



UNIVERSIDADE FEDERAL DE JUIZ DE FORA

DEPARTAMENTO DE FÍSICA

**“Seções de Choque de Ionizações Parciais e Totais da
R-Carvona”**

Thais Moreno Casagrande

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

Orientadora: Profa. Dra. Maria Cristina Andreolli Lopes

JUIZ DE FORA

2021

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

Casagrande, Thais Moreno.

Seções de Choque de Ionizações Parciais e Totais da R-Carvona / Thais Moreno Casagrande. -- 2021.
66 p.

Orientadora: Maria Cristina Andreolli Lopes
Dissertação (mestrado acadêmico) - Universidade Federal de Juiz de Fora, Instituto de Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação em Física, 2021.

1. Espectro de Massa. 2. Seção de choque de ionização parcial. 3. Seção de choque de ionização total. 4. R-Carvona. I. Lopes, Maria Cristina Andreolli, orient. II. Título.

Thais Moreno Casagrande

“Seções de Choque de Ionizações Parciais e Totais da R-Carvona”

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

Aprovada em 26 de novembro de 2021.

BANCA EXAMINADORA

Prof.ª Dr.ª Maria Cristina Andreolli Lopes - Orientadora

Universidade Federal de Juiz de Fora

Prof. Dr. Antonio Carlos Fontes dos Santos

Universidade Federal do Rio de Janeiro

Prof. Dr. Valdemir Eneias Ludwig

Universidade Federal de Juiz de Fora

Juiz de Fora, 23/11/2021.



Documento assinado eletronicamente por **Antonio Carlos Fontes dos Santos, Usuário Externo**, em 26/11/2021, às 15:27, 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 26/11/2021, às 15:32, 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 26/11/2021, às 15:33, 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 **0588965** e o código CRC **92B9EB00**.

Dedico as pessoas que dedicaram tempo e conhecimento ao meu trabalho, esta é uma forma de agradecimento e reconhecimento de sua importância em minha vida.

Agradecimentos

Primeiramente agradeço minha orientadora Maria Cristina Andreolli Lopes, pelo comprometimento, dedicação, conhecimentos para o desenvolvimento e conclusão deste trabalho.

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

Ao professor Michael J. Brunger e Dr. Darryl Jones da Flinders University da Austrália e ao Professor Gustavo Garcia do Consejo Superior de Investigaciones Científicas da Espanha pelas discussões e pelo cálculos teóricos de SCIT pelos modelos BEB e IAM-SCAR.

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

Ao meu colega de trabalho, Joao Guilherme pela força e companheirismo durante esses anos.

Aos meus familiares que mesmo de longe sempre torceram por mim.

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

Obrigado Deus por tudo.

A Universidade Federal de Juiz de Fora.

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

Sumário

Capítulo 1 –	1
Introdução.....	1
Capítulo 2 – Aspectos Teóricos.....	6
2.1 Colisões de elétrons com alvos moleculares.....	6
2.2 O desenvolvimento da espectroscopia de massas	8
2.3 Princípios da espectroscopia de massa.....	11
2.3.1 - Fonte de Ionização.....	12
2.3.2 – Analisador de massas.....	14
2.3.3 – Detector.....	16
2.3.4 – Espectro de Massa.....	17
Capítulo 3 – Aspectos Experimentais.....	18
3.1 Arranjo Experimental.....	18
3.2 Sistema de alto vácuo.....	19
3.3 Linha de admissão de amostras	22
3.4 Espectrômetro de massa	24
3.5 Fonte de Íons.....	25
3.6 Processo de purificação da amostra	26
Capítulo 4 – Estudo da Fragmentação Iônica da R-Carvona.....	28
4.1 A R-Carvona.....	28
4.2 Condições Experimentais para a amostra de R-Carvona.....	29

4.3 O Espectro de Massa da R-Carvona.....	30
4.4 Seções de Choque de Ionização Parcial (SCIP) e Total (SCIT) da R-carvona	34
Capítulo 5 – Conclusão.....	48
Referências Bibliográficas	50

Lista de Figuras

Figura 1.1. Fórmula estrutural da R-carvona e da D-carvona	2
Figura 2.1. Representação esquemática do espalhamento de um elétron com energia (E_0) por um potencial de interação $V(r)$	6
Figura 2.2. Diagrama esquemático dos elementos essenciais de um espectrômetro de massas	12
Figura 2.3. Diagrama de uma fonte de ionização por elétrons	13
Figura 2.4. Número de íons produzidos em uma célula gasosa a pressão constante, em função da energia de impacto de elétrons.....	14
Figura 2.5. Diagrama esquemático de um quadrupolo de massa.....	15
Figura 2.6. Representação esquemática da trajetória oscilante de íons no interior de um analisador de massa quadrupolo.....	15
Figura 2.7. Espectro de massa do R-carvona registrado para a energia de impacto de elétrons de 70 eV.....	17
Figura 3.1. Espectrômetro de massa do Laboratório de Espectroscopia Atômica e Molecular -DF/UFJF.....	19
Figura 3.2. Elementos principais do espectrômetro de impacto de elétrons.....	21
Figura 3.3. Admissão de amostras na câmara de alto vácuo.....	22
Figura 3.4. Diagrama esquemático da linha de admissão do gás na câmara de alto vácuo.....	23
Figura 3.5. Sistema de admissão da R-carvona na câmara de alto vácuo	24
Figura 3.6. Diagrama esquemático do Espectrômetro de Massa Quadrupolo HIDEN...25	
Figura 3.7. Representação de uma fonte de íons por impacto de elétrons.....	26
Figura 3.8. Processo de congelamento (figura a direita), bombeamento e liquefação (figura do centro) e amostra pronta para admissão na câmara (figura à esquerda).....	27
Figura 4.1. Espectro de massa da R-carvona para energia de impacto de elétron de 70eV.....	31
Figura 4.2. Seções de Choque de Ionização Parcial da R-carvona registradas neste trabalho para os cátions: 28 uma ($C_2H_4^+$, CO^+), 29 uma ($C_2H_5^+$, CHO^+), 39 uma $C_3H_3^+$, 40 uma ($C_3H_4^+$), 41 uma ($C_3H_5^+$, C_2HO^+), 53 uma ($C_4H_5^+$), 79 uma ($C_6H_7^+$), 1 uma (H^+), 17 uma (HO^+), 27 uma ($C_2H_3^+$), 55 uma ($C_4H_7^+$), 93 uma ($C_6H_5O^+$), 106 uma ($C_7H_6O^+$), 107 uma ($C_7H_7O^+$), 18 uma (H_2O^+), 43 uma ($C_2H_3O^+$), 54 uma ($C_4H_6^+$), 58 uma ($C_3H_6O^+$), 82 uma ($C_5H_6O^+$), 91 uma ($C_7H_7^+$ or $C_6H_3O^+$), 108 uma ($C_7H_8O^+$), 2 uma (H_2^+), 42 uma	

(C₂H₂O⁺), 67 uma (C₃H₇⁺), 81 uma (C₅H₅O⁺), 105 uma (C₈H₉⁺, C₇H₅O), 121 uma (C₉H₁₃⁺, C₈H₉O⁺), 132 uma (C₁₀H₁₂⁺).....35

Figura 4.3. Seções de Choque de Ionização Parcial da R-carvona registradas neste trabalho para os cátions: 12 uma (C⁺), 51 uma (C₄H₃⁺), 65 uma (C₅H₅⁺), 77 uma (C₆H₅⁺), 119 uma (C₉H₁₁⁺, C₈H₇O⁺), 122 uma (C₉H₁₄⁺, C₈H₁₀O⁺), 135 uma (C₉H₁₁O⁺), 14 uma (CH₂⁺), 15 uma (CH₃⁺), 59 uma (C₃H₇O⁺), 66 uma (C₅H₆⁺), 68 uma (C₅H₈⁺), 69 uma (C₅H₉⁺), 109 uma (C₇H₉O⁺), 16 uma (O⁺), 26 uma (C₂H₂⁺), 63 uma (C₅H₃⁺), 64 uma (C₅H₄⁺), 78 uma (C₆H₆⁺), 95 uma (C₆H₇O⁺), 150 uma (C₁₀H₁₄O⁺), 13 uma (CH⁺), 50 uma (C₄H₂⁺), 52 uma (C₄H₄⁺), 56 uma (C₄H₈⁺, C₃H₄O⁺), 83 uma (C₅H₇O⁺), 92 uma (C₇H₈⁺ or C₆H₄O⁺).....36

Figura 4.4. Seções de Choque de Ionização Parcial da R-carvona registradas neste trabalho para os cátions: 38 uma (C₃H₂⁺), 75 uma (C₄H₁₁O⁺), 80 uma (C₅H₄O⁺), 94 uma (C₆H₆O⁺), 96 uma (C₇H₁₂⁺), 103 uma (C₈H₇⁺), 30 uma (CH₂O⁺), 33 uma (CH₅O⁺), 37 uma (C₃H⁺), 45 uma (C₂H₅O⁺), 61 uma (C₃H₉O⁺), 73 uma (C₄H₉O⁺), 24 uma (C₂⁺), 25 uma (C₂H⁺), 31 uma (CH₃O⁺), 62 uma (C₅H₂⁺), 74 uma (C₄H₁₀O⁺). 117 uma (C₉H₉⁺, C₈H₅O⁺), 19 uma (H₃O⁺), 46 uma (C₂H₆O⁺), 60 uma (C₃H₈O⁺), 136 uma (C₉H₁₂O⁺), 151 uma (¹²C₉¹³CH₁₄O⁺).....37

Figura 4.5. Seções de Choque Totais relativas da R Carvona obtida neste trabalho.....38

Figura 4.6: Seções de Choque Totais absoluta da R-Carvona em comparação a dados teóricos39

Lista de Tabelas

Tabela 4.1. Características físico-químicas da R-carvona.....	28
Tabela 4.2: Atribuições e abundâncias relativas dos cátions observados no espectro da R-carvona com respeito ao pico base ($m = 82$ uma).....	31
Tabela 4.3: SCIP para 67 massas correspondendo a 83 possíveis fragmentos, os valores individuais de SCIP para cada massa e energia foram somados para obter o SCIT.....	40

Resumo

Este trabalho teve como objetivo o estudo da fragmentação iônica da R-Carvona através da Espectroscopia de massas e também, da determinação experimental de suas Seções de Choque de Ionizações Parciais (SCIP) e Totais (SCIT) das colisões de elétrons com energias de impacto de 8 a 100 eV. A R-Carvona consiste em um composto presente abundantemente no óleo essencial de hortelã pimenta, apresentando inúmeras propriedades fitoterápicas. Todos os dados experimentais foram adquiridos utilizando um espectrômetro de massa HIDEN-EPIC300 que possui uma fonte de ionização interna para produção dos fragmentos iônicos estudados. O espectro de massas foi adquirido para a energia de impacto de elétrons de 70 eV, na região de massas de 1 a 151 uma e com a resolução de 1 uma. Este espectro revelou a formação de 103 picos devido a formação de fragmentos iônicos singularmente carregados. Para cada um dos 78 fragmentos iônicos observados mais abundantemente no espectro de massas, registramos sua curva de formação em função da energia de impacto de elétrons na região de 8 a 100eV, que foi utilizada para obtenção das SCIP. Os valores das SCIT foram gerados a partir da adição das SCIP. Estes dados são inéditos e em conjunto com demais estudos da R-carvona realizados no LEAM, foram publicados pela primeira vez na literatura e nos ajuda a entender a interação desta importante molécula que apresenta propriedades anti-tumorigênica.

Palavras chaves: Espectro de massa, Seção de choque de ionização parcial, seção de choque de ionização total, R-Carvona.

ABSTRACT

This work aimed to study the ionic fragmentation of R-Carvone through mass spectroscopy and also, the experimental determination of its Partial (SCIP) and Total (SCIT) Ionization Cross Sections (SCIT) for electron collisions with impact energies from 8 to 100 eV. R-Carvone consists of a compound abundantly present in peppermint essential oil, presenting numerous herbal properties. All experimental data were acquired using a HIDEN-EPIC300 mass spectrometer that has an internal ionization source to produce the studied ionic fragments. The mass spectrum was acquired for an electron impact energy of 70 eV, in the mass region of 1 to 151 um and with a resolution of 1 um. This spectrum revealed the formation of 103 peaks due to the formation of singularly charged ionic fragments. For each of the 78 ionic fragments most abundantly observed in the mass spectrum, we recorded its formation curve as a function of electron impact energy in the region of 8 to 100eV, which was used to obtain the SCIP. SCIT values were generated from the addition of SCIPs. To the best of our knowledge, these data are new and, together with other studies of R-carvone carried out at LEAM, were published for the first time in the literature it help us to understand the interaction of this important molecule that shows anti tumorigenic properties.

Keywords: Mass spectrum, Partial ionization cross section, Total ionization cross section, R-Carvone.

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

A sociedade dos países tecnologicamente desenvolvidos vive atualmente uma crise ambiental e de costumes que leva a repensar suas atividades diárias e a restabelecer novos paradigmas no modo de viver. Movimentos como *Slow Food*, *Slow Living* e *Slow Movement* tem despertado o interesse pela valorização de produtos mais naturais, que não agredem o meio ambiente, explorando suas propriedades nutricionais e farmacológicas. No movimento *Slow Food* por exemplo, estabelece-se novos costumes na vida das pessoas na maneira de se alimentar valorizando a qualidade do alimento, o produtor e diminuindo o impacto ambiental da produção. Neste contexto, a chamada “Química Verde” vem substituir os processos industriais de produções tradicionais, a fim de diminuir o impacto ambiental causado pela Indústria Química, de tal forma que os produtos químicos produzidos por estas e seus resíduos não degradem a natureza. Neste contexto, a medicina natural, que aplica plantas para o tratamento e prevenção de doenças, também tem ocupado um papel importante. A aplicação da carvona por exemplo, tem se destacado nestes movimentos, por se tratar de um composto encontrado na natureza e facilmente obtido sem geração de resíduos tóxicos. Ela consiste em um terpeno usualmente encontrado em biomoléculas de óleos essenciais, que podem ser obtidos de sementes do cominho (*Carum carvi*), dill (*Anethum graveolens*), hortelã (*Mentha spicata L.*) e erva-cidreira (*Lippia alba*) [1].

A molécula de carvona se encontra na natureza com duas fórmulas estruturais diferentes, a D-carvona e a R-carvona, como é mostrado na Figura 1, porém, apresentando a mesma fórmula molecular ($C_{10}H_{14}O$), o mesmo grupo funcional e o mesmo tipo de cadeia. Enquanto a D-carvona é encontrada na semente de cominho, a R-carvona é encontrada em grande quantidade na hortelã pimenta (*Mentha spicata L.*). Estes compostos são estereoisômeros enantioméricos, que possuem a imagem especular não sobreponível um do outro, ou seja, são compostos quirais. A R-carvona, também denominada L-carvona é o isômero levógiro, enquanto a D-carvona ou S-carvona é o isômero dextrogiro. A classificação dextrogiro (+) e levógiro (-) faz referência às suas propriedades ópticas, por desviarem a luz no sentido horário ou anti-horário,

repectivamente. A nomenclatura R e S identifica qual enantiômero se refere, sendo o R = Rectus para o movimento horário e o S = Sinister para o movimento anti-horário, em relação a posição do constituinte com maior número atômico (no caso o Oxigênio) ligado ao grupo quiral. Estes dois enantiômeros da carvona possuem densidade, solubilidade, ponto de fusão e ebulição iguais, embora sua quiralidade que define moléculas diferentes, dá razão à diferentes funções nos processos biológicos, ou seja, em uma reação química, deve existir diferentes substratos e receptores para cada uma das diferentes moléculas chegando a diferentes resultados finais. Além disso, a R-carvona e a D-carvona possuem diferentes espectros de massa.

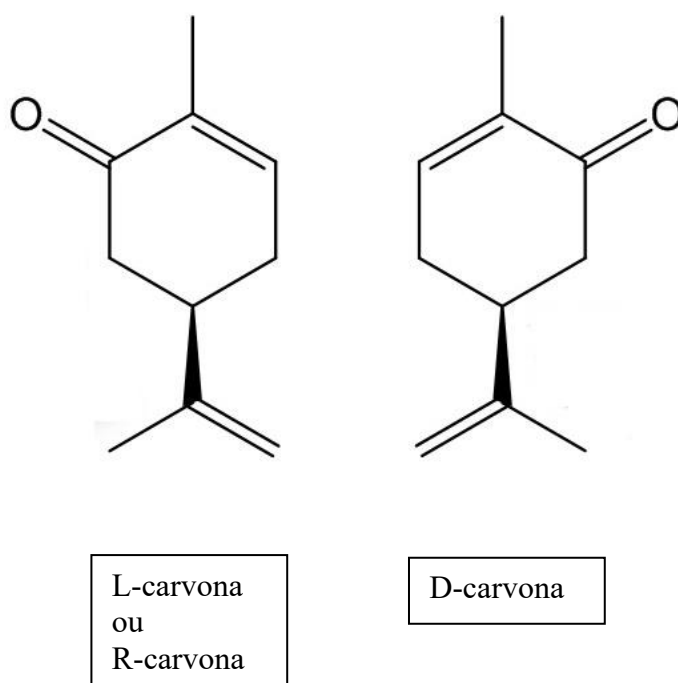


Figura 1: Fórmula estrutural da R-carvona e da D-carvona [2]

Ambos enantiômeros da carvona apresentam atividades biológicas fantásticas, como por exemplo, atividade antifúngica para a *Candida Parapsilosis*, a *Candida krusei*, o *Aspergillus flavus* e o *Aspergillus fumigatus* e também, são citotóxicas em células de Hela [3], um tipo de célula imortal usada em pesquisas científicas. Aqui destacaremos especificamente as propriedades biológicas da R-carvona, que é o objeto de estudo deste trabalho.

A R-carvona apresenta valiosas propriedades terapêuticas, tais como anticonvulsivante que bloqueia os canais de sódio voltagem-dependente [4] ou seja, não permite a propagação direta de sinais elétricos no cérebro, é um agente antiespasmódico, reduz gases intestinais, facilita o parto e é um fortificante. Mas, a característica mais surpreendente da R-carvona foi reportada em estudos realizados por Paul Hergenrother *et cols.* [5], que demonstraram que ela induz a apoptose de células cancerígenas através da produção de proteínas caspases. Estes estudos demonstraram que apoptose que ocorre naturalmente apenas em células saudáveis, pode ser induzida em células cancerígenas na presença das caspases [6]. Embora já se tenha reconhecimento popular da hortelã em diversas terapias e da importância e diversas aplicações da R-carvona em áreas biomédicas, as informações disponíveis do ponto de vista molecular ainda são fragmentárias na literatura, havendo uma grande necessidade do desenvolvimento de estudos que caracterizem, qualifiquem e quantifiquem as propriedades desta molécula, sob os mais diferentes aspectos, a nível fundamental.

O primeiro espectro de massa da R-carvona publicado na literatura foi produzido por G. von Büнау *et al.* (1967) [7], onde algumas rotas de fragmentação da R-carvona e da formação dos íons mais abundantes observados no espectro, são propostos. Três décadas após este estudo, a fotoionização da R-carvona foi investigada por Garcia *et cols.* [8] usando radiação síncrotrônica de baixa energia, na região de energia a partir de seu limiar para ionização, registrado em 8.7 ± 0.05 eV, até 11 eV. Os dados dos espectros de fotoelétrons limiares reportados neste estudo foram interpretados com o auxílio de cálculos da Função de Valência Verde Externa (OVGF) para identificar o caráter dos orbitais mais externos da R-carvona e deduzir os seus potenciais de ionização. De Castilho *et al.* (2014) [9] reportaram dados sobre a excitação eletrônica e a dissociação iônica da R-carvona em torno da borda do oxigênio (525–555 eV), usando também radiação síncrotrônica e técnicas de tempo de voo. Para fins de comparação, eles também registraram espectros de massa da camada de valência da R-carvona, utilizando lâmpada de He I (21,21 eV) e de camadas interna (com a radiação síncrotron) na região de energia de 520eV a 545 eV. Estes estudos revelaram que em torno da borda 1s do oxigênio ocorre uma extensa fragmentação do esqueleto molecular, com a formação dos fragmentos iônicos H^+ , H_2^+ , CH^+ , CH_2^+ e CH_3^+ , que não haviam sido observados anteriormente em espectros de massa registrados para baixas energias de impacto. Dados de SC de

ionização relativa e das intensidades de fluorescência da R-carvona foram publicados por C. Ozga *e cols.* [10], utilizando como fonte de excitação radiação sincrotrônica na região de energias entre 284 eV e 289 eV. Mais recentemente, Jones *e cols.* [11] relataram uma investigação experimental e teórica sobre a dinâmica da ionização por impacto de elétrons de R-carvona, onde foram determinadas experimentalmente as seções de choque diferenciais triplas (TDCS) para a ionização da combinação não resolvida dos três de seus orbitais moleculares mais externos (41a-39a).

O presente trabalho faz parte de uma ampla investigação da interação de elétrons com a R-carvona, desenvolvida no Laboratório de Espectroscopia Atômica e Molecular do Departamento de Física/UFJF, usando a espectroscopia de massas de alta resolução. Quando a radiação ionizante interage com um meio biológico, como o corpo humano, elétrons baixa energia, ou seja, na faixa de 1 até 100eV, são produzidos em grande escala. Estes elétrons, por sua vez, podem também colidir com meio, gerando ainda mais elétrons secundários, que ao depositarem suas energias através de sucessivas colisões inelásticas com as moléculas do tecido biológico, podem causar efeitos indesejáveis, como a quebra da fita no DNA e do RNA, mutações no tecido biológico, câncer, morte celular, dentre outros. Neste sentido, a presença de um composto que seja um bom absorvedor de elétrons secundários no meio biológico, consistiria em uma estratégia bastante interessante para a sua proteção dos efeitos indesejáveis.

A dinâmica da produção elétrons secundários e possíveis consequências somente poderá ser bem compreendida e configurada por meio de um estudo qualitativo e também quantitativo das interações fundamentais envolvidas. Como apontado anteriormente, a R-carvona é um grande candidato para um composto absorvedor de elétrons secundário, visto suas incríveis propriedades biológicas, dentre elas a antitumorigênica. Nesse sentido, estudos fundamentais sobre colisões de elétrons com R-carvone podem elucidar, em conjunto com simulações do percurso de partículas carregadas, o comportamento em nanoescala da via de elétrons secundários no corpo humano, onde esta molécula está presente, sob os efeitos da radiação. Os aspectos qualitativos desses estudos estão relacionados a quais canais de reação podem ser ativados, por exemplo, quais fragmentos iônicos podem ser produzidos. Do ponto de vista quantitativo, é necessário a determinação dos valores de seções de choque (SC) associados a cada produto formado, refletindo a reatividade de R-carvona ao impacto de elétrons de baixa energia. Os valores experimentais de SC, quando comparados a resultados teóricos, podem validar a dinâmica

de reação proposta nesses estudos e, posteriormente, serem empregados para determinar grandezas macroscópicas, como faixa de partículas e deposição de energia de elétrons no meio, na modelagem de simulação correspondente. Para entender quantitativamente a interação da radiação incidente no R-carvone e suas consequências, bancos de dados confiáveis de todas as suas SC são necessários.

Os estudos experimentais da R-carvona desenvolvidos no LEAM, envolveram a obtenção do espectro de massas da R-carvona, a determinação das Energias de Aparecimento (*Appearance Energies* - AEs) e expoentes de Wannier (p) para os íons mais abundantes observados no espectro de massa [12], a determinação teórica e experimental das seções de choque de ionizações parciais (SCIP) de cátions produzidos na interação de elétrons de 10-100 eV com a R-Carvone [13] e também, as determinações teóricas e experimentais das seções de choque de ionizações totais (SCIT) da interação de elétrons de 10-100 eV com a [14]. Especificamente, este estudo trata do registro das curvas da fragmentação iônica da R-carvona, a determinação das SCIP de 78 cátions mais intensos registrado no espectro de massas e a determinação experimental das SCIT [13].

Os dados relativos de SCIP e SCIT registrados no trabalho foram normalizados para escala absoluta, utilizando dados teóricos de SCIT calculados por nossos colaboradores da Flinders University – Austrália e do Conselho Superior de Investigações Científicas da Espanha, utilizando os métodos Binary-encounter Bethe (BEB) and independent atom model – screening corrected additivity rule (IAM-SCAR) [14]

A apresentação desta dissertação está dividida em 5 capítulos. No presente capítulo (Capítulo 1) é apresentado a motivação do trabalho, objetivos e revisão bibliográfica. No capítulo 2 é dado ênfase aos aspectos teóricos sobre as colisões de elétrons com alvos moleculares e à espectroscopia de massa aplicada neste trabalho. O capítulo 3 é dedicado à descrição do espectrômetro de massas utilizado no trabalho e às demais metodologias aplicadas. No capítulo 4 apresentamos os dados produzidos no trabalho, a saber, as curvas de fragmentações iônicas dos cátions formados na colisão de elétrons com a R-carvona e às determinações das SCIP e SCIT. No capítulo 5 apresentamos as conclusões e considerações finais do trabalho.

CAPÍTULO 2

ASPECTOS TEÓRICOS

Neste capítulo são apresentados e discutidos os possíveis processos que ocorrem na colisão de elétrons com alvos moleculares, com o objetivo de fundamentar o objeto de estudo deste trabalho.

2.1 – Colisões de elétrons com alvos moleculares

Quando um elétron com energia (E_0) colide com uma molécula neutra, parte de sua energia (ΔE) pode ser transferida para a molécula, como mostra a Figura 2.1.

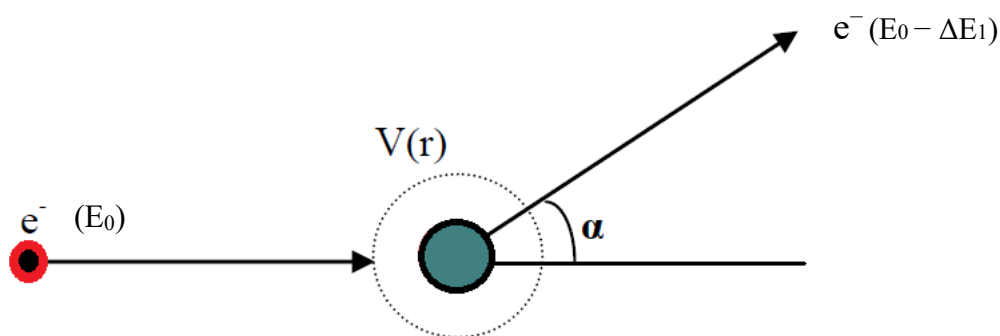
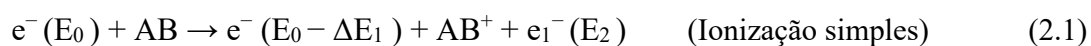
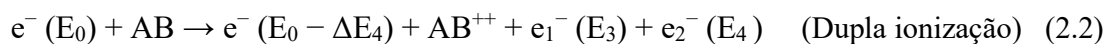


Fig. 2.1: Representação esquemática do espalhamento de um elétron com energia (E_0) por um potencial de interação $V(r)$.

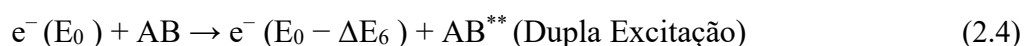
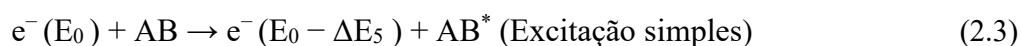
Neste processo de colisão, a energia transferida pelo elétron incidente para o alvo pode exceder a energia sua ionização (ΔE_1), produzindo a ionização da molécula com a ejeção de seus elétrons (e_1^-), gerando um íon carregado positivamente conforme está representado na equação 2.1, onde ($E_2 = E_0 - \Delta E_1$):



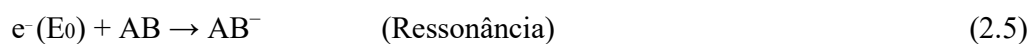
Dependendo da energia dos elétrons incidentes, uma dupla ionização pode também ocorrer e as vezes, até tripla. Na equação abaixo está esquematizado uma dupla ionização, onde ($E_3 + E_4 = E_0 - \Delta E_4$).



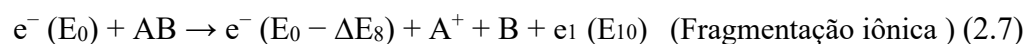
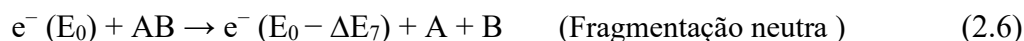
Enquanto o primeiro potencial de ionização da maioria das moléculas ocorre na para energias inferiores a 15eV [9], o potencial de dupla ionização é verificado na região de energias de 30 a 40 eV. No processo de colisão pode também ocorrer somente a excitação da molécula neutra, com uma transferência de energia do elétron igual a ΔE_5 para excitação simples da molécula, ou ΔE_6 para dupla excitação, conforme as equações a seguir:

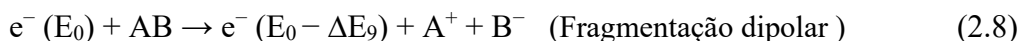


O elétron incidente pode também ser capturado temporariamente pela molécula neutra, formando um íon negativo, sendo este processo denominado captura eletrônica. Este processo é mais provável de ocorrer para baixas energias do elétron incidente, geralmente inferiores a 10 eV. A captura de elétron, representado na equação (2.5), é um processo de ressonância, à medida que nenhum elétron do alvo é envolvido para descarregar o excesso de energia e assim, elétron incidente deve ter uma energia próxima da energia dos elétrons que ligados à molécula. A ressonância pode levar à dissociação da molécula, quando o elétron excedente for ejetado, produzindo uma captura eletrônica dissociativa.



Outro processo que pode ocorrer é a quebra da molécula em subunidades, isto é a fragmentação da molécula, podendo esta ser neutra (2.6), iônica (2.7) ou dipolar (2.8), conforme estão esquematizadas nas equações abaixo.





onde ($E_{10} = E_0 - \Delta E_8$).

As colisões de elétrons que levam à produção de íons positivos, ou seja, de cátions, são o objeto de estudo deste trabalho e para estes processos determinamos as SCIPs dos cátions formados mais abundantemente para a molécula de R-carvona. Estes estudos foram registrados utilizando a espectroscopia de massas.

Na sessão seguinte será apresentado uma breve histórico do desenvolvimento da espectroscopia de massa e a seguir, os princípios desta técnica espectroscópica. Nas seções de 2.3 a 2.4 são apresentados cada elemento do espectrômetro de massas utilizado neste trabalho.

2.2 – O desenvolvimento da espectroscopia de massas

Um grande número de espectrômetros de massas foram desenvolvidos ao longo do tempo, seguindo o trabalho pioneiro de Thomson em 1897, com a descoberta dos elétrons usando tubo de raios catódicos. Apresentamos a seguir uma breve cronologia dos desenvolvimentos históricos que levaram aos avanços da espectroscopia de massas.

1886: E. GOLDSTEIN descobre raios anódicos (raios positivos constituídos por cátions atômicos ou moleculares) em uma descarga de gás[15].

1887: J.J. THOMSON descobre o elétron e determina a razão m/z ; ele ganha o Prêmio Nobel em 1906.

1898: W. WIEN analisa raios anódicos pela deflexão magnética e então estabelece que esses raios possuem carga positiva; ganha o Prêmio Nobel em 1911 [16].

1901: W. KAUFMANN analisa os raios catódicos (que apresentam carga elétrica negativa e são constituídos por elétrons) usando campo elétrico paralelo e campo magnético [17].

1909: R.A. MILLIKAN e H. FLETCHER determina a unidade elementar de carga.

1912: J.J. THOMSON constrói o primeiro espectrômetro de massa, chamado parábola espectrográfica. Ele obtém o espectro de massa do O_2 , N_2 , CO , CO_2 e COC_{12} ,

observa íons negativos e íons multiplamente carregados e descobre íons metaestáveis. Em 1913 ele descobre os isótopos 20 e 22 do neônio [18].

1918: A. J. DEMPSTER desenvolve uma fonte de ionização por elétron e o primeiro espectrômetro com setor magnético (180°) com focalização direta [19];

1942: A Consolidated Engineering Corporation constrói o primeiro instrumento comercial dedicado à análise de compostos orgânicos para a Atlantic Refinery Company.

1946: W.STEPHENS propõe o conceito do um espectrômetro linear por tempo de voo em 1946 [20].

1948: A.E. CAMERON e D.F. EGGERS publica o projeto do espectrômetro linear por tempo de voo e um espectro de massa [21].

1949: H.SOMMER, H.A. THOMAS e J.A. HIPPLE descrevem a primeira aplicação da espectroscopia de massa de ressonância cíclotrônica de íons [22].

1953: W.PAUL e H.S. STEINWEDEL descrevem o analisador quadrupolo e armadilha de íon em uma patente [23]. W.PAUL, H.P. REINHARD e U. Von ZAHN, da Universidade de Bonn, descrevem o espectrômetro por quadrupolo na *Zeitschrift für Physik* em 1958. PAUL e DEHMELT receberam o Prêmio Nobel em 1989 [24].

1955: W.L. WILEY e I.H. McLAREN da *Bendix Corporation* fazem avanços no projeto do espectrômetro por tempo de voo [25].

1956: Primeiro espectrômetro acoplado com cromatografia a gás feito por F.W. McLAFFERTY [26] e R.S. GOHLKE [27].

1957: A empresa Kratos lança o primeiro espectrômetro de massa comercial com dupla focalização.

1958: A empresa Bendix lança o primeiro espectrômetro de massa comercial por tempo de voo.

1968: A empresa Finnigan lança o primeiro espectrômetro de massa comercial com quadrupolo de massa.

1969: H.D. BECKEY apresenta o espectrômetro de massa por dessorção de campo para moléculas orgânicas [28].

1972: V.I. KARATEV, B.A. MAMYRIM e D.V. SMIKK introduzem o *refletron* que corrige a distribuição da energia cinética dos íons nos espectrômetros por tempo de voo [29].

1974: P.J. ARPINO, M.A. BALDWIN e F.W. McLAFFERTY lançam o primeiro espectrômetro acoplado com um cromatógrafo líquido de alta performance [30].

1974: M.D. COMISAROV e A.G. MARSHALL desenvolvem o espectrômetro de massa por transformada de Fourier ICR (FTICR) [31].

1975: Primeiro espectrômetro de massa comercial com cromatografia com coluna de capilaridade.

1976: R.D. MACFARLANE e D.F. TORGESSION lançam a fonte de desorção de plasma [32].

1978: R.A. YOST e C.G. ENKE construíram o primeiro espectrômetro de massa de quadrupolo triplo, um dos tipos mais populares de instrumentos tandem [33].

1980: R.S. HOUK, V.A. FASSEL, G.D. FLESCHE, A.L. GRAY e E. TAYLOR introduziram o espectrômetro de massa com plasma indutivamente acoplado indutivamente [34].

1982: As empresas Finningan e Sciex lançam o primeiro espectrômetro de massa de quadrupolo triplo comercial.

1983: G.C. STAFFORD, P.E. KELLY, J.E. SYKA, W.E. REYNOLDS e J.F.J. TODD descrevem o desenvolvimento do detector de cromatografia a gás baseado em armadilha de íon e comercializado pela empresa Finningan, com o nome Ion Trap [35].

1987: M. GUILHAUS [36] e A.F. DODONOV[57] introduzem o espectrômetro de massa por tempo de voo com aceleração ortogonal. O conceito desta técnica foi proposto inicialmente em 1964 por G.J. O'Halloran da Bendix Corporation [37].

1991: B. SPENGLER, D. KIRSCH e R. KAUFMANN obtém informações estruturais com reflectron em espectrômetros de massa com tempo de voo (MALDI pós decaimento da fonte) [38].

1999: A.A. MAKAROV descreve um novo tipo de analisador de massa: o orbitrap. O Orbitrap é uma armadilha de íon de alta performance usando campos eletrostáticos quadro-logarítmicos [39].

A partir da cronologia apresentada, verifica-se que a partir do primeiro espectrômetro de massa construído por J.J. THOMSON 1912, ocorreram inúmeros avanços da espectroscopia de massas [40, 41, 42]. Diversos espectrômetros foram propostos e dado a grande gama de aplicações que foi se estabelecendo desta técnica, estes espectrômetros começaram a ser comercializados a partir de 1942 pela Consolidated Engineering Corporation. Na década 1960 ocorreu um aquecimento no lançamento de novos espectrômetros de massa comerciais por diversas companhias, tais como a Kratos (1957) que lançou o primeiro espectrômetro com dupla focalização, a Bendix (1958) que

lançou o primeiro espectrômetro de massa por tempo de voo, a Finnigan (1968) que lançou o primeiro espectrômetro com quadrupolo de massa. Ao longo do tempo, as tecnologias envolvidas nestes espectrômetros foram sendo aperfeiçoadas, novos elementos foram sendo introduzidos, o que possibilitou a eficiente aplicação desta técnica em diversas áreas do conhecimento, como ocorre atualmente, na física, na química, na biologia, em áreas farmacêuticas, entre outras.

A seguir é apresentado os princípios fundamentais que regem a espectroscopia de massas.

2.3 - Princípios da espectroscopia de massa

Um espectrômetro de massa consiste em um equipamento com a capacidade de selecionar e analisar íons positivos ou negativos com diferentes massas. Este equipamento contém essencialmente os seguintes elementos, que estão ilustrados na Figura 2.2: uma fonte de ionização do alvo a ser estudado, um analisador de massas, um detector e um sistema eletrônico de contagem e registro de pulsos rápidos. A amostra atômica ou molecular em estudo é introduzida em uma câmara de alto vácuo e posicionada na região de uma fonte de íons produzidos pela colisão com elétrons. Os elétrons, produzidos por filamentos encandecidos, são acelerados até a energia de impacto desejada para colidirem com alvo, produzindo a sua ionização ou sua fragmentação, em radicais neutros ou carregados. Os íons produzidos são extraídos da região de colisão, focalizados e colimados na entrada de um analisador de massas que faz a seleção destes de acordo com suas razões massa/carga (m/z), por isso somente íons são detectados, partículas neutras não. Aqueles íons selecionados, transmitidos pelo analisador, são focalizados na entrada de um detector, que faz a contagem do número íons produzidos, gerando um sinal que é amplificado e discriminado de possíveis ruídos eletrônicos, por um sistema de processamento de pulsos rápidos. O sinal finalmente gerado é registrado em um computador em função das massas dos cátions produzidos e selecionados, na forma de um espectro de massa. Pode-se também registrar a taxa de produção de determinado íon formado em função da variação da energia de impacto dos elétrons na fonte de íons.

A constituição de um espectrômetro pode variar, aplicando diferentes princípios físicos para a produção dos íons e seleção destes em função de suas razões massa/carga, mas essencialmente ele deve conter os seguintes elementos:

- 1) Fonte de ionização para produção de íons da amostra;
- 2) Analisador de massas que faz a separação destes íons de acordo com a sua razão m/z ;
- 3) Um detector que faz a contagem dos íons selecionados pelo analisador;
- 4) Um sistema eletrônico de processamento dos sinais gerados pela detecção dos íons.
- 5) Um computador que controla eletronicamente todos os elementos do espectrômetro de massas e registra sinal gerado, ou seja, o espectro de massas, conforme mostra a Figura 2.2.

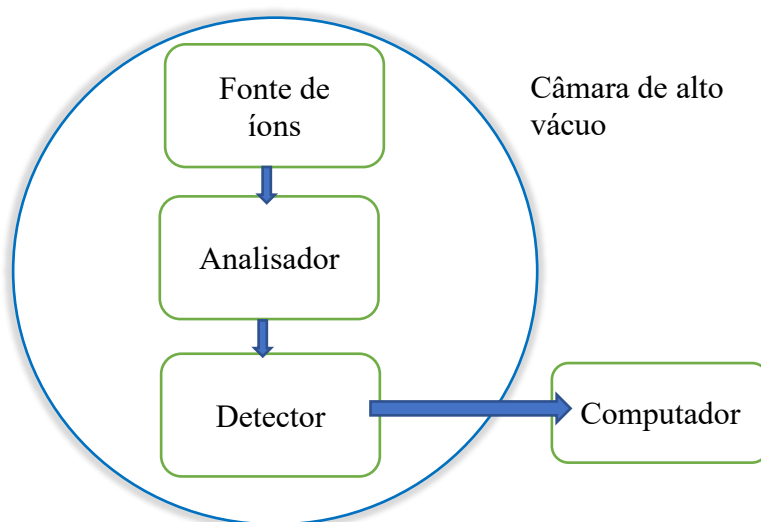


Figura 2.2: Diagrama esquemático dos elementos essenciais de um espectrômetro de massas, conforme está discutido no texto. Os elementos circunscrito no circuito azul, estão em condições de alto vácuo.

2.3.1 - Fonte de Ionização

A fonte de ionização por impacto de elétrons foi primeiramente idealizada por Dempster e aperfeiçoada por Bleakney [43] e Nier [44], aplicando uma técnica muito utilizada até os dias de hoje em espectroscopias de massa de compostos orgânicos, por

funcionar bem para moléculas no estado gasoso, na medida que induz múltiplas fragmentações. A fonte é formada por um filamento aquecido que por emissão termoiônica, emite elétrons que são acelerados em direção a um anodo, devido a aplicação neste de um potencial mais positivo que o filamento. No trajeto os elétrons colidem com as moléculas gasosas da amostra a ser analisada, como está esquematizado na Figura 2.3.

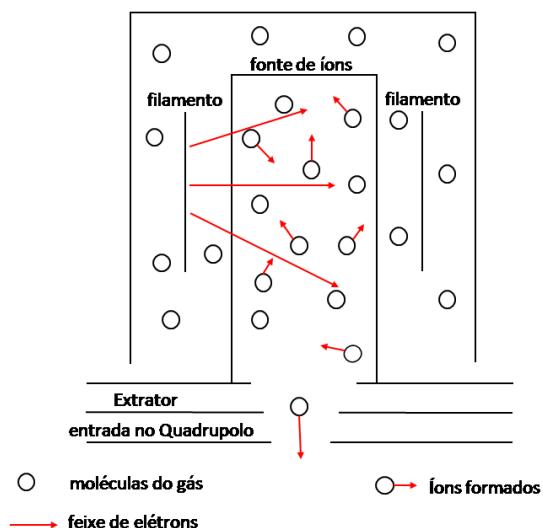


Figura 2.3: Diagrama de uma fonte de ionização por elétrons [45]

Amostras com alta pressão de vapor são introduzidas diretamente na fonte de íons, sendo que no caso de líquidos ou sólidos, é necessário primeiramente aquecê-los para aumentar a pressão de vapor e levar a amostra no estado gasoso até esta região. A Figura 2.4 ilustra a título de exemplo, o número de íons produzidos pela colisão de elétrons em uma célula com a amostra mantida a pressão constante, quando o potencial dos elétrons é variado [46]. Podemos notar que para baixos potenciais, a energia dos elétrons é menor que a energia de ionização da molécula, enquanto a altos potenciais, o comprimento de onda do elétron se torna muito pequeno e as moléculas ficam praticamente transparente para o elétron. Para as moléculas orgânicas, o número máximo de íons produzidos ocorre em torno da energia dos elétrons de 70 eV, sendo que mudanças pequenas desta energia não afeta o padrão do espectro. Esta é a razão pela qual a energia de impacto de elétrons empregada usualmente nos espectros de massa reportados na literatura é de 70 eV e que foi a energia utilizada na aquisição do espectro de massas registrado neste trabalho. Na média, um íon é produzido para cada 1000 moléculas que entram na fonte sob condições normais do espectrômetro a 70 eV [46]. Durante o processo de ionização, o elétron

incidente transfere para uma molécula entre 10 eV a 20 eV, sendo que aproximadamente 10 eV já é suficiente para ionizá-las, sendo que o excesso de energia pode levar a sua fragmentação. Baixos potenciais de ionização podem favorecer alguns processos de fragmentação, e dessa forma, conforme aumenta-se o potencial de ionização, as intensidades relativas dos fragmentos são modificadas [47].

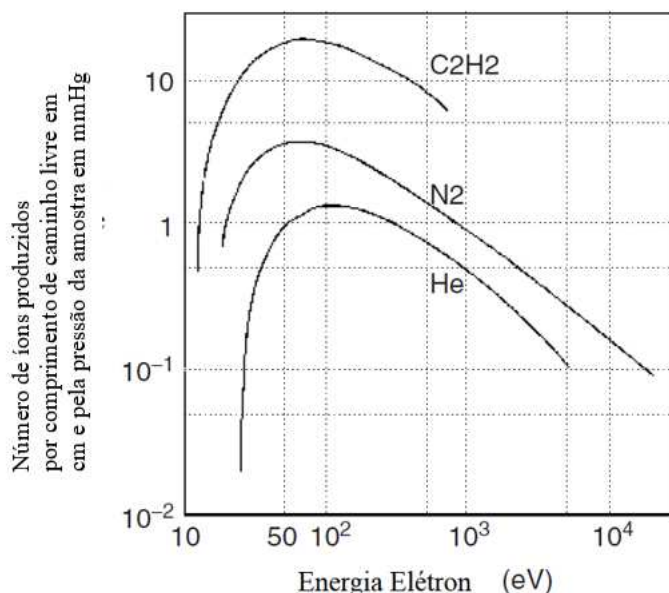


Figura 2.4: Número de íons produzidos em uma célula gasosa a pressão constante, em função da energia de impacto de elétrons [47].

2.3.2 – Analisador de massas

Após a produção dos íons na fonte de ionização, estes são separados em um espectrômetro de massas de acordo com sua razão massa/carga (m/z), como descrito anteriormente. A separação dos íons de acordo com a razão m/z pode ser baseada em diferentes princípios físicos, utilizando de campos elétricos estáticos ou dinâmicos ou/e em combinação destes com campos magnéticos. Cada tipo de analisador apresenta vantagens e desvantagens. Neste trabalho vamos discutir apenas o analisador de massa quadrupolo, que foi o equipamento utilizado neste trabalho. Este equipamento utiliza a estabilidade da trajetória em campos elétricos oscilantes para separar os íons de acordo com a razão m/z .

Para um campo periódico inhomogêneo, tal como o campo de um quadrupolo, há uma pequena força média que é sempre na direção do menor campo e o campo elétrico é zero ao longo das assíntotas. Assim, um íon atravessa o quadrupolo sem bater nos cilindros, desde que o movimento ao redor do eixo central do analisador seja estável e com amplitude limitada ao plano perpendicular ao eixo dos cilindros. Portanto, para valores específicos do conjunto de U , V e ω , o movimento do íon pode resultar em uma trajetória estável, fazendo com que uma determinada faixa de valores de m/z seja transmitido pelo quadrupolo, ou seja selecionado, e posteriormente detectado [48]. Usando este princípio físico, o analisador quadrupolo pode ser usado para seleção de uma razão m/z específica, que pode permanecer fixa, ou variada continuamente.

2.3.3 – Detector

Os íons selecionados pelo analisador de massa são coletados por um detector que gera um pulso elétrico, que por sua vez é transformado em um sinal por uma eletrônica usual de contagem de pulsos rápidos. Neste trabalho utilizamos o detector do tipo SEM (single electron multiplier), que possui um poder de multiplicação da ordem de 10^6 elétrons para cada íon que chega no detector. Este tipo de detector é formado por um tubo de vidro dopado com chumbo e revestido de óxido de chumbo. Assim quando um íon colide com a parede de entrada do detector, elétrons secundários são ejetados e então acelerados para a saída do duto do detector, com a aplicação de uma diferença de potencial entre sua entrada e saída. Sucessivas colisões dos elétrons secundários gerados no interior do duto, gera mais elétrons secundários em efeito cascata, que são direcionados para a saída devido ao diferença de potencial, resultando no pulso elétrico.

O SEM gera um pulso elétrico proporcional o número dos íons formados no processo de colisão dos elétrons com a amostra estudada na fonte de íons, que foram selecionados pelo analisador quadrupolo, refletindo assim abundância deste íon no espectro de massas. Como o número de íons que saem do analisador e são detectados é bem pequeno, uma amplificação sempre é usada para se ter um sinal que possa ser manipulado e registrado eletronicamente.

2.3.4 – Espectro de massa

O espectro de massa é uma representação em duas dimensões da intensidade do sinal produzido pelo detector (ordenada) pela razão m/z (abscissa). A posição de um pico reflete a razão m/z de um íon e a intensidade do pico está relacionada com a taxa de sua formação no processo de colisão de elétrons com a molécula estudada, ou seja, sua abundância. O pico com maior m/z é denominado pico base do espectro e muito frequentemente ele pode estar associado com a detecção do íon molecular, M^+ , denominado íon pai, o que não foi verificado para a molécula estudada neste trabalho, a R-carvona.

O pico base do espectro é usualmente normalizado para a intensidade relativa de 100%, fornecendo a abundância dos outros íons formados, observados no espectro de massas, auxiliando no estudo da formação e comparação dos íons produzidos.

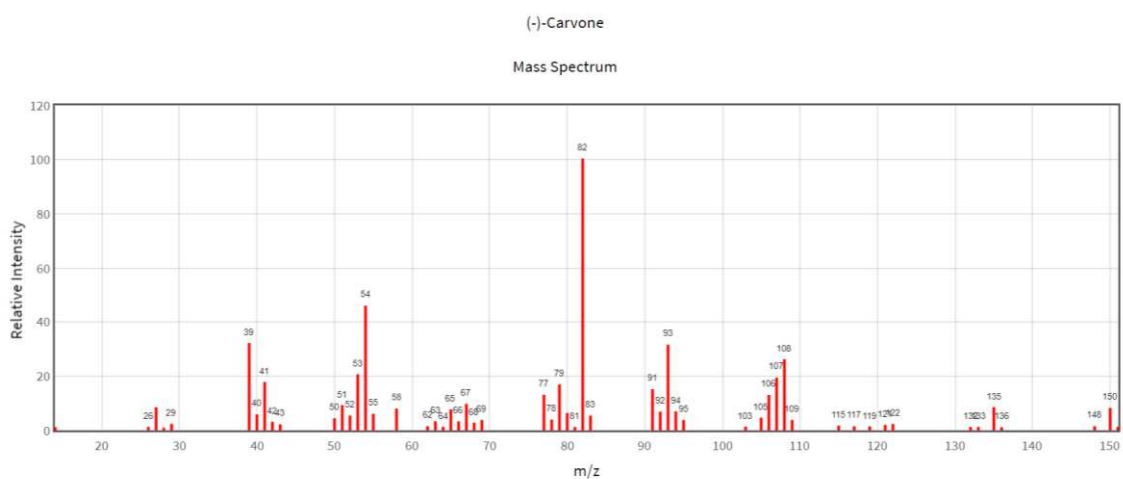


Figura 2.7: Espectro de massa do R-carvona registrado para a energia de impacto de elétrons de 70 eV [50].

A Figura 2.7 mostra o espectro de massa da R-carvona, onde claramente se identifica o pico molecular M^+ observado para $m/z = 150$ uma, e o pico base com intensidade relativa de 100% em $m/z = 82$ uma. Os demais picos estão associados a formação de íons menos abundantes.

CAPÍTULO 3

ASPECTOS EXPERIMENTAIS

Neste capítulo, o aparato experimental utilizado para obter as medidas de seção de choque da R-carvona será descrito detalhadamente e também apresentado as metodologias aplicadas na aquisição de dados.

3.1- Arranjo experimental

O aparelho utilizado para a aquisição de dados deste trabalho consiste em um espectrômetro de impacto de elétrons mostrado na Figura 3.1, composto por uma câmara de vácuo cilíndrica de 46,5 cm de comprimento e diâmetro de 38 cm, bombeada por um sistema de sistema de vácuo composto por uma bomba de pré-vácuo e uma bomba turbo molecular. O interior da câmara de alto vácuo é blindado de campos magnéticos espúrios, pelo revestimento interno por cinco camadas de mu-metal com espessura 0,01 cm, levando o campo magnético residual na região de colisão elétron-alvo e do quadrupolo, a valores em torno de 3×10^{-4} mGauss. Este valor do campo magnético residual garante que as trajetórias dos elétrons e íons no interior da câmara não sejam afetadas por campos magnéticos externos. O aterramento da câmara garante blindagem interna de campos elétricos indesejáveis. Associada a esta câmara, um sistema de linhas de gás, faz a admissão das amostras gasosas estudadas de forma controlada. Um espectrômetro de massas quadrupolo HIDEN tipo EPIC-300 está instalado no topo da câmara, como pode ser observado na Figura 3.1.

Para manter as condições experimentais do aparelho estáveis e reproduzíveis, ele se encontra em um ambiente refrigerado a uma temperatura de 22°C, através do uso de dois aparelhos de ar-condicionado no laboratório. Além disso, um circuito fechado de água destilada resfriada por um chiller é utilizado para refrigerar os rolamentos da bomba turbo molecular. Para garantir condições de operação contínua e estáveis do aparelho, permitindo longos tempo de aquisição de dados, o laboratório é alimentado por uma rede

elétrica passando por um no-break com potência de 20kVA, com autonomia de 30 minutos, associado a um gerador de energia.

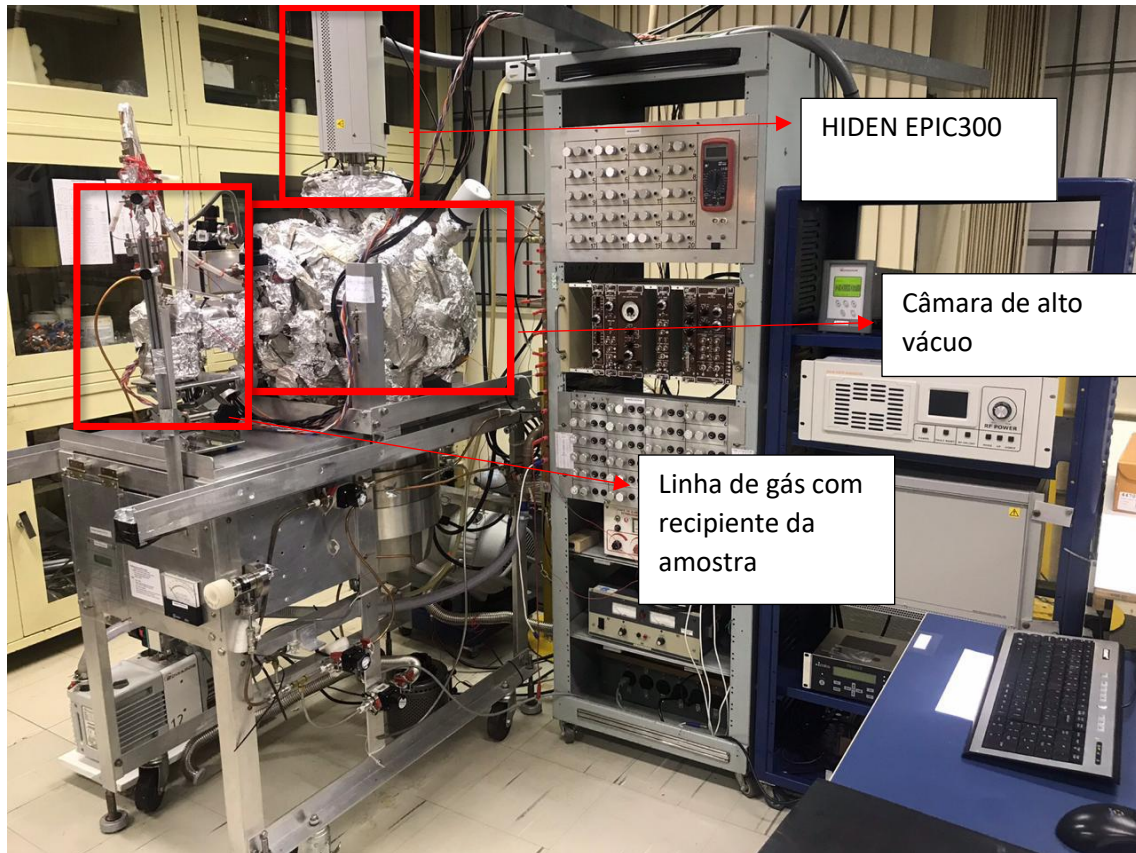


Figura 3.1: Espectrômetro de massa do Laboratório de Espectroscopia Atômica e Molecular -DF/UFJF, como descrito no texto.

3.2 - Sistema de alto vácuo

De um modo geral, os espectrômetros de massa funcionam sob condições de alto vácuo, ou seja, em regime de baixas pressões, que permite que os íons produzidos numa colisão elétron-alvo sejam eficazmente selecionados e cheguem ao detector sem colidir com outras moléculas. Possíveis colisões dos íons produzidos com as moléculas de fundo poderiam produzir reações indesejadas, levando a formação de estruturas adicionais aos espectros produzidos, dificultando ou mesmo impossibilitando sua interpretação. De acordo com a teoria cinética dos gases, o livre caminho médio L (m) de uma molécula (ou átomo) ao se deslocar é dado por:

$$L = \frac{kT}{\sqrt{2} p\sigma} \quad (3.1)$$

onde k é a constante de Boltzmann, T a temperatura (medida em K), p a pressão (Pa) que o gás está submetido e σ é a seção de choque de colisão (m^2) das moléculas do meio, onde $\sigma = \pi d^2$, sendo d a soma dos raios das moléculas de fundo estacionárias e o íon. Considerando a equação (3.1) para temperaturas ambientes (em torno de 300K), é necessário que se tenha baixas pressões na câmara de alto vácuo, para obter um livre caminho médio maior que suas dimensões, garantindo um regime de fluxo molecular que possibilite o estudo das colisões elétron-moléculas [40]. Dessa maneira, torna-se necessário empregar sistemas de bombeamento eficientes, por exemplo constituídos por bombas mecânicas associadas a bombas turbomoleculares. As bombas mecânicas permitem que a pressão no interior da câmara de vácuo chegue a unidades de 10^{-3} Torr, enquanto, a subsequente aplicação de uma bomba turbomolecular pode levar as condições de vácuo para valores de até 10^{-10} Torr.

Neste trabalho, a câmara de alto vácuo é bombeada por uma bomba mecânica Schrol XDS35i de levitação magnética, associada à uma bomba turbomolecular Agilent Technologies Turbo V3KG com capacidade de bombeamento de 2000 l/s. Com este conjunto, a pressão residual típica é de 2×10^{-7} Torr, suficiente para realização dos estudos pretendidos. A pressão na região de pré-vácuo da câmara é registrada através de um sensor termopar Varian 0531 que opera na faixa de 760 Torr a 1×10^{-3} Torr, enquanto para a região de alto vácuo utiliza-se um medidor Penning Edwards DNC40F, que opera na faixa de 10^{-2} a 10^{-9} Torr.

A fim de que não sejam gerados elétrons secundários no interior da câmara, todos os seus elementos internos são de molibidênio ou revestidos por grafite aerossol que, por possuírem altos valores de funções trabalho, evita-se a liberação elétrons secundários de suas superfícies quando estas são expostas à eventuais colisões de elétrons ou átomos/moléculas de fundo.

No interior da câmara de vácuo estão instalados uma cânula de molibidênio para entrada do gás na região próxima região de colisão com elétrons, e o espectrômetro de massa quadrupolo Hiden EPIC 300. Nos diagrama abaixo é mostrado a arranjo experimental empregado:

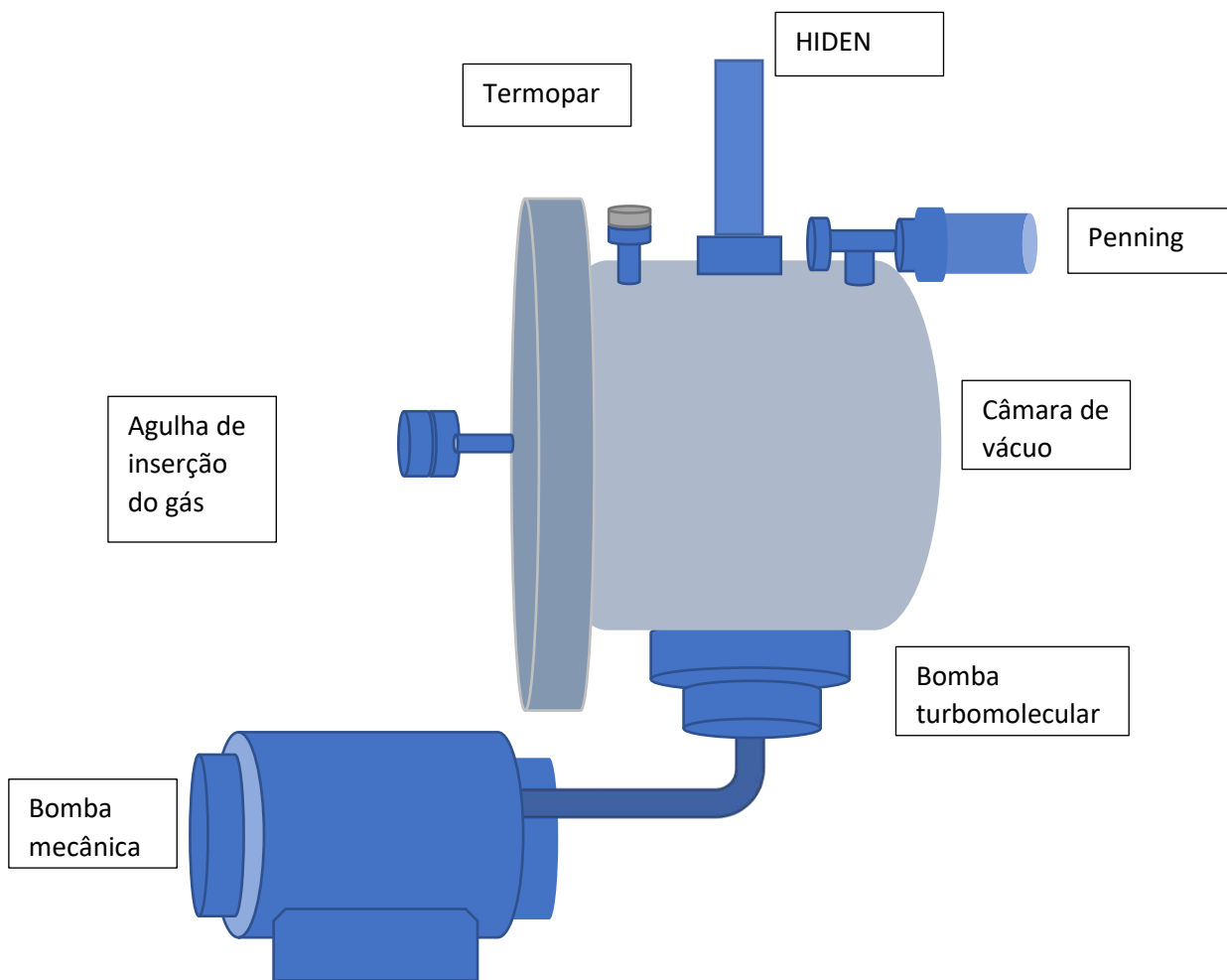


Figura 3.2: Elementos principais do espectrômetro de impacto de elétrons, no qual está instalado o espectrômetro de massas. Este equipamento possui como elementos principais, a câmara de vácuo, o sistema de vácuo, medidores de pressão e o espectrômetro de massa quadrupolo. O espectrômetro de massas está instalado na parte superior da câmara, enquanto o sistema de admissão de amostras está instalado em seu flange frontal da câmara.

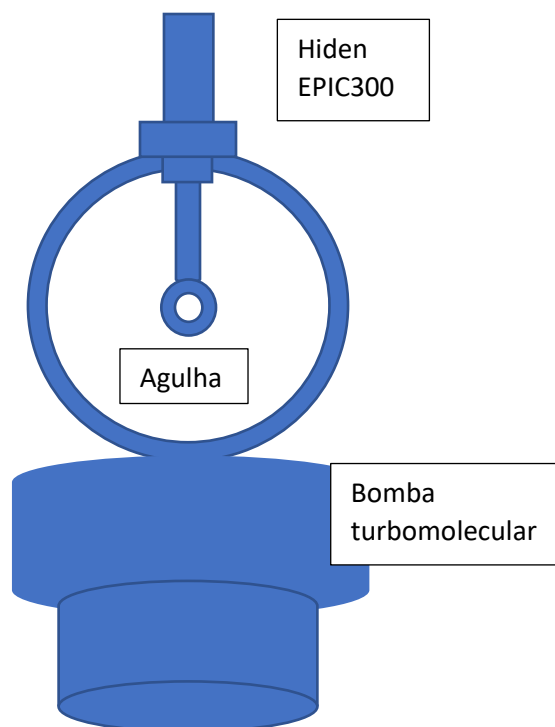


Figura 3.3: Admissão de amostras na câmara de alto vácuo. O espectrômetro de massas pode ser operado no modo de análise de gás residual (RGA), que foi utilizado neste trabalho. Os íons criados na fonte de ionização do espectrômetro de massas quadrupolo são mais prováveis de surgir do fundo uniforme das moléculas-alvo acumuladas dentro da câmara, ao invés de moléculas que vazam diretamente da agulha.

3.3 - Linha de admissão das amostras

Na Figura 3.4 é apresentado o diagrama do sistema de admissão de amostras na câmara de alto vácuo utilizado nos experimentos da R-carvona. Este sistema é composto por um recipiente que contém a amostra a ser estudada já purificada, uma válvula tipo abre/fecha para isolar a amostra da linha de gás, tubos de cobre 1/8' que conduzem a amostra até uma outra válvula tipo abre/fecha, que faz o ajuste grosseiro de entrada de gás câmara. Note que neste sistema de admissão de amostras na câmara de vácuo, não foi utilizado uma válvula agulha e também uma linha by-pass, devido à dificuldades em se trabalhar com a R-carvona. Esta linha é mantida em vácuo através do uso de uma bomba mecânica Edwards RV12 e a pressão é monitorada por um sendo termopar Varian 0531. A linha é aquecida em torno de 55°C através de fitas de aquecimento alimentadas por um Variac, para evitar condensação de gases em sua superfície interior, enquanto recipiente

da amostra é mantido a uma temperatura de 40°C e a Câmara de alto vácuo em uma temperatura de 65 °C.

A pressão residual no interior da câmara de alto vácuo foi tipicamente de 1.5×10^{-7} Torr, enquanto a pressão de trabalho, quando se faz a admissão da amostra, variou de $1,2 \times 10^{-6}$ Torr a $2,0 \times 10^{-5}$ Torr, evitando-se a saturação do sistema de detecção do espectrômetro.

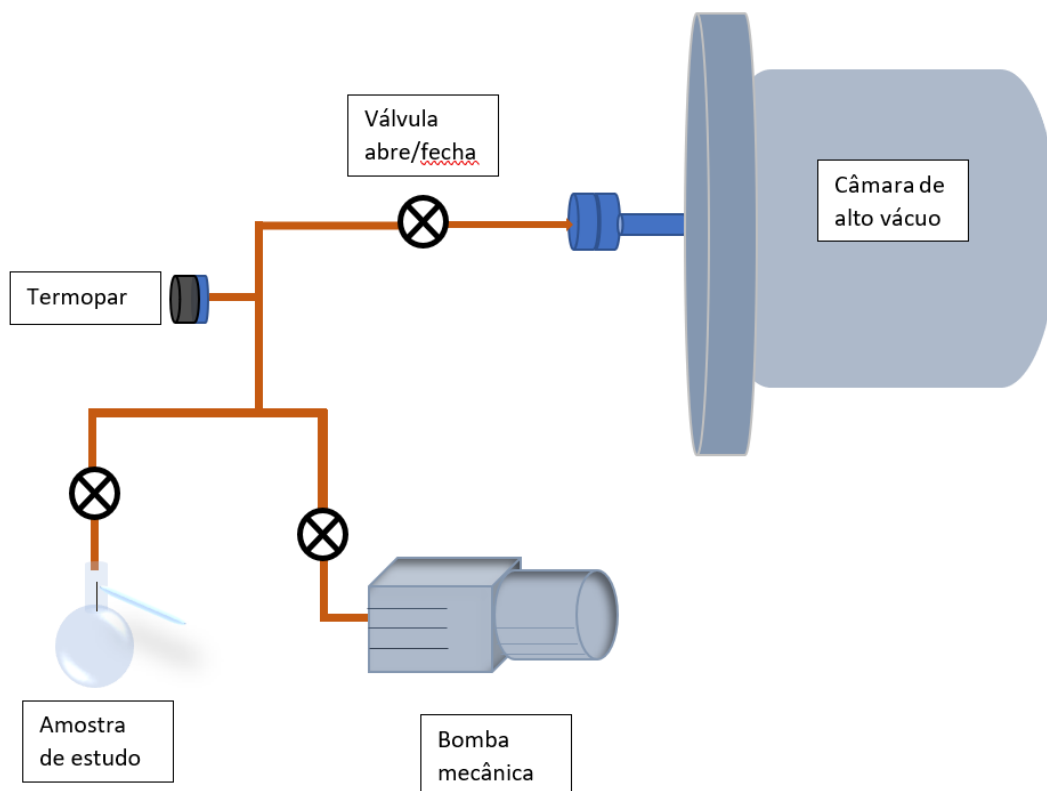


Figura 3.4: Diagrama esquemático da linha de admissão do gás na câmara de alto vácuo

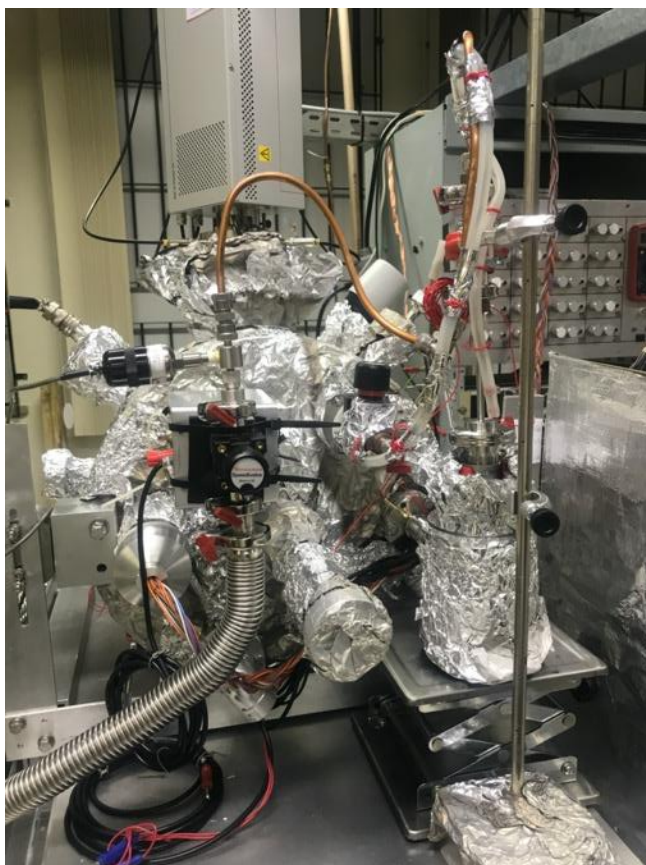


Figura 3.5: Sistema de admissão da R-carvona na câmara de alto vácuo.

3.4 Espectrômetro de massa

O espectrômetro utilizado para aquisição dos dados deste trabalho consiste em um espectrômetro de massas comercial, do tipo quadrupolo, HIDEN – EPIC 300. Este espectrômetro cobre a faixa de detecção de massa de 1 u.m.a. a 300 u.m.a., com resolução de massa de 1 u.m.a. e possui um fonte de ionização própria. Seus elementos principais consistem em:

- 1) Cabeça de radiofrequência (*RF Head*)
- 2) A fonte, seleção e detecção de íons (*Energy Pulse Ion Counter Probe – EPIC*)
- 3) Uma interface computacional (*Mass Spectrometer Interface Unit – MSIU*)

No interior da câmara, sob condições de vácuo, fica o EPIC e acoplado a ele, através de um flange localizado na parte superior da câmara de vácuo, fica a cabeça de radiofrequência, como está esquematizado na Figuras 3.3 e 3.6. O MSIU controla as voltagens aplicadas no espectrômetro, inclusive na cabeça e radiofrequência. Através de um microcomputador, com um software específico de

controle do espectrômetro, faz-se o ajuste de voltagens aplicados no aparelho e a aquisição de dados. Nesta dissertação utilizou-se a fonte interna do espectrômetro para produção dos cátions estudados e aplicou-se dois modos distintos de operação do aparelho, isto é: i) os espectros de massas, onde a energia de impacto de elétrons foi fixada e fez-se a varredura das razões massa/carga dos fragmentos catiônicos formados; ii) a curva de produção de cátions específicos formados em função da energia de impacto de elétrons, onde fez-se a varredura da energia de impacto de elétrons com a molécula estudada para uma a razão massa/carga fixada.

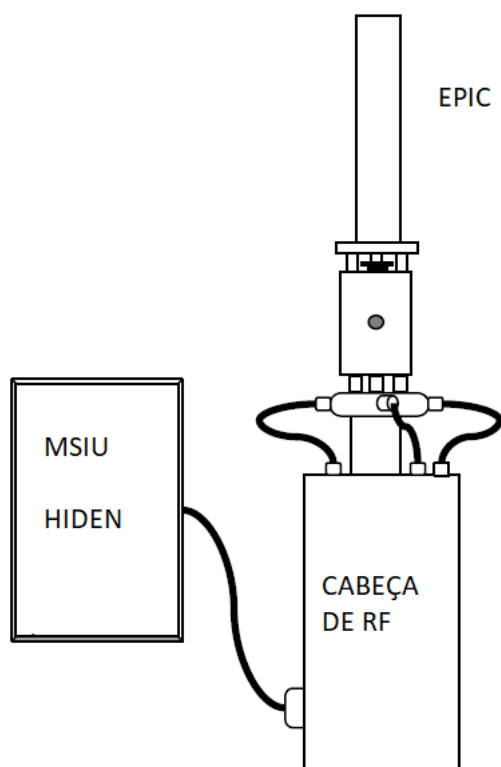


Figura 3.6: Diagrama esquemático do Espectrômetro de Massa Quadrupolo HIDEN.

3.5 Fonte de íons

Na parte frontal do EPIC 300 fica a fonte de íons, onde ocorre a ionização do gás residual da câmara de alto vácuo. Elétrons produzidos por efeito termoiônico por dois filamentos

de irídio revestidos por ítria, são acelerados para o interior de uma gaiola submetida a um potencial mais positivo que o filamento, ocorrendo sua colisão com as moléculas do gás residual. Na Figura 3.7 é mostrado um diagrama da fonte de íons. Os íons formados no processo de colisão são então extraídos e acelerados por eletrodos de extração e focalização, sendo dirigidos para dentro do quadrupolo de massa. Através do software do aparelho são definidos os potenciais aplicados na gaiola e a energia dos elétrons incidentes, além da corrente do filamento que determina o número de elétrons produzidos que vão colidir com o alvo. Os íons transmitidos pelo quadrupolo de massa passam por elemento supressor que os focaliza na entrada do detector, operando com um potencial de -200 V para íons positivos. Neste aparelho, a intensidade do feixe de elétrons incidente sobre o gás residual pode ser ajustada na região de 1 μ A a 2 mA e suas energias pode variar de 0.1 eV a 150 eV.

Usualmente, é feito o chamado *tuning* do equipamento, isso é o ajuste dos potenciais aplicados nos elementos ópticos eletrônicos do aparelho antes de iniciar as medidas.

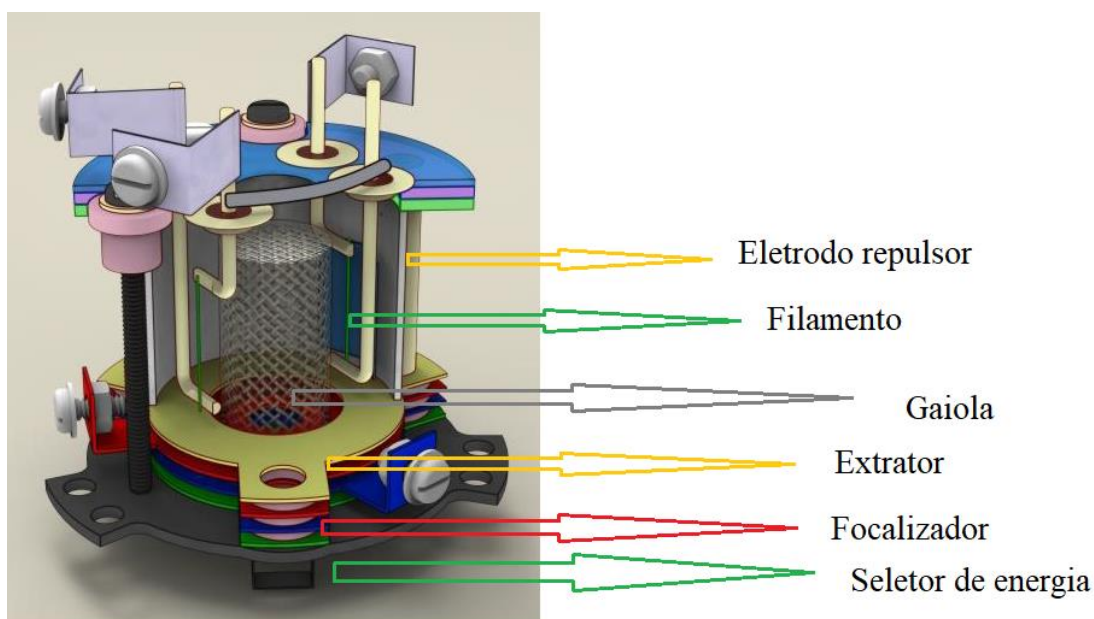


Figura 3.7: Representação de uma fonte de íons por impacto de elétrons [49].

3.6 Processo de purificação da amostra

O processo de purificação da amostra para posterior admissão na câmara é realizado através da técnica chamada *freeze pump*, que consiste no congelamento, bombeamento e aquecimento da amostra repetidas vezes, até obter sua purificação. A R-

carvona apesar de ter sido adquirida da Sigma Aldrich com pureza de 99.9%, seu manuseio ao acondicioná-la no porta amostra, a expõe aos gases atmosféricos, levando à sua contaminação. Assim é necessário aplicar o processo de *freeze-pump* mostrado na Figura 3.8. Neste processo, a amostra no estado líquido e a temperatura ambiente é isolada, passa por um congelamento através de sua imersão em nitrogênio líquido. A amostra é então bombeada até que seja removido todos os gases adsorvidos nesta. Esta etapa é realizada monitorando-se da pressão da amostra, que é inicialmente é mais alta devido aos gases contaminantes e deve abaixar pelo bombeamento até a pressão residual, indicando que a amostra não está pura. Neste caso, moléculas mais leves que a R-carvona que estavam congeladas junto à amostra, se desprendem e são removidas pelo bombeamento. A amostra novamente isolada e aquecida até a temperatura ambiente utilizando-se um canhão de calor, retornando ao estado líquido. Este processo é repetido em torno de 6 vezes até que a pressão na amostra isolada e congelada não varie ao sofrer o descongelamento natural.



Figura 3.8: Processo de congelamento (figura a direita), bombeamento e liquefação (figura do centro) e amostra pronta para admissão na câmara (figura à esquerda).

CAPÍTULO 4

ESTUDO DA FRAGMENTAÇÃO IÔNICA DA R-CARVONA

Neste capítulo é apresentado o estudo da ionização e fragmentação iônica da R-carvona por impacto de elétrons realizado neste trabalho. São descritas as principais características da R-carvona e em seguida são apresentados e discutidos seu espectro de massa (EM), suas Seções de Choque de Ionização Parciais (SCIP) e finalmente suas Seções de Choque de Ionização Total (SCIT).

4.1 A R-carvona

A R-carvona, também conhecida como *p-menta-6,8-dien-2-ona*, é um isômero da Carvona que faz parte da família dos terpenos, como discutido com maiores detalhes no Capítulo 1. Sob condições normais de temperatura e pressão, ela se encontra na fase líquida, sendo amarelo pálido, com fragrância mentolada e doce refrescante. Ela pode ser extraída por destilação a vapor do óleo essencial de hortelã verde (*mentha spicata*), sendo que este óleo consiste em 70% de moléculas de R-carvona. Na Tabela 1 encontram-se as principais características físico-químicas desta molécula.

Tabela 4.1: Características físico-químicas da R-carvona

R-CARVONA	CARACTERÍSTICA
Peso Molecular	150.221 g/mol
Massa	150.104 g/mol
Característica Física	Líquido
Pressão De Vapor	0.4 mmHg a 20 ° C
Cor	Líquido pálido-amarelado ou incolor
Ponto De Ebulição	230-231°C

Ponto De Fusão	<15°C
Solubilidade em Água	367 mg/L a 25°C

4.2 Condições Experimentais para a amostra de R-carvona

Neste trabalho, a amostra de R-carvona adquirida da Sigma Aldrich com pureza de 99,9% foi repurificada através da técnica de *Freeze Pump*, como discutido no capítulo 3, e introduzida câmara de alto vácuo por uma agulha de molibdênio de 1 mm de diâmetro, posicionada perpendicularmente ao EPIC 300. A amostra de R-carvona foi inserida na câmara de alto vácuo por efusão através de uma cânula de molibdênio de 1 mm de diâmetro, posicionada perpendicularmente ao eixo EPIC 300 e 10 cm abaixo da fonte de elétrons. R-carvona é um líquido claro de cor champanhe, muito difícil de trabalhar. Ela tem uma baixa pressão de vapor baixa (0,4 mmHg a 20 ° C) [12], é higroscópica, sofre fotólise facilmente e, além disso, adere fortemente às paredes internas do aparelho. Devido à sua baixa pressão de vapor, a câmara de alto vácuo foi mantida a 65 ° C, por meio de fitas de aquecimento, evitando assim a condensação nas superfícies internas do aparelho. A amostra externa foi mantida a uma temperatura constante de 40 ° C durante a aquisição dos dados, produzindo uma pressão de trabalho em torno de 1×10^{-6} Torr. As tubulações de gás também foram mantidas aquecidas, a uma temperatura em torno de 50 ° C, para evitar que o R-carvona se condensasse em suas superfícies. Quando a R-carvona reage com moléculas do ar, devido a qualquer vazamento na linha de gás, torna-se caramelizada devido à oxidação, sendo necessário o descarte dessa amostra. É importante observar que em algumas ocasiões, ao tentar elevar a pressão da amostra aquecendo-a a uma temperatura mais elevada, houve grande instabilidade na pressão de trabalho, bem como contaminação severa dos anéis de vedação presentes em nossas linhas de gás, como nas válvulas tipo abre/fecha [13]. De fato, sob essas circunstâncias, os anéis de vedação foram danificados, resultando em vazamentos na tubulação de gás e decomposição da amostra. Devido à baixa pressão de trabalho obtida, neste estudo não utilizamos válvula agulha para controlar a admissão da amostra na câmara de vácuo, mantendo as válvulas das linhas de gás totalmente abertas durante o experimento. No

entanto, apesar de todos os desafios associados ao uso de R-carvona, todos os dados obtidos neste trabalho foram adquiridos em condições operacionais estáveis.

A pressão interna da câmara de vácuo utilizada na coleta de dados variou de 1×10^{-6} torr a $1,5 \times 10^{-6}$, mantendo-se constante durante cada ciclo de aquisição de dados. Nesta região de pressão, é estabelecido o regime de fluxo molecular na região de colisão elétrons-moléculas, isto é na fonte de ionização, não ocorrendo a interação entre moléculas e também o espalhamento múltiplo de elétrons. A corrente de elétrons aplicada no filamento emissor de elétrons na fonte de íons foi de $20 \mu A$.

A eficiência do espectrômetro foi verificada previamente [52] através de medidas de seção de choque de ionização para o Ar^+ com energias de 10 a 100eV. Os dados obtidos foram comparados com os resultados de Rejoub *e cols.* [53] verificando-se excelente concordância, evidenciando o bom desempenho do aparelho usado neste trabalho.

4.3 O Espectro de Massa da R-carvona

O espectro de massas da R-carvona mostrado na [Figura 4.1](#) foi obtido para energia de impacto de elétrons de 70 eV, varrendo-se nas massas selecionadas pelo espectrômetro quadrupolo na região de 1 a 151 u.m.a, com resolução de 1 uma. A energia de impacto de 70 eV utilizada consiste no valor usualmente empregado na espectroscopia de massa, uma vez que para esta energia obtém-se a fragmentação da grande maioria de biomoléculas. Para a obtenção do espectro da [Figura 4.1](#) foram adquiridos espectros do da R-carvona e dos gases residuais no interior da câmara ao longo de vários dias, em diferentes sessões de medidas. Após a subtração do espectro médio de fundo do espectro médio da R-carvona, o espectro resultante foi normalizado pelo seu pico mais intenso, localizado em 82 uma, denominado pico base. Os resultados desta análise de dados estão também apresentados na [Tabela 4.2](#). A barra de erro em nosso espectro foi obtida pela raiz quadrada dos quadrados dos erros estatísticos das medidas. Nesta tabela, as abundâncias dos cátions registradas neste trabalho estão comparadas aos dados da base de dados NIST [54]. A diferença encontrada pode ocorrer devido a utilização de amostras com temperaturas diferentes (não está reportado no NIST a temperatura aplicada na amostra

de R-carvona do espectro de massas) ou ainda, a ineficiência de extração de todos os íons formados.

O espectro de massa da R-carvona possibilita conhecer seus mecanismos de fragmentação por impacto de elétrons, fornece as abundâncias relativas dos cátions formados e evidencia quais fragmentos são mais facilmente formados. Foram identificados no espectro de massa da [Figura 4.1](#) 103 picos devido a fragmentação iônica da R-carvona, sendo 55 picos com abundâncias maiores que 1%, dentre eles 4 picos (com massas 18 uma, 39 uma, 54 uma e o pico base em 82 uma) com abundâncias maiores que 50%. Neste estudo atribuímos a identidade dos picos aos cations formados somente à formação de cátions singularmente carregados, uma vez que em geral, as seções de choque de íons duplamente carregados são ao menos uma ordem de magnitude menor que a seção de choque para a formação de íons singularmente carregados. Assim, a abundância do íon pai (M^+) de 5.39, resultaria em uma abundância em 75 uma de 0.54 para o íon M^{++} , o que não foi observado. Como para este íon a dupla ionização é a mais provável ocorrer (menor energia absorvida envolvida), não sendo registrada em nosso espectro, isto sugere que para os demais cátions estudados, a dupla ionização não ocorreu, ou se ocorreu, suas intensidades foram muito baixas, não sendo possível observá-las em nosso espectro de massas.

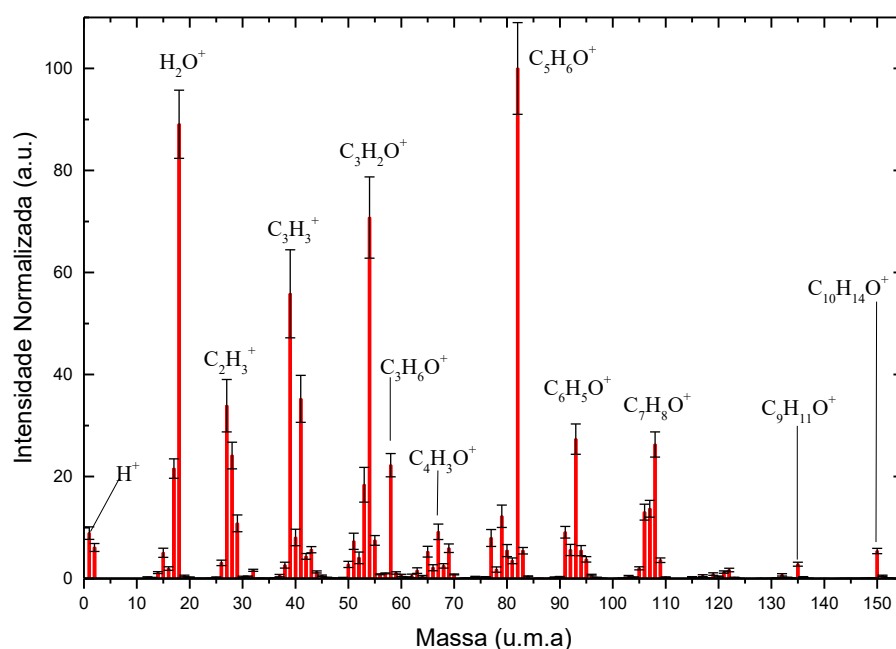


Figura 4.1: Espectro de massa da R-carvona para energia de impacto de elétron de 70eV.

Tabela 4.2: Atribuições e abundâncias relativas dos cátions observados no espectro da R-carvona com respeito ao pico base ($m = 82$ uma). As incertezas das abundâncias foram determinadas pelo desvio padrão associado com a média dos espectros do sinal + sinal de fundo (DP1) e o sinal de fundo (DP2), utilizando a fórmula ($\text{Erro Total} = (\text{DP1}^2 + \text{DP2}^2)^{0.5}$).

Cátion	M (u.m.a)	Este trabalho			NIST [*]
		Abundância	Erro	% residual	
H ⁺	1	8.91	1.22	12.17	
H ₂ ⁺	2	6.08	0.77	3.44	
C ⁺	12	0.21	0.12	4.18	
CH ⁺	13	0.14	0.10	7.56	
CH ₂ ⁺	14	1.16	0.19	6.27	0.80
CH ₃ ⁺	15	5.05	0.89	3.57	
O ⁺	16	1.96	0.36	7.00	
HO ⁺	17	21.57	1.91	10.00	
H ₂ O ⁺	18	89.06	6.68	10.19	
H ₃ O ⁺	19	0.51	0.15	5.29	
H ₂ DO ⁺	20	0.24	0.08	7.57	
C ₂ ⁺	24	0.04	0.04	4.85	
C ₂ H ⁺	25	0.20	0.11	5.04	
C ₂ H ₂ ⁺	26	3.08	0.53	2.28	0.90
C ₂ H ₃ ⁺	27	33.89	5.14	1.50	8.15
C ₂ H ₄ ⁺ , CO ⁺	28	24.12	2.61	4.53	0.59
C ₂ H ₅ ⁺ , CHO ⁺	29	10.82	1.65	10.21	2.03
CH ₂ O ⁺	30	0.34	0.13	13.00	
CH ₃ O ⁺	31	0.40	0.08	8.48	
CH ₄ O ⁺	32	1.62	0.21	10.97	
C ₃ ⁺	36	0.08	0.05	5.97	
C ₃ H ⁺	37	0.58	0.23	2.99	
C ₃ H ₂ ⁺	38	2.62	0.57	1.19	
C ₃ H ₃ ⁺	39	55.82	8.63	0.67	31.87
C ₃ H ₄ ⁺	40	8.04	1.62	1.07	5.53
C ₃ H ₅ ⁺ , C ₂ HO ⁺	41	35.23	4.62	5.80	17.50
C ₂ H ₂ O ⁺	42	4.34	0.57	10.15	2.83
C ₂ H ₃ O ⁺	43	5.65	0.61	36.91	1.84
C ₂ H ₄ O ⁺	44	1.31	0.20	12.78	
C ₂ H ₅ O ⁺	45	0.57	0.13	17.13	
C ₂ H ₆ O ⁺	46	0.21	0.06	14.83	
C ₂ H ₇ O ⁺	47	0.04	0.03	18.36	
C ₄ ⁺	48	0.03	0.02	8.85	
C ₄ H ⁺	49	0.11	0.12	3.86	
C ₄ H ₂ ⁺	50	2.77	0.60	2.11	4.10
C ₄ H ₃ ⁺	51	7.32	1.59	0.81	8.94
C ₄ H ₄ ⁺	52	4.06	1.14	0.65	5.06
C ₄ H ₅ ⁺	53	18.38	3.40	0.69	20.31
C ₄ H ₆ ⁺	54	70.77	7.96	0.38	45.70
C ₄ H ₇ ⁺	55	7.47	0.95	16.98	5.75
C ₄ H ₈ ⁺ , C ₃ H ₄ O ⁺	56	0.83	0.09	44.50	
C ₃ H ₆ O ⁺	58	22.22	2.27	0.92	7.67
C ₃ H ₇ O ⁺	59	1.10	0.24	2.39	
C ₃ H ₈ O ⁺	60	0.63	0.22	3.73	
C ₃ H ₉ O ⁺	61	0.25	0.10	4.27	
C ₅ H ₂ ⁺	62	0.52	0.35	1.32	1.16
C ₅ H ₃ ⁺	63	1.56	0.54	1.07	2.98
C ₅ H ₄ ⁺	64	0.44	0.16	1.90	0.89
C ₅ H ₅ ⁺	65	5.26	1.06	1.78	7.35
C ₅ H ₆ ⁺	66	2.12	0.59	1.16	2.91
C ₅ H ₇ ⁺	67	9.16	1.51	2.20	9.41
C ₅ H ₈ ⁺	68	2.48	0.44	5.06	2.48
C ₅ H ₉ ⁺	69	5.95	0.84	14.90	3.48
C ₄ H ₆ O ⁺	70	0.81	0.08	53.31	

C ₄ H ₉ O ⁺	73	0.09	0.03	36.36	
C ₄ H ₁₀ O ⁺	74	0.33	0.11	5.78	
C ₄ H ₁₁ O ⁺	75	0.21	0.08	8.61	
C ₆ H ₄ ⁺	76	0.31	0.06	28.55	
C ₆ H ₅ ⁺	77	7.96	1.66	1.27	12.73
C ₆ H ₆ ⁺	78	1.76	0.53	1.51	3.62
C ₆ H ₇ ⁺	79	12.21	2.20	0.62	16.61
C ₅ H ₄ O ⁺	80	5.48	1.18	0.56	6.02
C ₅ H ₅ O ⁺	81	3.49	0.56	4.30	0.89
C ₅ H ₆ O ⁺	82	100.00	8.98	0.40	100
C ₅ H ₇ O ⁺	83	5.45	0.63	9.14	5.08
C ₅ H ₈ O ⁺	84	0.43	0.07	45.54	
C ₇ H ₅ ⁺	89	0.23	0.08	10.24	
C ₇ H ₆ ⁺	90	0.27	0.13	3.23	
C ₇ H ₇ ⁺ ou C ₆ H ₃ O ⁺	91	9.08	1.14	1.11	14.86
C ₇ H ₈ ⁺ ou C ₆ H ₄ O ⁺	92	5.60	1.09	0.56	6.55
C ₆ H ₅ O ⁺	93	27.33	2.98	0.59	31.27
C ₆ H ₆ O ⁺	94	5.47	0.99	1.50	6.64
C ₆ H ₇ O ⁺	95	3.76	0.53	3.12	3.45
C ₇ H ₁₂ ⁺	96	0.68	0.16	13.38	
C ₈ H ₆ ⁺	102	0.06	0.03	11.80	
C ₈ H ₇ ⁺	103	0.44	0.17	4.16	1.02
C ₈ H ₈ ⁺	104	0.29	0.05	31.16	
C ₈ H ₉ ⁺ , C ₇ H ₅ O ⁺	105	2.02	0.30	6.02	4.30
C ₇ H ₆ O ⁺	106	13.02	1.55	0.48	12.70
C ₇ H ₇ O ⁺	107	13.68	1.64	0.69	19.08
C ₇ H ₈ O ⁺	108	26.29	2.47	0.56	25.86
C ₇ H ₉ O ⁺	109	3.60	0.44	2.06	3.45
C ₇ H ₁₀ O ⁺	110	0.27	0.05	15.93	
C ₉ H ₇ ⁺ , C ₈ H ₃ O ⁺	115	0.29	0.10	9.95	1.35
C ₉ H ₈ ⁺ , C ₈ H ₄ O ⁺	116	0.14	0.04	8.47	
C ₉ H ₉ ⁺ , C ₈ H ₅ O ⁺	117	0.56	0.18	3.19	1.14
C ₉ H ₁₀ ⁺ , C ₈ H ₆ O ⁺	118	0.12	0.04	9.31	
C ₉ H ₁₁ ⁺ , C ₈ H ₇ O ⁺	119	0.88	0.24	6.03	1.06
C ₉ H ₁₂ ⁺ , C ₈ H ₈ O ⁺	120	0.40	0.09	6.73	
C ₉ H ₁₃ ⁺ , C ₈ H ₉ O ⁺	121	1.27	0.23	6.80	1.62
C ₉ H ₁₄ ⁺ , C ₈ H ₁₀ O ⁺	122	1.67	0.34	3.60	1.96
C ₈ H ₁₁ O ⁺	123	0.20	0.05	28.62	
C ₁₀ H ₁₀ ⁺	130	0.03	0.02	27.79	
C ₁₀ H ₁₁ ⁺	131	0.09	0.05	17.88	
C ₁₀ H ₁₂ ⁺	132	0.72	0.22	5.41	0.87
C ₁₀ H ₁₃ ⁺ , C ₉ H ₉ O ⁺	133	0.20	0.06	16.06	0.92
C ₁₀ H ₁₄ ⁺ , C ₉ H ₁₀ O ⁺	134	0.06	0.02	23.08	
C ₉ H ₁₁ O ⁺	135	2.81	0.39	4.28	8.21
C ₉ H ₁₂ O ⁺	136	0.29	0.07	8.14	0.76
C ₉ H ₁₃ O ⁺	137	0.04	0.02	43.78	
C ₁₀ H ₁₂ O ⁺	148	0.05	0.02	48.89	1.12
C ₁₀ H ₁₄ O ⁺	150	5.39	0.52	6.13	7.91
¹² C ₉ ¹³ CH ₁₄ O ⁺	151	0.55	0.12	10.43	0.92

Observa-se para a massa 151 uma um pico com baixa intensidade atribuído ao íon pai M⁺ da R-carvona, C₁₀H₁₄O⁺, formado pela ejeção de um elétron ligado ao átomo de oxigênio, envolvendo uma energia de ionização de 9,77eV [8]. O pico mais intenso deste espectro, registrado em 82 uma, é atribuído ao fragmento C₅H₆O⁺, sendo os demais fragmentos mais intensos são atribuídos a formação dos cátions H₂O⁺ (m = 18 uma), C₄H₆⁺ (m = 54

uma), $C_3H_3^+$ ($m = 39$ uma), $C_3H_5^+$ ($m = 41$ uma), $C_2H_3^+$ ($m=27$ uma), $C_6H_5O^+$ ($m=93$ uma). O pico relativo à formação do cátion H_2O^+ possui uma forte contribuição da água proveniente da amostra, uma vez que a R-Carvona é altamente higroscópica. Observa-se no espectro de massas que a perda sequencial de átomos de hidrogênio de um determinado cátion pode levar à formação de grupos de picos, o que é verificado, por exemplo para o grupo com massas 133-136 uma que aparecerem devido à perda sequencial de um H do $C_9H_{13}O^+$, como pode ser observado na [Tabela 4.2](#). Este comportamento (a perda sequencial de átomos de H gerando grupo de picos) também foi observado para os cátions $C_{10}H_{14}^+$, $C_8H_{11}O^+$, $C_9H_{14}^+$, $C_7H_{10}O^+$, $C_8H_9^+$, $C_6H_7O^+$, $C_7H_8^+$, $C_5H_8O^+$, $C_6H_7^+$, $C_4H_{11}O^+$, $C_3H_9O^+$, $C_4H_8^+$, $C_2H_7O^+$, $C_3H_5^+$, CH_4O^+ e $C_2H_6^+$.

Os picos com massas 20 uma e 19 uma se devem a formação dos íons H_2DO^+ , H_3O^+ , formados por rearrajamentos de cations formados, isto é do H_2O (ou H_2DO) com um o próton H^+ . Os picos observados nas massas 19-17 uma, 15-12 uma, 2 uma e 1 uma são atribuídos à formação dos íons aos íons H_3O^+ , H_2O^+ , OH^+ , CH_3^+ , CH_2^+ , CH^+ , C^+ , H_2^+ and H^+ respectivamente. Um pico com baixa intensidade foi observado com massa 151 uma, é atribuído à formação do cátion $^{12}C_9^{13}CH_{14}O^+$, consistente com a abundância natural do isótopo ^{13}C na natureza.

4.4- Seções de Choque de Ionização Parcial (SCIP) e Total (SCIT) da R-carvona

Dados de SCIP são úteis em diversas áreas do conhecimento, como na modelagem de plasma para o processamento de plasma em semicondutores e modelagem dos efeitos da radiação em materiais [55], uma vez que estão associados às probabilidades de formação de um íon específico. Neste trabalho foram obtidas as SCIP para cada um dos 78 principais fragmentos catiônicos detectados no espectro de massa da R-carvona. Para aquisição das curvas dos fragmentos iônicos, ou seja, das SCIP relativas, foi fixado a massa do fragmento a ser estudado e variada a energia de impacto do elétron incidente na região de 10 a 100 eV. Nas [Figuras 4.2 a 4.4](#) são apresentadas as SCIP dos cátions estudados, agrupados de acordo com a intensidade de formação para uma melhor visualização. Estas curvas são resultantes diferença da média dos dados registrados em diferentes dias e sessões de experimentos, para o sinal de fundo. Além disso, consideramos constante a eficiência de detecção do detector SEM em toda faixa de

energia na obtenção das curvas das SCIP. Como discutido em trabalho anterior de nosso grupo, publicado por Nixon et al [56], a eficiência de detecção de alguns fragmentos com massas menores é reduzida se estes são produzidos com alta energia cinética. Por outro lado, a contribuição destes fragmentos com alta energia cinética na seção de choque de ionização é pequena como visto em trabalhos publicados anteriormente. Isto é verdade perto do limite da ionização simples, mas este efeito pode aumentar acima do limite da dupla ionização, uma vez que o decaimento Auger e subsequente repulsão Colombiana dos fragmentos iônicos podem se tornar um mecanismo de relaxação dos fragmentos ionizados singularmente [57]. Assim, nossa SCIP para fragmentos de baixas massas deve ser visto como o limite inferior destas medidas. As intensidades das SCIP relativas foram normalizadas pelas intensidades dos picos observados no espectro de massa, tomando-se o ponto de energia de 70 eV.

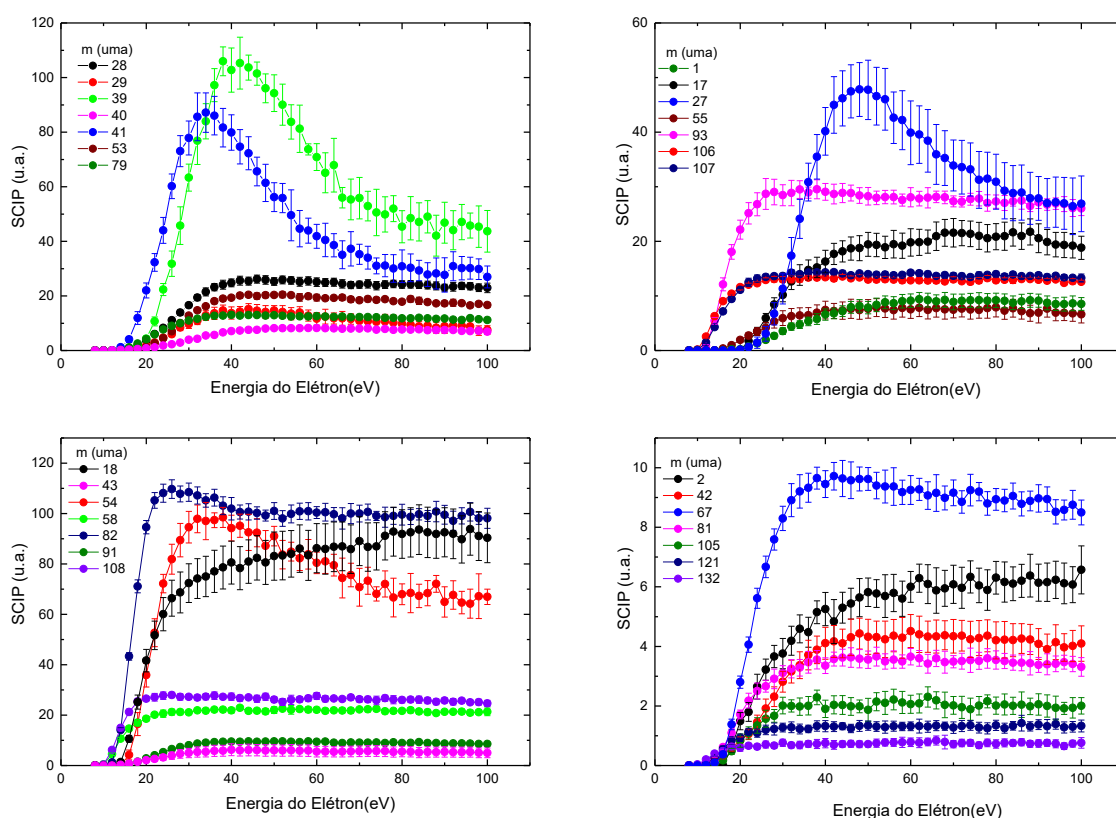


Figura 4.2: Seções de Choque de Ionização Parcial da R-carvona registradas neste trabalho para os cátions: 28 uma ($C_2H_4^+$, CO^+), 29 uma ($C_2H_5^+$, CHO^+), 39 uma ($C_3H_3^+$), 40 uma ($C_3H_4^+$), 41 uma ($C_3H_5^+$, C_2HO^+), 53 uma ($C_4H_5^+$), 79 uma ($C_6H_7^+$), 1 uma (H^+), 17 uma (HO^+), 27 uma ($C_2H_3^+$), 55 uma ($C_4H_7^+$), 93 uma ($C_6H_5O^+$), 106 uma ($C_7H_6O^+$), 107 uma ($C_7H_7O^+$), 18 uma (H_2O^+), 43 uma ($C_2H_3O^+$), 54 uma ($C_4H_6^+$), 58 uma ($C_3H_6O^+$), 82 uma ($C_5H_6O^+$), 91 uma ($C_7H_7^+$ or $C_6H_3O^+$), 108 uma ($C_7H_8O^+$), 2 uma (H_2^+), 42 uma ($C_2H_2O^+$), 67 uma ($C_3H_7^+$), 81 uma ($C_5H_5O^+$), 105 uma ($C_8H_9^+$, $C_7H_5O^+$), 121 uma ($C_9H_{13}^+$, $C_8H_9O^+$), 132 uma ($C_{10}H_{12}^+$).

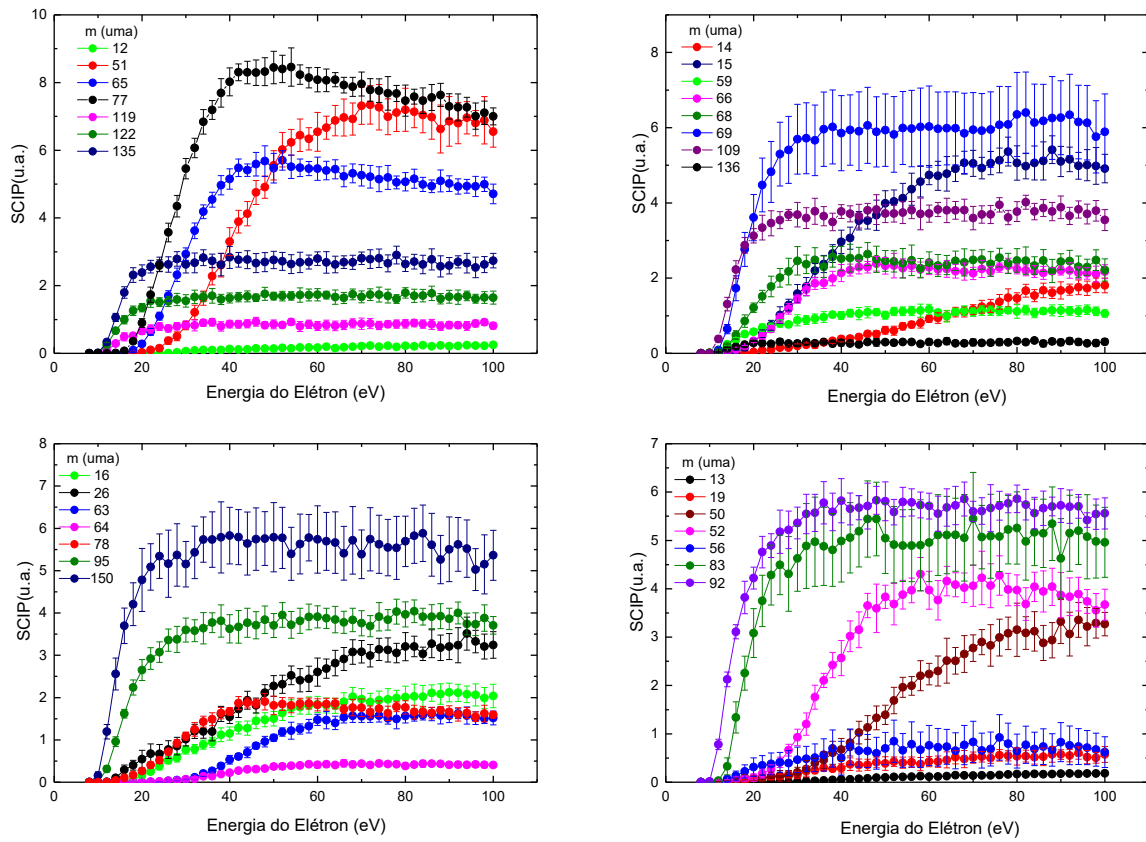


Figura 4.3: Seções de Choque de Ionização Parcial da R-carvona registradas neste trabalho para os cátions: 12 uma (C^+), 51 uma ($C_4H_3^+$), 65 uma ($C_5H_5^+$), 77 uma ($C_6H_5^+$), 119 uma ($C_9H_{11}^+$, $C_8H_7O^+$), 122 uma ($C_9H_{14}^+$, $C_8H_{10}O^+$), 135 uma ($C_9H_{11}O^+$), 14 uma (CH_2^+), 15 uma (CH_3^+), 59 uma ($C_3H_7O^+$), 66 uma ($C_5H_6^+$), 68 uma ($C_5H_8^+$), 69 uma ($C_5H_9^+$), 109 uma ($C_7H_9O^+$), 16 uma (O^+), 26 uma ($C_2H_2^+$), 63 uma ($C_5H_3^+$), 64 uma ($C_5H_4^+$), 78 uma ($C_6H_6^+$), 95 uma ($C_6H_7O^+$), 150 uma ($C_{10}H_{14}O^+$), 13 uma (CH^+), 50 uma ($C_4H_2^+$), 52 uma ($C_4H_4^+$), 56 uma ($C_4H_8^+$, $C_3H_4O^+$), 83 uma ($C_5H_7O^+$), 92 uma ($C_7H_8^+$ or $C_6H_4O^+$).

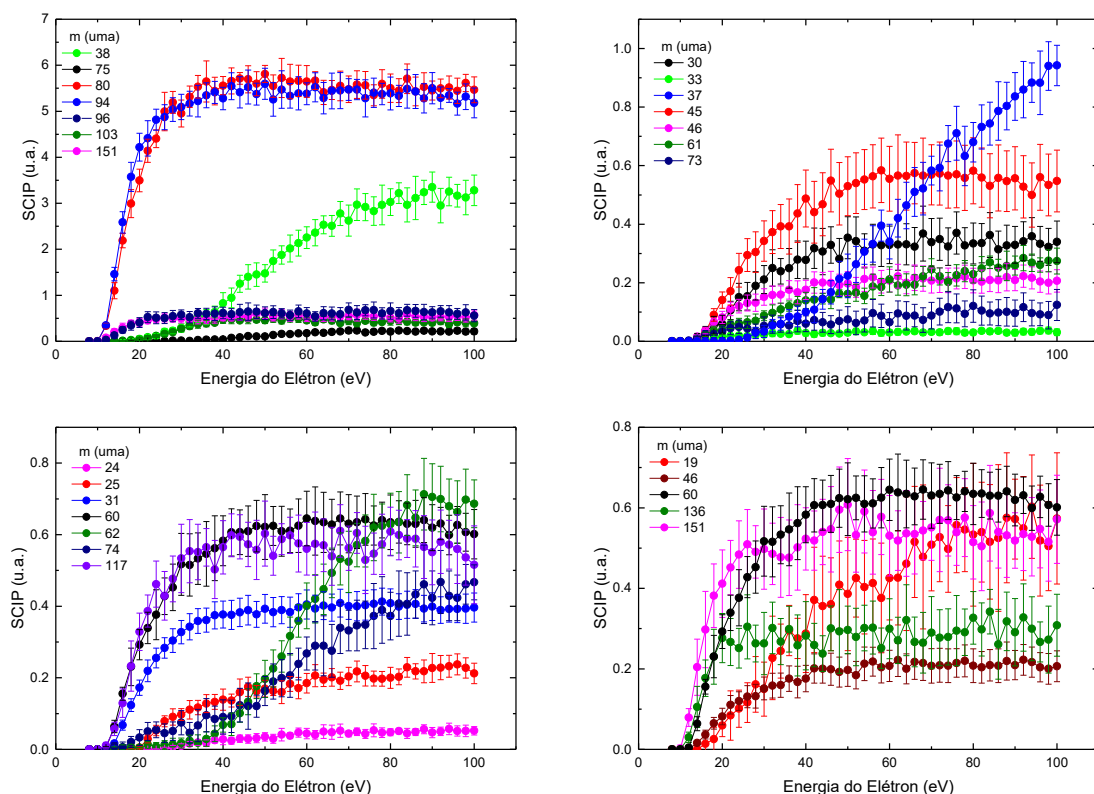


Figura 4.4: Seções de Choque de Ionização Parcial da R-carvona registradas neste trabalho para os cátions: 38 uma ($C_3H_2^+$), 75 uma ($C_4H_{11}O^+$), 80 uma ($C_5H_4O^+$), 94 uma ($C_6H_6O^+$), 96 uma ($C_7H_{12}^+$), 103 uma ($C_8H_7^+$), 30 uma (CH_2O^+), 33 uma (CH_5O^+), 37 uma (C_3H^+), 45 uma ($C_2H_5O^+$), 61 uma ($C_3H_9O^+$), 73 amu ($C_4H_9O^+$), 24 uma (C_2^+), 25 uma (C_2H^+), 31 uma (CH_3O^+), 62 uma ($C_5H_2^+$), 74 uma ($C_4H_{10}O^+$). 117 uma ($C_9H_9^+$, $C_8H_5O^+$), 19 uma (H_3O^+), 46 uma ($C_2H_6O^+$), 60 uma ($C_3H_8O^+$), 136 uma ($C_9H_{12}O^+$), 151 uma ($^{12}C_9^{13}CH_{14}O^+$).

Verifica-se que as SCIP mostram diferentes perfis de formação dos cátions, indicando sua dependência com a energia de impacto dos elétrons. Ainda, espera-se que os fragmentos iônicos formados através de um mesmo mecanismo de fragmentação possuam um mesmo limiar de formação, dado o tempo de registro na aquisição de dados e o tempo da reação de fragmentação.

A soma dos valores das SCIPs para 70 eV dos 78 os cations estudados corresponde a 97,3% da abundância total do espectro de massas. Assim esta soma das SCIPs podem ser utilizadas, com boa aproximação, para a obtenção dos valores de SCIT relativas, isto é, das probabilidades totais de formação de fragmentos iônicos na R-carvona ao impacto de elétrons. Este procedimento foi adotado para determinação das SCIT relativas da R-Carvona na região de energia de 8 a 100 eV conforme mostra a [Figura 4.4](#) e está listado na Tabela 4.3. O limiar de formação de fragmentos iônicos da R-carvona ocorre na região de 8 a 10 eV,

como previsto na literatura [8]. A SCIT da R- carvona apresenta um valor máximo em torno de 40 eV, típico do impacto de elétricos em biomoléculas. A barra de erro das SCITs relativas foram obtidos pela raiz quadrada da soma quadrática das incertezas de todas as SCIP.

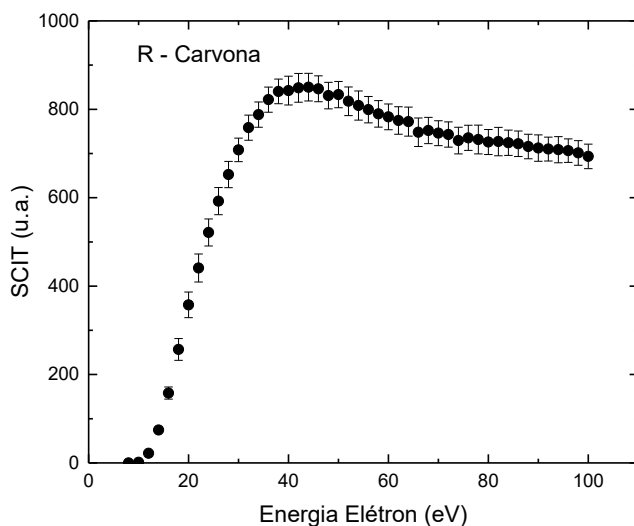


Figura 4.5: Seções de Choque Totais relativas da R Carvona obtida neste trabalho.

Utilizando dados teóricos obtidos pelo formalismo BEB (Binary Encounter Bethe) por nossos colaboradores da Flinders University -Austrália e pelo método IAM-SCAR+I (independent atom model – screening corrected additivity rule with interference terms) por nossos colaboradores do Consejo Superior de Investigaciones Científicas – Espanha, pudemos obter a SCIT absoluta mostrada na [Figura 4.6](#) [13]. A escala absoluta dos dados de SCIT experimental foi determinada através de um ponto de normalização em relação ao valor médio das curvas dos valores teóricos. Foi escolhido o valor de 25eV pois é um ponto de equilíbrio entre as curvas experimentais portanto pequenas variações acima ou abaixo deste valor resultam aproximadamente nos mesmo resultados.

Através do método de normalização utilizado podemos ver claramente uma boa concordância entre nossos dados experimentais e os dados calculados teoricamente. Os cálculos realizados com BEB fornece uma seção de choque maior do que a obtida com o formalismo IAM-SCAR+I para todas as energias utilizadas. Também podemos notar uma ótima concordância entre a média dos dados BEB e IAM-SCAR+I e os dados experimentais até a energia de aproximadamente 40eV, logo após a seção de choque experimental fica menor que os cálculos teóricos isto pode ser explicado devido a inclusão

da contribuição de outros canais de absorção tal como excitação e dissociação neutra. Como não há dados experimentais para compararmos a medida que temos dados inéditos, ficamos a espera de estudos futuros de outras instituições.

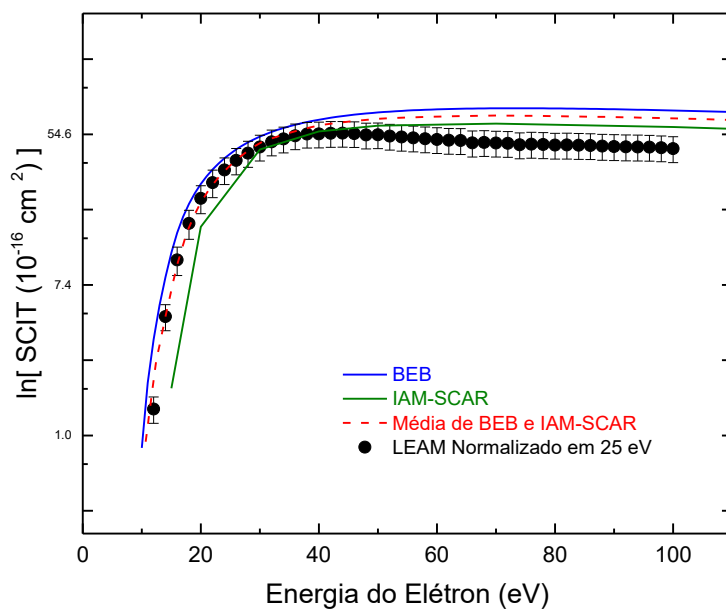


Figura 4.6: Seções de Choque Totais absoluta da R-Carvona em comparação a dados teóricos.

Os dados de SCIPs e SCITs produzidos neste trabalho, juntamente com as demais estudos da R-carvona realizados no LEAM/UFJF são inéditos e foram recentemente publicados em nossos artigos [12-14], que são apresentados no final deste trabalho.

Tabela 4.3: SCIP para 67 massas correspondendo a 83 possíveis fragmentos, os valores individuais de SCIP para cada massa e energia foram somados para obter o SCIT, os valores entre parênteses é o erro associado as medidas.

Energia do elétron (eV)	SCIT (4%)	1 (14%) H⁺	2 (10%) H₂⁺	12 (28%) C⁺	13 (23%) CH⁺	14 (15%) CH₂⁺	15 (8%) CH₃⁺	16 (12%) O⁺	17 (12%) HO⁺	18 (11%) H₂O⁺
8	0.00166	0	0	0	0	0	0	0	0	0
10	1.38359	0	0	0	0	0	0	0	0	0
12	21.82880	0.00421	0	0	0	0	0.00309	0	0	0.00303
14	74.45674	0.00140	0	0	0	0	0.02722	0.00357	0	1.35323
16	158.03392	0.04094	0	0	0	0	0.02189	0.01184	0.01281	10.61166
18	256.65526	0.23205	0.60098	0	0.00031	0.01491	0.14956	0.05529	0.05969	25.17610
20	357.61047	0.24452	1.49090	0	0.00031	0.03591	0.30052	0.16079	0.06215	41.63706
22	441.00792	0.72095	1.79909	0	0.00214	0.07860	0.52276	0.24997	1.74007	51.70004
24	521.45486	1.29735	2.64856	0	0.00305	0.09960	0.74443	0.37837	3.52675	60.08232
26	592.21595	1.93881	3.22065	0.00672	0.00672	0.14907	1.01774	0.52276	5.92234	66.38651
28	652.45326	2.67168	3.66175	0.02836	0.00489	0.14907	1.28403	0.57712	8.41769	68.70062
30	708.22043	3.54883	3.75806	0.05895	0.01008	0.19650	1.58680	0.76559	10.16948	72.40056
32	758.51949	4.37550	4.18954	0.08358	0.01955	0.22360	1.77396	0.78257	12.62831	74.21439
34	787.97193	4.76346	4.59019	0.10000	0.02902	0.22428	2.19963	0.88886	13.83033	75.02532
36	821.89259	5.34126	4.47654	0.09403	0.03482	0.29339	2.37444	0.94401	14.76115	77.06475
38	840.43235	5.76820	5.14880	0.10000	0.04795	0.33269	2.65196	1.12135	15.22615	78.59885
40	842.37959	6.59220	5.25281	0.12985	0.05987	0.38283	2.96539	1.14989	16.29298	80.54784
42	848.61569	6.79242	4.83482	0.11418	0.05987	0.38893	3.06332	1.28264	17.69234	78.34165
44	850.11048	7.20365	5.29904	0.11940	0.07178	0.43027	3.52547	1.27622	18.16497	80.93884
46	846.32954	7.91900	5.43773	0.14253	0.07880	0.51564	3.52519	1.44907	18.68748	82.40773
48	831.02324	8.17530	5.63806	0.13806	0.09377	0.50954	3.67250	1.47597	18.75017	80.58247
50	833.24343	7.85100	5.81912	0.13955	0.09744	0.61254	3.98902	1.50129	19.44604	83.11410
52	818.18591	8.35365	5.77482	0.16343	0.11026	0.60169	4.03897	1.63655	19.33428	83.35179
54	808.60840	8.82797	5.68814	0.14477	0.11026	0.71756	4.12511	1.75062	18.90826	84.00201
56	799.20001	8.67851	5.79216	0.17238	0.11179	0.76296	4.36615	1.77644	19.48065	86.10902
58	789.74727	9.01571	5.60339	0.17015	0.12309	0.80768	4.56425	1.81011	19.20536	83.39315
60	782.90644	9.13139	6.00019	0.16716	0.11332	0.91813	4.74103	1.83665	19.78784	86.25762
62	774.66060	9.38755	6.28912	0.19328	0.11851	0.93778	4.71886	1.81396	19.82218	85.92040
64	772.19569	9.23122	6.09265	0.15000	0.12523	0.99334	4.77554	1.80562	19.94647	86.81303
66	748.14730	9.00211	5.87884	0.17985	0.14356	1.09430	4.90855	1.89985	20.93562	86.96533
68	752.13056	9.26753	5.95011	0.19626	0.13959	1.10446	5.06933	2.01906	21.55543	85.87603
70	746.04203	8.90509	6.08494	0.21268	0.13745	1.16138	5.04969	1.96092	21.56716	89.06359
72	742.99725	9.10979	5.96744	0.22985	0.14111	1.23930	4.92679	1.89629	21.50365	86.72394
74	729.31858	9.19210	6.33150	0.19328	0.14020	1.26166	5.05867	1.93374	21.37963	86.98147
76	735.47235	9.22196	6.04834	0.22388	0.14967	1.37075	5.13163	1.95671	20.99994	91.13294
78	731.62461	9.12396	5.89425	0.19029	0.16097	1.47781	5.36537	1.98960	20.57447	92.84759
80	726.09043	9.20822	6.30646	0.22313	0.16830	1.46019	5.06204	2.01036	20.85276	91.90419
82	727.06098	9.10180	6.16199	0.20671	0.16127	1.66415	4.97673	2.03119	20.95143	92.56518
84	724.30781	8.73460	6.10420	0.23805	0.17135	1.53540	5.06204	2.02163	21.64565	93.61884
86	721.95956	8.99973	6.20244	0.20820	0.16463	1.67363	5.11619	2.10823	20.95388	92.55946
88	715.78482	9.20948	6.37773	0.23582	0.16860	1.60926	5.41503	2.08333	21.72824	91.88671
90	712.36733	9.13699	6.13888	0.21044	0.17441	1.67160	5.10244	2.12071	20.57501	92.55980
92	710.03453	8.72871	6.15621	0.21940	0.17991	1.69260	5.15772	2.11173	19.85189	91.97345
94	708.64530	8.49231	6.23326	0.23955	0.17319	1.75426	4.98684	2.07855	19.39616	89.74811
96	706.56992	8.49358	6.11769	0.23059	0.17868	1.73055	5.00564	2.06265	19.33265	93.82326
98	701.32306	8.63266	6.07338	0.22462	0.18113	1.80983	4.98347	1.99095	19.19664	91.06839
100	693.47247	8.52933	6.57035	0.24999	0.18510	1.80576	4.91304	2.03754	18.82513	90.36269

Energia do elétron (eV)	19 H ₃ O ⁺ (28%)	24 C ₂ ⁺ (33%)	25 C ₂ H ⁺ (14%)	26 C ₂ H ₂ ⁺ (10%)	27 C ₂ H ₃ ⁺ (15%)	28 C ₂ H ₄ ⁺ , CO ⁺ (6%)	29 C ₂ H ₅ ⁺ , CHO ⁺ (19%)	30 CH ₂ O ⁺ (21%)	31 CH ₃ O ⁺ (10%)	33 CH ₅ O ⁺ (31%)
8	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
10	0	0	0	0.00171	0.00778	0	0	0	0	0
12	0	0	0	0.00686	0.02335	0	0	0	0	0.00019
14	0	0	0	0.10459	0.03918	0.02456	0.00761	0.01258	0.01637	0.00134
16	0.01393	0	0	0.28805	0.00052	0.60316	0.19017	0.03449	0.06772	0.00439
18	0.02559	0	0.00030	0.40121	0.05644	1.85862	0.66179	0.05500	0.12365	0.01049
20	0.05927	0	0.00510	0.54524	0.18216	3.62129	1.77237	0.05873	0.17242	0.01488
22	0.08421	0.00031	0.02879	0.67555	0.61122	6.02156	2.93620	0.10534	0.21931	0.01812
24	0.10106	0.00031	0.05277	0.66869	1.43989	8.32274	4.67815	0.15102	0.25534	0.01984
26	0.11628	0.00283	0.07856	0.77157	3.06389	11.11036	5.95608	0.15381	0.28345	0.01755
28	0.16130	0.00724	0.09055	0.85215	6.71202	13.88747	8.45870	0.18924	0.30411	0.02232
30	0.14964	0.00976	0.09715	1.01504	11.29131	16.61420	9.65296	0.21068	0.32747	0.02251
32	0.22705	0.01606	0.11064	1.20193	17.35708	19.40707	10.86243	0.25029	0.34267	0.02766
34	0.24422	0.01889	0.11694	1.20021	24.10763	21.44833	12.81736	0.23911	0.35869	0.02575
36	0.29507	0.01732	0.12803	1.19679	30.84391	23.23683	13.61607	0.24936	0.36115	0.02461
38	0.27563	0.02550	0.13253	1.61343	35.47198	24.09067	14.65819	0.27873	0.37459	0.03587
40	0.28762	0.02802	0.13883	1.54485	40.15391	24.78096	13.74538	0.27779	0.37671	0.02804
42	0.37118	0.02425	0.13643	1.72831	44.97829	25.61065	14.26264	0.31788	0.37594	0.02442
44	0.35596	0.02991	0.15952	1.93749	46.17244	25.41163	15.15263	0.30669	0.38269	0.02862
46	0.36050	0.02897	0.17481	1.81404	47.47118	26.15062	14.57452	0.32906	0.38903	0.02785
48	0.40908	0.03117	0.16252	2.11409	47.81824	25.85901	14.11811	0.28152	0.37729	0.02614
50	0.38608	0.03495	0.16971	2.27526	47.75635	25.29868	14.65058	0.35377	0.39296	0.02938
52	0.42527	0.02960	0.16282	2.31470	46.59178	25.87728	14.12572	0.34211	0.38346	0.03396
54	0.40293	0.04093	0.15982	2.52559	46.00508	25.66880	13.47915	0.30902	0.38909	0.03091
56	0.41297	0.03810	0.18291	2.40900	42.63836	25.17691	13.89752	0.33046	0.38322	0.03510
58	0.37604	0.04692	0.17121	2.44329	42.19192	25.50484	12.78693	0.32813	0.39678	0.02900
60	0.42527	0.04408	0.18500	2.60275	39.88443	25.07593	11.61549	0.32953	0.40493	0.03014
62	0.42625	0.04062	0.20599	2.68334	39.55345	24.90944	12.40660	0.33046	0.39320	0.03186
64	0.46123	0.04975	0.19460	2.81536	38.42001	25.01609	11.75242	0.33139	0.40165	0.03281
66	0.51532	0.04786	0.20120	2.91138	35.91363	24.40012	11.77524	0.32300	0.39613	0.03453
68	0.47807	0.05227	0.19160	3.07769	35.24338	23.99011	11.51661	0.36775	0.40863	0.02976
70	0.50819	0.04408	0.20359	3.08284	33.89028	24.12027	10.82439	0.33839	0.40036	0.03167
72	0.52698	0.04912	0.21769	2.99025	33.57981	24.40117	10.70269	0.34864	0.40000	0.03091
74	0.49783	0.04314	0.20569	3.14113	33.17475	23.72222	10.47448	0.32347	0.40288	0.03472
76	0.55710	0.05321	0.19790	3.12570	31.26025	24.12447	10.63423	0.37008	0.40675	0.03434
78	0.54576	0.04660	0.19730	3.05369	31.47991	24.38270	10.17021	0.32767	0.41309	0.02938
80	0.53313	0.04786	0.20000	3.20457	30.91682	24.17129	9.74424	0.33419	0.40846	0.02976
82	0.53961	0.05132	0.20270	3.20800	29.25611	24.23616	9.41715	0.33512	0.39895	0.03587
84	0.51532	0.04471	0.22938	3.03311	28.83172	24.07681	8.84664	0.36309	0.40400	0.03396
86	0.52503	0.04849	0.21799	3.27144	28.92383	23.97373	9.11288	0.31415	0.40646	0.03567
88	0.57524	0.05605	0.21799	3.17885	27.88900	23.68401	8.37502	0.32720	0.39331	0.02919
90	0.57200	0.04692	0.22728	3.20629	27.86850	23.00359	8.86946	0.32953	0.39889	0.02919
92	0.54900	0.05038	0.22848	3.23886	26.99572	23.34348	9.15091	0.34165	0.38932	0.03300
94	0.60277	0.05731	0.23238	3.51320	27.17269	23.64727	9.02920	0.35843	0.39255	0.03205
96	0.51856	0.05132	0.23748	3.32459	26.95251	23.53264	8.85425	0.33279	0.39243	0.03529
98	0.50495	0.05164	0.22758	3.20629	26.42731	23.01031	7.31769	0.32254	0.39320	0.03701
100	0.57362	0.05195	0.21229	3.24401	26.88011	22.94291	7.53828	0.33978	0.39619	0.03071

Energia do elétron (eV)	37	38	39	40	41	42	43	45	46	50
	C ₃ H ⁺ (20%)	C ₃ H ₂ ⁺ (14%)	C ₃ H ₃ ⁺ (11%)	C ₃ H ₄ ⁺ (6%)	C ₃ H ₅ ⁺ , C ₂ HO ⁺ (13%)	C ₂ H ₂ O ⁺ (13%)	C ₂ H ₃ O ⁺ (38%)	C ₂ H ₅ O ⁺ (20%)	C ₂ H ₆ O ⁺ (19%)	C ₄ H ₂ ⁺ (18%)
8	0	0	0	0	0	0	0.00128	0	0	0
10	0	0	0	0	0	0.00142	0.00642	0	0	0
12	0	0	0	0.04179	0.02179	0.06123	0.03324	0	0.00086	0.00218
14	0	0	0.03641	0.17375	1.17640	0.19651	0.25451	0.00558	0.01609	0.01958
16	0	0.01113	0.29131	0.33431	4.05205	0.34888	0.72532	0.03194	0.03662	0.03264
18	0	0.02672	1.71143	0.51686	11.91652	0.60805	1.45658	0.09023	0.06486	0.09573
20	0	0.04899	4.33321	0.78298	22.02487	0.83732	2.10049	0.14092	0.08163	0.08485
22	0.00240	0.09130	10.66916	1.11069	32.28572	1.05234	2.61931	0.17083	0.11072	0.08268
24	0.00561	0.11580	22.32148	1.78810	44.00618	1.45106	3.20397	0.24281	0.11996	0.11966
26	0.01282	0.20710	31.78899	2.24338	60.19261	1.91529	3.88898	0.29451	0.13091	0.12836
28	0.02884	0.22936	45.73537	2.89660	73.06768	2.30974	4.62233	0.30465	0.13211	0.13054
30	0.03365	0.29172	63.32309	3.95890	77.86043	2.81384	4.97608	0.34267	0.15127	0.20451
32	0.05368	0.41419	76.83251	4.29321	85.63776	3.15560	5.34171	0.37309	0.15829	0.27413
34	0.05928	0.52331	83.96955	5.48968	87.16273	3.36778	5.44625	0.39235	0.15949	0.39380
36	0.08412	0.52776	97.22407	5.69202	86.05168	3.70954	5.83115	0.39235	0.17574	0.45689
38	0.08492	0.63688	105.92690	6.59377	81.65107	3.88469	5.86118	0.43645	0.16736	0.60919
40	0.10014	0.82616	102.75893	7.10183	79.86468	4.10541	6.25057	0.48765	0.17591	0.67663
42	0.10815	0.94418	105.30787	7.29977	74.65801	4.16807	6.03058	0.44101	0.20090	0.81370
44	0.14340	1.25148	103.66926	7.52851	72.26163	4.09971	6.15631	0.46788	0.20021	1.02474
46	0.16744	1.40068	101.44804	7.56370	65.59535	4.30335	6.06286	0.54898	0.19901	1.13135
48	0.21310	1.44967	96.05884	8.04097	61.39080	4.43008	5.97502	0.50387	0.19217	1.33151
50	0.22352	1.47640	94.27458	8.16413	56.16234	4.32328	5.99477	0.52972	0.19713	1.39243
52	0.26278	1.74584	90.05061	8.17073	55.83556	4.30904	5.91160	0.54037	0.18430	1.69050
54	0.30604	1.87723	83.71466	8.18173	49.53963	4.23784	6.03909	0.55253	0.21253	1.96245
56	0.33248	2.01752	81.23854	8.14214	44.63795	4.36173	5.88301	0.56368	0.21801	1.99291
58	0.39496	2.13554	73.70094	8.25211	43.94082	4.28911	5.91384	0.58396	0.20364	2.20178
60	0.34049	2.25356	70.86069	8.25651	41.84944	4.51410	5.51931	0.55507	0.20740	2.23441
62	0.42060	2.36045	65.10736	8.15974	40.47697	4.40303	5.53456	0.56622	0.22212	2.29968
64	0.46386	2.53192	67.91120	8.10695	38.58165	4.32756	5.45203	0.56470	0.20004	2.51290
66	0.51033	2.50965	56.00398	7.96179	35.07423	4.33325	5.51690	0.57433	0.21733	2.51072
68	0.52155	2.77910	55.34854	7.99918	37.27454	4.37455	5.55496	0.56622	0.21442	2.64997
70	0.58323	2.62322	55.82191	8.04317	35.22673	4.34180	5.65146	0.56875	0.20740	2.77398
72	0.59205	2.97061	52.90883	8.10035	34.00675	4.35888	5.74171	0.57281	0.20877	2.89799
74	0.67537	2.91716	50.57837	7.62968	31.02218	4.23642	5.73593	0.56571	0.20791	2.83055
76	0.71062	2.83031	49.85010	7.89801	31.08753	4.28056	5.69257	0.57027	0.21459	2.99155
78	0.63290	2.96393	51.96208	7.54611	30.06363	4.35746	5.36403	0.55811	0.21989	3.07857
80	0.68017	3.02628	45.37123	7.70226	30.84789	4.20367	5.52991	0.58244	0.20774	3.15255
82	0.73225	3.22001	48.46638	7.63628	30.28148	4.22360	5.40530	0.55912	0.20381	3.08510
84	0.74346	2.96615	47.11908	7.74845	29.30114	4.20936	5.13666	0.53124	0.20911	3.11991
86	0.78672	3.11535	49.01258	7.39875	27.81975	4.26348	5.39326	0.55811	0.20791	2.88059
88	0.80355	3.23783	42.05760	7.48232	28.21188	4.23357	5.31152	0.54696	0.21938	2.93715
90	0.83640	3.35140	46.82777	7.46913	27.68904	4.08120	5.41108	0.55659	0.20928	3.32225
92	0.85963	2.95056	44.09676	7.48672	30.86968	3.90605	5.32244	0.52769	0.22246	3.06334
94	0.88366	3.25564	47.08267	7.14142	30.17255	4.13959	5.28150	0.49981	0.21681	3.35706
96	0.88286	3.16434	45.77178	7.07764	30.15077	3.96443	5.32887	0.56014	0.20398	3.21782
98	0.94054	3.12426	45.37123	7.20960	29.82399	4.01427	5.05958	0.53428	0.20004	3.28744
100	0.94215	3.28236	43.69621	6.87089	26.94834	4.09544	5.02714	0.54746	0.20654	3.27003

Energia do elétron (eV)	51 C ₄ H ₃ ⁺ (9%)	52 C ₄ H ₄ ⁺ (10%)	53 C ₄ H ₅ ⁺ (5%)	54 C ₄ H ₆ ⁺ (7%)	55 C ₄ H ₇ ⁺ (22%)	56 C ₄ H ₈ ⁺ C ₃ H ₄ O ⁺ (53%)	58 C ₃ H ₆ O ⁺ (5%)	59 C ₃ H ₇ O ⁺ (11%)	60 C ₃ H ₈ O ⁺ (11%)	61 C ₃ H ₉ O ⁺ (16%)
8	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
10	0	0	0	0	0	0	0.43097	0.00829	0.00018	00
12	0	0.01623	0	0.03005	0.02441	0	4.50532	0.08805	0.00466	0.00042
14	0.00539	0.02164	0.05268	0.18030	0.03592	0.06795	10.66160	0.24032	0.06396	0.01042
16	0.01079	0.06220	0.15146	4.17690	0.35595	0.13226	14.61992	0.36359	0.15569	0.02376
18	0.02697	0.07843	0.48403	16.43716	0.96562	0.22327	16.99359	0.51276	0.23058	0.03668
20	0.02967	0.09466	1.17550	35.87928	1.94598	0.31306	18.57161	0.57284	0.29257	0.03834
22	0.09980	0.17579	2.61441	52.70709	2.72603	0.34825	20.17284	0.68057	0.33933	0.05793
24	0.15106	0.27045	4.47149	72.20931	3.46187	0.37737	20.58724	0.69300	0.37642	0.06126
26	0.37224	0.41109	7.04309	81.88529	4.14338	0.41134	21.21712	0.79451	0.42783	0.06502
28	0.50442	0.66261	10.02299	89.42776	5.30425	0.39557	21.24032	0.76551	0.45274	0.07002
30	0.81732	0.92766	12.78557	94.59630	5.93602	0.46473	21.11435	0.87945	0.51706	0.08752
32	1.20845	1.20081	14.71509	97.90176	6.28138	0.48294	21.87684	0.88670	0.51544	0.09669
34	1.63194	1.75795	16.19351	97.03032	6.42597	0.50599	21.77407	0.92089	0.53318	0.10919
36	2.28202	2.10413	18.07036	97.36086	6.44577	0.56423	22.16857	0.96543	0.54644	0.12045
38	2.60571	2.42327	18.97585	98.50275	6.91086	0.69649	22.13874	1.02965	0.56203	0.13003
40	3.29895	2.56661	19.32817	94.23570	7.40909	0.49750	21.85695	1.00687	0.58299	0.13962
42	3.88968	3.01826	20.10195	95.16724	7.24056	0.73047	22.90123	1.06798	0.60628	0.14212
44	4.12706	3.15349	20.42464	92.52287	7.31055	0.65160	21.69782	1.05452	0.60682	0.14545
46	4.75286	3.65383	19.94061	92.40267	7.63242	0.64553	21.71108	1.09181	0.60968	0.14253
48	4.90931	3.59433	20.28964	87.14398	7.38791	0.59821	21.48233	1.09284	0.62384	0.16254
50	5.55399	3.83233	20.30281	91.05044	7.62736	0.69771	21.99950	1.01204	0.62133	0.16212
52	6.01795	3.68358	20.46415	83.71832	7.87141	0.84696	22.52993	1.11460	0.62455	0.16587
54	6.23375	3.87831	20.27647	84.89026	7.68446	0.65767	22.09564	1.11874	0.60968	0.15504
56	6.44414	3.96756	19.46646	82.27594	7.39896	0.78386	22.37743	1.12703	0.61094	0.18713
58	6.33894	4.30292	19.85829	83.83852	7.77932	0.67223	22.16857	1.13739	0.62509	0.18546
60	6.54395	3.97026	19.38414	80.44291	7.53526	0.75959	22.11553	1.17053	0.64498	0.21130
62	6.66803	3.76472	19.10097	80.98381	7.81938	0.72198	21.69450	1.08456	0.63817	0.19088
64	6.87573	4.15958	19.25902	79.51137	7.41968	0.73290	21.85363	0.98718	0.63441	0.19296
66	6.96744	4.08385	19.38414	74.43298	7.76274	0.65038	21.82711	1.10320	0.62814	0.19296
68	6.92429	4.02165	18.72231	75.60492	7.53066	0.76930	21.80059	1.13428	0.64533	0.22172
70	7.31541	4.06222	18.37987	70.76692	7.47034	0.83240	22.22493	1.09802	0.63064	0.24547
72	7.33969	4.22449	18.84743	73.32114	7.67018	0.65403	22.31776	1.13635	0.63476	0.22172
74	7.26956	4.06492	18.55109	68.12256	7.49704	0.68679	22.43710	1.13324	0.64283	0.20255
76	6.98902	4.27587	18.76512	72.05906	7.42797	0.92583	21.49891	1.12185	0.62545	0.22547
78	7.11041	3.98378	18.04401	66.65012	7.74939	0.79721	21.63483	1.14256	0.64068	0.23964
80	7.19673	3.97026	17.88596	67.97231	7.89674	0.64432	21.66798	1.11356	0.63459	0.22922
82	7.13468	3.68358	18.84743	68.45310	7.28108	0.77415	21.97298	1.15189	0.63548	0.24881
84	7.04027	4.04058	18.16914	67.34126	7.73972	0.68800	21.45250	1.07316	0.63029	0.27006
86	6.97823	3.94592	17.74109	68.39300	7.20372	0.73654	21.19060	1.12288	0.63011	0.25131
88	6.62757	4.04058	17.24389	72.11916	6.82429	0.66737	20.77288	1.14360	0.64068	0.25756
90	6.85415	3.87019	17.23401	64.90724	6.93434	0.82876	21.31989	1.13635	0.61936	0.25881
92	6.80020	3.83503	17.49084	67.67181	7.64670	0.76202	21.30331	1.12910	0.63118	0.28423
94	6.95935	3.89183	17.33279	64.66685	6.90855	0.73775	21.40940	1.12081	0.59911	0.26840
96	6.80020	3.73767	16.55242	64.21610	6.88138	0.71470	20.97180	1.16121	0.62724	0.26048
98	6.88652	3.55376	17.05950	67.19102	6.79389	0.67344	21.17071	1.11874	0.60699	0.27507
100	6.55204	3.67006	16.66108	66.98067	6.63411	0.62126	21.30000	1.05659	0.60126	0.27423

Energia do elétron (eV)	62 C ₃ H ₂ ⁺ (24%)	63 C ₃ H ₃ ⁺ (13%)	64 C ₃ H ₄ ⁺ (16%)	65 C ₃ H ₅ ⁺ (5%)	66 C ₃ H ₆ ⁺ (8%)	67 C ₃ H ₇ ⁺ (5%)	68 C ₃ H ₈ ⁺ (12%)	69 C ₃ H ₉ ⁺ (17%)	73 C ₄ H ₉ O ⁺ (49%)	74 C ₄ H ₁₀ O ⁺ (30%)
8	0	0	0	0	0	0	0	0	0.00037	0
10	0	0	0	0	0	0	0.01277	0.00000	0.00037	0
12	0	0	0.00078	0.00493	0.01609	0.00938	0.03832	0.08467	0.00261	0
14	0.00205	0	0.00117	0.00493	0.02599	0.09251	0.20257	0.64577	0.00971	0.00849
16	0.00575	0.00201	0.00391	0.02467	0.09776	0.37539	0.48360	1.73050	0.02129	0.00566
18	0.00657	0.00201	0.00586	0.09623	0.17819	1.37955	0.85953	2.76540	0.02353	0.02075
20	0.00452	0.00101	0.00469	0.27882	0.33163	2.79933	1.21539	3.61018	0.03249	0.03301
22	0.01356	0.01006	0.00820	0.63537	0.46279	4.06090	1.51468	4.47637	0.04481	0.04998
24	0.00822	0.00302	0.01601	1.09802	0.64593	5.61742	1.77747	4.82425	0.04930	0.05470
26	0.01232	0.03018	0.02929	1.69761	0.93796	6.67119	2.01106	5.29819	0.04332	0.04527
28	0.01397	0.04829	0.03867	2.32064	1.18420	7.59089	2.17530	5.40910	0.03398	0.05092
30	0.01766	0.06237	0.06522	2.93010	1.44406	8.29877	2.45998	5.69513	0.05303	0.07450
32	0.02424	0.11468	0.07928	3.62099	1.69649	8.91011	2.36691	5.71981	0.05863	0.04621
34	0.01807	0.20320	0.13709	4.18604	1.86107	9.20506	2.48371	5.66170	0.05751	0.06696
36	0.02917	0.26557	0.14060	4.54135	1.87344	9.32840	2.29939	5.95959	0.05415	0.09525
38	0.04354	0.38226	0.18981	4.96822	1.98976	9.65017	2.56400	6.02051	0.06909	0.08487
40	0.06819	0.53014	0.22223	5.15081	2.13578	9.45041	2.52021	5.85415	0.06013	0.09053
42	0.07024	0.60860	0.26988	5.48145	2.21373	9.71720	2.53116	5.93819	0.07208	0.09242
44	0.10105	0.70316	0.30152	5.41113	2.29417	9.64078	2.52933	5.90648	0.06498	0.12354
46	0.13309	0.85909	0.30894	5.58878	2.29045	9.57911	2.63883	6.06066	0.05677	0.12071
48	0.17664	0.95968	0.32104	5.67761	2.38326	9.62335	2.50013	5.89148	0.06909	0.12071
50	0.19676	1.04921	0.36986	5.46911	2.32634	9.62335	2.45816	5.93678	0.07507	0.16315
52	0.22593	1.18502	0.37260	5.69982	2.33252	9.40214	2.44356	5.82166	0.06274	0.18955
54	0.25961	1.21620	0.38978	5.51229	2.26323	9.36863	2.39429	5.99161	0.07133	0.19898
56	0.31671	1.25543	0.39681	5.48268	2.33005	9.36997	2.47458	5.97599	0.09598	0.20653
58	0.35902	1.32484	0.42454	5.45924	2.22611	9.17691	2.26472	6.02020	0.08702	0.23859
60	0.40092	1.47473	0.40853	5.45431	2.28550	9.25199	2.41254	6.03176	0.06498	0.26783
62	0.42064	1.46769	0.42415	5.40249	2.22734	9.27210	2.33407	5.97177	0.09486	0.28952
64	0.44734	1.40029	0.40775	5.43827	2.24343	9.06563	2.34684	5.98302	0.08702	0.28952
66	0.49335	1.53408	0.44485	5.22854	2.18404	9.15278	2.45998	5.98349	0.08776	0.27537
68	0.53237	1.56828	0.41712	5.31736	2.17414	8.98787	2.41619	5.84977	0.07282	0.33950
70	0.52416	1.55621	0.43548	5.25938	2.12464	9.15814	2.48371	5.94522	0.08776	0.33196
72	0.57099	1.55621	0.40541	5.21867	2.24343	8.85247	2.49466	5.92054	0.10121	0.34610
74	0.58249	1.57533	0.44329	5.14711	2.17909	9.24931	2.37969	5.94850	0.11652	0.34799
76	0.61987	1.50692	0.42650	5.19646	2.28055	9.19836	2.54576	6.07644	0.11241	0.37251
78	0.62439	1.49183	0.42220	5.05211	2.32881	8.80152	2.39064	6.08487	0.09374	0.38948
80	0.62932	1.56426	0.38510	5.06939	2.24219	8.93961	2.46911	6.35121	0.12063	0.37251
82	0.63466	1.56527	0.41439	5.15821	2.20631	8.89939	2.46546	6.40026	0.10494	0.40740
84	0.68272	1.58438	0.43665	4.99043	2.17661	9.04954	2.33407	6.13517	0.09486	0.40646
86	0.64698	1.61053	0.43899	4.93738	2.13949	8.78811	2.46911	6.17860	0.09785	0.43286
88	0.71312	1.57834	0.43431	5.09529	2.18898	8.88464	2.18807	6.25686	0.10083	0.46115
90	0.70531	1.56828	0.40892	5.01510	2.20012	8.97045	2.43626	6.26529	0.09635	0.42343
92	0.69956	1.62059	0.41634	4.92997	2.20383	8.94631	2.45086	6.33871	0.11652	0.46776
94	0.67943	1.57533	0.40970	4.93614	2.13949	8.51730	2.30122	6.15032	0.09635	0.42909
96	0.66341	1.51396	0.41947	4.93121	2.12464	8.58299	2.29027	6.13236	0.09224	0.42343
98	0.69792	1.50390	0.40853	4.99289	2.10732	8.75594	2.47823	5.75886	0.08926	0.46115
100	0.68642	1.51799	0.40423	4.71284	2.17166	8.49987	2.21910	5.89023	0.12436	0.46681

Energia do elétron (eV)	75	77	78	79	80	81	82	83	91	92
	C ₄ H ₁₁ O (30%)	C ₆ H ₅ O ⁺ (5%)	C ₆ H ₆ O ⁺ (8%)	C ₆ H ₇ ⁺ (4%)	C ₅ H ₄ O ⁺ (5%)	C ₅ H ₅ O ⁺ (8%)	C ₅ H ₆ O ⁺ (3%)	C ₅ H ₇ O ⁺ (16%)	C ₇ H ₇ ⁺ , C ₆ H ₅ O ⁺ (4%)	C ₇ H ₈ ⁺ , C ₆ H ₄ O ⁺ (6%)
8	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
10	0	0	0	0	0.00393	0.00127	0.02272	0.00031	0.00273	0.01591
12	0	0.00127	0.00073	0.01070	0.33653	0.05212	1.20484	0.03058	0.01092	0.78208
14	0	0.00255	0.04207	0.19260	1.10126	0.22756	14.05366	0.32835	0.10511	2.12619
16	0.00054	0.07515	0.10446	1.12351	2.18811	0.61658	43.31887	1.34026	0.57062	3.11108
18	0.00432	0.35409	0.17119	2.54019	2.99342	1.09077	71.09223	2.25580	1.53303	3.82026
20	0.00568	0.89669	0.26331	4.15162	3.49626	1.71497	94.58164	3.08362	2.85584	4.22190
22	0.00446	1.73224	0.40622	5.90643	4.14051	2.17899	105.21087	3.74804	4.06260	4.75875
24	0.00572	2.59454	0.51647	7.71259	4.40371	2.50190	108.10672	4.28395	5.31988	4.89396
26	0.00975	3.57147	0.71886	9.02870	4.99297	2.66335	109.70686	4.49492	6.48979	5.17895
28	0.01625	4.34715	0.91906	9.96174	5.19332	2.91125	107.79017	4.30589	7.33480	5.21872
30	0.01622	5.45782	1.08808	10.94187	4.95107	3.10703	108.47324	4.62682	8.03784	5.36188
32	0.00910	6.06793	1.24984	11.64807	5.31510	3.24815	107.18207	4.88567	8.70129	5.54746
34	0.02665	6.83724	1.43119	12.31148	5.53247	3.28501	105.20254	4.97185	9.02346	5.56999
36	0.03420	7.19006	1.48922	12.71380	5.64770	3.46554	106.29378	4.87764	9.28010	5.77943
38	0.03826	7.69445	1.63212	12.80368	5.43819	3.55326	103.12304	4.80412	9.44255	5.58988
40	0.04074	8.02179	1.67419	13.04978	5.59735	3.53366	101.92880	4.98575	9.46030	5.82185
42	0.07581	8.30328	1.86859	12.80796	5.65948	3.57487	100.61416	5.05617	9.39614	5.65218
44	0.08670	8.29946	1.87585	12.97488	5.71317	3.62190	100.68988	5.18838	9.57633	5.67869
46	0.11137	8.29181	1.85844	12.95990	5.69484	3.62826	100.23173	5.44383	9.39341	5.71050
48	0.10540	8.32238	1.90559	12.80368	5.59925	3.58631	99.20940	5.44413	9.52309	5.82980
50	0.10540	8.44466	1.81491	12.92780	5.81138	3.55326	101.02839	5.04351	9.54494	5.80859
52	0.13813	8.40135	1.84828	12.71166	5.54687	3.65750	98.06136	4.91254	9.53811	5.58590
54	0.15823	8.45867	1.81709	12.42704	5.72496	3.49223	99.85763	4.89370	9.42754	5.79401
56	0.15420	8.23577	1.85626	12.51478	5.64639	3.55707	100.89284	4.89215	9.24597	5.78606
58	0.16981	8.14279	1.85844	12.47412	5.66079	3.49478	100.91025	4.90049	9.57906	5.73304
60	0.17574	8.08420	1.82797	12.60252	5.64639	3.65496	100.39076	4.95517	9.43436	5.71183
62	0.19416	8.06382	1.84466	12.42704	5.66734	3.60029	100.53767	5.11115	9.46439	5.55276
64	0.18452	8.08420	1.85844	12.30292	5.41069	3.41977	99.68043	5.11085	9.08216	5.68134
66	0.20315	7.92371	1.72497	12.47198	5.46438	3.59775	98.08256	5.11733	8.92927	5.72243
68	0.21465	7.87404	1.76341	12.16167	5.55080	3.47062	99.97122	5.05432	9.14905	5.85764
70	0.23281	7.95810	1.76051	12.20876	5.48009	3.48715	100.00000	5.44784	9.08216	5.60048
72	0.23458	7.77978	1.66041	12.21304	5.57961	3.50495	100.62021	5.06853	9.02755	5.60843
74	0.19297	7.76068	1.73947	12.14883	5.56389	3.53673	99.08217	5.08768	9.15451	5.66808
76	0.20613	7.68044	1.62849	11.97121	5.34914	3.51512	98.53466	5.07903	8.93882	5.71713
78	0.22649	7.67661	1.78372	12.00331	5.59401	3.59775	99.03976	5.22452	9.20912	5.76618
80	0.21242	7.46645	1.76776	11.74865	5.50235	3.54436	99.56153	5.25757	8.88422	5.86029
82	0.23468	7.58236	1.65678	11.74865	5.44866	3.51003	98.68914	4.97802	9.00708	5.73967
84	0.22382	7.46518	1.66476	11.94767	5.70663	3.45282	99.71148	5.16614	9.25553	5.56337
86	0.21250	7.55816	1.63502	11.79787	5.43033	3.45155	99.07687	5.14699	8.93473	5.66676
88	0.22879	7.63331	1.69740	11.58173	5.52985	3.43503	100.80045	5.34560	8.91425	5.70122
90	0.21293	7.29832	1.65968	11.70585	5.45128	3.38036	99.51685	4.62682	8.68081	5.72243
92	0.21318	7.26648	1.60310	11.27785	5.49842	3.39943	97.12535	5.15007	8.73678	5.69725
94	0.21221	7.27030	1.63502	11.17299	5.51675	3.41468	99.09202	5.20104	8.76136	5.70520
96	0.23073	7.00919	1.54942	11.84495	5.44342	3.46935	100.68383	5.07779	8.69037	5.42153
98	0.21196	7.10599	1.62196	11.45119	5.61365	3.41087	98.11967	4.97741	8.55659	5.54348
100	0.21626	7.00028	1.59004	11.16229	5.46699	3.30917	98.10452	4.96073	8.57843	5.55939

Energia do elétron (eV)	93	94	95	96	103	105	106	107	108	109
	$C_6H_5O^+$ (5%)	$C_6H_6O^+$ (6%)	$C_6H_7O^+$ (8%)	$C_7H_{12}^+$ (22%)	$C_8H_7^+$ (16%)	$C_7H_5O^+$, $C_8H_9^+$ (16%)	$C_7H_6O^+$ (3%)	$C_7H_7O^+$, (3%)	$C_7H_8O^+$ (5%)	$C_7H_9O^+$ (7%)
8	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
10	0.02569	0.00129	0.00530	0	0	0	0.17062	0.09868	0.34607	0.00471
12	0.85644	0.34725	0.31415	0.03045	0	0.01050	2.54681	1.45967	6.19539	0.38126
14	5.43412	1.46101	0.95968	0.12750	0	0.05085	6.28726	4.28380	14.95402	1.30818
16	12.11865	2.58506	1.61714	0.24740	0.00767	0.17466	9.04525	7.15216	21.21291	2.22552
18	18.05379	3.57279	2.23748	0.34160	0.01874	0.47588	10.40814	9.43828	25.46470	2.87231
20	22.13902	4.21969	2.64972	0.40725	0.04174	0.83680	11.59684	11.09255	26.48862	3.12528
22	25.14084	4.41261	2.92277	0.52524	0.07497	1.09823	12.03505	12.50159	27.09080	3.34276
24	26.78521	4.81644	3.07388	0.51192	0.11245	1.34585	12.30180	13.19323	27.72420	3.45912
26	28.68651	4.87175	3.35755	0.50526	0.16015	1.57025	12.92086	13.49066	27.98190	3.54171
28	29.01624	5.03765	3.37610	0.54808	0.20019	1.66863	13.06421	13.60957	27.22997	3.68178
30	28.45099	5.09296	3.59746	0.57757	0.26834	2.01297	13.01444	13.63342	27.29455	3.68900
32	28.84924	5.16498	3.58023	0.52429	0.32797	1.99970	13.06114	14.25334	26.97174	3.59636
34	29.49157	5.22157	3.63723	0.60707	0.37142	1.97870	13.09301	13.98805	27.30670	3.77898
36	28.91775	5.34632	3.77111	0.59660	0.38590	2.00633	13.35959	14.27546	27.72103	3.64786
38	29.53439	5.41062	3.81087	0.60041	0.40379	2.28545	13.35891	14.30000	27.26013	3.49256
40	29.05907	5.27815	3.62530	0.61563	0.46768	1.90353	13.42112	14.33007	27.31940	3.77191
42	28.66082	5.54309	3.67169	0.58899	0.47535	2.03839	13.16307	14.34113	26.73097	3.71067
44	28.84924	5.41319	3.76713	0.63371	0.45235	2.03176	13.55987	14.11439	27.01936	3.64676
46	28.84067	5.52637	3.70881	0.64703	0.48302	1.98367	13.22136	13.77565	26.50873	3.82026
48	28.39104	5.37461	3.84136	0.64323	0.46854	1.98809	13.39198	14.11041	27.29770	3.82389
50	28.26257	5.59582	3.70351	0.61088	0.45661	1.87092	12.97541	13.98995	26.13673	3.71554
52	27.95854	5.25758	3.95138	0.63466	0.48728	2.14451	12.95990	13.88021	25.23292	3.71585
54	28.09985	5.47236	3.72074	0.60897	0.45065	2.10361	13.02688	13.89974	26.06317	3.74145
56	28.09985	5.33474	3.81485	0.56806	0.49580	2.21526	12.97097	13.79501	26.25896	3.80960
58	27.55173	5.39004	3.90631	0.64989	0.49324	2.11577	12.85609	13.86275	26.66430	3.70769
60	28.06988	5.38104	3.91029	0.60612	0.45235	2.05718	12.83138	14.23692	27.62207	3.71507
62	27.81294	5.51994	3.87317	0.54046	0.40890	2.08427	12.84041	14.13461	26.45687	3.82499
64	27.97995	5.28587	3.84401	0.61088	0.47791	2.30480	12.81825	13.97889	26.59657	3.80128
66	28.13411	5.44149	3.77906	0.60612	0.44724	2.18873	12.79831	13.65519	26.34310	3.80175
68	28.05703	5.45049	3.83473	0.58804	0.39442	2.03563	12.62821	13.80572	27.03259	3.80881
70	27.32905	5.47107	3.75785	0.68319	0.44298	2.01905	13.01768	13.68112	26.28912	3.59636
72	27.26054	5.47236	3.68627	0.62610	0.39016	1.95438	12.68258	13.60162	26.23780	3.69183
74	27.71017	5.28201	3.91029	0.67463	0.44639	1.89082	12.56105	13.43329	25.83881	3.69293
76	27.81722	5.40291	3.83871	0.67939	0.40720	2.00855	12.80343	13.76891	26.71351	3.94872
78	27.02930	5.37461	4.03091	0.60612	0.41827	2.15778	13.25323	13.84634	26.12667	3.61285
80	27.28195	5.38747	3.96596	0.65750	0.44213	2.01131	12.84109	13.97976	25.99227	3.76971
82	27.03358	5.33346	4.04151	0.60992	0.44979	2.05000	12.93961	13.54268	26.14996	4.01844
84	27.32905	5.48522	3.91294	0.67558	0.42339	2.00689	12.89768	13.90700	26.13302	3.77128
86	27.45324	5.42863	3.91294	0.66131	0.40550	2.04171	13.07512	13.61873	25.80018	3.86314
88	26.45976	5.28073	3.92354	0.63562	0.41061	1.98644	13.06779	13.65882	25.29536	3.77018
90	27.11923	5.50194	3.85992	0.62895	0.40209	2.05166	12.94728	13.77980	25.81182	3.88403
92	26.73811	5.29102	3.99910	0.65084	0.43702	1.99915	12.76848	13.43415	25.31706	3.65556
94	26.91796	5.34375	3.73930	0.62991	0.36972	1.93669	12.99501	13.67317	25.71816	3.82593
96	26.81947	5.16626	3.73399	0.59660	0.41316	1.91901	12.37765	13.35361	25.07682	3.70502
98	26.09578	5.31674	3.87980	0.62800	0.40294	1.94001	12.66605	13.32510	25.15778	3.79201
100	26.01442	5.18041	3.70748	0.55854	0.39016	2.00357	12.55935	13.27550	24.61804	3.54564

Energia do elétron (eV)	117 C ₉ H ₉ ⁺ , C ₈ H ₅ O ⁺ (13%)	119 C ₉ H ₁₁ ⁺ , C ₈ H ₇ O ⁺ (14%)	121 C ₉ H ₁₃ ⁺ , C ₈ H ₉ O ⁺ , (13%)	122 C ₉ H ₁₄ ⁺ , C ₈ H ₁₀ O ⁺ (10%)	132 C ₁₀ H ₁₂ ⁺ (18%)	135 C ₉ H ₁₁ O ⁺ (9%)	136 C ₉ H ₁₂ O ⁺ , (24%)	150 C ₁₀ H ₁₄ O ⁺ (12%)	151 ¹² C ₉ ¹³ CH ₁₄ O ⁺ (18%)
8	0	0	0	0	0	0	0	0	0
10	0	0.00106	0	0.00703	0.03815	0.01160	0	0.15489	0.00170
12	0.01062	0.07952	0.05212	0.25066	0.19955	0.33347	0.02997	1.19440	0.07908
14	0.05720	0.28840	0.26450	0.67115	0.39763	1.06132	0.10536	2.55747	0.20408
16	0.12911	0.48879	0.56027	0.99208	0.49154	1.79641	0.17689	3.69680	0.29762
18	0.23289	0.51636	0.84301	1.25796	0.63974	2.31258	0.23005	4.20623	0.38180
20	0.32849	0.65844	0.93161	1.34815	0.59425	2.38797	0.27645	4.78105	0.41157
22	0.38651	0.71358	1.13487	1.54141	0.66321	2.56051	0.26679	5.08740	0.45153
24	0.46169	0.78992	1.09057	1.51213	0.63240	2.62865	0.25132	5.34211	0.48385
26	0.42900	0.73372	1.19480	1.53321	0.70430	2.62575	0.30448	5.16312	0.50936
28	0.47640	0.79946	1.22738	1.59061	0.66615	2.78959	0.26292	5.36965	0.49065
30	0.53360	0.84187	1.27428	1.54727	0.76592	2.62720	0.26292	5.15280	0.49745
32	0.55403	0.82597	1.28210	1.66908	0.68082	2.67360	0.30158	5.43161	0.48555
34	0.55158	0.90125	1.22738	1.67494	0.68962	2.82584	0.26775	5.73451	0.47704
36	0.56465	0.91927	1.22868	1.70071	0.72484	2.73159	0.29868	5.73451	0.47619
38	0.50255	0.79734	1.32640	1.59412	0.72484	2.62140	0.25809	5.78614	0.50170
40	0.56465	0.86414	1.32249	1.63512	0.75125	2.83454	0.28225	5.82745	0.52296
42	0.59815	0.86096	1.30555	1.65971	0.69109	2.76349	0.25905	5.79303	0.51871
44	0.59407	0.87262	1.31989	1.68197	0.72044	2.76784	0.23779	5.64157	0.53997
46	0.57282	0.93306	1.24562	1.64331	0.73218	2.66490	0.30062	5.74484	0.54677
48	0.55730	0.83127	1.33161	1.75810	0.71457	2.69680	0.29288	5.75860	0.59524
50	0.60306	0.85565	1.34073	1.69017	0.71457	2.76059	0.29675	5.78958	0.60800
52	0.54095	0.83763	1.30816	1.69251	0.74978	2.71854	0.27935	5.77582	0.53232
54	0.58753	0.92351	1.28992	1.69719	0.77179	2.63445	0.30158	5.39719	0.59099
56	0.59815	0.79522	1.32119	1.72179	0.77473	2.68810	0.30255	5.62781	0.53912
58	0.57527	0.85777	1.31076	1.72413	0.78060	2.69680	0.25132	5.77926	0.57738
60	0.56057	0.80794	1.31858	1.73116	0.78353	2.79684	0.29965	5.73795	0.53061
62	0.57446	0.83763	1.32510	1.72179	0.76592	2.68810	0.27065	5.69321	0.51871
64	0.57037	0.81218	1.30425	1.66206	0.79233	2.62430	0.32092	5.66223	0.53657
66	0.53932	0.83657	1.33943	1.63746	0.83929	2.69390	0.26679	5.41095	0.53487
68	0.61041	0.88428	1.32119	1.74287	0.78793	2.68810	0.26485	5.71730	0.54337
70	0.56220	0.87580	1.27428	1.66908	0.71750	2.80844	0.28998	5.38686	0.55102
72	0.60469	0.88110	1.32640	1.73350	0.75712	2.78379	0.27742	5.74139	0.56973
74	0.52951	0.82491	1.34594	1.73585	0.75859	2.80699	0.27935	5.62436	0.56888
76	0.54667	0.85777	1.27428	1.69251	0.67935	2.65765	0.29482	5.54520	0.53912
78	0.57282	0.86414	1.24822	1.60466	0.76005	2.90268	0.29095	5.53831	0.57568
80	0.60878	0.87368	1.34855	1.78738	0.72337	2.63445	0.32672	5.69321	0.51446
82	0.59897	0.89488	1.25344	1.69954	0.76005	2.70985	0.29772	5.82400	0.50425
84	0.58917	0.86414	1.33291	1.70422	0.75125	2.62430	0.34218	5.88252	0.58674
86	0.58835	0.85565	1.42021	1.77098	0.78060	2.77509	0.26099	5.61060	0.53997
88	0.56547	0.80476	1.31337	1.61286	0.72777	2.57066	0.31802	5.26294	0.53147
90	0.55076	0.83445	1.37331	1.67260	0.74098	2.59095	0.29095	5.50389	0.51871
92	0.58018	0.82915	1.31598	1.66206	0.75859	2.70405	0.32768	5.62092	0.53487
94	0.57201	0.81218	1.38894	1.69954	0.72777	2.66490	0.29965	5.52110	0.52806
96	0.55975	0.88004	1.27949	1.61286	0.65147	2.53731	0.26679	5.02544	0.54762
98	0.53605	0.91715	1.30034	1.65034	0.73364	2.62285	0.27259	5.14936	0.51531
100	0.51562	0.81642	1.32901	1.64566	0.76299	2.73884	0.30835	5.36277	0.57143

CAPÍTULO 5

CONCLUSÃO

Neste trabalho foram estudados os princípios da espectroscopia de massa e sua aplicação à fragmentação iônica da R-Carvona por impacto de elétrons. Iniciamos com o estudo dos princípios físicos e metodologias aplicadas na espectroscopia de massa, mais detalhadamente do espectrômetro de massa quadrupolo. Foi também estudado os princípios físicos de uma colisão de elétrons com alvos moleculares e os possíveis canais de reações que podem ocorrer, focalizando principalmente nos processos de fragmentação iônica. Utilizando um espectrômetro quadrupolo HIDEN – EPIC300 foi obtido o espectro de massa da R-Carvona para energia de impacto de 70eV, na região de massas de 1 a 151 uma, com a resolução de 1 uma. Este espectro revelou a formação de 103 picos devido a formação de fragmentos iônicos singularmente carregados, sendo o pico base produzido devido a formação do íon $C_5H_6O^+$ com massa 82 uma. O espectro também mostrou o pico com massa igual a 18 uma bastante intenso, devido a presença do cation H_2O^+ formado devido principalmente a contaminação da amostra com água, uma vez que esta é altamente higroscópica. O espectro de massa obtido foi normalizado para escala relativa utilizando atribuindo ao pico base um valor de abundância igual a 100. A partir desta normalização foram geradas as abundâncias associadas a formação dos 103 picos registrados, que foram então atribuídos aos cations formados. As abundâncias registradas foram comparadas qualitativamente com os dados reportados pela base de dados NIST. Foram também registradas 78 curvas dos fragmentos iônicos observados com maior intensidade no espectro de massas, revelando a dependência de suas formações com a energia de impacto de elétrons. Estas curvas foram normalizadas pelas intensidades relativas dos picos observados no espectro de massas tomando-se a energia de 70 eV. Através da soma das SCIP dos 78 cations mais intensos do espectros de massas foram geradas as SCIT relativas da R-Carvona. Os dados de

SCIP e SCIT são inéditos na literatura e foram reportados em dois artigos, recentemente publicados [12-14]. O espectro obtido apresentou boa concordância com dados obtidos do NIST [54]. A R-carvona consiste em um composto com uma série de aplicações em áreas médicas e na indústria farmacêutica e alimentícia. Assim, esperamos que os dados produzidos neste trabalho possam subsidiar o desenvolvimento de novas metodologias na cura de doenças e no desenvolvimento de novos medicamentos e produtos.

Referências Bibliográficas

- [1] C. C. C. R. de Carvalho, , M. M. R. da Fonseca, *Food Chemistry* **95** (2006) 413
- [2] <https://www.fragrantica.com.br/novidades/A-Crescente-Popularidade-de-Hortel%C3%A3-em-Fragr%C3%A2ncias-2482.html>
- [3] Mesa-Arango, A. C., Montiel-Ramos, J., Zapata, B., Durán, C., Betancur-Galvis, L., & Stashenko, E., *Mem. Inst Oswaldo Cruz*, *104*(6), (2009) 878
- [4] Koutroumanidou E., Kimbaris A, Kortsaris A, Bezirtzoglou E, Polissiou M, Charalabopoulos K, Pagonopoulou O., *Epilepsy Res Treat.* (2013) 1
- [5] Paul J Hergenrother , *Nat Chem Biol* **2** (2006) 543
- [6] Patel, P. B., & Thakkar, V. R., *Nutr Cancer* (2014) 453
- [7] G. von Bunau, G. Schade, K. Gollnick, Z., *Anal. Chem.* **227** (1967), 173
- [8] G. A. Garcia, L. Nahon, I. Powis, *Int. J. Mass Spectrom.* **225** (2003) 261
- [9] R. B. de Castilho, C.V. Nunez, A.F. Lago, A.C.F. Santos, L.H. Coutinho, C.A. Lucas, S. Pilling, M.O. Silva-Moraes, G. G. B. de Souza, J., *J. Electron Spectros.* **192** (2014) 61
- [10] C. Ozga, K. Jänkälä, K., P. Schmidt, A. Hans, P. Reiß, A. Ehresmann, A. Knie, J., *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **207** (2016) 34.
- [11] D. B. Jones, E., Ali, C. G. Ning, F. F. da Silva, O. Ingólfsson, M. C. A. Lopes, H. S. Chakraborty, D. H. Madison, M. J. Brunger, *J. Chem. Phys.* **151** (2019) 124306.

- [12] M. C. A. Lopes, W. A. D. Pires, R. A. A. Amorim, A. C. P. Fernandes, T. M. Casagrande, D. B. Jones, F. Blanco, G. García, M. J. Brunger, *Int. J. Mass Spectrom.* **456** (2020) 116395
- [13] R. A. A. Amorim, W. A. D. Pires, A. C. P. Fernandes, T. M. Casagrande, D. B. Jones, F. Blanco, G. García, M. J. Brunger, *Int. J. Mass Spectrom.* **464** (2021) 116556
- [14] R. A. A. Amorim, W. A. D. Pires, A. C. P. Fernandes, T. M. Casagrande, D. B. Jones, F. Blanco, G. García, M. J. Brunger, *Int. J. Mass Spectrom.* **75** (2021) 217
- [15] E. Goldstein, *Berl. Ber.*, **39** (1886) 691
- [16] Wien, W., *Verhanal. Phys. Ges.*, (1898) 17
- [17] Kaufmann, R.L., Heinen, H.J., Shurmann, L.W. and Wechsung, R.M., *San Francisco Press* (1979) 63
- [18] Thomson, J.J., *Longmans Green* (1913)
- [19] Dempster, A.J., *Phys. Rev.*, **11** (1918) 316
- [20] Stephens, W. *Phys. Rev.*, **69** (1946) 691
- [21] Cameron, A.E., Eggers, D.F., *Rev. Sci. Instrum.*, **19** (1948) 605
- [22] Sommer, H., Thomas, H.A. and Hipple, J.A., *Phys. Rev.*, **76** (1949) 1877
- [23] Paul, W., Steinwedel, H.S., *Z. Naturforsch.*, **8a** (1953) 448
- [24] Paul, W., Reinhard, H.P. and von Zahn, U., *Z. Phys.*, **152** (1958) 143
- [25] Wiley, W.L., McLaren, I.H., *Rev. Sci. Instrum.*, **16** (1955) 1150

- [26] McLafferty, F.W., *Appl. Spectrosc.*, **11** (1957) 148
- [27] Gohlke, R.S., *Anal. Chem.*, **31** (1959) 535
- [28] Beckey, H.D., *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.*, **2** (1969) 500
- [29] Karataev, V.I., Mamyrin, B.A. and Smikk, D.V., *Sov. Phys.–Tech. Phys.*, **16** (1972) 1177
- [30] Arpino, P.J., Baldwin, M.A., McLafferty, F.W., *Biomed. Mass Spectrom.*, **1** (1974) 80
- [31] Comisarov, M.B, Marshall, A.G., *Chem. Phys. Lett.*, **25** (1974) 282
- [32] Macfarlane, R.D, Torgesson, D.F., *Science*, **191** (1976) 920
- [33] Yost, R.A., Enke, C.G., *J. Am. Chem. Soc.*, **100** (1978) 2274
- [34] Houk, R.S., Fassel, V.A., Flesch, G.D., *Anal. Chem.*, **52** (1980) 2283
- [35] Stafford, G.C., Kelley, P.E., Syka, J.E., *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes*, **60** (1984) 85
- [36] Dawson, J.H.J., Guilhaus, M., *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **3** (1989) 155
- [37] O'Halloran, G.J., Fluegge, R.A., Betts, J.F., Everett, W.L., (1964) Technical Documentary Report No. ASD-TDR-62-644, The Bendix Corporation, Research Laboratory Division, Southfield, MI.
- [38] Spengler, B., Kirsch, D. and Kaufmann, R., *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **5** (1991) 198
- [39] Makarov, A. *Anal. Chem.*, **72** (2000)1156

- [40] E. Hoffmann., V. Stroobant, *Mass Spectrometry Principles and Applications*. John Wiley & Sons, Hoboken (2007) 5-10.
- [41] Grayson, M.A. *Measuring Mass: from Positive Rays to Proteins*, Chemical Heritage Press (2002)
- [42] <http://masspec.scripps.edu/MSHistory/mshisto.php> (21 March 2007).
- [43] Bleakney, W. *Phys. Rev.*, **34** (1929) 157
- [44] Nier, A.O. *Rev. Sci. Instrum.*, **18** (1947) 415
- [45] Hiden Analytical: [http:// www.hidenanalytical.com/en/](http://www.hidenanalytical.com/en/)
- [46] Kienitz, H. *Verlag Chemie, Weinheim*, (1968) 45
- [47] E. Hoffmann., V. Stroobant, *Mass Spectrometry Principles and Applications*. John Wiley & Sons, Hoboken (2007)15-17
- [48] Junger H Gross, *Mass Spectrometry A Textbook*, second edition, Springer Heidelberg Dordrecht London New York, (2011)147-148
- [49] W. A. D. Pires, *Ionização e Fragmentação Iônica dos Álcoois Primários Metanol e Etanol*. Dissertação de Mestrado, UFJF (2016)
- [50] P. J. Linstrom, W.G. Mallard (Eds.), *NIST Chemistry WebBook*, NIST Standard Reference Database, 69th ed. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD 20899 (2001)
- [51] www.hidenanalytical.com
- [52] FERNANDES, A. C. P., Ionização por impacto de elétrons da L-Carvona: Determinação de limiares de energia de formação de cátions e expoentes de Wannier, Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Física/UFJF.

- [53] R. Rejoub, B.G. Lindsay, R.F. Stebbings, *Phys. Rev. A* **65** (2002) 042713
- [54] P.J. Linstrom, W.G. Mallard (Eds.), NIST Chemistry, WebBook, NIST Standard Reference Database, 69th ed. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD 20899, (2001)
- [55] <https://physics.nist.gov/PhysRefData/Ionization/intro.html>
- [56] K.L. Nixon, W.A.D. Pires, R.F.C. Neves, H.V. Duque, D.B. Jones, M.J. Brunger, M.C.A. Lopes, *Int. J. Mass Spectrometry* **404**, 48 (2016)
- [57] D.B. Jones, M. Yamazaki, N. Watanabe, M. Takahashi, *Phys. Rev. A* **87**, 022714 (2013)