



UNIVERSIDADE FEDERAL DE JUIZ DE FORA
DEPARTAMENTO DE FÍSICA

Wesley Augusto Dias Pires

**“Ionização Induzida por Impacto de Elétrons e
Fragmentação Iônica dos Álcoois Primários Metanol,
Etanol, 1-propanol e 1-butanol”**

JUIZ DE FORA

2022



UNIVERSIDADE FEDERAL DE JUIZ DE FORA
DEPARTAMENTO DE FÍSICA

Wesley Augusto Dias Pires

“Ionização Induzida por Impacto de Elétrons e Fragmentação Iônica dos Álcoois Primários Metanol, Etanol, 1-propanol e 1- butanol”

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

Orientadora: Profa. Dra. Maria Cristina Andreolli Lopes

JUIZ DE FORA

2022

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

Pires, Wesley Augusto Dias.

Ionização Induzida por Impacto de Elétrons e Fragmentação Iônica dos Álcoois Primários Metanol, Etanol, 1-propanol e 1-butanol / Wesley Augusto Dias Pires. -- 2022.

152 p.

Orientadora: Maria Cristina Andreolli Lopes

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Juiz de Fora, Instituto de Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação em Física, 2022.

1. Seções de choque de ionização. 2. Fragmentação. 3. Limiares de ionização. 4. Álcoois primários. I. Lopes, Maria Cristina Andreolli, orient. II. Título.

Wesley Augusto Dias Pires

"Ionização Induzida por Impacto de Elétrons e Fragmentação Iônica dos Alcoóis Primários Metanol, Etanol, 1-propanol e 1-butanol"

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

Aprovada em 11 de fevereiro de 2022.

BANCA EXAMINADORA

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

Prof.^a Dr.^a Lúcia Helena Coutinho
Universidade Federal do Rio de Janeiro

Prof. Dr. Frederico Vasconcellos Prudente
Universidade Federal da Bahia

Prof. Dr. Valdemir Eneias Ludwig
Universidade Federal de Juiz de Fora

Prof. Dr. Wilson de Souza Melo
Universidade Federal de Juiz de Fora

Juiz de Fora, 11/01/2022.



Documento assinado eletronicamente por **Lucia Helena Coutinho, Usuário Externo**, em 11/02/2022, às 18:01, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Frederico Vasconcellos Prudente, Usuário Externo**, em 11/02/2022, às 18:01, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Wilson de Souza Melo, Professor(a)**, em 11/02/2022, às 18:03, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Maria Cristina Andreolli Lopes, Professor(a)**, em 11/02/2022, às 18:03, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Valdemir Eneias Ludwig, Professor(a)**, em 11/02/2022, às 18:10, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no Portal do SEI-Ufjf (www2.ufjf.br/SEI) através do ícone Conferência de Documentos, informando o código verificador **0641093** e o código CRC **002DEEC1**.

Dedico este trabalho à minha orientadora Prof.^a Dr.^a Maria Cristina Andreolli Lopes, à minha esposa Tatiane Afonso Sales, a meus amigos e familiares cujo apoio foi de extrema importância ao longo dessa jornada.

Agradecimentos

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

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

Ao *Professor Michael J. Brunger* e *Dr. Darryl Jones* da Flinders University-Austrália e ao *Professor Gustavo Garcia* do Consejo Superior de Investigaciones Científicas – Espanha, pelas discussões e pelos cálculos das TICS pelos modelos BEB e IAM – SCAR.

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

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

Aos colegas do LEAM (Laboratório de Espectroscopia Atômica e Molecular) da UFJF, que contribuíram para o êxito deste trabalho.

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

Ao Departamento de Física, pela oportunidade e infraestrutura disponibilizada.

A minha esposa *Tatiane* e meus filhos *Davi* e *Helena* pelo apoio e carinho.

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

A CAPES pela bolsa de doutorado.

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

Índice

Capítulo 1	1
Introdução	1
Capítulo 2	7
Aspectos teóricos	7
2.1- Espectrometria de massas	7
2.2- Seção de Choque de Ionização Total (SCIT) pelo formalismo (IAM-SCAR).....	8
2.3- Seção de Choque de Ionização Total (SCIT) pelo método BEB	8
2.4- Seção de Choque de Ionização Parcial (SCIP) pelo método m-BEB.....	9
2.5- Feixe eletrônico	9
2.6- Analisadores de massas	10
2.6.1- Analisador de massa de tempo de voo.....	10
2.6.2- Analisadores de massas quadrupolares	11
Capítulo 3	13
Arranjo experimental	13
3.1- Introdução.....	13
3.2- Sistema de inserção de amostra	15
3.3- Sistema de vácuo	17
3.4- Espectrômetro de massas quadrupolo HIDEN	19
3.4.1- Unidade de controle (Mass Spectrometer Interface Unit-MSIU).....	20
3.4.2- Cabeça de radiofrequência (Radio Frequency Head – RF Head).....	20
3.4.3- Sonda de coleta de dados (Energy Pulse Ion Counter Probe – EPIC probe). 21	
3.4.3.1- Fonte de íons.....	21
3.4.3.2- Filtro de massas quadrupolo	22
3.4.3.3- Detector (multiplicador de elétrons secundários).....	23
3.5- Calibração do aparelho	23
3.5.1- Calibração na resolução de escala de massas	23
3.5.2- Teste de aquisição de EM e de curva de fragmentação iônica	25
3.5.3- Sintonia dos potenciais aplicados à óptica de transmissão de íons	28
3.6- Purificação de amostras líquidas	29
3.7- Linearidade na corrente e na pressão.....	30
3.8- Aquisição e tratamento de dados	33
3.8.1- Abundância relativa no EM	33
3.8.2- Seções de choque de ionização total (SCIT), energias de aparecimento (EA) de fragmentos catiônicos e energia de ionização (EI)	34
3.8.2.1- Seção de choque de ionização total (SCIT).....	34

3.8.2.2- Energias de aparecimento (EA) de fragmentos catiônicos e energia de ionização (EI)	36
Capítulo 4	41
Estudo da fragmentação dos álcoois primários metanol, etanol, 1-propanol e 1-butanol	41
4.1- Estudo da fragmentação do metanol.....	41
4.1.1- Condições experimentais para o estudo do metanol.....	42
4.1.2- Espectro de massas (EM)	43
4.1.3- Seções de choque de ionização parcial (SCIP) e total (SCIT)	46
4.2- Estudo da fragmentação do etanol.....	55
4.2.1- Condições experimentais para o estudo do etanol.....	57
4.2.2- Espectro de massas (EM)	57
4.2.3- Seções de choque de ionização parcial (SCIP) e total (SCIT)	60
4.3- Estudo da fragmentação do 1-propanol.....	68
4.3.1- Condições experimentais para o estudo do 1-propanol.....	68
4.3.2- Espectro de massas (EM)	70
4.3.3- Normalização do espectro de massas (EM).....	74
4.3.4- Seções de choque de ionização parcial (SCIP) e total (SCIT)	75
4.4- Estudo da fragmentação do 1-butanol	84
4.4.1- Condições experimentais para o estudo do 1-butanol	85
4.4.2- Espectro de massas (EM)	86
4.4.3- Seções de choque de ionização parcial (SCIP) e total (SCIT)	90
4.5- Energias de aparecimento (EA) de fragmentos catiônicos e energia de ionização (EI)	96
4.5.1- Energias de aparecimento (EA) de fragmentos catiônicos e energia de ionização (EI) do 1-propanol.....	96
4.5.2- Energias de aparecimento (EA) de fragmentos catiônicos e energia de ionização (EI) do metanol	103
4.5.3- Energias de aparecimento (EA) de fragmentos catiônicos e energia de ionização (EI) do etanol	103
4.5.4- Energias de aparecimento (EA) de fragmentos catiônicos e energia de ionização (EI) do 1-butanol.....	104
4.6- Rota de fragmentação	106
Capítulo 5	140
Comparação da fragmentação dos álcoois primários de 1 a 4 átomos de carbono (C ₁ – C ₄).....	140
5.1- Espectro de massa (EM) absoluto, seções de choque de ionização parcial (SCIP) e total (SCIT)	140
Capítulo 6	146

Conclusão.....	147
Referência.....	148

Lista de Figuras

Figura 1.1. Canais de reações possíveis decorrentes da colisão elétron-molécula.....	2
Figura 1.2. Esquema de excitação para a dissociação neutra da molécula diatômica XY.	3
Figura 2.1. Componentes de um espectrômetro de massa.....	7
Figura 2.4. Diagrama esquemático de um Espectrômetro de tempo de voo, onde observa-se os dois fragmentos em três etapas do funcionamento. A primeira etapa corresponde à formação dos íons sem ação de qualquer tipo de campo elétrico ou magnético. Na segunda etapa ambos estão sujeitos a um mesmo potencial de aceleração fornecendo energia cinética para os fragmentos. Na última etapa os fragmentos estão se deslocando em direção ao detector em uma região livre de campo elétrico.	11
Figura 2.5. (a) Filtro de massas onde passam apenas massas altas. (b) Filtro de massas onde passam apenas massas baixas. (c) Filtro de massas onde é selecionado uma faixa de massas {ref}.....	12
Figura 3.1. Vista geral dos principais componentes do espectrômetro de massas do Laboratório de Espectroscopia Atômica e Molecular (LEAM).	14
Figura 3.2. Vista geral dos principais componentes do sistema de inserção de amostra.	15
Figura 3.3. Esquema de montagem do sistema de inserção de amostra.	16
Figura 3.4. Vista geral dos principais componentes do sistema de vácuo.	17
Figura 3.5. Esquema de montagem dos componentes externos e internos do sistema de vácuo.....	18
Figura 3.6. Esquema de montagem dos componentes do Espectrômetro de Massas quadrupolo Hiden.	19
Figura 3.7. Janela principal do software de controle do espectrômetro de massas HIDDEN.	20
Figura 3.8. Eletrodos do EPIC operando no modo de análise de gás residual (Residual Gas AnalysisRGA), com o potencial de referência aterrado.....	21
Figura 3.9. Esquema do processo de ionização de uma fonte de íons.....	22
Figura 3.10. Multiplicador de elétrons de dinodo contínuo.	23
Figura 3.11. Espectro de massas do Metano com diferentes resoluções de massa. Cada unidade no eixo de contagem corresponde a 10.000 contagens por segundo.	24

Figura 3.12. Espectro de massas do Metano com delta-m em 20, energia em 70 eV e corrente de elétrons de 20 μA	25
Figura 3.13. Espectro de massa do argônio por impacto de elétrons de 70 eV. Os picos em preto registram os dados quando o gás argônio foi introduzido na câmara de alto vácuo, enquanto que os vermelhos e azuis correspondem ao gás residual.....	26
Figura 3.14. Espectro de massa do nitrogênio por impacto de elétrons de 70 eV.....	26
Figura 3.15. Seção de choque de ionização parcial do 40Ar^+ . Os círculos em vermelho correspondem aos resultados experimentais de Rejoub e cols. [51] e os triângulos em preto os resultados obtidos no LEAM.	27
Figura 3.16. Espectros de massas para o metanol com diferentes valores de potencial na gaiola diferenciados pelas cores, correspondentes aos valores em volts.....	28
Figura 3.17. Espectros de massas para o metanol com diferentes valores de potencial na energia diferenciados pelas cores, correspondentes aos valores em volts.....	29
Figura 3.18. Ciclo de purificação de amostras líquidas (Freeze Pump)	30
Figura 3.19. Intensidade do íon $^{40}\text{Ar}^+$ registrada em função do crescimento da pressão de operação para diferentes valores de corrente aplicadas no filamento da fonte de ionização.	31
Figura 3.20. Intensidade do íon $^{40}\text{Ar}^+$ registrada em função do crescimento corrente aplicada no filamento da fonte de ionização, para valores diferentes da pressão.	31
Figura 3.21. Intensidade dos cátions de massa 56, 41 e 32 u.m.a. do 1-butanol em função da pressão de operação.	32
Figura 3.22. Intensidade dos cátions de massa 56, 41 e 31 u.m.a. do 1-butanol, registrada em função do crescimento corrente aplicada no filamento da fonte de ionização.	32
Figura 3.23. Tabela de abundâncias relativas do espectro de massas do metanol produzida pelo impacto de elétrons, em que as referências em azul correspondem às referências do próprio artigo de Nixon e cols. [20], de onde foi extraída a tabela.	34
Figura 3.24. Exemplo de ajuste da função de convolução $(g * f)(E)$ aos dados experimentais da ionização do argônio com passo de energia de 0,1 eV.....	38
Figura 3.25. Ajuste da função de convolução $P(E)$ aos dados experimentais para a produção de 40Ar^+	39
Figura 3.26. Ajuste da função de convolução $P(E)$ aos dados experimentais para a produção de 40Ar^+	39
Figura 4.1. Fórmula estrutural e espacial do metanol.....	41

Figura 4.2. Espectro de massa do metanol para energia de 70 eV e passo de 0,01 u.m.a..	43
Figura 4.3. Espectro de massa relativo ao pico mais intenso do metanol para energia de 70 eV e passo de 1 u.m.a..	44
Figura 4.4. Espectro de massa relativo ao pico mais intenso do metanol para energia de 70 eV exceto para os resultados de Douglas e Price [34], que publicaram resultados para a energia de 75 eV.	45
Figura 4.5. Seção de choque de ionização parcial (SCIP) para o CH_3OH^+ produzido por impacto de elétron com o metanol. Os dados experimentais são representados como símbolos e teórico como linha.	48
Figura 4.6. Seção de choque de ionização parcial (SCIP) para o $\text{CH}_2\text{O}^+\text{H}$ produzido por impacto de elétron com o metanol. Os dados experimentais são representados como símbolos e teórico como linha.	49
Figura 4.7. Seção de choque de ionização parcial (SCIP) para o CH_2O^+ produzido por impacto de elétron com o metanol. Os dados experimentais são representados como símbolos e teórico como linha.	49
Figura 4.8. Seção de choque de ionização parcial (SCIP) para o CO^+H produzido por impacto de elétron com o metanol. Os dados experimentais são representados como símbolos e teórico como linha.	50
Figura 4.9. Seção de choque de ionização parcial (SCIP) para o CO^+ produzido por impacto de elétron com o metanol. Os dados experimentais são representados como símbolos e teórico como linha.	50
Figura 4.10. Seção de choque de ionização parcial (SCIP) para o CH_3^+ produzido por impacto de elétron com o metanol. Os dados experimentais são representados como símbolos e teórico como linha.	51
Figura 4.11. Seção de choque de ionização parcial (SCIP) para o CH_2^+ produzido por impacto de elétron com o metanol. Os dados experimentais são representados como símbolos e teórico como linha.	51
Figura 4.12. Seção de choque de ionização parcial (SCIP) para o CH^+ produzido por impacto de elétron com o metanol. Os dados experimentais são representados como símbolos e teórico como linha.	52
Figura 4.13. Seção de choque de ionização parcial (SCIP) para o C^+ produzido por impacto de elétron com o metanol. Os dados experimentais são representados como símbolos e teórico como linha.	52

Figura 4.14. Soma das seções de choque de ionização parcial (SCIP) correspondentes as medidas de Rejoub e cols. [23] para massa de 28-32 u.m.a.	53
Figura 4.15. Soma das seções de choque de ionização parcial (SCIP) correspondentes as medidas de Rejoub e cols. [23] para massas de 12-18 u.m.a.	53
Figura 4.16. Seção de choque de ionização total (SCIT) para o metanol. a) mostra uma comparação entre os presentes resultados com os dados experimentais enquanto b) mostra uma comparação dos mesmos resultados com os dados teóricos. Em adição são mostrados valores de SCIP para $H^+ + H_2^+$ de Rejoub e cols. [8], para demonstrar que o decrescimento apresentado para energias mais altas é devido a omissão destes valores no presente trabalho.	55
Figura 4.17. Formula estrutura e modelo espacial para o etanol	56
Figura 4.18. Espectro de massa do etanol para energia de 70 eV e passo de 0,01 u.m.a.	58
Figura 4.19. Espectro de massa relativo ao pico mais intenso do etanol para energia de 70 eV e passo de 1 u.m.a.	59
Figura 4.20. Espectro de massa relativo ao pico mais intenso do etanol para energia de 70 eV e passo de 1 u.m.a.	59
Figura 4.21. Seções de choque de ionização Parcial (SCIP's) para cátions individuais de acordo com as massas.	63
Figura 4.22. Seções de choque de ionização Parcial (SCIP's) para cátions individuais de acordo com as massas.	63
Figura 4.23. Seções de choque de ionização Parcial (SCIP's) para cátions individuais de acordo com as massas.	64
Figura 4.24. Seções de choque de ionização Parcial (SCIP's) para cátions individuais de acordo com as massas.	64
Figura 4.25. Seções de choque de ionização Parcial (SCIP's) para cátions individuais de acordo as massas.	65
Figura 4.26. Seções de choque de ionização Parcial (SCIP) para soma de cátions de massas de 41-46 u.m.a. em comparação com os dados de Rejoub e cols. [23].	66
Figura 4.27. Seções de choque de ionização Parcial (SCIP) para soma de cátions de massas de 24-32 u.m.a. em comparação com os dados de Rejoub e cols. [23].	66
Figura 4.28. Seções de choque de ionização Parcial (SCIP) para soma de cátions de massas de 12-16 u.m.a. para o presente trabalho e 12-18 u.m.a. de Rejoub e cols. [23].	67

Figura 4.29. Seções de choque de ionização total (SCIT) em comparação com o presente trabalho. Os resultados experimentais são representados por símbolos, enquanto os teóricos são representados por linhas. Em adição são mostrados valores de SCIP para H^+ + H_2^+ de Rejoub e cols. [23], para demonstrar que o decrescimento apresentado para energias mais altas é devido a omissão destes valores no presente trabalho.....	68
Figura 4.30. Fórmula estrutural e espacial do 1-propanol.....	68
Figura 4.31. Espectro de massa do 1-propanol para energia de 70 eV e passo de 0,01 u.m.a.	71
Figura 4.32. Espectro de Massa Relativo ao pico mais intenso do 1-propanol para energia de 70 eV e passo de 1 u.m.a.	71
Figura 4.33. Espectro de Massa Relativo ao pico mais intenso do 1-propanol para energia de 70 eV e passo de 1 u.m.a.	73
Figura 4.34. Espectro de massa em escala absoluta do 1-propanol para energia de 70 eV e passo de 1 u.m.a.....	74
Figura 4.35. Seções de Choque de Ionização Parcial (SCIP's) para cátions individuais de acordo com as massas.....	78
Figura 4.36. Seções de Choque de Ionização Parcial (SCIP's) para cátions individuais de acordo com as massas.....	79
Figura 4.37. Seções de Choque de Ionização Parcial (SCIP's) para cátions individuais de acordo com as massas.....	79
Figura 4.38. Seções de Choque de Ionização Parcial (SCIP's) para cátions individuais de acordo com as massas.....	80
Figura 4.39. Seção de Choque de Ionização Parcial (SCIP) para o cátion de massa 31 u.m.a.	80
Figura 4.40. Seção de Choque de Ionização Parcial (SCIP) absoluta para o agrupamento de massas de 60 a 53 u.m.a. em comparação com os dados Rejoub e cols. [23] (60-52 u.m.a.).....	82
Figura 4.41. Seção de Choque de Ionização Parcial (SCIP) absoluta para o agrupamento de massas de 45 a 36 u.m.a. em comparação com os dados Rejoub e cols. [23] (46-36 u.m.a.).....	82
Figura 4.42. Seção de Choque de Ionização Parcial (SCIP) absoluta para o agrupamento de massas de 33 a 24 u.m.a. em comparação com os dados Rejoub e cols. [23] (32-24 u.m.a.).....	83

Figura 4.43. Seção de Choque de Ionização Parcial (SCIP) absoluta para o agrupamento de massas de 15 a 12 u.m.a. em comparação com os dados Rejoub e cols. [23] (19-12 u.m.a.).....	83
Figura 4.44. Seções de Choque de Ionização Total (SCIT) para o espalhamento de elétrons do 1- propanol experimental, comparada com outros estudos da literatura. Em adição são mostrados valores de SCIP para $H^+ + H_2 +$ de Rejoub e cols. [23], para demonstrar que o decrescimento apresentado para energias mais altas é devido a omissão destes valores no presente trabalho.	84
Figura 4.45. Fórmula estrutural e espacial do 1-butanol.....	84
Figura 4.46. Espectro de massa do 1-butanol para energia de 70 eV e passo de 0,01 u.m.a.	86
Figura 4.47. Espectro de massa do 1-butanol para energia de 70 eV e passo de 1 u.m.a..	86
Figura 4.48. Espectro de massa do 1-butanol em escala absoluta para energia de 70 eV e passo de 1 u.m.a.....	90
Figura 4.49. Seções de choque de ionização Parcial (SCIP's) para cátions individuais do 1-butanol para as massas 74 u.m.a., 60 u.m.a., 46 u.m.a., 45 u.m.a., 44 u.m.a., 32 u.m.a., 15 u.m.a. e 12 u.m.a.....	93
Figura 4.50. Seções de choque de ionização Parcial (SCIP's) para cátions individuais do 1-butanol para as massas 56 u.m.a., 43 u.m.a., 42 u.m.a., 41 u.m.a., 31 u.m.a., 29 u.m.a., 28 u.m.a. e 27 u.m.a.....	93
Figura 4.51. Seções de choque de ionização Parcial (SCIP's) para cátions individuais do 1-butanol para as massas 73 u.m.a., 57 u.m.a., 55 u.m.a., 40 u.m.a., 39 u.m.a., 33 u.m.a. e 26 u.m.a.	94
Figura 4.52. Seções de choque de ionização Parcial (SCIP's) para cátions individuais do 1-butanol para as massas 72 u.m.a., 59 u.m.a., 58 u.m.a., 54 u.m.a., 53 u.m.a., 52 u.m.a., 47 u.m.a. e 30 u.m.a.....	94
Figura 4.53. Seções de choque de ionização Parcial (SCIP's) para cátions individuais do 1-butanol para as massas 51 u.m.a, 50 u.m.a., 38 u.m.a., 37 u.m.a., 25 u.m.a., 14 u.m.a. e 13 u.m.a.	95
Figura 4.54. Seções de choque de ionização total (SCIT) para a ionização por impacto de elétrons para o 1-butanol. Dados experimentais representados por símbolos, enquanto os teóricos são representados por linhas.....	96

Figura 4.55. Resultado do procedimento de ajuste da função P(E) a curva de SCIP na determinação da EI do metanol.	97
Figura 4.56. Resultado do procedimento de ajuste da função P(E) a curva de SCIP na determinação da EI do 1-propanol.....	98
Figura 4.57. Resultados do procedimento de ajuste da função P(E) às curvas de SCIP's na determinação das EA's do 1-propanol.....	99
Figura 4.58. Resultados do procedimento de ajuste da função P(E) as curvas de SCIP's na determinação das EA's do 1-propanol.....	99
Figura 4.59. Resultados do procedimento de ajuste da função P(E) as curvas de SCIP's na determinação das EA's do 1-propanol.....	100
Figura 4.60. Resultados do procedimento de ajuste da função P2(E) a curva de SCIP do fragmento de massa 41 u.m.a. por impacto de elétrons do 1-propanol.	101
Figura 4.61. Resultados do procedimento de ajuste da função P2(E) as curvas de SCIP's dos fragmentos de massas 44 u.m.a. e 45 u.m.a., por impacto de elétrons do 1-propanol.	101
Figura 4.62. Análise do registro do sinal e sinal de fundo para produção da curva de SCIP do fragmento de massa 41 u.m.a. do 1-propanol.....	101
Figura 4.63. Mecanismo de fragmentação sugerido para o metanol.	109
Figura 4.64. Mecanismo de fragmentação sugerido para o etanol.	115
Figura 4.65. Mecanismo de fragmentação sugerido para o 1-propanol.	123
Figura 4.66. Mecanismo de fragmentação sugerido para o 1-butanol.....	139
Figura 4.67. Mecanismo de fragmentação sugerido para o 1-butanol.....	140
Figura 5.1. 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. ...	144
Figura 5.2. SCIP's para as massas de 31 u.m.a. (oxônio) e 41 u.m.a. a partir da fragmentação dos álcoois primários C1 – C4 (capítulo 4).	145
Figura 5.3. (a) Seções de Choque de Ionização Parcial (SCIP) para produção do cátion pai dos álcoois C1- C4 e (b) SCIP ampliada para C4, como resultado da ionização por impacto de elétrons.	145
Figura 5.4. Comparação das Seções de Choque de Ionização Total absolutas (SCIT's) do metanol, etanol, 1-propanol e 1-butanol na faixa de energia de elétrons de impacto de 10–100 eV.	146

Lista de Tabelas

Tabela 1.1. Estudos realizados para colisões de elétrons com os álcoois primários metanol, etanol, 1- propanol e 1-butanol, reportando dados de SCT, SCDE, SCI, SCTM, SCIP, SCIT, EA's e EM. Os estudos experimentais são marcados com o índice superior (e), enquanto os teóricos são denotados pelo índice (t). Os estudos realizados por nosso grupo de pesquisa são apresentados em negrito nesta tabela, destacando nossa contribuição para a investigação de álcoois primários.	4
Tabela 4.1. Características físico-químicas do metanol [57].....	42
Tabela 4.2. Abundâncias relativas de cátions gerados pelo impacto de elétrons com o metanol usando a energia de 70 eV. As abundâncias relativas são expressas com respeito ao pico mais intenso, de massa igual 31 u.m.a., sendo determinados pelo cálculo da média dos resultados experimentais e os erros correspondendo ao desvio padrão da média. Também são apresentados dados presentes na literatura em comparação com os nossos resultados, assim como a contribuição do sinal de fundo para o sinal.	45
Tabela 4.3. Valores de seções de choque de ionização parcial absolutas($\times 10^{-16} \text{ cm}^2$) medidas para o espalhamento do metanol. As incertezas registradas na tabela levam em conta a propagação dos erros do espectro de massa de Rejoub e cols. [23], no processo de normalização.....	47
Tabela 4.4. Características físico-químicas do metanol [62].....	56
Tabela 4.5. Abundâncias relativas de cátions gerados pelo impacto de elétrons com o etanol usando a energia de 70 eV. As abundâncias relativas são expressas com respeito ao pico mais intenso, de massa igual 31 u.m.a., sendo determinados pelo cálculo da média dos resultados experimentais e os erros correspondendo ao desvio padrão da média. Também são apresentados dados presentes na literatura em comparação com os nossos resultados, assim como a contribuição do sinal de fundo para o sinal.	60
Tabela 4.6. Valores de seções de choque de ionização parcial absolutas ($\times 10^{-16} \text{ cm}^2$) medidas para o espalhamento do etanol. As incertezas registradas na tabela levam em conta a propagação dos erros do espectro de massa e Rejoub e cols. [23], no processo de normalização.....	61
Tabela 4.7. Características físico-químicas do 1-propanol [66].....	69
Tabela 4.8. Abundâncias relativas de cátions gerados pelo impacto de elétrons com o 1-propanol usando a energia de 70 eV. As abundâncias relativas são expressas com respeito ao pico mais intenso, de massa igual 31 u.m.a., sendo determinados pelo cálculo da média	

dos resultados experimentais e os erros correspondendo ao desvio padrão da média. Também são apresentados dados presentes na literatura em comparação com os nossos resultados, assim como a contribuição do sinal de fundo para o sinal. 72

Tabela 4.9. Valores de seções de choque de ionização parcial absolutas($\times 10^{-16} \text{ cm}^2$) medidas para o espalhamento do 1-propanol, apresentando incertezas nas medidas $< 3\%$. As incertezas registradas na tabela levam em conta a propagação dos erros do espectro de massa e Rejoub e cols. [23], no processo de normalização. 76

Tabela 4.10. Características físico-químicas do 1-butanol [74]. 85

Tabela 4.11. Abundâncias relativas de cátions gerados pelo impacto de elétrons com o 1-butanol usando a energia de 70 eV. As abundâncias relativas são expressas com respeito ao pico mais intenso, de massa igual 31 u.m.a., sendo determinados pelo cálculo da média dos resultados experimentais e os erros correspondendo ao desvio padrão da média. Também são apresentados dados presentes na literatura em comparação com os nossos resultados, assim como a contribuição do sinal de fundo para o sinal. 88

Tabela 4.12. Valores de seções de choque de ionização parcial absolutas($\times 10^{-16} \text{ cm}^2$) medidas para o espalhamento do 1-butanol. As incertezas registradas na tabela levam em conta a propagação dos erros do espectro de massa e Hudson e cols [27], no processo de normalização. 91

Tabela 4.13. Energias de Aparecimento (EA) de 15 fragmentos catiônicos e Energia de Ionização (EI) do 1-propanol. 102

Tabela 4.14. Energias de Aparecimento (EA) de 5 fragmentos catiônicos e Energia de Ionização (EI) do metanol. 103

Tabela 4.15. Energias de Aparecimento (EA) de 11 fragmentos catiônicos e Energia de ionização (EI) do etanol. 104

Tabela 4.16. Energias de Aparecimento (EA) de 35 fragmentos catiônicos e Energia de ionização do 1-butanol. 105

Tabela 4.17. Estimativa de Energias de Aparecimento (EA), para fragmentos do metanol. 106

Tabela 4.18. Estimativa de Energias de Aparecimento (EA), para fragmentos do etanol. 109

Tabela 4.19. Estimativa de Energias de Aparecimento (EA), para alguns fragmentos do 1-propanol. 115

Tabela 4.20. Estimativa de Energias de Aparecimento (EA), para alguns fragmentos possíveis do 1-butanol. 123

Tabela 5.1. Espectro de massa em escala absoluta para os álcoois primários de 1 a 4 átomos de carbono.....	142
---	-----

Lista de abreviaturas e siglas

EPIC - Energy Pulse Ion Counter Probe

EM - Espectro de Massas

SCIT - Seção de Choque de Ionização Total

SCIP - Seção de Choque de Ionização Parcial

BEB - Binary Encounter Bethe

IAM-SCAR - Independent Atom Model with Screening Corrected Additivity Rule

EA - Energia de Aparecimento

MS - Mass Spectra

TICS - Total Ionization Cross Section

PICS - Partial Ionization Cross Section

AE - Appearance Energy

DN - Dissociação Neutra

ID - Ionização Dissociativa

DD - Dissociação Dipolar

DEA - Dissociative Electron Attachment

SCT - Seção de Choque Total

SCDE - Seção de Choque Diferencial Elástica

SCI - Seção de Choque Integral

SCTM - Seção de Choque de Transferência de Momento

LEAM - Laboratório de Espectroscopia Atômica e Molecular

TOF - Time of Flight

MSIU - Mass Spectrometer Interface Unit

RF- Head - Radio Frequency Head

EI - Energia de Ionização

CFI - Curva de Fragmentação Iônica

FWHM - Full Width at Half Maximum

RESUMO

Medidas experimentais dos cátions criados na ionização e em processos de fragmentação iônica por impacto de elétrons foram realizadas neste trabalho, para os álcoois primários metanol, etanol, 1-propanol e 1-butanol (C1-C4), utilizando um espectrômetro de massa quadrupolo HIDEN (EPIC 300) com uma resolução de massa de 1 u.m.a.. Foram registrados os espectros de massa (EM) desses álcoois para a energia de impacto de elétrons de 70 eV e também, suas seções de choque de ionização total (SCIT) e parcial (SCIP) na faixa de energia de 10 a 100 eV. Estes resultados revelaram as probabilidades de formação de cátions diferentes no processo de colisão de elétrons com os álcoois C1-C4, por ionização direta ou dissociativa. As seções de choque de ionizações parciais individuais (SCIP's) foram medidas para 9 fragmentos catiônicos do metanol, 20 fragmentos catiônicos do etanol, 31 fragmentos catiônicos do 1-propanol e 38 fragmentos catiônicos do 1-butanol. Os dados experimentais das SCIT's apresentaram boa concordância com resultados da literatura quando existentes, e com os dados teóricos obtidos através dos modelos BEB e IAM-SCAR, enquanto todas as SCIP's produzidas neste trabalho foram inéditas e reportadas na literatura pela primeira vez, com exceção do metanol. Foram também registradas as curvas dos limiares de formação do íon-pai e dos fragmentos iônicos observados nos espectros de massa com maior abundância e determinado suas energias de aparecimento (EA) através da aplicação da teoria de Wannier estendida à SCIP. Através dos valores das EA's e dos perfis das SCIP's obtidos, propomos pela primeira vez alguns mecanismos de fragmentação iônica dos álcoois estudados.

Palavras-chave: Seções de Choque de Ionização, Fragmentação, Limiares de Ionização, metanol, etanol, 1-propanol e 1-butanol

ABSTRACT

Experimental measurements of the cations created in the ionization and in the ionic fragmentation processes by electron impact were carried out in this work for the primary alcohols methanol, ethanol, 1-propanol and 1-butanol (C1-C4), using a HIDEN quadrupole mass spectrometer (EPIC 300), with a mass resolution of 1 um. The mass spectra (MS) of these alcohols for the electron impact energy of 70 eV and also, their total (TICS) and partial (PICS) ionization cross sections in the impact range of 10 to 100 eV were recorded. These results revealed the probability of formation of different cations formed in the electron collision with C1-C4 alcohols, by direct or dissociative ionization. Individual partial ionization cross sections (PICS's) were measured for 9 cationic methanol fragments, 20 cationic ethanol fragments, 31 cationic 1-propanol fragments and 38 cationic 1-butanol fragments. The TICS experimental data showed good agreement with results from the literature when available, and with theoretical data produced by the BEB and IAM-SCAR frameworks, while all the PICS produced in this work are new and were reported for the first time in the literature, with the exception of methanol. The curves of the thresholds formation of the parent ion and of the ionic fragments observed in the mass spectra with greater abundance were also registered, and their appearance energies (AE) were determined through the application of the Wannier theory extended to PICS. Through the values of the AE's and the profiles of the PICS obtained, we propose for the first time some mechanisms of ionic fragmentation of the studied alcohols.

Keywords: Cross Section, Fragmentation, Appearance Energy, methanol, ethanol, 1-propanol, 1-butanol

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

Processos de colisões entre elétrons e alvos moleculares possuem aplicações em diversas áreas da ciência e tecnologia, como física de plasmas [1], astrofísica [2] entre outros [3]. Uma de suas aplicações de grande interesse para processos de combustão interna em motores veiculares é a fragmentação molecular de biocombustíveis, que está diretamente ligado à eficiência da combustão.

A combustão é uma reação que ocorre entre um combustível e um comburente que tem como resultado a liberação de energia na forma de calor. No caso de veículos com motor de combustão interna, os combustíveis mais utilizados são a gasolina, etanol e diesel. Estes combustíveis reagem com o gás oxigênio, que é o comburente da reação.

Em motores movidos a gasolina e/ou etanol, o processo de combustão ocorre a partir de uma centelha entre os eletrodos da vela de ignição, produzindo uma interação entre elétrons e uma mistura ar-combustível. Esta interação leva a produção de um plasma e um aumento de temperatura que dão início à combustão, fornecendo energia para a movimentação do veículo. A eficiência deste processo está ligada às interações que ocorrem dentro da câmara do motor de combustão interna, que envolvem colisões elétron-molécula e molécula-molécula. Assim, o estudo de fragmentações moleculares por impacto de elétrons pode contribuir para uma utilização mais eficiente destes combustíveis.

Os processos de fragmentação por impacto de elétrons podem ocorrer por diferentes mecanismos de reação, produzindo fragmentos neutros, positivos e negativos [4]. De uma forma simplificada, os experimentos de colisões entre elétrons e alvos moleculares tem início na produção de um feixe eletrônico que é lançado em direção ao alvo molecular, interagindo com o potencial da molécula. Na figura 1.1 são apresentados alguns processos possíveis, que ocorrem pela colisão entre elétrons e moléculas. O termo ΔE_n , com “n” variando de 1 a 5, é utilizado para representar a quantidade de energia que o elétron transfere para a molécula e E_m ($m = 1$ a 2) representa a energia de elétrons ejetados pela molécula.

Durante esta interação, o elétron pode transferir ou não, parte de sua energia para a molécula. Se a energia cinética do elétron permanecer inalterada pela interação elétron-molécula, mesmo que havendo uma mudança na direção de seu espalhamento, esta colisão é dita elástica (reação 1.1 da figura 1.1).

Quando parte da energia cinética do elétron é absorvida pela molécula, esta energia pode ser armazenada de diversas formas. Este tipo de colisão, dito inelástica, pode dar origem a vários processos, como as excitações rotacionais, vibracionais e eletrônicas da molécula (reação 1.2 da figura 1.1). A dissociação da molécula pode ocorrer de quatro formas diferentes: dissociação neutra - DN, ionização dissociativa - ID, dissociação dipolar - DD e captura eletrônica dissociativa - DEA, representadas na figura 1.1 pelas reações 1.3, 1.5, 1.6 e 1.8 respectivamente.

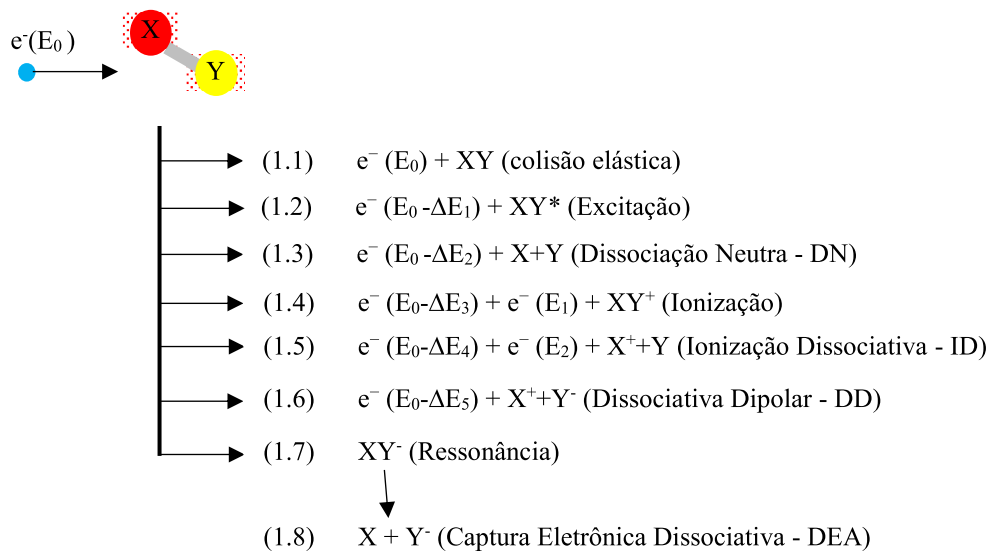


Figura 1.1: Canais de reações possíveis decorrentes da colisão elétron-molécula.

A (DN) é um processo de fragmentação em que os fragmentos produzidos, após a quebra da ligação, são neutros. Este tipo de fragmentação ocorre quando o elétron transfere parte de sua energia para a molécula, promovendo uma excitação eletrônica que leva a quebra da ligação entre os átomos.

Na figura 1.2 é mostrado um esquema de excitação vertical da molécula dentro da região de Franck – Condon. A transição representada ocorre entre o estado fundamental XY para um estado excitado XY^* da molécula. Neste processo, a molécula excitada tende a relaxar, levando a uma quebra da ligação que produz os fragmentos neutros X e Y.

Quando a energia transferida para a molécula tem valor suficiente para a remoção de um elétron (em torno de 10 eV [4]), pode ser formado, então, o íon molecular M^+ (ver reação 1.4 da figura 1.1), denominado íon-pai. A partir desta energia, conhecida como limiar de ionização, podem ocorrer fragmentações tanto com a produção de um único fragmento catiônico, conhecida como ionização dissociativa (ID); quanto com a produção simultânea de um cátion e um ânion denominada dissociação dipolar (DD), que ocorre normalmente em torno de 15 eV [4].

No processo de ressonância, ou captura eletrônica, a faixa de energia encontra-se normalmente abaixo dos processos de ionização, (ID) e (DD). Neste processo, o elétron liga-se temporariamente à molécula, produzindo um estado aniônico que possui um tempo de vida que varia tipicamente de 10^{-15} a 10^{-11} s [5]. Durante este tempo, a molécula pode ejetar o elétron aprisionado, decaindo em algum dos estados excitados ou fundamental da molécula neutra; ou, por outro lado, decair por um processo dissociativo dando origem a fragmentos negativos. Este processo de dissociação é conhecido como captura eletrônica dissociativa, ou do inglês, *DEA - Dissociative electron attachment*.

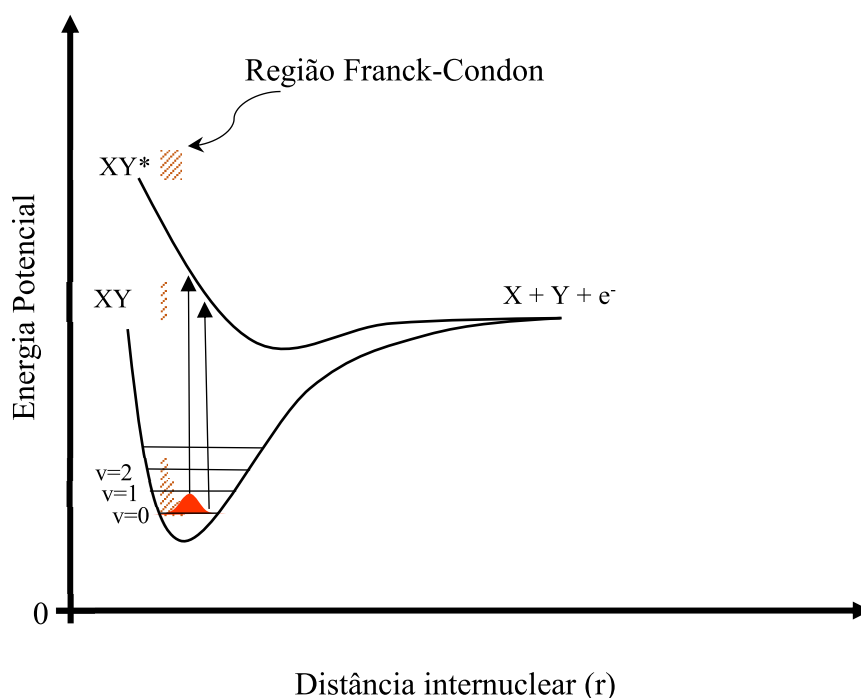


Figura 1.2: Esquema de excitação para a dissociação neutra da molécula diatômica XY.

No presente trabalho, investigamos a ionização dissociativa (ID) dos álcoois primários de 1 a 4 átomos de carbono (C1-C4), focando nossa atenção para a produção de fragmentos positivos a partir do impacto de elétrons e, desta forma, contribuindo para uma melhor compreensão do processo de combustão.

Embora o primeiro estudo registrado de colisões de elétrons com álcoois primários tenha sido publicado por Schmieder em 1930 [6], o interesse da comunidade científica começou a se tornar mais amplo somente a partir de 2003 [7, 8], em que as publicações sobre a interação de elétrons com os álcoois primários, passam a ser registradas quase que anualmente até 2013 [9]. Uma retomada nas investigações da interação de elétrons com os álcoois primários foi observada no período de 2016 a 2021, em que foram registrados na literatura cerca de 15 publicações sobre o assunto. Essas investigações experimentais e teóricas incluem dados de seção de choque total (SCT)[6, 9-19], seção de choque diferencial elástica (SCDE), seção de choque integral (SCI) e seção de choque de transferência de momento (SCTM)[15,18-24], seção de choque de ionização total (SCIT)[7, 8, 18, 20, 25-37], seção de choque de ionização parcial (SCIP)[7, 8, 25, 26, 28-32, 35, 36, 38-40], energias de aparecimento de cátions (EA)[25-27, 39, 41, 42] e espectros de massas (EM)[25, 26, 29, 38-41, 43-47], conforme estão resumidos na tabela 1.1.

Tabela 1.1: Estudos realizados para colisões de elétrons com os álcoois primários metanol, etanol, 1-propanol e 1-butanol, reportando dados de SCT, SCDE, SCI, SCTM, SCIP, SCIT, EA's e EM. Os estudos experimentais são marcados com o índice superior (e), enquanto os teóricos são denotados pelo índice (t). Os estudos realizados por nosso grupo de pesquisa são apresentados em negrito nesta tabela, destacando nossa contribuição para a investigação de álcoois primários.

	Metanol	etanol	1-propanol	1-butanol
SCT	Schmieder-1930 ^e [6] Sueoka-1985 ^e [10] Szmytkowski-1995 ^e [11] Vinodkumar-2008 ^t [12] Silva-2010^e [13] Tan-2011 ^t [14] Lee-2012 ^t [15] Vinodkumar-2013 ^t [9] Bharadvaja-2019 ^t [18]	Schmieder-1930 ^e [6] Silva-2010^e [13] Tan-2011 ^t [14] Lee-2012 ^t [15] Bharadvaja-2019 ^t [18]	Silva-2017^{e,t} [16] Bharadvaja-2019 ^t [18]	Gomes-2019^{e,t} [17] Bharadvaja-2019 ^t [18] Uddin-2021 ^t [19]
SCDE, SCI, SCTM	Bouchiha-2007 ^{e,t} [21] Khakoo-2008 ^{e,t} [22] Sugohara-2011 ^{e,t} [23] Lee-2012 ^t [15] Bharadvaja-2019 ^t [18]	Khakoo-2008 ^{e,t} [22] Lee-2012 ^{e,t} [15] Bharadvaja-2019 ^t [18] Falkowski-2020 ^t [24]	Khakoo-2008 ^{e,t} [20] Bharadvaja-2019 ^t [18]	Khakoo-2008 ^{e,t} [20] Bharadvaja-2019 ^t [18] Uddin-2021 ^t [19]
SCIT	Srivastava-1996 ^e [29] Duric-1989 ^e [28] Deutsch-1998 ^t [30] Rejoub-2003 ^e [8] Hudson-2003 ^e [7] Pal -2004 ^t [31] Vinodkumar-2011 ^t [32] Nixon-2016^e [25] Bharadvaja-2019 ^t [18] Kumar-2019 ^t [34] Kumar-2020 ^t [35] Goswami-2021 ^t [36]	Duric-1989 ^e [28] Deutsch-1998 ^t [30] Rejoub-2003 ^e [8] Hudson-2003 ^{e,t} [7] Vinodkumar-2011 ^t [32] Nixon-2016^e [25] Bharadvaja-2019 ^t [18] Kumar-2019 ^t [34] Pal-2020 ^t [48]	Duric-1989 ^e [28] Hudson-2003 ^{e,t} [7] Rejoub-2003 ^e [8] Khakoo-2008 ^{e,t} [20] Vinodkumar-2011 ^t [32] Bull-2012 ^t [33] Pires-2017^{e,t} [26] Bharadvaja-2019 ^t [18] Kumar-2019 ^t [34]	Hudson-2003 ^{e,t} [7] Ghosh-2018^{e,t} [27] Uddin-2018 ^t [37] Bharadvaja-2019 ^t [18]
SCIP	Duric-1989 ^e [28] Srivastava-1996 ^e [29] Deutsch-1998 ^t [30] Hudson-2003 ^e [7] Rejoub-2003 ^e [8] Pal-2004 ^t [31] Zavilopulo-2005 ^e [39] Douglas-2009 ^e [40] Vinodkumar-2011 ^t [32] Nixon-2016^e [25] Kumar-2020 ^t [35] Goswami-2021 ^t [36]	Rejoub-2003 ^e [8] Nixon-2016^e [25]	Rejoub-2003 ^e [8] Pires-2017^e [26]	Pires-2018^{e,t} [38]
EA	Cummings-1940 ^e [41] Zavilopulo-2005 ^e [39] Nixon-2016^e [25]	Cummings-1940 ^e [41] Nixon-2016^e [25]	Williams-1968 ^e [42] Pires-2018^{e,t} [26]	Ghosh-2018^{e,t} [27]
EM	Cummings-1940 ^e [41] Friedel-1956 ^e [46] Srivastava-1996 ^e [29] Rejoub-2003 ^e [8] Douglas-2009 ^e [40] Szot -2013 ^e [43] Nixon-2016^e [25] White-2019 [47]	Friedel-1956 ^e [46] Rejoub-2003 ^e [8] Szot -2013 ^e [44] Nixon-2016^e [25]	Friedel-1956 ^e [46] Maccoll-1986 ^{e,t} [45] Rejoub-2003 ^e [8] Pires-2017^{e,t} [26]	Friedel-1956 ^e [46] Zavilopulo-2005 ^e [39] Pires-2018^{e,t} [38]

A tabela 1.1 mostra o registro dos trabalhos realizados ao longo dos últimos anos, em que o metanol tem sido tomado como precursor em estudos de ionização e fragmentação de álcoois maiores, sendo evidenciado pelo grande número de trabalhos experimentais e teóricos publicados na literatura.

O etanol, embora seja um alvo de interesse crescente no que diz respeito a sua aplicação eficiente como combustível, apresenta na literatura um número menor de trabalhos publicados, sendo esta diminuição do número de dados da literatura mais acentuada para o 1-propanol e 1-butanol, como pode ser observado na tabela 1.1.

Como mostrado na tabela 1.1, em que as contribuições de nosso laboratório são registradas em negrito, os esforços para a construção de uma base de dados experimentais sobre a interação de elétrons com álcoois primários, tem contado a produção científica de nosso grupo desde 2010 [13], cujos resultados foram obtidos no Laboratório de Espectroscopia Atômica e Molecular (LEAM) da Universidade Federal de Juiz de Fora (UFJF).

A produção e aquisição de dados dos processos de ID, foram feitas utilizando um espectrômetro de massa quadrupolo HIDEN (EPIC 300) com uma resolução de massa de 1 u.m.a. e capacidade de análise de moléculas com massa de até 300 u.m.a.. Para cada álcool estudado, foram registrados o espectro de massa (EM) para a energia de impacto de elétrons de 70 eV e também, suas seções de choque de ionização total (SCIT) e parcial (SCIP) na faixa de energia de 10 a 100 eV. Tais resultados revelaram a probabilidade de formação associada aos cátions diferentes no processo de colisão de elétrons com os álcoois C1-C4, por ionização direta ou dissociativa. As seções de choque de ionizações parciais individuais (SCIP's) foram medidas para 9 fragmentos catiônicos do metanol, 20 fragmentos catiônicos do etanol, 31 fragmentos catiônicos do 1-propanol e 38 fragmentos catiônicos do 1-butanol. Os dados experimentais das SCIT apresentaram boa concordância com resultados da literatura existentes, e com os dados teóricos obtidos através dos modelos BEB (*binary encounter Bethe method*) e IAM-SCAR (*Independent Atom Model with Screening Corrected Additivity Rule*), efetuados por nossos colaboradores Dr. Darryl B. Jones (*Flinders University- Austrália*) e Dr. Gustavo García (*Consejo Superior de Investigaciones Científicas – Espanha*), respectivamente.

Uma grande parte dos dados produzidos nesta tese foram publicados pela primeira vez na literatura, destacando-se as SCIP's individuais do etanol, 1-propanol e 1-butanol, além de alguns valores de energias de aparecimento (EA) através da aplicação da teoria de Wannier estendida à SCIP. Utilizando os valores das EA's e os perfis das SCIP's obtidos, propomos pela primeira vez alguns mecanismos de fragmentação iônica dos álcoois estudados, que serão discutidos no capítulo 4.

O conteúdo da tese está disposto em 6 capítulos, sendo o primeiro destinado a apresentação do trabalho, onde discutimos sua motivação, seguida da revisão bibliográfica, onde apresentamos o estado da arte das investigações fundamentais da colisão de elétrons com os álcoois primários, e destacamos nossa contribuição nesta área descrevendo o que foi feito no trabalho. No capítulo 2 são apresentados alguns aspectos teóricos sobre a espectrometria de massa e colisões de elétrons, importantes para esta investigação. No capítulo 3 é apresentado uma descrição do aparelho utilizado para obtenção de nossos resultados, bem como o processo de aquisição e análise de dados. No capítulo 4 apresentamos separadamente os resultados obtidos para cada álcool estudado e comparamos e discutimos nossos dados com resultados da literatura. Já no capítulo 5 é

feito um estudo comparativo entre os álcoois estudados, deixando as conclusões e perspectivas futuras para o capítulo 6.

CAPÍTULO 2

ASPECTOS TEÓRICOS

2.1- Espectrometria de massas

A espectrometria de massas é uma ferramenta analítica que promove a determinação da razão massa/carga de moléculas ionizadas no estado gasoso, identificando a composição molecular de amostras, razões isotópicas e permitindo a análise de processos de fragmentação molecular. Os princípios fundamentais desta técnica tiveram origem no experimento realizado por J. J. Thomson, em 1897, em que foi determinado a razão massa/carga do elétron através da análise das deflexões do feixe eletrônico em um arranjo de campos elétrico e magnético, lhe concedendo o prêmio Nobel em 1906. O primeiro espectrômetro de massas foi construído por A. J. Dempster, em 1918. Desde então, com o surgimento de novas técnicas de ionização para compostos de pesos moleculares relativamente altos e amostras biológicas, esta técnica passou a ser aplicada em outras áreas - além da química e física, sendo utilizada em análise quantitativa de anabolizantes [49] e em indústrias farmacêuticas [50].

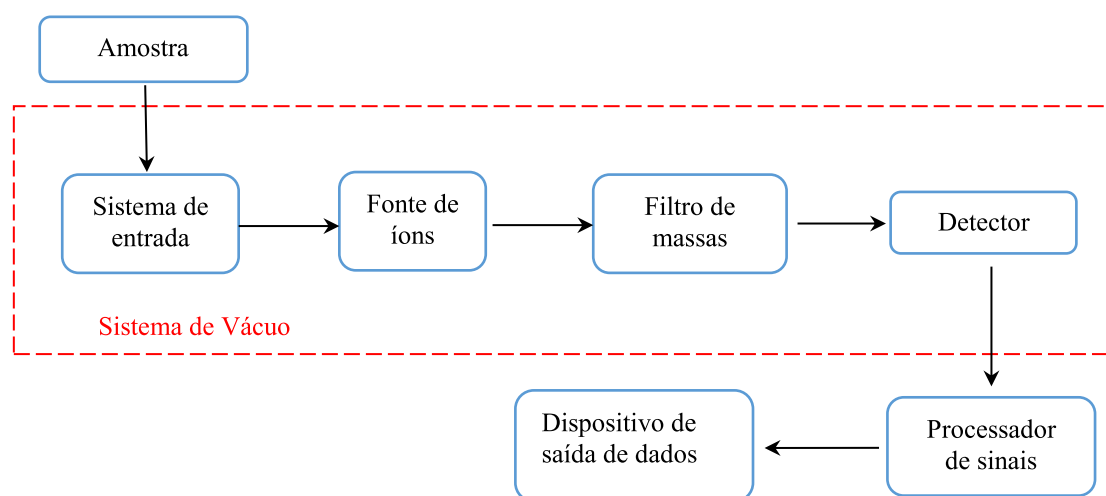


Figura 2.1: Componentes de um espectrômetro de massa.

Os principais componentes de um espectrômetro de massa para análise de amostras líquidas e gasosas são: sistema de entrada de amostra (fase gasosa), fonte de íons, filtro de massas, detector de íons e processador de sinais. Neste sistema, como ilustrado na figura 2.1, o gás da amostra é introduzido no interior de uma câmara de vácuo, em baixa pressão, passando por um processo de produção de íons através da interação das moléculas do gás com elétrons ou fótons, por exemplo. Os íons são, então, selecionados pelo filtro de massa, conduzindo apenas aqueles com um determinado valor de razão massa/carga até o detector, que produz um sinal a ser processado e registrado pelo processador de sinais. O conjunto de sinais registrados podem dar origem, por exemplo,

a curvas de eficiência de fragmentação iônica, que geram valores de Seções de Choque de Ionização Parcial (SCIP's) e Total (SCIT).

Existem na literatura alguns formalismos que permitem a obtenção teórica das curvas de seção de choque de ionização total e parcial, sendo apresentado aqui uma descrição resumida de dois métodos de obtenção da SCIT, a saber, o modelo de átomo independente corrigido pela regra da aditividade (IAM-SCAR) e binary encounter Bethe (BEB).

2.2-Seção de Choque de Ionização Total (SCIT) pelo formalismo (IAM-SCAR)

No modelo de átomo independente corrigido pela regra da aditividade [51] (*independent atom model – screening corrected additivity rule* - IAM-SCAR), é considerado que as seções de choque podem ser obtidas através da soma dos processos de espalhamento de elétrons individuais de cada átomo presente na molécula, com uma correção nas sobreposições dos átomos, considerando a geometria da molécula alvo. A seção de choque de espalhamento de elétrons para cada átomo em particular pode ser obtida usando um modelo óptico baseado em uma abordagem de espalhamento de potencial, onde o potencial complexo $V(r)$ é dado por:

$$V(r) = V_s(r) + V_{ex}(r) + V_p(r) + iV_a(r) \quad (2.1)$$

em que $V_s(r)$ é o potencial de Hartree padrão do alvo [52], $V_{ex}(r)$ representa a interação de troca [53], $V_p(r)$ é o potencial de polarização dipolo [54] e $V_a(r)$ é o potencial de absorção imaginário [55]. A natureza imaginária deste potencial, permite o cálculo das seções de choque diferencial e integral para espalhamento elástico e inelástico, e também seções de choque total (SCT) como a soma dessas seções de choque.

Nesta representação, um parâmetro importante é o limiar de energia acima da qual se aplica o potencial de absorção, ou seja, o primeiro estado excitado do átomo em questão. Neste contexto, a excitação para todos os estados discretos e contínuos energeticamente disponíveis do alvo são considerados como um todo e, portanto, se movermos esse limiar de energia até o limite de ionização, apenas colisões ionizantes são incluídas no procedimento de cálculo, permitindo assim, a obtenção da seção de choque de ionização total (SCIT).

2.3- Seção de Choque de Ionização Total (SCIT) pelo método BEB

A seção de choque de ionização total (SCIT ou Q_{ion}) pode ser obtida de forma teórica pelo modelo Binary Encounter Bethe (BEB), em que a determinação de seus valores é obtida através da soma das seções de choque de ionização parcial sobre os N orbitais moleculares ocupados da molécula alvo.

$$Q_{ion}(E_0) = \sum_{i=1}^N Q_i(t_i) \quad (2.2)$$

onde a seção de choque de ionização do orbital i , Q_i , é dada por:

$$Q_i(t_i) = \frac{4\pi a_0^2 N_i (R/Bi)^2}{t_i + u_i + 1} \left[\frac{\ln(t_i)}{2} \left(1 + \frac{1}{t_i^2} \right) + 1 - \frac{1}{t_i} - \frac{\ln(t_i)}{t_i + 1} \right] \quad (2.3)$$

Em que N_i é o número de ocupação do orbital i , B_i é a energia de ligação do orbital ionizado, $t_i = \frac{E_0}{B_i}$, $u_i = \frac{U_i}{B_i}$, E_0 é a energia de impacto do elétron, U_i é a energia cinética do elétron no orbital i , enquanto que a_0 e R são o raio de Bohr e a constante de Rydberg, respectivamente. Neste modelo, os parâmetros de entrada como B_i e U_i são obtidos através da otimização da geometria da molécula, utilizando programas para estruturas moleculares, sendo, portanto, seus valores dependentes do conjunto de bases utilizado.

2.4- Seção de Choque de Ionização Pacial (SCIP) pelo metodo m-BEB

No trabalho de K. Goswami e cols. [36], é apresentado uma modificação da equação 2.3, que permite através do método BEB modificado (m-BEB), determinar os valores das seções de choque de ionização parcial (SCIP). Esta modificação envolve a utilização das energias de aparecimento (EA) dos íons, ao invés da energia de ionização (EI). Neste sentido a energia de ligação do orbital ionizado, B , de cada orbital ocupado para os fragmentos deve ser substituído de tal forma que a energia do orbital de mais alta energia ocupado (*highest occupied molecular orbital* -HOMO) represente a EA em vez da EI, como ocorre no método BEB. Para isto é efetuado a substituição da B por $\Delta + B$, onde $\Delta = (EA - B)$. Dessa forma, $\Delta + B$ representa o EA de um determinado fragmento. Assim temos que as SCIP's fora de escala pelo método m-BEB para um fragmento j particular pode ser descrita como:

$$Q''_j(t) = \sum_i^N \frac{4\pi a_0^2 N_i (R/B_i)^2 \left[\frac{\ln(t_{ji})}{2} \left(1 + \frac{1}{t_{ji}^2} \right) + 1 - \frac{1}{t_{ji}} - \frac{\ln(t_{ji})}{t_{ji} + 1} \right]}{t_{ji} + u_i + 1} \quad (2.4)$$

Em que, $t_{ji} = \frac{E_0}{(B_i + \Delta_j)}$, $\Delta_j = EA - EI$ e os $(Q''_j(t))$ são colocados em escala para produzir SCIP's na formalismo m-BEB pela multiplicação de um fator de escala,

$$Q'_j(t) = \Gamma_j \times Q''_j(t) \quad (2.5)$$

Em que é aplicado um fator de escala apara cada fragmento. Além disso, a razão entre a SCIP (Q_j) e SCIT (Q_i) deve ser normalizada para seus valores experimentais, efetuando a correção na forma das curvas e garantindo a validade da aproximação de Born.

2.5-Produção de elétrons

Uma etapa importante em experimentos de colisões entre elétrons e alvos moleculares é a produção dos elétrons que interagem com o alvo. Esta produção é geralmente feita pela extração e colimação de elétrons de filamentos aquecidos utilizando-se do efeito termiônico.

O efeito termiônico é um termo utilizado para denominar a emissão de elétrons por uma superfície aquecida, que tem uma maior facilidade em liberar elétrons em função do aumento de sua temperatura. Este efeito é comumente aplicado na produção de feixes eletrônicos, submetendo um filamento, dentro de um ambiente de vácuo, à passagem de uma corrente elétrica, que produz um aumento de sua temperatura e conseqüentemente a

emissão de elétrons. Estes elétrons são, então, submetidos a uma diferença de potencial, que promove a sua extração em uma determinada direção.

2.6-Analisadores de massas

Para identificar processos de fragmentação iônica em um espectrômetro é necessário empregar elementos que fazem a seleção dos fragmentos formados na colisão dos elétrons com o alvo molecular estudado, de acordo com a razão entre a massa e a carga do íon, que é comumente chamada de razão carga-massa. Nesta etapa, são utilizados equipamentos que promovem a separação dos fragmentos em função de sua razão carga-massa, selecionando aqueles que serão transmitidos até um detector.

Existem diferentes tipos de equipamentos que possibilitam este tipo de seleção, os quais podem ser chamados de filtros de massa ou analisadores de massas. Cada tipo de analisador pode empregar diferentes princípios físicos, proporcionando a interação dos íons formados com campos elétricos e magnéticos de várias formas. Em tais equipamentos, os íons podem ser selecionados de acordo com o tempo de voo em um percurso linear, a sua dispersão em um setor magnético ou em um campo elétrico radial, suas trajetórias em campos elétricos oscilantes em radiofrequência, entre outras [56, 57]. Abaixo são descritos os dois tipos de analisadores de massa mais comumente empregados na espectroscopia de massas.

2.6.1-Analisador de massa de tempo de voo

O analisador de massa de tempo de voo, ou do inglês, TOF - *Time-Of-Flight*, é um analisador que promove a separação dos íons, submetendo-os a uma diferença de potencial em uma região de aceleração, durante um determinado intervalo de tempo. Esta diferença de potencial fornece energia cinética aos íons, permitindo que eles atravessem um comprimento l em direção a um detector.

A energia cinética que os fragmentos adquirem na região de aceleração, pode ser expressa pela forma

$$K = qV = \frac{mv^2}{2} \quad (2.3)$$

em que K representa a energia cinética, q a carga do íon, V o potencial elétrico, m a massa do íon e v a velocidade do íon. Nesta configuração, os íons com razão carga-massa diferentes tende a percorrer o comprimento l em tempos distintos, como mostrado na expressão

$$t = \frac{l}{v} = \sqrt{\frac{m}{q} \frac{l^2}{2V}} \quad (2.4)$$

O funcionamento básico deste tipo de analisador se dá a partir da produção periódica de íons através de colisões entre os alvos moleculares e pulsos de fótons, íons secundários ou elétrons. Os íons produzidos pela colisão são, então, acelerados por um pulso de campo elétrico, mantendo a mesma frequência do pulso de colisional com uma

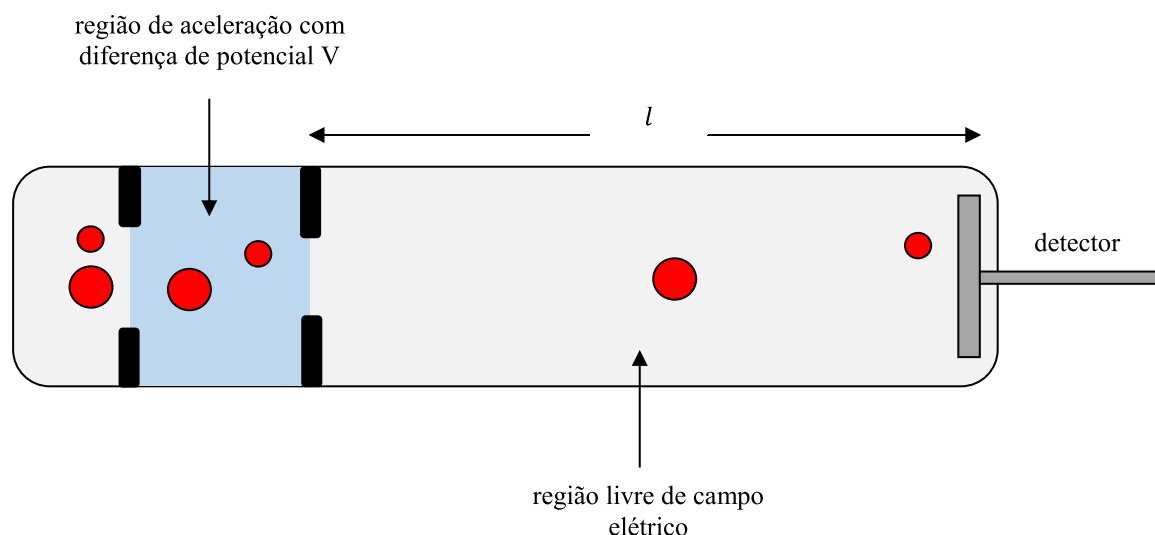


Figura 2.2: Diagrama esquemático de um Espectrômetro de tempo de voo, onde observa-se os dois fragmentos em três etapas do funcionamento. A primeira etapa corresponde à formação dos íons sem ação de qualquer tipo de campo elétrico ou magnético. Na segunda etapa ambos estão sujeitos a um mesmo potencial de aceleração fornecendo energia cinética para os fragmentos. Na última etapa os fragmentos estão se deslocando em direção ao detector em uma região livre de campo elétrico.

defasagem de tempo, que permite a produção e extração dos íons em tempos distintos. Desta forma, os íons são acelerados a partir da fonte em pacotes discretos, promovendo a separação dos íons de acordo com a sua razão carga-massa ao longo do comprimento l . Esta separação permite contabilizar, a cada intervalo de tempo, o número de íons que são detectados e assim fornecer um espectro de massa.

2.6.2 - Analisadores de Massas Quadrupolares

Um analisador de massas quadrupolar é composto basicamente por quatro cilindros paralelos com seção circular ou hiperbólica, nos quais são aplicados um potencial contínuo modulado por um potencial alternante na faixa de radiofrequência. Os cilindros do analisador trabalham em conjunto, sendo dois deles submetidos ao potencial $(U+V\cos\omega t)$ e os outros dois ao potencial $-(U+V\cos\omega t)$, formando assim quatro polos elétricos. Os polos são mantidos com uma defasagem de 180° , conforme a Figura 2.5.

Considerando de forma qualitativa o movimento de cátions no plano $x-z$, em que os cilindros estão sujeitos a um potencial fixo (positivo) e um potencial alternante, de amplitude maior, se o cátion que entra no quadrupolo for muito pesado ou se a frequência de oscilação for muito rápida, ele não será afetado de forma significativa pelo potencial alternante, sendo fortemente influenciado pelo potencial fixo positivo. Isto faz com que os cátions tendam a ser focalizados no espaço entre as barras durante o percurso. Por outro lado, se o cátion é leve o suficiente para ser atraído pelo cilindro no curto intervalo de tempo em que o potencial é negativo, ele pode, ao longo da trajetória, colidir com a barra. Neste caso, as barras funcionam como seletoras de cátions pesados conforme a Figura 2.5 (a). De forma semelhante, o outro par de barras cujo potencial fixo é negativo (plano $y-z$), terá maior influência nos íons mais pesados, de tal forma, que eles serão atraídos pelas barras até colidirem. Já os cátions mais leves, devido a influência do potencial alternante, terão esta atração neutralizada durante o tempo em que o potencial

é positivo. Assim, este par de barras selecionam as massas mais leves para serem detectadas (Figura 2.5 (b)).

No quadrupolo, estes íons estão sujeitos a ação dos potenciais de ambos os planos, simultaneamente. Desta forma, apenas íons pesados o suficiente para passar no plano $x-z$ e leves o suficiente para passar no plano $y-z$ terão uma trajetória estável (Figura 2.5 (c)).

Neste contexto a seleção da massa é obtida pela aceleração dos cátions através da região entre os polos, sendo que apenas aqueles que possuem um determinado valor de razão m/z são transmitidos, passando pela fenda de saída do analisador, enquanto os outros colidem com os cilindros do quadrupolo. A varredura nas massas é obtida pelo ajuste dos potenciais para selecionar qual faixa de massa o cátion deverá possuir para ser detectado, assumindo a carga como sendo +1.

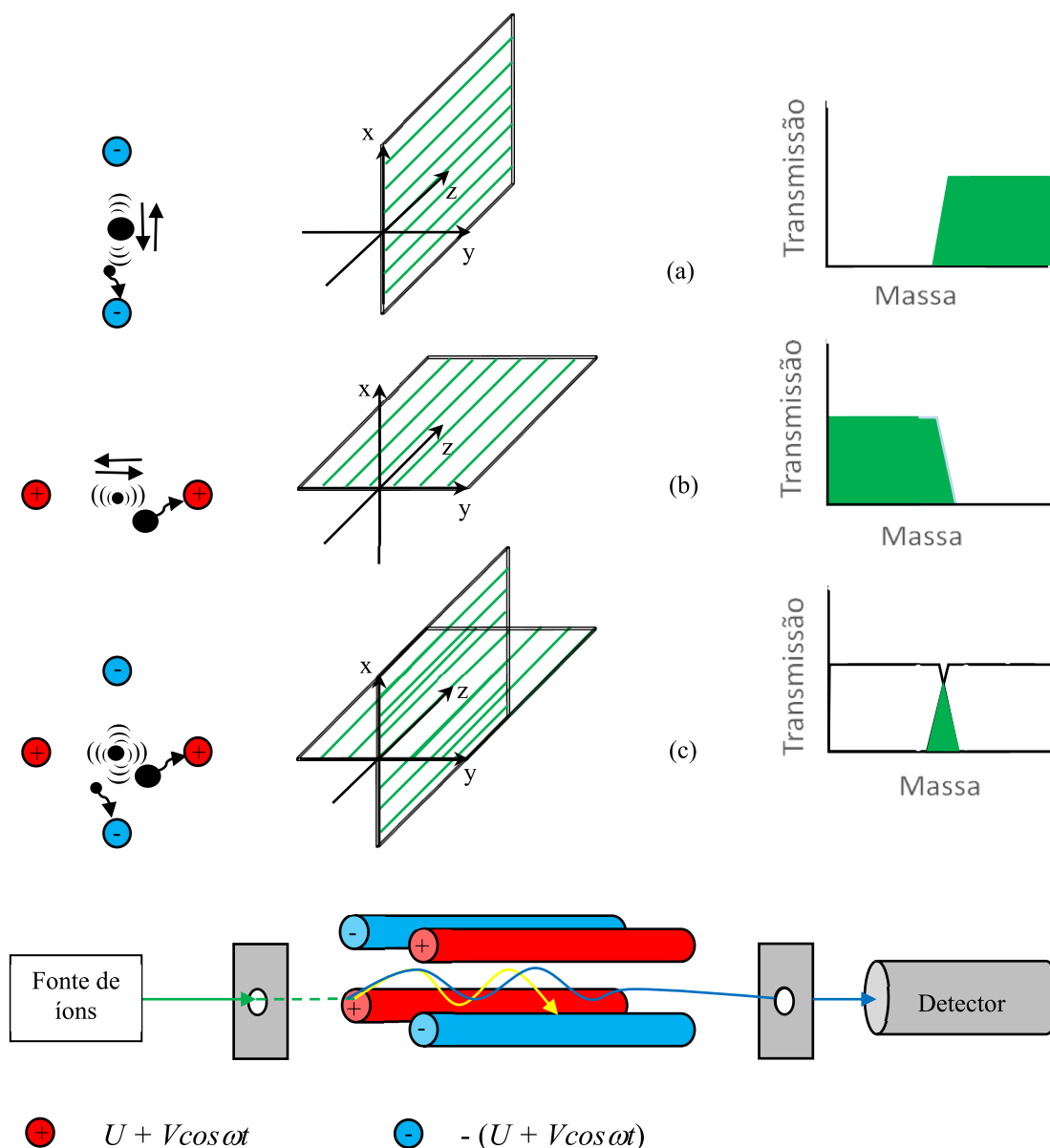


Figura 2. 5: (a) Filtro de massas onde passam apenas massas altas. (b) Filtro de massas onde passam apenas massas baixas. (c) Filtro de massas onde é selecionado uma faixa de massas [56].

CAPÍTULO 3

ARRANJO EXPERIMENTAL

3.1- Introdução

Os dados experimentais apresentados neste trabalho foram obtidos através da técnica de espectrometria de massa, utilizando um espectrômetro de massa quadrupolo comercial HIDEN [58] acoplado à uma câmara de alto vácuo no Laboratório de Espectroscopia Atômica e Molecular (LEAM) do departamento de física da Universidade Federal de Juiz de Fora (UFJF).

Para a realização dos experimentos, foi necessário estabelecer condições adequadas, que permitissem tanto a coleta eficiente dos dados quanto sua reprodutibilidade. Assim, foram tomadas algumas medidas com o objetivo de garantir uma maior estabilidade na rede elétrica e das temperaturas envolvidas na condução dos experimentos.

Durante o comissionamento do aparelho, foi observada a necessidade de se manter a temperatura do laboratório em um valor aproximadamente constante, o que foi obtido com a utilização de dois aparelhos de ar-condicionado, mantendo a temperatura ambiente em torno de 22°C. Além disso, o LEAM dispõe de uma rede de energia estabilizada por um no-break de 20KVA, garantindo uma autonomia de 30 minutos, que permite a condução dos experimentos em caso de interrupção do fornecimento de energia elétrica em curtos períodos de tempo, ou, um tempo suficiente para realizar o procedimento de desligamento dos aparelhos, caso necessário. Desta forma, são garantidas condições estáveis para a realização do experimento, bem como a preservação da integridade e durabilidade dos equipamentos.

Adicionalmente às proteções mencionadas, o laboratório possui um sistema de refrigeração de água destilada composto por um Chiller MECALOR e tubulações hidráulicas, utilizado para resfriar as bombas de alto vácuo do laboratório, incluindo o rolamento da bomba turbo molecular do espectrômetro de massa.

Neste trabalho o espectrômetro de massas foi configurado para operar no modo de análise de gás residual, permitindo a formação e detecção de cátions e ânions produzidos por uma fonte de ionização interna, que será descrita com mais detalhes no subitem 3.4.3.1 deste capítulo.

O aparelho utilizado consiste basicamente de um sistema de inserção de amostra, um sistema de vácuo e um espectrômetro de massas HIDEN [58](figura 3.1), sendo capaz de efetuar medidas de Espectros de Massa (EM's) e de curvas de fragmentação iônica que geram os valores de Seções de Choque de Ionização Parcial (SCIP's) do impacto de elétrons, tanto para cátions quanto para ânions.

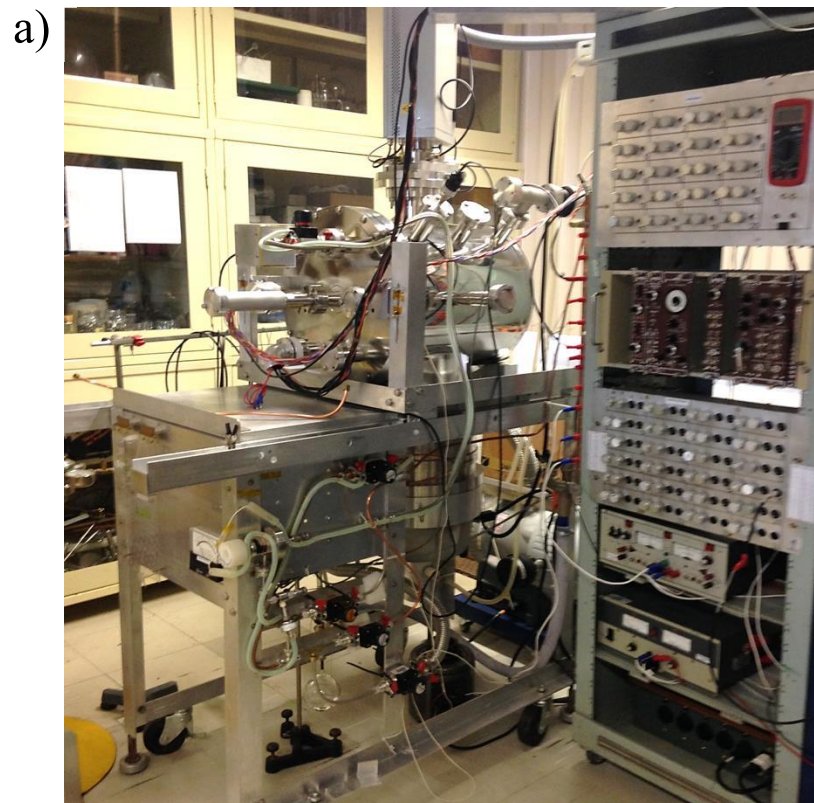


Figura 3.1. Vista geral dos principais componentes do espectrômetro de massas do Laboratório de Espectroscopia Atômica e Molecular (LEAM).

3.2-Sistema de inserção de amostra

O sistema de inserção de amostra, destacado na figura 3.2, é utilizado tanto para a purificação das amostras (subitem 3.6) quanto para a sua inserção no interior da câmara. Tal sistema, consiste em um recipiente para acondicionamento de amostras líquidas, tubos de cobre de 1/8", conexões tipo Cajon, válvulas tipo abre/fecha, válvula agulha, cânula de molibdênio, um medidor de vácuo tipo termopar, uma bomba mecânica e um sistema de aquecimento.

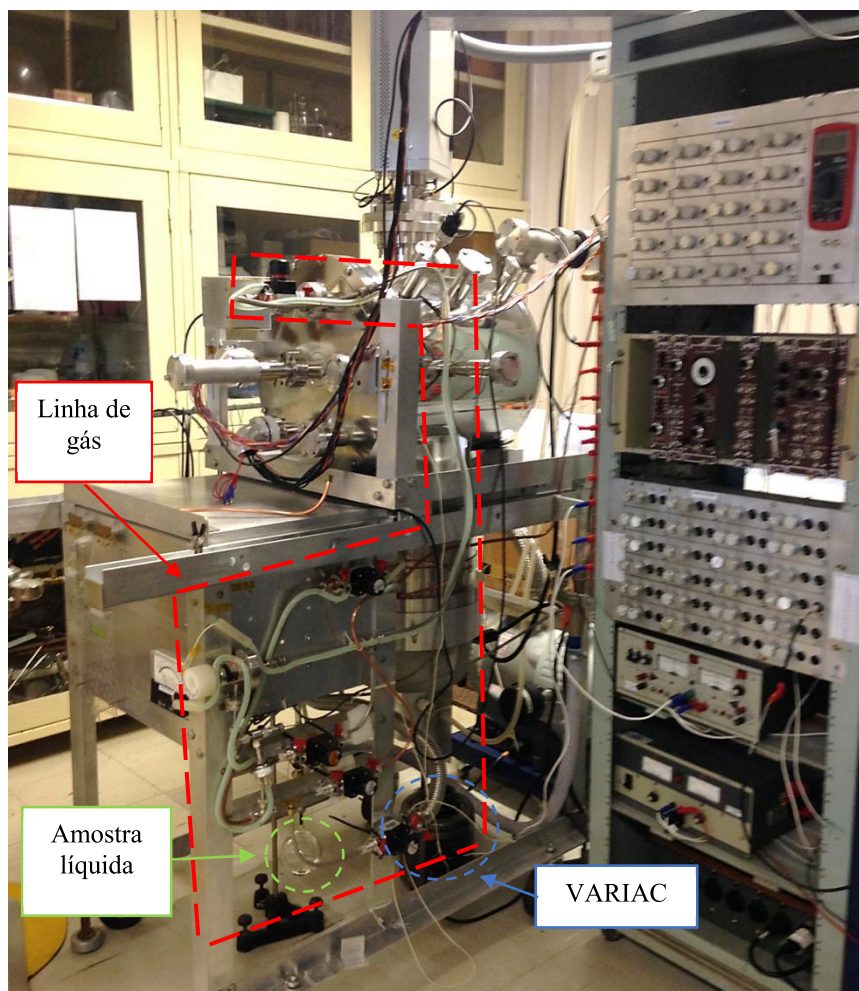


Figura 3.2. Vista geral dos principais componentes do sistema de inserção de amostra.

A disposição dos componentes desse sistema são mostrados no diagrama esquemático da figura 3.3. Nesse sistema, a linha de gás é evacuada através de uma bomba mecânica com armadilha de óleo de bombeamento, alcançando uma pressão residual da ordem de 10^{-3} torr, sem risco de contaminação da amostra por vapor de óleo proveniente da bomba mecânica. Essa montagem apresenta duas conexões de entradas de amostra, sendo elas associadas à análise de amostras líquidas e gasosas, possibilitando a utilização de um gás de referência, para a calibração do aparelho, sem a necessidade da remoção da amostra a qual pretende-se estudar.

Para minimizar a aderência de gases nas paredes dos tubos de cobre, foi adotado como solução a instalação de um sistema de aquecimento na linha de gás, que consiste em um fio resistivo dentro de uma mangueira de teflon afixado na linha de gás, cuja a temperatura é controlada por um variador de tensão VARIAC (figura 3.2). Esse sistema de aquecimento foi ajustado para manter a linha de gás na temperatura de 40° C, a qual foi aferida pela utilização de um termopar e um multímetro adequado.

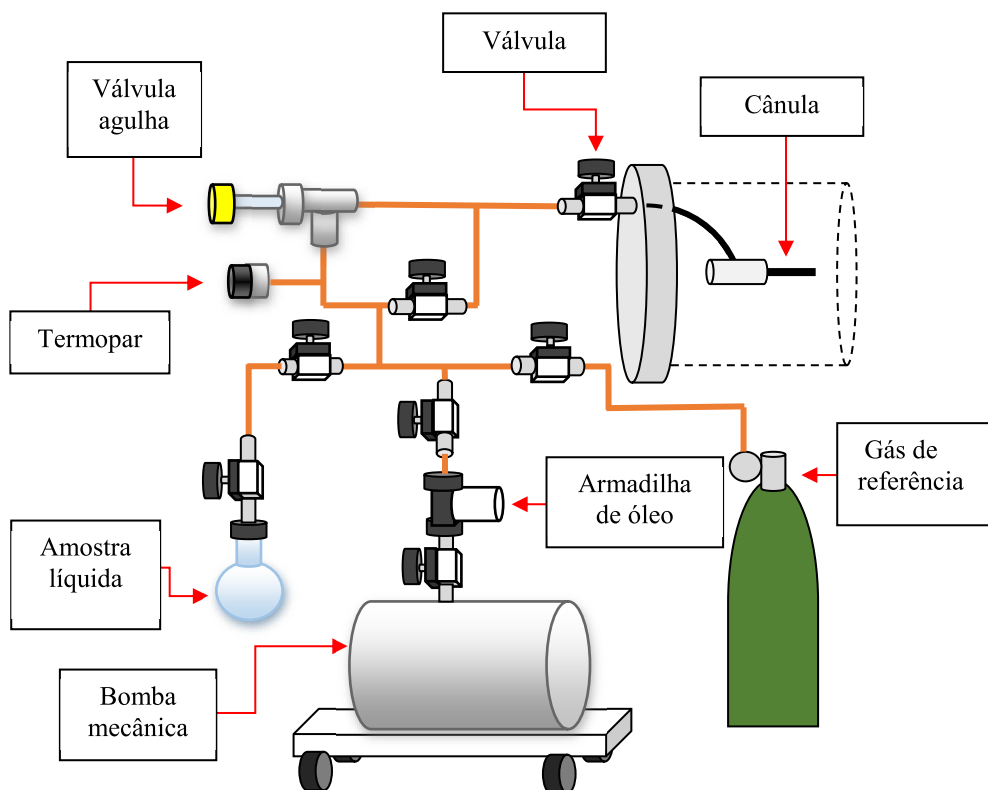


Figura 3.3. Esquema de montagem do sistema de inserção de amostra.

A introdução da amostra no interior da câmara foi feita de forma controlada, com o auxílio de uma válvula agulha e uma cânula de molibdênio localizada no interior da câmara de vácuo, próximo a fonte de ionização. Nesse processo, a válvula da amostra é aberta liberando o vapor para a linha de gás, anteriormente em vácuo, produzindo pressões da ordem de 1 torr. A válvula agulha é, então, utilizada para limitar o fluxo do vapor da amostra entre a linha de gás e a câmara de alto vácuo, interligadas pela cânula de 1 mm de diâmetro. A introdução de amostra no interior da câmara promove um aumento da pressão residual em uma ordem de grandeza, sendo esta variação de $2,0 \times 10^{-7}$ torr para aproximadamente $2,0 \times 10^{-6}$ torr. Nessa condição, a amostra encontra-se em um regime de fluxo molecular, garantindo assim, que não haja interações entre as moléculas estudadas, que interfiram nos resultados experimentais.

3.3-Sistema de vácuo

O sistema de vácuo, descrito neste tópico, refere-se aos aparelhos necessários para se estabelecer e medir uma condição de vácuo na região de colisão, incluindo uma câmara de alto vácuo. Os principais componentes externos desse sistema estão em destaque na figura 3.4, assim como, no esquema da figura 3.5, em que é registrada a configuração de seus componentes internos.

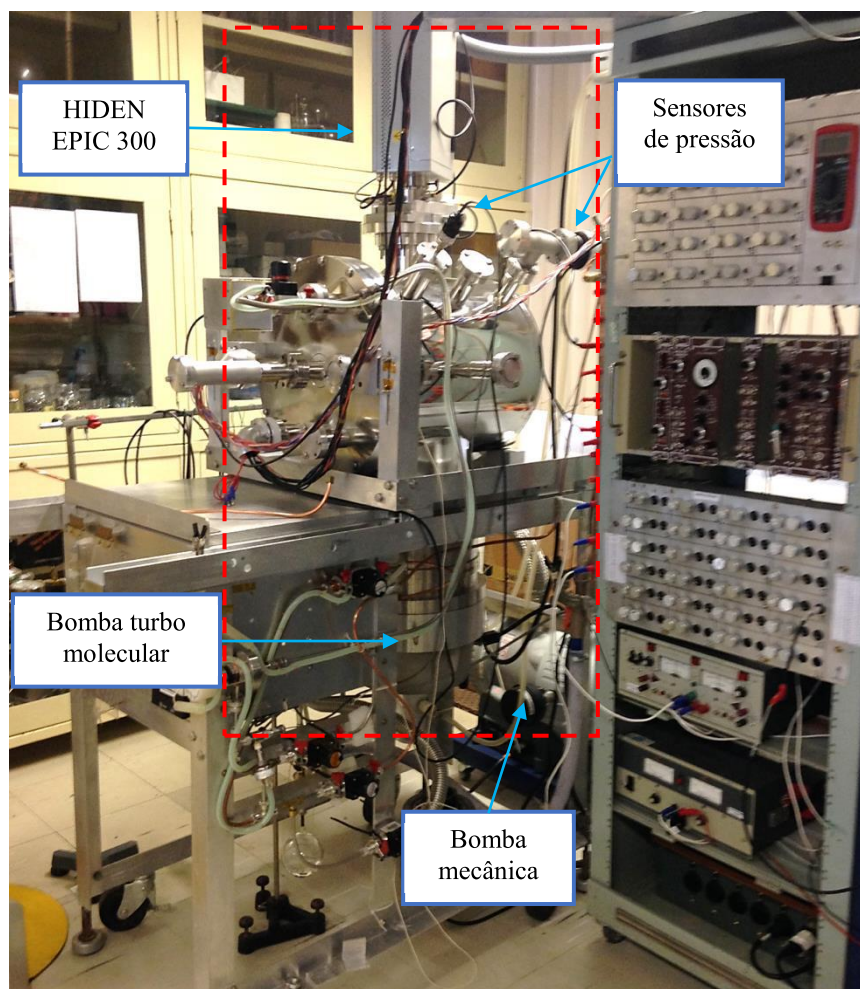


Figura 3.4. Vista geral dos principais componentes do sistema de vácuo.

A câmara de alto vácuo foi confeccionada em aço inoxidável em um formato cilíndrico, possuindo 38 cm de diâmetro e 46,5 cm de comprimento, a qual possui uma condição de vácuo gerada por uma bomba turbo molecular VARIAN com velocidade de bombeamento de 2000 l/s, auxiliada por uma bomba mecânica tipo Schroll XDS35i. Como mencionado anteriormente, a refrigeração dos rolamentos da bomba turbo molecular é obtida a partir de um circuito fechado de água destilada, que é resfriado por um Chiller da marca MECALOR.

O presente sistema apresenta dois sensores de pressão, os quais são usados para aferir faixas de pressões diferentes, atribuídas à pressão de pré-vácuo e pressão residual da câmara de alto vácuo. O sensor de pressão destinado a medir o pré-vácuo é um sensor termopar/VARIAN, tipo 0531, que é utilizado para aferir as pressões iniciais do aparelho,

obtidas através da bomba mecânica que reduz a pressão interna da câmara de 1 atm para 10^{-3} torr. Após alcançada uma pressão abaixo de 30×10^{-3} torr, a bomba turbo molecular é acionada, passando a funcionar juntamente com a bomba mecânica, conduzindo a uma pressão residual do vácuo da ordem de 10^{-7} torr, a qual é aferida por um sensor Penning/VARIAN, tipo 303805, que opera na faixa de 1×10^{-2} a 1×10^{-9} Torr.

A Câmara de alto vácuo da figura 3.5 tem o objetivo de estabelecer um ambiente de baixa pressão, que garanta o desenvolvimento dos experimentos. Dentro dessa câmara estão acomodadas uma conexão com a linha de gás, por intermédio de uma cânula de inserção, um espectrômetro de massa HIDEN e uma blindagem elétrica e magnética.

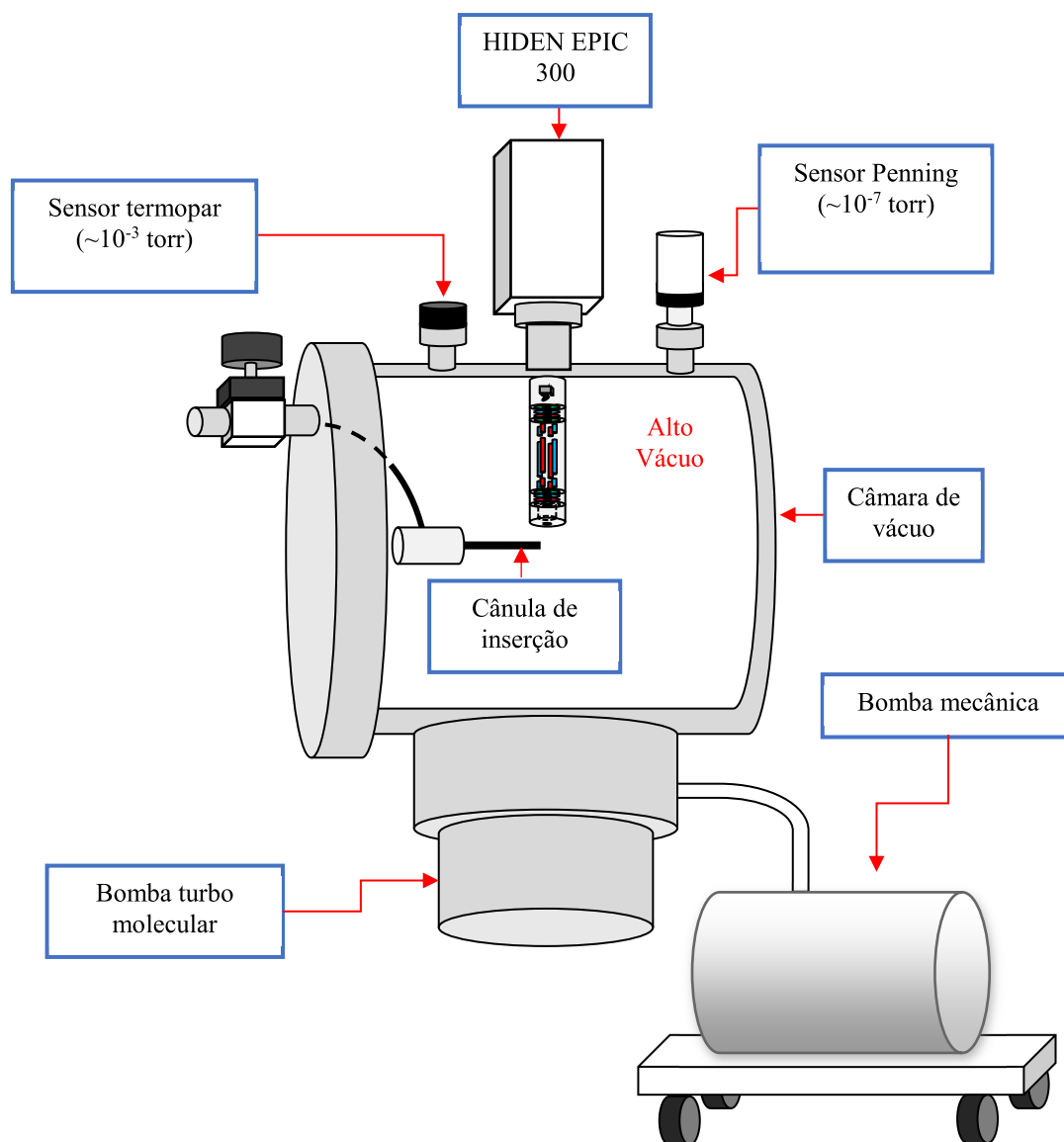


Figura 3.5. Esquema de montagem dos componentes externos e internos do sistema de vácuo.

A cânula de inserção de amostra de molibdênio possui 1 mm de diâmetro, apresenta um valor de função trabalho relativamente alto, dificultando a liberação de elétrons secundários de sua banda de condução devido a eventuais colisões de elétrons ou íons advindos da fonte de ionização. A cânula encontra-se posicionada na parte central da câmara de alto vácuo a uma distância de 30 mm da entrada do espectrômetro de massas

HIDEN, posicionados perpendicularmente entre si. Nessas condições, o gás da amostra é introduzido logo abaixo da fonte de ionização perpendicularmente ao eixo do filtro de massas.

Para prevenir a interferência de campos elétricos e magnéticos externos ao experimento, na movimentação dos íons e elétrons do processo de colisão, a câmara de alto vácuo é aterrada e revestida internamente por 5 camadas de folhas de μ -metal, garantindo um campo magnético residual na região de colisão-elétrons-amostra de aproximadamente 3 mGauss. Essas adequações são denominadas de blindagem elétrica e magnética do sistema.

3.4-Espectrômetro de Massas Quadrupolo HIDEN

O Analisador de Massa Quadrupolo da marca HIDEN, mostrado na figura 3.6, é constituído por três partes principais: unidade de controle (*Mass Spectrometer Interface Unit - MSIU*), cabeça de radiofrequência (*Radio Frequency Head - RF Head*) e sonda de coleta de dados (*Energy Pulse Ion Counter Probe - EPIC Probe*). Cada uma de suas partes é destinada a um propósito diferente, as quais podem ser substituídas, de acordo com a necessidade, para varrer diferentes faixas de massa. Essa característica está diretamente

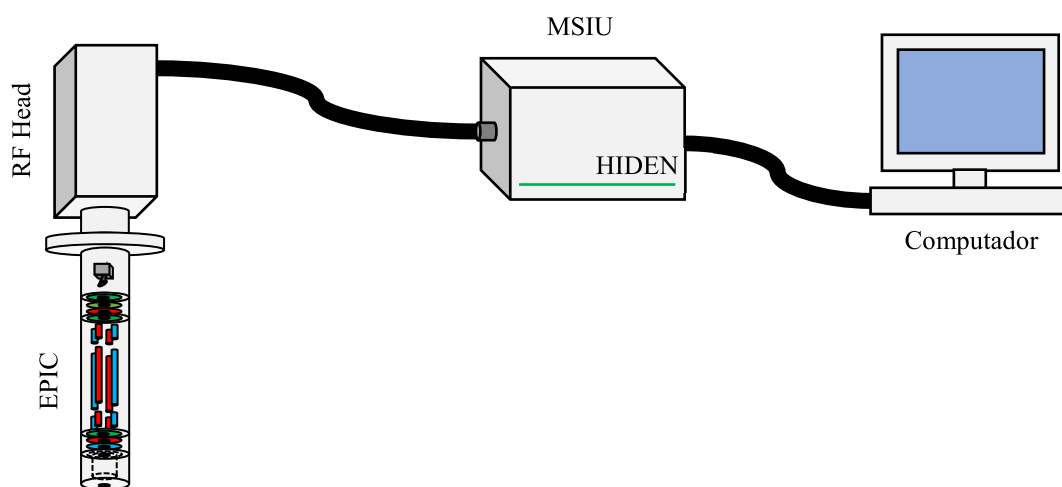
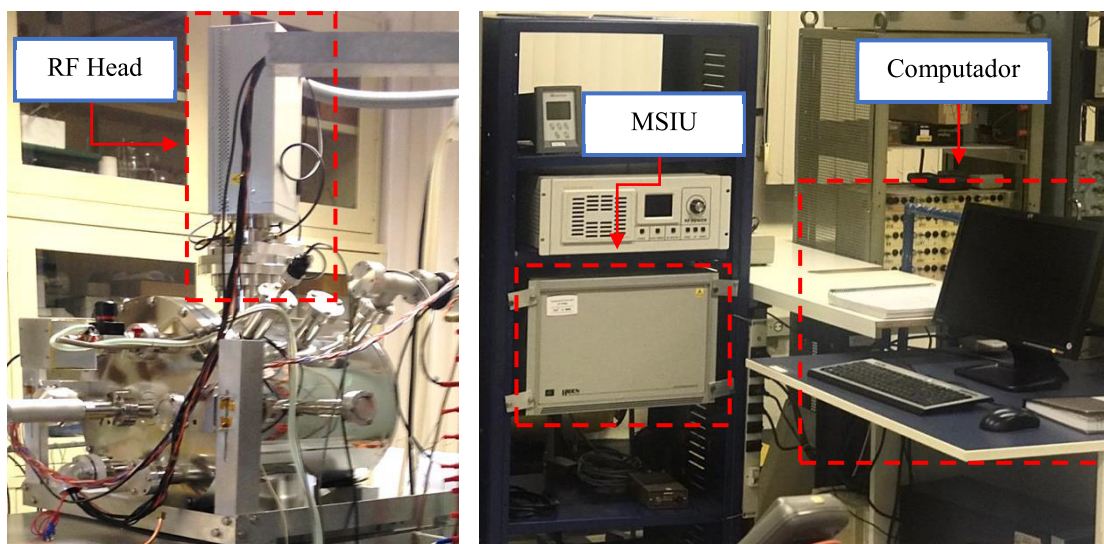


Figura 3.6. Esquema de montagem dos componentes do Espectrômetro de Massas quadrupolo Hiden.

ligada ao tipo de cabeça de rádio frequência e ao diâmetro dos polos do filtro de massa contido no EPIC *Probe*.

O espectrômetro do LEAM possui duas cabeças de radiofrequência, possibilitando a detecção de íons com massa de 1 a 510 u.m.a., de acordo com a montagem escolhida. No presente trabalho, foi utilizado a cabeça de radiofrequência que permite a detecção de íons com massas de até 300 u.m.a., sendo uma faixa grande o suficiente para a realização de estudos de álcoois primários de 1 a 4 carbonos.

3.4.1- Unidade de controle (*Mass Spectrometer Interface Unit- MSIU*)

O MSIU é o elemento que controla o espectrômetro de massas, executando os comandos emitidos por um computador, através de um software de controle. Nesse elemento estão contidos a fonte de alimentação principal do aparelho e uma interface de comunicação, que estabelece os parâmetros de aquisição de dados, assim como o registro dos resultados experimentais no computador.

O software de controle possui diferentes modos de varredura em sua galeria, o que permite a detecção dos íons em função do tempo e da energia dos elétrons. Na janela de comandos de varredura é possível verificar e modificar os parâmetros de aquisição de dados de cada modo selecionado, através de seus subitens, enquanto a janela de Vista registra os resultados em forma de gráfico, permitindo uma análise preliminar do experimento (ver figura 3.7).

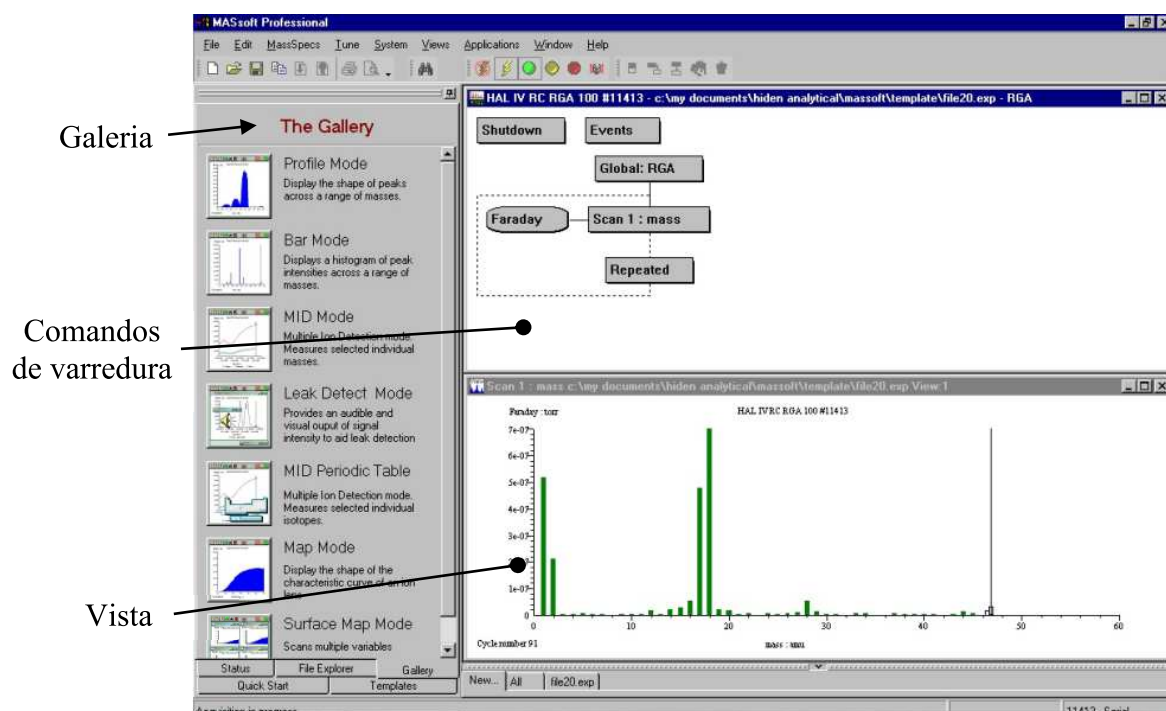


Figura 3.7. Janela principal do software de controle do espectrômetro de massas HIDEN.

3.4.2- Cabeça de radiofrequência (*Radio Frequency Head - RF Head*)

A Cabeça de radiofrequência é o elemento responsável por fornecer ao filtro de massa quadrupolo os potenciais alternantes na faixa de radiofrequência, possibilitando a

separação dos íons de acordo com a razão massa/carga. Esse elemento trabalha executando os potenciais previamente estabelecidos pela unidade de controle MSIU, podendo efetuar a separação das massas com diferentes resoluções, que deve ser determinada no processo de calibração do aparelho.

3.4.3- Sonda de coleta de dados (*Energy Pulse Ion Counter Probe - EPIC Probe*)

O *EPIC Probe* é o elemento responsável por produzir e/ou efetuar a aquisição de dados, sendo capaz de analisar alvos atômicos ou moleculares positivos, negativos ou neutros. Esse elemento possui uma fonte de íons, lentes eletrostáticas, filtro de massas quadrupolo e o um detector (figura 3.8).

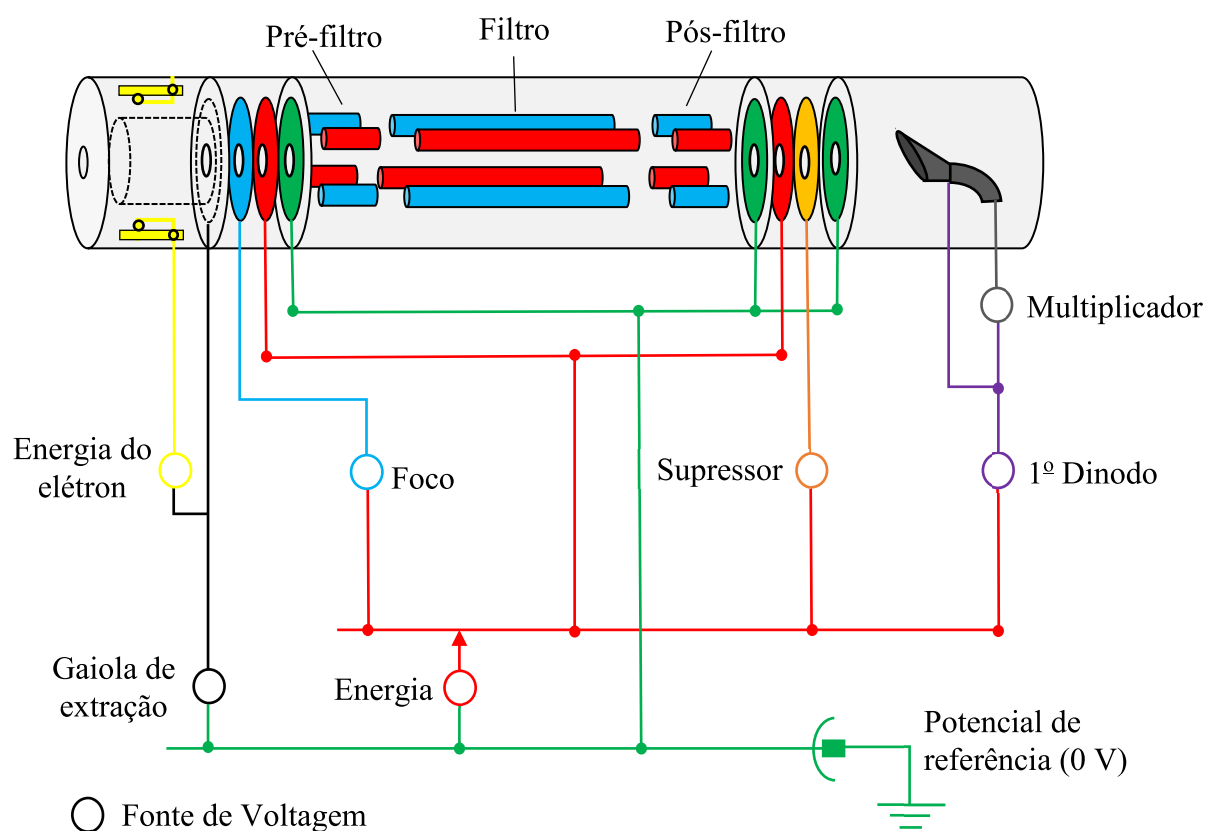


Figura 3.8: Eletrodos do EPIC operando no modo de análise de gás residual (*Residual Gas Analysis-RGA*), com o potencial de referência aterrado.

3.4.3.1- Fonte de íons

A fonte de íons corresponde à região do aparelho em que ocorre a colisão entre os elétrons e os alvos moleculares, quando o mesmo é operado no modo de análise de gás residual. Ela é composta por dois filamentos de irídio revestido com ítria, uma placa de repulsão de elétrons, conectada ao polo comum dos filamentos, e uma gaiola.

A produção dos elétrons incidentes está diretamente ligada à corrente de elétrons no filamento e aos potenciais aplicados nas fontes de tensão de **energia do elétron** e

gaiola de extração, conforme a figura 3.8. A produção de um feixe de elétrons, com um valor determinado de energia, é uma combinação dos potenciais aplicados na **placa de repulsão de elétron** e na **gaiola**, gerando uma diferença de potencial que extrai e acelera os elétrons para dentro da **gaiola**. Tais elétrons interagem com as moléculas no interior da **gaiola** produzindo íons. Adicionalmente, uma diferença de potencial entre a **gaiola** e as **lentes eletrostáticas** é utilizada para extrair cátions ou ânions em direção à entrada do filtro de massa quadrupolar, para posteriormente serem separados e detectados por um multiplicador de elétrons (figura 3.9).

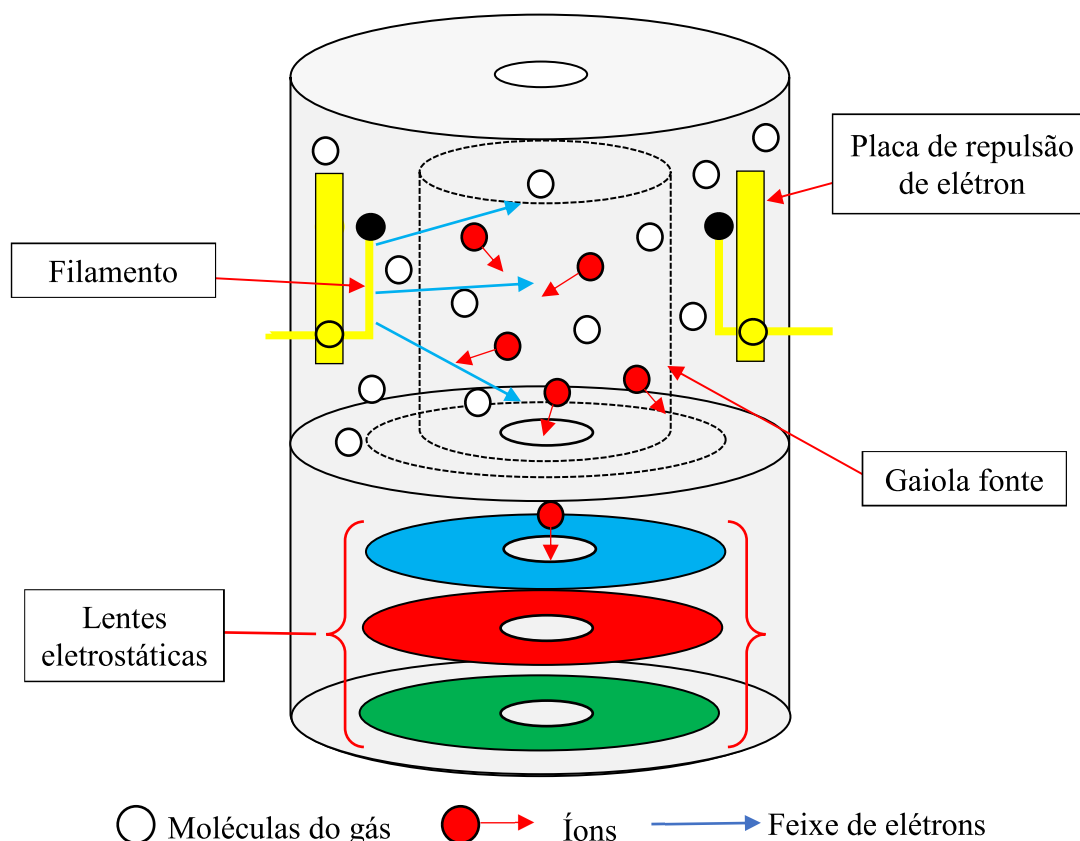


Figura 3.9: Esquema do processo de ionização de uma fonte de íons.

3.4.3.2- Filtro de massas quadrupolo

Um filtro de massas quadrupolar é composto, basicamente, por quatro cilindros paralelos de seção circular ou hiperbólica, nos quais são aplicados um potencial contínuo modulados por um potencial alternante na faixa de radiofrequência. Nessa montagem, os cilindros opostos, com uma defasagem de 180° , são submetidos ao mesmo potencial, deixando dois deles com o potencial $(U+V\cos\omega t)$ e os outros dois com $-(U+V\cos\omega t)$. A aplicação desses potenciais aos polos do filtro de massas permite que apenas íons com um determinado valor de razão massa/carga possuam uma trajetória estável entre a entrada e saída do filtro de massas.

O filtro de massas do **EPIC Probe** possui um conjunto triplo de filtros de massas (ver figura 3.8). Nesse tipo de montagem a maior parte dos íons não selecionados se

deposita no estágio do pré-filtro, o que reduz a contaminação do filtro, garantindo uma estabilidade na seleção de massas durante a coleta de dados.

3.4.3.3- Detector (Multiplicador de elétrons secundários)

O detector utilizado pelo **EPIC Probe** consiste em um multiplicador de elétrons secundários, o qual converte cada impacto de íon em um sinal elétrico a partir da ejeção de elétrons de suas paredes interna. Neste dispositivo, cada íon que atinge seu cone de entrada (catodo), provoca uma emissão de elétrons secundários, os quais são acelerados, por uma diferença de potencial, colidindo com as paredes do detector e emitindo novos elétrons, o que produz um registro de cada colisão através do sinal coletado no anodo (figura 3.10). A eficiência da detecção dos fragmentos depende dos potenciais ajustados nas fontes de potencial do **1º dinodo e multiplicador** (figura 3.8).

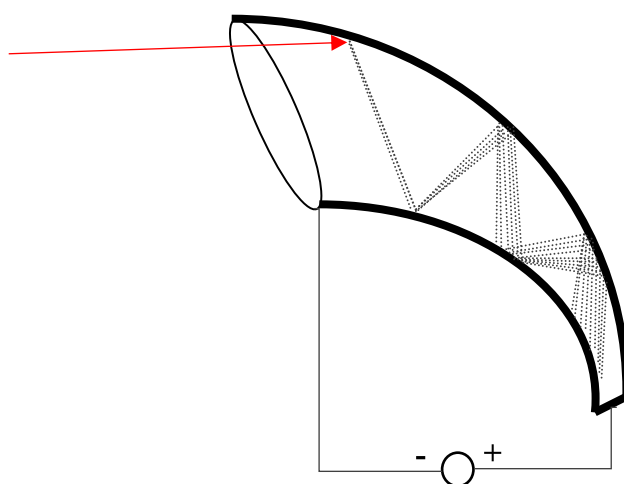


Figura 3.10: Multiplicador de elétrons de dinodo contínuo.

3.5- Calibração do aparelho

Antes da realização do estudo com as moléculas previstas foi necessário efetuar uma série de testes e ajustes no aparelho, com o objetivo de garantir um bom funcionamento, assim como a verificação e calibração das escalas de massa e energia. Nesse processo, foram utilizadas algumas amostras gasosas com dados experimentais bem estabelecidos na literatura.

3.5.1-Calibração na resolução e escala de massas

Para a calibração da resolução da detecção de massas, foram efetuadas medidas de Espectros de Massa (EM) do gás metano (CH_4). Cada medida foi efetuada mantendo fixas a energia e a corrente dos elétrons, sendo esses valores 70 eV e 20 μA , respectivamente. Nessa condição foi efetuada uma varredura na escala de massa de 10 a 20 u.m.a. com uma variação de 0.01 u.m.a. (tamanho do passo), totalizando 1001 valores de contagem para cada resolução testada, a qual é determinada pelo parâmetro **delta-m**.

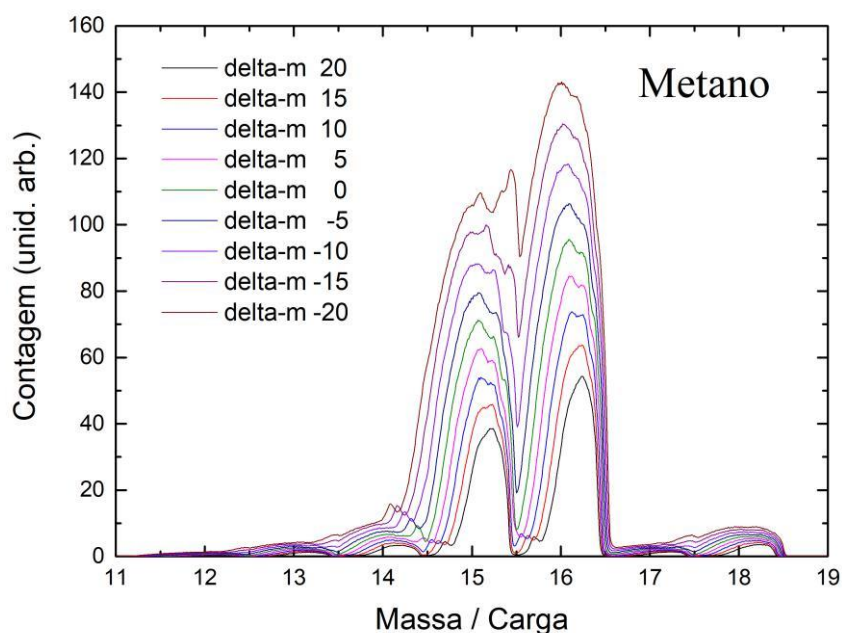


Figura 3.11: Espectro de massas do Metano com diferentes resoluções de massa. Cada unidade no eixo de contagem corresponde a 10.000 contagens por segundo.

A figura 3.11 apresenta os espectros de massas adquiridos com diferentes valores de **delta-m**, em que a melhor resolução é obtida quando o delta-m assume o valor 20. É notório no gráfico que a intensidade do sinal diminui à medida em que é aumentada a resolução na separação das massas, entretanto a contagem do pico mais intenso do metano para delta-m=20 foi maior que 530.000 contagens por segundo, sendo reescalado na figura.

A calibração na escala de massas também foi realizada com diferentes moléculas, incluindo o gás metano, e posteriormente verificada em todos os alvos moleculares estudados, apresentando uma correção fixa de 0,2 u.m.a. na posição do pico de cada massa no espectro de massas (figura 3.12). Sendo assim, para efetuarmos medidas com passos de 1 u.m.a., foi necessário adicionar 0,2 u.m.a. às massas nominais dos fragmentos no espectro de massas e posteriormente efetuar a sua conversão para a escala absoluta.

A utilização do passo de 1 u.m.a. na aquisição de dados de espectros de massa, possibilita uma aquisição mais rápida, focando apenas na maior intensidade adquirida para cada massa, que corresponde aos parâmetros com melhor seleção e transmissão do fragmento escolhido. Com essa configuração, é possível efetuar várias varreduras com, aproximadamente, as mesmas condições experimentais, permitindo uma análise estatística através do cálculo do desvio padrão médio dos sinais.

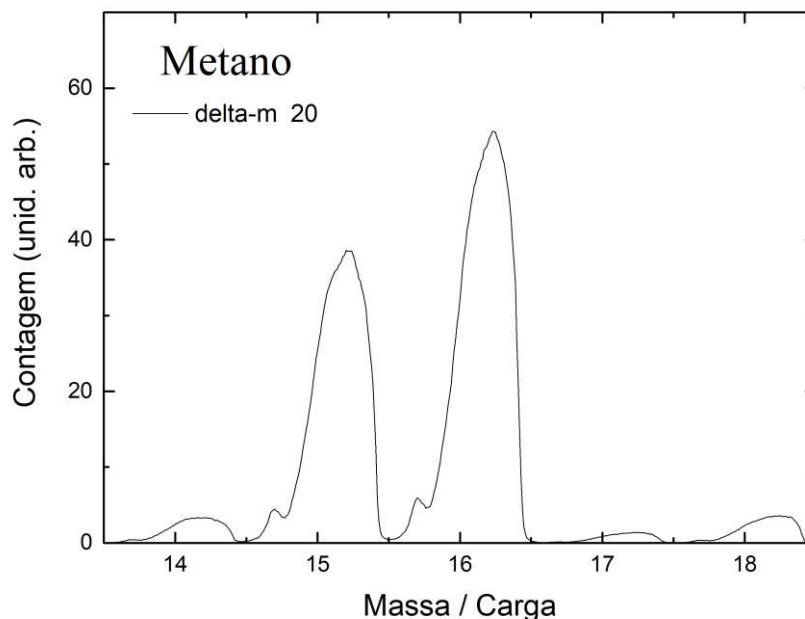


Figura 3.12: Espectro de massas do Metano com delta-m em 20, energia em 70 eV e corrente de elétrons de 20 μ A.

3.5.2- Teste de aquisição de EM e de curvas de fragmentação iônica

Adicionalmente aos testes já mencionados, foi realizada a aquisição de espectros de massa para os gases nitrogênio (N_2) e argônio (Ar), utilizando uma pressão de trabalho em torno de 2×10^{-6} Torr.

Os espectros de massas foram adquiridos mantendo a energia de impacto dos elétrons fixa em 70 eV, promovendo uma varredura nas massas com passo de 1 u.m.a., sendo posteriormente corrigidos na escala de massa como discutido no item anterior, e normalizados atribuindo ao seu pico base (pico mais intenso) uma intensidade de produção do cátion de 100 (figura 3.13 e 3.14). Em tais espectros é possível notar a contribuição do sinal de fundo, principalmente, com moléculas de água. Além disso é possível notar a presença de isótopos do nitrogênio e do argônio, sugerindo a verificação de contribuições de isótopos em todos os alvos moleculares estudados.

Na natureza, a abundância isotópica do argônio ^{40}Ar é de 99,6%, 0,337% para o ^{36}Ar e 0,063% para o ^{38}Ar . Esta distribuição de massas é observada no espectro de massas da figura 3.13, que apresenta picos nas razões massas/carga iguais a 40 u.m.a. (100), 38 u.m.a. (0,08), 36 u.m.a. (0,39) e 20 u.m.a. (14,03), evidenciando assim a ionização simples dos isótopos do argônio, assim como a dupla ionização do ^{40}Ar . Esse resultado está de acordo com o espectro de massas da base de dados NIST [59], que apresenta os picos 40 u.m.a. (100), 38 u.m.a. (0,05), 36 u.m.a. (0,30) e 20 u.m.a. (14,62). A presença do nitrogênio nesse espectro evidencia que o mesmo é proveniente da linha de gás do argônio, já que ele não está presente no sinal de fundo da câmara de alto vácuo.

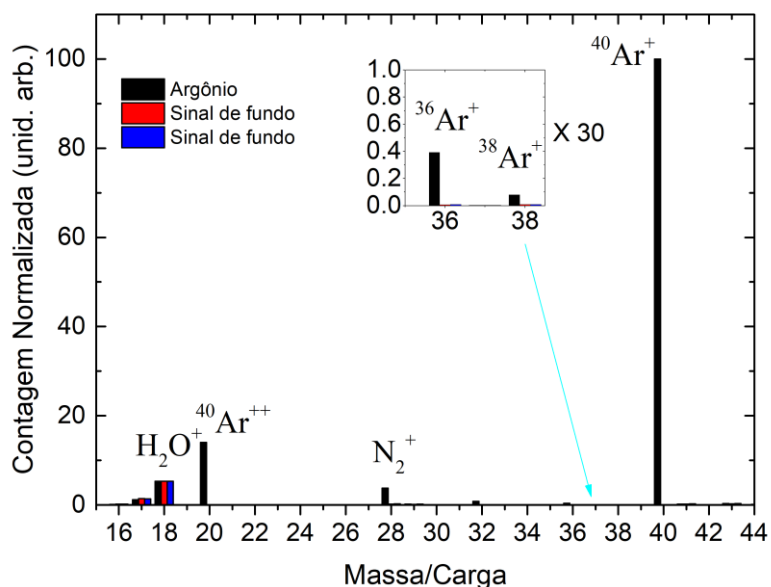


Figura 3.13: Espectro de massa do argônio por impacto de elétrons de 70 eV. Os picos em preto registram os dados quando o gás argônio foi introduzido na câmara de alto vácuo, enquanto os vermelhos e azuis correspondem ao gás residual.

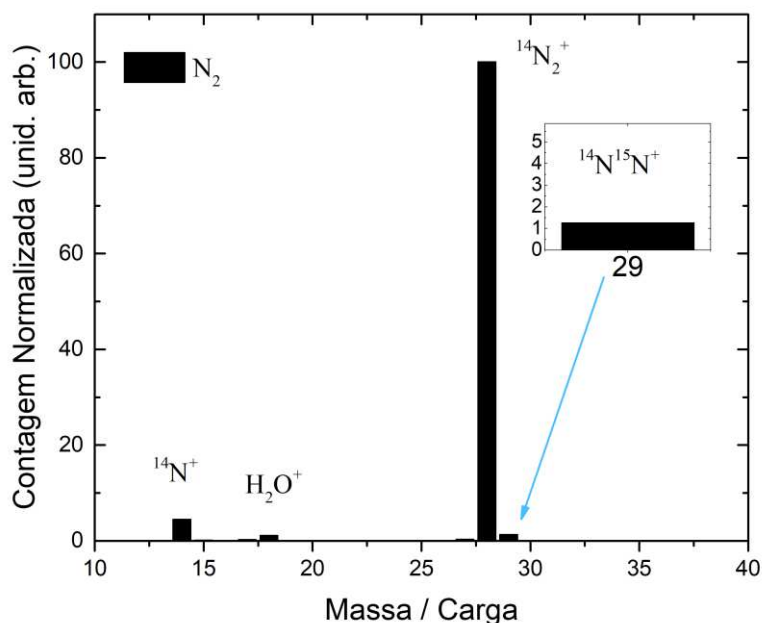


Figura 3.14: Espectro de massa do nitrogênio por impacto de elétrons de 70 eV.

O nitrogênio, por outro lado, apresenta uma abundância isotópica na natureza de 99,63% para o ¹⁴N e 0,37% para o ¹⁵N. Como trata-se uma molécula formada por dois átomos de nitrogênio, é necessário considerar a combinação dos isótopos na formação da molécula de N₂. Desta forma, a massa da molécula pode ser 28 u.m.a. ou 29 u.m.a., uma

vez que a formação da massa 30 u.m.a. é pouco provável, devido a abundância isotópica do ^{15}N . Assim, considerando o espectro de massa do nitrogênio (figura 3.14), podemos identificar os fragmentos de razões massas/carga iguais a 29 u.m.a. (1,30), 28 u.m.a. (100) e 14 u.m.a. (4,5), como sendo $[^{14}\text{N}^{15}\text{N}]^+$, $^{14}\text{N}_2^+$ e $^{14}\text{N}^+$, respectivamente, apresentando uma concordância razoável com o NIST [59] que apresenta 29 u.m.a. (0,75), 28 u.m.a. (100) e 14 u.m.a. (13,8). Da mesma forma que foi observado no espectro do argônio, existe uma contribuição do sinal de fundo, que é evidenciado pela presença de moléculas de água.

A eficiência na aquisição das curvas de fragmentação iônicas (que produzem os valores das SCIPs) também foi verificada antes da realização do estudo com álcoois. Para tal propósito foi utilizado o gás argônio, fixando-se a seleção do cátion de massa 40 u.m.a. ($^{40}\text{Ar}^+$) no quadrulo de massas e efetuando uma varredura na energia dos elétrons incidentes sobre amostra na faixa de 10 a 100 eV, com um passo de 5 eV e uma corrente de emissão de 20 μA .

A intensidade das curvas de fragmentação iônica é registrada em contagens por segundo, sendo necessário sua internormalização com as intensidades dos respectivos picos no espectro de massas e posterior normalização para escala absoluta em um determinado valor de energia, para se chegar aos valores absolutos das SCIPs, possibilitando efetuar comparações com dados presentes na literatura. No caso do $^{40}\text{Ar}^+$, a curva de fragmentação iônica obtida no LEAM foi normalizada utilizando um único ponto dos dados absolutos de SCIPs reportado por Rejoub *e cols.* [60], também registrados para a energia de impacto de elétrons de 70 eV. A comparação entre esses resultados é mostrada na figura 3.15, apresentando uma excelente concordância experimental em toda faixa de energia de impacto estudada.

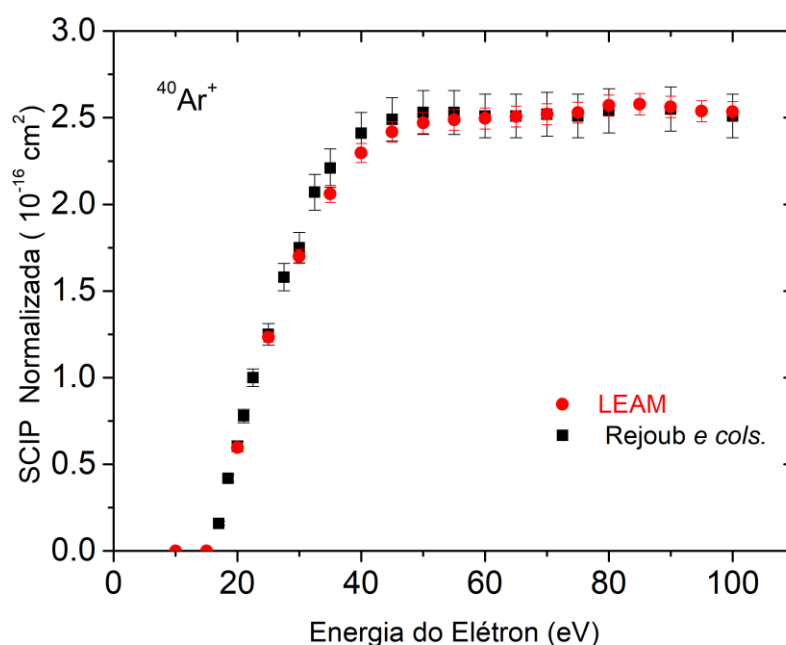


Figura 3.15: Seção de choque de ionização parcial do $^{40}\text{Ar}^+$. Os círculos em vermelho correspondem aos resultados experimentais de Rejoub *e cols.* [60] e os triângulos em preto os resultados obtidos no LEAM.

3.5.3-Sintonia dos potenciais aplicados à óptica de transmissão de íons

Uma boa eficiência na transmissão dos íons é um requisito importante para a realização do experimento, influenciando diretamente na intensidade do sinal registrado. Desta forma, foi realizada a sintonia dos potenciais aplicados na **gaiola de extração** e na **energia**, gerando a detecção do maior número de cátions por segundo no detector, através de medidas de espectros de massa do Metanol (CH_3OH), com diferentes valores de potenciais (figura 3.16 e 3.17).

A Figura 3.16 apresenta os espectros de massas obtidos para o metanol, mantendo o potencial da **energia** em 0,3 V e variando o potencial da **gaiola de extração** de 0,0 a 4,0 V. Neste gráfico é possível notar que os potenciais com maior transmissão são de 2,5 a 4,0 V, tendo pequenas variações de acordo com a massa. Desta forma, o potencial escolhido para a realização dos experimentos foi o de 3,0 V.

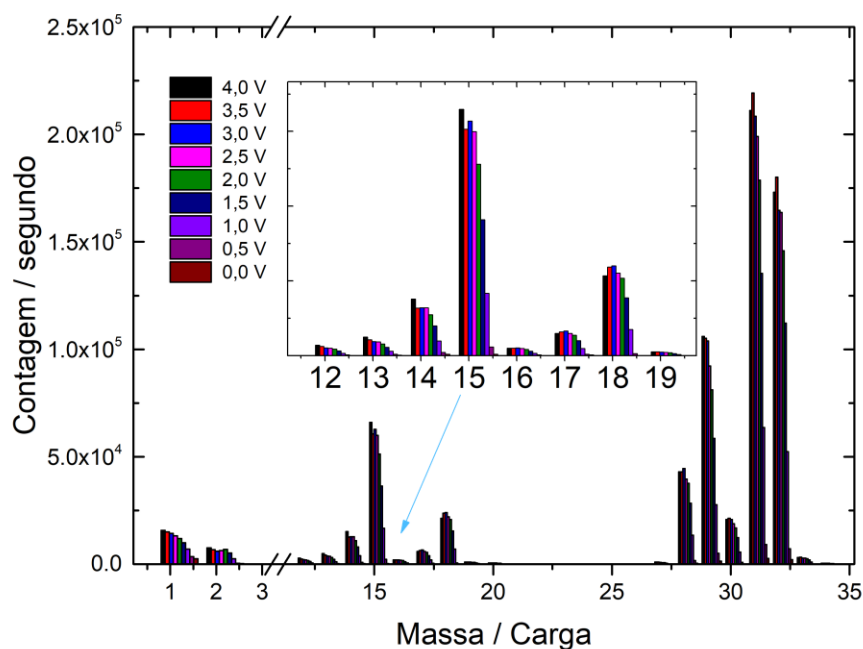


Figura 3.16: Espectros de massas para o metanol com diferentes valores de potencial na gaiola diferenciados pelas cores, correspondentes aos valores em volts.

Uma análise semelhante a anterior foi feita, mantendo o potencial da **gaiola de extração** em 3,0 V e variando o potencial da **energia** de 0,0 a 3,0 V, como mostrado na figura 3.17. Neste caso, a avaliação da transmissão de íons de menor seção de choque foi mais eficiente para valores de 0,0 a 1,0 V, o nos levou a manter o potencial da **energia** em 0,3 V, para todos os experimentos realizados.

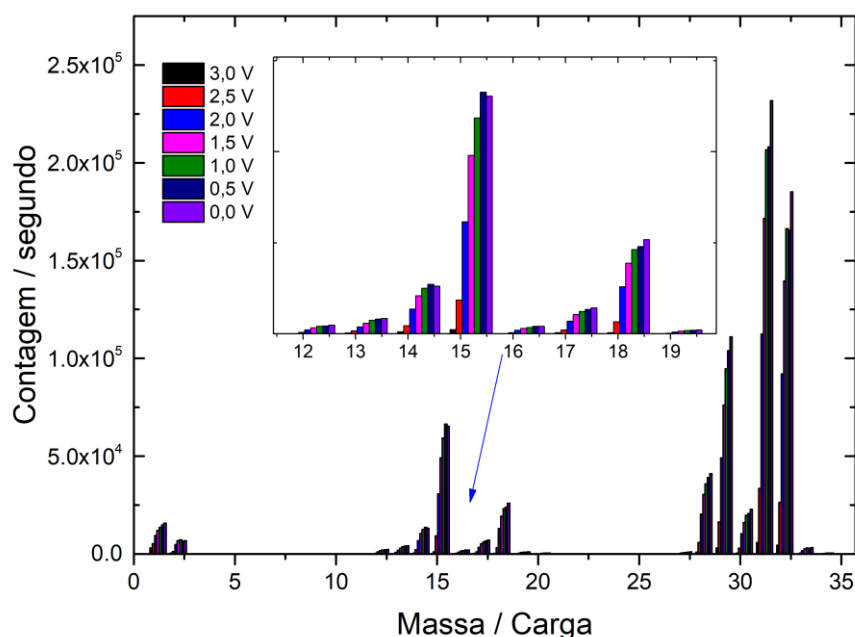


Figura 3.17: Espectros de massas para o metanol com diferentes valores de potencial na energia diferenciados pelas cores, correspondentes aos valores em volts.

3.6- Purificação de amostras líquidas

Quando lidamos com amostras líquidas é muito provável, dependendo da forma como a transferimos para o recipiente de análise, que ela entre em contato com o ar, permitindo que algumas de suas moléculas fiquem adsorvidas no líquido. Assim, embora as amostras utilizadas sejam adquiridas com alto grau de pureza, é necessário a realização de um novo processo de sua purificação para retirada de gases eventualmente adsorvidos no líquido.

O processo de purificação, conhecido como *Freeze-Pump-Thaw*, permite a retirada de gases que possuem pontos de fusão maiores do que o da amostra, sendo, de forma mais apropriada, um ciclo de congelamento, bombeamento e derretimento da amostra (figura 3.18).

O ciclo de purificação tem início no congelamento da amostra através da imersão do recipiente em nitrogênio líquido, mantendo a válvula do recipiente fechada. Após o completo congelamento da amostra, a válvula do recipiente é, então, aberta permitindo a evacuação dos gases de sua atmosfera pela linha de gás, utilizando a bomba mecânica, durante um determinado tempo, até que a amostra comece a se liquefazer. A válvula é novamente fechada, iniciando o processo de liquefação da amostra com o auxílio de um canhão de calor. Depois que a amostra está totalmente líquida, o processo é repetido até que se verifique que a amostra foi completamente purificada, o que é evidenciado pelo monitoramento da pressão na linha de gás, durante o ciclo de purificação.

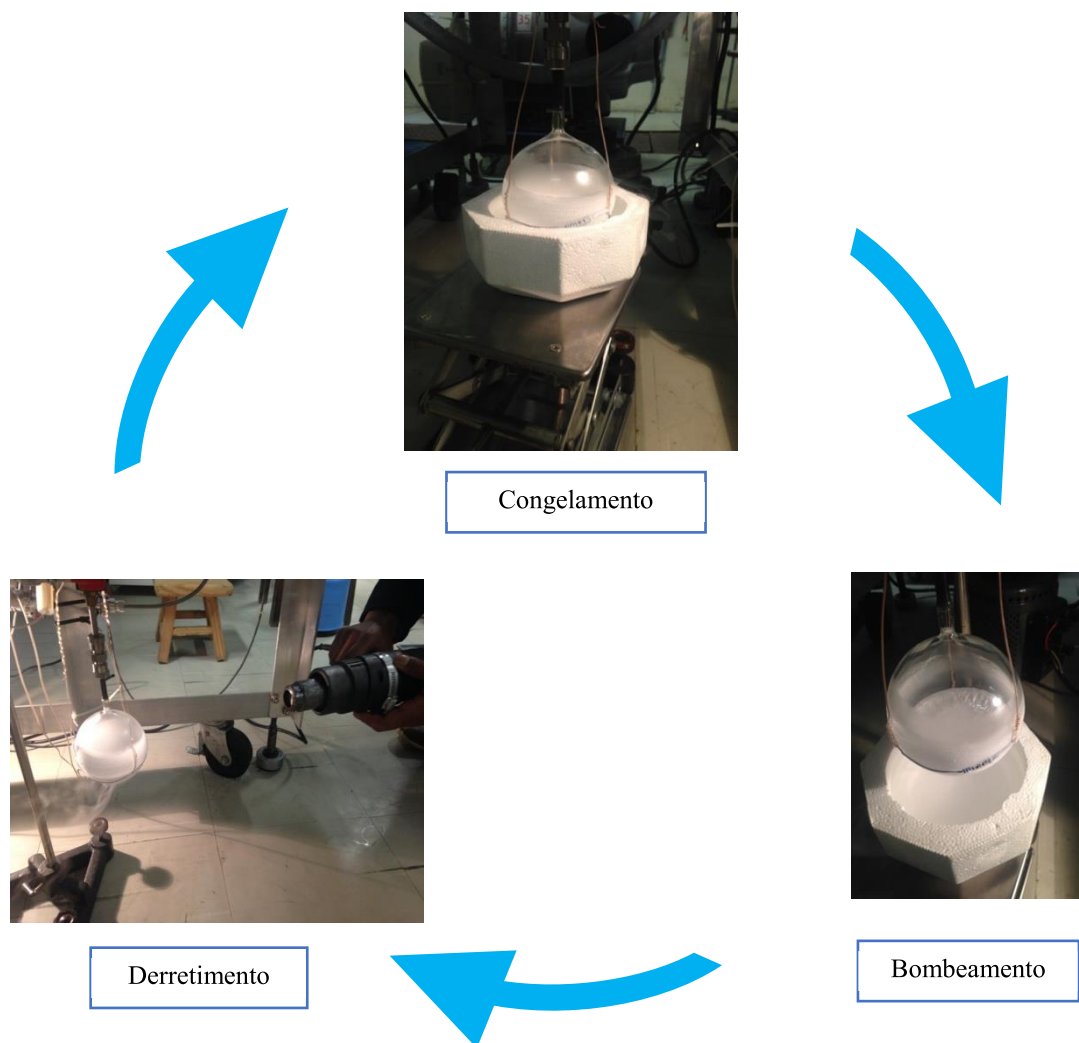


Figura 3.18: Ciclo de purificação de amostras líquidas (*Freeze-Pump-Thaw*)

3.7- Linearidade na corrente e na pressão

No presente estudo de colisões entre elétrons e alvos moleculares, estudamos os processos de colisão em que cada elétron interaja com apenas uma molécula, sendo um processo livre de espalhamentos múltiplos. Nesse caso, é necessário que a introdução das moléculas na câmara de alto vácuo permita um regime de fluxo molecular, no qual o livre caminho médio das moléculas seja grande o suficiente para a realização dos experimentos. Também é necessário garantir que a corrente de elétrons utilizada seja adequada, não possibilitando que mais de um elétron interaja com a mesma molécula.

Experimentalmente, essas condições podem ser verificadas quando existe um crescimento linear da intensidade do sinal em função da corrente de emissão de elétrons e da pressão produzida pela introdução do gás na câmara de alto vácuo.

Para verificação experimental de que não existe nenhum espalhamento múltiplo em nossos experimentos, foram efetuadas varreduras na faixa de corrente de elétrons

emitidos e na pressão para o $^{40}\text{Ar}^+$ e fragmentos do maior álcool primário por nós estudado, o 1- butanol.

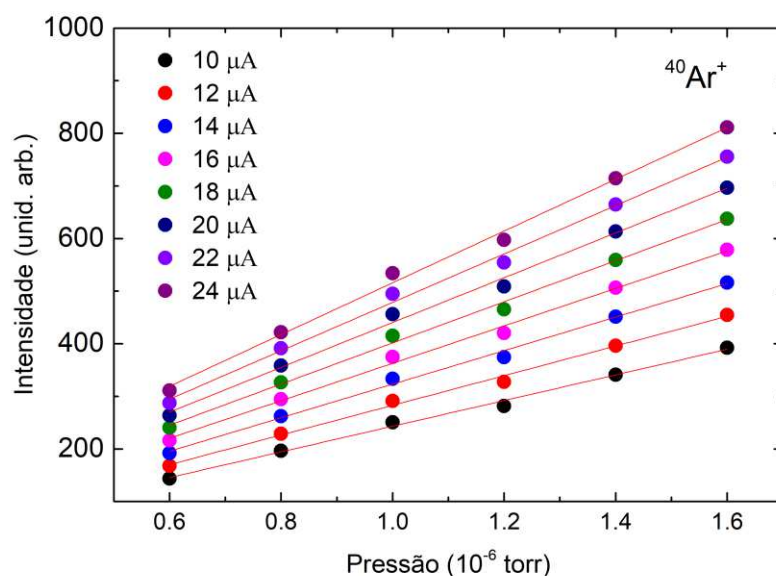


Figura 3.19: Intensidade do íon $^{40}\text{Ar}^+$ registrada em função do crescimento da pressão de operação para diferentes valores de corrente aplicadas no filamento da fonte de ionização

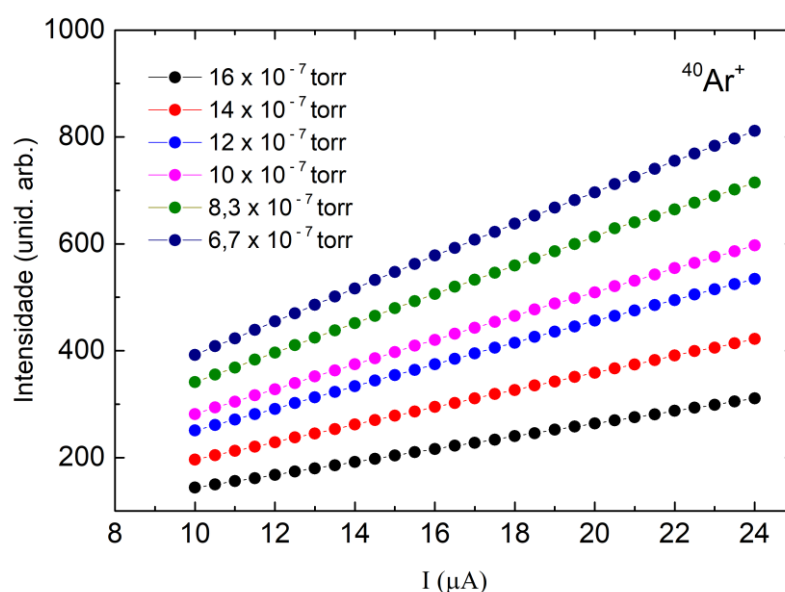


Figura 3.20: Intensidade do íon $^{40}\text{Ar}^+$ registrada em função do crescimento corrente aplicada no filamento da fonte de ionização, para valores diferentes da pressão.

A figura 3.19 apresenta um gráfico da intensidade de produção do $^{40}\text{Ar}^+$ em função da corrente de emissão de elétrons na faixa de 10 a 24 μA para diferentes valores de pressão, enquanto a figura 3.20, apresenta a intensidade em função das pressões para cada um dos valores de corrente. Em ambos os gráficos é apresentado um crescimento linear,

garantindo assim, a inexistência de espalhamentos múltiplos nessa faixa de corrente e pressão.

No caso do 1-butanol, este tipo de verificação foi feito para produção de alguns de seus fragmentos, demonstrando uma linearidade tanto em função da corrente quanto em função da pressão (figura 3.21 e 3.22). Desta forma, é possível concluir que o estudo de qualquer molécula menor que o 1-butanol apresentará o mesmo comportamento nas faixas de pressão e corrente proposta.

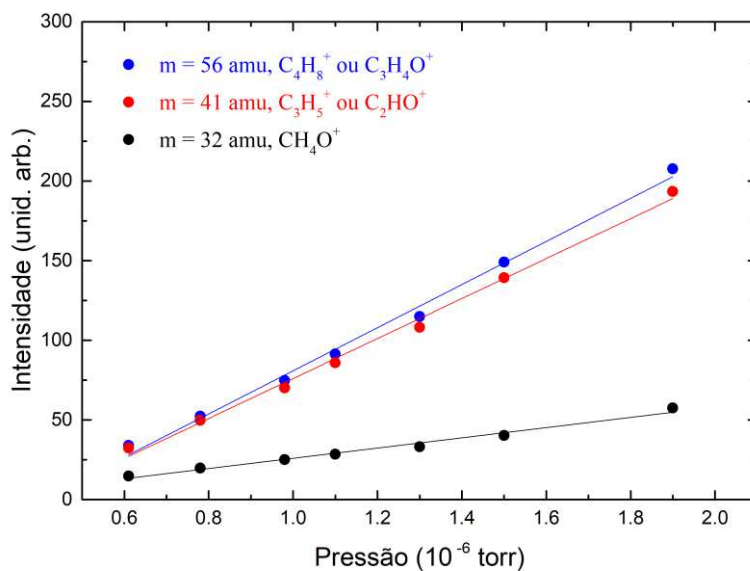


Figura 3.21: Intensidade dos cátions de massa 56, 41 e 32 u.m.a. do 1-butanol em função da pressão de operação.

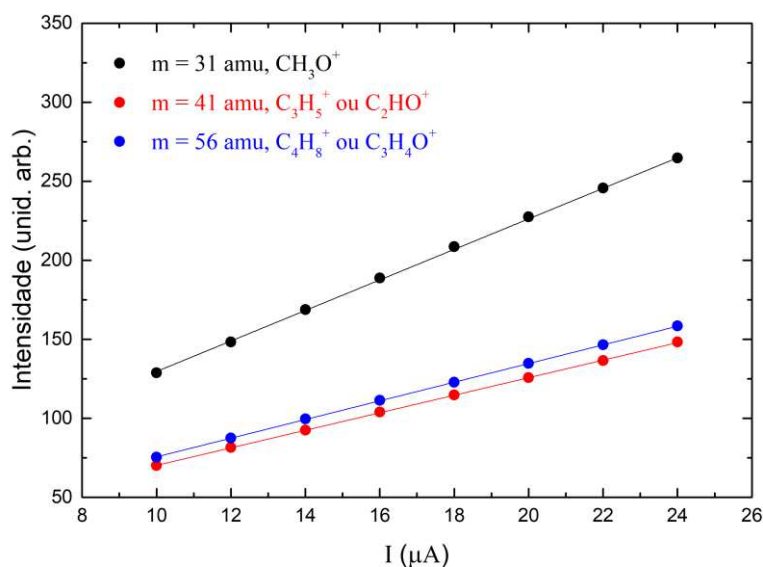


Figura 3.22: Intensidade dos cátions de massa 56, 41 e 31 u.m.a. do 1-butanol, registrada em função do crescimento corrente aplicada no filamento da fonte de ionização.

3.8- Aquisição e tratamento de dados

Neste tópico será abordado o procedimento adotado para a obtenção de abundâncias relativas da produção de cátions, seção de choque de ionização total (SCIT), Energias de Aparecimento de fragmentos catiônicos (EA) e Energia de ionização (EI), a partir da coleta de dados experimentais do Espectros de Massa (EM) e Seções de Choque de Ionização Parcial (SCIP).

3.8.1- Abundância relativa no EM

Os espectros de massas registrados refletem o número de fragmentos catiônicos produzidos em um determinado período de tempo, para diferentes valores de razão massa/carga. Cada espectro de massas foi obtido pela colisão de elétrons com energia de 70 eV com a amostra estudada e com os gases residuais, gerando o sinal de fundo.

O primeiro passo deste processo é a obtenção do EM do sinal de fundo (*background*-(BG)), antes da introdução da amostra. Essa varredura é efetuada para uma faixa de massas que abranja os possíveis cátions produzidos pela amostra, com um passo de 1 u.m.a.. Após a coleta do espectro de massas do sinal de fundo (EM_{BG}), a amostra é introduzida na câmara de alto vácuo, sendo efetuado uma nova varredura com as mesmas condições de temperatura e parâmetros de aquisição de dados, permitindo a coleta do espectro de massas de sinal (EM_{sinal}). Nesse sentido, o próximo passo é o cálculo do espectro de massa relativo (EM_{Rel}), obtido pela subtração do (EM_{BG}) do (EM_{sinal}).

A equação 3.1 foi utilizada para calcular o EM_{Rel} , normalizando a maior intensidade do EM para o valor 100. O termo $EM(m)$ assume os valores de intensidade de cada massa m , enquanto que o $EM(MI)$ corresponde ao valor associada à massa com maior intensidade.

$$EM_{Rel}(m) = 100 \times \frac{EM_{sinal}(m) - EM_{BG}(m)}{EM_{sinal}(MI) - EM_{BG}(MI)} \quad (3.1)$$

Para a garantia de reprodutibilidade, esse procedimento é repetido em dias diferentes, possibilitando uma comparação entre os vários EM_{Rel} 's. Desta forma, a abundância relativa ao pico mais intenso irá corresponder aos valores atribuídos a cada massa no cálculo da média dos EM_{Rel} 's, sendo ainda respectivos erros obtidos pelo cálculo do desvio padrão da média.

Um outro dado registrado em nossos experimentos, é a contribuição do sinal de fundo na produção do EM_{sinal} , a qual é avaliada pelo cálculo do percentual de sinal de fundo ($\%BG(m)$) usando a fórmula 3.2.

$$\%BG(m) = \frac{\text{média do sinal de fundo}(m)}{\text{média do Sinal}(m)} \times 100 \quad (3.2)$$

O conjunto de dados obtidos através dos cálculos anteriores são apresentados em nossas publicações na forma de tabela, como mostrado na figura 3.23 extraída do artigo de Nixon *et cols.* [25], sobre a interação de elétrons com o metanol e etanol.

Table 1

Relative abundances of the cations generated by electron impact of methanol using an electron energy of 70 eV, unless otherwise stated. The relative abundances are expressed with respect to the most abundant cation, i.e. 31 amu. The present data are determined from the average of several measurements and the error is the standard deviation on that average. Also shown is the background contribution to the measurements of methanol, given as a percentage. The data from this study is compared with the corresponding data from other sources.

Cation Identity	m/z	Present Data			NIST [32]	Srivastava et al. [20]	Douglas & Price ^a [26]	Cummings & Bleakney [28]	Szot et al. [43]
		Abundance	error	% Background					
H ⁺	1	5.10	0.65	14.6			30	3.0	
H ₂ ⁺	2	2.14	0.45	7.4	0.3		3.8	1.1	
C ⁺	12	0.92	0.05	0.86	0.3	0.9	3.2	2.4	
CH ⁺	13	1.65	0.11	0.32	0.6	0.2	6.7	3.0	
CH ₂ ⁺	14	5.36	0.59	1.2	1.7	3.7	11.7	6.1	5
CH ₃ ⁺	15	29.57	1.35	0.34	12.4	22.3	44	33.6	16
H ₂ O ⁺	18	1.48	2.92	86.4	0.7		1.3		32
CO ⁺	28	11.86	7.55	10.8	4.6	7.1	7.6	46.3	10
COH ⁺	29	50.0	1.15	1.09	44.6	56.9	76.5	76.1	58
CH ₂ O ⁺	30	9.44	0.43	0.40	6.5	7.8	9.3	9.0	12
CH ₃ OH ⁺	31	100.0	0.0	0.08	100	100	100	100	100
CH ₃ OH ⁺	32	76.35	1.56	0.33	74.4	71.8	64	56.8	76
¹³ CH ₃ OH ⁺	33	1.30	0.10	0.23	1.2				3

^a The data of Douglas et al. was taken with an impact energy of 75 eV

Figura 3.23: Tabela de abundâncias relativas do espectro de massas do metanol produzida pelo impacto de elétrons, em que as referências em azul correspondem às referências do próprio artigo de Nixon *et cols.* [25], de onde foi extraída a tabela .

3.8.2- Seção de Choque de Ionização Total (SCIT), Energias de Aparecimento (EA) de fragmentos catiônicos e Energia de Ionização (EI)

As curvas de fragmentação iônicas (CFI) são obtidas pelo registro do número de cátions detectados, com uma massa específica, em função dos valores de energia dos elétrons incidentes. A aquisição dessas curvas permite, dependendo do passo de energia utilizado, estimar os valores das EA's e EI da amostra, além da determinação das curvas de SCIP's, SCIT, através de processos de internormalização.

3.8.2.1- Seção de Choque de Ionização Total (SCIT)

As CFI's deste trabalho são adquiridas através da seleção de um valor fixo de massa e variando a energia dos elétrons de 10 a 100 eV, com um passo de 5 eV. Cada curva é repetida 10 vezes, registrando tanto o sinal de fundo (CFI_{BG}) quanto o sinal (CFI_S). Após a registro desses dados é efetuado o cálculo da média e desvio padrão da média, possibilitando uma análise estatística dos resultados.

A curva de CFI de cada massa é obtida pela subtração da média do sinal de fundo (\overline{CFI}_{BG}) da média do respectivo sinal (\overline{CFI}_S), sendo

$$CFI(m) = \overline{CFI}_S(m) - \overline{CFI}_{BG}(m) \quad (3.3)$$

e os erros

$$\delta CFI(m) = \sqrt{(\delta \overline{CFI}_S(m))^2 + (\delta \overline{CFI}_{BG}(m))^2} \quad (3.4)$$

em que $\overline{\delta CFI}_S(m)$ e $\overline{\delta CFI}_{BG}(m)$ representam o desvio padrão da média do sinal e do sinal de fundo, calculados para a massa m .

As CFI's são normalizadas para que sua intensidade em 70 eV assumo o valor correspondente ao daquela massa no EM_{Rel} , gerando curvas de seções de choque de ionização parciais relativas para cada massa m ($SCIP_{Rel}(m)$). A obtenção das SCIP's para escala relativa é feita com uso do fator de normalização

$$\text{fator de normalização da SCIP para a massa } m = f_{(SCIP(m))} = \frac{EM_{Rel}(m)}{CFI_{(70 \text{ eV})}(m)} \quad (3.5)$$

em que $CFI_{(70 \text{ eV})}(m)$ é o valor medido da CFI da massa m em 70eV e os valores relativos das SCIP's são obtidos pelo cálculo

$$SCIP_{Rel}(m) = CFI(m) \times (f_{(SCIP(m))}) \quad (3.6)$$

e a propagação do erro da normalização nos fornece um erro relativo dado por

$$\delta_{Rel} SCIP_{Rel}(m) = \sqrt{\left(\frac{\delta CFI(m)}{CFI(m)}\right)^2 + \left(\frac{\delta EM_{Rel}(m)}{EM_{Rel}(m)}\right)^2} \quad (3.7)$$

em que o erro da curva é

$$\delta SCIP_{Rel}(m) = \delta_{Rel} SCIP_{Rel}(m) \times SCIP_{Rel}(m) \quad (3.8)$$

Uma vez que as $SCIP_{Rel}$'s são obtidas, é possível encontrar a curva de $SCIT_{Rel}$, efetuando a soma dos valores das $SCIP_{Rel}$'s como se segue

$$SCIT_{Rel} = \sum_m SCIP_{Rel}(m) \quad (3.9)$$

em que o erro da $SCIT_{Rel}$ é obtido da propagação dos erros da $SCIP_{Rel}$'s

$$\begin{aligned} \delta SCIT_{Rel} &= \sqrt{\sum_m (\delta SCIP_{Rel}(m))^2} \\ &= \sqrt{(\delta SCIP_{Rel}(m_1))^2 + (\delta SCIP_{Rel}(m_2))^2 + (\dots)} \quad (3.10) \end{aligned}$$

Desta forma, são obtidas curvas de $SCIP_{Rel}$'s e $SCIT_{Rel}$ pelo impacto de elétrons com energia na faixa de 10 a 100 eV.

Quando a literatura nos fornece o registro de algum desses dados em unidade absoluta, é possível efetuar a normalização do EM para a escala absoluta, que consequentemente conduz a $SCIP_{Absoluta}$'s e $SCIT_{Absoluta}$ pelo processo de normalização anteriormente descrito. Tal processo foi adotado em nossos estudos de álcoois primários, sendo descrito em mais detalhes no Capítulo 4.

3.8.2.2- Energias de Aparecimento (EA) de fragmentos catiônicos e Energia de Ionização (EI)

As CFI's nos fornecem a eficiência de produção dos fragmentos catiônicos em função da energia dos elétrons incidentes. Esses dados podem conter, de acordo com o aumento da energia, o registro experimental da região em que existe uma mudança, da não detecção para a detecção do cátion, fornecendo evidências experimentais do limiar de energia a partir do qual o cátion passa a ser produzido. Quando essa energia é determinada para a produção de um cátion a partir da remoção de um elétron do átomo ou da molécula estudada, ela é denominada de Energia de Ionização (EI); por outro lado, se o fragmento catiônico corresponder a uma quebra da molécula, essa energia é definida como Energia de Aparecimento (EA).

Neste trabalho temos assumido que as curvas de fragmentação iônica experimentais seguem a lei das potências de Wannier [61], aprimorada para colisões de elétrons com moléculas por Fiegele *e cols.* [62]. Neste modelo, assumimos que a curva de CFI, nas proximidades dos limiares de energia, pode ser descrita pela função

$$f(E) = \begin{cases} b & ; E < EA \\ b + c(E - EA)^p; & E \geq EA \end{cases} \quad (3.11)$$

em que E é a energia dos elétrons, EA é a energia de aparecimento do cátion, b é uma constante no sinal de fundo, c um fator de escala e p o expoente de Wannier.

Idealmente, todos os elétrons emitidos pelo filamento deveriam ter o mesmo valor de energia, porém, o que se observa é uma distribuição de energia, cujos valores encontram-se relativamente próximos ao valor nominal.

Na análise dos limiares de energia, assumimos que essa distribuição de energia dos elétrons pode ser descrita por uma função Gaussiana $g(E)$, centrada no zero, como

$$g(E) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} e^{-\left(\frac{E^2}{2\sigma^2}\right)} \quad (3.12)$$

em que σ é o desvio padrão e E representa a energia do elétron.

Logo, para considerarmos a contribuição dessas funções no ajuste da curva experimental é necessário o cálculo de convolução da distribuição em energia dos elétrons (equação 3.12) com a função de Wannier (equação 3.11), conforme a equação

$$(g * f)(E) = \int_{-\infty}^{+\infty} g(E - \tau) \cdot f(\tau) d\tau \quad (3.13)$$

em que, τ é variável de integração sobre a região da convolução. Efetuando as substituições temos que

$$\begin{aligned}
(g * f)(E) &= \int_{-\infty}^{EA} \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma}} e^{-\left(\frac{(E-\tau)^2}{2\sigma^2}\right)} \cdot b \, d\tau \\
&\quad + \int_{EA}^{+\infty} \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma}} e^{-\left(\frac{(E-\tau)^2}{2\sigma^2}\right)} \cdot (b + c(\tau - EA)^p) \, d\tau \\
(g * f)(E) &= \int_{-\infty}^{EA} \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma}} e^{-\left(\frac{(E-\tau)^2}{2\sigma^2}\right)} \cdot b \, d\tau + \int_{EA}^{+\infty} \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma}} e^{-\left(\frac{(E-\tau)^2}{2\sigma^2}\right)} \cdot b \, d\tau \\
&\quad + \int_{EA}^{+\infty} \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma}} e^{-\left(\frac{(E-\tau)^2}{2\sigma^2}\right)} \cdot c(\tau - EA)^p \, d\tau \\
(g * f)(E) &= \frac{b}{\sqrt{2\pi\sigma}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\left(\frac{(E-\tau)^2}{2\sigma^2}\right)} \, d\tau + \int_{EA}^{+\infty} e^{-\left(\frac{(E-\tau)^2}{2\sigma^2}\right)} \cdot \frac{c}{\sqrt{2\pi\sigma}} (\tau - EA)^p \, d\tau
\end{aligned}$$

em que

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\left(\frac{(E-\tau)^2}{2\sigma^2}\right)} \, d\tau = \sqrt{2\pi\sigma} \quad (3.14)$$

Logo

$$(g * f)(E) = b + \int_{EA}^{+\infty} e^{-\left(\frac{(E-\tau)^2}{2\sigma^2}\right)} \cdot \frac{c}{\sqrt{2\pi\sigma}} (\tau - EA)^p \, d\tau \quad (3.15)$$

Assumindo que $\frac{c}{\sqrt{2\pi\sigma}} = A$, $\tau = E_0$ e $(g * f)(E) = P(E)$, a função de ajuste do sinal passa a ser descrita como

$$P(E) = b + \int_{EA}^{+\infty} e^{-\left(\frac{(E-E_0)^2}{2\sigma^2}\right)} \cdot [A(E_0 - EA)^p] \, dE_0 \quad (3.16)$$

em que A um fator de escala, p o expoente de Wannier e σ o desvio padrão. Dessa forma, determinação da dispersão de energia dos elétrons ΔE (*full-width-half-maximum-FWHM*) pode ser calculada por:

$$\Delta E = 2\sigma\sqrt{2\ln 2} \approx 2,355 \sigma \quad (3.17)$$

O ajuste da função $P(E)$ aos dados experimentais é feita através de um ajuste não linear, por meio do algoritmo de Marquart-Levenberg.

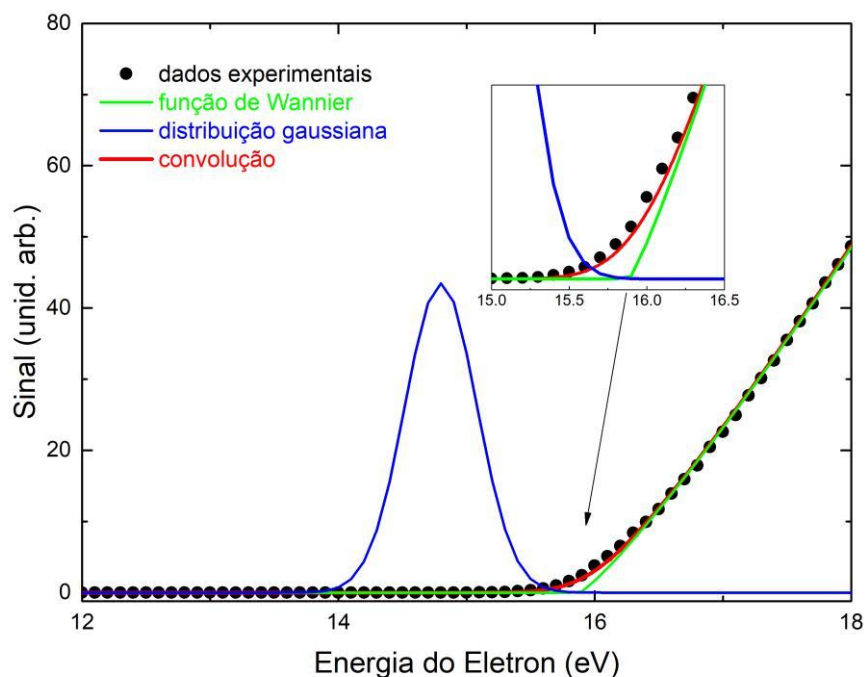


Figura 3.24: Exemplo de ajuste da função de convolução $(g * f)(E)$ aos dados experimentais da ionização do argônio com passo de energia de 0,1 eV.

A figura 3.24 mostra o ajuste da função de convolução aos dados experimentais, evidenciando que a curvatura na região próxima ao limiar de energia pode ser descrita de forma aceitável pela função $P(E)$ e que a produção dos fragmentos antes do limiar de energia é devido aos elétrons com energia acima da energia nominal na distribuição de energia dos elétrons.

A determinação da resolução de energia dos elétrons foi obtida através da utilização do argônio como gás de calibração. Para isso, foram efetuadas medidas de CFI para a produção de $^{40}\text{Ar}^+$, com o passo de energia de 0,1 eV e varredura na faixa de 10 a 20 eV. O ajuste foi feito, considerando que o expoente de Wannier do argônio, publicado por T. Fiegele *et al.* [62], é uma constante da função. Assim com o valor de p fixo em 1,35, foi efetuado o ajuste de EA , A e σ para a média dos dados experimentais coletados. Em cada dia foi efetuado 10 ciclos de coleta de dados, produzindo assim duas curvas experimentais, sendo cada uma a média dos ciclos conforme as figuras 3.25 e 3.26. Em ambos os ajustes a constante de sinal de fundo, b , foi tomada como zero, por não haver nenhum registro de contagem antes do limiar de energia, aparente nas curvas, que justificasse o ajuste do parâmetro b .

Tomando a média dos resultados de ambos os ajustes, determinamos que o valor de $\sigma = 0,28$, correspondendo a um ΔE de aproximadamente 660 meV. Esse valor está em acordo com trabalhos na literatura que utilizaram o mesmo tipo de equipamento, registrando os valores de 0,6 eV [63], 0,7 eV [64] e com as especificações do catodo de disco de irídio revestido com ítria da Kimball Physics [65], feito do mesmo material do filamento, que apresenta uma resolução $< 0,7$ eV.

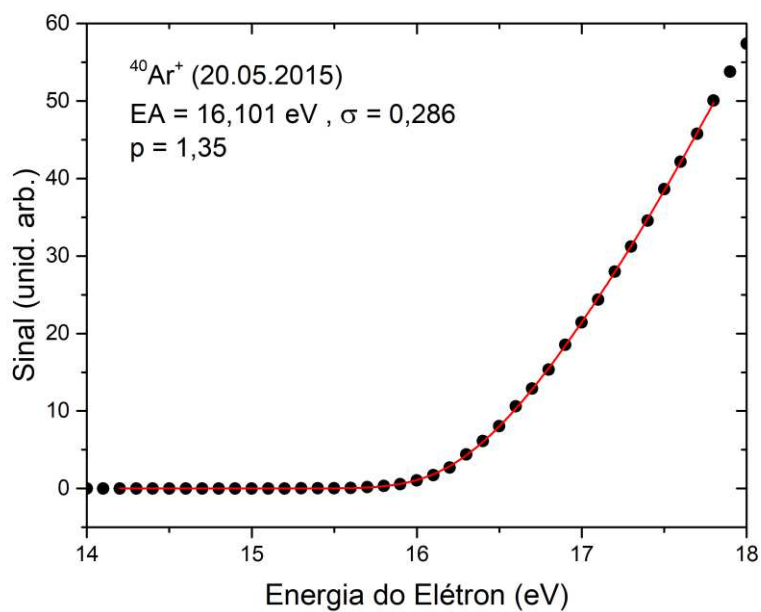


Figura 3.25: Ajuste da função de convolução $P(E)$ aos dados experimentais para a produção de $^{40}\text{Ar}^+$.

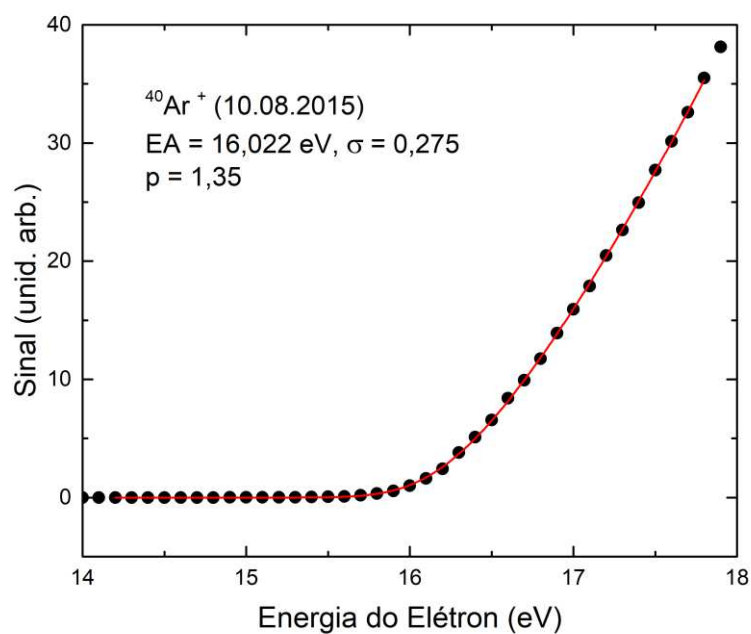


Figura 3.26: Ajuste da função de convolução $P(E)$ aos dados experimentais para a produção de $^{40}\text{Ar}^+$.

A correção na escala de energia foi obtida tomando a média dos EA 's e considerando o valor da energia de ionização do argônio de 15,759 eV. Assim temos

$$\overline{EA} = \frac{16,101+16,022}{2} = 16,061 \text{ eV} \quad (3.18)$$

e correção na escala de energia é

$$16,061 - 15,759 = 0,302 \text{ eV} \quad (3.19)$$

Desta forma, os valores de EA 's são obtidos através ajuste dos parâmetros A , b , EA e p da função $P(E)$ aos dados da CFI com $\sigma = 0,28$, sendo ainda efetuada a correção na escala de energia para escala absoluta pela subtração de 0,302 eV do valor nominal.

Capítulo 4

Estudo da fragmentação dos Álcoois primários metanol, etanol, 1-propanol e 1-butanol

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados da interação de elétrons com os álcoois primários de 1 a 4 átomos de carbono (metanol, etanol, 1-propanol e 1-butanol). A metodologia de normalização do EM para valores absolutos e a obtenção de Energias de Aparecimento (EA) de fragmentos catiônicos, serão descritos nos resultados do 1-propanol, cuja escolha foi baseada no fato dessa amostra ser a primeira a apresentar dois valores de EA's, gerando uma visão mais ampla sobre os tipos de resultados experimentais e sua análise. Desta forma, os resultados serão apresentados na seguinte ordem: Espectro de Massas (EM), Abundâncias relativas, Seções de Choque de Ionização Parcial (SCIP's) e Total (SCIT) para cada um dos álcoois, sendo os valores de Energia de Ionização (EI) e Energias de Aparecimento (EA) de fragmentos catiônicos apresentado em um tópico a parte contendo os resultados de todos os álcoois aqui estudados.

4.1- Estudo da fragmentação iônica do metanol

O metanol (CH_3OH) é o mais simples dos álcoois, cuja estrutura molecular é composta por um átomo de carbono ligado a três átomos de hidrogênio e a um grupo hidroxila (OH). Também conhecido como álcool da madeira, este composto orgânico pode ser obtido através da destilação de madeiras ou pela reação de gás de síntese (uma mistura de H_2 com CO passando sobre um catalisador metálico a altas temperaturas e pressões). Ele apresenta uma queima com chama praticamente invisível, aumentando a sua periculosidade quando empregado como combustível. Esta substância tóxica, quando ingerida por humanos, pode causar desde cegueira (~ 15 ml) até a morte (100 - 250 ml). Ela é utilizada na indústria como matéria prima na produção de polímeros, solvente e já foi utilizado como combustível de avião. Na figura 4.1 é mostrado a fórmula estrutural e espacial do metanol, enquanto que algumas de suas propriedades físico-químicas estão listadas na tabela 4.1.

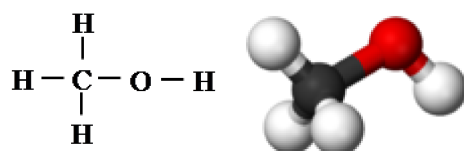


Figura 4.1. Fórmula estrutural e espacial do metanol.

Tabela 4.1: Características físico-químicas do metanol [66].

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

4.1.1 - Condições experimentais para o estudo do metanol

O presente estudo foi realizado utilizando uma amostra de metanol com 99,9% de pureza, comercializada pela Sigma-Aldrich [67]. Antes da aquisição de dados, a amostra foi submetida ao processo de purificação, descrito no item 3.6, para remover os gases eventualmente adsorvidos no líquido durante o manuseio. A amostra foi mantida à temperatura ambiente de 22° C e sua pressão de vapor foi determinada através da equação de Antoine [59]

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

em que P é a pressão em bar, T é temperatura em Kelvin e A, B, C são parâmetros que dependem da temperatura da amostra. Assim, utilizando os parâmetros A= 5,20409, B=1581,341 e C= -33,50 para o metanol (NIST [59]) foi obtido o valor de pressão estimado da amostra como sendo.

$$P = 10^{\log_{10}(P)} = 10^{\left(A - \frac{B}{T+C}\right)}$$

$$P = 10^{\left(5,20409 - \frac{1581,341}{295,15 + (-33,50)}\right)} \approx 0,14466 \text{ bar} = 108,50 \text{ torr} \quad (4.2)$$

A amostra de metanol foi introduzida no interior da câmara de alto vácuo a partir da linha de gás (mantida a 40°C) por uma válvula agulha, limitando o fluxo do vapor entre linha de gás, com pressão de aproximadamente 108 torr, para um fluxo contínuo elevando a pressão interna da câmara de $2,0 \times 10^{-7}$ torr para pressões fixas, cujos valores variaram entre $1,0 \times 10^{-6}$ torr a $1,5 \times 10^{-6}$ torr. Todos os dados foram coletados com uma corrente de emissão de 20 μ A e as energias dos elétrons especificadas em cada processo, como descrito no capítulo 3.

4.1.2- Espectro de Massas (EM)

Os EM's do metanol foram adquiridos utilizando duas formas de varredura diferentes, mantendo a energia dos elétrons fixa em 70 eV conforme as figuras 4.2 e 4.3. Na Figura 4.2 é apresentado o resultado de uma varredura na razão massa/carga de 0,4 – 41,0 u.m.a., com um passo de 0,01 u.m.a., permitindo a verificação do fator de correção na escala de massas, como mencionado no capítulo 3. Foram efetuados cinco ciclos de varredura não apresentando diferença apreciável entre si, sendo registrado aqui apenas o quinto ciclo, que corresponde a 4061 pontos experimentais. Apesar das maiores intensidades registradas para cada pico serem encontradas em 0,22 u.m.a acima do valor nominal das massas, utilizar este fator, ao invés de 0,2 u.m.a., não apresenta mudanças significativas para o presente estudo. Desta forma, optamos por manter o fator de correção apresentado no capítulo 3.

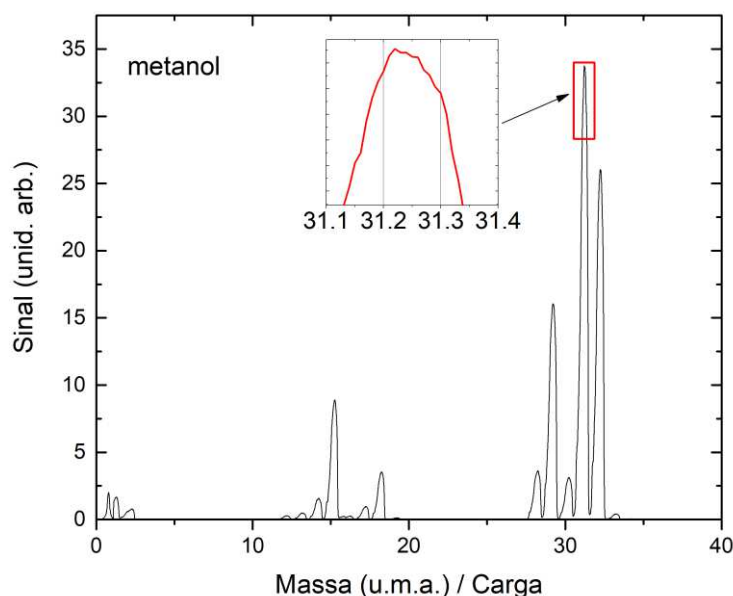


Figura 4.2. Espectro de massa do metanol para energia de 70 eV e passo de 0,01 u.m.a..

O EM da figura 4.3 foi adquirido pelo registro de EM_{BG} e EM_{sinal} em diferentes dias, utilizando o passo de 1 u.m.a. na faixa de 1,2 – 40,2 u.m.a., sendo posteriormente submetidos aos procedimentos de análise de dados do item 3.8. Os resultados deste procedimento estão registrados na figura 4.3 e na tabela 4.2.

Foi registrado no presente EM do metanol, assim como em alguns dados da literatura [59, 43, 46], um pico com uma unidade de massa atômica acima da massa

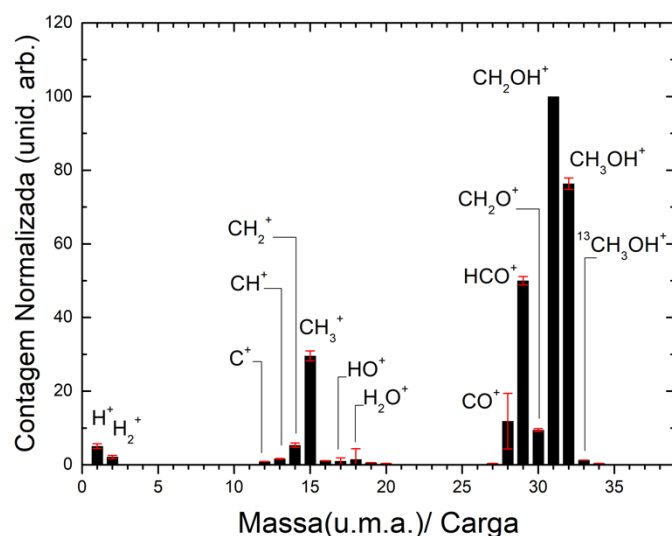


Figura 4.3. Espectro de massa relativo ao pico mais intenso do metanol para energia de 70 eV e passo de 1 u.m.a..

molecular nominal do metanol (32 u.m.a.), evidenciando a presença do isótopo ¹³C na composição de algumas moléculas da amostra.

O processo de fragmentação por impacto de elétrons do metanol tem sido muito estudado na literatura [9, 21, 22, 23, 29, 8, 68, 30], o que permitiu a identificação de vários fragmentos formados, levando em conta a razão m/z, o limiar de energia de formação do fragmento e utilizando a lei de Hess [29].

O íon molecular do metanol pode ser detectado nas massas 32 u.m.a. (CH₃OH)⁺ e 33 u.m.a. (¹³CH₃OH)⁺, de acordo com a abundância isotópica do carbono. Esses cátions, provavelmente, são formados pela remoção de um dos elétrons do orbital antiligante do oxigênio, que possuem energia de ligação mais baixa na molécula. Consequentemente, após a remoção desse elétron, o átomo de oxigênio passa a ficar carregado positivamente (CH₃O⁺H).

O pico base no EM do metanol, assim como para os outros álcoois primários, deste trabalho, corresponde ao fragmento de massa 31 u.m.a.. Esse cátion tem sido atribuído ao íon oxônio, que apresenta uma estrutura ressonante estável entre o carbono e o oxigênio [29]. A massa 30 u.m.a. é atribuída ao formaldeído, enquanto as massas 1-3 u.m.a. correspondem a H⁺, H₂⁺, H₃⁺; 12-15 u.m.a. correspondem ao C⁺, CH⁺, CH₂⁺ e CH₃⁺ e 17-19 u.m.a. são atribuídas a OH⁺, H₂O⁺ e H₃O⁺. Adicionalmente, as massas 28 e 29 u.m.a. são atribuídas a formação dos fragmentos CO⁺ e CO⁺H.

Além disso, foi feito um comparativo entre os presentes resultados com resultados encontrados na literatura, como pode ser visto tanto na tabela 4.2 quanto na figura 4.4. Em tal comparação é possível notar que o nosso EM do metanol compara-se muito bem aos dados de Srivastava *et cols.* [29], Douglas e Price [40], Cummings e Bleakney [41], Nist [59] e Friedel *et cols.* [46], apresentando algumas diferenças com as abundâncias das massas 1 u.m.a., 15 u.m.a., 29 u.m.a. e 32 u.m.a. relatadas em [40], nas massas 15 u.m.a., 28 u.m.a., 29 u.m.a., 32 u.m.a. relatadas em [41] e 29 u.m.a. e 32 u.m.a. relatadas em [46].

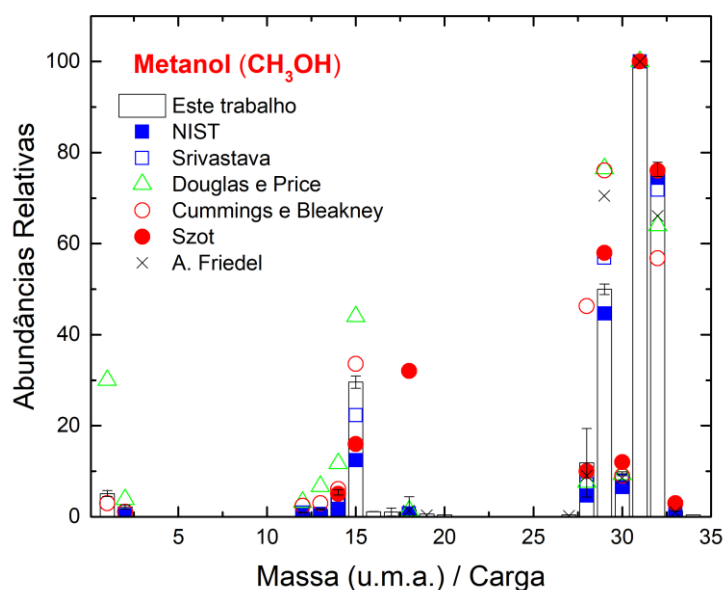


Figura 4.4. Espectro de massa relativo ao pico mais intenso do metanol para energia de 70 eV exceto para os resultados de Douglas e Price [40], que publicaram resultados para a energia de 75 eV .

Os dados obtidos por Szot *e cols.* [43] comparam-se bem com nossos dados na região de massa acima de 28 u.m.a. apresentando uma diferença considerável para a massa 18 u.m.a..

Tabela 4.2. Abundâncias relativas de cátions gerados pelo impacto de elétrons com o metanol usando a energia de 70 eV. As abundâncias relativas são expressas com respeito ao pico mais intenso, de massa igual 31 u.m.a., sendo determinados pelo cálculo da média dos resultados experimentais e os erros correspondendo ao desvio padrão da média. Também são apresentados dados presentes na literatura em comparação com os nossos resultados, assim como a contribuição do sinal de fundo para o sinal.

Id. do Cátions	m	Presente trabalho			NIST [59]	Srivastava <i>e cols.</i> [29]	Douglas & Price ^a [40]	Cummings & Bleakney [41]	Szot <i>e cols.</i> [43]	Friedel <i>e cols.</i> [46]
		Ab.	Erro	% Sinal de Fundo						
H ⁺	1	5,10	0,65	14,6			30	3,0		
H ₂ ⁺	2	2,14	0,45	7,4	0,3		3,8	1,1		
C ⁺	12	0,92	0,05	0,86	0,3	0,9	3,2	2,4		
CH ⁺	13	1,65	0,11	0,32	0,6	0,2	6,7	3,0		
CH ₂ ⁺	14	5,36	0,59	1,2	1,7	3,7	11,7	6,1	5	
CH ₃ ⁺	15	29,57	1,35	0,34	12,4	22,3	44	33,6	16	
H ₂ O ⁺	18	1,48	2,92	86,4	0,7		1,3		32	1.33
CO ⁺	28	11,86	7,55	10,8	4,6	7,1	7,6	46,3	10	9.02
COH ⁺	29	50,0	1,15	1,09	44,6	56,9	76,5	76,1	58	70.49
CH ₂ O ⁺	30	9,44	0,43	0,40	6,5	7,8	9,3	9,0	12	8.52
CH ₂ OH ⁺	31	100,0	0	0,08	100	100	100	100	100	100
CH ₃ OH ⁺	32	76,35	1,56	0,33	74,4	71,8	64	56,8	76	66.12
¹³ CH ₃ OH ⁺	33	1,30	0,10	0,23	1,2				3	1.01

^a Os dados de Douglas *e cols.* [40] foram tomados para impacto de elétrons com energia de 75eV

4.1.3- Seções de Choque de Ionização Parcial (SCIP) e Total (SCIT)

As curvas de SCIP's para os 9 cátions mais intensos presentes no EM do metanol, foram obtidas e normalizadas para escala relativa, seguindo o procedimento apresentado no capítulo 3. Os cátions, para os quais foram efetuadas as medidas de SCIP's, são responsáveis por 96% do total de fragmentos registrados no EM do metanol, correspondendo às massas 12-15 u.m.a. e 28-32 u.m.a. Quando é utilizado um equipamento para massas mais elevadas, torna-se difícil garantir a precisão dos dados para massas leves, tais como, os fragmentos H^+ e H_2^+ [25], sendo esses, portanto, desconsiderados na obtenção das SCIP's do metanol. Já os fragmentos H_2O^+ e HO^+ , foram excluídos desta medida, por apresentar uma alta contribuição de sinal de fundo (70-85%) e sinais relativamente baixos.

As curvas de SCIP's e SCIT em escala absoluta foram obtidas, normalizando a soma das intensidades relativas, dos 9 cátions citados, no EM do metanol para corresponder a 96% da $SCIT_{(70\text{ eV})}$ atribuída a Rejoub *e cols.* [8]. Observe que a SCIT absoluta atribuída a Rejoub a 70 eV foi determinada por uma interpolação entre a soma das SCIP's, dos grupos de massas, em 60 eV e 80 eV, conforme a equação 4.3.

$$\begin{aligned} SCIT_{(70\text{ eV})Rejoub} &= \frac{\sum SCIP_{g(60\text{ eV})} + \sum SCIP_{g(80\text{ eV})}}{2} \\ &= \frac{SCIT_{(60\text{ eV})} + SCIT_{(80\text{ eV})}}{2} \end{aligned} \quad (4.3)$$

em que a seção de choque de cada grupo de massas é designada por $SCIP_g$. Desta forma, as curvas de $SCIP_{absoluta}$'s e $SCIT_{absoluta}$ foram obtidas aplicando o fator de normalização F_N aos respectivos valores relativos,

$$F_N = 0,96 \times \frac{SCIT_{(70\text{ eV})Rejoub}}{SCIT_{(70\text{ eV})Rel}} \quad (4.4)$$

em que $SCIT_{(70\text{ eV})Rel}$ corresponde à soma das nove $SCIP_{(70\text{ eV})Rel}$'s do metanol. Esse procedimento de normalização foi adotado no estudo do metanol e etanol, sendo, posteriormente, substituído por um processo de normalização equivalente, em que é realizado a normalização do EM para escala absoluta antes da normalização das SCIP's para as intensidades do EM, sendo esta mudança adotada a partir de nossos estudos com o 1-propanol.

As $SCIP_{absoluta}$'s e $SCIT_{absoluta}$ estão registradas na tabela 4.3 juntamente com os respectivos percentuais de incertezas, sendo as curvas de $SCIP_{absoluta}$'s para as massas individuais do metanol, colocadas em comparação com os resultados obtidos por Pal [31], Srivastava *e cols.* [29], Kumar *e cols.* [35] e Goswami *e cols.* [36] nas figuras 4.5 a 4.13.

Tabela 4.3. Valores de seções de choque de ionização parcial absolutas ($\times 10^{-16} \text{ cm}^2$) medidas para o espalhamento do metanol. As incertezas registradas na tabela levam em conta a propagação dos erros do espectro de massa de Rejoub *e cols.* [8], no processo de normalização.

Energia do elétron (eV)	Total (10%)	32 CH ₃ O ⁺ H (6,6%)	31 CH ₂ O ⁺ H (6,1%)	30 CH ₂ O ⁺ (7,7%)	29 CO ⁺ H (6,5%)
10	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000
15	0,57756	0,34068	0,20969	0,02047	0,00462
20	1,77211	0,71848	0,77457	0,05944	0,10977
25	2,75722	0,93969	1,16287	0,09415	0,29718
30	3,44600	1,07797	1,38197	0,11763	0,47201
35	3,90358	1,16358	1,50799	0,13163	0,58990
40	4,20789	1,21775	1,58467	0,14062	0,66612
45	4,41710	1,25262	1,63405	0,14729	0,72019
50	4,55383	1,27127	1,66152	0,15198	0,75917
55	4,63528	1,27699	1,67207	0,15437	0,78661
60	4,67683	1,27337	1,66955	0,15557	0,80490
65	4,69198	1,26583	1,65933	0,15556	0,81688
70	4,68410	1,25415	1,64286	0,15500	0,82143
75	4,66277	1,24175	1,62379	0,15371	0,82179
80	4,64000	1,23153	1,60595	0,15207	0,81958
85	4,63200	1,22925	1,59548	0,15109	0,81655
90	4,66508	1,24524	1,60324	0,15121	0,81588
95	4,65384	1,24542	1,59480	0,15001	0,80987
100	4,61381	1,23883	1,57681	0,14784	0,79927

Tabela 4.3. (Continuação)

Energia do elétron (eV)	28 CO ⁺ (64%)	15 CH ₃ ⁺ (7,5%)	14 CH ₂ ⁺ (12,5%)	13 CH ⁺ (9,1%)	12 C ⁺ (8%)
10	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000
15	0,00099	0,00106	0,00004	0,00000	0,00000
20	0,01738	0,08527	0,00718	0,00001	0,00000
25	0,04106	0,20083	0,02118	0,00017	0,00009
30	0,06955	0,28698	0,03725	0,00180	0,00084
35	0,10404	0,34386	0,05244	0,00695	0,00320
40	0,13328	0,38258	0,06341	0,01316	0,00630
45	0,15297	0,41205	0,07092	0,01804	0,00898
50	0,16675	0,43480	0,07613	0,02128	0,01092
55	0,17711	0,45229	0,08017	0,02342	0,01224
60	0,18538	0,46621	0,08342	0,02509	0,01332
65	0,19104	0,47660	0,08603	0,02642	0,01428
70	0,19460	0,48552	0,08801	0,02738	0,01516
75	0,19647	0,49189	0,08940	0,02813	0,01584
80	0,19742	0,49762	0,09075	0,02869	0,01639
85	0,19815	0,50358	0,09194	0,02905	0,01691
90	0,19958	0,50968	0,09354	0,02936	0,01734
95	0,19925	0,51271	0,09451	0,02958	0,01768
100	0,19669	0,51244	0,09445	0,02952	0,01795

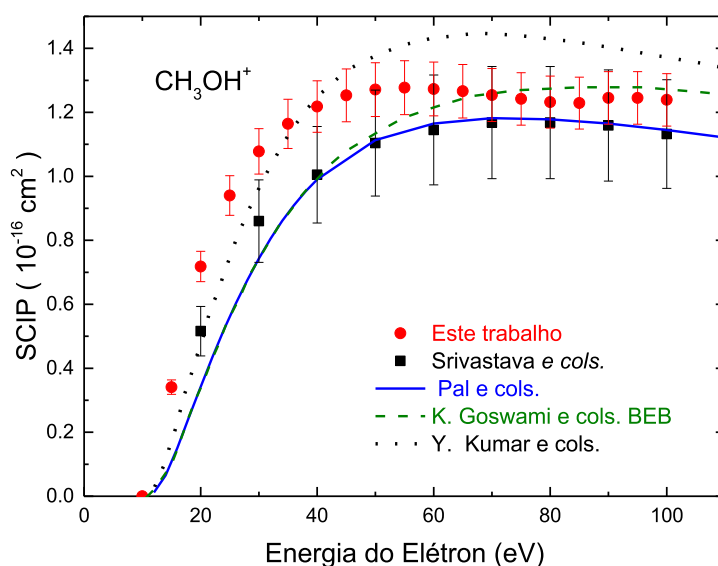


Figura 4.5: Seção de choque de ionização parcial (SCIP) para o CH₃OH⁺ produzido por impacto de elétron com o metanol. Os dados experimentais são representados como símbolos e teórico como linha.

As $SCIP_{absoluta}$'s para massas individuais, registradas neste trabalho, estão em acordo com os resultados teórico e experimental da literatura para a maioria das massas formadas pelo impacto de elétrons com metanol. No caso da massa 28 u.m.a., atribuída ao CO⁺, tanto a previsão teórica Pal [31], usando uma formulação semi-empírica Jain-Khare, quanto os resultados obtidos por Kumar *e cols.* [35] são muito menores do que ambos os resultados experimentais, enquanto que as previsões pelo método m-BEB publicadas por Goswami *e cols.* [36], encontram-se em excelente acordo com o presente registro experimental (figura 4.9). Além disso, nossos resultados apresentaram uma incerteza relativamente alta, o que pode indicar que a maior parte da intensidade observada para esta massa é devido à decomposição térmica do metanol pelo filamento quente, e não pela ionização dissociativa, não desprezando, ainda, a possibilidade de uma pequena contaminação com nitrogênio na linha de gás. Devido ao alto valor de incerteza da contribuição deste íon para o espectro de massa do metanol os resultados obtidos para esta massa são considerados menos confiáveis que os demais resultados deste estudo, apresentando, desta forma, um indicativo para o valor real da SCIP para a massa 28 u.m.a. no processo de fragmentação do metanol.

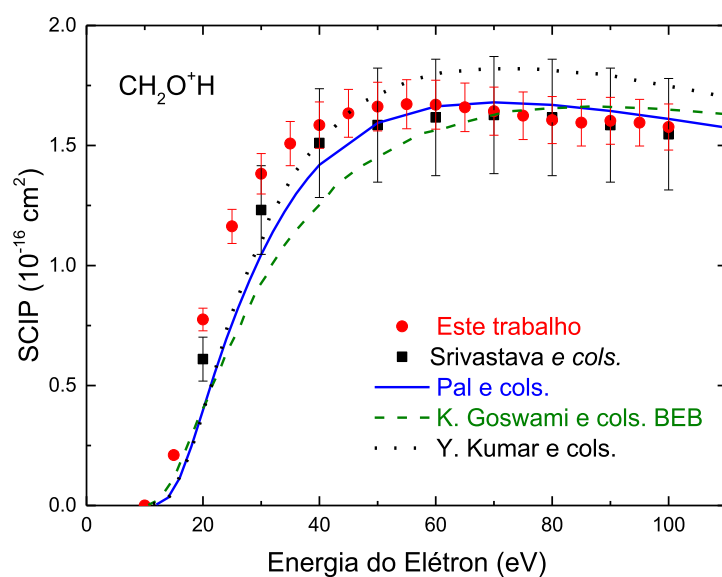


Figura 4.6: Seção de choque de ionização parcial (SCIP) para o $\text{CH}_2\text{O}^+\text{H}$ produzido por impacto de elétron com o metanol. Os dados experimentais são representados como símbolos e teórico como linha.

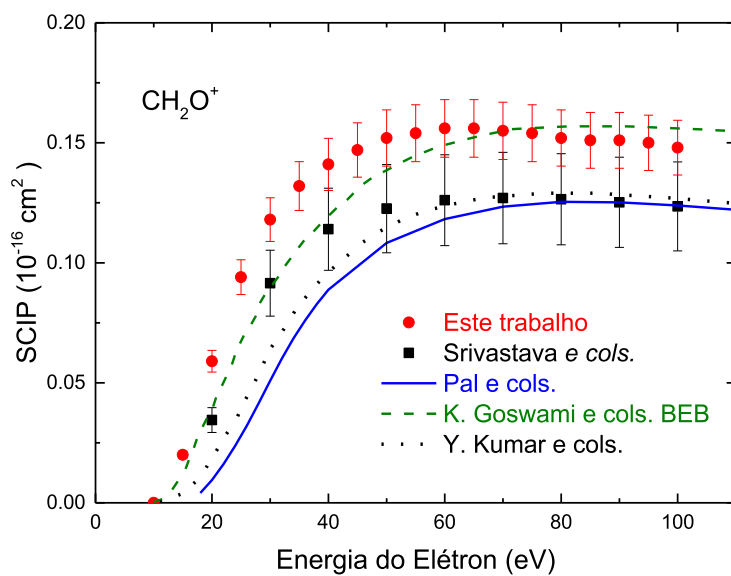


Figura 4.7: Seção de choque de ionização parcial (SCIP) para o CH_2O^+ produzido por impacto de elétron com o metanol. Os dados experimentais são representados como símbolos e teórico como linha.

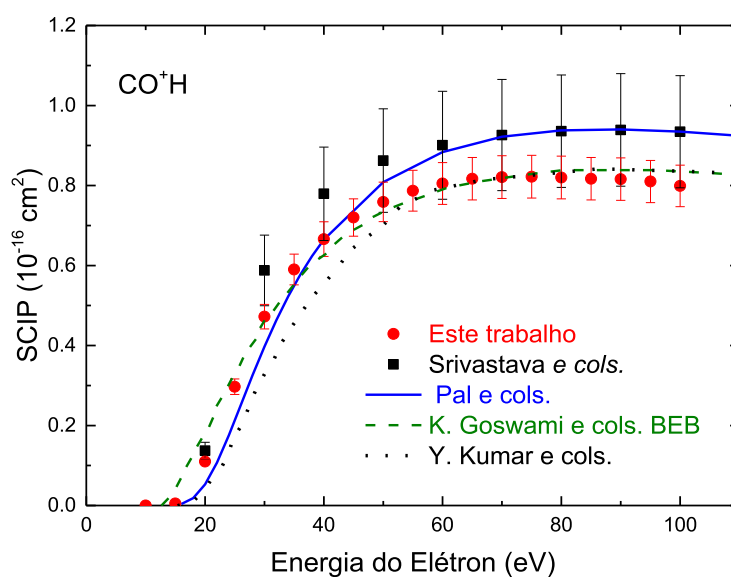


Figura 4.8: Seção de choque de ionização parcial (SCIP) para o CO⁺H produzido por impacto de elétron com o metanol. Os dados experimentais são representados como símbolos e teórico como linha.

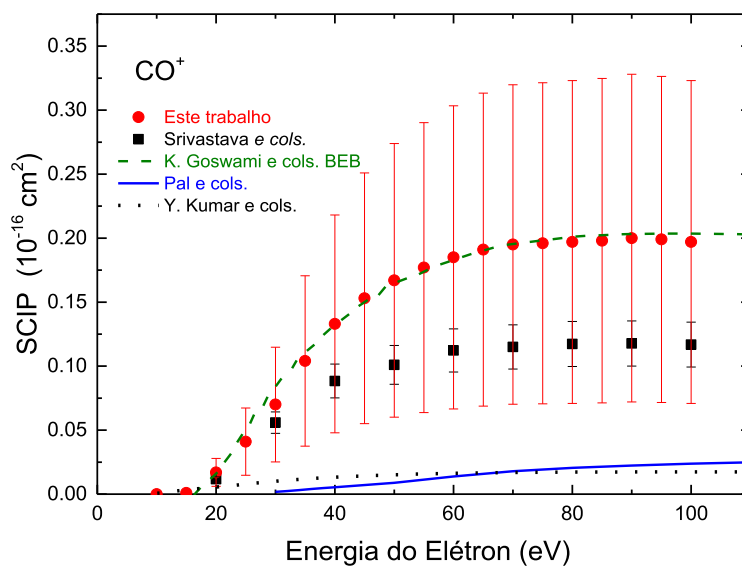


Figura 4.9: Seção de choque de ionização parcial (SCIP) para o CO⁺ produzido por impacto de elétron com o metanol. Os dados experimentais são representados como símbolos e teórico como linha.

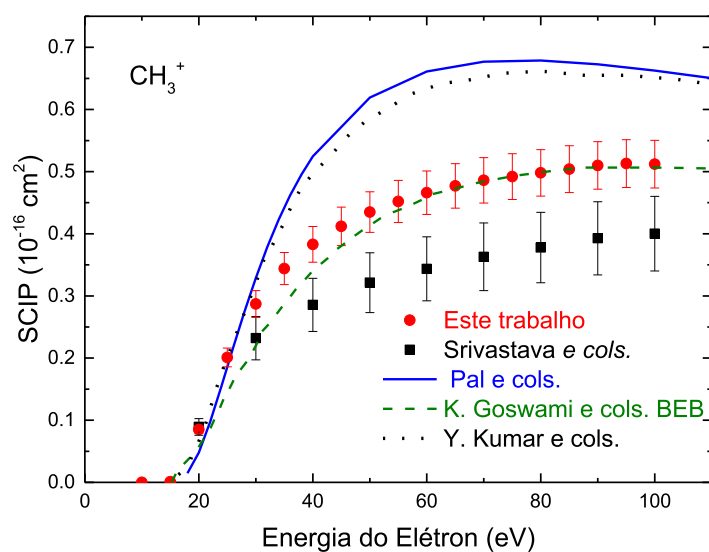


Figura 4.10: Seção de choque de ionização parcial (SCIP) para o CH₃⁺ produzido por impacto de elétron com o metanol. Os dados experimentais são representados como símbolos e teórico como linha.

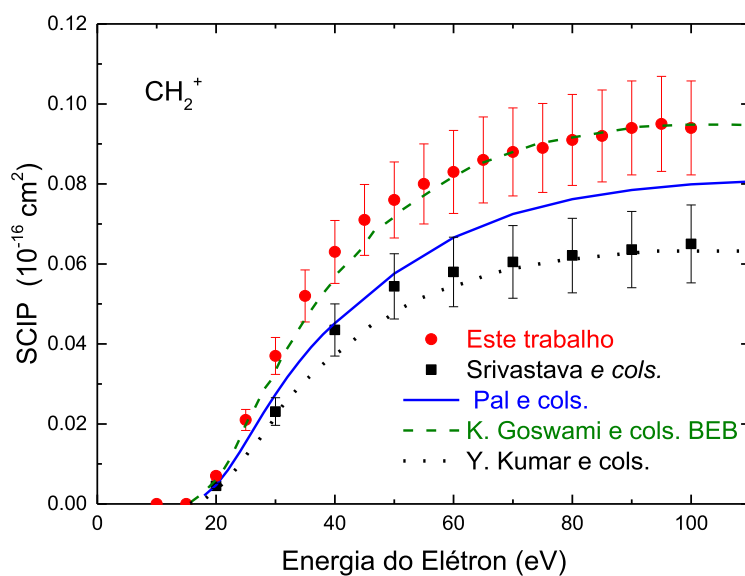


Figura 4.11: Seção de choque de ionização parcial (SCIP) para o CH₂⁺ produzido por impacto de elétron com o metanol. Os dados experimentais são representados como símbolos e teórico como linha.

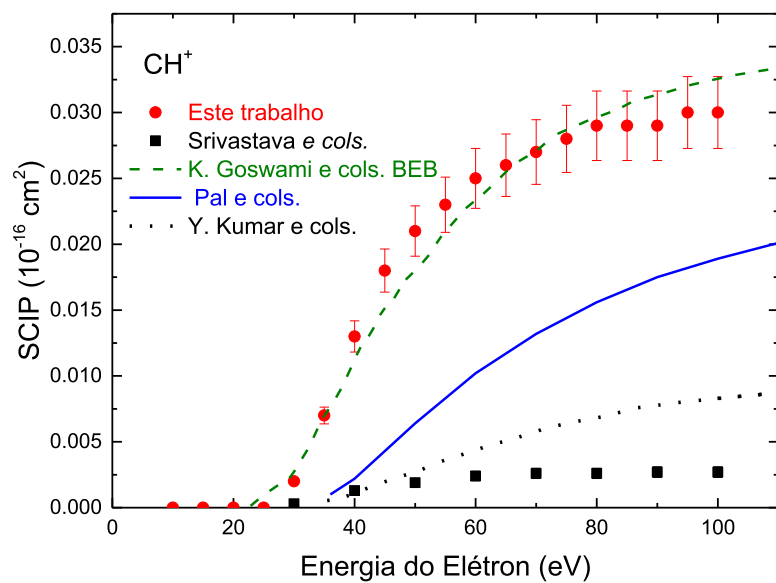


Figura 4.12: Seção de choque de ionização parcial (SCIP) para o CH⁺ produzido por impacto de elétron com o metanol. Os dados experimentais são representados como símbolos e teórico como linha.

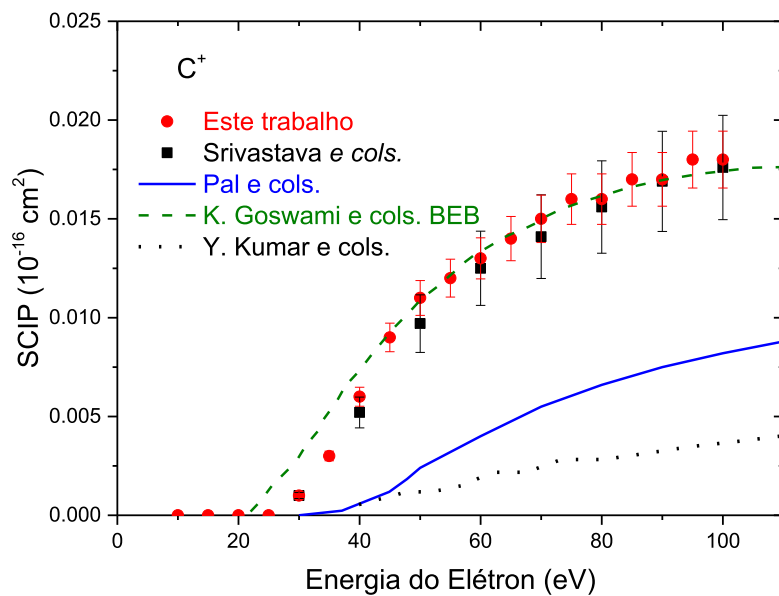


Figura 4.13: Seção de choque de ionização parcial (SCIP) para o C⁺ produzido por impacto de elétron com o metanol. Os dados experimentais são representados como símbolos e teórico como linha.

As Figuras 4.14 e 4.15 apresentam os valores de $SCIP_{absoluta}$'s que correspondem à soma dos valores para massas dos grupos de íons designados por CH_nO^+ e $CH_n + H_nO^+$, respectivamente. Estes gráficos foram feitos para permitir um comparativo entre os resultados experimentais e teóricos, das figuras 4.5 a 4.13, com os registros experimentais de Rejoub *e cols.* [8], que apresentaram uma resolução limitada para a produção de $SCIP$'s.

O grupo CH_nO^+ é composto pelas massas 28-32 u.m.a. Neste grupo existe uma boa concordância entre os dados da literatura e os obtidos neste trabalho, embora nossos resultados apresentem uma maior magnitude, mantendo-se, porém, dentro da faixa de incerteza dos resultados de Srivastava *e cols.* [29].

No grupo $CH_n + H_nO^+$, são apresentadas massas de 12-18 u.m.a. para Rejoub *e cols.* [8], mas apenas as massas de 12-15 u.m.a. para o presente trabalho e de Srivastava *e cols.* [29]. Isto se deve ao fato de que em nosso estudo, assim como no trabalho de de Srivastava *e cols.* [29], não foram considerados as $SCIP$'s para massas de 16-18 u.m.a., já os cálculos realizados por Pal [31] consideram apenas os cátions OH^+ , CH_3^+ , CH_2^+ , CH^+ e C^+ . Apesar da diferença nas magnitudes, justificada, anteriormente, pela ausência de cátions, existe uma boa concordância qualitativa entre os vários conjuntos de dados em relação a forma da curva de $SCIP$.

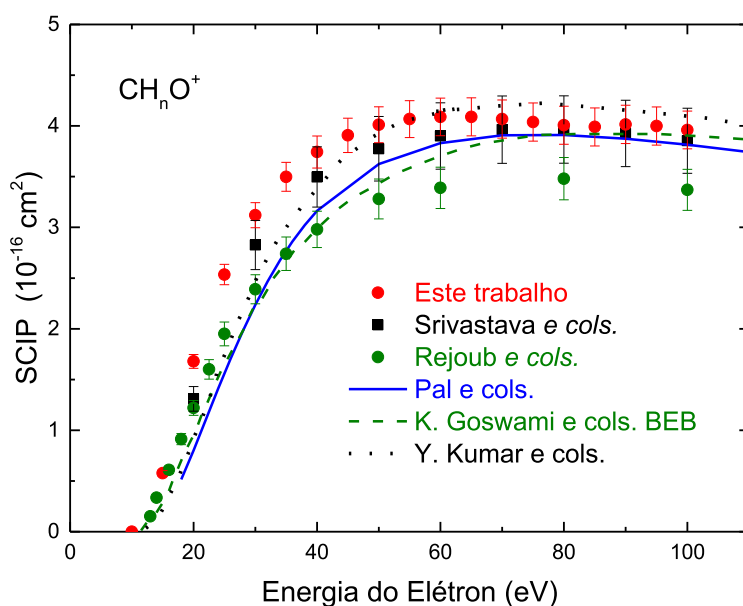


Figura 4.14: Soma das seções de choque de ionização parcial ($SCIP$) correspondentes as medidas de Rejoub *e cols.* [8] para massa de 28-32 u.m.a..

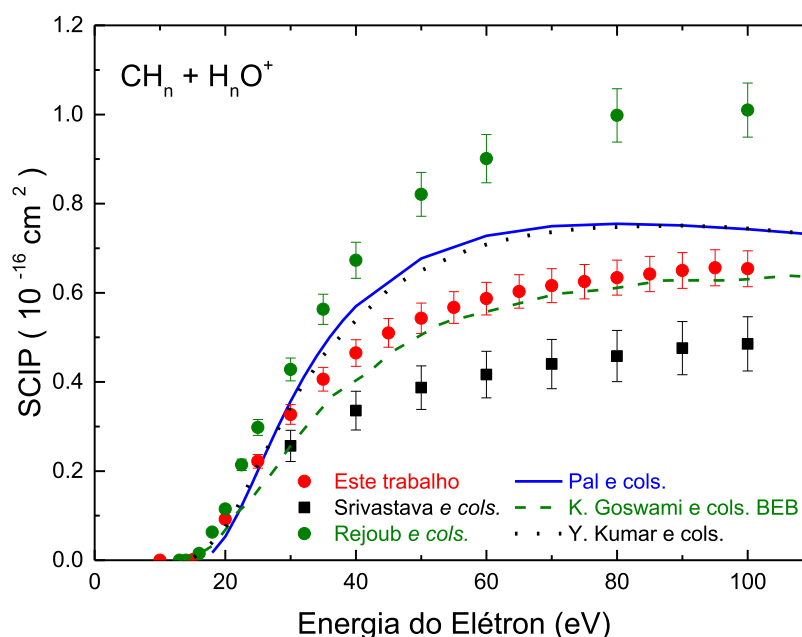


Figura 4.15: Soma das seções de choque de ionização parcial (SCIP) correspondentes as medidas de Rejoub *e cols.* [8] para massas de 12-18 u.m.a..

Na Figura 4.16 é apresentada uma comparação entre os resultados deste trabalho e valores teóricos e experimentais da literatura para a SCIT do metanol. A SCIT obtida neste estudo apresenta boa concordância com os resultados experimentais de Rejoub *e cols.* [8] e Srivastava *e cols.* [29]. É possível notar que a presente SCIT, apresenta uma taxa de diminuição ligeiramente maior do que as outras, para energias acima de 60 eV. No entanto, este comportamento pode ser explicado pela não inclusão da contribuição dos íons H⁺ e H₂⁺. Esses íons, como visto nos trabalhos de Rejoub *e cols.* [8], Srivastava *e cols.* [29] e Pal [31] apresentam uma contribuição para SCIT que atua principalmente para as energias mais altas. Todas as curvas teóricas apresentam uma concordância aceitável com nosso dado experimental. Mas as previsões do cálculo usando o método SCOP(*Spherical complex optical potential*) de VinodKumar *e cols.* [32], é a que apresenta melhor concordância com dados aqui apresentados. Este resultado só apresenta um desvio para energias acima de 60 eV, onde já é esperado que a SCIT apresente valor menor devido a omissão de fragmentos na obtenção de nossa curva de SCIT.

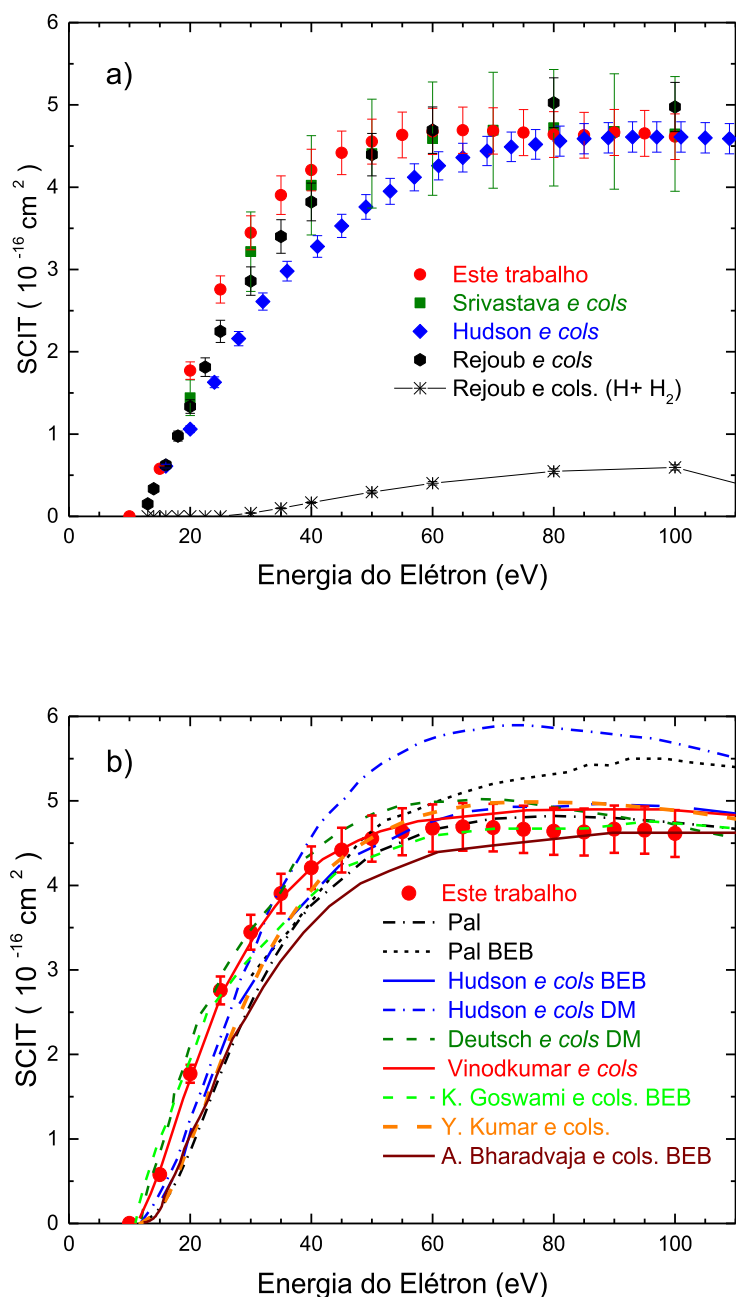


Figura 4.16: Seção de choque de ionização total (SCIT) para o metanol. a) mostra uma comparação entre os presentes resultados com os dados experimentais enquanto b) mostra uma comparação dos mesmos resultados com os dados teóricos. Em adição são mostrados valores de SCIP para $H^+ + H_2^+$ de Rejoub *e cols.* [8], para demonstrar que o decrescimento apresentado para energias mais altas é devido a omissão destes valores no presente trabalho.

4.2- Estudo da fragmentação do etanol

O etanol (C_2H_6O), também conhecido como álcool etílico, tem sua produção conhecida desde a antiguidade, sendo produzido pela fermentação de grãos e açúcar. O etanol é utilizado na fabricação de perfumes e bebidas alcoólicas; como combustível e

como solvente para resinas, gorduras, óleos, ácidos graxos e hidrocarbonetos, entre outros.

Historicamente, esse álcool primário foi o primeiro combustível a ser utilizado em motores a combustão interna, sendo usado no motor construído por Nikolaus Otto em 1867. Embora esse combustível se destacasse pela eficiência e custo, a sua baixa produção fez com que ele perdesse espaço para a gasolina durante expansão nas atividades petrolíferas (1950 a 1960), tornando a gasolina o principal combustível automotivo [69, 70]. Nas últimas décadas, devido às crises do petróleo, em 1973 e 1979, aliadas a questões ambientais, houve um crescente movimento em busca de fontes renováveis de energia. No Brasil, por exemplo, a produção de etanol vem se desenvolvendo grandemente desde 1975, com a criação do Proálcool, sendo este combustível obtido, principalmente, através da cana de açúcar no Brasil e do milho nos EUA. A fórmula estrutural e espacial do etanol são mostradas na figura 4.17, sendo algumas de suas propriedades físico-químicas listadas na tabela 4.4.

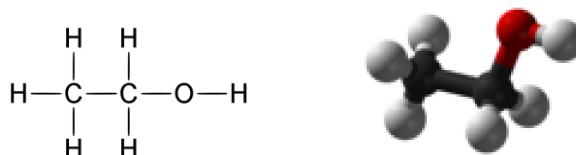


Figura 4.17: Fórmula estrutural e modelo espacial para o etanol.

Tabela 4.4: Características físico-químicas do metanol [71].

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

4.2.1- Condições experimentais para o estudo do etanol

A amostra de etanol utilizado nesse estudo apresenta uma pureza de 95,0% (Sigma-Aldrich [67]), sendo submetida ao processo de purificação, descrito no item 3.6, antes da aquisição de dados. A amostra foi mantida à temperatura ambiente de 22° C e sua pressão de vapor foi determinada através da equação de Antoine, usando os parâmetros $A = 5,37229$, $B = 1670,409$ e $C = -40,191$ para o etanol [59].

$$P = 10^{\left(5,37229 - \frac{1670,409}{295,15 + (-40,191)}\right)} \approx 0,06616 \text{ bar} = 49,62 \text{ torr} \quad (4.5)$$

A amostra de etanol foi introduzida no interior da câmara de alto vácuo a partir da linha de gás (mantida a 40°C) por uma válvula agulha, limitando o fluxo do vapor entre linha de gás, com pressão de aproximadamente 50 torr, para um fluxo contínuo elevando a pressão interna da câmara de $2,0 \times 10^{-7}$ torr para pressões fixas, cujos valores variaram entre $1,0 \times 10^{-6}$ torr a $1,5 \times 10^{-6}$ torr. Todos os dados foram coletados com uma corrente de emissão de 20 μA e as energias dos elétrons especificadas em cada processo, como descrito no capítulo 3.

4.2.2- Espectro de Massas (EM)

Os EM's do etanol, das figuras 4.18 e 4.19, foram adquiridos utilizando as mesmas formas de varredura anteriormente apresentadas, mantendo a energia dos elétrons em 70 eV. Na Figura 4.18 é apresentado o resultado de uma varredura na razão massa/carga de 10,0 – 50,0 u.m.a., com um passo de 0,01 u.m.a.. O EM registrado na figura 4.18 corresponde ao terceiro ciclo de varredura contendo um total de 4001 pontos experimentais. Neste caso, após a verificação do posicionamento dos picos na figura 4.18, foi aplicado o fator de correção da escala de massa de 0,2 u.m.a., como apresentado no capítulo 3.

O EM da figura 4.19 foi adquirido pelo registro de EM_{BG} e EM_{sinal} em diferentes dias, utilizando o passo de 1 u.m.a. na faixa de 1,2 – 50,2 u.m.a., sendo posteriormente submetidos aos procedimentos de análise de dados do item 3.8. Os resultados deste procedimento estão registrados na figura 4.19 e na tabela 4.5.

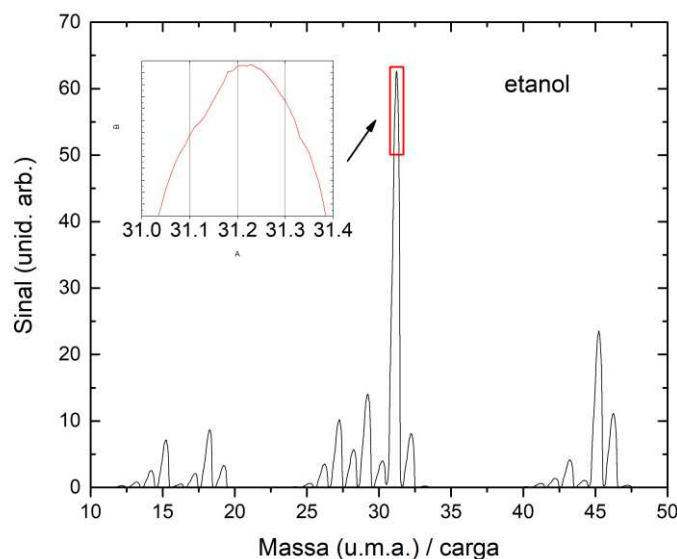


Figura 4.18. Espectro de massa do etanol para energia de 70 eV e passo de 0,01 u.m.a..

Assim como no espectro do metanol o pico com maior intensidade observada para o EM do etanol é o cátion de massa 31 u.m.a., atribuído ao íon oxônio $\text{CH}_2\text{O}^+\text{H}$, cuja presença é basicamente um diagnóstico de álcoois primários. Os cátions com massas de 45 a 41 u.m.a. são atribuídos a remoção sucessiva de átomos de hidrogênio a partir do íon pai (46 u.m.a.), cuja formação está, provavelmente, ligada à remoção de um elétron desemparelhado do átomo de oxigênio que possui menor potencial de ionização. O cátion M-1(45 u.m.a.) é atribuído ao $\text{CH}_3\text{CHO}^+\text{H}$ estabilizado por ressonância, enquanto o íon 44 u.m.a. pode ser o íon acetaldeído ou etanol. O cátion de massa 29 u.m.a. pode ser CO^+H ou C_2H_5^+ , enquanto o cátion de 28 u.m.a. pode ser CO^+ ou C_2H_4^+ . A série de massas de 27 a 24 u.m.a. corresponde a perda sucessiva de átomos de hidrogênio a partir do C_2H_4^+ . Novamente, os picos 19-17 u.m.a., 15-12 u.m.a., 2 u.m.a. e 1 u.m.a. podem ser identificados como H_3O^+ , H_2O^+ , OH^+ , CH_3^+ , CH_2^+ , CH^+ , C^+ , H_2^+ e H^+ , respectivamente. Finalmente, como no metanol, a presença da massa 47 u.m.a (M+1) é consistente com abundância isotópica do ^{13}C .

Os dados obtidos por Friedel *e cols.* [46] apresenta uma boa concordância com os presentes resultado do etanol, sendo consideravelmente menor para a massa 18 u.m.a. e 32 u.m.a.(figura 4.20). Já os dados de Szot *e cols.* [44] tem uma melhor concordância para as massas de 15 u.m.a., 26 u.m.a., 27 u.m.a., 30 u.m.a., 32 u.m.a., 42 u.m.a. e 45 u.m.a., e uma maior diferença para as massas 28 u.m.a. e 43 u.m.a. (figura 4.20).

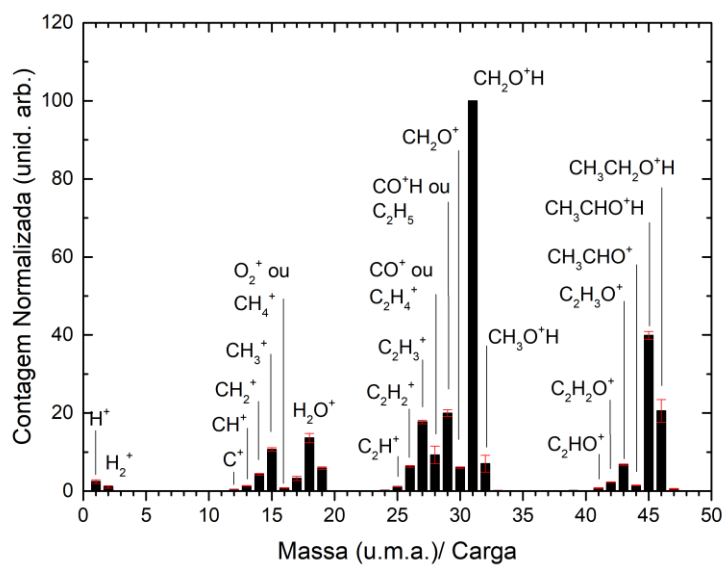


Figura 4.19. Espectro de massa relativo ao pico mais intenso do etanol para energia de 70 eV e passo de 1 u.m.a..

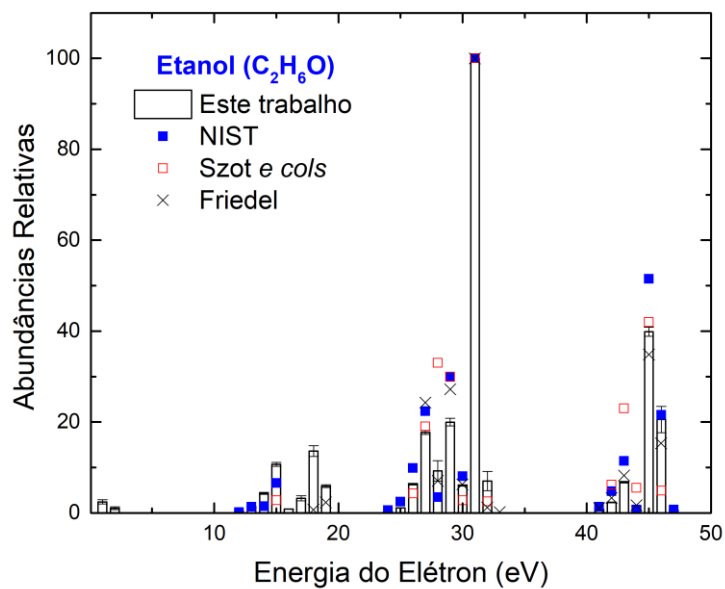


Figura 4.20. Espectro de massa relativo ao pico mais intenso do etanol para energia de 70 eV e passo de 1 u.m.a..

Tabela 4.5. Abundâncias relativas de cátions gerados pelo impacto de elétrons com o etanol usando a energia de 70 eV. As abundâncias relativas são expressas com respeito ao pico mais intenso, de massa igual 31 u.m.a., sendo determinados pelo cálculo da média dos resultados experimentais e os erros correspondendo ao desvio padrão da média. Também são apresentados dados presentes na literatura em comparação com os nossos resultados, assim como a contribuição do sinal de fundo para o sinal.

Id. do Cátions	m	Presente trabalho			NIST [59]	Szot <i>e cols.</i> [44]	Friedel <i>e cols.</i> [46]
		Ab.	Erro	% Sinal de Fundo			
H ⁺	1	2,42	0,47	12,70			
H ₂ ⁺	2	1,07	0,31	8,30			
C ⁺	12	0,43	0,02	0,07	0,2		
CH ⁺	13	1,37	0,07	0,14	1,39		
CH ₂ ⁺	14	4,29	0,21	0,45	1,45		
CH ₃ ⁺	15	10,69	0,45	0,22	6,6	2,77	
CH ₄ ⁺ ou O ⁺	16	0,83	0,04	4,7			
OH ⁺	17	3,23	0,54	20			
H ₂ O ⁺	18	13,60	1,18	22			0.70
H ₃ O ⁺	19	5,89	0,30	0,16			2.34
C ₂ ⁺	24	0,20	0,01	0	0,6		
C ₂ H ⁺	25	1,13	0,04	0,09	2,5		
C ₂ H ₂ ⁺	26	6,35	0,19	0,17	9,85	4,26	
C ₂ H ₃ ⁺	27	17,71	0,43	0,21	22,4	19	24.26
CO ⁺ ou C ₂ H ₄ ⁺	28	9,25	2,26	3,68	3,45	33	7.04
COH ⁺ ou C ₂ H ₅ ⁺	29	19,98	0,82	0,4	29,9	30	27.22
CH ₂ O ⁺ ou C ₂ H ₆ ⁺	30	6,05	0,15	0,12	8,1	2,77	6.30
CH ₃ O ⁺	31	100	0,00	0,01	100	100	100
CH ₄ O ⁺	32	7,02	2,14	1,38		2,56	1.21
C ₂ HO ⁺	41	0,78	0,10	11,33	1,37		1.05
C ₂ H ₂ O ⁺	42	2,32	0,07	0,96	4,75	6,18	3.34
C ₂ H ₃ O ⁺	43	6,79	0,18	1,43	11,45	23	8.22
C ₂ H ₄ O ⁺	44	1,51	0,05	1,87	0,75	5,54	1.67
C ₂ H ₅ O ⁺	45	39,89	0,99	0,01	51,5	42	34.83
C ₂ H ₆ O ⁺	46	20,56	2,89	0,01	21,6	4,9	15.30
¹² C ¹³ CH ₆ O ⁺	47	0,60	0,08	0,12	0,73		

4.2.3- Seções de Choque de Ionização Parcial (SCIP) e Total (SCIT)

As curvas de SCIP's para 20 cátions formados com massas 12-16 u.m.a., 24-32 u.m.a. e 41-46 u.m.a., foram adquiridas e normalizadas para escala relativa, seguindo os procedimentos do capítulo 3. Esses íons correspondem a 90% do total de cátions medidos no EM do etanol. Como antes, não foram incluídos nas medidas de SCIP os cátions H⁺, H₂⁺, por ser difícil garantir a precisão dos dados para massas leves ao utilizar um equipamento para massas mais elevadas [25], sendo também desconsideradas as medidas de SCIP para H₂O⁺ e HO⁺.

As curvas de SCIP's e SCIT relativas foram normalizadas para a escala absoluta através da normalização da soma das intensidades relativas, dos 20 cátions citados, no EM do etanol para corresponder a 90% da SCIT(70 eV) atribuída a Rejoub *e cols* [8]. Novamente, a SCIT(70 eV) de Rejoub *e cols.* [8] foi obtida pela aplicação da interpolação

apresentada na equação 4.3 aos valores de SCIPg do etanol. Desta forma, as curvas de SCIP_{absoluta}'s e SCIT_{absoluta} foram obtidas aplicando o fator de normalização F_{N2} aos respectivos valores,

$$F_{N2} = 0,90 \times \frac{SCIT_{(70\text{ eV})Rejoub}}{SCIT_{(70\text{ eV})Rel}} \quad (4.6)$$

em que $SCIT_{(70\text{ eV})Rel}$ corresponde à soma das vinte $SCIP_{(70\text{ eV})Rel}$'s do etanol.

Os valores de SCIP_{absoluta}'s individuais do etanol estão resumidas nas Figuras 4.21 a 4.25 e na Tabela 4.6. Pelo que sabemos os resultados individuais aqui apresentados, não possuem similares na literatura para comparação.

Tabela 4.6. Valores de seções de choque de ionização parcial absolutas ($\times 10^{-16} \text{ cm}^2$) medidas para o espalhamento do etanol. As incertezas registradas na tabela levam em conta a propagação dos erros do espectro de massa e Rejoub *e cols.* [8], no processo de normalização.

Energia do elétron (eV)	Total (6%)	46 CH ₃ CH ₂ O ⁺ H (15%)	45 CH ₃ CHO ⁺ H (6%)	44 CH ₃ CHO ⁺ (7%)	43 C ₂ H ₃ O ⁺ (7%)	42 C ₂ H ₂ O ⁺ (7%)	41 C ₂ HO ⁺ (14%)
10	0,00002	0,00001	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000
15	0,82899	0,14686	0,24212	0,00780	0,00322	0,00062	0,00007
20	2,75207	0,30825	0,62578	0,01915	0,03273	0,00199	0,00028
25	4,30381	0,40862	0,85387	0,02905	0,08484	0,00912	0,00089
30	5,36054	0,47115	0,97428	0,03555	0,13092	0,02594	0,00301
35	6,04882	0,51034	1,03863	0,03885	0,15731	0,04252	0,00769
40	6,48727	0,53473	1,07630	0,04088	0,17174	0,05217	0,01249
45	6,76252	0,55003	1,09730	0,04187	0,17979	0,05762	0,01575
50	6,92922	0,56002	1,10897	0,04229	0,18379	0,06088	0,01750
55	7,02091	0,56499	1,11047	0,04241	0,18662	0,06250	0,01916
60	7,07047	0,56703	1,10939	0,04235	0,18758	0,06376	0,02027
65	7,08743	0,56734	1,10475	0,04216	0,18759	0,06404	0,02097
70	7,07940	0,56591	1,09822	0,04165	0,18685	0,06382	0,02139
75	7,05124	0,56448	1,09033	0,04121	0,18512	0,06333	0,02151
80	7,00523	0,56163	1,08045	0,04087	0,18331	0,06260	0,02156
85	6,94740	0,55659	1,06951	0,04044	0,18154	0,06167	0,02147
90	6,88448	0,55122	1,05802	0,03983	0,17922	0,06055	0,02106
95	6,81534	0,54408	1,04598	0,03911	0,17667	0,05950	0,02083
100	6,73473	0,53589	1,03075	0,03862	0,17479	0,05847	0,02051

Tabela 4.6. (Continuação)

Energia do elétron (eV)	32	31	30	29	28	27	26
	CH ₃ O ⁺ H (31%)	CH ₂ O ⁺ H (6%)	CH ₂ O ⁺ (6%)	CO ⁺ H ou C ₂ H ₅ ⁺ (7%)	CO ⁺ ou C ₂ H ₄ ⁺ (25%)	C ₂ H ₃ ⁺ (6%)	C ₂ H ₂ ⁺ (7%)
10	0,00000	0,00000	0,00000	0,00001	0,00000	0,00000	0,00000
15	0,04086	0,33668	0,01710	0,01016	0,01575	0,00078	0,00584
20	0,09635	1,29386	0,06853	0,10729	0,07387	0,07494	0,02368
25	0,13121	1,96700	0,11045	0,23318	0,13314	0,20791	0,04546
30	0,15358	2,33150	0,13767	0,34452	0,17931	0,31772	0,07302
35	0,16757	2,52855	0,15278	0,42468	0,20992	0,38862	0,10578
40	0,17699	2,63926	0,16081	0,47637	0,22942	0,43170	0,13319
45	0,18362	2,70398	0,16559	0,50881	0,24276	0,45764	0,15112
50	0,18784	2,74040	0,16779	0,52842	0,24914	0,47369	0,16231
55	0,19079	2,75522	0,16840	0,53988	0,25427	0,48268	0,16868
60	0,19207	2,76222	0,16854	0,54668	0,25583	0,48707	0,17239
65	0,19297	2,76079	0,16740	0,54955	0,25609	0,48856	0,17430
70	0,19331	2,75309	0,16646	0,55007	0,25477	0,48760	0,17483
75	0,19353	2,74036	0,16477	0,54726	0,25274	0,48437	0,17440
80	0,19353	2,72333	0,16320	0,54344	0,24927	0,47890	0,17254
85	0,19273	2,70373	0,16126	0,53950	0,24603	0,47236	0,17020
90	0,19160	2,68644	0,15953	0,53360	0,24236	0,46533	0,16706
95	0,19097	2,66778	0,15791	0,52738	0,23885	0,45807	0,16383
100	0,18961	2,64446	0,15592	0,51989	0,23515	0,44985	0,16043

Tabela 4.6. (Continuação)

Energia do elétron (eV)	25	24	16	15	14	13	12
	C ₂ H ⁺ (7%)	C ₂ ⁺ (8%)	O ₂ ⁺ ou CH ₄ ⁺ (8%)	CH ₃ ⁺ (7%)	CH ₂ ⁺ (8%)	CH ⁺ (8%)	C ⁺ (8%)
10	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000
15	0,00000	0,00000	0,00043	0,00067	0,00002	0,00000	0,00000
20	0,00044	0,00000	0,00339	0,02004	0,00148	0,00002	0,00000
25	0,00255	0,00008	0,00756	0,07340	0,00524	0,00019	0,00006
30	0,00442	0,00053	0,01181	0,14512	0,01861	0,00147	0,00041
35	0,00794	0,00103	0,01502	0,19966	0,04442	0,00609	0,00145
40	0,01342	0,00162	0,01712	0,23422	0,06823	0,01336	0,00323
45	0,01898	0,00235	0,01883	0,25622	0,08468	0,02031	0,00526
50	0,02337	0,00317	0,02003	0,27077	0,09604	0,02563	0,00716
55	0,02637	0,00397	0,02098	0,28093	0,10429	0,02963	0,00865
60	0,02841	0,00463	0,02160	0,28749	0,11036	0,03298	0,00981
65	0,03005	0,00510	0,02222	0,29199	0,11500	0,03562	0,01095
70	0,03121	0,00557	0,02252	0,29437	0,11812	0,03781	0,01182
75	0,03206	0,00600	0,02270	0,29494	0,12007	0,03942	0,01266
80	0,03254	0,00635	0,02292	0,29379	0,12087	0,04076	0,01337
85	0,03286	0,00670	0,02299	0,29143	0,12078	0,04157	0,01404
90	0,03277	0,00692	0,02294	0,28904	0,12021	0,04230	0,01448
95	0,03240	0,00712	0,02293	0,28526	0,11932	0,04242	0,01492
100	0,03192	0,00722	0,02274	0,28233	0,11825	0,04268	0,01524

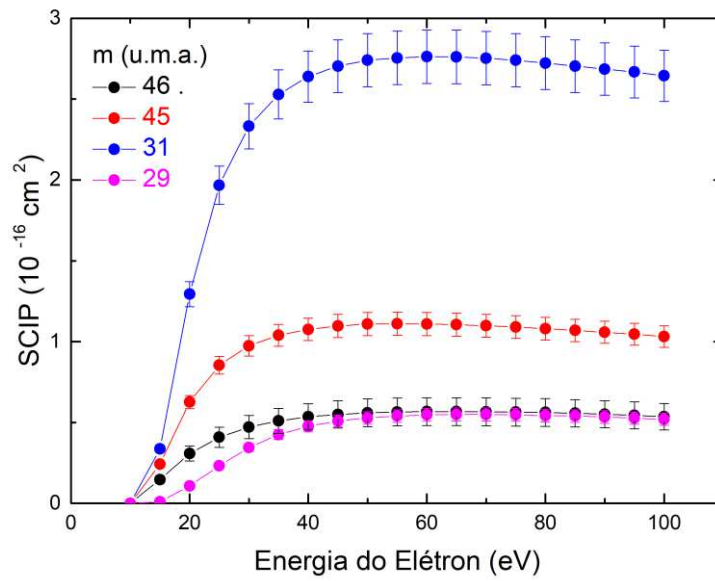


Figura 4.21: Seções de choque de ionização Parcial (SCIP's) para cátions individuais de acordo com as massas.

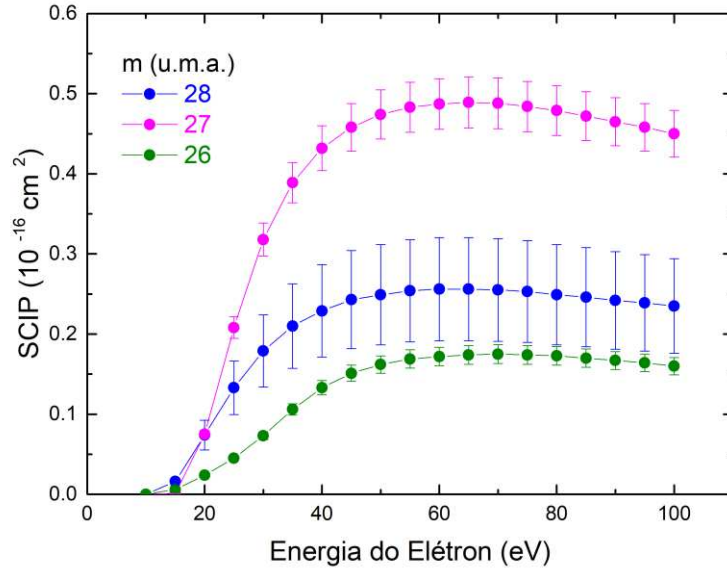


Figura 4.22: Seções de choque de ionização Parcial (SCIP's) para cátions individuais de acordo com as massas.

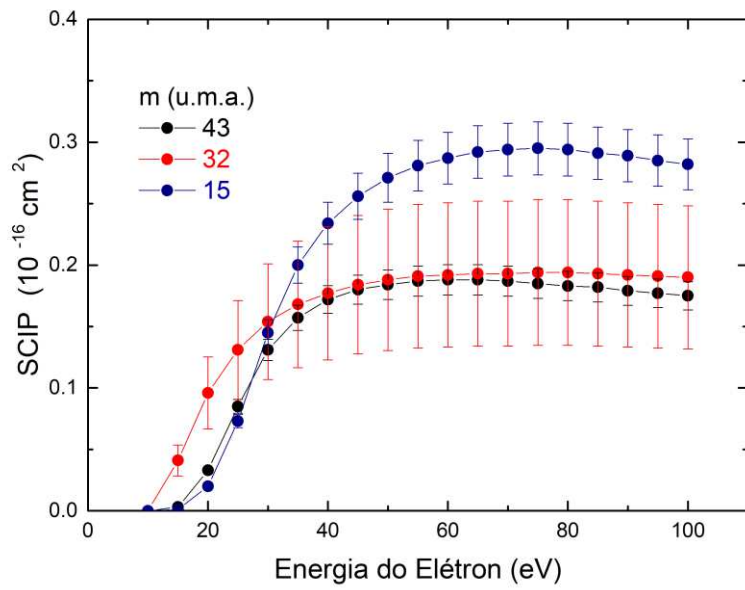


Figura 4.23: Seções de choque de ionização Parcial (SCIP's) para cátions individuais de acordo com as massas.

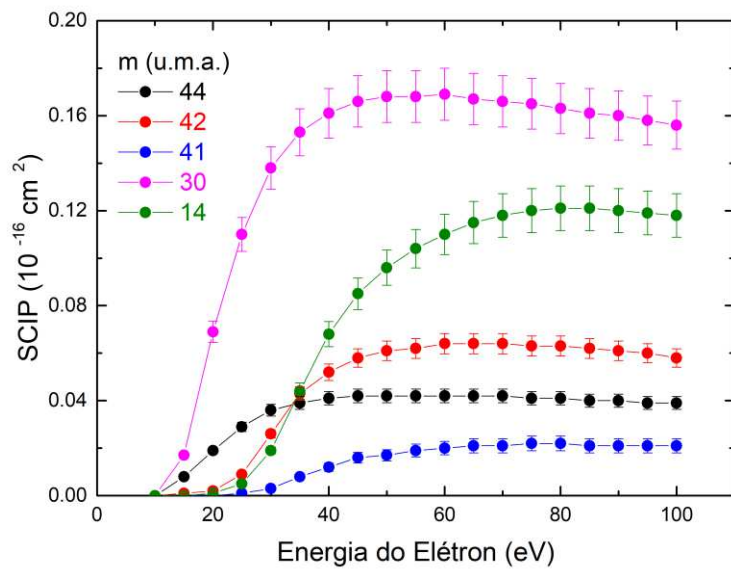


Figura 4.24: Seções de choque de ionização Parcial (SCIP's) para cátions individuais de acordo com as massas.

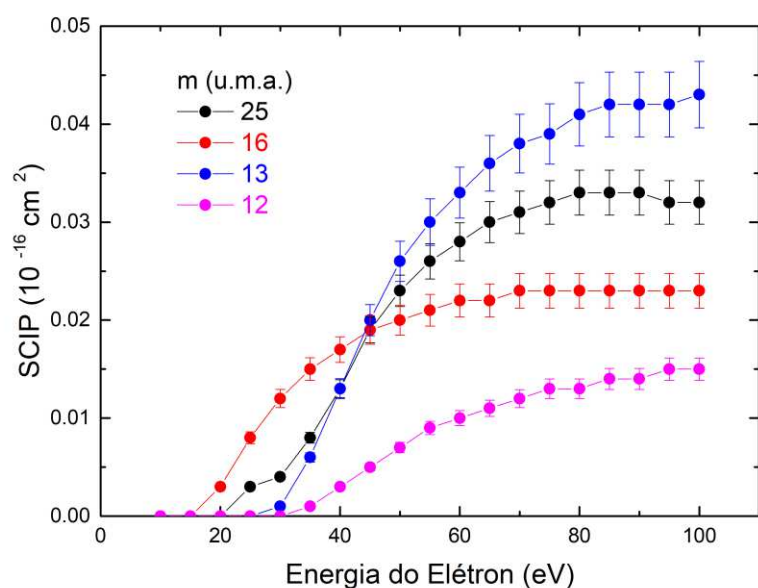


Figura 4.25: Seções de choque de ionização Parcial (SCIP's) para cátions individuais de acordo as massas.

Na Figura 4.26 é apresentado a SCIP correspondente a soma das SCIP's individuais das massas 41-46 u.m.a., denominadas por $C_2H_nO^+$; enquanto que a Figura 4.27 apresenta a soma das SCIP's individuais das massas 24-32 u.m.a., denominada por $CH_nO^+ + C_2H_n^+$. Além destes resultados, um comparativo entre a SCIP de Rejoub *e cols.* [8], para as massas de 12-18 u.m.a. ($CH_n^+ + H_nO^+$), e o presente trabalho para as massas de 12-16 u.m.a., é apresentado na figura 4.28. Porém, como mencionado anteriormente, o presente trabalho não apresenta valores de SCIP para massas H_nO^+ . Os resultados aqui apresentados estão em excelente concordância com o os dados de Rejoub *e cols.* [8] para a soma das SCIP de $CH_nO^+ + C_2H_n^+$ que contém a maior parte da SCIT (~ 60%). Na figura 4.26 os presentes dados apresentam uma intensidade um pouco maior do que a registrada por Rejoub *e cols.* [8] para o grupo de massas mais pesadas, mas mantendo uma boa concordância. Finalmente, os presentes dados são significativamente menores para o grupo de massas mais leves, devido a não inclusão das massas H_nO^+ . Para avaliar a contribuição dos cátions de massas 17 a 19 u.m.a. nesse grupo de massas, tomamos a soma dos correspondentes dados do *EM* e efetuamos a normalização para escala absoluta, produzindo SCIP do grupo de cátions $CH_n^+ + H_nO^+$ para a energia de 70 eV, encontrando o valor de $1.07 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$. Na figura 4.28 é possível notar que a presente SCIP(70 eV) encontra-se em acordo com os resultados de Rejoub *e cols.* [8].

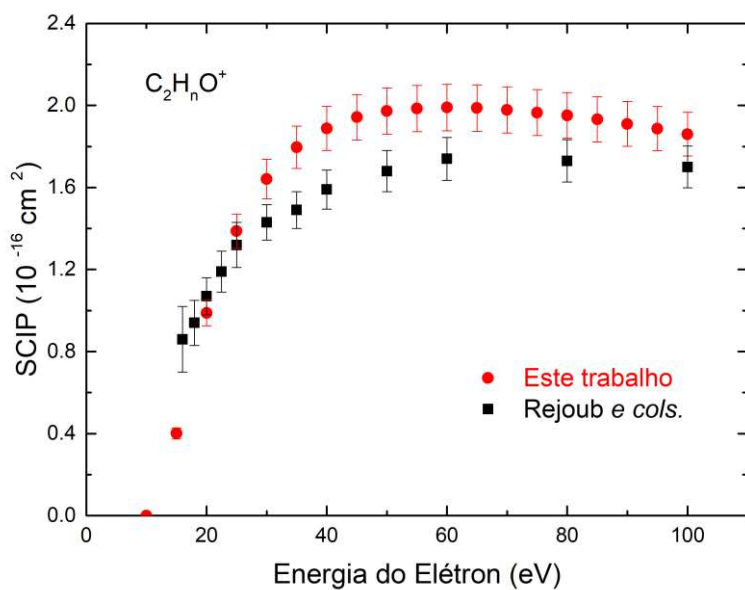


Figura 4.26: Seções de choque de ionização Parcial (SCIP) para soma de cátions de massas de 41-46 u.m.a. em comparação com os dados de Rejoub *e cols.* [8].

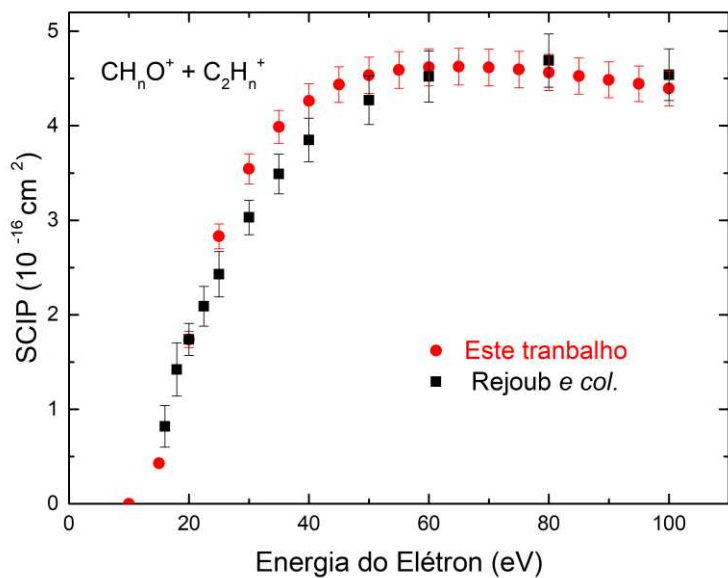


Figura 4.27: Seções de choque de ionização Parcial (SCIP) para soma de cátions de massas de 24-32 u.m.a. em comparação com os dados de Rejoub *e cols.* [8].

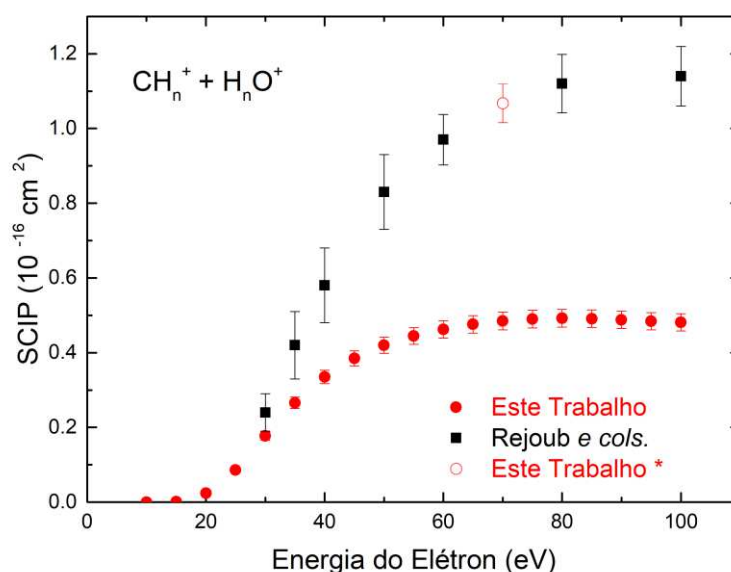


Figura 4.28: Seções de choque de ionização Parcial (SCIP) para soma de cátions de massas de 12-16 u.m.a. para o presente trabalho e 12-18 u.m.a. de Rejoub *e cols.* [8].

A Figura 4.29 apresenta uma comparação entre a presente SCIT e dados experimentais e teóricos presentes na literatura. Nesta comparação é possível notar uma boa concordância entre nossos resultados e os dados experimentais de Rejoub *e cols.* [8], para a faixa de energia de 10 a 60 eV. Como esperado nossos valores apresentam uma diminuição mais rápida do que os dados de Rejoub *e cols.* [8], devido a não consideração de fragmentos pequenos. Foi incluída na figura 4.29 as $SCIP_g$ que corresponde a produção dos cátions H^+ e H_2^+ de Rejoub *e cols.* [8], evidenciando a contribuição desses fragmentos para a SCIT em energias mais altas. Hudson *e cols.* [7] reportaram dados de SCIT's obtidos tanto teoricamente, através de cálculos de DM (*additivity method of Margreiter, Deutsch and Märk*) e BEB (*binary encounter Bethe method*), como experimentalmente. Os dados obtidos pelos cálculos de DM preveem valores significativamente maiores que os dados experimentais, enquanto nos cálculos de BEB, tanto de Hudson *e cols.* [7] quanto A. Bharadvaja *e cols.* [18], apresentam uma boa concordância em baixas energias, embora com magnitude inferior à dos outros resultados experimentais. Os cálculos de Vinodkumar *e cols.* [32] e Pal *e cols.* [48] também apresentaram uma boa concordância com os resultados experimentais obtidos por Rejoub *e cols.* [8] e uma excelente concordância com nossos resultados para baixas energias, porém desviando-se para valores acima de 50 eV. Os resultados de Y. Kumar *e cols.* [35], baseados na aproximação de onda plana de Born, apresentam uma boa concordância com o presente resultado experimental e os resultados de Rejoub *e cols.* [8].

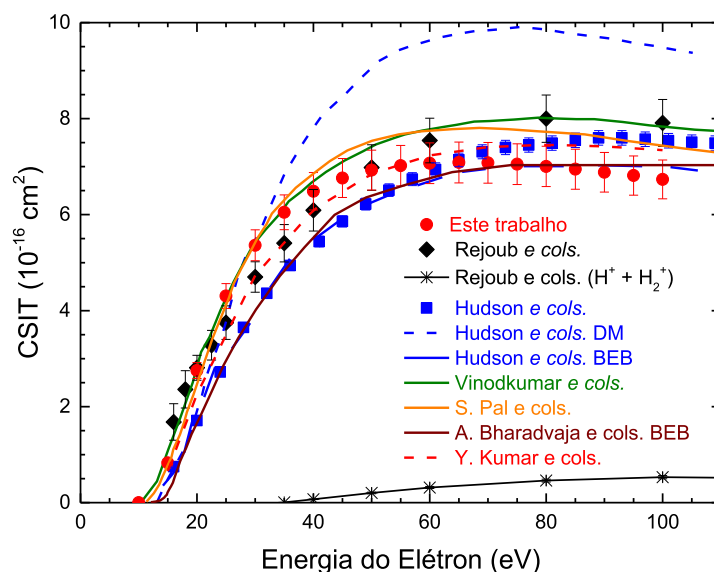


Figura 4.29: Seções de choque de ionização total (SCIT) em comparação com o presente trabalho. Os resultados experimentais são representados por símbolos, enquanto os teóricos são representados por linhas. Em adição são mostrados valores de SCIP para $H^+ + H_2^+$ de Rejoub *e cols.* [8], para demonstrar que o decréscimo apresentado para energias mais altas é devido a omissão destes valores no presente trabalho.

4.3- Estudo da fragmentação do 1-propanol

O 1-propanol (C_3H_8O) é um composto orgânico com três átomos de carbono e um grupo hidroxila (-OH) ligado ao carbono primário da extremidade, conforme ilustrado na fórmula estrutural e no modelo espacial da figura 4.30. Ele também é conhecido como propan-1-ol, n-propanol, álcool 1-propílico, álcool n-propílico ou simplesmente propanol, apresentado apenas um isômero, o 2-propanol. Esse álcool primário foi descoberto pelo químico francês Gustav Charles Bonaventure Chancel em 1853; sendo, em sua forma pura, um líquido incolor com odor forte e solúvel em água. Os vapores desse álcool são mais pesados do que o ar e altamente inflamáveis. A exposição a este produto, durante um curto período de tempo, pode causar irritação nos olhos, nariz e garganta, podendo levar até a perda da consciência; ou no caso de uma exposição mais prolongada com a pele, pode produzir dermatites agudas e câncer de pele.

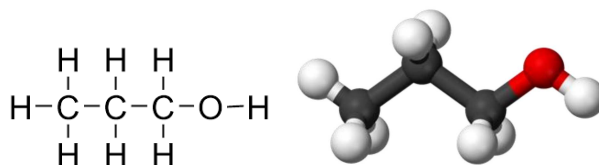


Figura 4.30. Fórmula estrutural e espacial do 1-propanol.

O 1-propanol é aplicado na fabricação de cosméticos, produtos farmacêuticos, compostos anticongelantes, produtos de limpeza, antissépticos e como solvente para

resinas e ésteres de celulose. Algumas propriedades físico-químicas do 1-propanol são apresentadas na tabela 4.7. Esse álcool é formado naturalmente em pequenas quantidades durante muitos processos de fermentação na produção do bioetanol, sendo também possível a sua produção através da fermentação catalítica de micro-organismos *Clostridium* sp [72], fungos [73] e *Escherichia coli* [74] ou pela hidrogenação catalítica do propanal (C₃H₆O).

Tabela 4.7: Características físico-químicas do 1-propanol [75]

PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS E AMBIENTAIS		
Peso molecular 60,10	Ponto de ebulição (°C) 97,2	Ponto de fusão (°C) -127
Temperatura crítica (°C) 263,6	Pressão crítica (atm) 51	Densidade relativa do vapor 2,1
Densidade relativa do líquido (ou sólido) 0,803 A 25°C (Líquido)	Pressão de vapor 20,8 mm Hg A 25°C	Calor latente de vaporização (cal/g) 162,6
Calor de combustão (cal/g) -7,296	Viscosidade (cP) 2,20	
Solubilidade na água Miscível	pH 7	
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 Demanda Química de Oxigênio(DQO), em sistemas de lodos ativados aclimatados ao álcool propílico, como única fonte de carbono)		
Potencial de concentração na cadeia alimentar Nenhum		
Demanda bioquímica de oxigênio (DBO) 0,47 - 1,5 lb/lb, 5 dias		

4.3.1- Condições experimentais para o estudo do 1-propanol

O presente estudo foi realizado utilizando uma amostra de 1-propanol com 99% de pureza, comercializada pela Sigma-Aldrich [67]. Conforme mencionado no item 3.6, após a acomodação da amostra no recipiente de análise, a mesma foi submetida ao ciclo de purificação com o objetivo de remover os gases eventualmente adsorvidos no líquido durante o manuseio. A amostra foi, então, mantida à temperatura ambiente de 22° C e sua pressão de vapor foi determinada através da equação de Antoine [59]

$$\log_{10}(P) = A - \frac{B}{T+C} \quad (4.7)$$

em que P é a pressão em bar, T é temperatura em Kelvin e A, B, C são parâmetros que dependem da temperatura da amostra. Assim, utilizando os parâmetros A = 5,31384, B =

1690,864 e $C = -51,804$, obtidos da plataforma Nist [59] para dados experimentais de 19,3°C a 97,3°C [76], temos

$$P = 10^{\left(5,31384 - \frac{1690,864}{295,15 + (-51,804)}\right)} \approx 0,02319 \text{ bar} = 17,39 \text{ torr} \quad (4.8)$$

Durante a coleta de dados, a linha de gás foi mantida a 40°C e amostra foi introduzida na câmara de alto vácuo por uma válvula agulha, limitando o fluxo do vapor entre linha de gás, com pressão de aproximadamente 17,39 torr, para um fluxo contínuo elevando a pressão interna da câmara de $2,0 \times 10^{-7}$ torr para pressões fixas, cujos valores variaram entre $1,0 \times 10^{-6}$ torr a $1,5 \times 10^{-6}$ torr. Todos os dados foram coletados com uma corrente de emissão de 20 μA e as energias dos elétrons especificadas em cada processo, como descrito no capítulo 3.

4.3.2- Espectro de Massas (EM)

Os EM's do 1-propanol foram adquiridos utilizando duas formas de varredura diferentes, mantendo a energia dos elétrons fixa em 70 eV conforme as figuras 4.31 e 4.32. Na figura 4.31 são apresentados os resultados experimentais de aquisição de dados, em que foram registrados 5 ciclos de varreduras na razão massa/carga de 0,4 - 65,4 u.m.a., com um passo de 0,01 u.m.a.. Em cada ciclo foram coletados 6481 pontos experimentais, permitindo a verificação do fator de correção da escala de massas, apresentado no capítulo 3. Na figura 4.31 é possível notar que o pico da massa 31 u.m.a. possui a maior intensidade registrada em 0,2 u.m.a. acima do valor previsto, mantendo assim, o mesmo fator de correção observado no processo de calibração do aparelho (item 3.5).

Após a verificação do fator de correção da escala de massas, efetuamos novos registros de EM's, adotando o passo de 1 u.m.a. na faixa de 1,2 - 65,2 u.m.a., sendo posteriormente efetuado a sua conversão para a escala absoluta de massa. Esses dados foram coletados em 4 dias separados ao longo deste estudo, sendo registrado a cada dia o EM_{BG} e $\text{EM}_{\text{signal}}$. Após a subtração do sinal de fundo do respectivo sinal, os EM's foram normalizados para que pico mais intenso corresponda a 100, permitindo o cálculo do EM médio e respectivo desvio padrão da média para cada massa. Os resultados desse processo são mostrados na figura 4.32 e na tabela 4.8, seguindo os procedimentos do item 3.8.

Os dados da tabela 4.8 foram colocados em comparação com os resultados encontrados na literatura, como mostrado na figura 4.33. Em tal comparação, o nosso EM encontra-se em bom acordo com todos os dados encontrados na literatura [59, 46, 77], apresentando a melhor concordância entre os dados experimentais deste trabalho com a literatura.

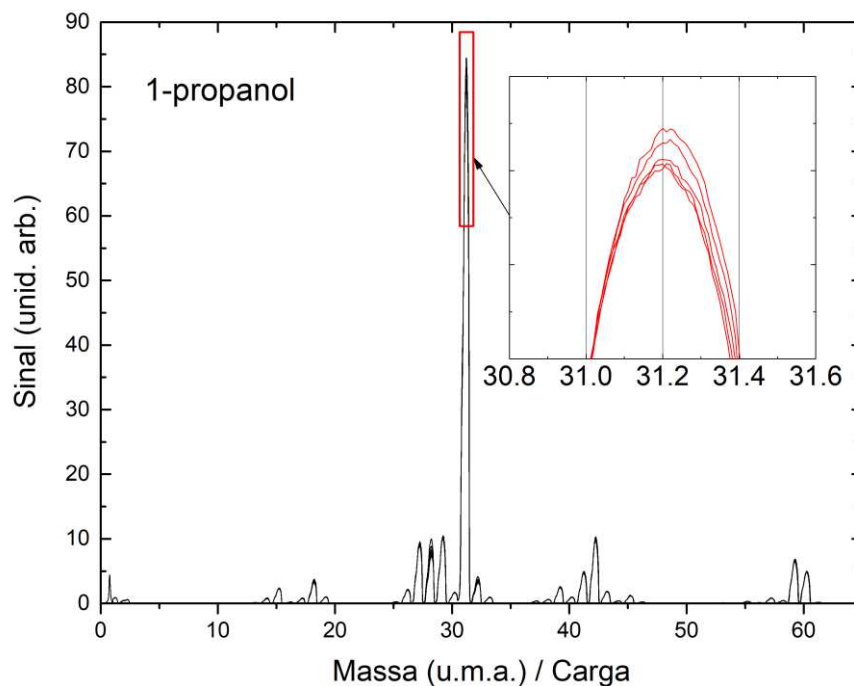


Figura 4.31. Espectro de massa do 1-propanol para energia de 70 eV e passo de 0,01 u.m.a..

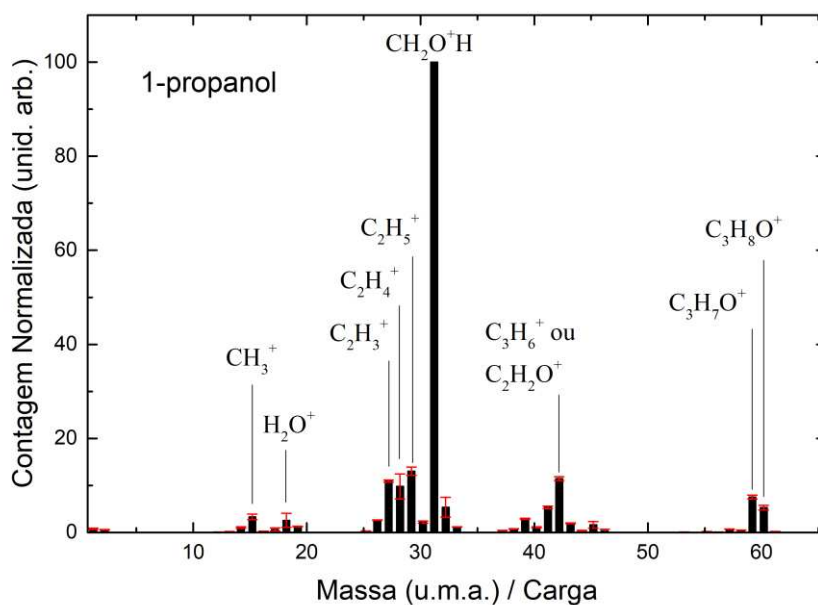


Figura 4.32. Espectro de Massa Relativo ao pico mais intenso do 1-propanol para energia de 70 eV e passo de 1 u.m.a..

Tabela 4.8. Abundâncias relativas de cátions gerados pelo impacto de elétrons com o 1-propanol usando a energia de 70 eV. As abundâncias relativas são expressas com respeito ao pico mais intenso, de massa igual 31 u.m.a., sendo determinados pelo cálculo da média dos resultados experimentais e os erros correspondendo ao desvio padrão da média. Também são apresentados dados presentes na literatura em comparação com os nossos resultados, assim como a contribuição do sinal de fundo para o sinal.

identificação do Cátion	m	Presente trabalho			NIST [59]	R. A. Friedel e cols. [46]	Scott Van Bramer [77]
		Abundancia	Erro	% Sinal de fundo			
H ⁺	1	0,77	0,12	35,05			
H ₂ ⁺	2	0,58	0,07	23,57			
C ⁺	12	0,09	0,02	2,47			0,19
CH ⁺	13	0,21	0,03	0,82	0,23		0,44
CH ₂ ⁺	14	1,03	0,16	2,65	0,83		1,87
CH ₃ ⁺	15	3,30	0,57	1,12	2,45		5,23
O ⁺ ou CH ₄ ⁺	16	0,21	0,06	18,35	0,1		0,38
OH ⁺	17	0,62	0,34	53,50			1,27
H ₂ O ⁺	18	2,58	1,50	55,19	0,3	0,59	4,20
H ₃ O ⁺	19	1,27	0,06	0,72	0,82	1,09	1,36
H ₂ DO ⁺	20	0,05	<0,01	15,49			0,09
C ₂ ⁺	24	0,05	<0,01	0,59	0,17		0,10
C ₂ H ⁺	25	0,31	0,02	0,56	0,81		0,52
C ₂ H ₂ ⁺	26	2,61	0,07	0,40	5,52		4,68
C ₂ H ₃ ⁺	27	10,91	0,22	0,50	16,28	18,94	16,28
CO ⁺ ou C ₂ H ₄ ⁺	28	9,79	2,66	5,38	6,43	6,85	7,50
COH ⁺ ou C ₂ H ₅ ⁺	29	13,00	0,88	0,73	17,66	17,58	15,29
CH ₂ O ⁺ ou C ₂ H ₆ ⁺	30	2,19	0,23	0,24	0,1	2,55	2,30
CH ₂ OH ⁺	31	100	0,00	0,04	100	100	100
CH ₄ O ⁺	32	5,38	2,11	2,30	1,95	2,64	2,63
CH ₅ O ⁺	33	1,17	0,03	0,05	1,09	1,24	1,16
C ₃ ⁺	36	0,07	<0,01	1,72	0,27		0,02
C ₃ H ⁺	37	0,44	0,02	0,48	1,22		0,75
C ₃ H ₂ ⁺	38	0,73	0,05	0,66	1,86		1,16
C ₃ H ₃ ⁺	39	2,92	0,13	1,18	6,58		3,96
C ₂ O ⁺ ou C ₃ H ₄ ⁺	40	1,11	0,10	1,23	1,43		0,85
C ₂ HO ⁺ ou C ₃ H ₅ ⁺	41	5,33	0,27	2,52	8,54	6,96	5,61
C ₂ H ₂ O ⁺ ou C ₃ H ₆ ⁺	42	11,45	0,4	0,30	13,5	9,38	8,56
C ₂ H ₃ O ⁺ ou C ₃ H ₇ ⁺	43	1,95	0,09	6,97	4,04	3,47	2,90
C ₂ H ₄ O ⁺ ou C ₃ H ₈ ⁺	44	0,31	0,12	9,33	0,72	0,56	0,45
C ₂ H ₅ O ⁺	45	1,63	0,69	0,48	1,64	1,81	1,22
C ₂ H ₆ O ⁺	46	0,33	0,35	0,43		0,05	
C ₃ O ⁺	52	0,02	<0,01	24,35			
C ₃ HO ⁺	53	0,11	<0,01	7,06	0,26		0,09
C ₃ H ₂ O ⁺	54	0,02	<0,01	25,17			
C ₃ H ₃ O ⁺	55	0,23	0,01	28,73	0,51	0,33	0,32
C ₃ H ₄ O ⁺	56	0,08	0,01	34,50		0,05	
C ₃ H ₅ O ⁺	57	0,68	0,06	18,42	0,98	0,95	0,79
C ₃ H ₆ O ⁺	58	0,48	0,02	1,67		0,25	0,13
C ₃ H ₇ O ⁺	59	7,51	0,39	0,06	10,93	10,59	8,12
C ₃ H ₈ O ⁺	60	5,20	0,50	0,06	6,64	7,03	4,34
¹² C ₂ ¹³ CH ₈ O ⁺	61	0,20	0,02	0,20			

Os presentes resultados de abundâncias relativas da tabela 4.8 tem uma boa concordância com os dados presentes na literatura, sendo observado um total de 42 massas diferentes, cujas atribuições são listadas na primeira coluna, considerando que os cátions do EM são simplesmente ionizados. Em tal espectro é observado a presença do íon pai nas massas 60 u.m.a. (M⁺) e na massa 61 u.m.a. ([M + 1]⁺), que surge da abundância natural do isótopo ¹³C. O 1-propanol possui três átomos de carbono, sendo três ¹²C na composição do M⁺ e dois ¹²C e um ¹³C no [M+1]⁺. Desta forma, a abundância isotópica relativa do ¹³C na ionização do 1-propanol pode ser calculada multiplicando o número de isótopos, que contribui para a formação de cada cátion, pela sua abundância relativa na tabela 4.8, e depois efetuando a razão entre os valores, como se segue

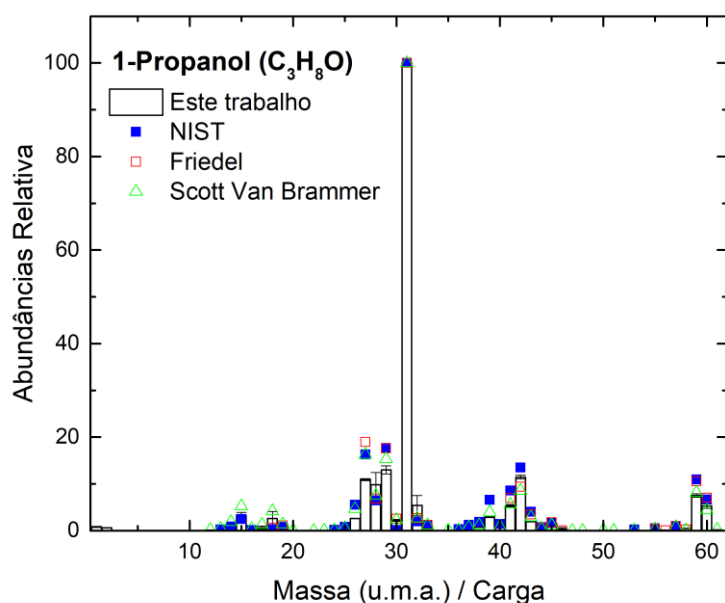


Figura 4.33. Espectro de Massa Relativo ao pico mais intenso do 1-propanol para energia de 70 eV e passo de 1 u.m.a..

$$R = \frac{1 \times 0,20}{3 \times 5,20 + 2 \times 0,20} = 0,0125 = 1,25\% \quad (4.9)$$

Assim, a ocorrência dos isótopos do carbono, registrada na amostra pelo nosso espectro, está de acordo com a abundância relativa na natureza do ¹³C (1,08%) e ¹²C (100%), presentes na literatura [78].

Outro fragmento a ser destacado nessa tabela é o fragmento de massa 31 u.m.a., que representa cerca de 51% do sinal total do EM, sendo também o pico base do espectro. A alta intensidade na produção desse fragmento pode sugerir que a sua formação tenha origem em diferentes canais de fragmentação, sendo ele atribuído ao íon oxônio (CH₂O⁺H). Esse fragmento aparece como pico base nos álcoois primários, expressando um tipo de assinatura para tais álcoois, a qual foi observada em nossos estudos com metanol e etanol [25] e 1-butanol [38]. Embora em todos os álcoois primários, por nós estudados, este tenha sido o pico base, a produção desse fragmento se tornou mais proeminente no 1-propanol do que nos outros álcoois, não tendo o mesmo destaque no 1-butanol, que apresentou uma grande contribuição de outros fragmentos na produção do EM.

Os nove principais fragmentos observados em nosso EM do 1-propanol são o CH₂O⁺H (m = 31 u.m.a.), C₂H₃⁺ (m = 27 u.m.a.), C₂H₄⁺ (m = 28 u.m.a.), C₂H₅⁺ ou CHO⁺ (m = 29 u.m.a.), CH₄O⁺ (m = 32 u.m.a.), C₂HO⁺ ou C₃H₅⁺ (m = 41 u.m.a.), C₂H₂O⁺ ou C₃H₆⁺ (m = 42 u.m.a.), C₃H₇O⁺ (m = 59 u.m.a.) e C₃H₈O⁺ (m = 60 u.m.a.), sendo alguns deles associados a produção de dois fragmentos diferentes que apresentam a mesma massa e, portanto, não podem ser distinguidos pela técnica utilizada neste trabalho.

O íon pai $C_3H_8O^+$ é provavelmente formado pela ejeção de um dos elétrons não ligantes do átomo de oxigênio, pois esses elétrons têm o menor potencial de ionização (10,22 eV [59]). O grupo de cátions observado no espectro de massa entre as massas 52 - 59 u.m.a. pode ser atribuído à perda sequencial de um átomo de H a partir do íon pai. Os picos nas massas de 46 u.m.a. e 45 u.m.a. estão relacionados à formação de etanol ionizado $C_2H_6O^+$ e $C_2H_5O^+$, respectivamente. A partir da massa 44 u.m.a. é possível a produção de fragmentos que tenham origem na liberação do átomo de oxigênio, o que abre a possibilidade de contribuição de mais de um fragmento nas massas de 44 a 40 u.m.a., podendo a massa 44 u.m.a. ser devido à formação do $C_2H_4O^+$ ou $C_3H_8^+$ e os outros fragmentos associados à perda sequencial de um átomo H. As massas entre 39 a 36 u.m.a. estão relacionadas ao cation $C_3H_3^+$ e sua subsequente perda sequencial de um átomo de H. O pico na massa de 33 u.m.a. está relacionado à formação de metiloxônio, CH_5O^+ , com o grupo de picos observados entre as massas de 32 a 28 u.m.a. atribuído à perda sequencial de um átomo de H. Além disso, as massas entre 30 e 24 u.m.a. estão relacionadas ao cátion etano, $C_2H_6^+$, e sua subsequente perda sequencial de um átomo de H, possuindo também a contribuição de mais de um fragmento para o sinal registrado. Registramos um pico na massa de 20 u.m.a., com abundância muito pequena, possivelmente devido à formação de íons deuterados produzindo o hidrônio, H_2DO^+ (consulte a tabela 4.8). Os picos observados nas massas de 19 a 17u.m.a., 15 a 12 u.m.a., 2 e 1 são atribuídos aos cátions H_3O^+ , H_2O^+ , OH^+ , CH_3^+ , CH_2^+ , CH^+ , C^+ , H_2^+ e H^+ , respectivamente.

4.3.3- Normalização do Espectro de Massa (EM)

O EM do 1-propanol foi normalizado para escala absoluta, usando a soma das SCIP's para os vários grupos de cátions publicado por Rejoub *e cols.* [8], gerando o EM da figura 4.34. Como mencionado anteriormente, os dados de Rejoub *e cols.* [8] não foram publicados na literatura para a energia de 70 eV, sendo, portanto, esse valor obtido pela aplicação da equação 4.3 às SCIPg do 1-propanol.

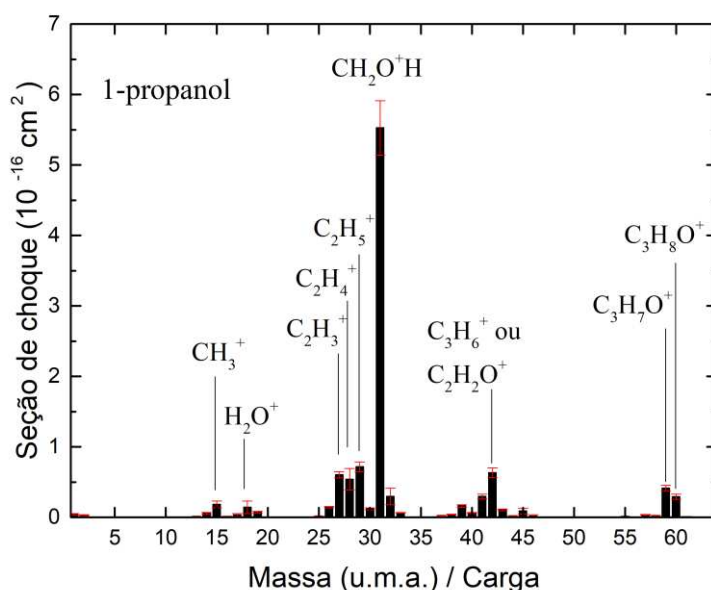


Figura 4.34. Espectro de massa em escala absoluta do 1-propanol para energia de 70 eV e passo de 1 u.m.a., obtido pela normalização para os dados de Rejoub *e cols.* [8].

As abundâncias relativas dos diversos fragmentos catiônicos do EM correspondem às respectivas SCIP's relativas. Logo a soma de tais valores produz uma SCIT relativa para a energia de elétrons em 70 eV. Nesse contexto, a normalização do espectro de massa para a escala absoluta foi feita pela multiplicação das abundâncias relativas(tabela 4.8) pelo fator de normalização F_{N3} , conforme a equação 4.10.

$$EM_{Absoluto}(m) = EM_{Rel}(m) \times F_{N3} \quad (4.10)$$

em que

$$F_{N3} = \frac{SCIT_{(70\text{ eV})Rejoub}}{SCIT_{(70\text{ eV})Rel}} \quad (4.11)$$

A propagação de erro do espectro de massa foi calculada através da consideração dos erros relativos do EM_{Rel} e das $SCIP_g$ de Rejoub *et cols.* [8]. Neste cálculo, o valor do erro relativo de cada $SCIP_g$ foi atribuído a todas as massas pertencentes ao grupo, obtendo para cada massa o erro

$$\begin{aligned} \delta EM_{Absoluto}(m) &= EM_{Absoluto}(m) \times \sqrt{\left(\frac{\delta EM_{Rel}(m)}{EM_{Rel}(m)}\right)^2 + \left(\frac{\delta SCIP_g}{SCIP_g}\right)^2} \\ &= \sqrt{(\delta EM_{Rel}(m) \times F_{N3})^2 + (\delta SCIP_{Rej})^2} \end{aligned} \quad (4.12)$$

em que $\delta EM_{Rel}(m)$ é o erro do EM_{Rel} e $\delta SCIP_{Rej}$ é o produto do erro relativo de Rejoub pelo respectivo sinal no $EM_{Absoluto}$.

A obtenção do espectro de massa em unidades absoluta apresenta uma grande relevância na análise da fragmentação, permitindo tanto a obtenção de SCIP absolutas, quanto comparações mais efetivas da produção dos fragmentos, como observado em nosso trabalho do 1-butanol [38], em que foram comparados os espectros de massa dos álcoois primários de 1 a 4 carbonos, sendo apresentado no capítulo 5 deste trabalho.

4.3.4- Seções de Choque de Ionização Parcial (SCIP) e Total (SCIT)

Foram medidas 32 curvas de SCIP's para cátions do 1-propanol nas faixas de 12 a 15 u.m.a., 24 a 33 u.m.a., 36 a 45 u.m.a. e 53 a 60 u.m.a., constituindo 96,6% dos cátions gerados pelo impacto de elétrons de 70 eV. As SCIP's foram obtidas e normalizadas para escala absoluta, seguindo os procedimentos apresentados no capítulo 3, utilizando o $EM_{Absoluto}$ do 1-propanol no lugar do EM_{Rel} .

Os cátions H^+ e H_2^+ , O^+ ou CH_4^+ , OH^+ , H_2O^+ , H_3O^+ , H_2DO^+ , $C_2H_6O^+$, C_3O^+ e $^{12}C_2^{13}CH_8O^+$ não fizeram parte do estudo de SCIP's, o que constitui em uma pequena

fração do total de íons coletados no EM ($\sim 3,4\%$). As SCIP's para H^+ e H_2^+ foram excluídas porque o espectrômetro de massa aplicado neste trabalho não é recomendado para obter resultados precisos com fragmentos muito leves [25]. Além disso, não reportamos as SCIP's para H_2O^+ e OH^+ , devido à alta taxa de contribuição do sinal de fundo nas SCIP's, 53,50% e 55,19%, respectivamente.

A curva $SCIT_{Absoluta}$ do 1-propanol foi estimada através da soma das 32 curvas de $SCIP_{Absoluta}$ investigadas. Em tal procedimento o erro relativo da $SCIT$ foi obtido levando em conta a abundância relativa de cada massa na propagação do erro, conforme a equação 4.13.

$$\frac{\delta SCIT_{Absoluta}}{SCIT_{Absoluta}} = \sqrt{\sum \left(EM_{Rel}(m) \times \frac{\delta SCIP_{Absoluta}(m)}{SCIP_{Absoluta}(m)} \right)^2} \quad (4.13)$$

Os dados de $SCIT_{Absoluta}$ e $SCIP_{Absoluta}$'s estão resumidos na tabela 4.9, em que as incertezas nas medidas das $SCIP_{Rel}$ foram menores que 3%, sendo registrado na tabela 4.9 os erros devido a propagação do erro no processo de normalização. Pelo que sabemos, as $SCIP$'s dos cátions individuais mostrados na tabela 4.9 não foram relatados anteriormente, não havendo dados experimentais ou teóricos com os quais possamos compará-las. Embora os limiares de aparecimento dos cátions variem para as diferentes massas, todas as $SCIP$'s das figuras 4.35 a 4.39 exibem comportamentos energéticos qualitativamente semelhantes, não evidenciando estruturas.

Tabela 4.9. Valores de seções de choque de ionização parcial absolutas ($\times 10^{-16} \text{ cm}^2$) medidas para o espalhamento do 1-propanol, apresentando incertezas nas medidas $< 3\%$. As incertezas registradas na tabela levam em conta a propagação dos erros do espectro de massa e Rejoub *e cols.* [8], no processo de normalização.

Energia do elétron (eV)	Total (8,2%)	60 C ₃ H ₈ O ⁺ (12,8%)	59 C ₃ H ₇ O ⁺ (10%)	58 C ₃ H ₆ O ⁺ (10%)	57 C ₃ H ₅ O ⁺ (12%)	56 C ₃ H ₄ O ⁺ (15%)	55 C ₃ H ₃ O ⁺ (10%)	54 C ₃ H ₂ O ⁺ (23%)
10	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000
15	1,15485	0,08416	0,11328	0,00861	0,00265	0,00122	0,00043	0,00003
20	4,21946	0,17637	0,27566	0,01767	0,01129	0,00225	0,00150	0,00012
25	6,64549	0,23169	0,36028	0,02301	0,02234	0,00313	0,00295	0,00021
30	8,23094	0,26389	0,40064	0,02578	0,03156	0,00368	0,00600	0,00036
35	9,22360	0,28331	0,42008	0,02699	0,03606	0,00423	0,00949	0,00058
40	9,82793	0,29330	0,42977	0,02771	0,03812	0,00457	0,01143	0,00085
45	10,18609	0,29884	0,43349	0,02786	0,03896	0,00464	0,01244	0,00103
50	10,39178	0,30057	0,43286	0,02804	0,03935	0,00472	0,01282	0,00115
55	10,49844	0,30014	0,42957	0,02782	0,03874	0,00452	0,01294	0,00115
60	10,54356	0,29737	0,42573	0,02754	0,03845	0,00452	0,01270	0,00125
65	10,54904	0,29492	0,42087	0,02693	0,03800	0,00453	0,01262	0,00127
70	10,52140	0,29241	0,41524	0,02670	0,03739	0,00445	0,01248	0,00125
75	10,45077	0,28830	0,40863	0,0258	0,03698	0,00428	0,01218	0,00127
80	10,36986	0,28464	0,40205	0,02549	0,03618	0,00417	0,01166	0,00123
85	10,27545	0,28175	0,39663	0,02510	0,03544	0,00393	0,01139	0,00126
90	10,18637	0,27927	0,39118	0,02464	0,03453	0,00389	0,01109	0,00114
95	10,06847	0,27571	0,38631	0,02417	0,03388	0,00382	0,01071	0,00113
100	9,96478	0,27383	0,38254	0,02383	0,03353	0,00374	0,01036	0,00105

Tabela 4.9. (Continuação)

Energia do elétron (eV)	53 C ₃ HO ⁺ (10%)	45 C ₂ H ₅ O ⁺ (43%)	44 C ₂ H ₄ O ⁺ ou C ₃ H ₈ ⁺ (40%)	43 C ₂ H ₃ O ⁺ ou C ₃ H ₇ ⁺ (11%)	42 C ₂ H ₂ O ⁺ ou C ₃ H ₆ ⁺ (10%)	41 C ₂ HO ⁺ ou C ₃ H ₅ ⁺ (11%)	40 C ₂ O ⁺ ou C ₃ H ₄ ⁺ (13,7%)	39 C ₃ H ₃ ⁺ (11%)
10	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000
15	0,00000	0,00957	0,00047	0,00757	0,15649	0,01200	0,00846	0,00214
20	0,00003	0,04186	0,00305	0,02988	0,34672	0,09573	0,02273	0,01450
25	0,00008	0,06492	0,00710	0,05609	0,46046	0,17645	0,03470	0,04269
30	0,00025	0,07672	0,01102	0,07806	0,53104	0,22557	0,04471	0,07766
35	0,00090	0,08307	0,01309	0,09202	0,57497	0,25424	0,05160	0,11003
40	0,00199	0,08611	0,01456	0,09952	0,60193	0,27066	0,05593	0,13141
45	0,00316	0,08868	0,01571	0,10416	0,61962	0,28096	0,05848	0,14485
50	0,00408	0,08922	0,01628	0,10642	0,63120	0,28804	0,05997	0,15257
55	0,00477	0,08998	0,01675	0,10768	0,63558	0,29200	0,06081	0,15662
60	0,00537	0,09021	0,01704	0,10843	0,63785	0,29379	0,06166	0,15932
65	0,00580	0,09035	0,01709	0,10843	0,63696	0,29484	0,06128	0,16095
70	0,00622	0,09008	0,01739	0,10792	0,63282	0,29454	0,06142	0,16140
75	0,00635	0,08915	0,01728	0,10761	0,62776	0,29284	0,06078	0,16076
80	0,00646	0,08911	0,01720	0,10656	0,61968	0,29083	0,06009	0,15965
85	0,00647	0,08875	0,01705	0,10523	0,61075	0,28762	0,05953	0,15764
90	0,00651	0,08790	0,01692	0,10420	0,60295	0,28377	0,05868	0,15573
95	0,00638	0,08719	0,01676	0,10332	0,59405	0,28036	0,05771	0,15276
100	0,00625	0,08653	0,01654	0,10176	0,58395	0,27574	0,05644	0,15010

Tabela 4.9. (Continuação)

Energia do elétron (eV)	38 C ₃ H ₂ ⁺ (12%)	37 C ₃ H ⁺ (11%)	36 C ₃ ⁺ (11,4%)	33 CH ₅ O ⁺ (7%)	32 CH ₄ O ⁺ (39%)	31 CH ₂ OH ⁺ (7%)	30 CH ₂ O ⁺ ou C ₂ H ₆ ⁺ (12,7%)	29 COH ⁺ ou C ₂ H ₅ ⁺ (9,7%)
10	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000
15	0,00002	0,00000	0,00000	0,00575	0,03917	0,66248	0,00746	0,01293
20	0,00087	0,00006	0,00002	0,02773	0,13780	2,63044	0,03726	0,14515
25	0,00345	0,00060	0,00004	0,04468	0,20627	4,03709	0,06838	0,31384
30	0,00684	0,00221	0,00011	0,05309	0,24398	4,80209	0,09299	0,46414
35	0,01259	0,00475	0,00039	0,05793	0,26535	5,19420	0,10840	0,57066
40	0,02016	0,00828	0,00075	0,06055	0,27806	5,39648	0,11694	0,63906
45	0,02703	0,01227	0,00114	0,06217	0,28624	5,49569	0,12096	0,67935
50	0,03212	0,01611	0,00164	0,06315	0,29024	5,54379	0,12252	0,70277
55	0,03536	0,01921	0,00232	0,06361	0,29382	5,5621	0,12292	0,71529
60	0,03749	0,02140	0,00286	0,06380	0,29497	5,56116	0,12229	0,72118
65	0,03927	0,02318	0,00340	0,06466	0,29723	5,54674	0,12201	0,72192
70	0,04028	0,02442	0,00370	0,06481	0,29721	5,52616	0,12106	0,71839
75	0,04132	0,02557	0,00408	0,06452	0,29677	5,48687	0,11933	0,71351
80	0,04139	0,02620	0,00442	0,06455	0,29669	5,44698	0,11813	0,70781
85	0,04132	0,02676	0,00481	0,06458	0,29462	5,40418	0,11621	0,70047
90	0,04126	0,02696	0,00499	0,06500	0,29407	5,36971	0,11553	0,69248
95	0,04054	0,02707	0,00522	0,06446	0,29216	5,32038	0,11380	0,68216
100	0,04000	0,02673	0,00536	0,06456	0,29093	5,27932	0,11197	0,67190

Tabela 4.9. (Continuação)

Energia do elétron (eV)	28 CO ⁺ ou C ₂ H ₄ ⁺ (28%)	27 C ₂ H ₃ ⁺ (7,3%)	26 C ₂ H ₂ ⁺ (7,5%)	25 C ₂ H ⁺ (10%)	24 C ₂ ⁺ (10%)	15 CH ₃ ⁺ (26%)	14 CH ₂ ⁺ (25%)	13 CH ⁺ (25%)	12 C ⁺ (28%)
10	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000
15	0,01847	0,00053	0,00073	0,00000	0,00000	0,00017	0,00000	0,00000	0,00000
20	0,12686	0,06180	0,00452	0,00004	0,00000	0,00713	0,00038	0,00001	0,00000
25	0,25492	0,18630	0,01212	0,00036	0,00000	0,02964	0,00157	0,00003	0,00006
30	0,37063	0,31775	0,02850	0,00071	0,00006	0,06479	0,00547	0,00025	0,00035
35	0,44783	0,42917	0,05405	0,00141	0,00014	0,10010	0,01407	0,00111	0,00077
40	0,49299	0,50603	0,08145	0,00285	0,00028	0,12821	0,02435	0,00239	0,00124
45	0,52091	0,55136	0,10361	0,00534	0,00048	0,14752	0,03327	0,00405	0,00180
50	0,53567	0,57723	0,11975	0,00854	0,00079	0,16137	0,04059	0,00575	0,00246
55	0,54376	0,59129	0,12977	0,01135	0,00125	0,17032	0,04640	0,00749	0,00312
60	0,54486	0,60063	0,13649	0,01348	0,00175	0,17647	0,05058	0,00909	0,00385
65	0,54656	0,60267	0,14087	0,01543	0,00212	0,17952	0,05374	0,01030	0,00459
70	0,54117	0,60311	0,14408	0,01701	0,00255	0,18232	0,05676	0,01153	0,00513
75	0,53477	0,59784	0,14539	0,01818	0,00297	0,18331	0,05830	0,01244	0,00560
80	0,52645	0,59139	0,14553	0,01927	0,00327	0,18352	0,05984	0,01327	0,00615
85	0,51933	0,58205	0,14473	0,02012	0,00360	0,18250	0,06068	0,01413	0,00682
90	0,51011	0,57240	0,14293	0,02062	0,00383	0,18109	0,06103	0,01473	0,00725
95	0,49916	0,56114	0,14074	0,02083	0,00419	0,17869	0,06089	0,01510	0,00767
100	0,49243	0,55026	0,13840	0,02121	0,00443	0,17704	0,06079	0,01534	0,00792

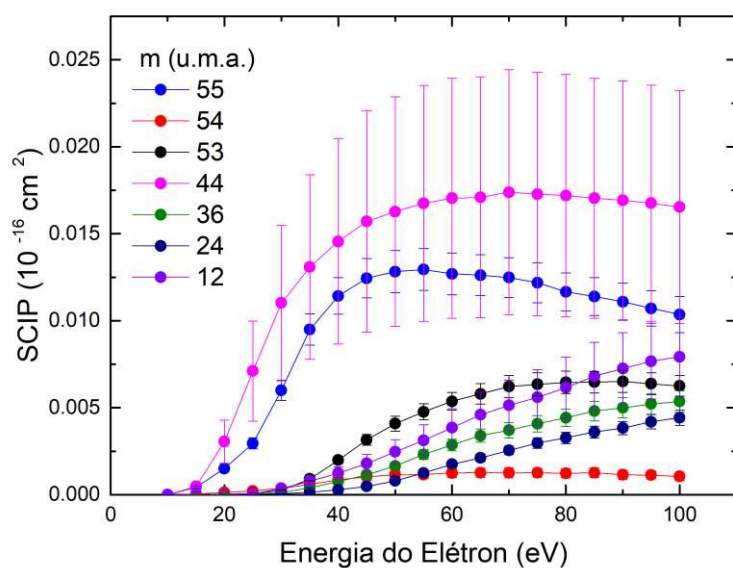


Figura 4.35. Seções de Choque de Ionização Parcial (SCIP's) para cátions individuais de acordo com as massas.

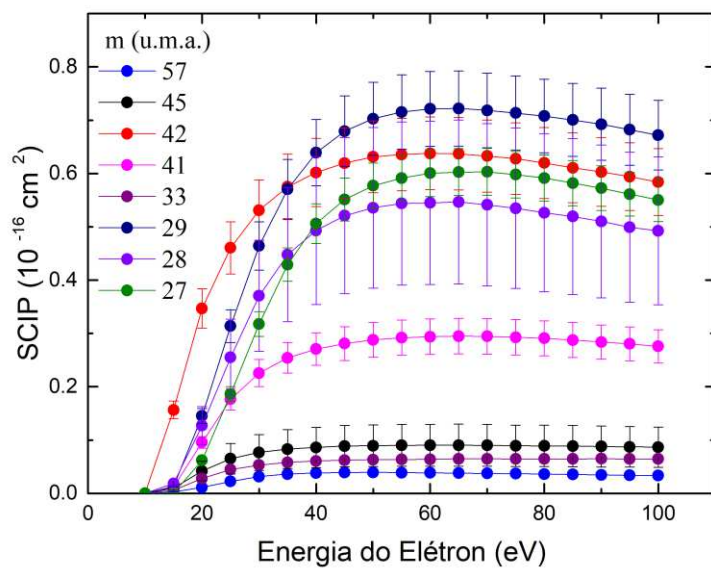


Figura 4.36. Seções de Choque de Ionização Parcial (SCIP's) para cátions individuais de acordo com as massas.

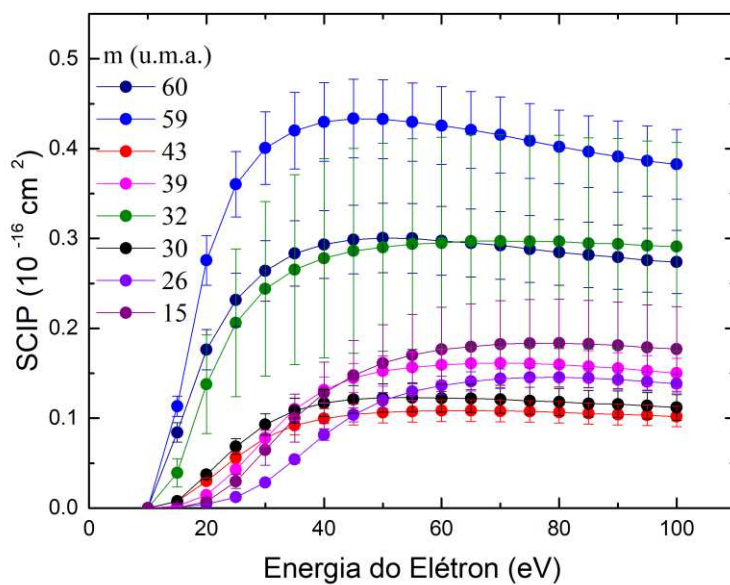


Figura 4.37. Seções de Choque de Ionização Parcial (SCIP's) para cátions individuais de acordo com as massas.

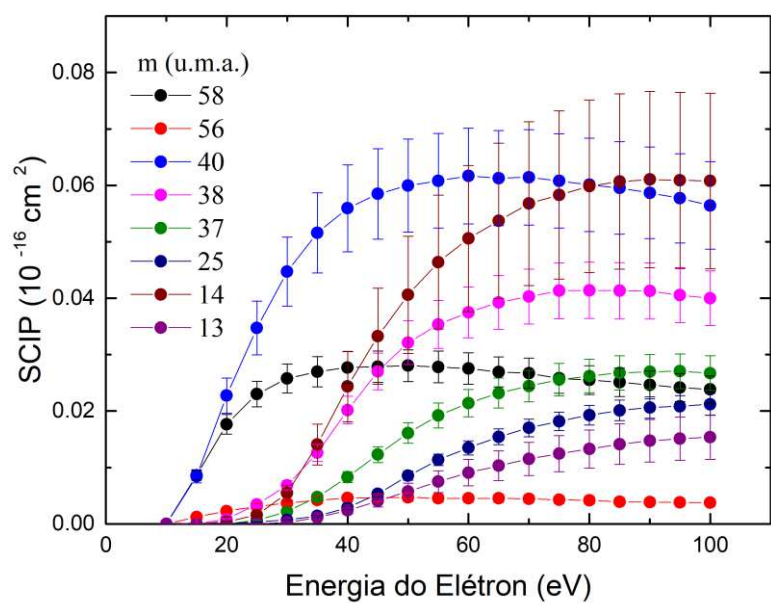


Figura 4.38. Seções de Choque de Ionização Parcial (SCIP's) para cátions individuais de acordo com as massas.

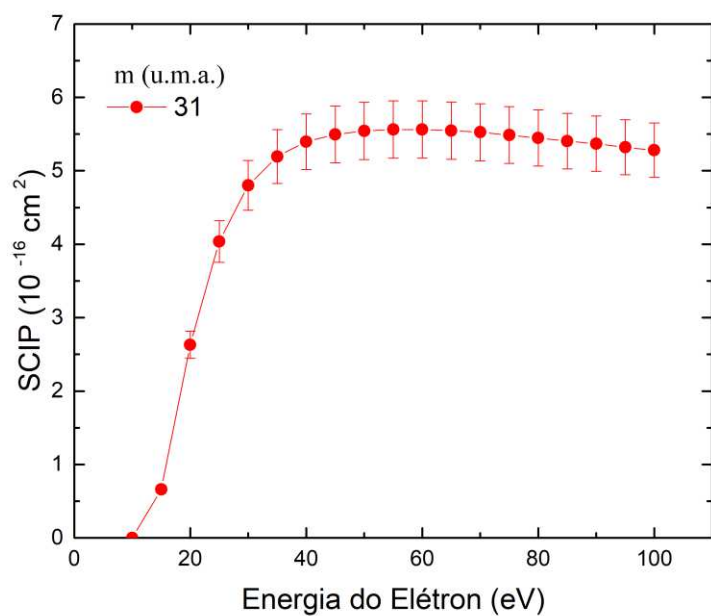


Figura 4.39. Seção de Choque de Ionização Parcial (SCIP) para o cátion de massa 31 u.m.a..

Pelo que sabemos, os únicos outros dados de *SCIP*'s para o espalhamento de elétrons do 1-propanol, foram os publicados por Rejoub *e cols.* [8]; em que a resolução aplicada na obtenção dos dados, não permitiu a separação de massas individuais, levando à detecção da *SCIP* de conjuntos de massas. Logo, para efetuarmos uma comparação de nossos dados com os da literatura, foi necessário realizar a soma das contribuições de nossas *SCIP*'s individuais, para gerar as correspondentes *SCIP*'s de grupos de massas publicados por Rejoub *e cols.* [8]. Esta comparação é apresentada nas figuras 4.40 a 4.43, de acordo com os grupos de massas $C_3H_nO^+$ (60-52 u.m.a.), $C_2H_nO^+ + C_3H_n^+$ (46-36 u.m.a.), $CH_nO^+ + C_2H_n^+$ (32-24 u.m.a.), $CH_n^+ + H_nO^+$ (19-12 u.m.a.), respectivamente.

Nas figuras 4.41 e 4.42, são evidenciadas uma boa concordância entre nossos resultados de *SCIP* e os publicados por Rejoub *e cols.* [8], para os grupos de massas $C_2H_nO^+ + C_3H_n^+$ e $CH_nO^+ + C_2H_n^+$, que representam a maior parte do sinal da *SCIT*. Na figura 4.40 é possível notar que os resultados publicados por Rejoub *e cols.* [8], para os cátions do grupo $C_3H_nO^+$, superestimam os nossos resultados, apresentando uma diferença entre os valores máximos de aproximadamente $0,37 \times 10^{-16} cm^2$, sendo o nosso resultado cerca de 70% do valor máximo registrado por Rejoub. No entanto, as curvas apresentam uma boa concordância qualitativa quanto a seu formato.

Na figura 4.43, foi feita uma comparação entre nossos resultados e a *SCIP* de Rejoub *e cols.* [8] para o grupo de cátions $CH_n^+ + H_nO^+$, associado as massas de 12 a 19 u.m.a.. Entretanto, como mencionado anteriormente, em nosso estudo não foram coletadas *SCIP*'s para as massas 17 a 19 u.m.a.. Sendo assim, os nossos resultados na comparação deste grupo, contém apenas os cátions de massas de 12 a 15 u.m.a., produzindo um sinal menor do que os registrados por Rejoub, como esperado. Para avaliar a contribuição dos cátions de massas 17 a 19 u.m.a. nesse grupo de massas, tomamos a soma dos correspondentes dados do $EM_{Absoluto}$ produzindo *SCIP* do grupo de cátions $CH_n^+ + H_nO^+$ para a energia de 70 eV. A partir deste cálculo obtivemos o valor de $0,51 \times 10^{-16} cm^2$ para *SCIP*, a qual foi plotada na figura 4.43. Esse valor encontra-se em acordo com os dados de Rejoub *e cols.* [8], quando levado em conta as barras de erro, demonstrando assim o quanto estes fragmentos, não incluídos em nosso estudo, contribuem para a curva de *SCIP* desse grupo.

A figura 4.44 apresenta uma comparação entre a presente *SCIT* e dados experimentais e teóricos da literatura. Em tal comparação, nossos resultados encontram-se em boa concordância com os dados experimentais de Rejoub *e cols.* [8] e o cálculo de *Binary Encounter Bethe* (BEB) realizado por um de nossos colaboradores D. B. Jones [26]. Como mencionado anteriormente, nossos resultados tendem a subestimar o verdadeiro valor da *SCIT*, uma vez que não são considerados todos os cátions na sua obtenção. Nossos resultados apresentam uma diminuição ligeiramente mais rápida do que os demais resultados experimentais, que pode ser devido a não inclusão de fragmentos como H_2O^+ , H e H_2^+ em nosso *SCIT*. Além dos dados já mencionados, a figura 4.44 também apresenta os dados teóricos de Garcia [26] usando o modelo IAM-SCAR (*Independent Atom Model with Screening Corrected Additivity Rule*) e dados de Hudson *e cols.* [7] pelo modelo DM (Deutsch-Märk). Em uma comparação qualitativa, é possível notar que o modelo IAM-SCAR apresenta melhor concordância com os resultados experimentais, embora ambos os modelos superestimem a *SCIT* para energias acima de 40 eV. Observe que existe na literatura outro resultado BEB bastante recente para a *SCIT*, publicado por Bull *e cols.* [33], o qual não é plotado na figura 4.44 por estar em acordo com o resultado BEB já registrado por D. B. Jones [26]. O resultado publicado por A. Bharadvaja *e cols.* [18] pelo método BEB apresenta valores um pouco mais baixos do

que os resultados anteriormente mencionados, apresentando melhor concordância com os resultados experimentais de Hudson *e cols.* [7], enquanto que os resultados de Y. Kumar *e cols.* [35], encontram-se na região entre os valores de SCIT experimentais deste trabalho e os resultados experimentais de Hudson *e cols.* [7].

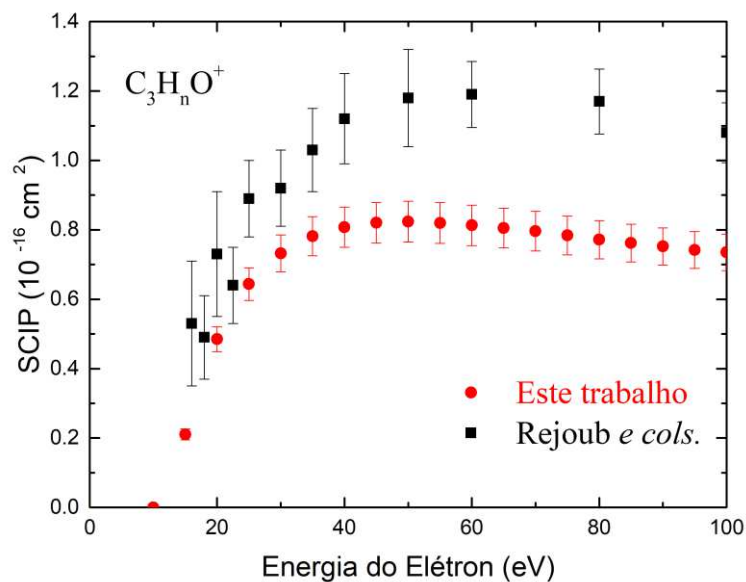


Figura 4.40. Seção de Choque de Ionização Parcial (SCIP) absoluta para o agrupamento de massas de 60 a 53 u.m.a. em comparação com os dados Rejoub *e cols.* [8] (60-52 u.m.a.).

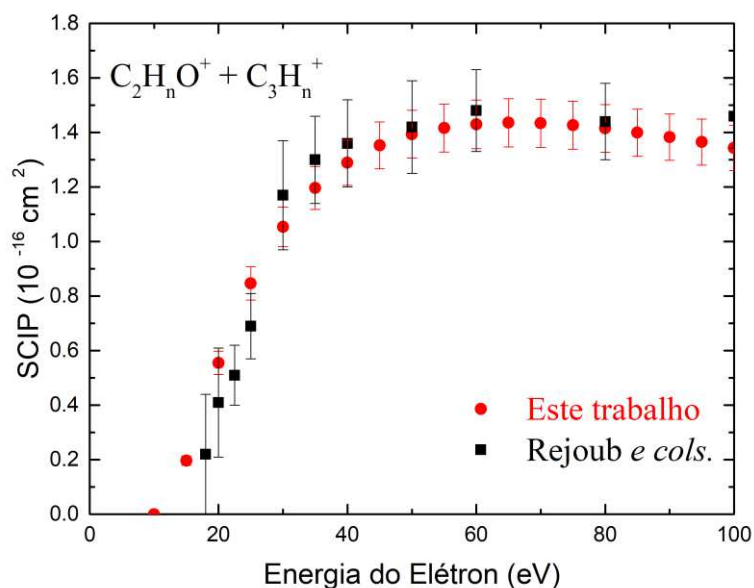


Figura 4.41. Seção de Choque de Ionização Parcial (SCIP) absoluta para o agrupamento de massas de 45 a 36 u.m.a. em comparação com os dados Rejoub *e cols.* [23] (46-36 u.m.a.).

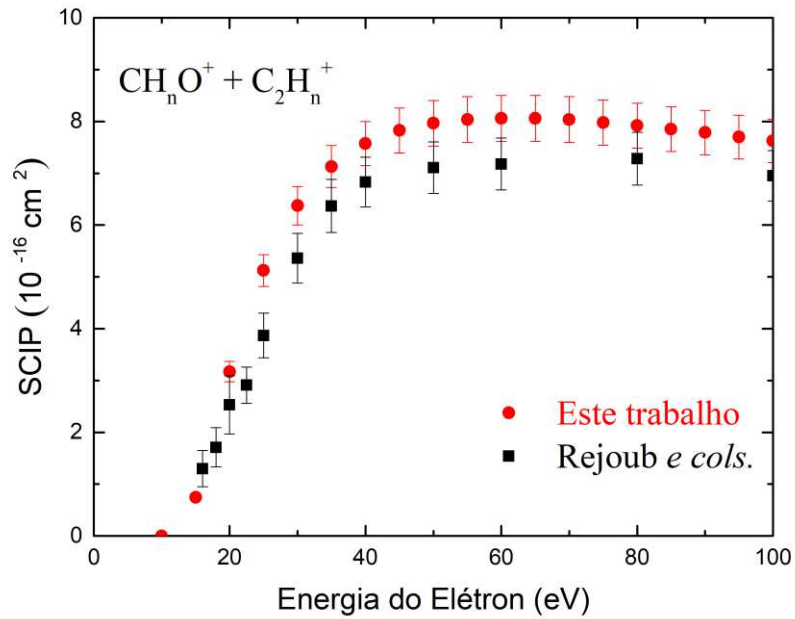


Figura 4.42. Seção de Choque de Ionização Parcial (SCIP) absoluta para o agrupamento de massas de 33 a 24 u.m.a. em comparação com os dados Rejoub e cols. [23] (32-24 u.m.a.).

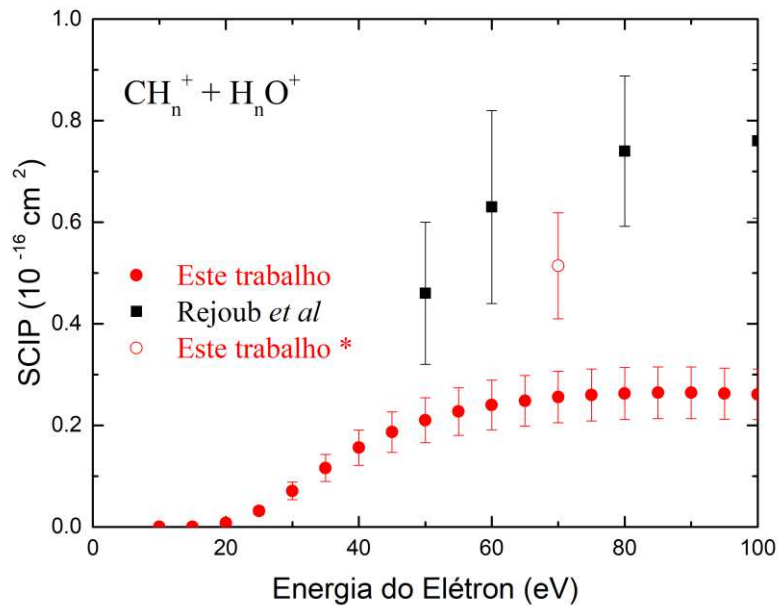


Figura 4.43. Seção de Choque de Ionização Parcial (SCIP) absoluta para o agrupamento de massas de 15 a 12 u.m.a. em comparação com os dados Rejoub e cols. [23] (19-12 u.m.a.).

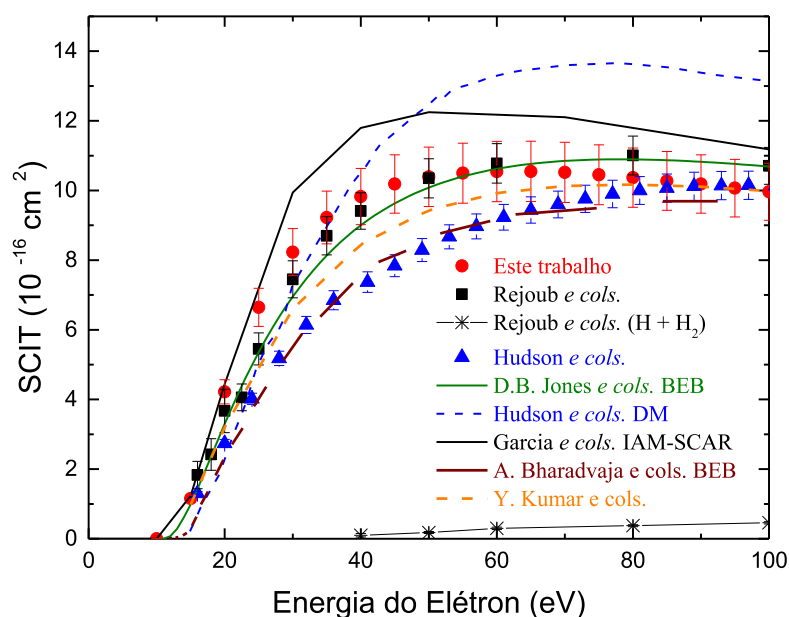


Figura 4.44. Seções de Choque de Ionização Total (SCIT) para o espalhamento de elétrons do 1-propanol experimental, comparada com outros estudos da literatura. Em adição são mostrados valores de SCIP para $H^+ + H_2^+$ de Rejoub *e cols.* [8], para demonstrar que o decréscimo apresentado para energias mais altas é devido a omissão destes valores no presente trabalho.

4.4- Estudo da fragmentação do 1-butanol

O 1-butanol ($C_4H_{10}O$) é o composto orgânico com quatro átomos de carbono e um grupo hidroxila (-OH) ligado a um carbono primário da extremidade, conforme ilustrado na figura 4.45 pela fórmula estrutural e modelo espacial. Este isômero do butanol é encontrado em condições normais de temperatura e pressão na fase líquida, possuindo um odor característico, incolor e considerado tóxico. Ele é usado na indústria como solvente, apresentando propriedades combustíveis muito próximas as da gasolina, o que o torna um substituto promissor. O 1-butanol pode ser produzido a partir de algas geneticamente manipuladas e fermentação de biomassa renovável [79, 80, 81, 82], representando, de certa forma, uma alternativa ambientalmente correta aos combustíveis fósseis. Algumas de suas propriedades físico-químicas são listadas na tabela 4.10.

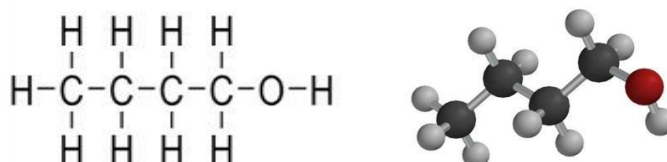


Figura 4.45. Fórmula estrutural e espacial do 1-butanol.

Tabela 4.10: Características físico-químicas do 1-butanol [83].

PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS E AMBIENTAIS		
Peso molecular 74,12	Ponto de ebulição (°C) 117,7	Ponto de fusão (°C) -79,9
Temperatura crítica (°C) 289,8	Pressão crítica (atm) 43,55	Densidade relativa do vapor não pertinente
Densidade relativa do líquido (ou sólido) 0,810 A 20°C (Líquido)	Pressão de vapor 5 mm Hg A 20°C	Calor latente de vaporização (cal/g) 142
Calor de combustão (cal/g) -7,906	Viscosidade (cP) 2,6	
Solubilidade na água 7,8 g/100 ml de água a 20° C	pH 7 (70 g/L)	
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 (99% de remoção da Demanda Química de Oxigênio(DQO), em sistemas de lodos ativados aclimatados ao butanol, como única fonte de carbono)		
Potencial de concentração na cadeia alimentar Nenhum		
Demanda bioquímica de oxigênio (DBO) 1.92 lb/lb, 5 DIAS		

4.4.1- Condições experimentais para o estudo do 1-butanol

A amostra de 1-butanol utilizado nesse estudo apresenta uma pureza de 99,5% (Sigma-Aldrich [67]), sendo submetida ao processo de purificação, descrito no item 3.6, antes da aquisição de dados. A amostra foi mantida à temperatura ambiente de 22° C e sua pressão de vapor foi determinada através da equação de Antoine, usando os parâmetros $A=4,54607$, $B=1351,555$ e $C= -93,34$ para o 1-butanol [59].

$$P = 10^{\left(4,54607 - \frac{1351,555}{295,15 + (-93,34)}\right)} \approx 0,00706 \text{ bar} = 5,30 \text{ torr} \quad (4.14)$$

A amostra de 1-butanol foi introduzida no interior da câmara de alto vácuo a partir da linha de gás (mantida a 40°C) por uma válvula agulha, limitando o fluxo do vapor entre linha de gás, com pressão de aproximadamente 5,3 torr, para um fluxo contínuo elevando a pressão interna da câmara de $2,0 \times 10^{-7}$ torr para pressões fixas, cujos valores variaram entre $1,0 \times 10^{-6}$ torr a $1,5 \times 10^{-6}$ torr. Todos os dados foram coletados com uma corrente de emissão de 20 μA e as energias dos elétrons especificadas em cada processo, como descrito no capítulo 3.

4.4.2- Espectro de Massas (EM)

Os EM's do 1-butanol foram adquiridos seguindo as mesmas formas de varreduras, já mencionadas neste capítulo. Na figura 4.46 são registrados três ciclos de varreduras na razão massa/carga de 0,4 – 80,2 u.m.a., com um passo de 0,01 u.m.a.. Em cada ciclo foram registrados um total de 7981 pontos experimentais. Após a avaliação do posicionamento dos picos, determinando o fator de correção na escala em 0,2 u.m.a., foram efetuadas varreduras na escala de massas na faixa de 1,2 - 80,2 u.m.a., tanto para o sinal de fundo quanto para os respectivos sinais ao longo de vários dias, com um passo de 1 u.m.a.. A tabela 4.11 apresenta o registro das atribuições de 76 fragmentos catiônicos para as 61 razões massa/carga observadas no espectro de massas, bem como suas abundâncias relativas e respectivos erros obtidos pela aplicação do procedimento de análise do item 3.8. Este resultado é colocado em comparação com resultados presentes na literatura, mostrando algumas divergências com respeito as abundâncias relativas registradas pelos diferentes autores, tendo, portanto, uma concordância razoável com a literatura.

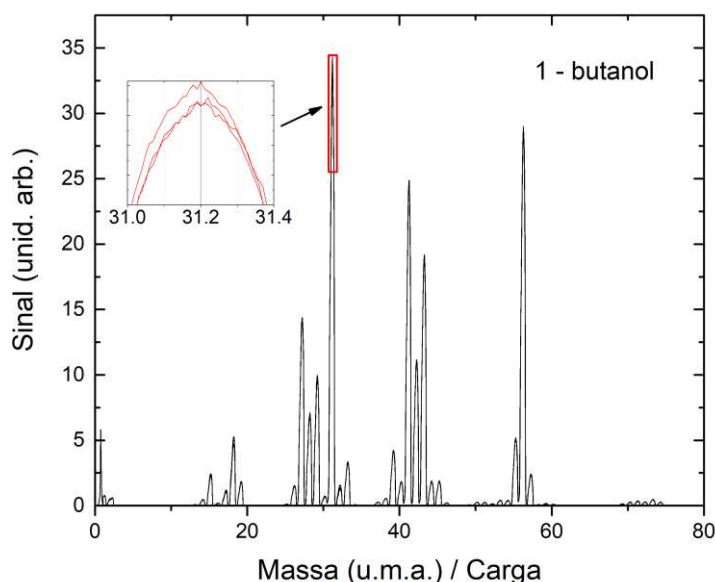


Figura 4.46. Espectro de massa do 1-butanol para energia de 70 eV e passo de 0,01 u.m.a..

O EM do 1-butanol é caracterizado principalmente pela dispersão dos dados registrados por todos os autores, com apenas poucos acordos. Em nosso EM do 1-butanol, um grande número de picos de cátions de baixa intensidade foi registrado, o que não foi observado anteriormente por Zavilopulo *e cols.* [39] e Friedel *e cols.* [46], provavelmente devido à maior sensibilidade do nosso aparelho.

O EM do 1-butanol é composto basicamente por seis grupos de massas 1 a 3 u.m.a., 12 a 19 u.m.a., 26 a 33 u.m.a., 37 a 45 u.m.a., 50 a 59 u.m.a. e 70 a 74 u.m.a.. São observados 29 picos com abundância maior que 1%, dos quais 4 picos apresentam intensidades relativas acima de 50%, sendo associados a produção dos fragmentos CH_2OH^+ ($m = 31$ u.m.a.), C_2HO^+ ou C_3H_5^+ ($m = 41$ u.m.a.), $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}^+$ ou C_3H_7^+ ($m = 43$

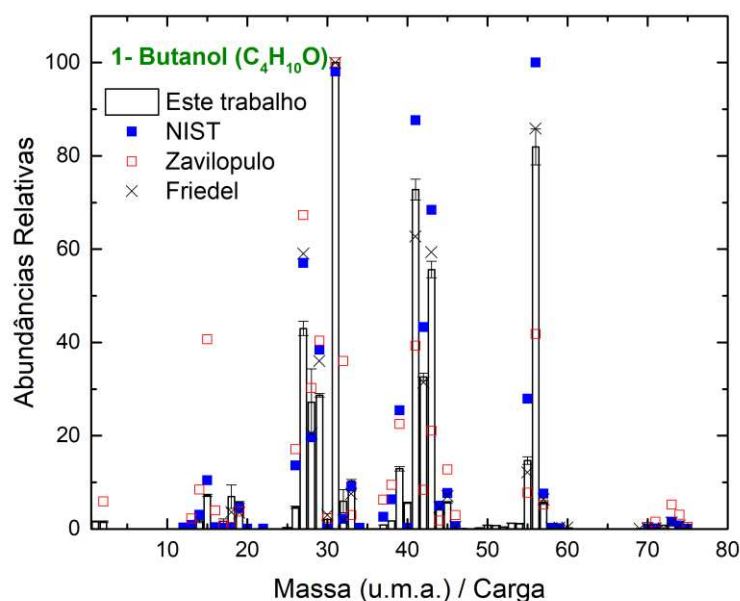


Figura 4.47. Espectro de massa do 1-butanol para energia de 70 eV e passo de 1 u.m.a..

u.m.a.) e $C_4H_8^+$ ou $C_3H_4O^+$ ($m = 56$ u.m.a.), que representam cerca de 56% do total registrado no EM.

Assim como nos outros álcoois, o íon pai é produzido provavelmente pela remoção de um elétron não ligante do átomo de oxigênio, dando origem aos picos M ($m = 74$ u.m.a.) e M+1 ($m = 75$ u.m.a.). O pico de massa 75 u.m.a. é atribuído a presença de um isótopo de ^{13}C na molécula de 1-butanol e representa cerca de 5% da intensidade do íon pai (M). A produção dos fragmentos de massas entre 73 e 65 u.m.a. tem origem na perda sucessiva de átomos de hidrogênio a partir de M. O cátion de massa 61 u.m.a. ($C_3H_9O^+$) pode ser atribuído ao propiloxônio, produzido pela perda do radical CH, 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 de massas na faixa de 57 a 52 u.m.a. podem ter sido formados pela perda sucessiva de átomos de hidrogênio após a formação do $C_3H_6O^+$. Como essas massas podem apresentar a contribuição de mais de um fragmento catiônico, a outra opção de formação das massas na faixa de 57 a 48 u.m.a. é a produção do $C_4H_9^+$ ($m = 57$ u.m.a.) pela liberação do radical (OH) e posteriormente a perda sucessiva de átomos de hidrogênio até a produção de C_4^+ ($m = 48$ u.m.a.). Note que o cátion $C_4H_8^+$ ($m = 56$ u.m.a.) apresenta uma intensidade proeminente no EM, sendo provavelmente ligado a liberação de uma molécula de água a partir do íon pai.

Os cátions de massa 47- 40 u.m.a. têm sua formação provavelmente ligada à quebra da ligação entre os carbonos C_2 - C_3 , sendo as massas no intervalo 46 a 40 u.m.a. produzidas pela perda de hidrogênio a partir da massa 47 u.m.a. atribuído ao etiloxônio ($C_2H_7O^+$). Uma outra contribuição para as massas entre 44 e 40 u.m.a. pode ser ligada à produção do cátion $C_3H_8^+$, cuja perda de hidrogênio pode dar origem aos cátions de 44 a 36 u.m.a.. Note que nesse grupo os fragmentos de massas 41 u.m.a. e 43 u.m.a. possuem abundâncias relativas consideravelmente altas, o que pode estar ligado ao fato de o cátion

$C_3H_7^+$ (m= 43 u.m.a.) ser o complementar da massa 31 u.m.a.(pico base), podendo dar origem a massa 41 u.m.a. pela remoção de H_2 .

Tabela 4.11: Abundâncias relativas de cátions gerados pelo impacto de elétrons com o 1-butanol usando a energia de 70 eV. As abundâncias relativas são expressas com respeito ao pico mais intenso, de massa igual 31 u.m.a., sendo determinados pelo cálculo da média dos resultados experimentais e os erros correspondendo ao desvio padrão da média. Também são apresentados dados presentes na literatura em comparação com os nossos resultados, assim como a contribuição do sinal de fundo para o sinal.

Id. dos Cátions	m	Presente trabalho			NIST [59]	Zavilopulo ^a e cols. [39]	R. A. Friedel e cols. [46]
		Ab.	Erro	% Sinal de Fundo			
H ⁺	1	1,58	0,12	42,00			
H ₂ ⁺	2	1,56	0,20	16,56		5,88	
H ₃ ⁺	3	0,01	<0,001	0			
C ⁺	12	0,12	0,01	4,42	0,3		
CH ⁺	13	0,25	0,03	1,67	0,85	2,21	
CH ₂ ⁺	14	1,70	0,41	4,11	3,05	8,44	
CH ₃ ⁺	15	7,22	0,26	1,39	10,46	40,69	
CH ₄ ⁺ ou O ⁺	16	0,52	0,14	18,34	0,36	3,98	
OH ⁺	17	1,65	0,56	53,87	0,21	0,72	
H ₂ O ⁺	18	6,93	2,69	56,11	0,29	0,44	3,64
H ₃ O ⁺	19	5,69	0,20	0,68	4,48	3,70	3,53
H ₂ DO ⁺	20	0,06	0,02	24,49	0,07		
C ₂ ⁺	24	0,05	<0,001	1,81			
C ₂ H ⁺	25	0,32	0,02	1,01			
C ₂ H ₂ ⁺	26	4,65	0,23	0,69	13,6	17,06	
C ₂ H ₃ ⁺	27	43,00	1,50	0,36	57,03	67,31	59,05
CO ⁺ ou C ₂ H ₄ ⁺	28	27,17	8,90	4,69	19,67	30,22	20,51
COH ⁺ ou C ₂ H ₅ ⁺	29	28,68	0,36	1,00	38,46	40,33	36,03
CH ₂ O ⁺ ou C ₂ H ₆ ⁺	30	2,03	0,08	0,79	0,02	2,29	2,99
CH ₂ OH ⁺	31	100	0,00	0,04	98,13	100	100
CH ₄ O ⁺	32	5,94	3,16	4,36	2,16	36,02	1,81
CH ₅ O ⁺	33	10,28	0,35	0,04	9,07	2,98	7,52
CH ₆ O ⁺	34	0,23	0,01	1,82	0,23		
CH ₇ O ⁺	35	0,06	<0,001	0,18			
C ₃ ⁺	36	0,07	<0,001	4,77			
C ₃ H ⁺	37	0,85	0,03	0,58	2,59	6,24	
C ₃ H ₂ ⁺	38	1,71	0,06	0,68	6,35	9,42	
C ₃ H ₃ ⁺	39	12,90	0,49	0,71	25,43	22,53	
C ₂ O ⁺ ou C ₃ H ₄ ⁺	40	5,59	0,15	0,68	0,23		
C ₂ HO ⁺ ou C ₃ H ₅ ⁺	41	72,78	2,24	0,54	87,67	39,28	62,75
C ₂ H ₂ O ⁺ ou C ₃ H ₆ ⁺	42	32,60	0,78	0,32	43,28	8,37	31,46
C ₂ H ₃ O ⁺ ou C ₃ H ₇ ⁺	43	55,62	1,77	0,76	68,42	21,09	59,39
C ₂ H ₄ O ⁺ ou C ₃ H ₈ ⁺	44	5,44	0,11	1,68	4,96	1,80	4,62
C ₂ H ₅ O ⁺	45	5,68	0,19	0,34	7,71	12,75	7,06
C ₂ H ₆ O ⁺	46	0,64	0,04	0,75	0,60	2,98	0,52
C ₂ H ₇ O ⁺	47	0,11	<0,001	1,88			
C ₄ ⁺	48	0,03	0,01	4,61			
C ₄ H ⁺	49	0,20	0,01	1,34			
C ₄ H ₂ ⁺	50	0,79	0,05	2,90			
C ₄ H ₃ ⁺	51	0,75	0,05	3,50			
C ₄ H ₄ ⁺ ou C ₃ O ⁺	52	0,42	0,04	2,74			
C ₄ H ₅ ⁺ ou C ₃ HO ⁺	53	1,24	0,07	2,34			
C ₄ H ₆ ⁺ ou C ₃ H ₂ O ⁺	54	1,15	0,09	1,99			
C ₄ H ₇ ⁺ ou C ₃ H ₃ O ⁺	55	14,68	0,82	1,71	27,95	7,73	12,15
C ₄ H ₈ ⁺ ou C ₃ H ₄ O ⁺	56	81,93	3,84	0,18	100	41,82	85,86
C ₄ H ₉ ⁺ ou C ₃ H ₅ O ⁺	57	5,55	0,27	7,29	7,60	5,19	6,39
C ₃ H ₆ O ⁺	58	0,17	0,02	12,21	0,24		0,18
C ₃ H ₇ O ⁺	59	0,33	0,16	1,06	0,17		0,31
C ₃ H ₈ O ⁺	60	0,16	0,14	2,29			0,31
C ₃ H ₉ O ⁺	61	0,01	0,01	9,35			
C ₄ HO ⁺	65	0,01	<0,001	72,82			
C ₄ H ₂ O ⁺	66	0,02	<0,001	29,18			
C ₄ H ₃ O ⁺	67	0,01	0,01	75,98			
C ₄ H ₄ O ⁺	68	0,01	0,01	65,74			
C ₄ H ₅ O ⁺	69	0,09	0,02	57,21			0,09
C ₄ H ₆ O ⁺	70	0,12	0,03	59,46	0,03	0,39	0,11
C ₄ H ₇ O ⁺	71	0,13	0,03	64,38	0,12	1,52	0,11
C ₄ H ₈ O ⁺	72	0,78	0,06	3,43			0,11
C ₄ H ₉ O ⁺	73	1,39	0,11	0,62	1,52	5,19	1,39
C ₄ H ₁₀ O ⁺	74	0,73	0,08	1,73	0,74	3,01	0,74
¹² C ₃ ¹³ CH ₁₀ O ⁺	75	0,04	0,01	16,79	0,03	0,44	

Os cátions observados na região de 35 a 24 u.m.a. são formados pela perda sequencial de hidrogênio do fragmento CH_7O^+ ($m = 35$ u.m.a.). Novamente, algumas dessas massas podem estar associadas a produção de mais de um fragmento. Sendo assim, os cátions da faixa de 30 a 24 u.m.a. também podem ser formados pela perda de hidrogênio dos íons etano, C_2H_6^+ ($m = 30$ u.m.a.), até a formação do cátion C_2^+ ($m = 24$ u.m.a.). Por fim, o conjunto de massas menores podem ser devido à produção dos fragmentos H_3O^+ ($m = 19$ u.m.a.), H_2O^+ ($m = 18$ u.m.a.), HO^+ ($m = 17$ u.m.a.), O^+ ou CH_4^+ ($m = 16$ u.m.a.), CH_3^+ ($m = 15$ u.m.a.), CH_2^+ ($m = 14$ u.m.a.), CH^+ ($m = 13$ u.m.a.), C^+ ($m = 12$ u.m.a.), CH_2^+ ($m = 16$ u.m.a.), H_3^+ ($m = 3$ u.m.a.), H_2^+ ($m = 2$ u.m.a.) e H^+ ($m = 1$ u.m.a.).

O EM relativo do 1-butanol (tabela 4.11) foi normalizado para escala absoluta, usando a SCIT publicada por Hudson *e cols.* [7], sendo mostrado na figura 4.48. Observe que a SCIT absoluta atribuída a Hudson a 70 eV foi determinada por uma interpolação entre as SCIT's em 69 eV e 73 eV. Assumindo que a SCIT entre essas energias possa ser descrita por uma reta, foi realizado um ajuste nos coeficientes angular e linear, apresentados na equação 4.15.

$$SCIT_{(E)Hudson} = a \times E(eV) + b$$

$$SCIT_{(E)Hudson} = 0,0425 \left(\frac{10^{-16} \text{ cm}^2}{eV} \right) \times E(eV) + 9,4675 (10^{-16} \text{ cm}^2) \quad (4.15)$$

Assim, a normalização do espectro de massas para a escala absoluta foi feita pela multiplicação das abundâncias relativas (tabela 4.11) pelo fator de normalização F_{N4} , conforme a equação 4.16.

$$EM_{Absoluto}(m) = EM_{Rel}(m) \times F_{N4} \quad (4.16)$$

em que

$$F_{N4} = \frac{SCIT_{(70 eV)Hudson}}{SCIT_{(70 eV)Rel}} = \frac{SCIT_{(70 eV)Hudson}}{\sum_m EM_{Rel}(m)} \quad (4.17)$$

A propagação de erro do espectro de massa foi calculada através da consideração dos erros relativos do EM_{Rel} e do erro da SCIT de Hudson *e cols.* [7], que foi registrado como 4% (equação 4.16).

$$\delta EM_{Absoluto}(m) = EM_{Absoluto}(m) \times \sqrt{\left(\frac{\delta EM_{Rel}(m)}{EM_{Rel}(m)} \right)^2 + (0,04)^2} \quad (4.16)$$

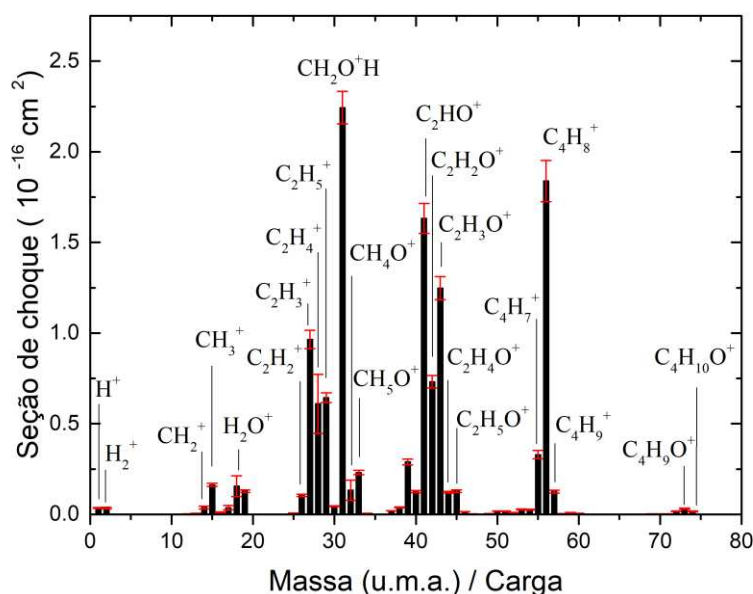


Figura 4.48. Espectro de massa do 1-butanol em escala absoluta para energia de 70 eV e passo de 1 u.m.a..

4.4.3- Seções de Choque de Ionização Parcial (SCIP) e Total (SCIT)

As curvas de SCIP's dos 38 fragmentos catiônicos mais abundantes no EM do 1-butanol, foram obtidas e normalizadas para escala absoluta, seguindo os procedimentos apresentados no capítulo 3; em que foi utilizado o $EM_{Absoluto}$ do 1-butanol no lugar do EM_{Rel} . Quando somadas, as SCIP's deram origem a curva de SCIT que corresponde 96,6% do valor observado a 70 eV no EM, sendo este conjunto composto pelos cátions de massas de 12 a 15 u.m.a., 25 a 33 u.m.a., 37 a 47 u.m.a., 50 a 60 u.m.a. e 72 a 74 u.m.a.. Embora alguns desses fragmentos tenham apresentado sinais relativamente baixos, um dos critérios adotados para a não inclusão de cátions no estudo de SCIP do 1-butanol foi a baixa abundância relativa observada no EM. Este fato, aliado a análise do percentual de sinal de fundo, levou a exclusão dos cátions de massas 34 a 36 u.m.a., 48 u.m.a., 49 u.m.a., 61 u.m.a., 65 u.m.a. e 67-71 u.m.a. no estudo das SCIP's. Como dito anteriormente, o espectrômetro de massa usado no presente estudo não é adequado para a análise precisa de fragmentos muito leves, e por este motivo não foram considerados as SCIP's para as massas de 1 a 3 u.m.a.. Além disso, as SCIP das massas de 16 a 24 u.m.a. também não foram relatados aqui, por causa de suas baixas abundâncias no EM do 1-butanol e também porque as massas em 17 u.m.a. e 18 u.m.a. possuem sinal de fundos elevados, 53,87% e 56,11%, respectivamente.

A curva $SCIT_{Absoluta}$ do 1-butanol foi estimada através da soma das 38 curvas de $SCIP_{Absoluta}$'s investigadas, em que a propagação do erro relativo da $SCIT$ foi obtido pela equação 4.13, tal como apresentado para o 1-propanol. Os dados de $SCIT_{Absoluta}$ e $SCIP_{Absoluta}$'s estão resumidos na tabela 4.12 e nas figura 4.49 a 4.53. Pelo que sabemos, estes resultados correspondem ao primeiro relato de $SCIP_{Absoluta}$'s para o 1-butanol na literatura [38].

Tabela 4.12. Valores de seções de choque de ionização parcial absolutas ($\times 10^{-16} \text{ cm}^2$) medidas para o espalhamento do 1-butanol. As incertezas registradas na tabela levam em conta a propagação dos erros do espectro de massa e Hudson *et cols* [7], no processo de normalização.

Energia do Elétron (eV)	Total (11,6%)	74 C ₄ H ₁₀ O ⁺ (12,6%)	73 C ₄ H ₉ O ⁺ (8,9%)	72 C ₄ H ₈ O ⁺ (9,2%)	60 C ₃ H ₇ O ⁺ (83,3%)	59 C ₃ H ₇ O ⁺ (48,7%)	58 C ₃ H ₆ O ⁺ (12,6%)	57 C ₄ H ₉ ⁺ ou C ₃ H ₅ O ⁺ (6,4%)	56 C ₄ H ₈ ⁺ ou C ₃ H ₄ O ⁺ (6,1%)	55 C ₄ H ₇ ⁺ ou C ₃ H ₃ O ⁺ (6,8%)
10	2,2×10 ⁻⁴	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00002	0,00000
15	1,27194	0,00437	0,00712	0,00529	0,00098	0,00165	0,00058	0,02643	0,50590	0,04275
20	4,72062	0,00932	0,01958	0,01074	0,00205	0,00476	0,00165	0,06861	1,16054	0,16919
25	7,42569	0,01216	0,02549	0,01364	0,00273	0,00629	0,00264	0,09445	1,49594	0,24528
30	9,21205	0,01404	0,02835	0,01518	0,00312	0,00687	0,00316	0,11079	1,66516	0,28429
35	10,35838	0,01510	0,02960	0,01609	0,00324	0,00734	0,00342	0,11955	1,76125	0,30475
40	11,06431	0,01586	0,03060	0,01671	0,00346	0,00752	0,00362	0,12378	1,81792	0,31716
45	11,48982	0,01633	0,03119	0,01708	0,00346	0,00761	0,00370	0,12589	1,85153	0,32387
50	11,7432	0,01644	0,03148	0,01710	0,00350	0,00747	0,00363	0,12714	1,86683	0,32936
55	11,90266	0,01656	0,03164	0,01759	0,00350	0,00756	0,00378	0,12715	1,87336	0,33213
60	11,98731	0,01666	0,03188	0,01759	0,00352	0,00749	0,00375	0,12613	1,87077	0,33249
65	12,01357	0,01651	0,03160	0,01775	0,00353	0,00729	0,00373	0,12560	1,85668	0,33224
70	12,01261	0,01639	0,03114	0,01742	0,00365	0,00732	0,00371	0,12465	1,83855	0,32937
75	11,97617	0,01632	0,03101	0,01731	0,00365	0,00744	0,00371	0,12320	1,81779	0,32679
80	11,90589	0,01639	0,03062	0,01703	0,00365	0,00741	0,00350	0,12145	1,78980	0,32086
85	11,8199	0,01585	0,03018	0,01670	0,00363	0,00727	0,00367	0,12011	1,76351	0,31678
90	11,71728	0,01570	0,02985	0,01628	0,00352	0,00730	0,00350	0,11934	1,73841	0,31250
95	11,63003	0,01551	0,02906	0,01620	0,00355	0,00731	0,00361	0,11823	1,72299	0,30746
100	11,51429	0,01544	0,02907	0,01594	0,00348	0,00713	0,00343	0,11760	1,70332	0,30343

Tabela 4.12. (Continuação)

Energia do Elétron (eV)	54 C ₄ H ₆ ⁺ ou C ₃ H ₂ O ⁺ (8,6%)	53 C ₄ H ₅ ⁺ ou C ₃ HO ⁺ (7,2%)	52 C ₄ H ₄ ⁺ ou C ₃ O ⁺ (9,7%)	51 C ₄ H ₃ ⁺ (8,5%)	50 C ₄ H ₂ ⁺ (7,3%)	47 C ₃ H ₇ O ⁺ (7,1%)	46 C ₂ H ₆ O ⁺ (7,3%)	45 C ₂ H ₅ O ⁺ (5,2%)	44 C ₂ H ₄ O ⁺ (4,6%)	43 C ₂ H ₃ O ⁺ ou C ₃ H ₇ ⁺ (5,2%)
10	0,00006	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00001
15	0,00730	0,00092	0,00215	0,00013	0,00014	0,00031	0,00249	0,00742	0,01514	0,14210
20	0,01454	0,00591	0,00393	0,00152	0,00069	0,00123	0,00790	0,04922	0,05661	0,60846
25	0,01875	0,01216	0,00508	0,00334	0,00191	0,00183	0,01092	0,08511	0,08525	0,90749
30	0,02187	0,01779	0,00600	0,00553	0,00335	0,00206	0,01248	0,10475	0,10337	1,06531
35	0,02386	0,02175	0,00697	0,00782	0,00532	0,00213	0,01305	0,11398	0,11326	1,15023
40	0,02497	0,02407	0,00779	0,01052	0,00747	0,00220	0,01361	0,11957	0,11785	1,19759
45	0,02554	0,02537	0,00833	0,01258	0,00986	0,00231	0,01388	0,12242	0,12063	1,21999
50	0,02573	0,02655	0,00878	0,01408	0,01259	0,00223	0,01409	0,12340	0,12059	1,23353
55	0,02626	0,02719	0,00893	0,01522	0,01464	0,00227	0,01423	0,12492	0,12184	1,24065
60	0,02609	0,02743	0,00915	0,01573	0,01589	0,00236	0,01416	0,12610	0,12174	1,24545
65	0,02613	0,02759	0,00946	0,01641	0,01711	0,00238	0,01442	0,12698	0,12185	1,24793
70	0,02589	0,02773	0,00936	0,01675	0,01779	0,00238	0,01427	0,12755	0,12208	1,24799
75	0,02543	0,02745	0,00935	0,01676	0,01872	0,00229	0,01433	0,12725	0,12177	1,24627
80	0,02516	0,02730	0,00919	0,01691	0,01909	0,00242	0,01445	0,12847	0,12126	1,24282
85	0,02474	0,02713	0,00912	0,01675	0,01933	0,00238	0,01454	0,12865	0,12097	1,23684
90	0,02418	0,02639	0,00881	0,01656	0,01935	0,00239	0,01449	0,12874	0,12024	1,22913
95	0,02373	0,02603	0,00863	0,01632	0,01932	0,00239	0,01437	0,12818	0,12035	1,22324
100	0,02318	0,02557	0,00848	0,01589	0,01901	0,00236	0,01428	0,12738	0,11873	1,21537

Tabela 4.12. (Continuação)

Energia do Elétron (eV)	42	41	40	39	38	37	33	32	31	30
	C ₂ H ₂ O ⁺ ou C ₃ H ₆ ⁺ (4,8%)	C ₂ HO ⁺ ou C ₃ H ₅ ⁺ (5,1%)	C ₂ O ⁺ ou C ₃ H ₄ ⁺ (5,0%)	C ₃ H ₃ ⁺ (5,6%)	C ₃ H ₂ ⁺ (5,4%)	C ₃ H ⁺ (5,5%)	CH ₅ O ⁺ (5,3%)	CH ₄ O ⁺ (4,2%)	CH ₂ OH ⁺ (4,0%)	CH ₂ O ⁺ ou C ₂ H ₆ ⁺ (5,7%)
10	0,00000	0,00006	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000
15	0,09917	0,11786	0,01314	0,00273	0,00002	0,00000	0,03915	0,01618	0,16945	0,00174
20	0,36448	0,61979	0,04637	0,01763	0,00033	0,00001	0,12853	0,05686	0,86880	0,00987
25	0,53168	1,04618	0,07177	0,05104	0,00103	0,00012	0,17737	0,08770	1,46416	0,02009
30	0,62180	1,30044	0,09122	0,10459	0,00259	0,00050	0,20119	0,10600	1,83345	0,02941
35	0,67220	1,44324	0,10563	0,16532	0,00611	0,00160	0,21320	0,11727	2,03885	0,03623
40	0,69988	1,52103	0,11396	0,21333	0,01161	0,00329	0,21953	0,12390	2,14598	0,04029
45	0,71601	1,56593	0,11920	0,24452	0,01851	0,00573	0,22261	0,12748	2,19891	0,04273
50	0,72485	1,59450	0,12161	0,26466	0,02522	0,00904	0,22518	0,12926	2,22413	0,04412
55	0,72981	1,61227	0,12367	0,27625	0,03010	0,01230	0,22702	0,13189	2,23675	0,04481
60	0,73210	1,62509	0,12475	0,28284	0,03352	0,01500	0,22925	0,13336	2,24315	0,04528
65	0,73247	1,62985	0,12507	0,28738	0,03642	0,01715	0,22967	0,13330	2,24505	0,04532
70	0,73157	1,63321	0,12548	0,28944	0,03833	0,01918	0,23061	0,13320	2,24397	0,04550
75	0,72964	1,63037	0,12516	0,29030	0,04000	0,02070	0,23224	0,13350	2,23982	0,04508
80	0,72558	1,62522	0,12480	0,28972	0,04100	0,02220	0,23336	0,13335	2,23098	0,04513
85	0,72165	1,61318	0,12365	0,28669	0,04183	0,02333	0,23408	0,13320	2,22529	0,04470
90	0,71589	1,60181	0,12232	0,28403	0,04217	0,02423	0,23415	0,13273	2,21217	0,04446
95	0,71048	1,58971	0,12149	0,28035	0,04220	0,02489	0,23513	0,13263	2,20542	0,04391
100	0,70408	1,57206	0,11952	0,27622	0,04187	0,02523	0,23338	0,13229	2,19384	0,04362

Tabela 4.12. (Continuação)

Energia do Elétron (eV)	29	28	27	26	25	15	14	13	12
	COH ⁺ ou C ₂ H ₅ ⁺ (4,2%)	CO ⁺ ou C ₂ H ₄ ⁺ (26,6%)	C ₂ H ₃ ⁺ (5,3%)	C ₂ H ₂ ⁺ (6,4%)	C ₂ H ⁺ (6,8%)	CH ₃ ⁺ (5,4%)	CH ₂ ⁺ (21,3%)	CH ⁺ (11,6%)	C ⁺ (11,9%)
10	0,00003	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000
15	0,00705	0,02901	0,00136	0,00124	0,00000	0,00062	0,00000	0,00000	0,00000
20	0,10996	0,18510	0,10641	0,00484	0,00008	0,00455	0,00050	0,00002	0,00000
25	0,27044	0,33288	0,31442	0,00987	0,00053	0,01425	0,00153	0,00009	0,00007
30	0,41242	0,44502	0,53040	0,01958	0,00096	0,03513	0,00323	0,00025	0,00035
35	0,50963	0,51660	0,70379	0,03546	0,00139	0,06523	0,00668	0,00057	0,00068
40	0,56827	0,56200	0,81821	0,05164	0,00180	0,09440	0,01106	0,00100	0,00089
45	0,60333	0,58863	0,88894	0,06711	0,00243	0,11670	0,01672	0,00156	0,00116
50	0,62358	0,60199	0,92857	0,07938	0,00313	0,13327	0,02240	0,00234	0,00145
55	0,63516	0,61230	0,95048	0,08871	0,00407	0,14546	0,02738	0,00312	0,00170
60	0,64021	0,61593	0,96149	0,09584	0,00510	0,15335	0,03170	0,00393	0,00204
65	0,64242	0,61231	0,96402	0,10064	0,00620	0,15839	0,03531	0,00502	0,00234
70	0,64358	0,60977	0,96503	0,10429	0,00709	0,16195	0,03806	0,00566	0,00274
75	0,64209	0,60282	0,95906	0,10714	0,00786	0,16365	0,04032	0,00649	0,00309
80	0,63842	0,59577	0,94912	0,10749	0,00847	0,16447	0,04243	0,00715	0,00343
85	0,63263	0,58830	0,93627	0,10843	0,00917	0,16408	0,04372	0,00777	0,00377
90	0,62821	0,57901	0,92153	0,10819	0,00969	0,16307	0,04461	0,00832	0,00406
95	0,62351	0,56884	0,90779	0,10754	0,01006	0,16158	0,04477	0,00887	0,00439
100	0,61531	0,56229	0,88956	0,10653	0,01045	0,15967	0,04537	0,00929	0,00462

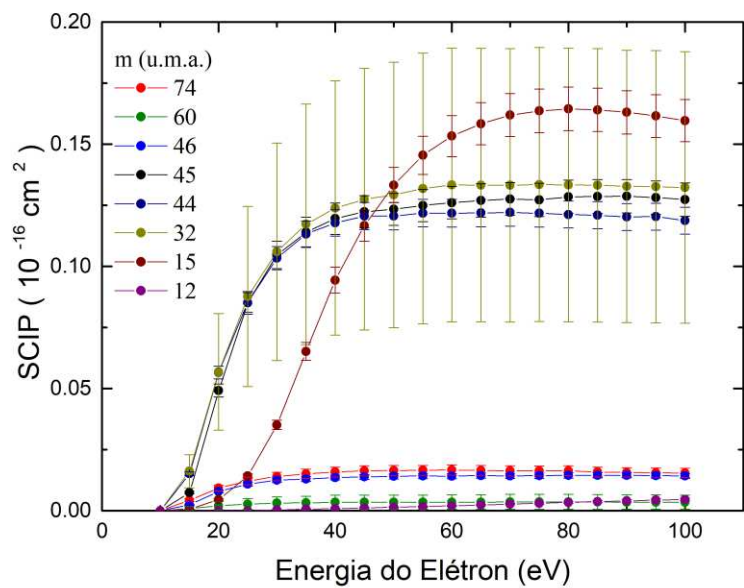


Figura 4.49: Seções de choque de ionização Parcial (SCIP's) para cátions individuais do 1-butanol para as massas 74 u.m.a., 60 u.m.a., 46 u.m.a., 45 u.m.a., 44 u.m.a., 32 u.m.a., 15 u.m.a. e 12 u.m.a..

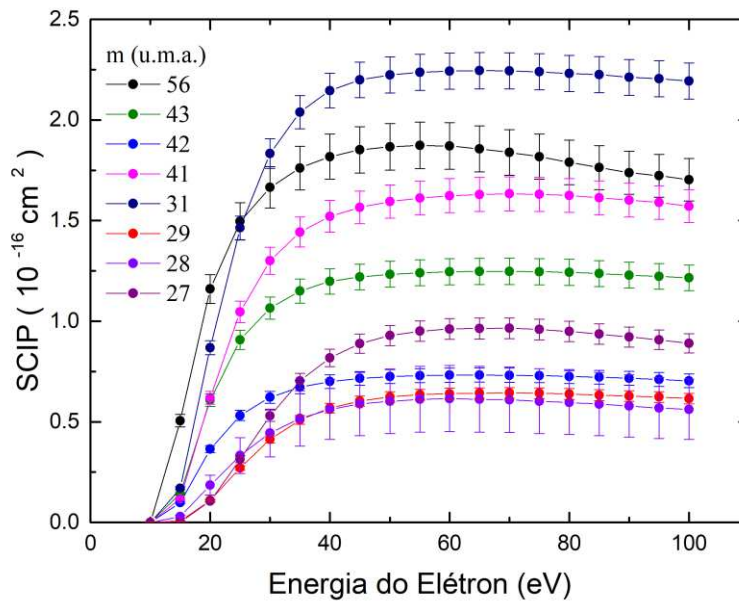


Figura 4.50: Seções de choque de ionização Parcial (SCIP's) para cátions individuais do 1-butanol para as massas 56 u.m.a., 43 u.m.a., 42 u.m.a., 41 u.m.a., 31 u.m.a., 29 u.m.a., 28 u.m.a. e 27 u.m.a..

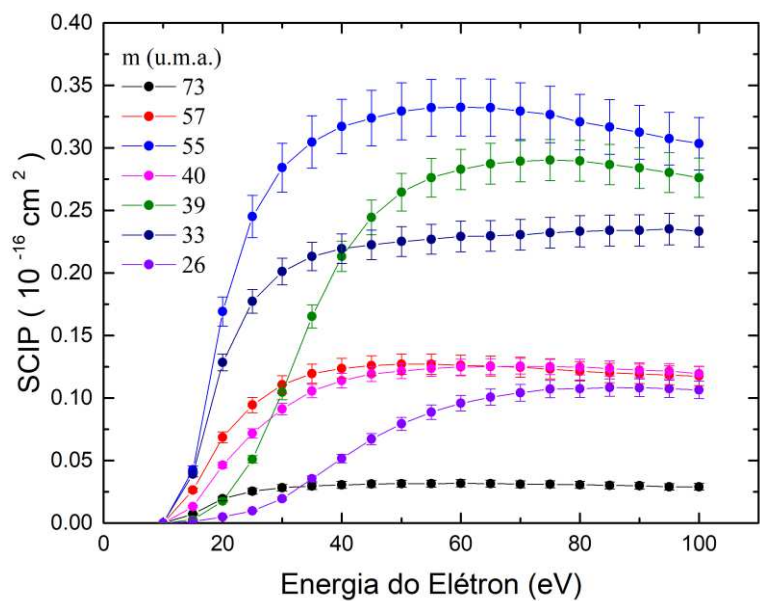


Figura 4.51: Seções de choque de ionização Parcial (SCIP's) para cátions individuais do 1-butanol para as massas 73 u.m.a., 57 u.m.a., 55 u.m.a., 40 u.m.a., 39 u.m.a., 33 u.m.a. e 26 u.m.a..

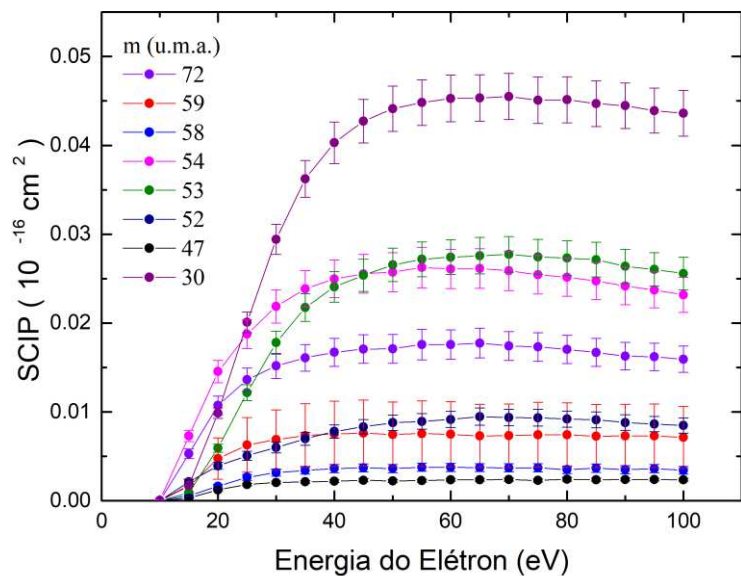


Figura 4.52: Seções de choque de ionização Parcial (SCIP's) para cátions individuais do 1-butanol para as massas 72 u.m.a., 59 u.m.a., 58 u.m.a., 54 u.m.a., 53 u.m.a., 52 u.m.a., 47 u.m.a. e 30 u.m.a..

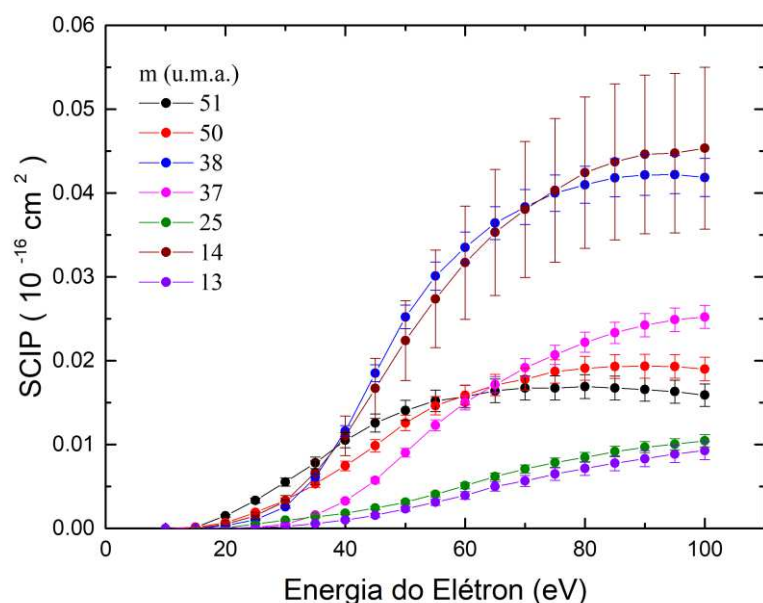


Figura 4.53: Seções de choque de ionização Parcial (SCIP's) para cátions individuais do 1-butanol para as massas 51 u.m.a., 50 u.m.a., 38 u.m.a., 37 u.m.a., 25 u.m.a., 14 u.m.a. e 13 u.m.a.

A figura 4.54 apresenta uma comparação entre a SCIT experimental, deste trabalho, com resultados experimentais e teóricos para o 1-butanol registrados na literatura. Como mencionado anteriormente a presente SCIT foi obtida pela soma de 38 SCIP's, que correspondem a 96,6% da contribuição total de cátions para o EM. As incertezas na SCIT foram obtidas seguindo a aplicação da equação 4.13, em que foram consideradas as abundâncias relativas do EM na propagação do erro.

As comparações na figura 4.54 mostra que nossos dados comparam-se relativamente bem com o único resultado experimental encontrado na literatura registrado por Hudson *e cols.* [7], sendo nossos resultados maiores em magnitude para energias de 10 a 50 eV e ligeiramente menores para energias de 55 a 100 eV. Tal comportamento é análogo ao observado nas curvas em nossas SCIT's para metanol, etanol e 1-propanol, em que nossos resultados também foram colocados em comparação os valores de SCIT de Hudson *e cols.* [7]. As previsões teóricas de Hudson *e cols.* [7], pelo modelo DM (Deutsch-Märk), concordam com os nossos dados na região de baixa energia, 10-30 eV, mas tendem a superestimar todos os dados experimentais disponíveis para região de maior energia. Com exceção dos resultados obtidos por Hudson *e cols.* [7] e A. Bharadvaja *e cols.* [18], os cálculos de Binary Encounter Bethe (BEB) de Bull *e cols.* [33] e de D.B.Jones [27] e os resultados de N. Uddin *e cols.* [37] pelo método SCOP (Spherical complex optical potential) apresentam uma boa concordância, dentro da incerteza experimental, até energias de 50 eV. Por outro lado, para energias acima de 50 eV, os cálculos de BEB são maiores em magnitude do que os dados experimentais. Note que nesta faixa de energia nossos dados experimentais tendem a ser ligeiramente menores, por não incluir SCIP's que apresentam contribuição significativa nesta faixa de energia, como mostrado para os outros álcoois em comparação com os dados experimentais de Rejoub *e cols.* [8].

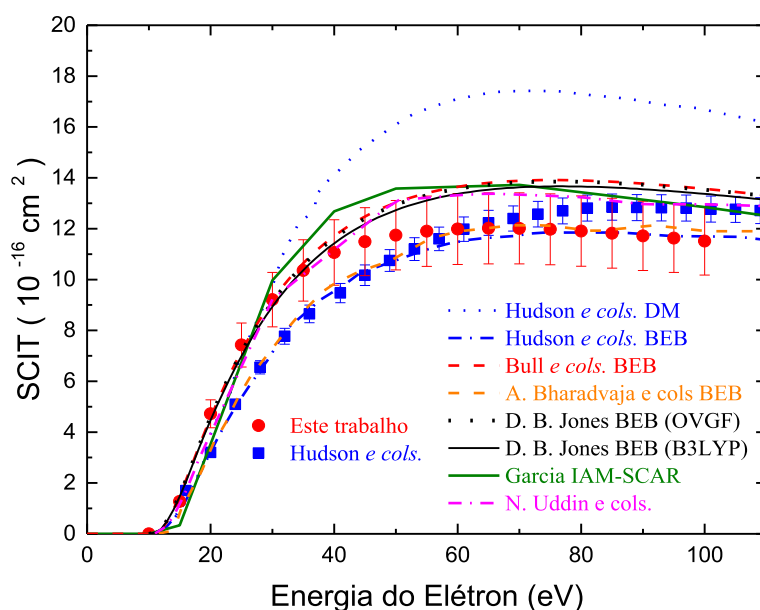


Figura 4.54: Seções de choque de ionização total (SCIT) para a ionização por impacto de elétrons para o 1-butanol. Dados experimentais representados por símbolos, enquanto os teóricos são representados por linhas.

4.5- Energias de Aparecimento (EA) de fragmentos catiônicos e Energia de Ionização (EI)

Nesta seção serão apresentados e discutidos os resultados obtidos para os álcoois primários de 1 a 4 átomos de carbono, em que a metodologia e a obtenção de Energias de Aparecimento (EA) de fragmentos catiônicos, serão descritos, principalmente, com os resultados do 1-propanol. Esta escolha foi baseada no fato dessa amostra ser a primeira a apresentar dois valores de EA's, gerando uma visão mais ampla sobre os tipos de resultados experimentais e sua análise. Após esta descrição serão apresentados os resultados em comparação com a literatura para cada um dos álcoois aqui estudados.

4.5.1- Energias de Aparecimento (EA) de fragmentos catiônicos e Energia de Ionização (EI) do 1-propanol.

Como descrito no capítulo 3, a produção de fragmentos catiônicos em função da energia eletrônica incidente pode ser descrita pela convolução da lei das potências de Wannier [61] (equação 3.11) com uma função de distribuição de energia dos elétrons Gaussiana (equação 3.12), produzindo assim uma função de ajuste dada por

$$P(E) = b + \int_{EA}^{+\infty} e^{-\left(\frac{E-E_0}{2\sigma^2}\right)^2} \cdot [A(E_0 - EA)^p] dE_0 \quad (4.17)$$

em que b é uma constante de sinal de fundo, E a energia dos elétrons, A um fator de escala, p o expoente de Wannier, EA a energia de aparecimento, E_0 a variável de integração e σ o desvio padrão associado à dispersão de energia dos elétrons ΔE .

A partir de medidas experimentais das curvas *SCIP*'s na região dos limiares de energia da produção dos fragmentos, podemos determinar a energia de ionização do íon pai e as *EA*'s dos outros fragmentos catiônicos como parâmetros adequados para o ajuste da função $P(E)$ às curvas experimentais de *SCIP*'s.

Inicialmente, a resolução na energia dos elétrons foi determinada assumindo que o expoente de Wannier do argônio apresentava o valor de 1,127, como registrado no modelo de Wannier para átomos com carga do íon igual a +1 [61]. Nesse caso, ao efetuarmos os ajustes da equação 4.9 para as curvas de *SCIP* do argônio, foi encontrado uma resolução de aproximadamente 750 meV, que corresponde a um valor de $\sigma = 0,32$. Desta forma, todos os valores *EA*'s e *EI* para o metanol e etanol foram obtidas pelo ajuste da equação 4.18 através do programa LabView [84], empregando o algoritmo de Marquart-Levenberg em um ajuste não linear. O resultado deste tipo de ajuste é exemplificado na figura 4.55 na obtenção da energia de ionização do metanol.

$$P_3(E) = b + \int_{EA}^{+\infty} e^{-\frac{(E-E_0)^2}{2(\sigma)^2}} \cdot [A(E_0 - EA)^p] dE_0 \quad (4.18)$$

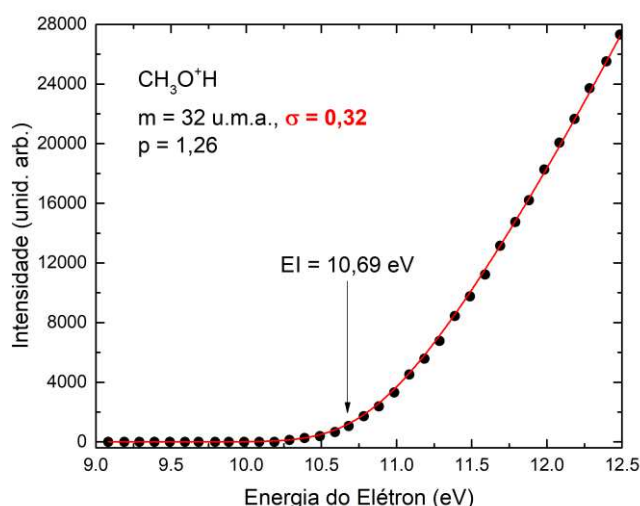


Figura 4.55: Resultado do procedimento de ajuste da função $P(E)$ a curva de *SCIP* na determinação da *EI* do metanol.

Após nossos estudos com o metanol e etanol, passamos a considerar o expoente de Wannier do argônio, como sendo 1,35, como mostrado no capítulo 3. Assumindo que a dispersão de energia dos elétrons não tenha nenhuma variação apreciável ao longo da realização dos experimentos, foi adotado $\sigma = 0,28$ como parâmetro fixo no processo de ajuste da função $P(E)$ às curvas de *SCIP*'s experimentais do 1-propanol, utilizando o método de otimização de Levenberg Marquardt através do programa Origin Pro 9.1.

Todos os dados experimentais utilizados na determinação do limiares de energia, *EA* e *EI*, foram obtidos seguindo o procedimento apresentados no capítulo 3, em que os sinais utilizados e seus respectivos erros foram obtidos conforme as equações 3.3 e 3.4. As curvas experimentais de *SCIP*'s foram obtidas com um passo de 0,1 eV para faixas de

energias contendo mais de 3 eV acima do limiar de energia aparente dos fragmentos. Os ajustes foram feitos após a devida correção da escala de energia (capítulo 3), determinando as energias de aparecimento, como mostrado nas figuras 4.56 a 4.61.

A Energia de Ionização do 1-propanol foi determinada como sendo 10,48 eV, conforme o ajuste da função $P(E)$ aos dados experimentais da figura 4.56. Embora esse valor seja cerca de 0,26 eV acima do valor mais recente apresentado na base de dados NIST(10,22 eV [59]), nosso resultado encontra-se em bom acordo com o registrado na literatura, que registra valores de energia de ionização do 1-propanol que variam de 10,0 a 10,52 eV [59] para diferentes metodos experimentais.

As Figuras 4.57, 4.58 e 4.59 apresentam os ajustes da função $P(E)$ a 12 curvas de *SCIP*'s, nas quais foram observadas a presença aparente de apenas um limiar de energia para a produção dos fragmentos. Com exceção das massas 12 u.m.a. e 26 u.m.a., que apresentaram uma contagem relativamente baixa, todas as intensidades das curvas de *SCIP*'s foram reescaladas para apresentar apenas dois algarismos significativos, sendo o valor de contagem registrada superior ao apresentado nas figuras 4.56 a 4.59. São registrados em cada gráfico os possíveis fragmentos, a massa molecular, o expoente de Wannier (p) e a Energia de Aparecimento (EA). Na maioria dos ajustes da função $P(E)$ às curvas de *SCIP*'s, o valor da constante de sinal de fundo, b , foi mantido em zero; exceto para as massa 29 u.m.a., 28 u.m.a. e 27 u.m.a., que apresentaram um sinal relativamente baixo antes das respectivas EA's, sendo, nesses casos, realizado o ajuste do parâmetro b .

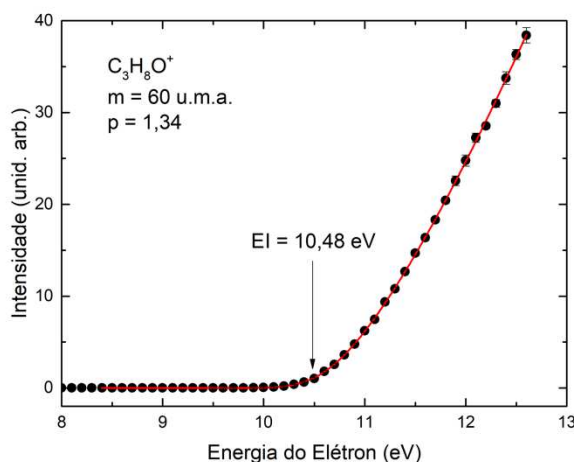


Figura 4.56. Resultado do procedimento de ajuste da função $P(E)$ a curva de *SCIP* na determinação da EI do 1-propanol.

Dos resultados aqui apresentados, apenas o cátion de massa 39 u.m.a. apresenta uma diferença relativamente grande com os resultados apresentados na literatura, sendo o presente valor de EA cerca de 4 eV menor do que o único valor registrado na literatura. De uma forma geral os demais valores por nós encontrados apresentam uma concordância relativamente boa com o resultados já presentes na literatura; além da introdução de novas EA's que não dispõem de comparativo de outros grupos.

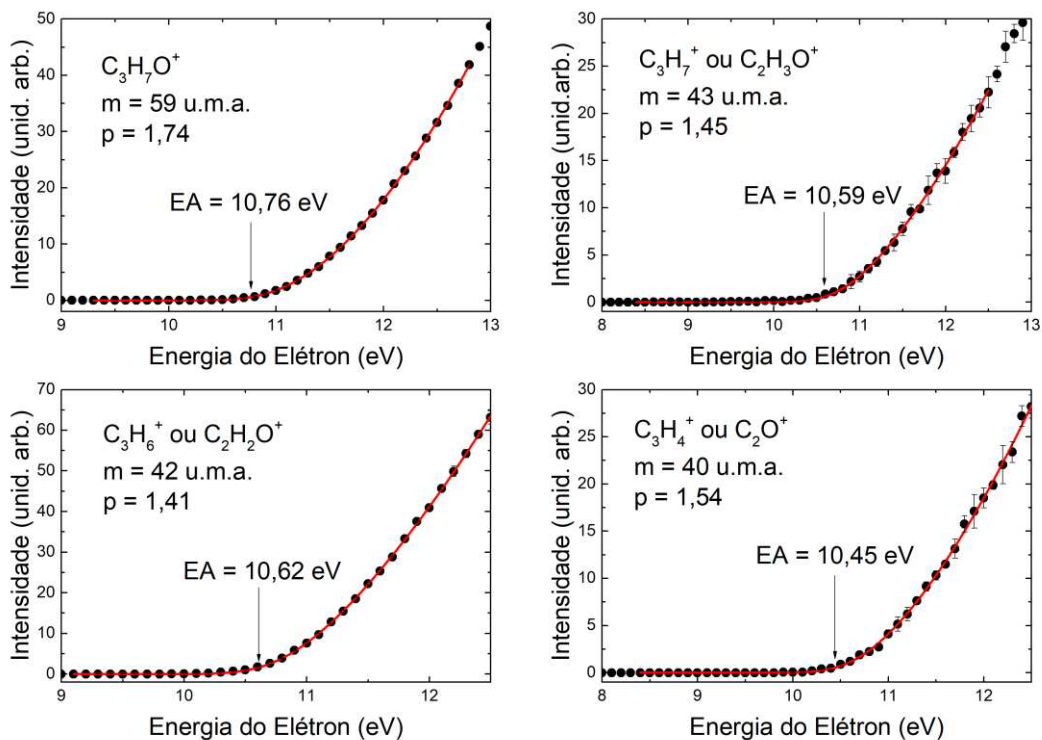


Figura 4.57. Resultados do procedimento de ajuste da função $P(E)$ às curvas de *SCIP*'s na determinação das EA's do 1-propanol.

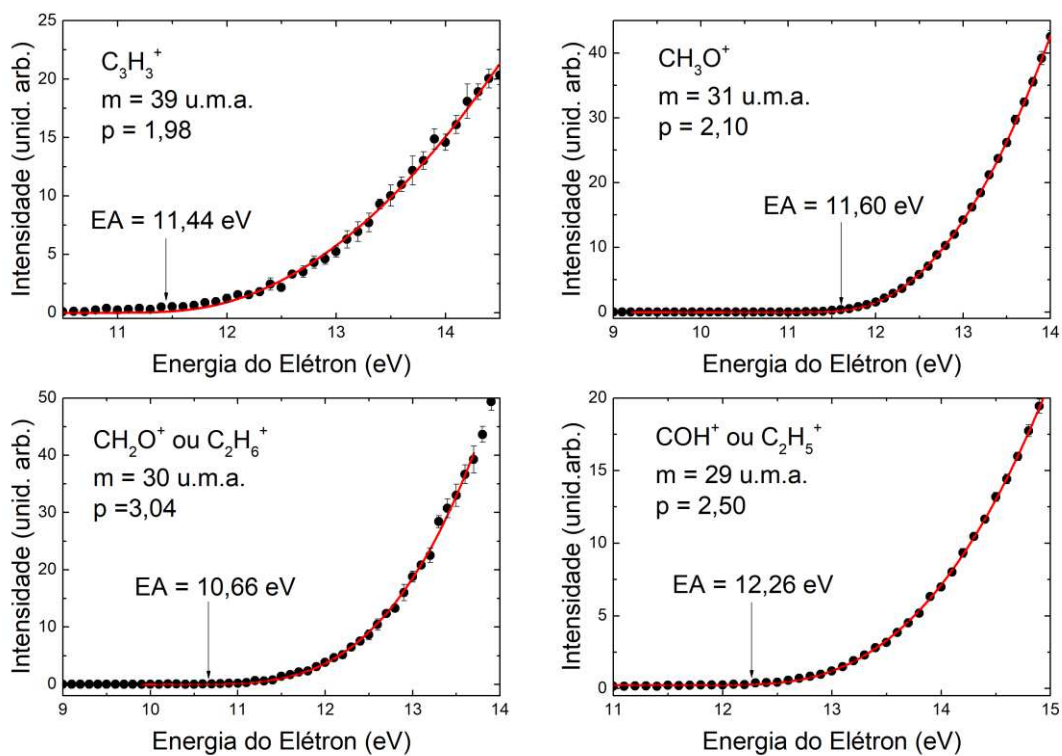


Figura 4.58. Resultados do procedimento de ajuste da função $P(E)$ às curvas de *SCIP*'s na determinação das EA's do 1-propanol.

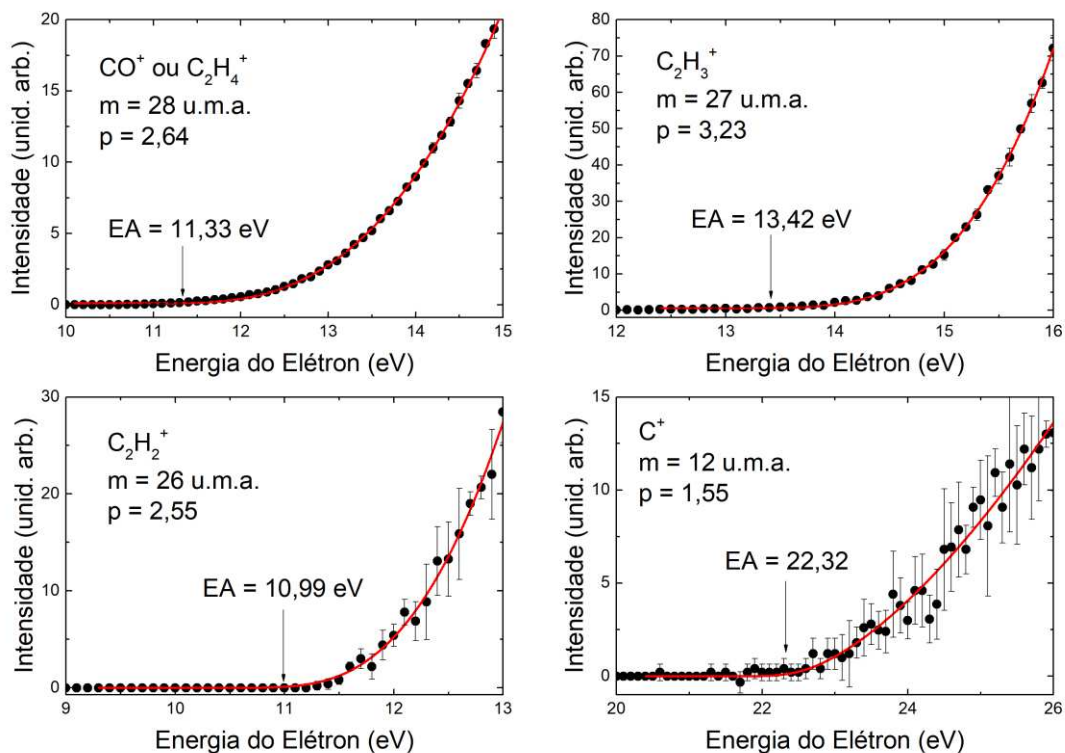


Figura 4.59. Resultados do procedimento de ajuste da função $P(E)$ as curvas de SCIP's na determinação das EA's do 1-propanol.

Algumas curvas de SCIP's apresentaram uma curvatura que não poderia ser descrita de forma adequada pela função $P(E)$, sugerindo que as curvas medidas poderiam ser oriundas da superposição de diferentes mecanismos de produção do fragmento ou da detecção de fragmentos diferentes com massas iguais. Nesse caso, as curvas de SCIP's apresentaram pelo menos dois valores de EA's distintos, o que nos levou a utilização da seguinte função de ajuste

$$\begin{aligned}
 P_2(E) = b + & \int_{EA_1}^{+\infty} e^{-\left(\frac{(E-E_0)^2}{2\sigma^2}\right)} \cdot [A_1(E_0 - EA_1)^{p_1}] dE_0 \\
 & + \int_{EA_2}^{+\infty} e^{-\left(\frac{(E-E_0)^2}{2\sigma^2}\right)} \\
 & \cdot [A_2(E_0 - EA_2)^{p_2}] dE_0 \quad (4.19)
 \end{aligned}$$

A função $P_2(E)$ foi aplicada na determinação dos EA's dos fragmentos de massas 41 u.m.a., 44 u.m.a e 45 u.m.a. conforme mostrado nas figuras 4.60 e 4.61. Nesse grupo de cátions o fragmento de massa 41 u.m.a. se destaca por apresentar um de seus EA's abaixo do limiar de ionização do 1-propanol (10.48 eV), conforme mostrado na figura 4.60. A comparação entre o sinal e sinal de fundo para massa 41 u.m.a. sugere que o sinal do fragmento, antes do limiar de ionização, é devido a fragmentação do 1-propanol, como pode ser visto na figura 4.62 e na tabela 4.13.

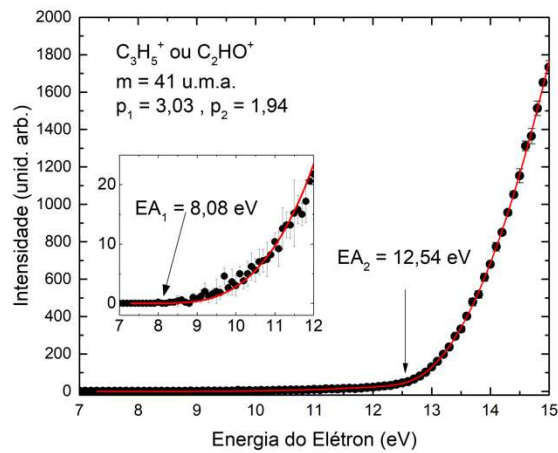


Figura 4.60. Resultados do procedimento de ajuste da função $P_2(E)$ a curva de *SCIP* do fragmento de massa 41 u.m.a. por impacto de elétrons do 1-propanol.

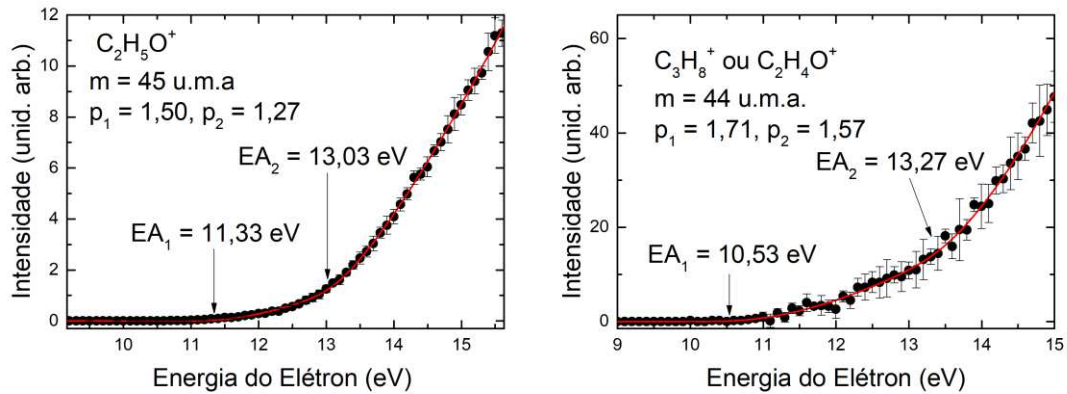


Figura 4.61. Resultados do procedimento de ajuste da função $P_2(E)$ as curvas de *SCIP*'s dos fragmentos de massas 44 u.m.a. e 45 u.m.a., por impacto de elétrons do 1-propanol.

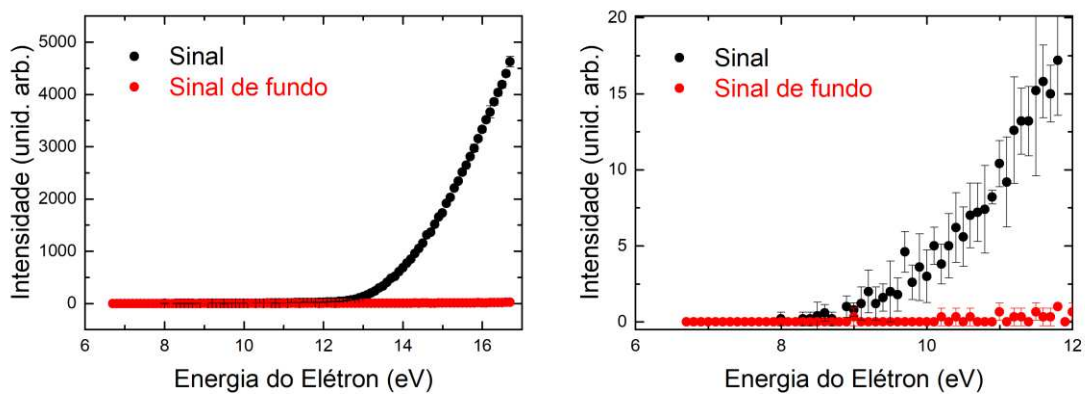


Figura 4.62. Análise do registro do sinal e sinal de fundo para produção da curva de *SCIP* do fragmento de massa 41 u.m.a. do 1-propanol.

Tabela 4.13. Energias de Aparecimento (EA) de 15 fragmentos catiônicos e Energia de Ionização (EI) do 1-propanol.

Massa (u.m.a.)	Este trabalho (eV)	NIST [59]
60	10,48 ± 0,01	10,22 ± 0,07 10,15 ± 0,025 10,32 ± 0,02
59	10,76 ± 0,02	10,52 ± 0,03 10,72 ± 0,09 10,48 ± 0,03 10,72 10,2 10,69
45	11,33 ± 0,42 13,03 ± 0,17	11,35 ± 0,04 11,1 ± 0,1 11,1
44	10,53 ± 0,65 13,27 ± 0,56	
43	10,59 ± 0,05	11,6 ± 0,1
42	10,62 ± 0,01	10,56 ± 0,05 10,65 ± 0,09 10,3 10,33 ± 0,03 10,65 ± 0,03
41	8,08 ± 0,79 12,54 ± 0,06	12,6
40	10,45 ± 0,06	
39	11,44 ± 0,16	15,6
31	11,60 ± 0,02	11,20 12,3 ± 0,9 11,50 ± 0,08 11,16 ± 0,03 ~11,3 ~11,11
30	10,66 ± 0,23	
29	12,26 ± 0,06	12,3
28	11,33 ± 0,11	~11,9
27	13,42 ± 0,18	14,7
26	10,99 ± 0,27	
12	22,32 ± 0,34	

4.5.2- Energias de Aparecimento (EA) de fragmentos catiônicos e Energia de Ionização (EI) do metanol.

No estudo do metanol foram obtidas seis energias de aparecimento para os picos mais intensos dentro do espectro de massa, as quais estão listadas na Tabela 4.14, juntamente com aquelas registradas por Srivastava *e cols.* [29], Zaviopulo *e cols.* [39] e Cummings e Bleakney [41], além daqueles obtidas através do NIST [59]. Os resultados deste estudo estão em acordo com os da literatura, com exceção de Srivastava *e cols.* [29] cujas EA's são consistentemente maiores em $\pm 2,5$ eV do que aqueles das outras fontes.

Tabela 4.14. Energias de Aparecimento (EA) de 5 fragmentos catiônicos e Energia de Ionização (EI) do metanol.

Massa (u.m.a)	Este trabalho (eV)	NIST [59]	Srivastava <i>e cols.</i> [29]	Zaviopulo <i>e cols.</i> [39]	Cummings & Bleakney [41]
32	$10,7 \pm 0,5$	10,84			10,8
31	$11,1 \pm 0,5$	10,4; 11,85; 11,88; 11,67; 11,69 e 11,76	13,12	11,50	11,8
30	$10,6 \pm 0,5$	10,9	13,12	10,52	12,4
29	$14,1 \pm 0,5$	14,0	14,6		14,2
28		13,7 e 14,31	14,30	13,7	
15	$14,0 \pm 0,5$	13,5	17,56	13,5	14,0
14	$14,1 \pm 0,5$	15,3	17,15		15,4
13		22,31	22,5		
12			20,96		

4.5.3- Energias de Aparecimento (EA) de fragmentos catiônicos e Energia de Ionização (EI) do etanol.

As energias de aparecimento para 11 fragmentos catiônicos e a energia de ionização do etanol foram determinadas usando a abordagem descrita anteriormente, para apenas um limiar aparente de energia, e são mostradas na Tabela 4.15. Para alguns cátions, a concordância com os outros valores na literatura é muito boa, no entanto, para outros cátions os valores ajustados são discordantes por mais de 2 eV. Em ambos os casos, os respectivos ajustes aos nossos dados parecem precisos.

Tabela 4.15: Energias de Aparecimento (EA) de 11 fragmentos catiônicos e Energia de ionização (EI) do etanol.

Massa (u.m.a.)	Este Trabalho (eV)	NIST [59]	Cummings & Bleakney [41]	Zavilopulo e col. [39]
46	10,4 ± 0,5	10,48	11,3	
45	10,5 ± 0,5	10,78; 10,6; 10,67; 10,75;	11,0	
44	10,1 ± 0,5	~ 10,45	11,4	
43	9,8 ± 0,5	14,5		
42	9,6 ± 0,5			
32	10,8 ± 0,5			
31	10,7 ± 0,5	11,25; 11,40; 11,30	11,3	11,18
30	10,3 ± 0,5		12,8	11,60
29	12,1 ± 0,5			12,35
28	10,5 ± 0,5	12,0 (C ₂ H ₄)	11,3 (C ₂ H ₄)	12,55 (C ₂ H ₄)
27		14,7	14,5	
26	11,3 ± 0,5		14,1	
16		21.7 (O ⁺)		21.56
15	14,0 ± 0,5	14,70	15,5	14,62
14			16,5	
12		22,9		23,07

4.5.4- Energias de Aparecimento (EA) de fragmentos catiônicos e Energia de Ionização (EI) do 1-butanol.

As energias de aparecimento (EA) de fragmentos catiônicos e a energia de ionização (EI) do 1-butanol, foram obtidos e registrados na tabela 4.16, juntamente com dados presentes na literatura. Neste contexto, foi aplicado o processo de normalização para as curvas de SCIP's de 36 razões massa/carga, produzidas para a fragmentação iônica do 1-butanol, sendo utilizado o valor $\sigma = 0,28$ para obter as energias de aparecimento para alguns fragmentos, assim como a energia de ionização do 1-butanol. O ajuste da função foi feito para as curvas de SCIP's na faixa de $\pm 3\text{eV}$ e $\pm 2\text{eV}$ em torno do limiar observado visualmente, sendo escolhido o resultado que apresentou melhor ajuste visual e menor erro. Nos casos em que não foi possível realizar um ajuste satisfatório com um valor de limiar de energia, foi aplicado a equação 4.19, considerando a existência de dois limiares de energia para o aparecimento de cátions, como mostrado para o 1-propanol. Este tipo de ajuste foi feito para os cátions com as massas 53 u.m.a., 50 u.m.a., 45 u.m.a., 44 u.m.a., 41 u.m.a., 29 u.m.a., 28 u.m.a. e 15 u.m.a.. Desses fragmentos apenas os cátions C₄H₂⁺ (m = 50 u.m.a.), C₂H₅O⁺ (m = 45 u.m.a.) e CH₃⁺ (m = 15 u.m.a.) possuem uma única fórmula molecular, sendo, portanto, os dois primeiros associados a produção de possíveis isômeros, enquanto que os dois valores de EA's do CH₃⁺ pode ser devido ao processo de dissociação dipolar e ionização dissociativa do 1-butanol. Os demais fragmentos apresentaram em suas curvas de SCIP apenas um limiar aparente sendo estes valores associados a produção de apenas um cátion. No entanto, para as massas que apresentam mais de uma identificação de fragmento, não é possível determinar pela técnica apresentada qual dos fragmentos foi produzido. Note que na literatura existe um pequeno número de limiares de produção de cátions a partir da ionização do 1-butanol, que estão em acordo com os resultados por nós relatados na tabela 4.16.

Tabela 4.16: Energias de Aparecimento (EA) de 35 fragmentos catiônicos e Energia de ionização do 1-butanol.

Massa (u.m.a.)	Este trabalho (eV)	NIST[59]	A.N. Zavilopulo [41]
74	10,27 ± 0,03	10,10 ± 0,05 9,99 ± 0,05 10,64 ± 0,07 10,09 ± 0,02 10,37	
73	11,14 ± 0,07		
72	10,12 ± 0,04		
60	10,93 ± 0,16		
59	11,24 ± 0,11		
58	10,72 ± 0,15		
57	10,56 ± 0,03		
56	10,48 ± 0,01	10,18 ± 0,05 10,20 ± 0,10	
55	11,61 ± 0,02		
54	9,63 ± 0,09		
53	9,91 ± 0,05 12,28 ± 0,28		
52	9,97 ± 0,09		
51	12,80 ± 0,18		
50	10,60 ± 0,13 13,12 ± 0,65		
47	12,21 ± 0,12		
46	11,30 ± 0,08		
45	11,72 ± 0,01 13,16 ± 0,20		
44	10,67 ± 0,02 12,11 ± 0,07		
43	11,65 ± 0,03		
42	11,49 ± 0,03	11,23	
41	8,09 ± 0,46 11,42 ± 0,18		
40	11,52 ± 0,04		
39	10,71 ± 0,09		
38	13,25 ± 0,30		
37	16,26 ± 0,55		
33	11,60 ± 0,01		
32	11,09 ± 0,03		
31	11,76 ± 0,02	11,36 ± 0,06 11,46	11,82
30	11,08 ± 0,11		
29	8,91 ± 0,13 12,57 ± 0,10		
28	10,94 ± 0,03 12,34 ± 0,11		
27	13,63 ± 0,05		
26	11,60 ± 0,07		
15	10,16 ± 0,13 14,56 ± 0,10		
14	15,27 ± 0,12		
12	22,27 ± 0,15		

4.6 –Rota de fragmentação.

Segundo a lei de Hess, “a entalpia total da reação é a soma das entalpias de reação dos passos em que a reação pode ser derivada”; isto porque, a entalpia é uma função de estado, e, portanto, a sua variação é independente do caminho entre os estados inicial e final da reação. Desta forma, quando as entalpias dos passos intermediários são conhecidas, é possível calcular a entalpia da reação a partir de sequências convenientes de reação.

Uma forma mais simples para efetuar este tipo de cálculo é utilizar a entalpia padrão de formação (ΔH_f°), que corresponde a entalpia de formação dos produtos e reagentes a partir de seus elementos na forma mais estável, apresentando algumas exceções. Neste contexto, a entalpia de uma reação pode ser calculada da seguinte forma

$$\Delta H_r^\circ = \sum n\Delta H_f^\circ (\text{produtos}) - \sum n\Delta H_f^\circ (\text{reagentes})$$

em que, n, são os coeficientes estequiométricos da reação.

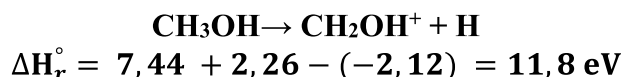
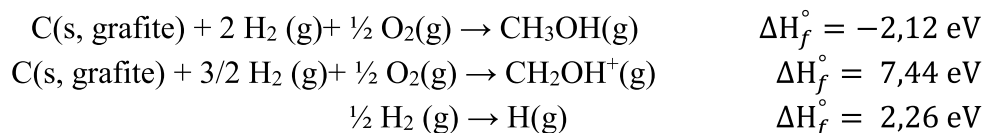
No estudo de Srivastava e cols. [29], foi aplicada a lei de Hess para calcular as energias de aparecimento (EA) de fragmentos catiônicos, a partir do impacto de elétrons com o metanol. A comparação entre os valores de EA’s, obtidos pela lei de Hess e pelo experimento, foi utilizada para identificar os diversos canais de dissociação. Desta forma, aplicamos a mesma metodologia utilizando as entalpias padrão de formação (ΔH_f°) obtidas da base do NIST [59] e os dados de de Srivastava e cols. [29] para análise do processo de fragmentação do metanol.

Neste trabalho foram medidos 5 EA’s de cátions, cujas possíveis reações estão listadas na tabela 4.17 e os cálculos apresentados a seguir.

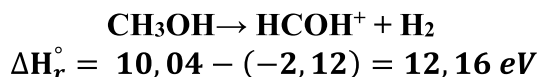
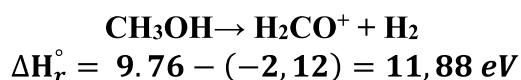
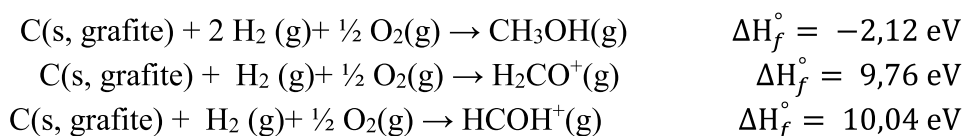
Tabela 4.17: Estimativa de Energias de Aparecimento (EA), para fragmentos do metanol.

M (u.m.a.)	cátion	Outros produtos	ΔH_r°	
			Nist [59], ATcT [85] (eV)	Srivastava e cols. [29] (eV)
31	CH ₃ O	H	15,32	13,08
	CH ₂ OH	H	11,8	11,64
30	HCOH	H ₂	12,16	12,05
	HCOH	2H	16,68	16,57
	H ₂ CO	H ₂	11,88	11,84
	H ₂ CO	2H	16,4	16,36
29	HCO	H ₂ +H	12,92	12,91
	HCO	3H	17,44	17,42
	COH	H ₂ +H	14,62	14,33
	COH	3H	19,14	18,85
15	CH ₃	OH	13,87	13,82
	CH ₃	O+H	18,31	18,26
14	CH ₂	H ₂ O	13,81	13,94
	CH ₂	H ₂ +O	18,90	19,03
	CH ₂	2H+O	23,42	23,55
	CH ₂	OH+H	18,98	19,11

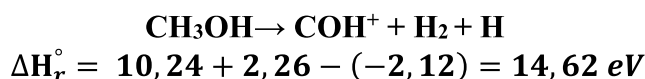
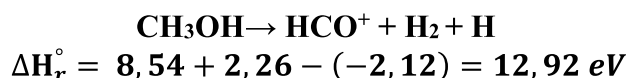
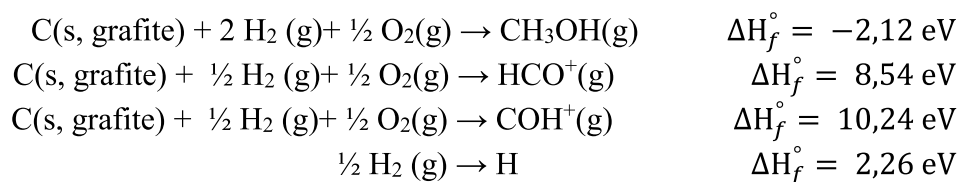
Para a produção do cátion massa 31 u.m.a., temos que a Energia de Aparecimento (EA) experimental, foi encontrada em **11,1 ± 0,5 eV**, sendo atribuída à produção CH₂OH⁺ + H; tanto pelo valor da entalpia de reação, quanto pelo estudo realizado com a molécula CH₃OD, como mencionado em [29]. O cálculo da entalpia de reação foi realizado a partir de dados extraídos da base de dados no NIST [59], como se segue.



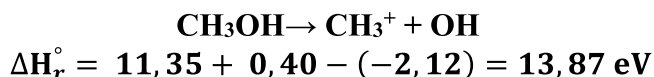
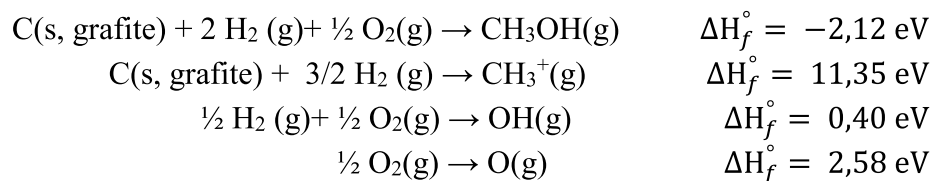
O cátion de massa 30 u.m.a., foi encontrado com **EA = 10,6 ± 0,5 eV**, podendo ser atribuído tanto a produção do H₂CO⁺(formaldeído), cuja produção é ligeiramente menos energética, quanto do HCOH⁺(hidroximetileno). O cálculo para a produção do cátion de formaldeído é apresentado abaixo, sendo o valor calculado cerca de 0,8 eV acima do valor experimental, quando consideramos o erro.



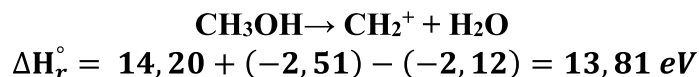
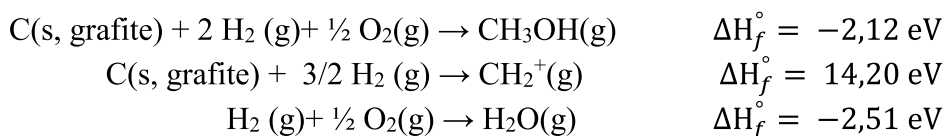
O cátion de massa 29 u.m.a., apresenta **EA = 14,1 ± 0,5 eV**, podendo ser atribuído tanto a produção do HCO⁺(formil) e COH⁺(isoformil), como mostrado nas reações abaixo.



Para a massa 15 u.m.a. o CH₃⁺ é o único cátion possível, com **EA = 14,0 ± 0,5 eV** e duas formas de fragmentação possíveis:



Para o cátion de massa 14 u.m.a., possui um $EA=14,1 \pm 0,5 \text{ eV}$, com as seguintes opções de reação:



Baseado nos valores de entalpia de reação da tabela 4.17 e nos EA's experimentais, deste trabalho, nós apresentamos os seguintes mecanismos de fragmentação:

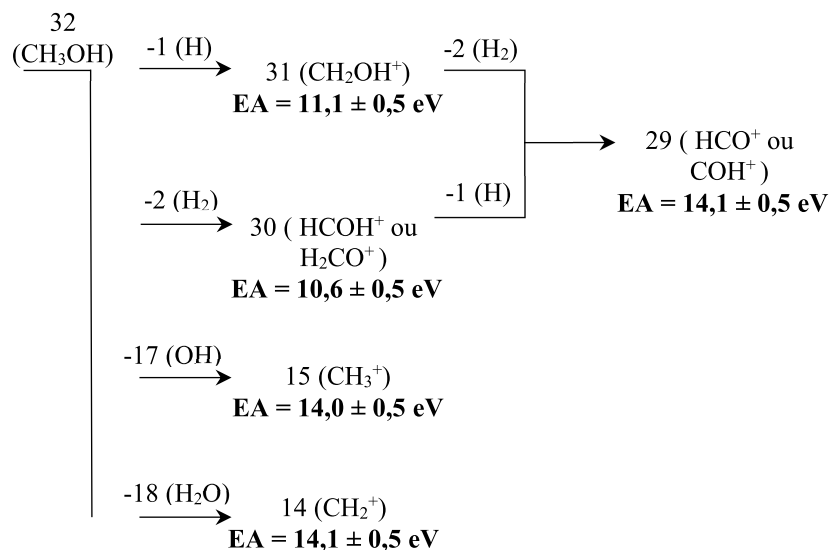


Figura 4.63. Mecanismo de fragmentação sugerido para o metanol.

Para a fragmentação do etanol, não foram encontrados nas bases Nist [59] e ATcT [85], o registro de entalpias de formação para todos os cátions envolvidos (tabela 4.18). No entanto, os valores de EA's destes fragmentos são estimados através do cálculo da entalpia de reação para a produção dos fragmentos neutros acrescido da EI para a

produção dos cátions. Este tipo de cálculo, já foi aplicado por Cumming *et cols.* [41], na determinação da EI dos fragmentos pela diferença entre EA e a entalpia de formação do fragmento neutro, para os alvos metanol e etanol.

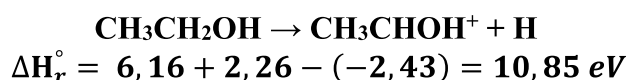
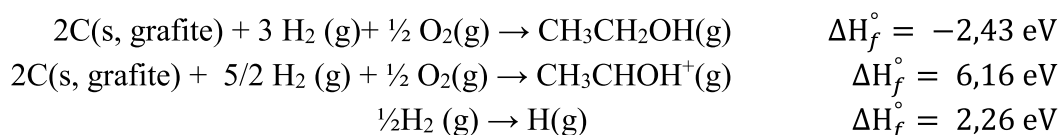
Tabela 4.18: Estimativa de Energias de Aparecimento (EA) , para fragmentos do etanol.

M (u.m.a.)	cátion	Outros produtos	ΔH_r° Neutro (eV) Nist [59], ATcT [85]	ΔH_r° Neutro Cummings e cols. [41] (eV)	EI (eV) Nist [59]	ΔH_r° Cátion (eV) Nist [59], ATcT [85]
45	CH ₃ CHOH	H	4,11		6,7 a 6,85	10,85
44	CH ₂ CHOH (etenol)	2H	5,62		9,0 a 9,52	14,99
		H₂	1,10			10,47
	CH ₃ CHO (acetaldeído)	2H	5,18	5,04	10,14 a 10,9	
		H₂	0,66	0,56		
43	C ₂ H ₃ O (acetil)	3H	9,09		7,0 a 8,05	16,06
		H₂+H	4,57			11,54
42	C ₂ H ₂ O	4H	10,57		9,6 a 9,64	20,58
		H ₂ +2H	6,05			16,06
		2H₂	1,53			11,54
32	CH ₃ OH	CH ₂	4,30		10,82 a 10,97	
		CH+H	8,72			
		C(s)+H₂	0,30			
		C(s)+2H	4,82			
31	CH ₃ O (metóxido)	CH₃	4,13		7,37 a 10,72	14,88
		CH ₂ +H	8,87			19,62
		CH+H ₂	8,77			19,52
		CH+2H	13,29			24,04
		C(s) +H ₂ +H	4,87			15,62
		C(s) +3H	9,39			20,14
	CH ₂ OH (hidroximetil)	CH ₃	3,87		7,55 a 8,14	11,39
		CH ₂ +H	8,60			16,13
		CH+H ₂	8,50			16,02
		CH+2H	13,02			20,55
		C(s) +H ₂ +H	4,60		12,13	
		C(s) + 3H	9,12		16,65	
30	C ₂ H ₆	O	4,14	4,10	11,00 a 12,00	
	H ₂ CO	CH₄	0,45	0,43	10,1 a 10,90	11,41
		CH ₃ + H	5,02			15,98
		CH ₂ + 2H	9,75			20,71
		CH ₂ + H ₂	5,23			16,19
		CH + 3H	14,17			25,13
		CH + H ₂ +H	9,65			20,61
		C(s) + 4H	10,27			21,23
		C(s) +H ₂ + 2H	5,75			16,71
		C(s) +2H ₂	1,23			12,19

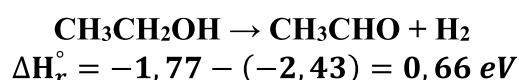
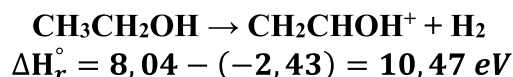
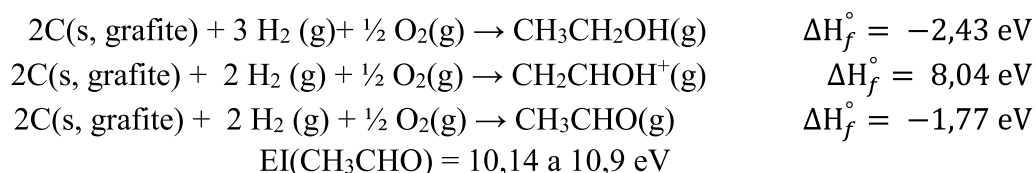
Tabela 4.18: (continuação).

M (u.m.a.)	cátion	Outros produtos	ΔH_r° Neutro (eV) Nist [59], ATcT [85]	ΔH_r° Neutro Cummings e cols. [41] (eV)	EI (eV) Nist [59]	ΔH_r° Cátion (eV) Nist [59], ATcT [85]	
29	C ₂ H ₅	OH	4,06		8,12 a 8,53		
		O + H	8,50				
	HCO	2H ₂ +H	5,13		8,10 a 10,03	13,23	
		3H+H ₂	9,65			17,75	
		5H	14,17			22,27	
	COH	2H ₂ +H				14,93	
3H+H ₂				19,45			
5H				23,97			
28	C ₂ H ₄	H ₂ O	0,46	0,47	10,5 a 10,8	10,98	
		OH + H	5,63			16,15	
		O + 2H	10,07			20,59	
		O + H ₂	5,55			16,07	
	CO	3H ₂	1,28		14,0 a 14,07	15,29	
		2H ₂ +2H	5,8			19,81	
		H ₂ +4H	10,32			24,33	
		6H	14,84			28,85	
26	C ₂ H ₂	H ₂ O + H ₂	2,28	2,33	11,2 a 11,41		
		H ₂ O + 2H	6,80				
		OH + H + H ₂	7,45				
		O + 2H + H ₂	11,89				
		O + 2H ₂	7,37				
		OH + 3H	11,97				
		O + 4H	16,41				
15	CH ₃	C(s)+H +H ₂ O	3,70		9,6 a 9,86	13,53	
		CH ₂ OH	3,86			13,69	
		H ₂ CO + H	5,01			14,83	
		HCO + H ₂	4,39			14,22	
		CH ₃ +O	8,05			17,87	
		CH ₂ +OH	8,35			18,17	
		CH + H ₂ O	7,6			17,42	

Para a massa 45 u.m.a. com EA= 10,5 ± 0,5 eV, foi atribuída a produção do fragmento CH₃CHOH e a liberação de um átomo de hidrogênio, como se segue:

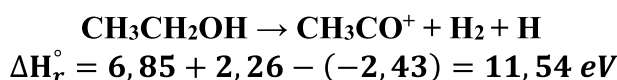
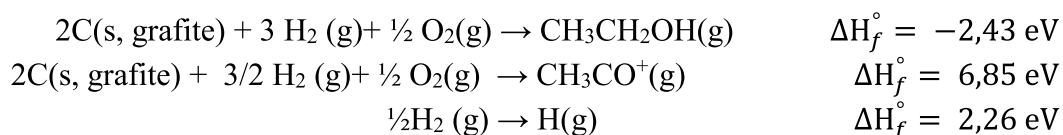


Para a massa 44 u.m.a. com EA= 10,1 ± 0,5 eV, pode ser atribuída a produção dos fragmentos CH₂CHOH(etenol) ou CH₃CHO(acetaldeído), como se segue:

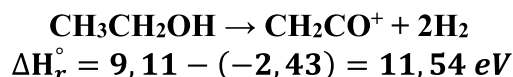
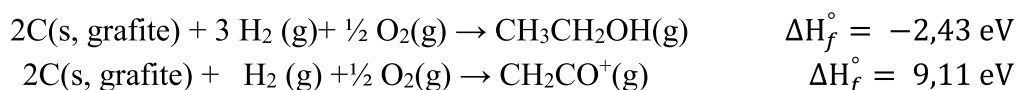


$$\text{EA} = \Delta H_r^\circ + \text{EI}(\text{CH}_3\text{CHO}) = 10,8 \text{ a } 11,56 \text{ eV}$$

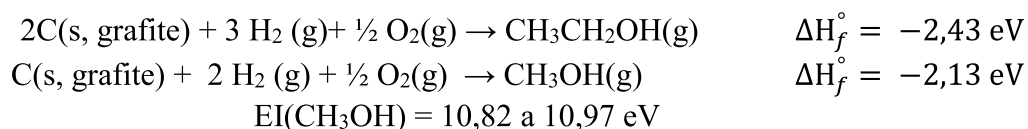
Para a massa 43 u.m.a. com $\text{EA} = 9,8 \pm 0,5 \text{ eV}$, pode ser atribuída a produção do fragmento $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}$ (acetil), cuja entalpia de reação é mais de 1 eV acima do EA experimental deste trabalho.



Para a massa 42 u.m.a. com $\text{EA} = 9,6 \pm 0,5 \text{ eV}$, pode ser atribuída a produção do fragmento $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}$, cuja entalpia de reação é mais de 1 eV acima do EA experimental deste trabalho.



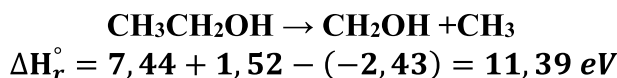
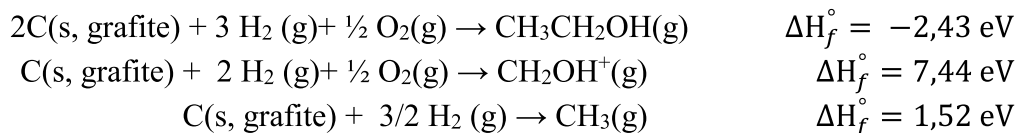
Para a massa 32 u.m.a. com $\text{EA} = 10,8 \pm 0,5 \text{ eV}$, pode ser atribuída a produção do metanol CH_3OH , cuja entalpia de reação é calculada a seguir.



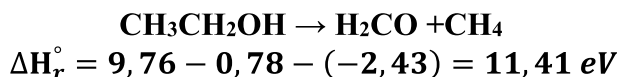
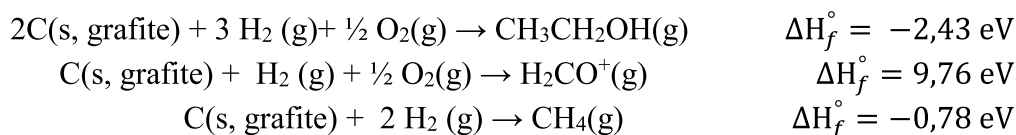
$$\Delta H_r^\circ = -2,13 - (-2,43) = 0,30 \text{ eV}$$

$$EA = \Delta H_r^\circ + EI(\text{CH}_3\text{OH}) = 11,12 \text{ a } 11,27 \text{ eV}$$

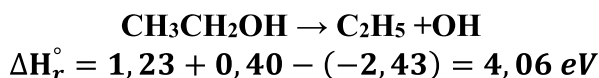
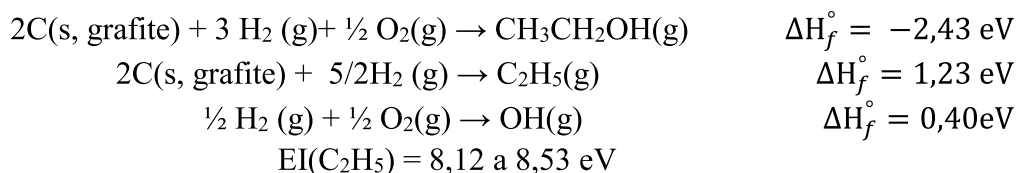
Para a massa 31 u.m.a. com $EA = 10,7 \pm 0,5 \text{ eV}$, pode ser atribuída a produção do CH_2OH , cuja e entalpia de reação é calculada a seguir.



Para a massa 30 u.m.a. com $EA = 10,3 \pm 0,5 \text{ eV}$, pode ser atribuída a produção do H_2CO (formaldeído), cuja e entalpia de reação é calculada a seguir.



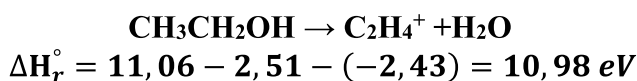
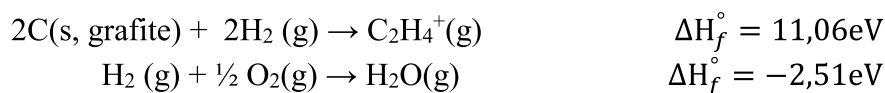
Para a massa 29 u.m.a. com $EA = 12,1 \pm 0,5 \text{ eV}$, pode ser atribuída a produção do C_2H_5 , cuja e entalpia de reação é calculada a seguir.



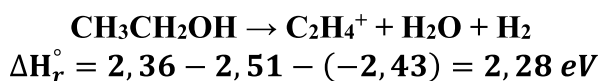
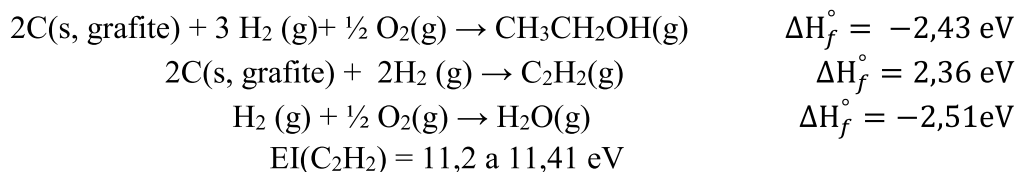
$$EA = \Delta H_r^\circ + EI(\text{C}_2\text{H}_5) = 12,18 \text{ a } 12,59 \text{ eV}$$

Para a massa 28 u.m.a. com $EA = 10,5 \pm 0,5 \text{ eV}$, pode ser atribuída a produção do C_2H_4 , cuja e entalpia de reação é calculada a seguir.



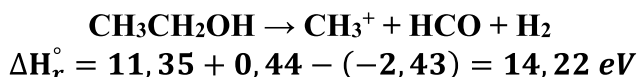
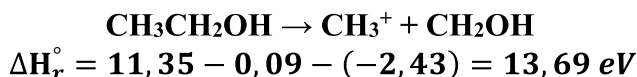
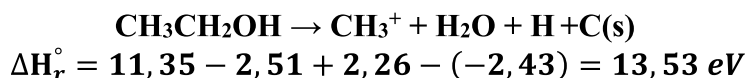
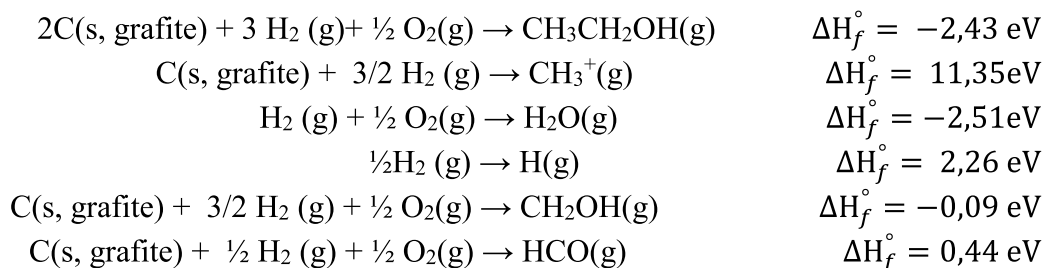


Para a massa 26 u.m.a. com $\text{EA} = 11,3 \pm 0,5\text{ eV}$, pode ser atribuída a produção do C_2H_2 , cuja e entalpia de reação é calculada a seguir.



$$\text{EA} = \Delta H_r^\circ + \text{EI}(\text{C}_2\text{H}_2) = 13,48 \text{ a } 13,69\text{ eV}$$

Para a massa 15 u.m.a. com $\text{EA} = 14,0 \pm 0,5\text{ eV}$, pode ser atribuída a produção do C_2H_2 , cuja e entalpia de reação é calculada a seguir.



Os valores de entalpia de reação da tabela 4.18 para as fragmentações propostas concordam bem com os valores experimentais das massas 45 u.m.a., 44 u.m.a., 29 u.m.a., 28 u.m.a. e 15 u.m.a., sendo os valores estimados pelos calculados maiores que os demais resultados experimentais deste trabalho. Baseado nas entalpias de reação da tabela 4.18 e

nos EA's experimentais, deste trabalho, nós apresentamos os seguintes mecanismos de fragmentação:

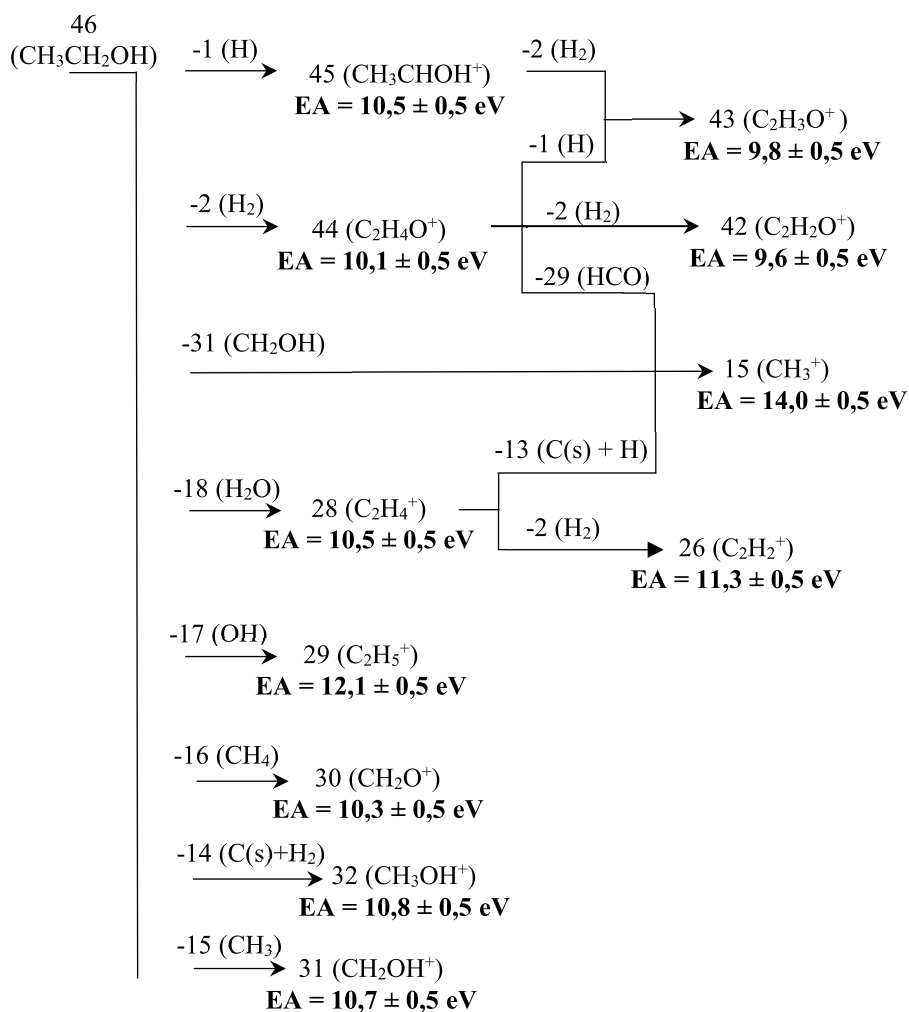


Figura 4.64. Mecanismo de fragmentação sugerido para o etanol.

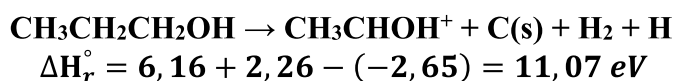
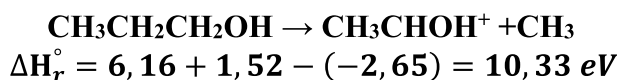
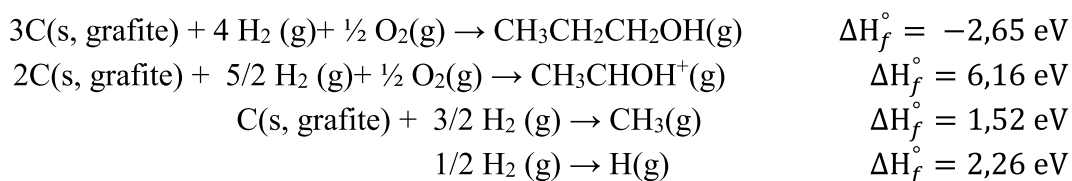
Tabela 4.19: Estimativa de Energias de Aparecimento (EA), para alguns fragmentos do 1-propanol.

M (u.m.a.)	cátion	Outros produtos	ΔH_r° Neutro (eV) Nist [59], ATcT [85]	EI (eV) Nist [59]	ΔH_r° Cátion (eV) Nist [59], ATcT [85]
45	CH ₃ CHOH	CH₃	3,59		10,33
		CH ₂ + H	8,33		15,07
		CH + H ₂	8,23		14,97
		C(s) + H₂ + H	4,33		11,07
	CH ₂ CH ₂ OH	CH₃	3,90		14,6
		CH ₂ + H	8,64		19,34
		CH + H ₂	8,54		19,24
		C(s) + H ₂ + H	4,64		15,34
	CH ₃ CH ₂ O (etoxi)	CH₃	4,04	9,11	14,27
		CH ₂ + H	8,78		19,01
		CH + H ₂	8,68		18,91
		C(s) + H ₂ + H	4,78		15,01
44	C ₂ H ₄ O (etenol)	CH₄	0,54	9,0 a 9,52	9,91
		CH₃ + H	5,10		14,47
		CH ₂ + H ₂	5,32		14,69
		CH + H ₂ + H	9,74		19,11
	C(s) + 2H ₂	1,32		10,69	
	CH ₃ CHO (acetaldeído)	CH₄	0,10	10,14 a 10,9	10,39
		CH₃ + H	4,66		14,95
		CH ₂ + H ₂	4,88		15,17
		CH + H ₂ + H	9,30		19,59
	C(s) + 2H ₂	0,88		11,17	
43	C ₂ H ₃ O (acetil)	CH₄ + H	4,00	7,0 a 8,05	10,98
		CH₃ + H₂	4,04		11,02
		CH ₂ + H ₂ + H	8,78		15,76
		C(s) + 2H ₂ + H	4,78		11,76
	CH ₃ CH ₂ CH ₂	OH	3,88	8,09 a 8,43	11,52
O + H	8,32		15,96		
42	CH ₂ CO	CH₄ + H₂	0,97	9,60 a 9,63	10,98
		CH ₄ + 2H	5,49		15,50
		CH ₃ + H ₂ + H	5,53		15,54
		CH ₂ + 2H ₂	5,75		15,76
		C(s) + 3H ₂	1,75		11,76
	C ₃ H ₆ (propeno)	H₂O	0,35	9,69 a 10,2	
		OH + H	5,52		
		O + H ₂	5,44		
41	C ₂ HO (etiniloxi)	CH ₄ + H + H ₂			15,74
		CH ₃ + 2H ₂			15,78
		CH ₂ + H + 2H ₂			20,52
		C(s) + H + 3H ₂			16,52
	C ₃ H ₅ (alil)	H₂O + H	4,17	7,36 a 7,67	12,20
		OH + H ₂	4,82		12,85
		O + H + H ₂	9,26		17,29

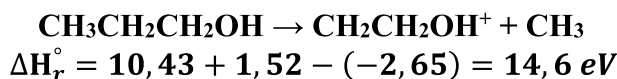
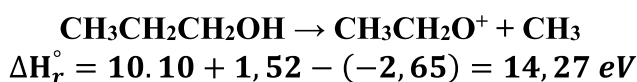
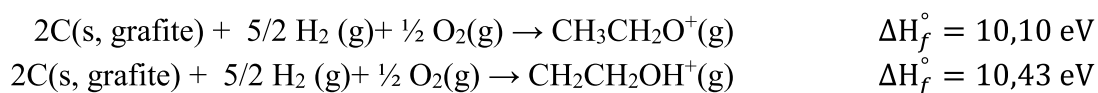
Tabela 4.19: (Continuação)

M (u.m.a.)	cátion	Outros produtos	ΔH_r° Neutro (eV) Nist [59], ATcT [85]	EI (eV) Nist [59]	ΔH_r° Cátion (eV) Nist [59], ATcT [85]
40	C ₃ H ₄ (propadieno)	H ₂ O + H ₂	2,11	9,53 a 10,2	
		OH + H + H ₂	7,28		
		O + 2H ₂	7,20		
C ₃ H ₄ (propino)	H ₂ O + H ₂	2,06	10,35 a 10,54		
	OH + H + H ₂	7,23			
	O + 2H ₂	7,15			
C ₂ O	CH ₄ + 2H ₂	4,84		16,79	
	CH ₃ + 2H ₂ + H	9,41		21,36	
39	HCCCH ₂ (propargil)	H ₂ O + H + H ₂	5,91	8,68	14,63
		OH + 2H ₂	6,56		15,28
		O + H + 2H ₂	11,00		19,72
C ₃ H ₃ (ciclopropenil)	H ₂ O + H + H ₂	7,43	6,6	13,59	
	OH + 2H ₂	8,08		14,24	
	O + H + 2H ₂	12,52		18,68	
31	CH ₂ OH	CH ₃ CH ₂	3,79	7,56 a 8,14	11,32
		CH ₃ + CH ₂	8,08		15,61
		CH ₂ CH ₂ + H	5,36		12,89
CH ₃ O	CH ₃ CH ₂	4,06	7,37 a 10,72	14,81	
	CH ₃ + CH ₂	8,35		19,10	
	CH ₂ CH ₂ + H	5,63		16,38	
30	CH ₂ O (formaldeído)	CH ₃ CH ₃	0,58	10,1 a 10,90	11,54
		CH ₃ CH ₂ + H	4,94		15,90
		2CH ₃	4,49		15,45
CH ₃ CH ₃	CH ₂ O	0,58	11,4 a 12,1	12,12	
	CH + OH	8,34		19,88	
	H ₂ O + C(s)	-0,73		10,81	
29	HCO	CH ₃ CH ₃ + H	4,48	8,14 a 10,03	12,58
		CH ₃ CH ₂ + H ₂	4,32		12,42
COH	CH ₃ CH ₃ + H			14,28	
	CH ₃ CH ₂ + H ₂			14,12	
CH ₃ CH ₂	CH ₂ OH	3,79	8,12 a 8,53		
28	CO	CH ₃ CH ₃ + H ₂	0,63	13,98 a 14,07	14,64
		CH ₃ CH ₂ + H + H ₂	4,99		19,00
C ₂ H ₄ (etileno)	CH ₃ OH	1,06	10,50 a 10,80	11,58	
	CH ₂ OH + H	5,36		15,88	
27	C ₂ H ₃ (vinil)	CH ₂ OH + H ₂	5,66	8,25 a 8,95	13,96
		CH ₃ + H ₂ O	4,76		13,06
		CH ₄ + OH	5,37		13,67
26	C ₂ H ₂ (acetileno)	CH ₃ OH + H ₂	2,88	11,2 a 11,49	14,29
		CH ₄ + H ₂ O	1,72		13,13
12	C(g)	CH ₃ CH ₂ OH + H ₂	7,65	10,5 a 12,4	
		CH ₃ CH ₂ OH + 2H	12,17		
		CH ₂ CH ₂ OH + H ₂ + H	12,07		

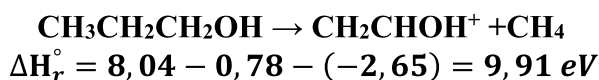
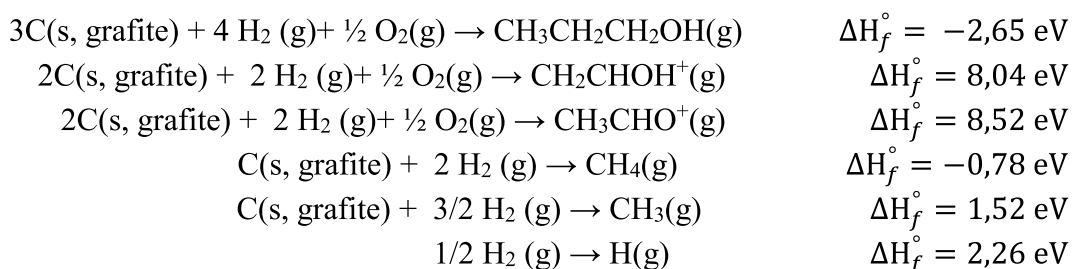
Para a massa 45 u.m.a. foram encontrados dois limiares de energia de formação de cátions $EA_1 = 11,33 \pm 0,42 \text{ eV}$ e $EA_2 = 13,03 \pm 0,17 \text{ eV}$. O primeiro limiar de ionização ser atribuído a formação do cátion CH_3CHOH^+ como se segue

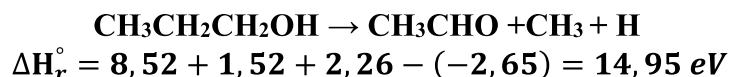
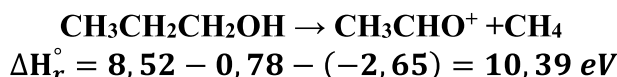
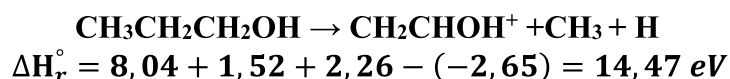


Enquanto que o segundo valor é mais compatível com a formação do cátion $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^+$, do que a formação do $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}^+$ que está mais de e 1 eV acima do resultado experimental.

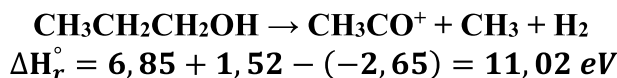
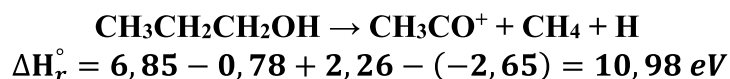
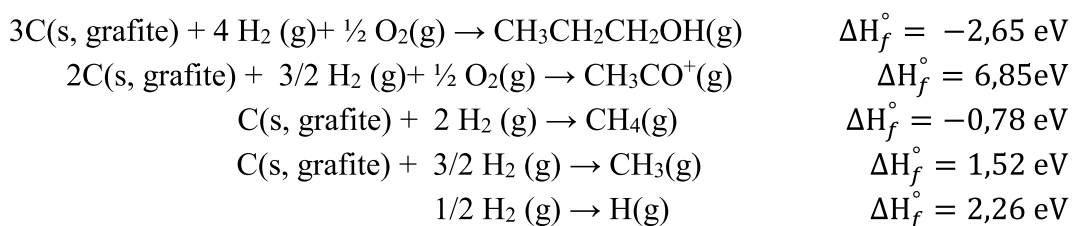


Para a massa 44 u.m.a. foram encontrados dois limiares de energia de formação de cátions $EA_1 = 10,53 \pm 0,65 \text{ eV}$ e $EA_2 = 13,27 \pm 0,56 \text{ eV}$. O primeiro limiar de ionização ser atribuído a formação do cátion CH_2CHOH^+ (etenol) ou CH_3CHO^+ (acetaldéido), liberando em ambos os casos os fragmentos CH_4 ou $\text{CH}_3 + \text{H}$ como se segue

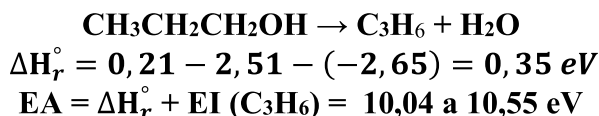
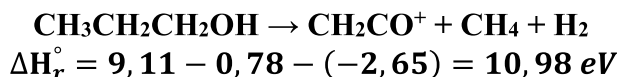
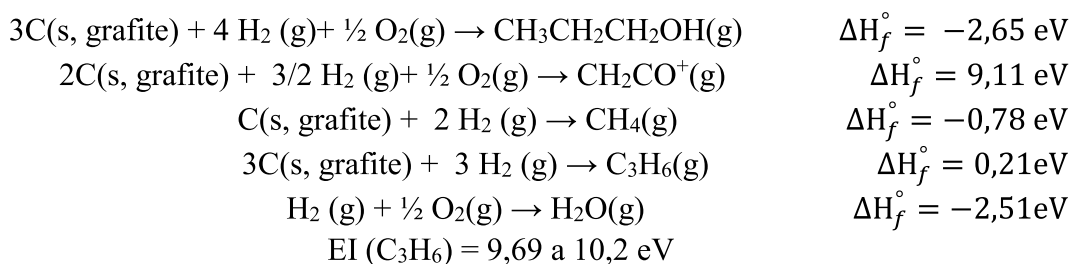




Para a massa 43 u.m.a. foi encontrado apenas um limiar de energia de formação de cátions $\text{EA} = 10,59 \pm 0,05 \text{ eV}$, sendo atribuído a formação do cátion CH_3CO (acetil), liberando em ambos os casos os fragmentos $\text{CH}_4 + \text{H}$ ou $\text{CH}_3 + \text{H}_2$ como se segue

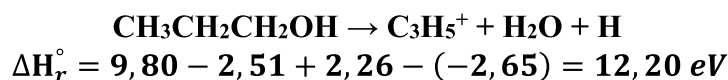
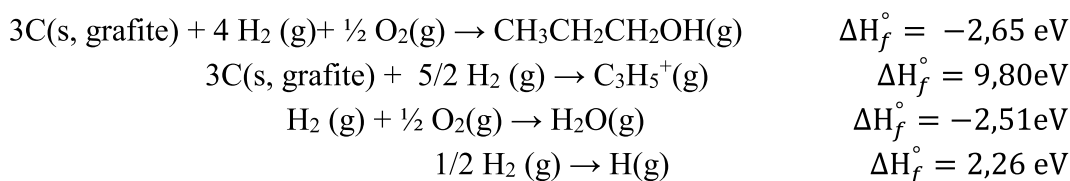


Para a massa 42 u.m.a. foi encontrado apenas um limiar de energia de formação de cátions $\text{EA} = 10,62 \pm 0,01 \text{ eV}$, podendo ser atribuído a formação do cátion CH_2CO , liberando os fragmentos $\text{CH}_4 + \text{H}_2$ ou pela formação do C_3H_6 (propeno) liberando H_2O como se segue

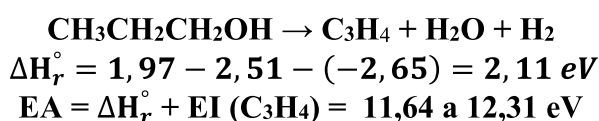
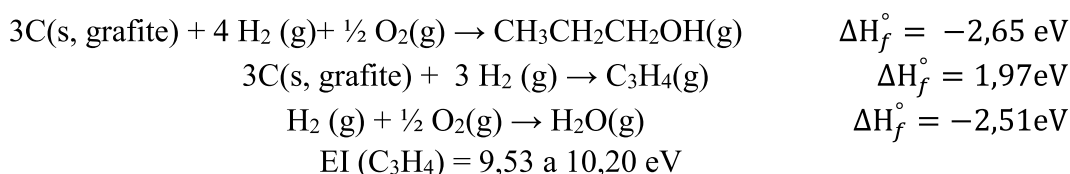


Para a massa 41 u.m.a. foram encontrados dois limiares de energia de formação de cátions $\text{EA}_1 = 8,08 \pm 0,79 \text{ eV}$ e $\text{EA}_2 = 12,54 \pm 0,06 \text{ eV}$. Embora não tenha sido possível

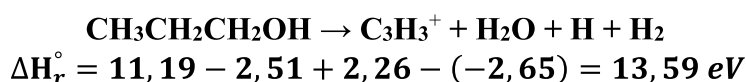
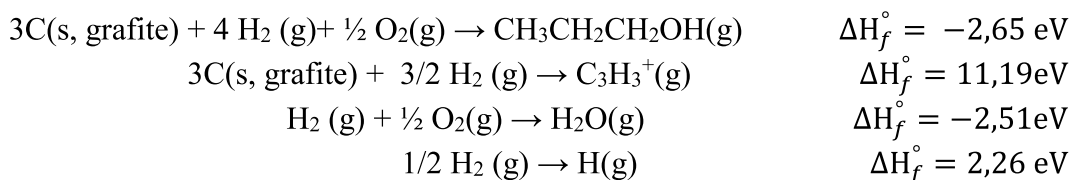
identificar a rota de fragmentação correspondente ao primeiro limiar de ionização, o segundo limiar de ionização tem sido atribuído a formação do cátion C₃H₅⁺(alil), liberando os fragmentos H₂O + H como se segue



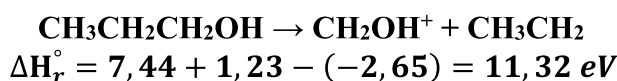
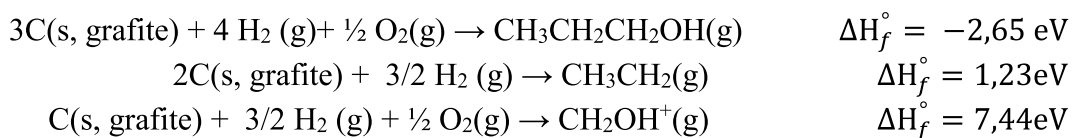
Para a massa 40 u.m.a. foi encontrado apenas um limiar de energia de formação de cátions **EA = 10,45 ± 0,06 eV**, podendo ser atribuído a formação menos energética do cátion C₃H₄(propadieno), liberando os fragmentos H₂O + H₂ como se segue



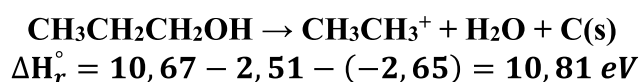
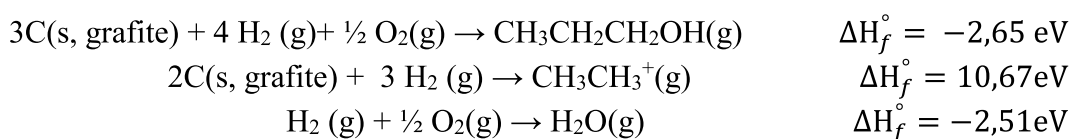
Para a massa 39 u.m.a. foi encontrado apenas um limiar de energia de formação de cátions **EA = 11,44 ± 0,16 eV**, que pode ser atribuído a formação do cátion C₃H₃. Esse cátion possui dois isômeros, o propargil e o ciclopropenil. Segundo a base de dados do NIST [59], o cátion ciclopropenil possui a menor entalpia padrão de formação, sendo aqui apontado o limiar de energia de produção para a fragmentação menos energética calculada, a qual está associada à liberação dos fragmentos H₂O + H + H₂ como se segue



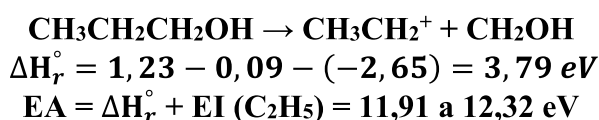
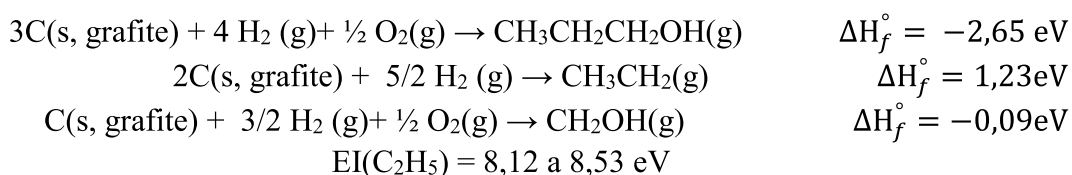
Para a massa 31 u.m.a. foi encontrado apenas um limiar de energia de formação de cátions **EA = 11,60 ± 0,02 eV**, podendo ser atribuído a formação menos energética do cátion CH₂OH, liberando o fragmento CH₃CH₂ como se segue



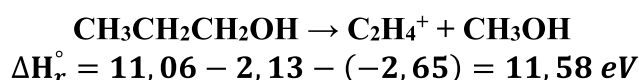
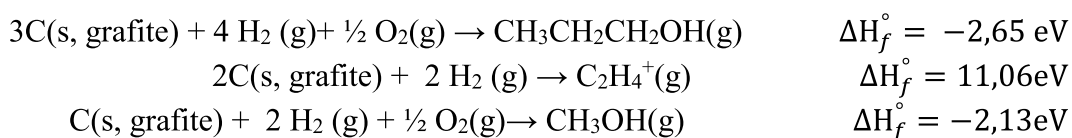
Para a massa 30 u.m.a. foi encontrado apenas um limiar de energia de formação de cátions **EA = 10,66 ± 0,23 eV**, podendo ser atribuído a formação dos cátions CH₂OH, liberando o fragmento CH₃CH₂ como se segue



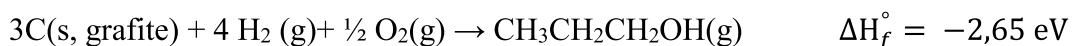
Para a massa 29 u.m.a. foi encontrado apenas um limiar de energia de formação de cátions **EA = 12,26 ± 0,06 eV**, podendo ser atribuído a formação do cátion CH₃CH₂, liberando o fragmento CH₂OH como se segue

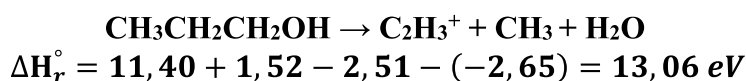
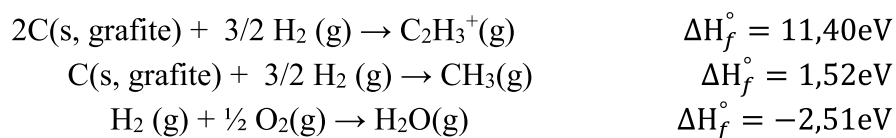


Para a massa 28 u.m.a. foi encontrado apenas um limiar de energia de formação de cátions **EA = 11,33 ± 0,11 eV**, podendo ser atribuído a formação do cátion C₂H₄ (etileno), liberando o fragmento CH₃OH como se segue

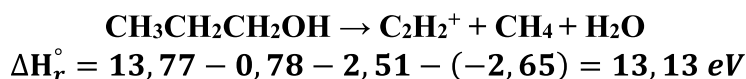
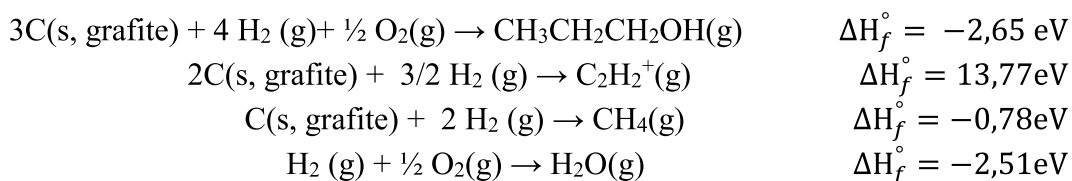


Para a massa 27 u.m.a. foi encontrado apenas um limiar de energia de formação de cátions **EA = 13,42 ± 0,18 eV**, podendo ser atribuído a formação do cátion C₂H₃ (vinil), liberando os fragmentos CH₃ + H₂O como se segue

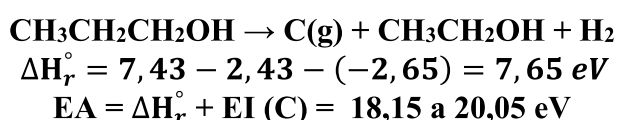
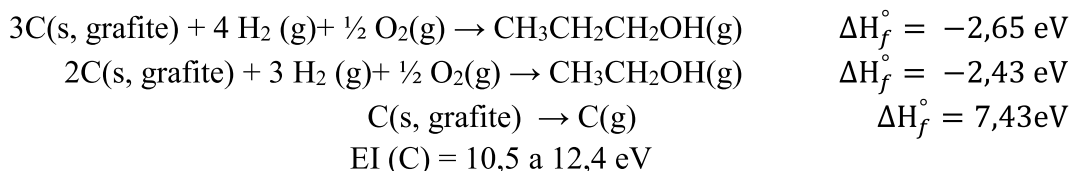




Para a massa 26 u.m.a. foi encontrado apenas um limiar de energia de formação de cátions $\text{EA} = 10,99 \pm 0,27 \text{ eV}$, podendo ser atribuído a formação do cátion C_2H_2 (acetileno), liberando os fragmentos $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$, que representa a fragmentação menos energética calculada.



Para a massa 12 u.m.a. foi encontrado apenas um limiar de energia de formação de cátions $\text{EA} = 22,32 \pm 0,34 \text{ eV}$, atribuído a formação do cátion C, liberando os fragmentos $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + \text{H}_2$, que representa a fragmentação menos energética calculada.



A estimativa do valor e EA da tabela 4.19 teve uma boa concordância com os valores de EA's experimentais, apresentando valores consideravelmente maiores para as massas 26 u.m.a., 39 u.m.a. e 40 u.m.a.. Baseado nos valores de entalpia de reação da tabela 4.19 e nos EA's experimentais, deste trabalho, nós apresentamos os seguintes mecanismos de fragmentação:

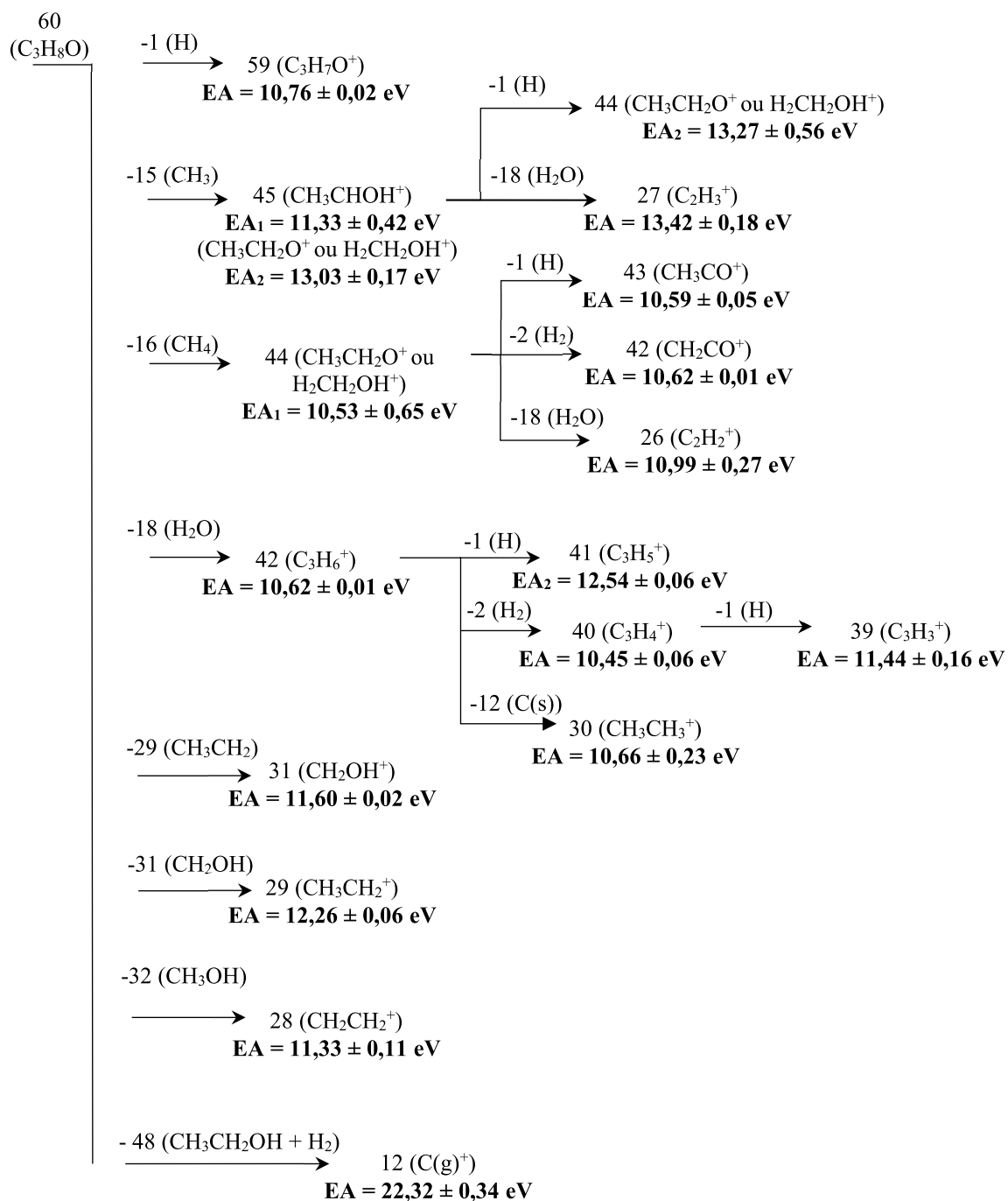


Figura 4.65. Mecanismo de fragmentação sugerido para o 1-propanol.

Tabela 4.20: Estimativa de Energias de Aparecimento (EA), para alguns fragmentos possíveis do 1-butanol.

M (u.m.a.)	cátion	Outros produtos	ΔH_f° Neutro (eV) Nist [59], ATcT [85]	EI (eV) Nist [59]	ΔH_f° Cátion (eV) Nist [59], ATcT [85]
72	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CHO	H ₂	0,67	9,73 a 9,86	
60	CH ₃ CH ₂ CH ₂ OH	C(s) + H ₂ CH ₂ CH + H	0,22 4,22 8,64	10,0 a 10,52	
58	C ₃ H ₆ O (álcool alílico)	CH ₄ CH ₃ + H C(s) + 2H ₂	0,81 5,37 1,59	9,63 a 10,22	
	C ₃ H ₆ O (propanal)	CH ₄ CH ₃ + H C(s) + 2H ₂	0,13 4,69 0,91	9,82 a 9,99	
	C ₄ H ₁₀ (butano)	O	4,15	10,35 a 11,2	
57	C ₄ H ₉ (butil)	OH O + H	4,10 8,54	8,01 a 8,50	
56	CH ₂ CHCH ₂ CH ₃ (1-buteno)	H ₂ O OH + H	0,35 5,52	9,55 a 10,0	
	CH ₂ CHCHO (propenal)	CH ₄ + H ₂ CH ₃ + H ₂ + H	1,41 5,97	10,10 a 10,15	
54	CH ₂ CHCHCH ₂ (1,3-butadieno)	H ₂ O + H ₂ OH + H ₂ + H	1,49 6,66	9,03 a 9,20	
	CHCCH ₂ CH ₃ (1-butino)	H ₂ O + H ₂ OH + H ₂ + H	2,07 7,24	10,18 a 10,20	
	C ₃ H ₂ O	CH ₄ + 2H ₂ CH ₄ + H ₂ + 2H CH ₃ + 2H ₂ + H	3,47 7,99 8,03	10,62 a 10,8	14,19 18,71 18,75
53	CHCCHCH ₃	H ₂ O + H ₂ + H OH + 2H ₂		7,97	13,81 14,46
52	CHCCHCH ₂ (1-buten-3-ino)	H ₂ O + 2H ₂ OH + 2H ₂ + H	3,42 8,59	9,58 a 9,9	
50	CHCCCH	H ₂ O + 3H ₂ OH + 3H ₂ + H	5,17 10,34	10,1 a 10,30	
46	CH ₃ CH ₂ OH	CH ₂ CH ₂	0,98	10,3 a 10,65	
45	CH ₃ CHOH	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ + H CH ₂ CH + H ₂ CHCH + H ₂ + H	3,52 5,09 5,39 6,91	6,7 a 6,85	10,26 11,83 12,13 13,65
	CH ₂ CH ₂ OH	CH ₃ CH ₂	3,83	9,11	14,53
	CH ₃ CH ₂ O	CH ₃ CH ₂	3,97		14,20
44	CH ₂ CHOH	CH ₃ CH ₃ CH ₃ CH ₂ + H CH ₂ CH ₂ + H ₂	0,67 5,49 2,08	9,00 a 9,52	10,04 14,40 11,45

Tabela 4.20: (continuação)

M (u.m.a.)	cátion	Outros produtos	ΔH_r° Neutro (eV) Nist [59], ATcT [85]	EI (eV) Nist [59]	ΔH_r° Cátion (eV) Nist [59], ATcT [85]	
44	CH ₃ CHO	CH ₃ CH ₃	0,23	10,14 a 10,26	10,52	
		CH ₃ CH ₂ + H	4,59		14,88	
CH ₂ CH ₂ + H ₂		1,64	11,93			
43	CH ₃ CH ₂ CH ₃	HCOH	2,91	10,90 a 11,51		
		H ₂ CO	0,58			
		HCO + H	4,48			
		CO + H ₂	0,63			
		H ₂ O + C(s)	-0,73			
43	CH ₃ CO	CH ₃ CH ₃ + H	4,13	7,0 a 8,05	11,11	
		CH ₃ CH ₂ + H ₂	3,97		10,95	
		CH ₂ CH ₂ +H ₂ +H	5,54		12,52	
43	CH ₃ CH ₂ CH ₂	H ₂ CO +H	4,98	8,09 a 8,43	12,62	
		H ₂ COH	3,83		11,47	
		HCO + H ₂	4,36		12,00	
		H ₂ O + C(s) + H	3,67		11,31	
42	CH ₂ CO	CH ₃ CH ₃ + H ₂	1,10	9,60 a 9,63	11,11	
		CH ₃ CH ₃ + 2H	5,62		15,63	
		CH ₃ CH ₂ +H +H ₂	5,46		15,47	
		CH ₂ CH ₂ +H ₂ +2H	7,03		17,04	
		CH ₂ CH ₂ +2H ₂	2,51		12,52	
		2CH ₄	0,41		10,42	
	42	H ₂ CCHCH ₃ (propeno)	H ₂ CO +2H	6,4	9,69 a 10,2	
			H ₂ CO +H ₂	1,88		
			CH ₃ OH	0,95		
			H ₂ COH +H	5,25		
41	C ₂ HO (etiniloxi)	CH ₃ CH ₃ + H + H ₂		9,5	15,87	
		CH ₃ CH ₂ +2H ₂			15,71	
		CH ₂ CH ₂ +2H ₂ +H			17,28	
		2CH ₄ + H			15,18	
	41	CH ₂ CHCH ₂ (alil)	H ₂ CO +3H	10,22	8,07 a 8,18	18,25
			H ₂ CO +H+H ₂	5,70		13,73
			CH ₃ OH+H	4,77		12,80
			H ₂ COH +H ₂	4,55		12,58
			HCO + 2H ₂	5,08		13,11
		H ₂ O +CH ₃	3,65	11,68		
40	CH ₂ CCH ₂ (propadieno)	H ₂ CO + 2H ₂	3,64	9,53 a 10,2		
		CH ₃ OH + H ₂	2,71			
		H ₂ COH + H + H ₂	7,01			
		HCO + H + 2H ₂	7,54			
		H ₂ O + H + CH ₃	6,11			
		H ₂ O + CH ₄	1,55			
		OH + H ₂ + CH ₃	6,76			
	40	CH ₃ CCH (propino)	H ₂ CO + 2H ₂	3,59	10,35 a 10,54	
			CH ₃ OH + H ₂	2,66		
			H ₂ COH + H + H ₂	6,96		
			HCO + H + 2H ₂	7,49		
			H ₂ O + H + CH ₃	6,06		
			H ₂ O + CH ₄	1,50		
		OH + H ₂ + CH ₃	6,71			

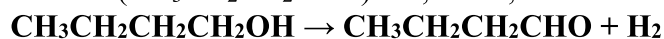
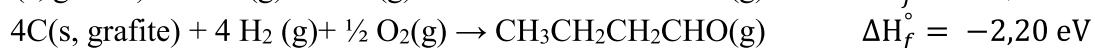
Tabela 4.20: (continuação)

M (u.m.a.)	cátion	Outros produtos	ΔH_f° Neutro (eV) Nist [59], ATcT [85]	EI (eV) Nist [59]	ΔH_f° Cátion (eV) Nist [59], ATcT [85]
40	C ₂ O	CH ₃ CH ₃ + 2H ₂	4,97		16,92
		CH ₃ CH ₂ + H + 2H ₂	9,33		21,28
		CH ₂ CH ₂ + 3H ₂	6,38		18,33
		2CH ₄ + H ₂	4,28		16,23
39	C ₃ H ₃ (propargil)	H ₂ CO + H + 2H ₂	7,44	8,68	16,16
		CH ₃ OH + H + H ₂	6,51		15,23
		H ₂ COH + 2H ₂	6,29		15,01
		HCO + 3H ₂	6,82		15,54
		H ₂ O + H ₂ + CH ₃	5,39		14,11
		H ₂ O + H + CH ₄	5,35		14,07
		OH + H ₂ + CH ₄	6,00		14,72
		C ₃ H ₃ (ciclopropenil)	H ₂ CO + H + 2H ₂		8,86
	CH ₃ OH + H + H ₂		8,03	14,19	
	H ₂ COH + 2H ₂		7,81	13,97	
	HCO + 3H ₂		8,34	14,50	
	H ₂ O + H ₂ + CH ₃		6,91	13,07	
	H₂O + H + CH₄		6,87	13,03	
	OH + H ₂ + CH ₄	7,52	13,68		
38	CH ₂ CC (propadienilideno)	H ₂ CO + 3H ₂	7,43	10,43	17,87
		CH ₃ OH + 2H ₂	6,50		16,94
		H ₂ COH + H + 2H ₂	10,80		21,24
		HCO + H + 3H ₂	11,33		21,77
		H ₂ O + H ₂ + H + CH ₃	9,90		20,34
		H ₂ O + H ₂ + CH ₄	5,34		15,78
		OH + H ₂ + H + CH ₄	10,51		20,95
		C ₃ H ₂ (ciclopropenilideno)	H ₂ CO + 3H ₂		6,81
	CH₃OH + 2H₂		5,88	12,97	
	H ₂ COH + H + 2H ₂		10,18	17,27	
	HCO + H + 3H ₂		10,71	17,80	
	H ₂ O + H ₂ + H + CH ₃		9,28	16,37	
	H₂O + H₂ + CH₄		4,72	11,81	
	OH + H ₂ + H + CH ₄	9,89	16,98		
32	CH ₃ OH	CH₃CHCH₂	0,95	10,82 a 11,0	
		CH ₂ CH ₂ + CH ₂	5,28		
		CH ₂ CH + CH ₃	5,36		
		CH ₄ + C ₂ H ₂	2,32		
31	CH ₂ OH	CH₃CH₂CH₂	3,83	7,56 a 8,14	11,36
		CH ₂ CH ₂ + CH ₃	4,84		12,37
		CH ₂ CH + CH ₄	5,10		12,67
30	CH ₃ O	CH ₃ CH ₂ CH ₂	4,10	7,37 a 10,72	14,85
		CH ₂ CH ₂ + CH ₃	5,11		15,86
		CH ₂ CH + CH ₄	5,37		16,12
30	CH ₂ O (formaldeído)	CH₃CH₂CH₃	0,58	10,1 a 10,90	11,54
		CH ₃ CH ₂ + CH ₃	4,42		15,38
		CH ₃ CH ₃ + CH ₂	4,80		15,76
	CH ₃ CH ₃	CH ₃ CHO	0,23	11,4 a 12,1	11,77
		CH ₂ CHOH	0,67		12,21
		CH ₂ O + CH ₂	4,80		16,34
H ₂ O + C ₂ H ₂		1,85	13,39		
OH + CH ₂ CH	5,5	17,04			

Tabela 4.20: (continuação)

M (u.m.a.)	cátion	Outros produtos	ΔH_f° Neutro (eV) Nist [59], ATcT [85]	EI (eV) Nist [59]	ΔH_f° Cátion (eV) Nist [59], ATcT [85]	
29	HCO	CH₃CH₂CH₃ + H	4,48	8,14 a 10,03	12,58	
		CH₃CH₂ + CH₄	3,76		11,86	
		CH₃CH₃ + CH₃	3,96		12,06	
	COH	CH ₃ CH ₂ CH ₃ + H				14,28
		CH ₃ CH ₂ + CH ₄				13,56
		CH ₃ CH ₃ + CH ₃				13,76
	CH ₃ CH ₂	CH₂CH₂OH	3,83	8,12 a 8,53		
		CH ₃ CHO + H	4,59			
		CH ₂ OH + CH ₂	8,01			
28	CO	CH ₃ CH ₂ CH ₃ + H ₂	0,63	13,98 a 14,07	14,74	
		CH ₃ CH ₃ + CH ₄	0,07		14,08	
	C ₂ H ₄ (etileno)	CH₃CH₂OH	0,98	10,50 a 10,80	11,50	
		CH₂CH₂ + H₂O	1,44		11,96	
		CH₃CHO + H₂	1,64		12,16	
	CH ₂ OH + CH ₃	4,84		15,36		
27	C ₂ H ₃ (vinil)	CH₃CH₂OH + H	5,8	8,25 a 8,95	14,10	
		CH ₂ CH ₂ + H ₂ O + H	6,26		14,56	
		CH ₃ CHO + H ₂ + H	6,46		14,76	
		CH₃OH + CH₃	5,36		13,66	
26	C ₂ H ₂ (acetileno)	CH ₃ CH ₂ OH + H ₂	2,80	11,2 a 11,49	14,21	
		CH ₂ CH ₂ + H ₂ O + H ₂	3,26		14,67	
		CH ₃ CHO + 2H ₂	3,46		14,87	
		CH₃OH + CH₄	2,32		13,73	
15	CH ₃	HCO + CH₃CH₃	3,96	9,6 a 9,86	13,79	
		CH₂O + CH₃CH₂	4,42		14,25	
		CH₃CH₂CHO + H	4,69		14,52	
		CH ₂ CH ₂ + CH ₂ OH	4,84		14,67	
		CH ₃ OH + CH ₂ CH	5,36		15,19	
14	CH ₂	CH₂O + CH₃CH₃	4,80	10,35 a 10,5	15,00	
		CH₃CH₂CH₂OH	4,22		14,42	
		CH ₂ CH ₂ + CH ₃ OH	5,28		15,48	
		CH ₂ OH + CH ₃ CH ₂	8,01		18,21	
12	C(g)	CH₃CH₂CH₂OH + H₂	7,65	10,5 a 12,4		
		CH₃OH + CH₃CH₃	7,30			
		CH₃CH₂CH₃ + H₂O	6,70			

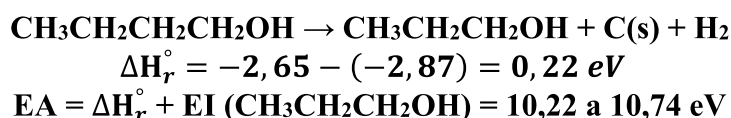
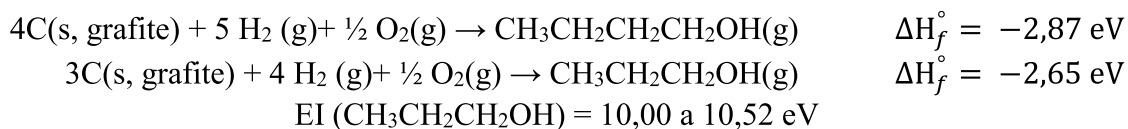
Para a massa 72 u.m.a. foi encontrado apenas um limiar de energia de formação de cátions **EA = 10,12 ± 0,04 eV**, podendo ser atribuído a formação do cátion CH₃CH₂CH₂CHO, liberando H₂, que representa a fragmentação menos energética calculada.



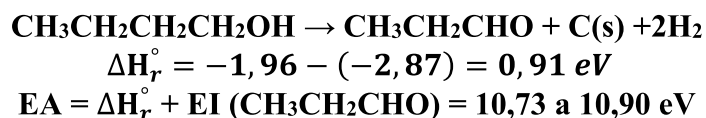
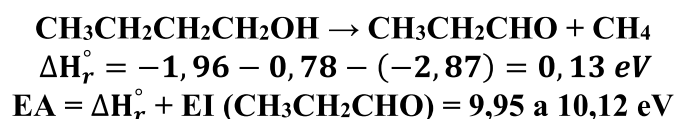
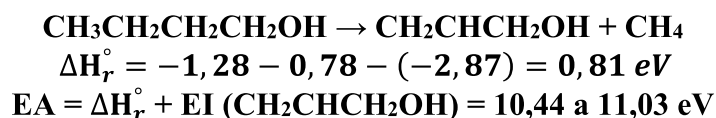
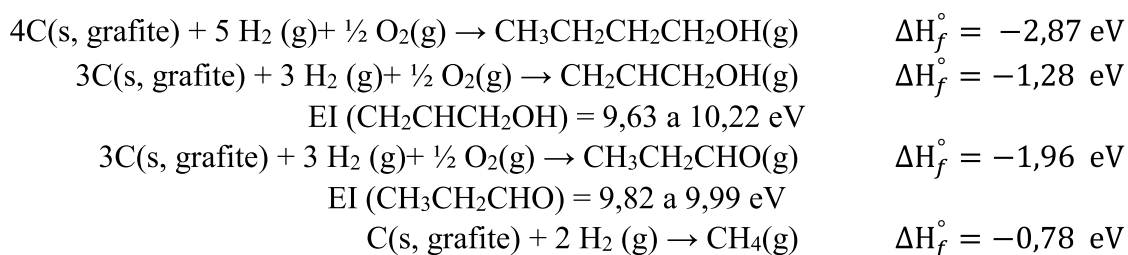
$$\Delta H_r^\circ = -2,20 - (-2,87) = 0,67 \text{ eV}$$

$$EA = \Delta H_r^\circ + EI(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHO}) = 10,40 \text{ a } 10,53 \text{ eV}$$

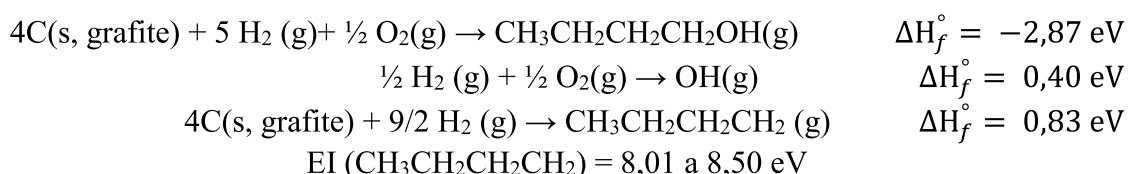
Para a massa 60 u.m.a. foi encontrado apenas um limiar de energia de formação de cátions $EA = 10,93 \pm 0,16 \text{ eV}$, podendo ser atribuído a formação do cátion $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, liberando os fragmentos $\text{C(s)} + \text{H}_2$.

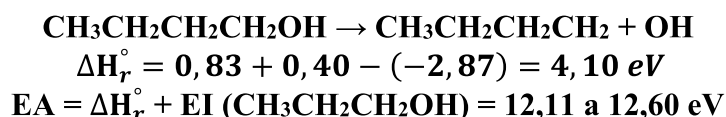


Para a massa 58 u.m.a. foi encontrado apenas um limiar de energia de formação de cátions $EA = 10,72 \pm 0,15 \text{ eV}$, podendo ser atribuído a formação dos isômeros do cátion $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$, álcool alílico e propanal, liberando os fragmentos CH_4 ou $\text{C(s)} + 2\text{H}_2$, no caso do propanal, que representam as fragmentações menos energéticas calculadas.

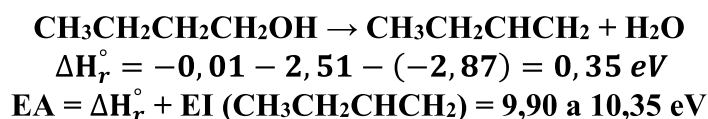
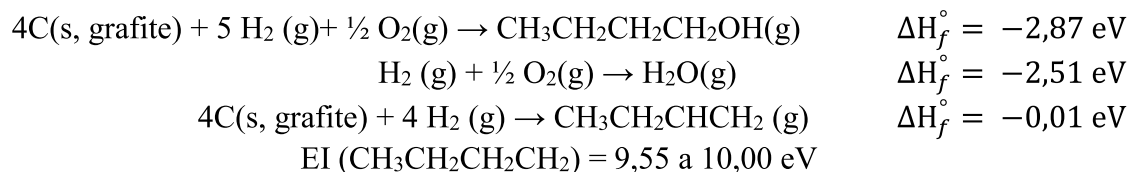


Para a massa 57 u.m.a. foi encontrado apenas um limiar de energia de formação de cátions $EA = 10,56 \pm 0,03 \text{ eV}$, podendo ser atribuído a formação do cátion $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$, liberando OH , que representa a fragmentação menos energética calculada.

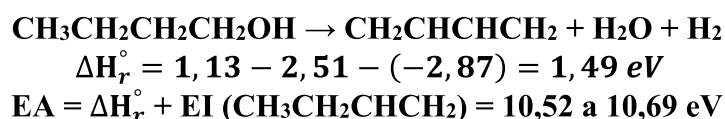
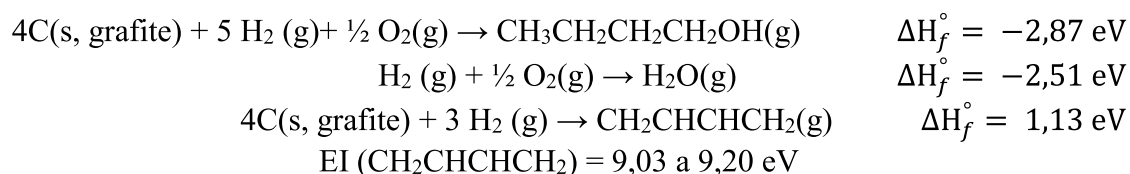




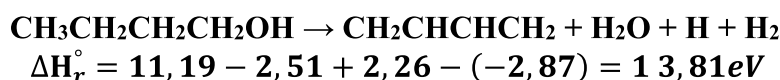
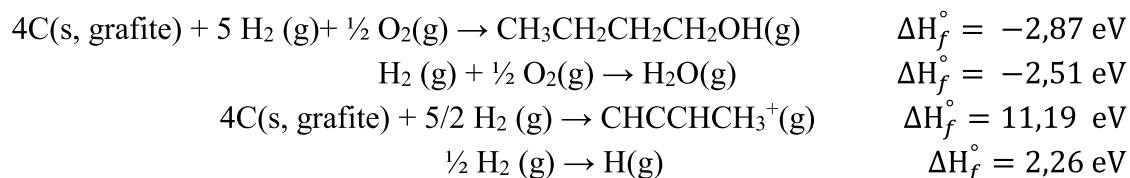
Para a massa 56 u.m.a. foi encontrado apenas um limiar de energia de formação de cátions $\text{EA} = 10,48 \pm 0,01 \text{ eV}$, podendo ser atribuído a formação do cátion $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHCH}_2$, liberando H_2O , que representa a fragmentação menos energética calculada.



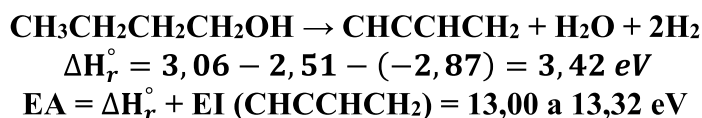
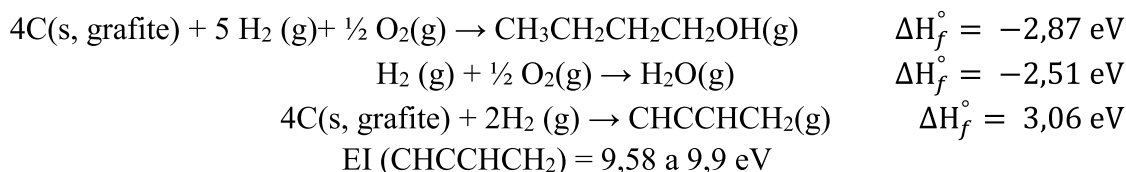
Para a massa 54 u.m.a. foi encontrado apenas um limiar de energia de formação de cátions $\text{EA} = 9,63 \pm 0,09 \text{ eV}$, podendo ser atribuído a formação do cátion $\text{CH}_2\text{CHCHCH}_2$, liberando $\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2$.



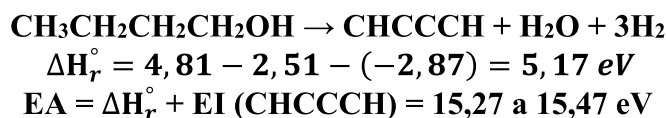
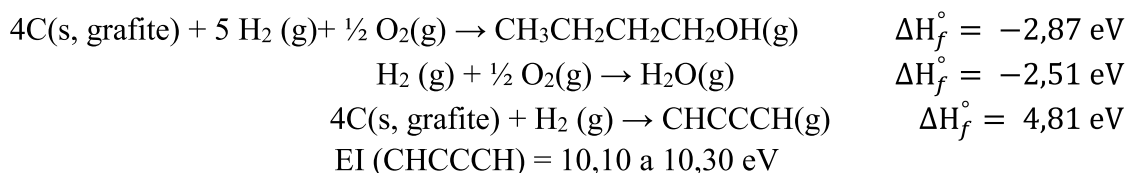
Para a massa 53 u.m.a. foram encontrados dois limiares de energia de formação de cátions $\text{EA}_1 = 9,91 \pm 0,05 \text{ eV}$ e $\text{EA}_2 = 12,28 \pm 0,28 \text{ eV}$, podendo o segundo limiar ser atribuído a formação do cátion CHCCHCH_3 , liberando $\text{H}_2\text{O} + 2\text{H}_2$.



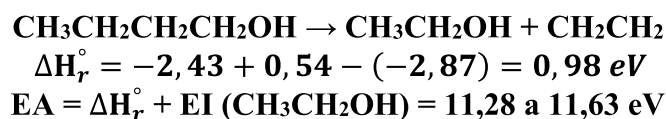
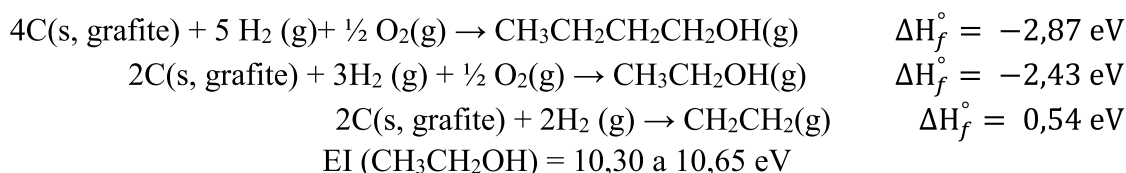
Para a massa 52 u.m.a. foi encontrado apenas um limiar de energia de formação de cátions $\text{EA} = 9,97 \pm 0,09 \text{ eV}$, podendo ser atribuído a formação do cátion CHCCHCH_2 , liberando $\text{H}_2\text{O} + 2\text{H}_2$.



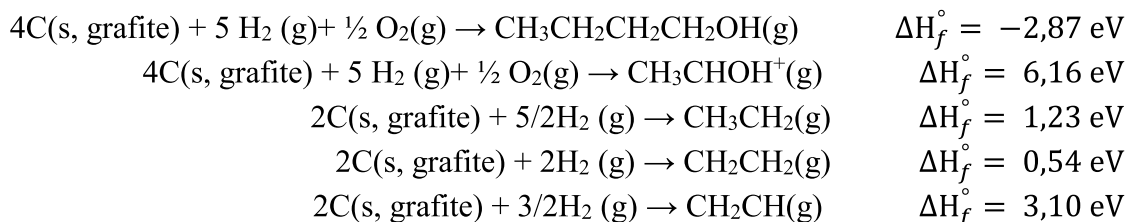
Para a massa 50 u.m.a. foram encontrados dois limiares de energia de formação de cátions $\text{EA}_1 = 10,60 \pm 0,13 \text{ eV}$ e $\text{EA}_2 = 13,12 \pm 0,65 \text{ eV}$, podendo ser atribuído a formação do cátion CHCCCH , liberando $\text{H}_2\text{O} + 3\text{H}_2$, que corresponde a reação menos energética calculada

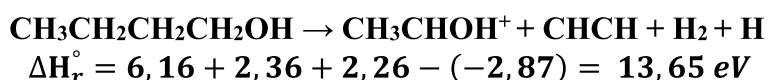
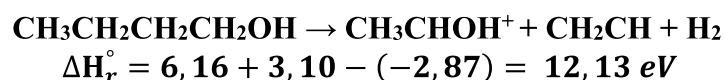
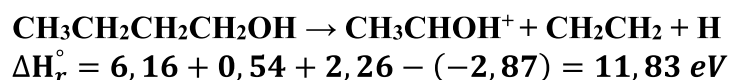
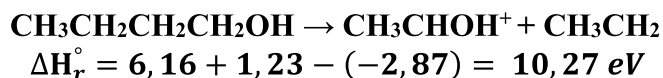
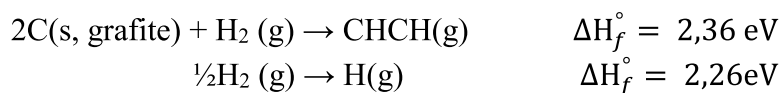


Para a massa 46 u.m.a. foi encontrado apenas um limiar de energia de formação de cátion $\text{EA} = 11,30 \pm 0,08 \text{ eV}$, podendo ser atribuído a formação do cátion $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, liberando CH_2CH_2 .

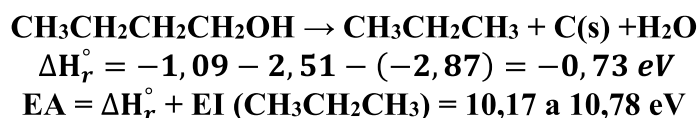
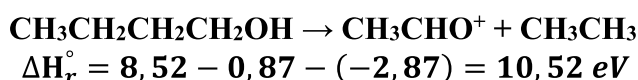
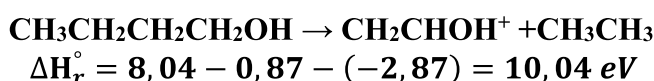
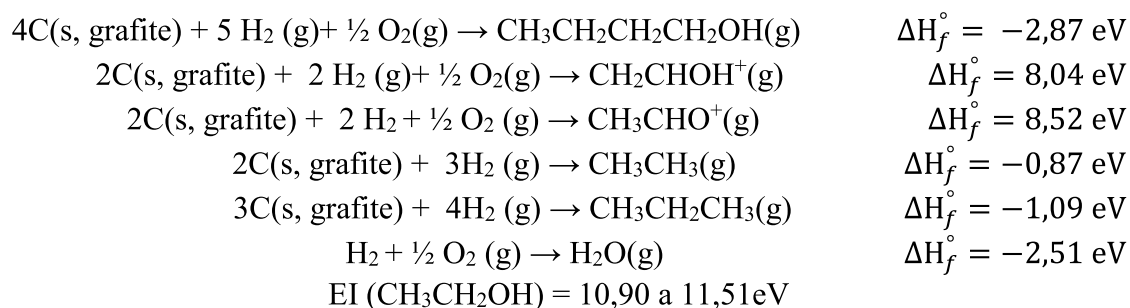


Para a massa 45 u.m.a. foram encontrados dois limiares de energia de formação de cátion $\text{EA}_1 = 11,72 \pm 0,01 \text{ eV}$ e $\text{EA}_2 = 13,16 \pm 0,20 \text{ eV}$, sendo ambos atribuídos a formação do cátion CH_3CHOH e a liberação do CH_3CH_2 e $\text{CH}_2\text{CH}_2 + \text{H}$ para o primeiro limiar e $\text{CH}_2\text{CH} + \text{H}_2$ e $\text{CHCH} + \text{H}_2 + \text{H}$ para o segundo.

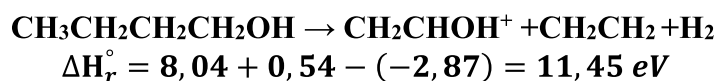
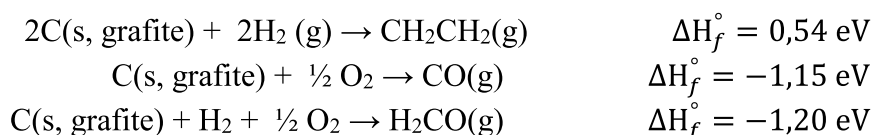




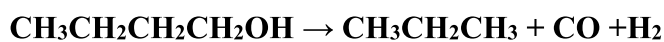
Para a massa 44 u.m.a. foram encontrados dois limiares de energia de formação de cátions $EA_1 = 10,67 \pm 0,02 \text{ eV}$ e $EA_2 = 12,11 \pm 0,07 \text{ eV}$. O primeiro limiar de ionização ser atribuído a liberação do etano (CH_3CH_3) ou $\text{H}_2\text{O} + \text{C(s)}$ como se segue



Enquanto que o segundo valor é mais compatível com a perda dos fragmentos $\text{CH}_2\text{CH}_2 + \text{H}_2$, H_2CO ou $\text{CO} + \text{H}_2$.

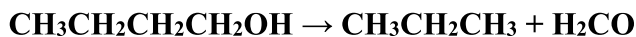


$$\Delta H_r^\circ = 8,52 + 0,54 - (-2,87) = 11,93 \text{ eV}$$



$$\Delta H_r^\circ = -1,09 - 1,15 - (-2,87) = 0,63 \text{ eV}$$

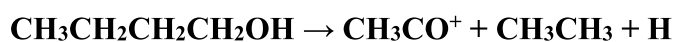
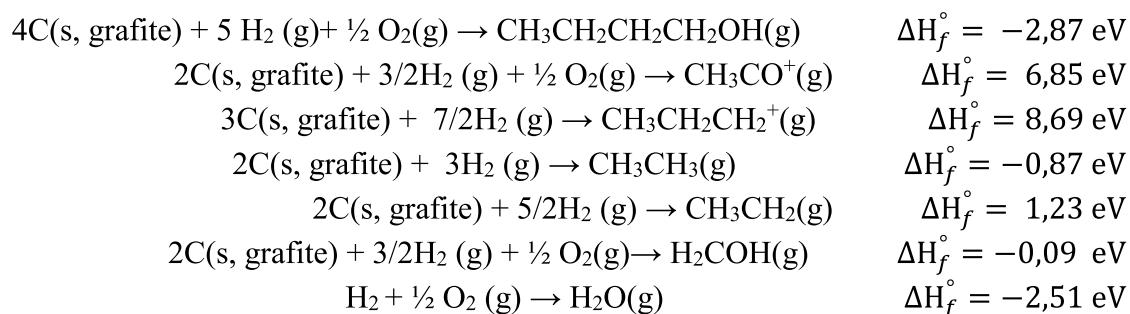
$$\text{EA} = \Delta H_r^\circ + \text{EI}(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3) = 11,53 \text{ a } 12,14 \text{ eV}$$



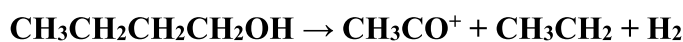
$$\Delta H_r^\circ = -1,09 - 1,20 - (-2,87) = 0,58 \text{ eV}$$

$$\text{EA} = \Delta H_r^\circ + \text{EI}(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3) = 11,48 \text{ a } 12,09 \text{ eV}$$

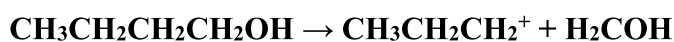
Para a massa 43 u.m.a. foi encontrado apenas um limiar de energia de formação de cátion $\text{EA} = 11,65 \pm 0,03 \text{ eV}$, podendo ser atribuído a formação dos cátions CH_3CO ou $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$, através das reações a seguir.



$$\Delta H_r^\circ = 6,85 - 0,87 + 2,26 - (-2,87) = 11,11 \text{ eV}$$



$$\Delta H_r^\circ = 6,85 + 1,23 - (-2,87) = 10,95 \text{ eV}$$

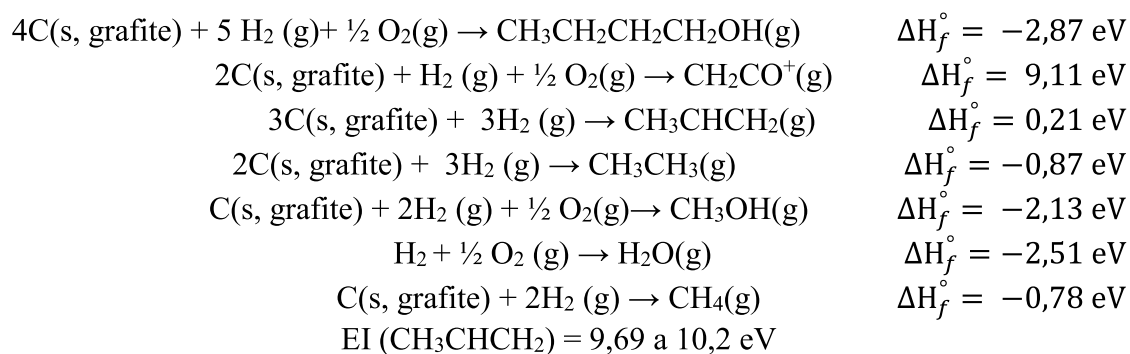


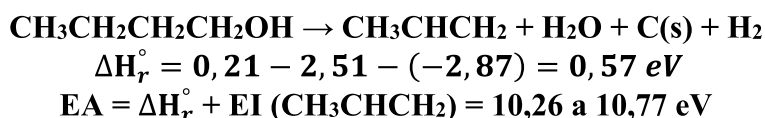
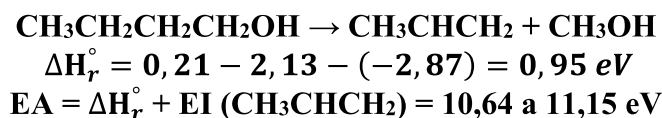
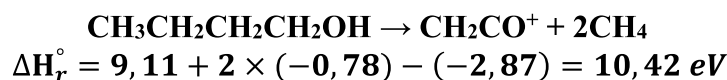
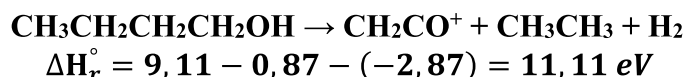
$$\Delta H_r^\circ = 8,69 - 0,09 - (-2,87) = 11,47 \text{ eV}$$



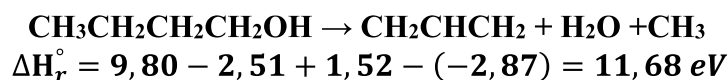
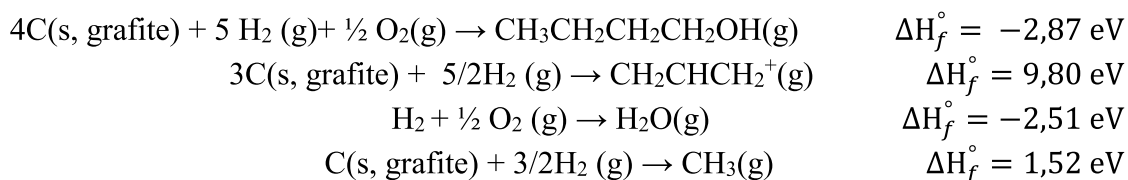
$$\Delta H_r^\circ = 8,69 - 2,51 + 2,26 - (-2,87) = 11,31 \text{ eV}$$

Para a massa 42 u.m.a. foi encontrado apenas um limiar de energia de formação de cátion $\text{EA} = 11,49 \pm 0,03 \text{ eV}$, podendo ser atribuído a formação dos cátions CH_2CO ou CH_3CHCH_2 , através das reações a seguir.

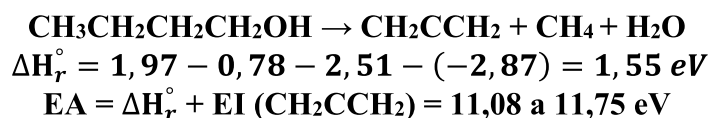
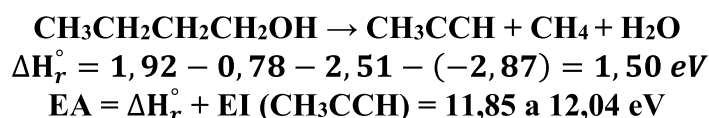
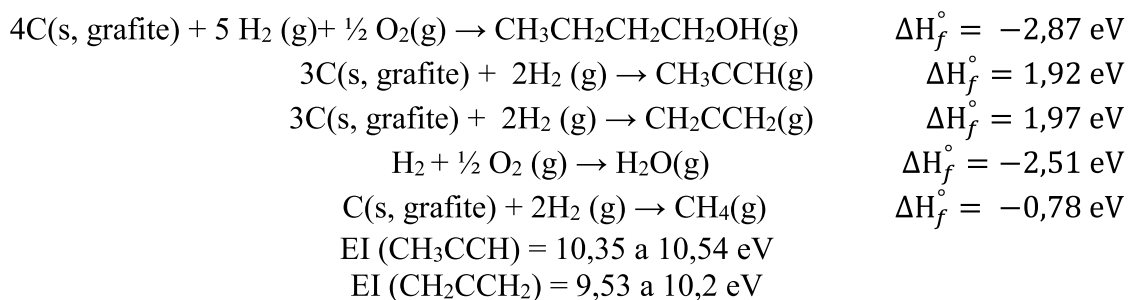




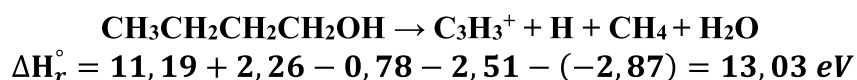
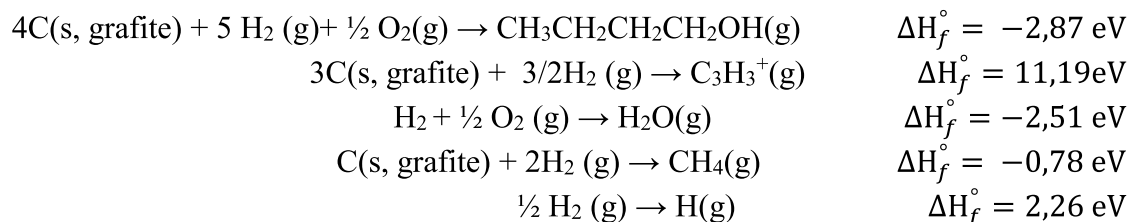
Para a massa 41 u.m.a. foram encontrados dois limiares de energia de formação de cátion $\text{EA}_1 = 8,09 \pm 0,46 \text{ eV}$ e $\text{EA}_2 = 11,42 \pm 0,18 \text{ eV}$, podendo o segundo limiar ser atribuído a formação do cátion CH_2CHCH_2 , através das reações a seguir.



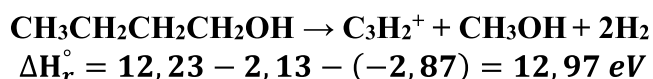
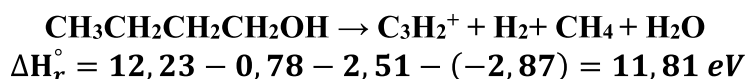
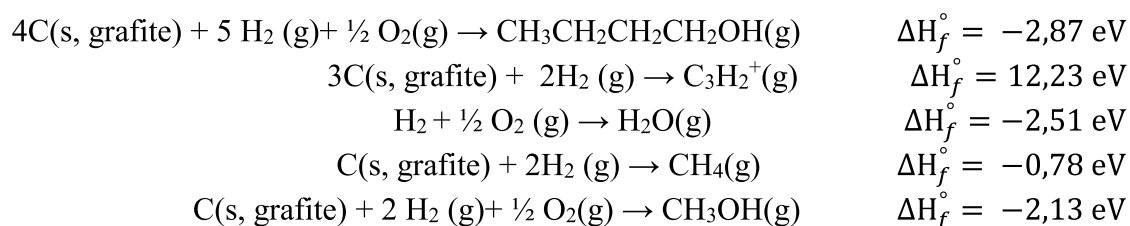
Para a massa 40 u.m.a. foi encontrado apenas um limiar de energia de formação de cátion $\text{EA} = 11,52 \pm 0,04 \text{ eV}$, podendo ser atribuído a formação dos cátions CH_2CCH_2 que é mais compatível do que a produção do cátion CH_3CCH , como mostrado nas reações a seguir.



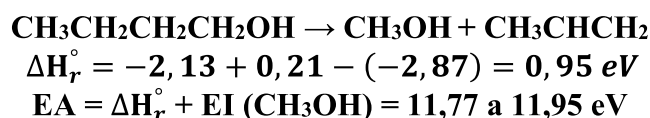
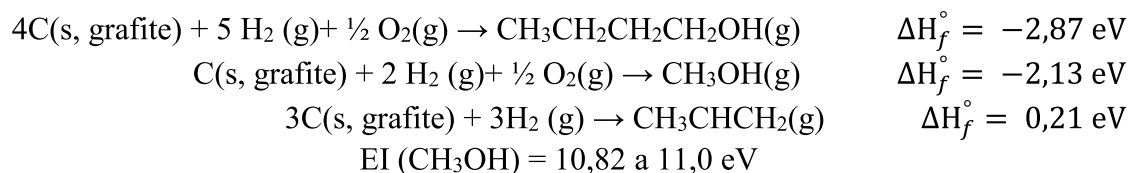
Para a massa 39 u.m.a. foi encontrado apenas um limiar de energia de formação de cátion **EA = 10,71 ± 0,09 eV**, neste caso nenhuma das reações calculadas está próximo deste valor, sendo a reação de menor energia calculada associada a produção do ciclopropenil (C₃H₃) como mostrado a seguir.



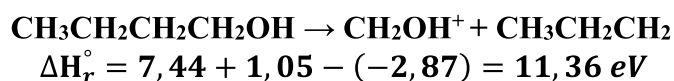
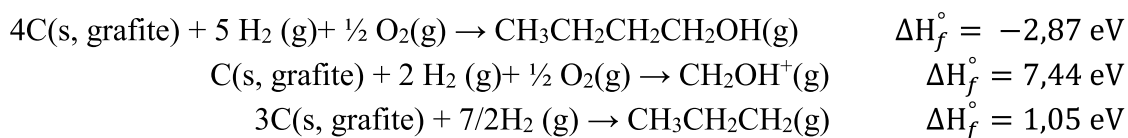
Para a massa 38 u.m.a. foi encontrado apenas um limiar de energia de formação de cátion **EA = 13,25 ± 0,30 eV**, podendo ser atribuído a formação do cátion C₃H₂ (ciclopropenilideno), como mostrado nas reações a seguir.



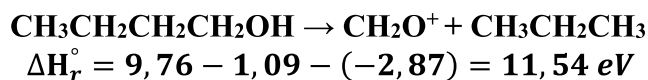
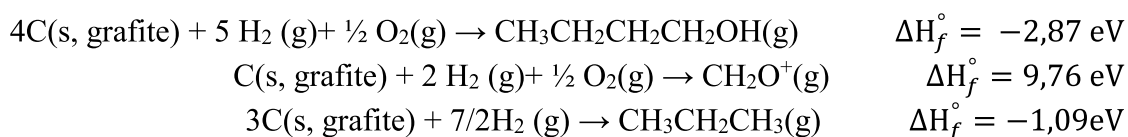
Para a massa 32 u.m.a. foi encontrado apenas um limiar de energia de formação de cátion **EA = 11,09 ± 0,03 eV**, podendo ser atribuído a formação do cátion CH₃OH, como mostrado nas reações a seguir.



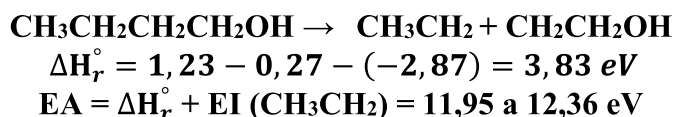
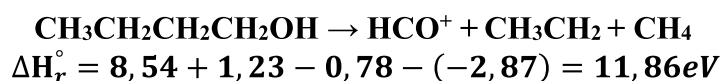
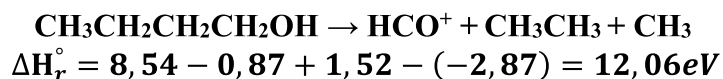
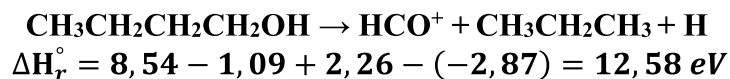
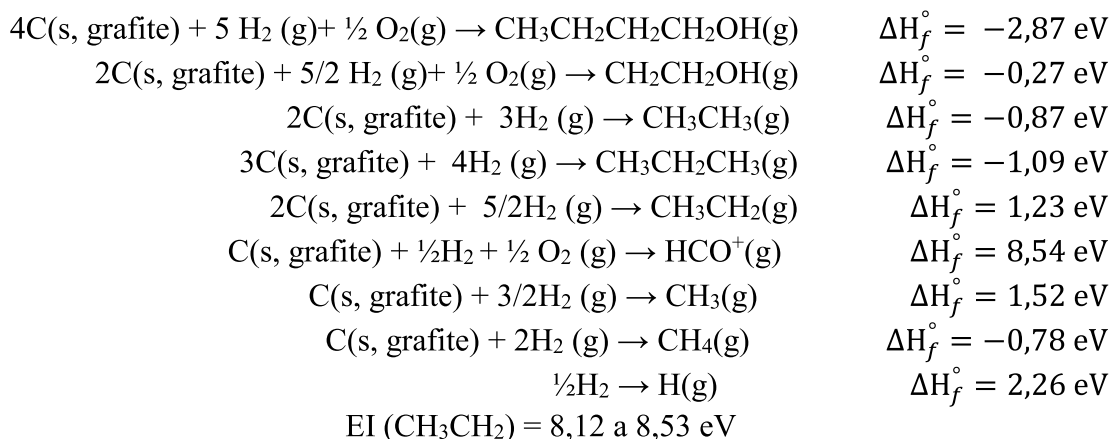
Para a massa 31 u.m.a. foi encontrado apenas um limiar de energia de formação de cátion **EA = 11,76 ± 0,02 eV**, podendo ser atribuído a formação do cátion CH₂OH, como mostrado nas reações a seguir.



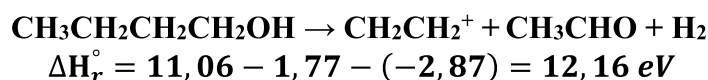
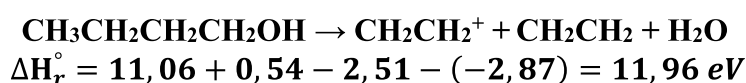
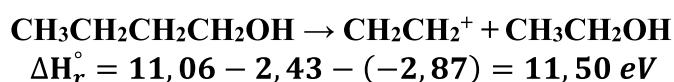
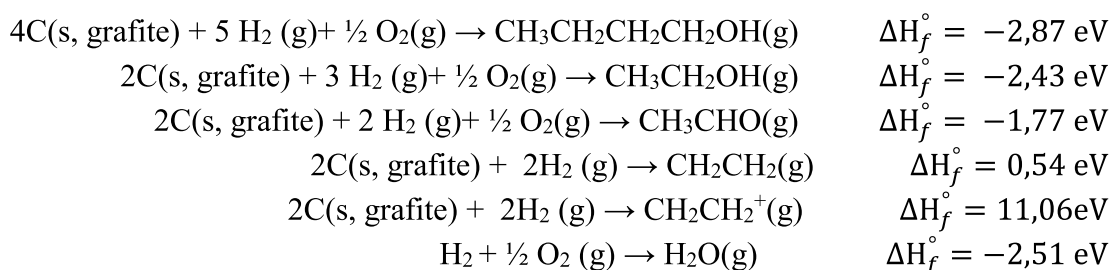
Para a massa 30 u.m.a. foi encontrado apenas um limiar de energia de formação de cátion $\text{EA} = 11,08 \pm 0,11 \text{ eV}$, podendo ser atribuído a formação do cátion CH_2O , como mostrado nas reações a seguir.



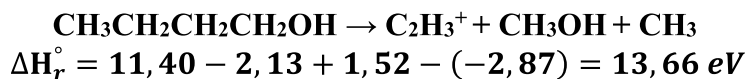
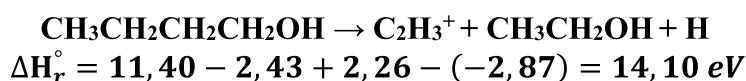
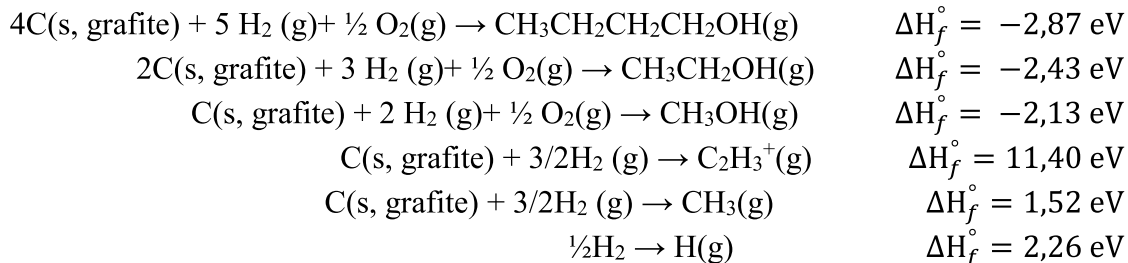
Para a massa 29 u.m.a. foram encontrados dois limiares de energia de formação de cátion $\text{EA}_1 = 8,91 \pm 0,13 \text{ eV}$ e $\text{EA}_2 = 12,57 \pm 0,10 \text{ eV}$, podendo o segundo limiar ser atribuído a formação dos cátions HCO ou CH_3CH_2 , através das reações a seguir.



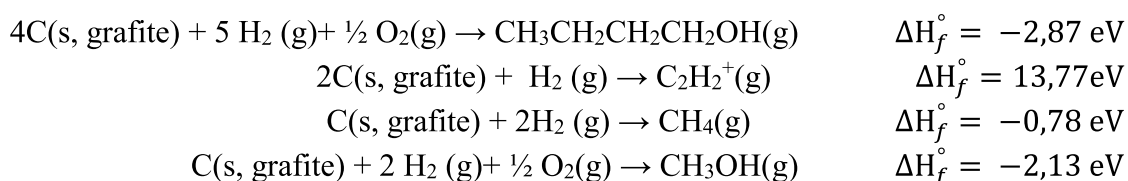
Para a massa 28 u.m.a. foram encontrados dois limiares de energia de formação de cátion $EA_1 = 10,94 \pm 0,03$ eV e $EA_2 = 12,34 \pm 0,11$ eV, podendo o segundo limiar ser atribuído a formação do cátion CH_2CH_2 , através das reações a seguir.

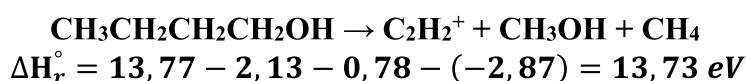


Para a massa 27 u.m.a. foi encontrado apenas um limiar de energia de formação de cátion $EA = 13,63 \pm 0,05$ eV, podendo ser atribuído a formação do cátion C_2H_3 , como mostrado nas reações a seguir.

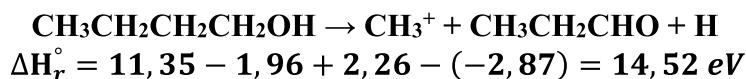
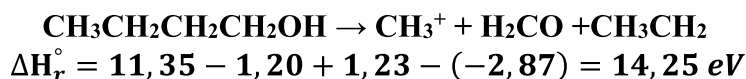
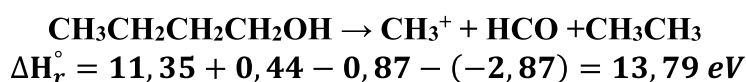
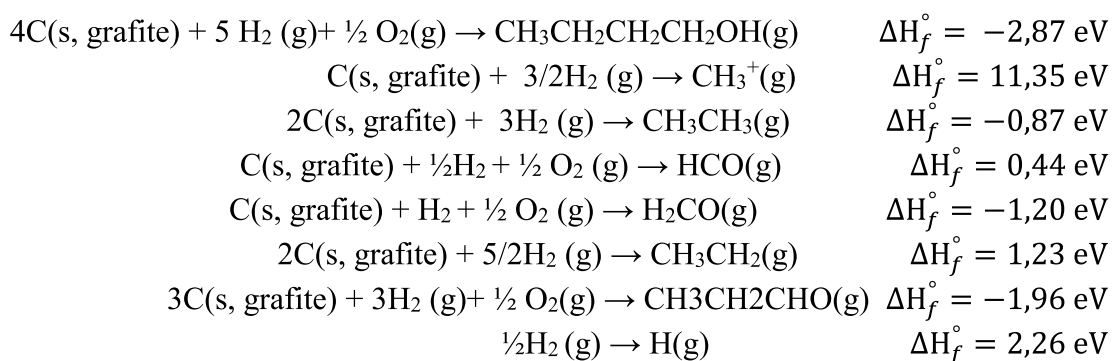


Para a massa 26 u.m.a. foi encontrado apenas um limiar de energia de formação de cátion $EA = 11,60 \pm 0,07$ eV, neste caso nenhuma das reações calculadas está próximo deste valor, sendo a reação de menor energia calculada associada a produção do ciclopropenil (C_2H_2) como mostrado a seguir.

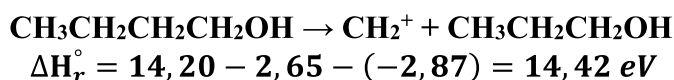
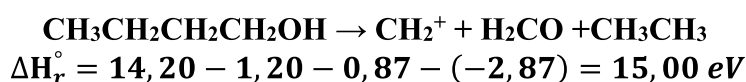
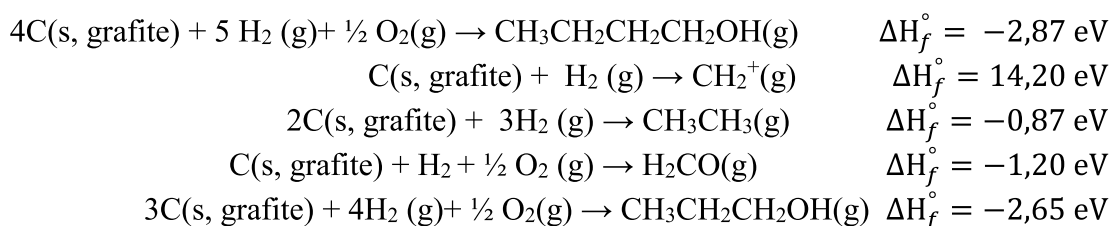




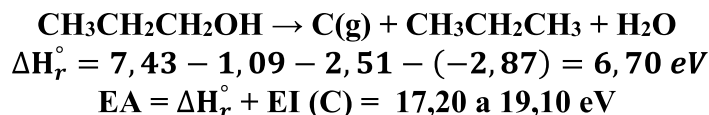
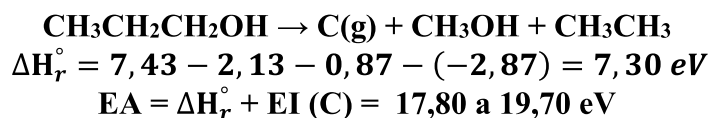
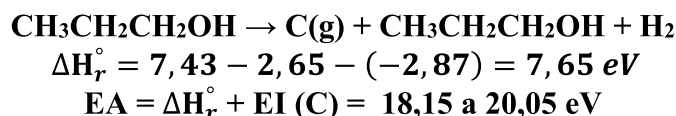
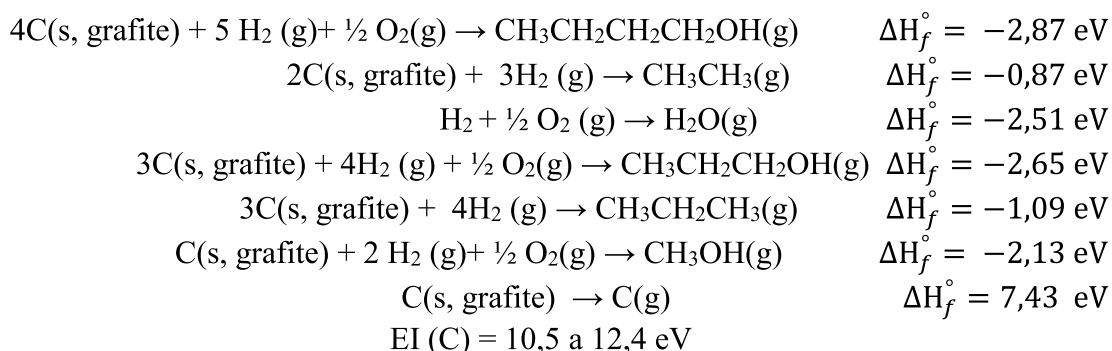
Para a massa 15 u.m.a. foram encontrados dois limiares de energia de formação de cátion $\text{EA}_1 = 10,16 \pm 0,13 \text{ eV}$ e $\text{EA}_2 = 14,56 \pm 0,10 \text{ eV}$, podendo o segundo limiar ser atribuído a formação do cátion CH_3 , através das reações a seguir.



Para a massa 14 u.m.a. foram encontrados apenas um limiar de energia de formação de cátion, $\text{EA} = 15,27 \pm 0,12 \text{ eV}$, podendo ser atribuído a formação do cátion CH_2 , através das reações a seguir.



Para a massa 12 u.m.a. foram encontrados apenas um limiar de energia de formação de cátion, $\text{EA} = 22,27 \pm 0,15 \text{ eV}$, podendo ser atribuído a formação do cátion C , através das reações a seguir.



Não foram encontrados valores de entalpia de reação para todas as reações necessárias para a comparação com os nossos valores de EA's experimentais. A estimativa do valor dos EA's a partir das reações propostas na tabela 4.20 teve uma boa concordância com os valores de EA's experimentais das massas 72 u.m.a., 60 u.m.a., 58 u.m.a., 56 u.m.a., 46 u.m.a., EA₁ da massa 45 u.m.a., 44 u.m.a., 43 u.m.a., 42 u.m.a., EA₂ da massa 41 u.m.a., 40 u.m.a., 38 u.m.a., 31 u.m.a., EA₂ da massa 29 u.m.a., EA₂ da massa 28 u.m.a., EA₂ da massa 15 u.m.a., 14 u.m.a. e 12 u.m.a.. Para as massas 57 u.m.a., 54 u.m.a., 53 u.m.a., 52 u.m.a., 50 u.m.a., 39 u.m.a., 27 u.m.a. e 26 u.m.a. os valores calculados foram consideravelmente maiores que as EA's experimentais deste trabalho. Baseado nos valores de entalpia de reação da tabela 4.20, que apresentaram uma concordância razoável com as EA's experimentais, nós sugerimos os seguintes mecanismos de fragmentação:

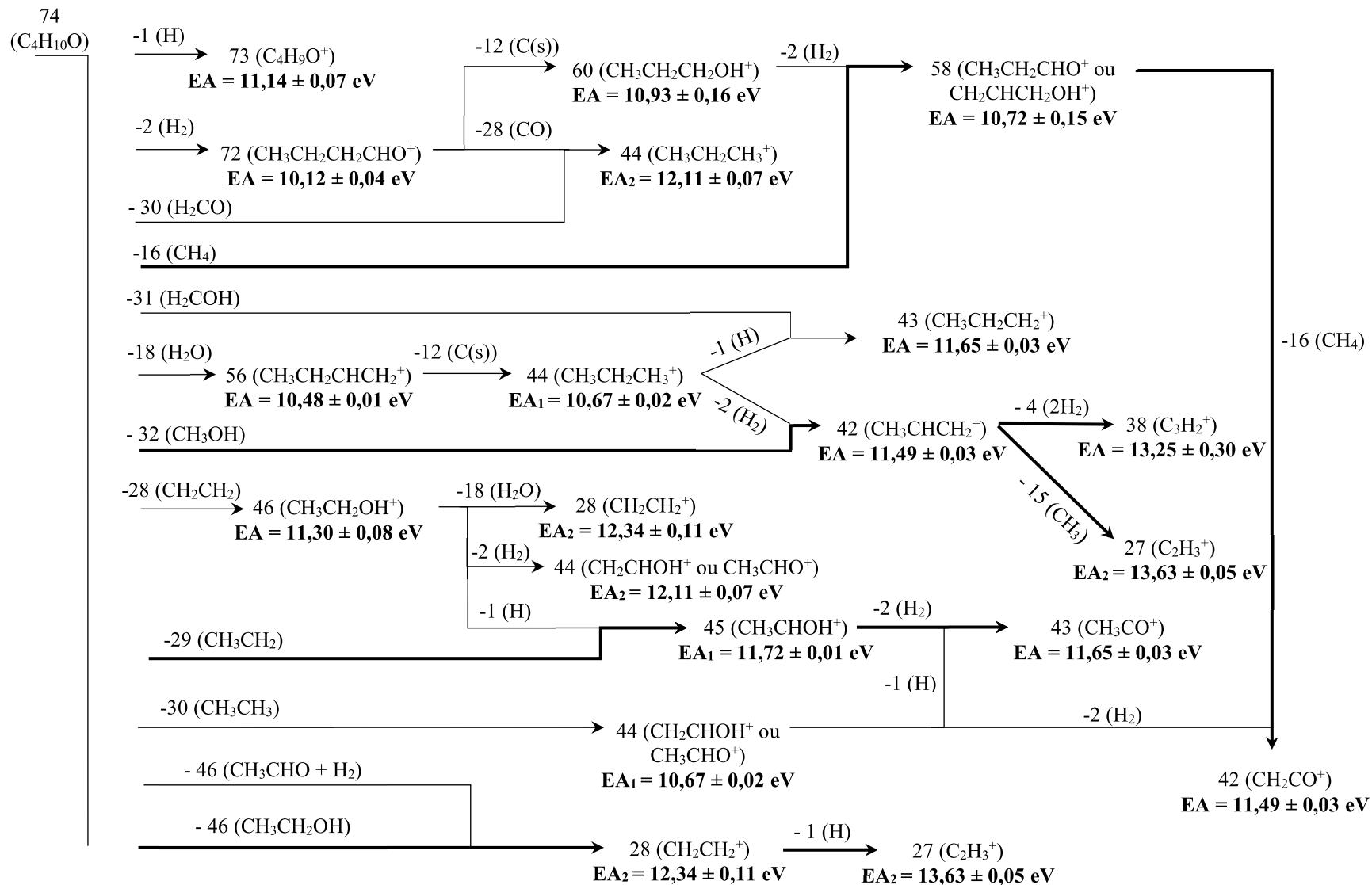


Figura 4.66. Mecanismo de fragmentação sugerido para o 1-butanol.

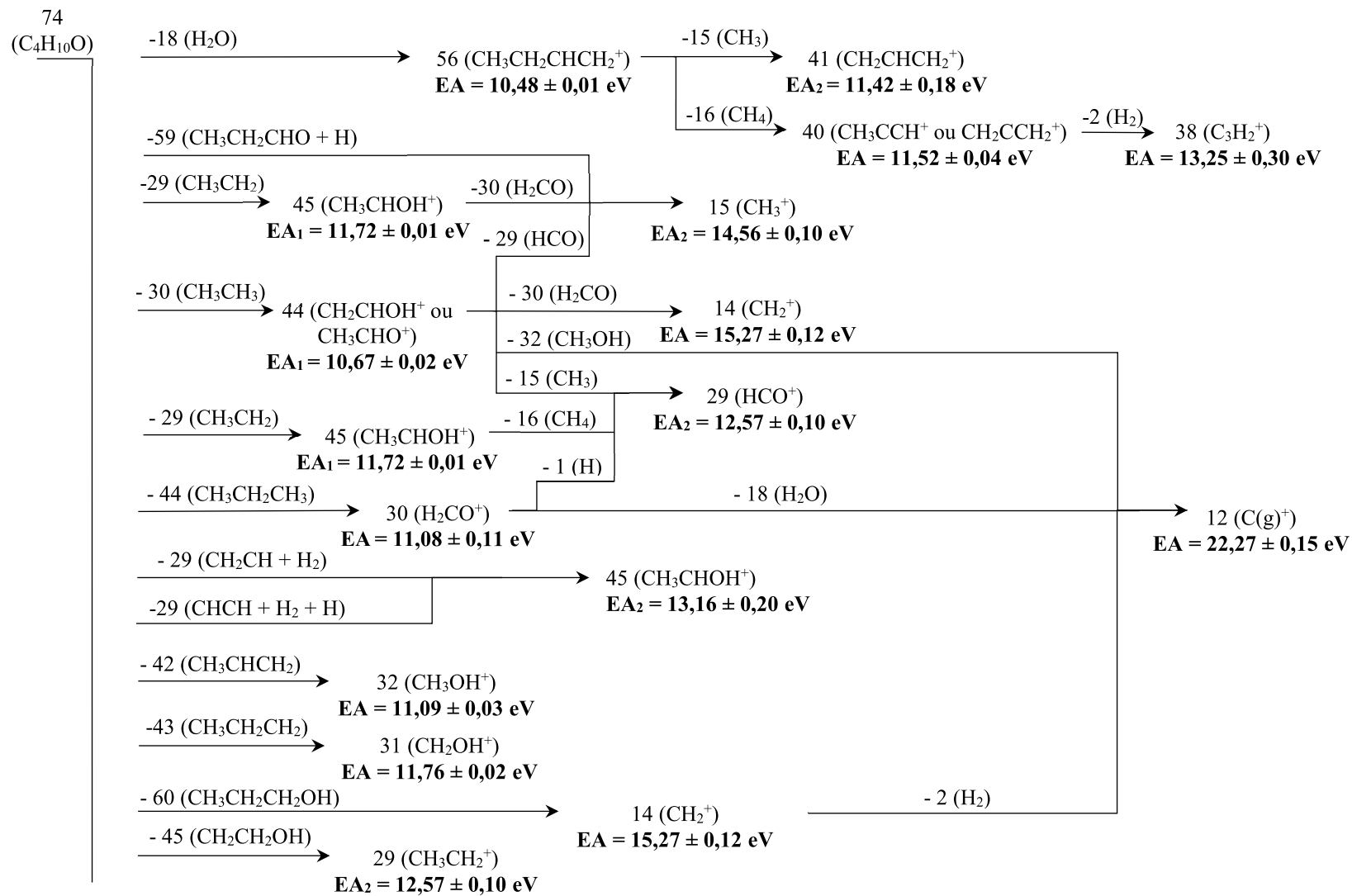


Figura 4.67. Mecanismo de fragmentação sugerido para o 1-butanol.

Capítulo 5

Comparação da fragmentação dos álcoois primários de 1 a 4 átomos de Carbono (C1 - C4)

Neste capítulo será apresentado um comparativo entre os resultados experimentais obtidos para os álcoois primários de 1 a 4 átomos de carbono (C₁-C₄). A comparação entre estes resultados inclui o registro de dados presentes na literatura, evidenciando assim, como nossos dados experimentais se comportam mediante alguns resultados obtidos por outros grupos.

5.1- Espectro de Massa (EM) Absoluto, Seções de Choque de Ionização Parcial (SCIP) e Total (SCIT)

Os espectros de massa relatados pelo nosso grupo de pesquisa [25, 26, 38] foram adquiridos para energia de impacto de elétrons de 70 eV. De uma forma geral, nossos resultados apresentam uma concordância razoável com os dados da literatura, que apresenta algumas discrepâncias entre as abundâncias relativas registradas por diferentes autores. Todos os EM's por nós registrados apresentam uma boa concordância com os resultados registrados na base de dados do NIST [59]. No entanto, em tal comparação os resultados do 1-propanol são os que apresentam a melhor concordância, enquanto que os resultados do 1-butanol são os que apresentam as maiores discrepâncias entre os diversos resultados da literatura (capítulo 4).

Quando olhamos para a intensidade relativa da produção do íon pai em comparação com o pico mais intenso, os valores observados para os álcoois metanol (76,35%), etanol (20,56%), 1-propanol (5,20%) e 1-butanol (0,73%), fornecem um indicativo de que a fragmentação se torna mais favorável em álcoois primários maiores do que a sua ionização.

Os espectros de massas relativos dos álcoois primários foram colocados em escala absoluta através da normalização da soma das abundâncias relativas de cada EM para os valores absolutos das correspondentes SCIT's presentes na literatura. Desta forma, as escalas absolutas dos EM's experimentais para metanol, etanol e o 1-propanol foram determinados através de um único ponto de normalização (a 70 eV) das SCIT's de Rejoub *et cols.* [8], enquanto que para o 1-butanol, a normalização foi obtida com base nos dados absolutos de Hudson *et cols.* [7]. Em todos esses casos, não foram fornecidos pelos autores as SCIT em 70 eV, sendo, portanto, necessário a determinação de tais valores através do processo de interpolação, tal como mostrado no capítulo 4 deste trabalho. Tanto Rejoub *et cols.* [8], quanto Hudson *et cols.* [7] efetuaram estudos com os álcoois metanol, etanol e 1-propanol. Em tais trabalhos as SCIT's (70 eV), obtidas através do processo de interpolação, mostraram que os valores de Hudson *et cols.* [7] eram ligeiramente menores, estando entre 88% e 94% do valor registrado por Rejoub *et cols.* [8]. Considerando este resultado, assumimos que na comparação entre as SCIP's Absolutas do 1-butanol com os

demais álcoois primários, exista uma tolerância de aproximadamente 10% nos valores absolutos, devido as diferenças entre as SCIT's (70 eV) registradas por Rejoub *e cols.* [8] e Hudson *e cols.* [7], com as quais foram normalizados os nossos dados.

Neste estudo, as Seções de Choque de Ionização Parcial (SCIP) foram medidas para energia de impacto de elétron variando de 10 a 100 eV, com um passo de 5 eV, sendo posteriormente normalizadas pelo EM absoluto. Foram medidas SCIP's para 9 massas de cátions do metanol, 19 massas de cátions do etanol, 32 massas de cátions do 1-propanol e 38 massas de cátions do 1-butanol, responsáveis por 96%, 90%, 96,6% e 96,6% das contribuições totais de íons observadas em seus respectivos EM's a 70 eV.

Os EM's absolutos dos álcoois primários metanol, etanol, 1-propanol e 1-butanol são apresentados na tabela 5.1 e na figura 5.1. Nesta comparação entre os EM's absolutos é possível identificar algumas mudanças na intensidade dos valores das SCIP's(70 eV) absolutas para os diferentes álcoois primários, evidenciando a eficiência da produção de tais cátions na energia de 70 eV para cada um dos álcoois estudados.

A produção do cátion CH_3^+ ($m = 15$ u.m.a.) provavelmente se dá a partir da liberação de uma hidroxila (OH) do metanol, e pela quebra de uma ligação carbono-carbono liberando os radicais CH_2OH ($m = 31$ u.m.a.) do etanol, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ($m = 45$ u.m.a.) do 1-propanol e $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ($m = 59$ u.m.a.) do 1-butanol. A comparação entre as eficiências de produção desse cátion ($\text{SCIP}_{\text{Absoluta}}$) da figura 5.1, mostra que a sua produção é mais eficiente a partir do metanol, apresentando uma diminuição na eficiência de C_1 a C_3 e sendo aproximadamente constante entre C_3 e C_4 (figuras 5.1(a)), principalmente, quando considerada a tolerância já mencionada. Da mesma forma, em um processo de desidratação (liberação de H_2O), cujo mecanismo mais simples de fragmentação dos álcoois C_1 a C_4 conduziria à produção dos fragmentos CH_2^+ ($m = 14$ u.m.a.), C_2H_4^+ ($m = 28$ u.m.a.), C_3H_6^+ ($m = 42$ u.m.a.) e C_4H_8^+ ($m = 56$ u.m.a.), é possível notar que as SCIP's (70 eV) absolutas de tais fragmentos aumentaram com o tamanho da molécula. Porém, como as massas 42 u.m.a. e 56 u.m.a. também podem corresponder a produção dos fragmentos $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}^+$ e $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}^+$, não podemos afirmar se existe ou não uma tendência de aumento na SCIP dos álcoois primários, pelo processo de desidratação, sem conhecer a contribuição real desses fragmentos para a SCIP das respectivas massas. Por outro lado, a produção do cátion H_2O^+ ($m = 18$ u.m.a.) apresenta um aumento expressivo do metanol para o etanol, sendo quase quinze vezes maior que o valor do metanol, enquanto que do etanol para o 1-propanol o valor cai para menos da metade, mantendo-se aproximadamente constante do 1-propanol para o 1-butanol. Esse resultado, evidencia que a produção do cátion H_2O^+ é muito mais efetiva no etanol do que nos demais álcoois primários em 70 eV.

A figura 5.2 mostra as curvas de SCIP's para a produção do fragmento de massa 31 u.m.a. através de impacto de elétrons de energia de 10 a 100 eV com os álcoois estudados. Esse fragmento, que corresponde ao pico base para os álcoois primários de C_1 a C_4 , apresenta um valor notavelmente maior na fragmentação do 1-propanol ($\text{SCIP}(70 \text{ eV}) = 5,52 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$), quando colocado em comparação com os demais álcoois metanol ($\text{SCIP}(70 \text{ eV}) = 1,64 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$), etanol ($\text{SCIP}(70 \text{ eV}) = 2,65 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$) e 1-butanol ($\text{SCIP}(70 \text{ eV}) = 2,24 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$)(figura 5.1 (b)). Na figura 5.2 é observado um crescimento na produção deste íon a medida que a cadeia de carbono aumenta do metanol até o propanol (C_1 - C_3). Entretanto, para o 1-butanol, ocorre uma alteração desse padrão de fragmentação, observando uma transferência na probabilidade de fragmentação (SCIP)

Tabela 5.1: Espectro de massa em escala absoluta para os álcoois primários de 1 a 4 átomos de carbono.

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

para outros fragmentos, como por exemplo os fragmentos de massa 41 u.m.a. e 56 u.m.a., que apresentam SCIP's relativamente altas no EM do 1-butanol.

Na figura 5.3 é mostrada uma comparação das curvas de SCIP's dos íons pai do metanol (CH_4O^+), etanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^+$), 1-propanol ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}^+$) e 1-butanol ($\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}^+$) que resultou da ionização por impacto de elétron. A curva de SCIP do 1-butanol foi colocada em destaque na figura 5.3 (b), para evidenciar o comportamento semelhante entre essas curvas de SCIP dos álcoois primários. A comparação entre estas intensidades mostra uma queda drástica nas seções transversais do íon pai, à medida que a cadeia de carbono aumenta, indicando a possibilidade de novas rotas de decomposição do álcool. Este último fato se torna aparente se também observarmos comparativamente seus espectros de massa (Fig. 5.1), onde encontramos um claro crescimento na produção de outros cátions à medida que a cadeia linear de carbono aumenta.

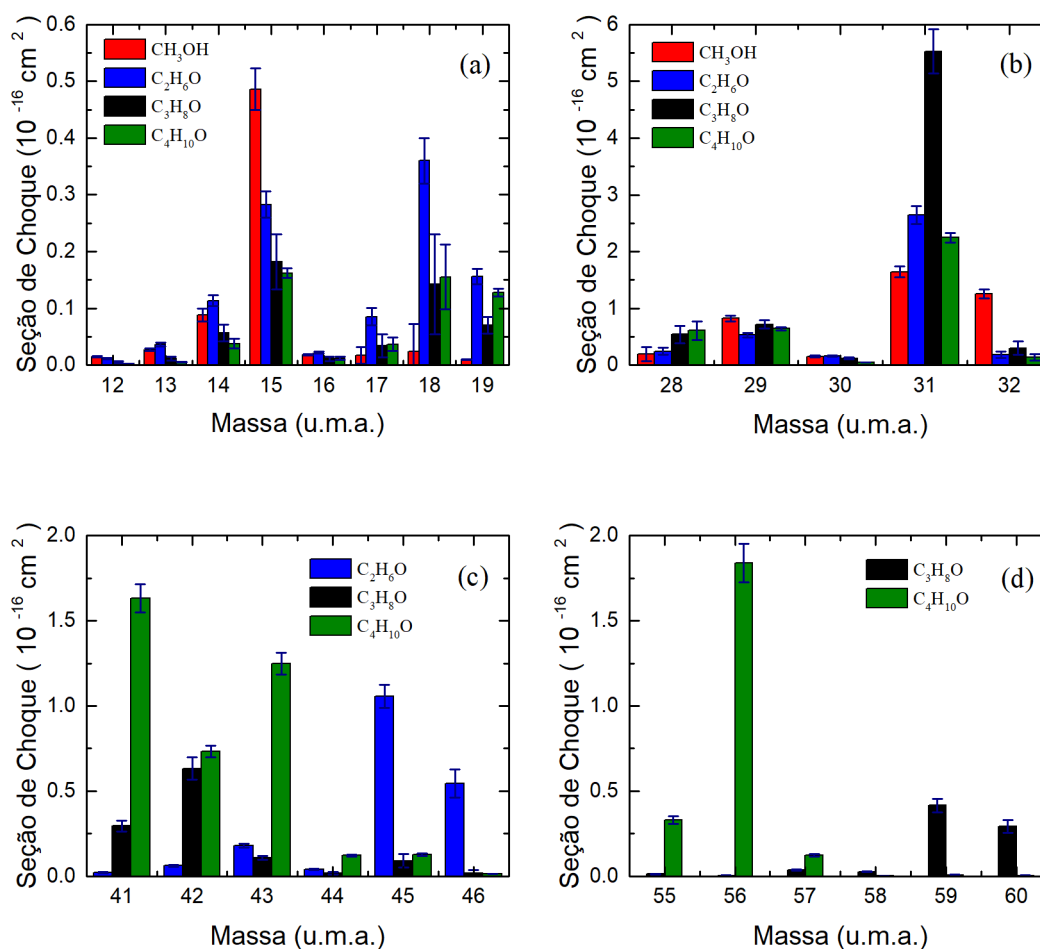


Figura 5.1: Espectro de massa absoluto dos cátions gerados a partir da ionização por impacto do metanol, etanol, 1-propanol e 1-butanol usando elétrons incidentes de 70 eV, (a) para massas na faixa de 12-19 u.m.a., (b) para massas no intervalo 28-32 u.m.a., (c) para massas no intervalo 41-46 u.m.a. e (d) para massas no intervalo 55-60 u.m.a..

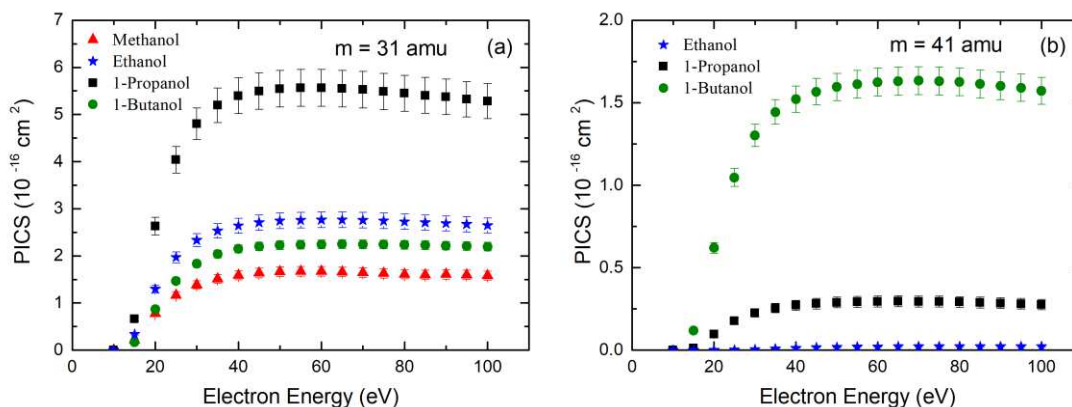


Figura 5.2: SCIP's para as massas de 31 u.m.a. (oxônio) e 41 u.m.a. a partir da fragmentação dos álcoois primários C1 – C4 (capítulo 4).

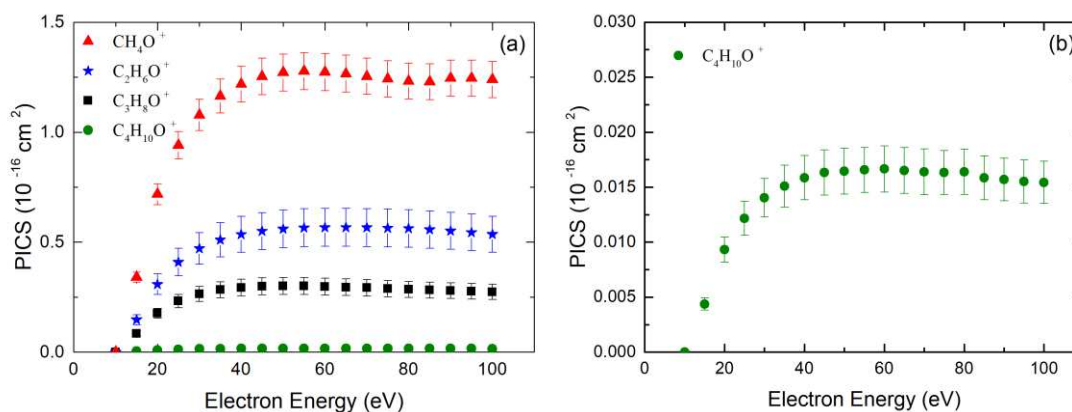


Figura 5.3: (a) Seções de Choque de Ionização Parcial (SCIP) para produção do cátion pai dos álcoois C1-C4 e (b) SCIP ampliada para C4, como resultado da ionização por impacto de elétrons.

A Figura 5.4 mostra a comparação de nossos dados experimentais de SCIT, sendo os resultados do metanol e etanol colocados em comparação com os resultados teóricos relatados por Hudson *et al.* [7], enquanto os resultados do 1-propanol e 1-butanol são colocados em comparação com os resultados teóricos pelos métodos BEB e IAM-SCAR de [26] e [27], respectivamente. A presente SCIT experimental para o metanol encontra-se em bom acordo com os dados de Hudson *et al.* [7], sobre todas as energias de impacto eletrônicas investigadas. Já para o etanol, podemos observar uma concordância muito boa entre nossa SCIT e o resultado de Hudson *et al.* [7] para energias acima de 55 eV, sendo os resultados experimentais, ligeiramente maiores do que as previsões teóricas. Os presentes dados experimentais de 1-propanol estão de acordo com o cálculo BEB relatado em [26]. No entanto, em energias acima de 60 eV, algumas discrepâncias são observadas entre a SCIT medida e a calculada pelo método BEB em [26], dado que os resultados experimentais subestimam um pouco a SCIT verdadeiras devido à omissão da contribuição dos cátions mais leves em [26]. O cálculo do IAM-SCAR para 1-propanol apresenta melhor concordância qualitativa, embora ainda superestime a SCIT para energias acima de 30 eV. Os resultados de BEB para a SCIT do 1-butanol, relatados em

[26], têm boa concordância com os resultados experimentais até energias de 50 eV, dentro da incerteza experimental. Em energias mais altas, o cálculo do BEB é um pouco maior em magnitude do que os dados experimentais [26], o que pode refletir novamente que algumas SCIP's não estão incluídos na obtenção da SCIT experimental. A SCIT experimental do 1-butanol encontra-se em acordo com o cálculo do IAM-SCAR, relatada em [27].

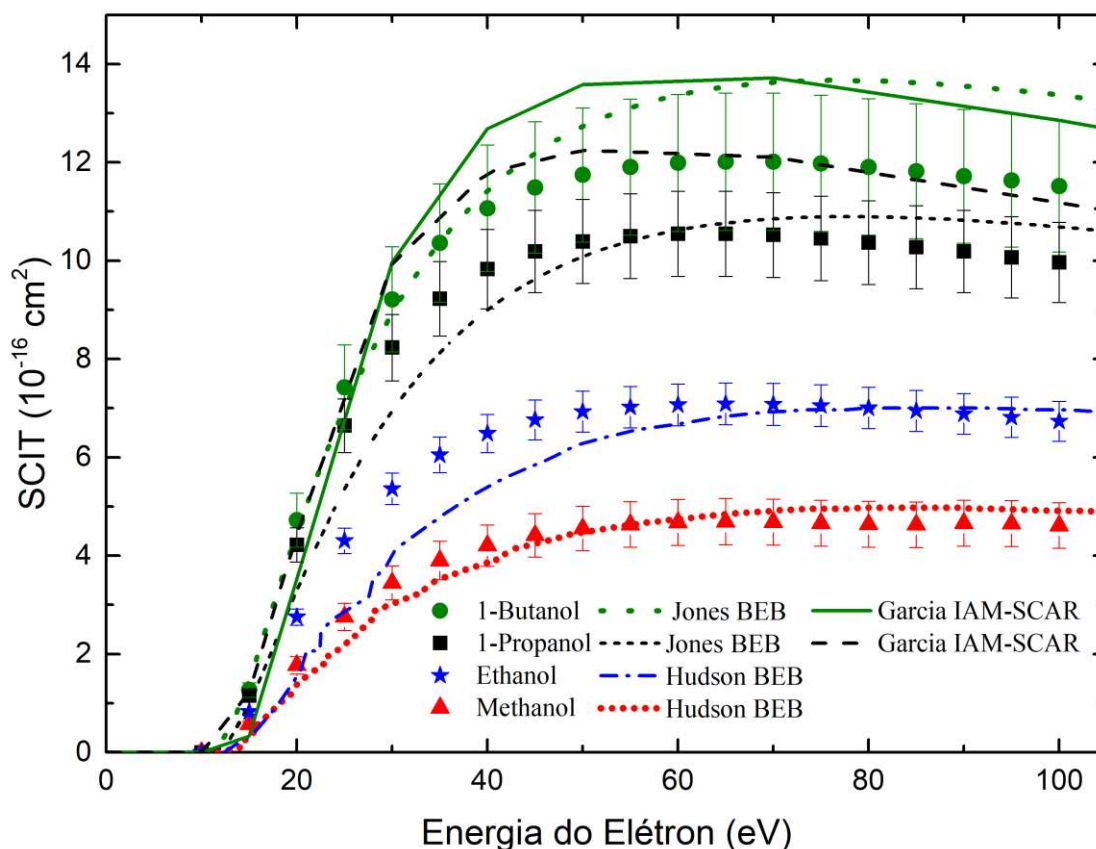


Figura 5.4: Comparação das Seções de Choque de Ionização Total absolutas (SCIT's) do metanol, etanol, 1-propanol e 1-butanol na faixa de energia de elétrons de impacto de 10–100 eV.

O cálculo do IAM-SCAR fornece uma seção de choque um pouco maior que a obtida no formalismo do BEB com energias entre 30 e 60 eV, mas fornece valores menores que o BEB à medida que a energia eletrônica incidente aumenta em direção a 100 eV. Dentro do formalismo IAM-SCAR, o cálculo inclui contribuições de outros canais de absorção, como excitação discreta do estado eletrônico e dissociação neutra, o que pode levar a uma seção de choque mais alta do que a observada no nível BEB. Em energias de impacto maiores, acima de 80 eV, a SCIT do IAM-SCAR está de acordo com os dois conjuntos de valores experimentais, refletindo o fato de que as aproximações empregadas no formalismo do IAM-SCAR se tornam mais próximas dos valores experimentais com o aumento da energia eletrônica incidente.

A Figura 5.4 deixa evidente que as SCIT para os álcoois primários aumentam com o tamanho da molécula, onde o 1-butanol apresenta os maiores valores, sendo a SCIT do 1-propanol maior que a SCIT do etanol, que por sua vez, é maior que a SCIT do metanol. As formas observadas das SCIT's dos álcoois C1-C4 também são bastante semelhantes para a faixa de energia até 100 eV.

Capítulo 6

Conclusão

Neste trabalho foi desenvolvido um estudo dos processos de ionização e fragmentação iônica dos álcoois primário metanol, etanol, 1-propanol e 1-butanol, através do impacto de elétrons com energias na faixa de 10-100 eV, utilizando a espectrometria de massa.

Os espectros de massa para os álcoois C1-C4 aqui relatados, foram encontrados em concordância muito boa com os dados anteriores relatados pelo NIST [59]. O espectro do metanol também se comparou muito bem com os dados de Srivastava *et cols.* [29], sendo, no entanto, observadas algumas diferenças com os dados obtidos por Douglas e Price [40] e Cummings e Bleakney [41]. Uma boa concordância também foi encontrada para as intensidades do espectro de massas do 1-propanol com as registradas online por Scott Van Bramer [77]. O espectro de massas do 1-butanol, apresentou um grande número de picos de cátions de baixa intensidade registrados pela primeira vez.

As curvas de SCIP's e SCIT's foram, sempre que possível, comparadas com dados experimentais e teóricos da literatura, apresentando, nesses casos, uma boa concordância. Vale a pena ressaltar, que neste trabalho, foram registradas pela primeira vez as curvas de SCIP's dos álcoois etanol, 1-propanol e 1-butanol, fornecendo mais conhecimento sobre o processo de fragmentação desses álcoois primários. Além disso, as SCIT's experimentais, deste trabalho, concordaram bem com os cálculos presentes na literatura para o modelo BEB. A concordância de nossos resultados com os cálculos de IAM-SCAR e DM, foi menos satisfatória, embora o IAM-SCAR tenha reproduzido qualitativamente melhor os resultados experimentais sobre a faixa de energia estudada.

Neste trabalho foram obtidas estimativas dos valores associados à energia de aparecimento de vários fragmentos catiônicos produzidos pelo impacto de elétrons. Para isto foi utilizado a teoria de Wannier [61], sendo em muitos casos, efetuado o primeiro registro de tais valores na literatura. Estes resultados em conjunto com as estimativas obtidas pela Lei de Hess, foram utilizados para atribuir possíveis rotas de fragmentação.

Além disso, as energias de aparecimento de alguns cátions foram determinadas, apresentando, de uma forma geral, um bom acordo com os dados fornecidos pelo NIST [59]. A comparação entre as SCIP's absolutas dos álcoois primários de C1 a C4, indica algumas diferenças nas intensidades de produção de cátions semelhantes, fornecendo assim mais conhecimento sobre a eficiência de fragmentação, em cada caso. Dentre os álcoois primários de C1 a C4, a molécula de 1-butanol tem sido apontada como uma das mais promissoras para substituir os combustíveis fósseis. Isso ocorre porque além de liberar mais energia química, na forma de calor, durante a ignição, ela não demanda grandes modificações nos componentes do motor ao ser usada como substituta da gasolina [38, 27]. Portanto, as investigações aqui relatadas sobre os álcoois primários contribuíram com novos dados experimentais que serão necessários se quisermos entender e otimizar o processo de ignição, que é algo importante para a utilização eficiente dos álcoois primários como combustíveis alternativos.

Dado o nível de concordância apresentado nas comparações entre nossos resultados e a literatura, é estabelecido um padrão de confiabilidade dos estudos realizados com o presente espectrômetro, possibilitando, futuras análises tanto para cátions quanto para ânions, fornecendo uma visão mais ampla do processo de fragmentação.

Por fim, destacamos que a produção de dados experimentais e teóricos de seções de choque das reações envolvidas no processo de combustão são importantes para a modelagem de descargas elétricas em gases. Este tipo de modelagem foi abordado por Lucas W.S. Crispim *e cols.* em [101,102], onde foi feita a modelagem do processo de descarga da vela de ignição nos gases N_2 , O_2 e CO_2 . Em tais trabalhos, foram necessários a determinação das constantes de velocidade de reação obtidas através de bases de dados de seções de choque da interação dos elétrons com as moléculas, pois as constantes de velocidade, nestes casos, estão relacionadas com as seções de choque das reações. Assim, neste tipo de metodologia de estudo do processo de ignição, é muito importante a existência de bases de dados de seções de choque que permitam a obtenção dos parâmetros necessários para a modelagem do processo de ignição interna, viabilizando a otimização dos motores automotivos.

Referências

- [1] M. J. Brunger e S. J. Buckman, *Physics Reports*, vol. 357, pp. 215 - 458, (2002).
- [2] D. J. Strickland e cols., *Geophysical Research Letters*, vol. 31, p. L03801, (2004).
- [3] M. Allan, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, vol. 48 , p. 219, (1989).
- [4] E. Bohler, J. Warneke e P. Swiderek, *Chem. Soc. Rev.*, vol. 42 , p. 9219, (2013).
- [5] H. Hotop, M.-W. Ruf, M. Allan e I. I. Fabrikant, *Physica Scripta* , vol. T110, p. 22–31, (2004).
- [6] F. Schmieder, *Z. Elektrochem, Angew. Phys. Chem.* , vol. 36, p. 700 , (1930).
- [7] J. E. Hudson, M. L. Hamilton, C. Vallance e P. W. Harland, *Phys. Chem. Chem. Phys.* , vol. 5, p. 3162 , (2003).
- [8] R. Rejoub, C. D. Morton, B. G. Lindsay e R. F. Stebbings, *J. Chem. Phys.*, vol. 118, p. 1756, (2003).
- [9] M. Vinodkumar, C. Limbachiya, A. Barot e N. Mason, *Phys. Rev. A* , vol. 87, p. 012702 , (2013).
- [10] O. Sueoka, Y. Katayama e S. Mori, *At. Coll. Res. Japan Prog. Rep.* , vol. 11 , p. 17 , (1985).
- [11] C. Szymkowski e A. Krzysztofowicz, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* , vol. 28, p. 4291 , (1995).
- [12] M. Vinodkumar, C. Limbachiya, K. N. Joshipura, B. Vaishnav e S. Gangopadhyay, *J. Phys. Conf. Ser.*, vol. 115, p. 012013, (2008).
- [13] D. G. M. Silva e cols., *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, vol. 43, p. 015201, (2010).
- [14] X. M. Tan e D. H. Wang, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*, vol. 269, p. 1094, (2011).
- [15] M. T. Lee e cols., *J. Chem. Phys.*, vol. 136, p. 114311, (2012).
- [16] D. G. M. d. Silva e cols., *J. Chem. Phys.*, vol. 147, p. 194307, (2017).
- [17] M. Gomes e cols., *J. Chem. Phys.* , vol. 150, p. 194307 , (2019).
- [18] A. Bharadvaja e cols., *Eur. Phys. J. D*, vol. 73, p. 251, (2019).
- [19] N. Uddin e cols., *Atoms*, vol. 9, nº 3, p. 43, (2021).
- [20] M. A. Khakoo e cols., *Phys. Rev. A*, vol. 78, p. 062714, (2008).
- [21] D. Bouchiha, J. D. Gorfinkiel, L. G. Caron e L. Sanche, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, vol. 40, p. 1259, (2007).

- [22] M. A. Khakoo e cols., *Phys. Rev. A*, vol. 77, p. 042705, (2008).
- [23] R. T. Sugohara e cols., *Phys. Rev. A*, vol. 83, p. 032708, (2011).
- [24] A. G. Falkowski, M. A. P. Lima e F. Kossoski, *J. Chem. Phys.*, vol. 152, p. 244302, (2020).
- [25] K. L. Nixon e cols., *Int. J. Mass Spectrom.*, vol. 404, p. 48, (2016).
- [26] W. A. D. Pires e cols., *Int. J. Mass Spectrom.*, vol. 422, p. 32, (2017).
- [27] S. Ghosh e cols., *Int. J. Mass Spectrom.*, vol. 430, p. 44, (2018).
- [28] N. Duric, I. Cadez e M. V. Kurepa, *Fizika*, vol. 21, p. 339, (1989).
- [29] S. K. Srivastava e cols., *J. Geophys. Res.*, vol. 101, p. 26155, (1996).
- [30] H. Deutsch e cols., *J. Phys. Chem. A*, vol. 102, p. 8819, (1998).
- [31] S. Pal, *Chem. Phys.*, vol. 302, p. 119, (2004).
- [32] M. Vinodkumar, K. Korot e P. C. Vinodkumar, *Int. J. Mass Spectrom.*, vol. 305, p. 26, (2011).
- [33] J. N. Bull, P. W. Harland e C. Vallance, *J. Phys. Chem. A*, vol. 116, p. 767, (2012).
- [34] Y. Kumar e cols., *Atoms*, vol. 7, nº 3, p. 60, (2019).
- [35] Y. Kumar e M. Kumar, *Chemical Physics Letters*, vol. 740, p. 137071, (2020).
- [36] K. Goswami e cols., *Eur. Phys. J. D*, vol. 75, p. 228, (2021).
- [37] N. Uddin e cols., *Int. J. Mass Spectrom.*, vol. 431, p. 37–42, (2018).
- [38] W. A. D. Pires e cols., *Int. J. Mass Spectrom.*, vol. 430, p. 158, (2018).
- [39] A. N. Zaviropulo, F. F. Chipev e L. M. Kokhtych, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*, vol. 233, p. 302, (2005).
- [40] K. M. Douglas e S. D. Price, *J. Chem. Phys.*, vol. 131, p. 224305, (2009).
- [41] C. S. Cummings e W. Bleakney, *Phys. Rev.*, vol. 58, p. 787, (1940).
- [42] J. M. Williams e W. H. Hamill, *J. Chem. Phys.*, vol. 49, p. 4467, (1968).
- [43] E. Szot, L. Wójcik e K. Gauch, *Vacuum*, vol. 90, p. 141, (2013).
- [44] E. Szot, K. Gauch e L. Wójcik, *Acta Phys. Pol. A*, vol. 123, p. 797, (2013).
- [45] A. Maccoll, *Org. Mass Spectrom.*, vol. 21, p. 601, (1986).
- [46] R. A. Friedel, J. L. Shultz e A. G. Sharkey, *Anal. Chem.*, vol. 28, p. 926–934, (1956).
- [47] M. C. White e cols., *Chemical Physics*, vol. 525, p. 110420, (2019).

- [48] S. Pal e cols., *Radiation Physics and Chemistry*, vol. 173, p. 108877, (2020).
- [49] A. G. Fragkaki e cols., *Int. J. Mass Spectrom.*, vol. 285, pp. 58 - 69, (2009).
- [50] J. C. J. M. D. S. Menezes e cols., *Int. J. Mass Spectrom.*, vol. 343;344, pp. 1- 8, 2013.
- [51] R. A. A. Amorim e cols., *Int. J. Mass Spectrom.*, vol. 464, p. 116556, (2021).
- [52] R. Cowan, *The Theory of Atomic Structure and Spectra*, University of California Press, London, ., (1981).
- [53] c. M.E. Riley, *J. Chem. Phys.* , vol. 63 , p. 2182, (1975).
- [54] c. X. Zhang, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* , vol. 25 , p. 1893, (1992).
- [55] G. G. F. Blanco, *Phys. Lett. A* , vol. 295, p. 178, (2002).
- [56] F. J. Holler, *Princípios de Análise Instrumental*. 6ª ed., Porto Alegre : Bookman , 2009.
- [57] W. A. D. Pires, “Ionização e Fragmentação Iônica dos Álcoois Primários Metanol e Etanol. Dissertação (Mestrado em Física),” Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora, 2016.
- [58] “Hiden Analytical,” [Online]. Available: <https://www.hidenanalytical.com>.
- [59] “NIST Chemistry WebBook,” [Online]. Available: <http://webbook.nist.gov/chemistry>.
- [60] R. Rejoub e cols., *Phys. Rev. A* , vol. 65 , p. 042713, (2002) .
- [61] G. H. Wannier, *Phys. Rev.* , vol. 90 , p. 817, (1953) .
- [62] T. Fiegele, G. Hanel, I. Torres, M. Lezius e T. D. Mark, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* , vol. 33 , p. 4263–4283, (2000) .
- [63] M. Dampc, E. Szymanska, B. Mielewska e M. Zubek, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* , vol. 44 , p. 055206, (2011) .
- [64] I. Linert, M. Dampc, B. Mielewska e M. Zubek, *Eur. Phys. J. D* , vol. 66, p. 20, (2012) .
- [65] “Kimball Physics,” [Online]. Available: <https://www.kimballphysics.com/catalogsearch/result/?q=ytrium+coated+iridium>.
- [66] “Ficha de Informação de Produto Químico Metanol,” [Online]. Available: <https://sites.ffclrp.usp.br/cipa/fispq/Metanol.pdf> . [Acesso em 18 01 2021].
- [67] Sigma Aldrich, [Online]. Available: [http:// www.sigmaaldrich.com/brazil.html](http://www.sigmaaldrich.com/brazil.html)..
- [68] K. Varela e cols., *J. Phys. B At. Mol. Opt. Phys.* , vol. 48 , p. 115208, (2015) .
- [69] R. P. Carvalho e J. C. H. Gutiérrez, *O automóvel na visão da física*1ª ed, Autêntica, 2013.
- [70] S. J. P. Marques e cols., *UNOPAR Cient. Exatas Tecnol., Londrina, .*, vol. 7 , p. 45, (2008) .

- [71] “Ficha de Informação de Produto Químico do etanol,” [Online]. Available: <https://sites.ffclrp.usp.br/cipa/fispq/Etanol.pdf>. [Acesso em 08 02 2021].
- [72] P. H. Janssen, *Arch Microbiol*, vol. 182, p. 482, (2004).
- [73] A. Eden e cols., *Appl Microbiol Biotechnol*, vol. 55, p. 296, (2001).
- [74] C. R. Shen e J. C. Liao, *Metabolic Engineering*, vol. 10, p. 312, (2008).
- [75] “Ficha de Informação de Produto Químico 1-Propanol,” [Online]. Available: https://licenciamento.cetesb.sp.gov.br/produtos/ficha_completa1.asp?consulta=%C1LCOOL%20PROP%CDLICO. [Acesso em 26 03 2020].
- [76] H. R. Kemme e cols., *J. Chem. Eng. Data*, vol. 14, p. 98, (1969).
- [77] S. V. Bramer. [Online]. Available: <https://science.widener.edu/svb/massspec/ei.html>. [Acesso em 21 02 2021].
- [78] “physics.nist.gov,” [Online]. Available: https://physics.nist.gov/cgi-bin/Compositions/stand_alone.pl?ele=&ascii=html.
- [79] “Biofuels the fuel of the future.,” [Online]. Available: <http://biofuel.org.uk/>. [Acesso em 15 02 2021].
- [80] B. Ndaba e cols., *Biotechnol. Rep.*, vol. 8, p. 1–9, (2015).
- [81] P. Oßwald e cols., *Combust. Flame*, vol. 158, p. 2, (2011).
- [82] A. P. Mariano e cols., *Biotechnol. Bioeng.*, vol. 108, p. 1757–1765, (2011).
- [83] “Ficha de Informação de Produto Químico 1-butanol,” [Online]. Available: https://licenciamento.cetesb.sp.gov.br/produtos/ficha_completa1.asp?consulta=%C1LCOOL%20n%20-%20BUT%CDLICO. [Acesso em 15 02 2021].
- [84] J. Y. Beyon, *LabVIEW: Programming, Data Acquisition and Analysis, Prentice Hall PTR, Upper Saddle River, NJ*, 2001.
- [85] “Active Thermochemical Tables,” [Online]. Available: https://atct.anl.gov/Thermochemical%20Data/version%201.122/species/?species_number=1097.
- [86] T. J. M. Zouros e E. P. Benis, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, vol. 125, p. 221–248, (2002).
- [87] M. Vinodkumar, C. Limbachiya, K. N. Joshipura, B. Vaishnav e S. Gangopadhyay, *J. Phys. Conf. Ser.*, vol. 115, p. 012013, (2008).
- [88] C. Tusche e cols., *Ultramicroscopy*, vol. 206, p. 112815, (2019).
- [89] H. Tanaka e cols., *Rev. Mod. Phys.*, vol. 88, p. 025004, (2016).
- [90] X. M. Tan e D. H. Wang, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*, vol. 269, p. 1094, (2011).

- [91] C. Szmytkowski e A. M. Krzysztofowicz, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, vol. 28, p. 4291, (1995).
- [92] O. Sueoka, Y. Katayama e S. Mori, *At. Coll. Res. Japan Prog. Rep.* , vol. 11, p. 17 , (1985).
- [93] sss. [Online].
- [94] D. G. M. Silva e cols., *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, vol. 43, p. 015201, (2010).
- [95] F. Schmieder, *Z. Elektrochem. Angew. Phys. Chem.* , vol. 36, p. 700 , (1930).
- [96] B. C. Ibanescu e cols., *Phys. Chem. Chem. Phys.* , vol. 11 , p. 7640, (2009) .
- [97] B. C. Ibanescu e cols., *Phys. Chem. Chem. Phys.* , vol. 9 , p. 3163, (2007) .
- [98] N. Bundaleski e cols., *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* , vol. 198 , p. 208–219, (2002) .
- [99] P. Bryce e cols., *Can. J. Phys.*, vol. 51, pp. 574-586, (1973).
- [100] F. Blanco e G. Garcia, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* , vol. 42, p. 145203 , (2009). Lucas
- [101] W.S. Crispim e cols., *Combustion and Flame*, vol. 198, p. 81–88, (2018)
- [102] L.W.S. Crispim e cols., *Combustion and Flame* , vol. 226 , p. 156–162, (2021)