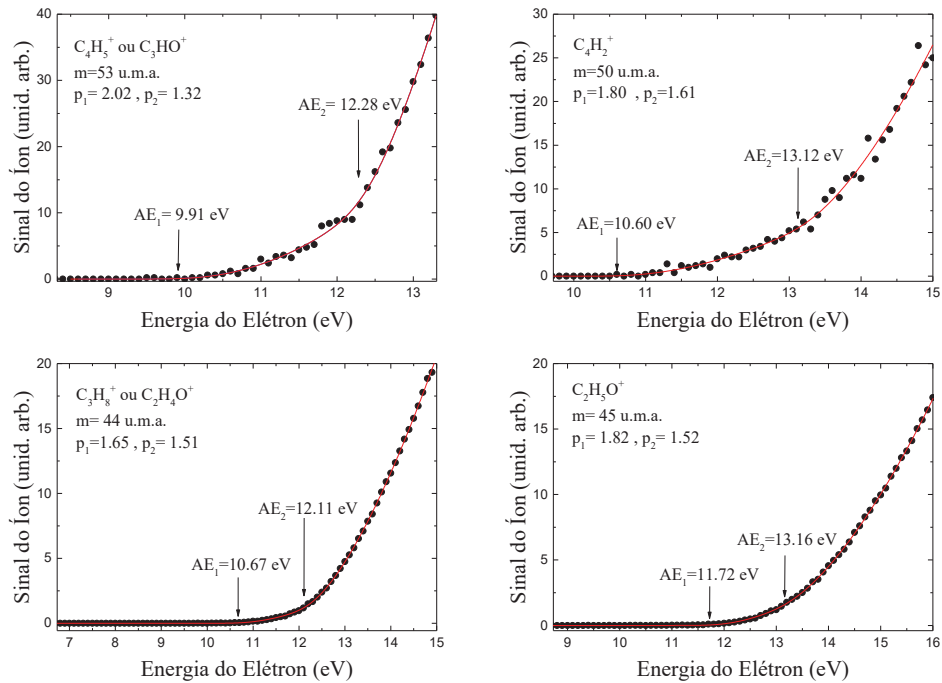
trabalho. A possibilidade de processos diretos e sequenciais produzirem um fragmento iônico específico, também poderia explicar a origem de dois AEs para fragmentos de massas iguais, embora acreditemos que a contribuição de qualquer processo sequencial para nossas SCIP seja pequena, particularmente em grandes energias de impacto onde nos afastamos das ressonâncias dissociativas. É também provável que alguns destes fragmentos que aparecem em energias abaixo do início de ionização possam ser produzidos através de mecanismos de dissociação dipolar induzidos por elétrons, tais como a produção de  $\text{OH}^-$  e um par de cátions radicais  $\text{R}^+$ .

**Tabela 4.5:** Limiares de ionização em eV e expoentes de Wannier ( $p$ ), determinados para 36 cátions do 1-butanol formados durante o processo de fragmentação por impacto de elétrons.

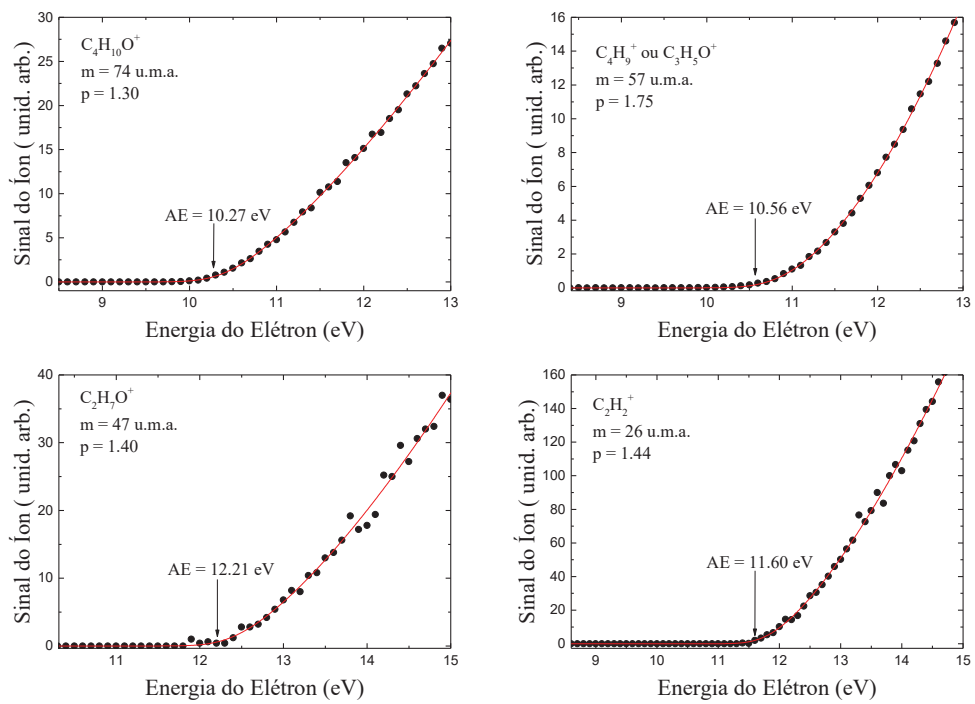
<b>Massa</b>	<b>NIST[92]</b>	<b>A.N. Zavilopulo[19]</b>	<b>Dados do trabalho</b>	<b>p</b>
74	10.10 ± 0.05 9.99 ± 0.05 10.64 ± 0.07 10.09 ± 0.02 10.37		10.27 ± 0.03	1.30 ± 0.02
73			11.14 ± 0.07	2.02 ± 0.12
72			10.12 ± 0.04	1.36 ± 0.03
60			10.93 ± 0.16	1.12 ± 0.14
59			11.24 ± 0.11	2.11 ± 0.14
58			10.72 ± 0.15	1.55 ± 0.12
57			10.56 ± 0.03	1.75 ± 0.03
56	10.18 ± 0.05 10.20 ± 0.10		10.48 ± 0.01	1.89 ± 0.02
55			11.61 ± 0.02	1.94 ± 0.02
54			9.63 ± 0.09	1.79 ± 0.10
53			9.91 ± 0.05	2.02 ± 0.10
			12.28 ± 0.28	1.32 ± 0.48
52			9.97 ± 0.09	1.49 ± 0.08
51			12.80 ± 0.18	1.95 ± 0.18
50			10.60 ± 0.13	1.80 ± 0.19
			13.12 ± 0.65	1.61 ± 0.70
47			12.21 ± 0.12	1.40 ± 0.10
46			11.30 ± 0.08	1.69 ± 0.08
45			11.72 ± 0.01	1.82 ± 0.15
			13.16 ± 0.20	1.52 ± 0.16
44			10.67 ± 0.02	1.65 ± 0.16
			12.11 ± 0.07	1.51 ± 0.04
43			11.65 ± 0.03	2.19 ± 0.04
42	11.23		11.49 ± 0.03	1.89 ± 0.03
41			8.09 ± 0.46	1.67 ± 0.42
			11.42 ± 0.18	2.77 ± 0.60
40			11.52 ± 0.04	1.67 ± 0.05
39			10.71 ± 0.09	2.00 ± 0.08
38			13.25 ± 0.30	1.82 ± 0.26
37			16.26 ± 0.55	2.59 ± 0.26
33			11.60 ± 0.01	1.59 ± 0.01
32			11.09 ± 0.03	1.71 ± 0.03
31	11.36 ± 0.06 11.46	11.82	11.76 ± 0.02	2.00 ± 0.02
30			11.08 ± 0.11	1.65 ± 0.15
29			8.91 ± 0.13	1.62 ± 0.07
			12.57 ± 0.10	2.59 ± 0.14
28			10.94 ± 0.03	1.50 ± 0.27
			12.34 ± 0.11	1.78 ± 0.13
27			13.63 ± 0.05	2.68 ± 0.06
26			11.60 ± 0.07	1.44 ± 0.02
15			10.16 ± 0.13	1.02 ± 0.07
			14.56 ± 0.10	1.79 ± 0.03
14			15.27 ± 0.12	1.52 ± 0.10
12			22.27 ± 0.15	1.51 ± 0.07



**Figura 4.12.** Alguns limiares de energia de fragmentação para alguns íons de massa 15 u.m.a., 28 u.m.a., 29 u.m.a. e 41 u.m.a..



**Figura 4.13.** Alguns limiares de energia de fragmentação para alguns íons de massa 45 u.m.a., 44 u.m.a., 53 u.m.a. e 50 u.m.a..



**Figura 4.14.** Alguns limiares de energia de fragmentação para alguns íons de massa 74 u.m.a., 57 u.m.a., 47 u.m.a. e 26 u.m.a..



## Capítulo 5

### Conclusão e Perspectivas Futuras

---

Neste trabalho desenvolvemos um estudo experimental da ionização e fragmentação iônica por impacto elétrons do 1-butanol na faixa de energia 10-100 eV, empregando um espectrômetro de massa quadrupolo com uma resolução de massa de 1 u.m.a. No espectro de massa do 1-butanol para impacto de elétrons com energia de 70 eV, foram registrados 76 picos bem resolvidos na faixa de massa de 1-75 u.m.a.. A partir do espectro foi determinado suas abundâncias relativas e atribuições dos cátions observados. O espectro de massa está em boa concordância com os dados reportados pelo NIST [92], Zavilopulo *e cols.* [19] e Friedel *e cols.* [24]. Foram geradas pela primeira vez, ao nosso conhecimento, as SCIP para os 38 fragmentos dos principais de cátions observados e que somadas produziram a SCIT para a ionização por impacto de elétrons do 1-butanol. Nossos dados SCIT estão em boa concordância com o único outro resultado experimental disponível na literatura, medido por Hudson *e cols.* [15] para energias acima de cerca de 50 eV. Comparamos nossos dados de SCIT experimentais do 1-butanol com nossos dados anteriores de SCIT de metanol, etanol e 1-propanol obtidos anteriormente no LEAM/UFJF. Nesta comparação fica evidente que as SCIT aumentam em magnitude com o tamanho do álcool primário. A comparação entre as SCIP absolutas dos álcoois primários de C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub>, neste trabalho e anteriores realizados no LEAM/UFJF, indica algumas diferenças nas SC para cátions semelhantes, fornecendo assim mais conhecimento sobre o processo de fragmentação em cada caso. Entre os álcoois primários de C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub>, a molécula de 1-butanol foi identificada como uma das mais promissoras a serem usadas para substituir os combustíveis fósseis. Isto se deve, pois pode liberar mais energia química, na forma de calor, durante a ignição, e não precisando de modificações nos componentes do motor se for usado em vez de gasolina [5]. Assim, este estudo contribui com novos dados experimentais que são necessários para que possamos entender e otimizar ainda mais o processo de ignição, necessário para a utilização eficiente e custo-competitivo dos álcoois primários como combustíveis alternativos.

Além das SC, obtivemos um amplo conjunto de AEs e expoentes de Wannier para 36 dos principais fragmentos de cátions produzidos por ionização por impacto de elétrons do 1-butanol, 32 desses fragmentos de cátions pela primeira vez na literatura.

Claramente, além desta investigação, outros trabalhos sobre a interação de elétrons com o 1-butanol são necessários, no que diz respeito a excitação vibracional, excitação de estado eletrônico e SCTs, bem como, dados absolutos de DEA, antes que tal base de dados possa estar completa para estudos de simulação envolvendo 1-butanol.

A fragmentação de biomoléculas é um processo que vem sendo investigado com o objetivo de entender melhor os processos físicos envolvidos em uma colisão entre elétrons, átomos e moléculas. Conhecendo-se os mecanismos desses processos, é possível desenvolver tecnologia, otimizar tecnologias já existentes, entender melhor como funciona uma reação físico-química, entender melhor o funcionamento dos processos de doenças, entre várias outras. Neste trabalho, investigamos a fragmentação do 1-butanol com a finalidade de contribuir para a base de dados utilizadas em simulações computacionais e entender melhor os processos físicos envolvidos no plasma presente no processo de ignição de um motor utilizando o 1-butanol como combustível, porém as aplicações dos nossos resultados são úteis também para indústrias que o utilizam como solventes e reagentes.

Como perspectivamos futuras deste trabalho, propõe-se o estudo comparativo e sistemático da fragmentação iônica dos outros isótopos do butanol e demais álcoois primários. Além disso, o espectrômetro será utilizado para estudos de ressonâncias em álcoois, isto é, a captura eletrônica dissociativa com a detecção de ânions. Será aplicado o canhão de elétrons de baixas energias monocromatizados ao invés de aplicar o aparelho no modo de análise de gás residual, 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 negativamente.

## Referências Bibliográficas

---

- [1] J. H. Gross, Electron Ionization, in: *Mass Spectrometry: A Textbook*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg (2004)193-222.
- [2] L. Campbell, M. J. Brunger, *Int. Rev. Phys. Chem.* **35** (2016) 297.
- [3] M. A. Ridenti, J. A. Filho, M. J. Brunger, R. F. da Costa, M.T. do N. Varella, M. H. F. Bettega, M. A. P. Lima, *Eur. Phys. J. D* **70** (2016) 161.
- [4] M. C. Fuss, L. Ellis-Gibblings, D. B. Jones, M. J. Brunger, F. Blanco, A. Muñoz, P. Limão-Vieira, G. Garcia, *J. Appl. Phys.* **117** (2015) 214701.
- [5] M. J. Brunger, *Int. Rev. Phys. Chem.* **36** (2017) 333.
- [6] A. K. Agarwal, *Prog. Energy Combust. Sci.* **33** (2007) 233.
- [7] S. Payne, T. Dutzik and E. Figdor, Environment America Research and Policy Center (2009).<http://www.environmentamerica.org/sites/environment/files/reports/The-High-Cost-of-Fossil-Fuels.pdf>.
- [8] Biofuels the fuel of the future. <http://biofuel.org.uk/>.
- [9] B. Ndaba et al., *Biotechnology Reports* **8** (2015) 1–9.
- [10] Technology collaboration programme on advanced motor fuels: [http://www.iea-amf.org/content/fuel\\_information/butanol/properties#octane\\_numbers](http://www.iea-amf.org/content/fuel_information/butanol/properties#octane_numbers)
- [11] Wei-Qiang Han, Chun-De Yao, *Fuel* **150** (2015) 29–40.
- [12] P. Oßwald, H. Güldenber, K. Kohse-Höinghaus, B. Yang, T. Yuan and F. Qi, *Combustion and Flame* **158** (2011) 2.
- [13] A. P. Mariano et al., *Biotechnology and Bioengineering* **108** (2011) 1757–1765.
- [14] J. F. Lemes, A. C. C. de Souza, *Análise Preliminar do Uso do Biobutanol como Combustível Veicular. Evento: ENPEX*, **299**, 2015
- [15] J. E. Hudson, M. L. Hamilton, C. Vallance and P. W. Harland *Phys. Chem. Chem. Phys.* **5** (2003) 3162.
- [16] M. A. Khakoo, J. Muse, H. Silva, M. C. A. Lopes, C. Winstead, V. McKoy, E. M. de Oliveira, R. F. da Costa, M. T. do N. Varella, M. H. F. Bettega and M. A. P. Lima, *Phys. Rev. A* **78** (2008) 062714.
- [17] M. H. F. Bettega, C. Winstead and V. McKoy, *Phys. Rev. A* **82** (2010) 062709.

- [18] R. A. Friedel, J. L. Shultz, and A. G. Sharkey, *Anal. Chem.* **28** (1956) 926–934.
- [19] A. N. Zvilopulo, F. F. Chipev, L. M. Kokhtych, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **233** (2005)302.
- [20] W.A.D. Pires, K.L. Nixon, S. Ghosh, R.A.A. Amorim, R.F.C. Neves, H.V. Duque, D.G.M. da Silva, D.B. Jones, M.J. Brunger, M.C.A. Lopes, *Int. J. Mass Spectrometry* **430** (2018) 158–167
- [21] S. Ghosh, K.L. Nixon, W.A.D. Pires, R.A.A. Amorim, R.F.C. Neves, H.V. Duque, D.G.M. da Silva, D.B. Jones, F. Blanco, G. Garcia, M.J. Brunger, M.C.A. Lopes., *Int. J. Mass Spectrometry* **430** (2018) 44–51
- [22] K. Fedus, C. Navarro, L. R. Hargreaves, M. A. Khakoo, F. M. Silva, M. H. F. Bettega, C. Winstead, and V. McKoy, *Phys. Rev. A* **90** (2014) 032708.
- [23] J. N. Bull, P. W. Harland, C. Vallance, *J. Phys. Chem. A* **116** (2012) 767.
- [24] R. A. Friedel, J. L. Shultz, A. G. Sharkey, *Anal. Chem.* **28** (1956) 926.
- [25] B. C. Ibănescu and M. Allan, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **11** (2009) 7640.
- [26] H. Tanaka, M. J. Brunger, L. Campbell, H. Kato, M. Hoshino and A. R. P. Rau, *Rev. Mod. Phys.* **88** (2016), 025004.
- [27] L. Pitchford et al., *Plasma Process. Polym.* **14** (2017) 1600098.
- [28] N. F. Mott, *Proc. R. Soc. London, Ser. A* **124** (1929) 425.
- [29] H. Bethe, *Annalen der Physik* **397** (1930) 325.
- [30] M. Born, *Z. Phys.* **38** (1926) 803.
- [31] Y.-K. Kim, M.E. Rudd, *Phys. Rev. A* **50** (1994) 3954.
- [32] G. E. Scott, K. K. Irikura, *Surf. Interface Anal.* **37** (2005) 973.
- [33] I. Plante, F. A. Cucinotta, *Radiat. Prot. Dosim.* **166** (2015) 19.
- [34] H. Deutsch, K. Becker, R. Basner, M. Schmidt, T. D. Märk, *J. Phys. Chem. A* **102** (1998) 8819.
- [35] M. Guerra, F. Parente, P. Indelicato, J. P. Santos, *Int. J. Mass Spectrom.* **313** (2012)1.
- [36] M. Guerra, P. Amaro, J. Machado, J. P. Santos, *J. Phys.: Conf. Series* **635** (2015)052067.
- [37] Y.-K. Kim, J. P. Santos, F. Parente, *Phys. Rev. A* **62** (2000) 052710.

- [38] D. Margreiter, H. Deutsch, M. Schmidt, T. D. Märk, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **100** (1990) 157.
- [39] M. Probst, H. Deutsch, K. Becker, T. D. Märk, *Int. J. Mass Spectrom.* **206** (2001) 13.
- [40] H. Deutsch, C. Cornelissen, L. Cespiva, V. Bonacic-Koutecky, D. Margreiter, T. D. Märk, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **129** (1993) 43.
- [41] H. Deutsch, T. D. Märk, V. Tarnovsky, K. Becker, C. Cornelissen, L. Cespiva, V. Bonacic-Koutecky, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **137** (1994) 77.
- [42] M. Vinodkumar, R. Dave, H. Bhutadia, B. Antony, *Int. J. Mass Spectrom.* **292** (2010) 7.
- [43] R. Naghma, B. N. Mahato, M. Vinodkumar, B. Antony, *Int. J. Mass Spectrom.* **44** (2011) 105204.
- [44] J. Kaur, D. Gupta, R. Naghma, D. Ghoshal, B. Antony, *Can. J. Phys.* **93** (2014) 617.
- [45] H. Lüdde, A. Achenbach, T. Kalkbrenner, H.-C. Jankowiak, T. Kirchner, *Eur. Phys. J. D* **70** (2016) 82.
- [46] D. B. Jones, R. F. da Costa, M. T. do N. Varella, M. H. F. Bettega, M. A. P. Lima, F. Blanco, G. García, M. J. Brunger, *J. Chem. Phys.* **144** (2016) 144303.
- [47] F. Blanco and G. Garcia, *J. Phys. B* **42** (2009) 145203.
- [48] O. Zatsarinny, K. Bartschat, G. Garcia, F. Blanco, L. R. Hargreaves, D. B. Jones, R. Murrie, J. R. Brunton, M. J. Brunger, M. Hoshino and S. J. Buckman, *Phys. Rev. A* **83** (2011) 042702.
- [49] D. Rapp, P. Englander-Golden, *J. Chem. Phys.* **43** (1965) 1464.
- [50] E. Krishnakumar, S. K. Srivastava, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **21** (1988) 1055.
- [51] O. J. Orient, S.K. Srivastava, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **20** (1987) 3923.
- [52] E. Krishnakumar, S.K. Srivastava, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **113** (1992) 1.
- [53] H. Nishimura, H. Tawara, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **27** (1994) 2063.
- [54] H. C. Straub, P. Renault, B. G. Lindsay, K. A. Smith, R. F. Stebbings, *Phys. Rev. A* **52** (1995) 1115.
- [55] H. C. Straub, P. Renault, B. G. Lindsay, K. A. Smith, R. F. Stebbings, *Phys. Rev. A* **54** (1996) 2146.

- [56] H. C. Straub, B. G. Lindsay, K. A. Smith, R. F. Stebbings, *J. Chem. Phys.* **108** (1998) 109.
- [57] H. C. Straub, B. G. Lindsay, K. A. Smith, R. F. Stebbings, *J. Chem. Phys.* **105** (1996) 4015.
- [58] S. K. Srivastava, E. Krishnakumar, A. F. Fucaloro, T. van Note, *J. Geophys. Res.* **101** (1996) 26155.
- [59] R. Rejoub, C. D. Morton, B.G. Lindsay, R. F. Stebbings, *J. Chem. Phys.* **118** (2003) 1756.
- [60] S. Pal, *Chem. Phys.* **302** (2004) 119.
- [61] M. Vinodkumar, K. Korot, P. C. Vinodkumar, *Int. J. Mass Spectrom.* **305** (2011) 26.
- [62] K. M. Douglas, S. D. Price, *J. Chem. Phys.* **131** (2009) 224305.
- [63] T. Takeuchi, S. Ueno, M. Yamamoto, T. Matsushita, K. Nishimoto, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **64** (1985) 33.
- [64] D. G. M. Silva, T. Tejo, J. Muse, D. Romero, M. A. Khakoo and M. C. A. Lopes, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **43** (2010) 015201.
- [65] K. L. Nixon, W. A. D. Pires, R. F. C. Neves, H. V. Duque, D. B. Jones, M. J. Brunger, M. C. A. Lopes, *Int. J. Mass Spectrom.* **404** (2016) 48.
- [66] D. G. M. Silva, M. Gomes, S. Ghosh, I. F. L. Silva, W. A. D. Pires ; D. Jones, F. Blanco, G. Garcia, S. J. Buckman, M. J. Brunger, M. C. A. Lopes, *J. Chem. Phys.* **147** (2017), 194307.
- [67] W. A. D. Pires, K. L. Nixon, S. Ghosh, R. F. C. Neves, H. V. Duque, R. A. A. Amorim, D. B. Jones, F. Blanco, G. Garcia, M. J. Brunger, M. C. A. Lopes, *Int. J. Mass Spectrom.* **422** (2017) 32.
- [68] B. W. Weber, C. -J. Sung, *Energ. Fuel* **27** (2013) 1688.
- [69] Hiden Analytical: [http:// www.hidenanalytical.com/en/](http://www.hidenanalytical.com/en/) .
- [70] E. Böhler *e cols. Chem. Soc. Rev.*, 2013,**42**, 9219
- [71] Budzikiewicz and Grigsby, *Mass Spectrometry and Isotopes: A century of research and discussion*, Mass Spectrometry Reviews, 2005
- [72] C. Dass, *Fundamentals of Contemporary Mass Spectrometry*. John Wiley & Sons, Hoboken, New Jersey, 2007

- [73] A.G. Fragkaki *e cols.*, *International Journal of Mass Spectrometry*, **285**, (2009) 58–69
- [74] P. G. Lokhov *e cols.* *International Journal of Mass Spectrometry* **309** (2012) 200–205
- [75] José C.J.M.D.S Menezes *e cols.*, *International Journal of Mass Spectrometry* **343–344** (2013) 1–8
- [76] Steven H. Hoke II *e cols.*, *International Journal of Mass Spectrometry* **212** (2001) 135–196
- [77] Dan Liu *e cols.*, *International Journal of Mass Spectrometry* **374** (2014) 20–25
- [78] Victor A. Mikhailov *e cols.*, *International Journal of Mass Spectrometry* **420** (2017) 43–50
- [79] Tao Jiang *e cols.*, *International Journal of Mass Spectrometry* **399–400** (2016) 33–39
- [80] Chunping Wu *e cols.*, *International Journal of Mass Spectrometry* **377** (2015) 728–735
- [81] R. F. C. Neves, Caracterização de Feixes Eletrônicos Monoenergéticos de Baixas Energias. Dissertação de mestrado, UFJF, 2011
- [82] E. Hoffmann and V. Stroobant, *Mass Spectrometry: Principles and Applications*. John Wiley & Sons, Chichester, UK. Third Edition (2007)
- [83] O. V. Bustillos; A. Sassine; R. March, *A Espectrometria de Massas Quadrupolar*. São Paulo, Brasil, Editora Scortecci, 2003
- [84] W. A. D. Pires, *Ionização e Fragmentação Iônica dos Álcoois Primários Metanol e Etanol*. Dissertação de Mestrado, UFJF, 2016
- [85] D. Paiva; G. Lampman; G. Kriz; J. Vyvyan; *Introdução à Espectroscopia*, 4<sup>a</sup> Edição. Departamento de Química, Universidade Western Washington
- [86] R. Rejoub, B. G. Lindsay, and R. F. Stebbings, *Phys. Rev. A* **65** (2002) 042713
- [87] MDC Vacuum Products, <http://www.mdcvacuum.com>.
- [88] NIST WebBook: <http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C71363&Mask=4&Type=ANTOINE&Plot=on>.

- [89] D.B. Jones, M. Yamazaki, N. Watanabe, M. Takahashi, Phys. Rev. A **86**, 062707 (2012).
- [90] D.B. Jones, M. Yamazaki, N. Watanabe, M. Takahashi, Phys. Rev. A **87**, 022714 (2013).
- [91] P. Linusson, M. Stenrup, Å. Larson, E. Andersson, F. Heijkenskjöld, P. Andersson, J. H. D. Eland, L. Karlsson, J.-E. Rubensson, and R. Feifel, Phys. Rev. A **80** (2009) 032516.
- [92] NIST WebBook: <http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C71363&Mask=20>.
- [93]. J. L. Holmes, F. P. Lossing, Org. Mass Spectrom. **26** (1991) 537.].
- [94] D. Wandschneider, M. Michalik, A. Heintz, J. Mol. Liq. **125** (2006) 2
- [95] J. Laskin, J. M. Behm, K. R. Lykke, C. Lifshitz, Chem. Phys. Lett. **252** (1996) 277
- [96] P. Scheier, B. Dünser, R. Wörgötter, M. Lezius, R. Robl, T. D. Märk, Int. J. Mass Spectrom. and Ion Proc. **138** (1994) 77
- [97] R. Wörgötter, B. Dünser, P. Scheier, T. D. Märk, J. Chem. Phys. **101** (1994) 8674
- [98] G. H. Wannier, Phys. Rev. **90** (1953) 817
- [99] S. Matt, O. Echt, R. Wörgötter, V. Grill, P. Scheier, C. Lifshitz, T. D. Märk, Chem. Phys. Lett. **264** (1997) 149
- [100] T. Fiegele, G. Hanel, I. Torres, M. Lezius, T. D. Märk, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **33** (2000) 4263.
- [101] B. Gstir, S. Denifl, G. Hanel, M. Rümmele, T. Fiegele, P. Cicman, M. Stano, S. Matejcik, P. Scheier, K. Becker, A. Stamatovic, T. D. Märk, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **35** (2002) 2993
- [102] S. Denifl, B. Sonnweber, G. Hanel, P. Scheier, T. D. Märk, Int. J. Mass Spectrom. **238** (2004) 47.
- [103] A. R. Milosavljević, J. Kočišek, P. Papp, D. Kubala, B. P. Marinković, P. Mach, J. Urban, Š. Matejčík, J. Chem. Phys. **132** (2010) 104308
- [104] L. A. Curtiss, D. J. Lucas, J. A. Pople, J. Chem. Phys. **102** (1995) 3292
- [105] Sigma Aldrich: [http:// www.sigmaaldrich.com/brazil.html](http://www.sigmaaldrich.com/brazil.html)



[106] T. D. Märk, *J. Chem. Phys.* **63** (1975) 3731