

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS E ENGENHARIA
DE MATERIAIS**

**IMPLEMENTAÇÃO DA TÉCNICA DE ESPECTROMETRIA DE MASSA
PARA O ESTUDO DE RESÍDUOS
NA RETIRADA DE LIGANTES COM DESCARGAS ELÉTRICAS**

**DISSERTAÇÃO SUBMETIDA À
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

CRISTIANO CANCELA DA CRUZ

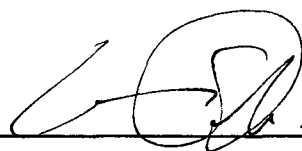
FLORIANÓPOLIS, MAIO DE 2002

**IMPLEMENTAÇÃO DA TÉCNICA DE ESPECTROMETRIA DE MASSA
PARA O ESTUDO DE RESÍDUOS
NA RETIRADA DE LIGANTES COM DESCARGAS ELÉTRICAS**

CRISTIANO CANCELA DA CRUZ

**ESTA DISSERTAÇÃO FOI JULGADA PARA
OBTENÇÃO DO TÍTULO DE MESTRE EM
CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**ESPECIALIDADE CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS E
APROVADA EM SUA FORMA FINAL PELO PROGRAMA DE
PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS**

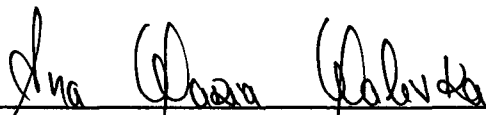


Prof. Dr. Carlos Viana Speller - Orientador

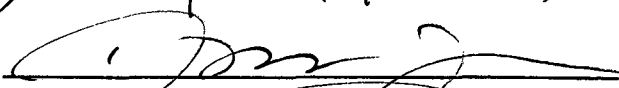


Prof. Dr. Dachamir Hotza - Coordenador do Programa

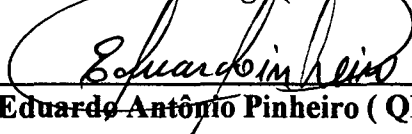
BANCA EXAMINADORA



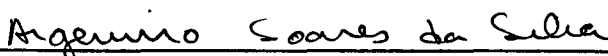
Prof. Dr. Ana Maria Maliska (PGMAT/EMC) - Presidente



Prof. Dr. Alexandre Lago (PGMAT/EMC)



Prof. Dr. Eduardo Antônio Pinheiro (QMC/UFSC)



Prof. Dr. Argemiro Soares da Silva Sobrinho (EMC/UFSC)

*A meu pai Carlos,
minhas irmãs, Adriana, Andréa e Alessandra
e a meus sobrinhos, Lucas e Kamille*

AGRADECIMENTOS

Todos que passam por esta vida, vivem uma história diferente, uns vivem muitos anos, outros nem tanto. Alguns ficam ricos e poderosos, outros, nascem ricos ou poderosos.

Há os que dedicam a vida à religião, procurando Deus, e há também, os que nascem com Deus no coração.

Enfim, cada um vive o seu momento em busca de seus sonhos e aprende com o mundo, através dos obstáculos que lhe são impostos.

Inicialmente, durante nosso aprendizado, o tato, a visão, paladar, audição e olfato nos são apresentados, depois, já conhecendo a nós mesmos, passamos a ter conhecimento e a nos relacionar com o mundo e às pessoas que nos cercam.

Nosso carácter, modo de vida e personalidade são influenciados diretamente pelas pessoas, com as quais nos relacionamos durante toda nossa vida.

A essas pessoas, que participaram da construção de meu carácter e aprendizado, e também, a todas as pessoas que diretamente ou indiretamente, tiveram participação na concepção deste trabalho, quero agradecer do fundo de meu coração e compartilhar essa alegria de mais uma etapa cumprida.

Especialmente a meu pai, Carlos Manuel Cancela da Cruz, e em memória a minha mãe, Mara do Rocio Cancela da Cruz, os quais, mostraram-me o verdadeiro significado das palavras; honestidade, bondade, amor, esperança e humildade.

A minhas irmãs, Adriana, Andréa e Alessandra, e também ao meu avô, João da Cruz, e toda minha família, pelo apoio e incentivo.

A meu primo, Márcio da Cruz, que indiretamente me motivou a morar em Florianópolis, ao me proporcionar um novo estilo de vida, e a minha prima, Mariane da Cruz, pelo ensinamento de língua estrangeira.

A todos meus amigos de Curitiba, que sempre demonstraram ter saudades e companheirismo a cada vez que estive visitando minha cidade natal.

Ao professor César Lúcio Molitz Allenstein, que sem saber, mostrou-me as verdadeiras maravilhas da área científica, incentivando-me a seguir este caminho.

Ao meu orientador, professor Carlos Viana Speller, pela amizade, disposição e confiança durante todas as etapas deste trabalho, e também pelo aprendizado que me proporcionou durante estes dois anos.

Ao professor Marcelo Juni, pelas idéias e discussões de problemas operacionais.

Ao professor Eduardo Antônio Pinheiro, pelo ensinamentos de Química e pela participação na banca examinadora.

Ao professor Dachamir Hotza, coordenador do programa, e a Rosângela Márcia Livramento Dutra, chefe da seção de expediente do pmat, pela amizade e apoio.

A meus amigos de laboratório, Jorge Magner, Armando Sarmiento, Eloisa R. T. Silva, Maria A. dos Santos, Carlos A. Queiroz, Henrique C. Pavanati, Rodrigo Perito, Alexandre Casaril e Matheus P. Neivock entre outros, pelo companheirismo, apoio e ensinamentos.

A meus amigos, Popey, Ira, Toquinha, Gular, Beiramar, Madeira, Dani, Goiaba, Magoo, Batatinha, Fred e Betora, os quais foram minha família, enquanto estive morando em Florianópolis.

À Capes e a UFSC, pelo suporte financeiro.

À Deus por ter colocado todos estas pessoas em minha vida.

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1 - ASPECTOS TEÓRICOS

| | | |
|------------|---|----|
| 1.1 | TECNOLOGIA DO PLASMA | 02 |
| 1.2 | TIPOS DE DESCARGAS ELÉTRICAS | 02 |
| 1.2.1 | DESCARGA LUMINESCENTE ANORMAL | 04 |
| 1.2.2 | REGIÃO CATÓDICA | 05 |
| 1.2.3 | REGIÃO LUMINESCENTE | 07 |
| 1.2.4 | REGIÃO ANÓDICA | 07 |
| 1.2.5 | DESCARGA DE CORRENTE CONTÍNUA PULSADA | 08 |
| 1.3 | DIAGNÓSTICO DE PLASMA | 09 |
| 1.4 | ESPECTROMETRIA DE MASSA | 09 |
| 1.4.1 | ESPECTRÔMETRO DE MASSA | 10 |
| 1.4.2 | FONTE DE ÍONS | 11 |
| 1.4.3 | IONIZAÇÃO E FRAGMENTAÇÃO | 13 |
| 1.4.4 | ANALISADOR TIPO QUADRPOLAR | 15 |
| 1.4.5 | ESPECTRO DE MASSA | 16 |
| 1.5 | TECNOLOGIA DE VÁCUO | 18 |
| 1.5.1 | TEORIA CINÉTICA DOS GASES | 18 |
| 1.5.2 | FLUXO DO GÁS | 20 |
| 1.6 | METALURGIA DO PÓ | 22 |
| 1.7 | MOLDAGEM DE PÓS POR INJEÇÃO (M.P.I.) | 23 |
| 1.7.1 | OBTENÇÃO DE PÓS | 24 |
| 1.7.2 | LIGANTE | 24 |
| 1.7.3 | MISTURA | 25 |
| 1.7.4 | GRANULAÇÃO | 26 |
| 1.7.5 | INJEÇÃO | 26 |
| 1.7.6 | EXTRAÇÃO DO LIGANTE | 27 |
| 1.7.7 | SINTERIZAÇÃO | 28 |
| 1.8 | POLÍMEROS | 29 |
| 1.8.1 | CLASSIFICAÇÃO DOS POLÍMEROS | 31 |
| 1.8.2 | POLÍMEROS UTILIZADOS NA M.P.I. | 32 |

CAPÍTULO 2 - MATERIAL E MÉTODOS

| | | |
|--------------|---|-----------|
| 2.1 | DESCRIÇÃO DO APARATO EXPERIMENTAL | 34 |
| 2.2 | REATOR DE PLASMA | 35 |
| 2.2.1 | ELETRODOS (CÁTODO / ÂNODO) | 36 |
| 2.3 | ESPECTRÔMETRO DE MASSA | 37 |
| 2.3.1 | CALIBRAÇÃO DO ESPECTRÔMETRO | 39 |
| 2.3.2 | LIMPEZA DO ESPECTRÔMETRO | 42 |
| 2.4 | OBTENÇÃO DAS AMOSTRAS | 43 |
| 2.4.1 | MISTURA E GRANULAÇÃO | 43 |
| 2.4.2 | INJEÇÃO | 44 |
| 2.4.3 | EXTRAÇÃO DA PARAFINA | 44 |
| 2.4.4 | EXTRAÇÃO DO POLIPROPILENO POR PLASMA | 45 |
| 2.5 | CARACTERIZAÇÃO DOS ESPECTROS | 46 |
| 2.6 | INCERTEZA NAS MEDIDAS | 47 |

CAPÍTULO 3 – RESULTADOS

| | | |
|------------|---|-----------|
| 3.1 | ESPECTROS DE MASSA | 48 |
| 3.2 | INTENSIDADE DOS PICOS | 51 |
| 3.3 | EVOLUÇÃO DO PICO 16, METANO (CH₄⁺) | 52 |

CAPÍTULO 4 – DISCUSSÕES

| | | |
|------------|---|-----------|
| 4.1 | ORIFÍCIO / CAPILAR | 55 |
| 4.2 | DEGRADAÇÃO TÉRMICA DO POLIPROPILENO | 55 |
| 4.3 | MECANISMO DA DEGRADAÇÃO TÉRMICA DO POLIPROPILENO | 59 |
| 4.4 | MECANISMO DE FORMAÇÃO DO METANO | 60 |
| 4.5 | EVOLUÇÃO DO METANO | 63 |

CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES

| | |
|---|-----------|
| CONCLUSÕES | 64 |
| REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 65 |
| APÊNDICE A - TECNOLOGIA DE VÁCUO | 70 |
| APÊNDICE B - METALURGIA DO PÓ | 71 |

LISTA DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| Figura 1 - Curva da tensão em função da corrente para uma descarga c.c..... | 03 |
| Figura 2 - Esquema experimental da Descarga Anormal | 04 |
| Figura 3 - Estrutura da região catódica | 06 |
| Figura 4 - Gráfico da potência aplicada ao plasma x tempo | 08 |
| Figura 5 - Esquema do espectrômetro de massa | 10 |
| Figura 6 - Curva da efic. de ionização x energia do elétron, p/ uma esp. química arbitrária | 12 |
| Figura 7 - Curva da eficiência de ionização versus energia do elétron para diferentes gases | 13 |
| Figura 8 - Analisador quadrupolar | 15 |
| Figura 9 - Espectro de massa de um mistura gasosa | 16 |
| Figura 10 - Etapas da metalurgia do pó | 22 |
| Figura 11 - Etapas da moldagem de pós por injeção. | 23 |
| Figura 12 - Mero Etileno | 30 |
| Figura 13 - Mero, Estireno e Butadieno | 30 |
| Figura 14 - Mero Etileno | 32 |
| Figura 15 - Mero Propileno | 33 |
| Figura 16 - Representação esquemática do equipamento, reator e espectrômetro de massa | 35 |
| Figura 17 - Representação esquemática, cátodo-ânodo confinado | 36 |
| Figura 18 - Foto de uma descarga em cátodo – ânodo confinado | 36 |
| Figura 19 - Espectro de massa residual a pressão de 2×10^{-6} Torr | 38 |
| Figura 20 - Representação da adaptação do espectrômetro de massa no reator de plasma | 38 |
| Figura 21 - Espectro residual da câmara do espectrômetro a pressão de 2×10^{-6} Torr | 40 |

| | |
|---|----|
| Figura 22 - Espectro padrão do metano a pressão de 2×10^{-5} Torr | 41 |
| Figura 23 - Espectro de massa com má resolução, mostra alguns picos sobrepostos | 42 |
| Figura 24 - Misturador Haake | 43 |
| Figura 25 - Injetora Arburg 320 S | 44 |
| Figura 26 - Bancada experimental, reator e espectrômetro de massa | 45 |
| Figura 27 - Espectros de massa para um fluxo de hidrogênio de $200 \text{ cm}^3/\text{min}$ | 48 |
| Figura 28 - Espectros de massa para um fluxo de hidrogênio de $100 \text{ cm}^3/\text{min}$ | 49 |
| Figura 29 - Espectro de massa a $300 \text{ }^\circ\text{C}$ com fluxo de hidrogênio de $200 \text{ cm}^3/\text{min}$ | 50 |
| Figura 30 - Evolução do pico $m/z = 16$ e da temperatura, para um fluxo de $200 \text{ cm}^3/\text{min}$ | 53 |
| Figura 31 - Evolução do pico $m/z = 16$ e da temperatura, para um fluxo de $100 \text{ cm}^3/\text{min}$ | 53 |
| Figura 32 - Evolução do pico $m/z = 26$ e da temperatura para um fluxo de $200 \text{ cm}^3/\text{min}$ | 54 |
| Figura 33 - Evolução do pico $m/z = 26$ e da temperatura para um fluxo de $100 \text{ cm}^3/\text{min}$ | 54 |
| Figura 34 - Esp. de massa da degrad. térmica do pp. a $460 \text{ }^\circ\text{C}$, obtida por Bockhorn H | 56 |
| Figura 35 - Evol. da Int. da Banda CH x tempo da degrad. do pp. obtido por Santos M.A | 57 |
| Figura 36 - Evol. pico 16 p/ um fluxo de $200 \text{ cm}^3/\text{min}$ em H_2 , tempo total p/ remoção do pp ... | 57 |
| Figura 37 - Perda de massa x temp. na extração pp.(r. de plasma, forno) Gutiérrez J. A. E..... | 58 |
| Figura 38 - Evolução da intensidade do pico $m/z = 16$ (metano) em função da temperatura | 58 |
| Figura 39 - Mecanismo radicalar da degradação térmica do pp. segundo Bockhorn | 59 |
| Figura 40 - Mero Estireno | 71 |
| Figura 41 - Mero Cloreto de vinila | 72 |
| Figura 42 - Mero Álcool Vinílico | 73 |
| Figura 43 - Mero Acetato de Vinila | 73 |
| Figura 44 - Mero Acetaldeído | 73 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|--|----|
| Tabela 1 - Número de Knudsen | 20 |
| Tabela 2 - N° de Knudsen p/ alguns valores de pressão c/ dim. caract. do canal de 300 mm | 21 |
| Tabela 3 - Condutância (F) de diferentes gases, através de um tubo de 17 mm de comp. | 21 |
| Tabela 4 - A matéria prima e os métodos para produção de pós | 24 |
| Tabela 5 - Espectro padrão da água | 39 |
| Tabela 6 - Espectro padrão do metano | 41 |
| Tabela 7 - Composição da massa de injeção | 43 |
| Tabela 8 - Intensidades corrigidas dos picos, para um fluxo de 200 cm ³ /min | 51 |
| Tabela 9 - Intensidades corrigidas dos picos, para um fluxo de 100 cm ³ /min | 52 |
| Tabela 10 - Formação do metano a partir do radical metil CH ₃ • | 61 |
| Tabela 11 - Formação do metano a partir do radical metileno CH ₂ •• | 61 |
| Tabela 12 - Formação do metano a partir do radical etil C ₂ H ₅ • | 61 |
| Tabela 13 - Formação do metano a partir do radical carbono C | 61 |
| Tabela 14 - Formação do metano a partir do radical alil C ₃ H ₅ • | 62 |
| Tabela 15 - Formação do metano a partir do molécula propino C ₃ H ₄ | 62 |
| Tabela 16 - Formação do metano a partir da molécula do etileno C ₂ H ₄ | 62 |
| Tabela 17 - Formação do metano a partir da molécula do etano C ₂ H ₆ | 62 |
| Tabela 18 - Formação do metano a partir da molécula do acetileno C ₂ H ₂ | 62 |

RESUMO

Nas últimas três décadas, a metalurgia do pó, principalmente a moldagem de pós por injeção, teve um crescimento acelerado. A tecnologia tem sido muito difundida em escala industrial nos EUA, Europa e Japão, principalmente na indústria automobilística.

Apesar de haverem muitos estudos dedicados a esta área, poucas mudanças surgiram nas etapas do processo (mistura, granulação, injeção, extração e sinterização). Entre elas as que receberam maior atenção, por serem as mais complexas, foram a extração do ligante e a sinterização.

Hoje sabe-se que tais etapas podem ser realizadas em um único equipamento, utilizando-se a tecnologia do plasma, uma técnica inovadora para a fabricação de componentes produzidos a partir de materiais particulados.

O presente trabalho, tem como interesse principal a implementação da técnica de espectrometria de massa, para o monitoramento dos resíduos eliminados durante a extração do ligante por descargas elétricas em atmosfera de hidrogênio. Procurando validar a técnica, através da detecção de metano formado durante o processo e verificar se tal espécie química, pode funcionar como sensor para caracterizar o processo.

ABSTRACT

On the last three decades, powder metallurgy, especially powder injection molding, had a fast growth. The technology has been spread in industrial scale in USA, Europe and Japan, especially in automobile industry.

Although it has been several studies devote on this area, a few changes happened on the stages of the process (mixture, granulation, injection, debinding and sintering). Because they are more complex the debinding and sintering received more attention.

Nowadays it is known that these stages can be carried out in only one experimental setup, using plasma technology.

The main purpose of the current essay is to monitor residuous waste that is eliminated during the debinding by dc electrical discharge in a hydrogen atmosphere, detecting methane which is formed during the process, not only trying to consolidate the technique, but also checking if such chemical reaction can be used as a sensor for the characterization of the process.

INTRODUÇÃO

A moldagem de pós por injeção, por se tratar de um processo de fabricação muito econômico na produção seriada de peças com geometria complexa, tem sido muito empregada na indústria.

O processo consiste basicamente em uma mistura de pó metálico ou cerâmico com uma mistura de ligantes e aditivos, que é granulada, e posteriormente moldada através da injeção em matriz, sofre a retirada do polímero e é sinterizado. No entanto, a técnica, apesar do fácil controle dimensional, automatização e versatilidade na geometria dos componentes a se produzir, ainda encontra-se em aperfeiçoamento.

Uma alternativa encontrada para se otimizar o processo, é o tratamento superficial por plasma.

A tecnologia do plasma constitui uma técnica inovadora no processo de moldagem de pós por injeção, principalmente na retirada do polímero e na sinterização. Embora este processo já esteja em fase de implementação industrial, e apresente ótimos resultados, pouco se conhece sobre os mecanismos envolvidos em seu funcionamento.

Mecanismos, os quais, podem ser estudados através das várias ferramentas de diagnóstico para descargas elétricas em gases moleculares, como por exemplo, a espectrometria de massa, espectroscopia passiva ou de emissão e espectroscopia ativa.

A presente dissertação de mestrado visa estudar a viabilidade de se utilizar a técnica de espectrometria de massa, no estudo das espécies químicas liberadas durante a extração do ligante (debinding).

Uma tarefa simples, se não fosse por um complicador. A contaminação do instrumento de espectrometria de massa pelos produtos da degradação do polímero.

Na literatura, são poucos os trabalhos publicados sobre a degradação de polímeros, utilizando esta técnica para diagnóstico. Entre os encontrados, pode-se citar o trabalho de Bockhorn H. (1999), que utiliza um espectrômetro de massa na análise do polipropileno degradado termicamente e o publicado por Guddeti R. R. (2000), no qual, se faz o estudo da degradação do polipropileno por plasma indutivo.

A técnica utilizada neste trabalho é validada através da detecção de espécies químicas liberadas durante o processo estudado, como, por exemplo, o metano.

ASPECTOS TEÓRICOS

1.1 - TECNOLOGIA DO PLASMA

Segundo Chapman (1980), plasma é “um gás parcialmente ionizado, constituído de igual número de cargas positivas e negativas, além de um grande número de espécies neutras”. Isto significa dizer que uma fração dos átomos e moléculas é ionizada, e que estes íons, elétrons, átomos e moléculas ionizadas do gás, coexistem na câmara de plasma.

A aplicação de descargas elétricas em gases moleculares visando a produção de um plasma tem sido muito utilizada em diversos ramos da indústria. Os princípios físicos dessas descargas, embora complexos devido ao grande número de reações químicas, têm sido a fonte de motivação de muitos trabalhos. As tentativas de modelação, ainda que preliminares, são indispensáveis para otimização dos processos. Este estudo apresenta uma breve descrição das principais características da descarga elétrica Anormal de corrente contínua, dando ênfase na importância da composição química na reatividade do plasma.

1.2 - TIPOS DE DESCARGAS ELÉTRICAS

As descargas elétricas são geralmente obtidas pela aplicação de uma diferença de potencial entre dois eletrodos num sistema fechado a baixa pressão. Uma descrição completa dos vários tipos de descargas elétricas, envolve uma série de conceitos e definições que extrapolam os objetivos deste trabalho. Para tanto, limitaremos-nos a fornecer apenas algumas informações que são indispensáveis para compreender a aplicação neste trabalho.

Segundo a forma de corrente elétrica com que as descargas são geradas, temos: descargas de corrente contínua, pulsada, rádio frequência (RF), microondas, entre outras. O campo elétrico produzido pela aplicação de uma diferença de potencial entre os eletrodos é utilizado para transferir energia para o gás.

As descargas de corrente contínua são de vários tipos, chamados de “regime” e dependem das condições de tensão e corrente. A figura 1 representa a curva característica da tensão em função da corrente para uma descarga de corrente contínua (c.c.).

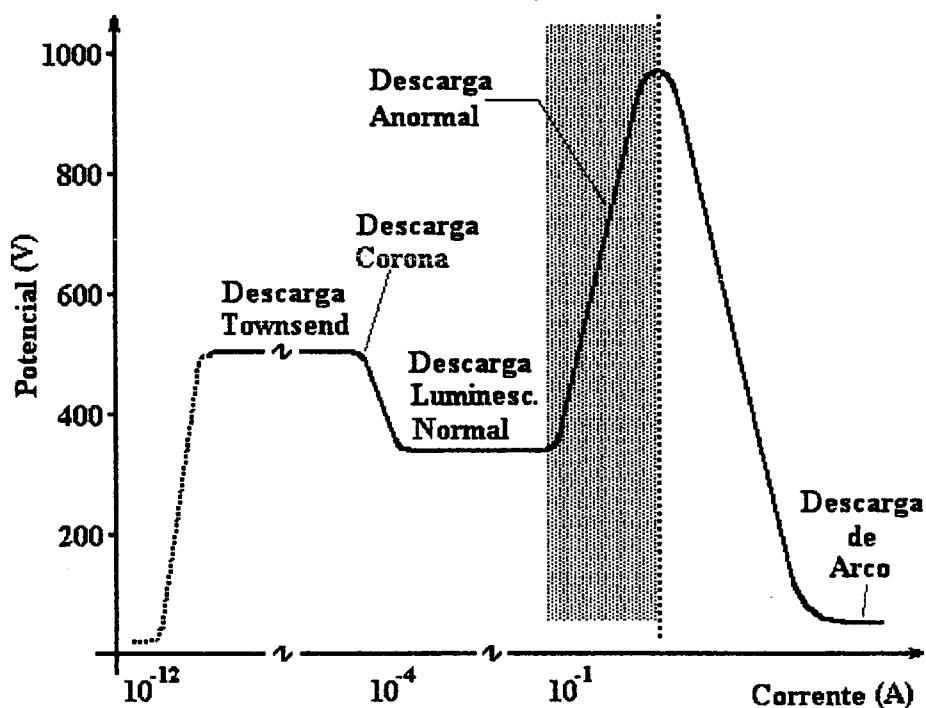


Figura 1 - Curva da tensão em função da corrente para uma descarga c.c. (RAISER, Y.)

As descargas de Townsend e de Corona são de baixa corrente e conseqüentemente não envolvem totalmente o cátodo. Este é um dos motivos pelo qual estas descargas não são usadas em processos tais como a nitretação e debinding.

A descarga luminescente Normal, embora seja estável e apresente um aumento da corrente sem variação da tensão, também não envolve totalmente o cátodo, o que torna o tratamento não uniforme. O aumento da corrente se dá devido ao aumento da área recoberta pela descarga, até chegar ao início do regime Anormal.

A região luminescente Anormal é a mais indicada para ser usada no processo de debinding, pois nesta região a voltagem e a corrente aumentam simultaneamente e o cátodo é completamente envolto pela descarga. Estas características permitem uma boa uniformidade no aquecimento da amostra e o controle da descarga.

Considerando os objetivos deste trabalho, somente a descarga luminescente Anormal será detalhada plenamente.

1.2.1 - DESCARGA LUMINESCENTE ANORMAL

A principal característica que pode-se verificar em uma descarga Anormal é que a tensão e a corrente não são independentes, apresentando semelhança (corrente x tensão) à maioria dos resistores ôhmicos.

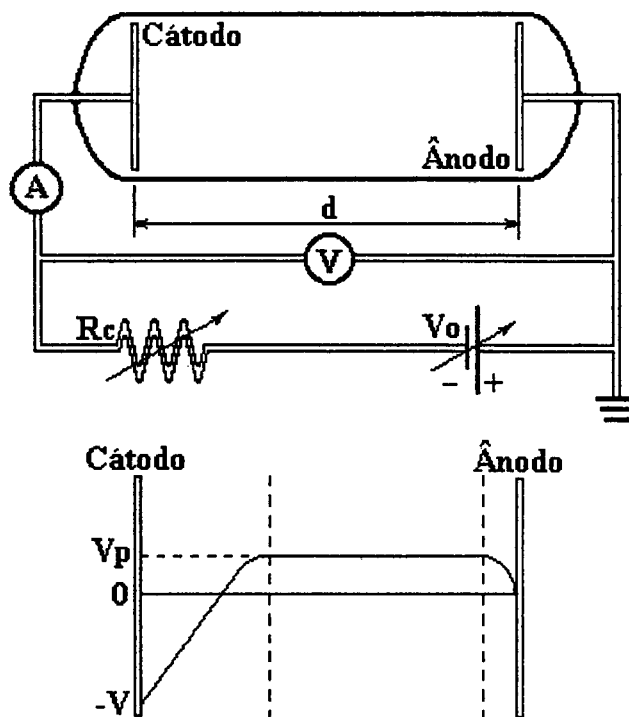


Figura 2 – Esquema experimental da Descarga Anormal (CHAPMAM, B.).

d – distância entre os eletrodos; V_p – potencial no plasma

Um esquema experimental para se obter este tipo de descarga bem como a distribuição do potencial do plasma entre dois eletrodos (ânodo e cátodo), está representado na figura 2.

Deve-se salientar que tal montagem deve ter a dimensão d (distância entre os eletrodos) pequena o suficiente, de maneira que não permita a formação da coluna positiva. Outra maneira de garantir a não formação da coluna positiva, é trabalhar com tensões baixas, por exemplo 600 V, a pressões na ordem de 3 torr (RAYZER, Y.).

A descarga luminescente Anormal envolve totalmente o cátodo, produzindo um bombardeamento uniforme e, conseqüentemente, um aquecimento uniforme. Pode-se verificar que neste esquema o ânodo está aterrado, apresentando um potencial nulo, que é responsável pela queda de tensão entre a região anódica e a região de plasma (região de luz negativa), já que o potencial no plasma (V_p) é constante e o mais positivo da descarga. Outra queda de potencial observada é na bainha catódica, entre a região catódica e a região do plasma, apresentando uma queda de potencial $V+V_p$. Pode-se concluir, portanto, que as regiões que apresentam campos elétricos são as bainhas catódica e anódica (CHAPMAM, B.).

1.2.2 - REGIÃO CATÓDICA

É a região que apresenta maior queda de potencial, entre o eletrodo e a região luminescente. Esta queda de potencial faz com que os íons positivos produzidos na região luminescente sejam acelerados em direção ao cátodo, onde colidem arrancando elétrons, chamados elétrons secundários. Tais elétrons são os principais responsáveis na manutenção da descarga (CHAPMAM, B.).

O número de elétrons ejetados por partícula incidente é chamado de coeficiente de elétrons secundários ou rendimento.

Os elétrons secundários recebem energia cinética, devido à queda de potencial no cátodo, que faz com que eles sejam acelerados em direção à região luminescente.

Como a região catódica apresenta pequena densidade de átomos e moléculas e os elétrons atingem grandes velocidades, a seção de choque fica reduzida, apresentando pouca ionização nesta região. Por isso, tal região apresenta-se escura.

Os elétrons acelerados vão em direção à região luminescente, onde colidem com as moléculas do gás ionizando-as. Por sua vez, os íons produzidos são acelerados em direção ao cátodo, e durante o percurso, colidem com moléculas ou átomos neutros, trocando sua carga com os mesmos e produzindo, dessa forma, neutros rápidos, que podem, assim como os íons, contribuir para aquecer o cátodo.

A região catódica pode ser dividida em três partes, conforme pode ser visto na figura 3.

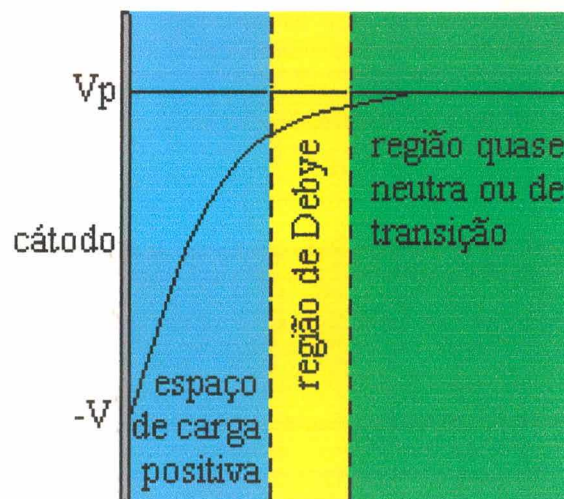


Figura 3 - Estrutura da região catódica (CHAPMAM, B.).

A região chamada de *quase neutra* tem um campo elétrico fraco que aumenta a velocidade dos íons antes que eles entrem na bainha e, em consequência, aumenta a corrente da descarga.

Região de *Debye*, nesta região a densidade eletrônica torna-se desprezível rapidamente. Já no *espaço de carga positiva*, os íons são acelerados em direção ao cátodo e os elétrons secundários ganham alta energia antes de entrar na região luminescente.

1.2.3 - REGIÃO LUMINESCENTE

É uma região equipotencial, que pode alcançar dimensões grandes (5 a 10 cm) à pressão baixa, diminuindo quando a pressão aumenta.

Nesta região existem elétrons de diversas energias, elétrons com alta energia (elétrons secundários) provenientes da região catódica, elétrons com baixa energia resultantes de colisões ionizantes na região luminescente e elétrons termalizados com energia muito maior do que a dos elétrons produzidos pelas colisões ionizantes.

Na região luminescente é onde ocorre a maior parte da ionização do plasma. Estas ionizações se devem à grande quantidade de elétrons secundários provenientes da bainha catódica. Os elétrons arrancados do cátodo são acelerados e chegam a região luminescente. Ao atravessarem esta região, colidem com moléculas, transferindo sua energia e gerando excitação e ionização do gás. Devido à alta ionização, esta região apresenta uma grande luminosidade.

O gás ionizado nesta região é uma mistura de elétrons, íons e partículas neutras que, com esta distribuição uniforme de cargas positivas e negativas, torna o campo elétrico nulo. Portanto, o potencial do plasma (V_p) nesta região é aproximadamente constante.

1.2.4 - REGIÃO ANÓDICA

Na região anódica, o potencial decresce de V_p até zero. Da mesma forma que nas proximidades do cátodo existe uma região com algumas características específicas, na região do ânodo existe a região denominada de anódica. Esta região é semelhante a região catódica na sua estrutura (CHAPMAM, B.; RAIZER, Y.). No entanto a queda de potencial é muito menor e sua espessura também, contribuindo muito pouco na manutenção da descarga. Desta forma, encontram-se nesta região, íons e elétrons energéticos da região luminescente, além de elétrons secundários da região catódica que atravessam a região luminescente sem perder a totalidade da sua energia cinética.

1.2.5 - DESCARGA DE CORRENTE CONTÍNUA PULSADA

É um tipo de descarga que durante um certo momento (tempo ligado) fornece a potência total da fonte aos eletrodos do sistema e em outro momento (tempo desligado) faz com que a potência entre os eletrodos seja mínima, aproximadamente 10 V, mantendo este ciclo durante todo o processo. Isto faz com que se tenha sempre a mesma polaridade no circuito e, a descarga, o mesmo comportamento de uma descarga de corrente contínua (GRÜN, R.).

Se o pulso tem a forma de onda quadrada (figura 4), é possível alcançar diretamente o regime de descarga Anormal, essencial para o processo, pois permite que todo cátodo seja recoberto pela descarga obtendo um aquecimento uniforme.

O comprimento dos pulsos deve ter tempo menor que o tempo necessário para que a descarga entre em regime de arco, este tempo é tipicamente da ordem de 100 μs ; já o tempo sem tensão deve ser suficientemente curto de maneira que permita o reinício da descarga, no máximo 300 μs .

Com a variação do tempo ligado e desligado pode-se controlar com facilidade a potência transferida ao plasma e, por conseqüência, a temperatura.

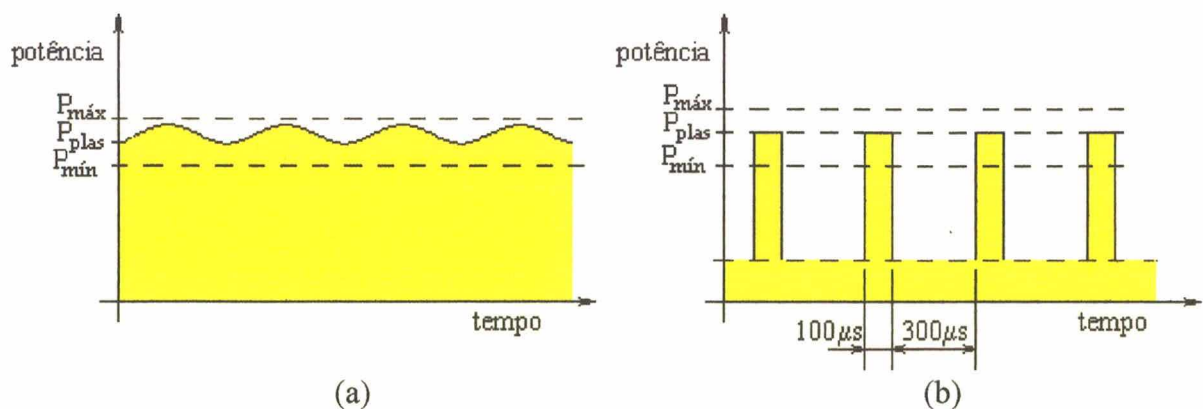


Figura 4 - Gráfico da potência aplicada ao plasma x tempo (GRÜN, R.).

(a) corrente contínua; (b) corrente contínua pulsada

1.3 - DIAGNÓSTICO DE PLASMA

As técnicas mais comuns usadas em análise molecular são a espectroscopia ótica, ressonância magnética nuclear e a espectrometria de massa. Todas elas possuem o mesmo princípio básico, isto é, todas são baseadas no princípio da excitação da molécula à partir do estado fundamental por absorção de radiação eletromagnética.

A espectrometria de massa é uma poderosa técnica analítica usada para identificar compostos gasosos desconhecidos, para quantificar aqueles que são conhecidos e para elucidar as propriedades químicas das moléculas. Os compostos podem ser identificados a concentrações muito baixas (aproximadamente uma parte em 10^{12}) em misturas quimicamente complexas. A espectrometria de massa fornece informações valiosas a uma larga faixa de profissionais, tais como biólogos, médicos, astrônomos, físicos, químicos, etc.

1.4 - ESPECTROMETRIA DE MASSA

A espectrometria de massa é uma técnica utilizada nas análises químicas de constituintes e traços em amostras gasosas. É uma técnica capaz de obter informações sobre: a composição elementar das amostras analisadas; a estrutura das moléculas orgânicas, inorgânicas e biológicas; a composição qualitativa e quantitativa das misturas complexas e a estrutura e composição de amostras sólidas (ADAMS, F.).

A principal vantagem que a espectrometria de massa pode apresentar, é que, através dela, é possível estudar as espécies neutras, que é de interesse neste trabalho, tanto estáveis quanto instáveis (fragmentos moleculares e neutros excitados) e carregadas (íons positivos e negativos) presentes no meio analisado.

Embora esta técnica permita uma grande variedade de estudos e sua utilização seja cada vez maior, muitos trabalhos têm sido realizados no sentido de mostrar os problemas que a mesma pode apresentar.

1.4.1 – ESPECTRÔMETRO DE MASSA

Um espectrômetro de massa é um aparelho cuja função básica é identificar a razão massa/carga das espécies químicas presentes na amostra analisada. Para isso, é necessário, ionizar as moléculas, no caso, espécies químicas do plasma, por impacto eletrônico em uma fonte de íons, separar tais íons de acordo com a razão massa/carga (m/z) e registrar o número relativo dos diferentes íons produzidos (PRICE, D.).

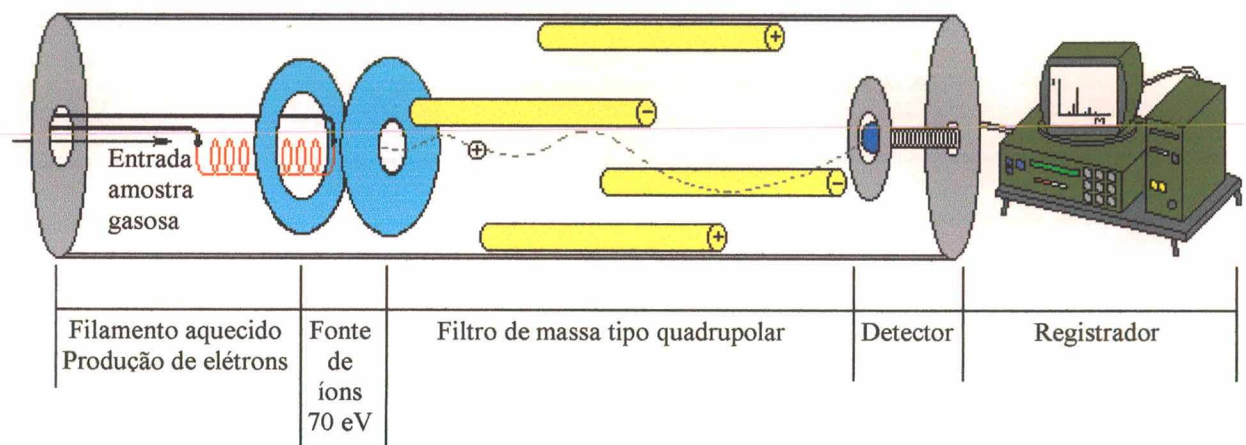


Figura 5 - Esquema do espectrômetro de massa

De uma maneira geral, o espectrômetro de massa do tipo quadrupolar, pode ser representado através do esquema mostrado na figura 5. A função de cada item está descrita abaixo:

Filamento aquecido – Tem como função produzir elétrons, que são acelerados na fonte de íons com uma energia de 70 eV e, por impacto eletrônico com as moléculas do gás a ser analisado, produz íons.

Fonte de íons – possui a função de ionizar as partículas neutras, provenientes da amostra que será analisada, através do bombardeamento de elétrons energéticos liberados do filamento.

Analizador ou filtro de massa – os íons produzidos na fonte de íons são acelerados e focalizados na entrada do filtro de massa, o qual faz a determinação da razão massa/carga (m/z), filtrando os íons de acordo com o valor desta razão.

Detector e registrador – o feixe iônico é coletado pelo detector (em geral do tipo Faraday, ou multiplicador de elétrons) emitindo um sinal de corrente elétrica que é recebido pelo registrador, onde a informação é então armazenada. Mais comumente, essas informações são apresentadas na forma de espectros de intensidade de corrente versus a razão massa/carga. O espectro de massa mostra quais as razões m/z estão presentes na descarga analisada.

Na fonte de íons podem ocorrer ionizações simples, duplas ou fragmentação de moléculas. Porém, predominam as ionizações simples. Desta forma, o valor de z quase sempre é igual a um e, portanto, a razão m/z corresponde à massa, em unidades de massa atômica (u), das moléculas neutras extraídas do plasma ou dos fragmentos dessas moléculas.

1.4.2 - FONTE DE ÍONS

O método de ionização por impacto eletrônico consiste na ionização de moléculas através do bombardeamento por elétrons acelerados através de uma diferença de potencial entre o filamento e o eletrodo coletor de elétrons. Quando um elétron acelerado atinge uma molécula neutra do gás a ser analisado, com energia suficiente para arrancar um elétron da espécie neutra, produz um íon positivo (DAVIS, R.). A equação que descreve o processo de ionização pode ser vista abaixo:



e_i^- - elétron incidente; e_r^- - elétron removido; M - molécula neutra; M^+ - íon molecular

O potencial entre o filamento e o eletrodo coletor, dependendo do equipamento, pode ser variado, mas usualmente é mantido a 70 volts produzindo elétrons com energia de 70 eV.

Os elétrons possuem energia média de 70 eV, pois de acordo com as figuras 6 e 7 (curvas de probabilidade de ionização simples dos gases), observa-se que entre aproximadamente 50 eV e 120 eV existe um largo patamar, o que permite que a eficiência de ionização praticamente não seja afetada para pequenas variações de energia do feixe de elétrons, resultando simultaneamente em maior reprodutibilidade do espectro e sensibilidade do instrumento.

A pressão na fonte de ionização deve ser no máximo de 10^{-4} Torr e o tempo de residência do íon deve ser de aproximadamente 10^{-6} segundos. Isso, por que as colisões entre íons, e entre íons e moléculas no interior da câmara do espectrômetro, devem ser evitadas para que eles não sofram alterações (reações) antes de serem analisados. Portanto o livre caminho médio das moléculas ou dos íons entre duas colisões sucessivas deve ser maior do que as dimensões características da câmara do espectrômetro (SPELLER, C.V.).

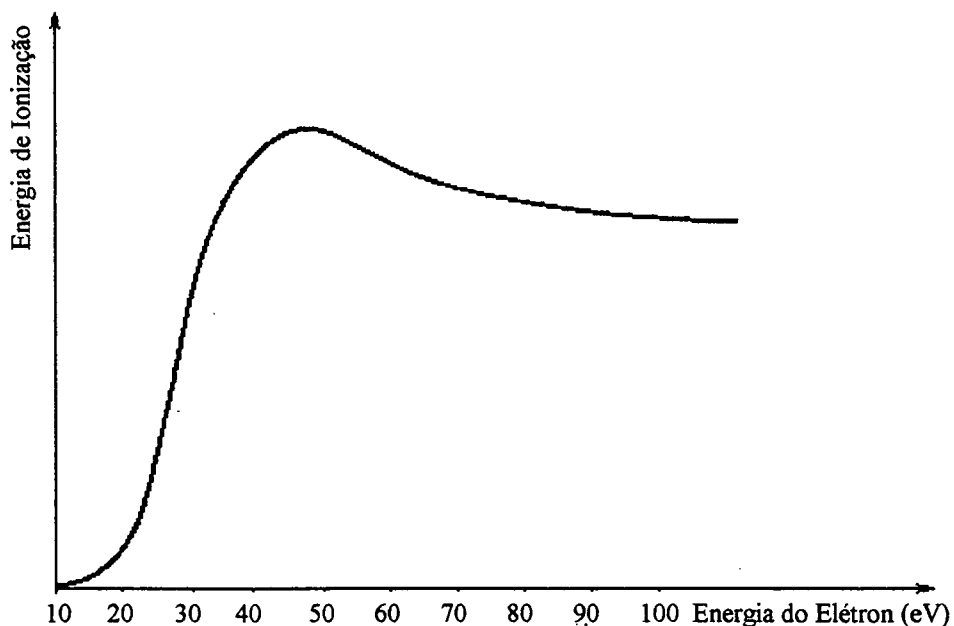


Figura 6 – Curva da eficiência de ionização versus energia do elétron, para uma espécie química arbitrária (DAVIS, R.).

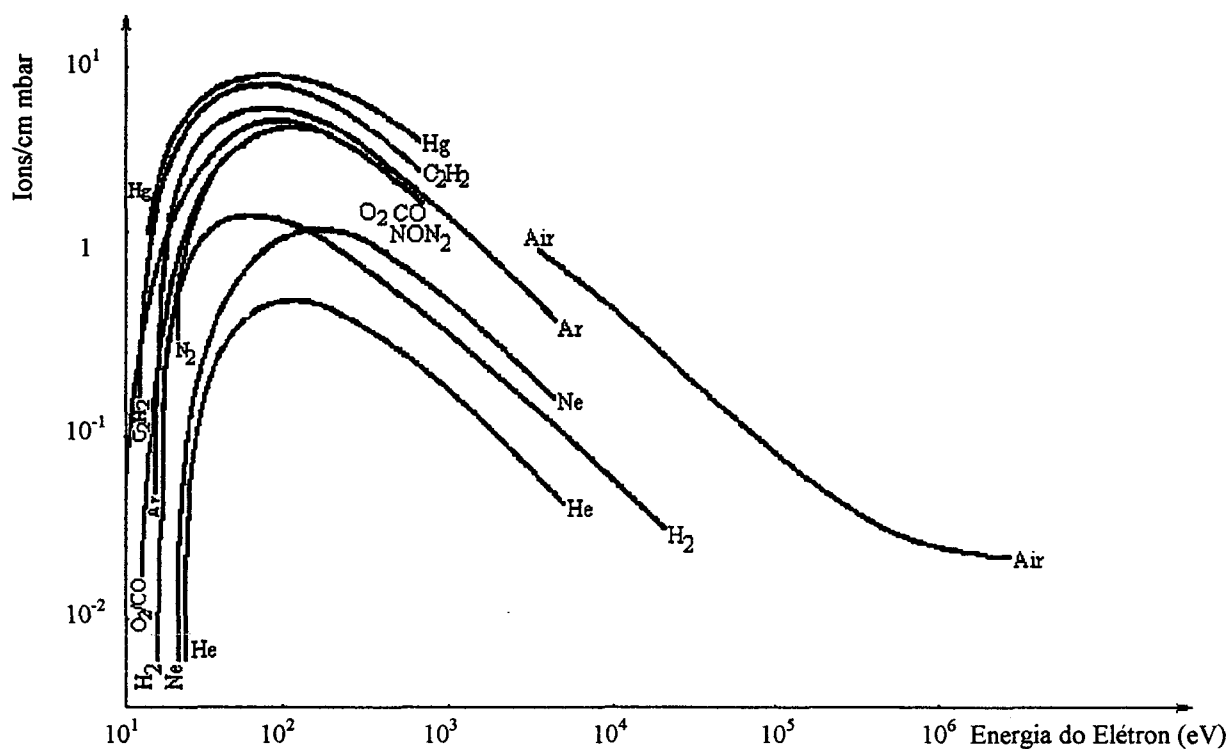


Figura 7 – Curva da eficiência de ionização versus energia do elétron para diferentes gases (DAVIS, R.).

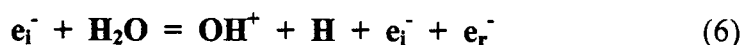
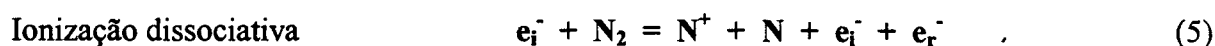
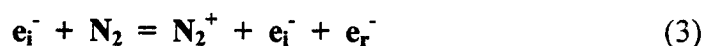
Portanto, pode-se observar que 70 eV são suficientes para remover um elétron da molécula, e ainda excitar o íon formado. Mas, em geral, não são suficientes para produzir uma ionização dupla. Desses 70 eV, apenas uma pequena fração é transferida para molécula. O restante permanece com o elétron, na forma de energia cinética.

1.4.3 - IONIZAÇÃO E FRAGMENTAÇÃO

O bombardeamento eletrônico com energia do elétron de 70 eV faz com que as moléculas do gás a ser analisado fiquem ionizadas. Porém, esta não é a única reação possível produzida com o bombardeamento. Dependendo da energia de ionização da molécula, energia necessária para se arrancar um elétron, pode ocorrer ionização dupla ou mesmo fragmentação da molécula.

Como pode-se verificar na figura 7, a energia de 70 eV é superior à energia necessária para se produzir ionização simples nas moléculas da maioria dos gases. No processo de ionização, uma parte dessa energia é transferida para o íon, que se forma com excesso de energia interna (excitação eletrônica e/ou vibracional e/ou rotacional), esta energia excessiva pode levar o íon a um estado excitado instável propenso à dissociação (fragmentação).

Abaixo, seguem alguns exemplos das possíveis reações que podem ocorrer com o bombardeamento eletrônico:



Existem duas propriedades fundamentais que caracterizam o íon, a massa do íon (m) e a carga (z). Por exemplo, para o íon do metano CH_4^+ .

Como a molécula de metano foi ionizada apenas uma vez, ionização simples, sua carga será 1, portanto o valor de $z = 1$.

A massa da molécula de metano, CH_4 é $m = 16,03130$ u, já a massa do íon CH_4^+ é $m = 16,03128$ u. Uma diferença de apenas 0,00002 tão pequena que apenas espectrômetros muito sensíveis são capazes de detectar. Portanto, para o espectrômetro, a massa da molécula estável é igual à massa do íon. Logo a razão massa/carga do íon de metano será, $m/z = 16/1$.

Outros exemplos:

$$M/z (\text{N}_2^+) = 28 \quad m/z (\text{N}_2^{++}) = 14 \quad m/z (\text{N}^+) = 14 \quad (7)$$

1.4.4 - ANALISADOR TIPO QUADRUPOLO

Após as moléculas do gás a ser analisado, sofrerem ionização, elas são focalizadas na entrada do analisador de massa (quadrupolo), o qual separa cada íon existente em função da razão massa/carga (m/z), filtrando os íons de acordo com o valor desta razão.

O filtro de massa quadrupolar consiste em quatro barras metálicas cilíndricas, dispostas paralelamente, conforme a figura 8.

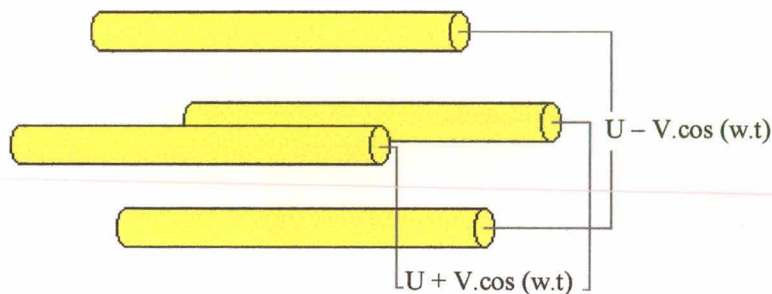


Figura 8 - Analisador quadrupolar

A separação dos íons é feita através da combinação de dois campos elétricos, um contínuo e outro alternado (DAWSON, P.H.). Os íons são introduzidos no analisador com velocidade constante em uma direção paralela às barras metálicas (direção z) e, então, passam a oscilar nas direções x e y . Isto é obtido pela aplicação simultânea da tensão de corrente contínua e da tensão de rádio frequência aos pólos.

Estes campos gerados nas barras, fazem com que ocorra uma “oscilação estável” que permite ao íon passar de um extremo ao outro do quadrupolo sem chocar-se com os pólos. Esta oscilação depende da razão massa/carga do íon e de determinados valores de frequência e tensão contínua e alternada. Assim para certas tensões, apenas os íons com uma determinada razão m/z conseguirão atravessar o analisador. Os demais íons terão oscilações instáveis e chocar-se-ão com os pólos. A varredura de massa é realizada variando-se, simultaneamente, a tensão da radiofrequência e a tensão da corrente contínua, mantendo sua razão constante, assim como a frequência de oscilações.

1.4.5 - ESPECTRO DE MASSA

Um espectro de massa dá informações sobre a estrutura molecular da amostra gasosa analisada. Eles são representados graficamente, de acordo com a intensidade com que os íons são encontrados no gás em função da razão massa/carga do mesmo íon, ou por uma tabela que também contém as intensidades versus a razão m/z (SOUCHET, R.).

Quando o espectro é representado graficamente, a intensidade do íon na amostra gasosa é caracterizada por uma barra vertical ou um pico, onde a altura da barra é proporcional à intensidade (corrente) correspondente ao íon analisado. Para cada íon, a intensidade do pico é proporcional à eficiência de ionização correspondente, e também é proporcional à pressão do gás.

Ao íon de maior intensidade, maior pico, ou pico principal, atribui-se um valor de normalização igual a 100, e aos outros picos (íons do espectro), atribui-se intensidades relativas ao pico principal.

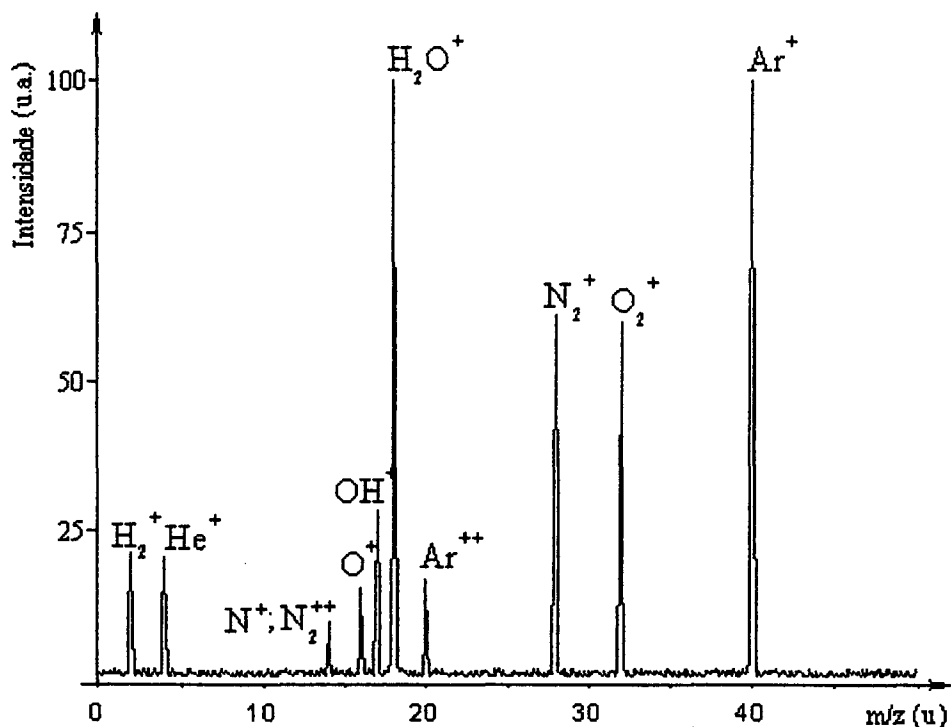


Figura 9 – Espectro de massa de uma mistura gasosa.

Quando a ionização do gás é feita através do impacto eletrônico, com elétrons energizados com 70 eV, obtemos espectros de referência - padrão, os quais podem ser encontrados na literatura. O espectro de referência corresponde à “impressão digital” da molécula (SPELLER, C.V.).

Um exemplo de espectro de massa de uma mistura gasosa, está representado na figura 9. Para este espectro em particular, cada pico corresponde a um íon e, por conseqüência, a uma razão m/z , o qual está identificado individualmente no espectro.

No entanto, nem sempre os espectros são tão simples. Algumas vezes, cada pico observado no espectro de massa, pode corresponder a mais de uma espécie, já que o valor de massa atômica pode ser o mesmo para diferentes moléculas ou fragmentos, ou o pico pode ser formado por espécies iguais, mas de origens diferentes.

Como por exemplo, um íon resultante da fragmentação/ionização, e uma espécie resultante de reações ocorridas no plasma. Para ilustrar este exemplo veja o caso do pico $m/z = 17$ para um gás contendo oxigênio, hidrogênio e água residual. Neste pico pode-se ter presente os íons OH^+ resultante da ionização dissociativa da água na fonte de íons, e também OH^+ proveniente da ionização do radical OH formado a partir de reações no plasma. Se o espectro residual e a mistura gasosa são conhecidos, bem como as proporções entre íon molecular e íon fragmentado, fornecidos pelo aparelho, através de alguns cálculos identifica-se no pico as diferentes intensidades presentes. No caso do pico $m/z = 17$, sabe-se que a intensidade do fragmento OH^+ resultante da ionização dissociativa da água é aproximadamente 27 % da intensidade da molécula da água, $m/z = 18$. Assim, conhecendo-se a intensidade de OH^+ proveniente da dissociação da água o restante da intensidade do pico $m/z = 17$ refere-se à espécie OH^+ formada através de reações no plasma. Este exemplo mostra que a análise dos espectros deve ser realizada com cuidado, para que informações corretas sejam obtidas do estudo.

1.5 - TECNOLOGIA DE VÁCUO

A palavra Vácuo sugere a idéia de espaço vazio. Mas na realidade, um determinado volume diz-se em Vácuo quando a densidade de partículas nele existente é inferior à que se encontra na atmosfera, a pressões e temperaturas normais (DUSHMAN, S.).

Por isso a idéia de espaço vazio está incorreta, uma vez que no referido volume continuam a existir átomos e moléculas, mas em muito menor número.

Quando se trabalha com equipamentos que utilizam baixas pressões, alto-vácuo, algumas prioridades devem ser tomadas para que se possa aproveitar ao máximo o desempenho do bombeamento e a pressão pretendida seja atingida.

Para se fazer vácuo em uma câmara, a tubulação entre a bomba de vácuo e a câmara apresentará uma certa resistência à passagem de gás, determinando, assim, um certo tempo necessário para se atingir a pressão final. Tal tempo vai depender do tipo de bombeamento e dos elementos de conexão utilizados, da limpeza do sistema, vazamentos e outros problemas que eventualmente podem ocorrer.

Portanto quando o problema se refere a fenômenos gasosos, deve-se sempre levar em consideração a tecnologia do vácuo fundamentada pela teoria cinética dos gases.

1.5.1 - TEORIA CINÉTICA DOS GASES

No estudo da termodinâmica clássica, variáveis microscópicas não são envolvidas, pois o estudo baseia-se unicamente em variáveis macroscópicas como a pressão, o volume, a temperatura e a energia interna de um sistema. A análise destas variáveis é feita através de aparelhos que medem seus valores, como no caso do barômetro (pressão) ou do termômetro (temperatura). No estudo da teoria cinética dos gases, o gás é analisado microscopicamente para que se possa entender os verdadeiros significados de sua pressão e de sua temperatura. Nesta análise microscópica, deve-se levar em conta o tipo das moléculas do gás e como elas se movem.

As hipóteses básicas sobre o movimento das moléculas de um gás ideal são definidas na Teoria Cinética dos Gases (LEWIN, G.):

Hipótese 1 - Todo o gás é constituído de um número extremamente grande de moléculas idênticas.

Hipótese 2 - O tamanho de uma molécula é desprezível quando comparado à distância média entre elas. Portanto as moléculas ocupam um volume muito menor do que o volume ocupado pelo gás.

Hipótese 3 - As moléculas estão movendo-se constantemente em todas as direções. Além de se chocarem com as paredes, as moléculas também se chocam entre si constantemente, explicando a capacidade de expansão de um gás.

Hipótese 4 - As forças de interação entre as moléculas são de curto alcance, ou seja, apenas atuam durante as colisões entre elas. As interações interatômicas ocorrem somente quando as moléculas têm entre si uma distância da ordem do tamanho dos átomos e, no gás, a distância entre elas é muito maior. Portanto, estas forças interatômicas podem ser desprezadas.

Hipótese 5 - Tanto as colisões intermoleculares como as colisões das moléculas com as paredes são perfeitamente elásticas. As colisões devem ser elásticas pelo menos em média, pois senão, a pressão de um gás não se manteria constante e iria diminuindo espontaneamente, pouco a pouco.

Estas hipóteses são consideradas no estudo de um gás ideal, para o qual, é válida a lei:

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T \quad (8)$$

Onde: P - pressão; V - volume; n - número de moles; R - constante; T - temperatura do gás.

Apesar de um gás ideal não existir na natureza, todos os gases podem ser considerados como um gás ideal quando sob baixas pressões, pois neste caso, suas moléculas estão bem afastadas umas das outras.

1.5.2 - FLUXO DO GÁS

O fluxo de gás em um tubo pode estar em um estado viscoso, molecular ou em um estado intermediário entre os dois primeiros.

A altas pressões, pressão atmosférica, o livre caminho médio (L.C.M.) entre as moléculas do gás é muito pequeno. Como as moléculas estão umas muito próximas das outras, o fluxo é caracterizado por colisões moleculares, fluxo viscoso.

Se diminuirmos um pouco a pressão de maneira que o livre caminho médio entre as moléculas tenha as dimensões da ordem da câmara de vácuo, este gás se comportará num estado intermediário entre o viscoso e molecular.

Em sistemas de alto-vácuo o livre caminho médio é muito maior que as dimensões da câmara de vácuo, o fluxo é caracterizado por colisões com a parede, fluxo molecular.

Para se determinar qual o tipo de fluxo em um sistema de vácuo utiliza-se o **número de Knudsen**, definido pela razão do Livre Caminho Médio (λ) pela dimensão característica do canal por onde flui o gás “a” (LEWIN, G.).

Para **altas pressões**, o livre caminho médio λ é muito menor que as dimensões do canal, portanto o número Knudsen é pequeno e o fluxo é **Viscoso**.

Para **baixas pressões**, λ é muito maior que as dimensões do canal, portanto o número de Knudsen é grande, não há colisões moleculares e o fluxo é dito **Molecular**.

| Número de Knudsen (λ/a) | Fluxo |
|-----------------------------------|--------------|
| $\lambda/a < 0,01$ | Viscoso |
| $0,01 < \lambda/a < 1,00$ | Em transição |
| $\lambda/a > 1,00$ | Molecular |

Tabela 1 – Número de Knudsen

A tabela 2 apresenta alguns valores para o número de Knudsen referentes ao Livre Caminho Médio (λ) de alguns valores de pressão para uma dimensão característica de 300 mm:

| Pressão | Livre caminho médio (λ) | Número de Knudsen (λ/a) | Fluxo |
|----------------|-----------------------------------|-----------------------------------|--------------|
| 760 Torr | 10^{-5} cm | $3,3 \times 10^{-5}$ | Viscoso |
| 3 Torr | $2,5 \times 10^{-3}$ cm | $8,3 \times 10^{-5}$ | Viscoso |
| 10^{-3} Torr | 7 cm | $2,3 \times 10^{-1}$ | Em transição |
| 10^{-6} Torr | 78,15 m | $2,6 \times 10^2$ | Molecular |

Tabela 2 – Número de Knudsen para alguns valores de pressão com dimensão característica do canal de 300 mm.

Portanto para um fluxo molecular pode-se calcular a condutância (F) através de um tubo de raio (a) e comprimento (l) pela equação (9):

$$F = 30,48 \frac{a^3}{l} \left(\frac{T}{M} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (9)$$

Na tabela 3, segue alguns exemplos da condutância (F) para diferentes gases e diferentes raios de um tubo de 17 mm comprimento a uma temperatura de 25 °C.

| Raio (a) | Hidrogênio (H ₂) | Nitrogênio (N ₂) | Oxigênio (O ₂) |
|----------|---|--|--|
| 1 mm | $2,17 \times 10^{-5}$ m ³ /s | $5,8 \times 10^{-6}$ m ³ /s | $5,4 \times 10^{-6}$ m ³ /s |
| 0,5 mm | $2,7 \times 10^{-6}$ m ³ /s | 7×10^{-7} m ³ /s | 6×10^{-7} m ³ /s |
| 0,1 mm | $2,17 \times 10^{-8}$ m ³ /s | $5,8 \times 10^{-9}$ m ³ /s | $5,4 \times 10^{-9}$ m ³ /s |

Tabela 3 – Condutância (F) de diferentes gases, através de um tubo de 17 mm de comprimento.

1.6 - METALURGIA DO PÓ

A produção de peças a partir de pós metálicos e não-metálicos, conhecida como metalurgia do pó, é uma das técnicas metalúrgicas que mais tem crescido nos últimos anos. Iniciada em 1829, quando foram produzidas as primeiras peças de platina maleável, material que por seu alto ponto de fusão não podia ser processado por fundição normal, a técnica se desenvolveu ao permitir associar materiais de todos os tipos com materiais não-metálicos, garantindo excelentes características químicas e mecânicas (BARAO, A. S.). Sua expansão está relacionada com o crescimento da indústria automobilística, principal segmento consumidor, o que levou às pesquisas de novas combinações de materiais, de modificações nas várias etapas da fabricação, de novos métodos de compactação, temperaturas de sinterização, entre outros.

Apesar de ser uma técnica para fabricação de componentes acabados, que se destaca pela possibilidade de se obter produtos com geometria complexas, homogeneidade química, precisão dimensional e o menor custo se comparado a processos de fabricação tradicionais, a técnica da metalurgia do pó, depende essencialmente das qualidades dos pós empregados e da maneira escolhida para compactá-los em formas sólidas.

As etapas básicas para fabricação de componentes através da metalurgia do pó são:

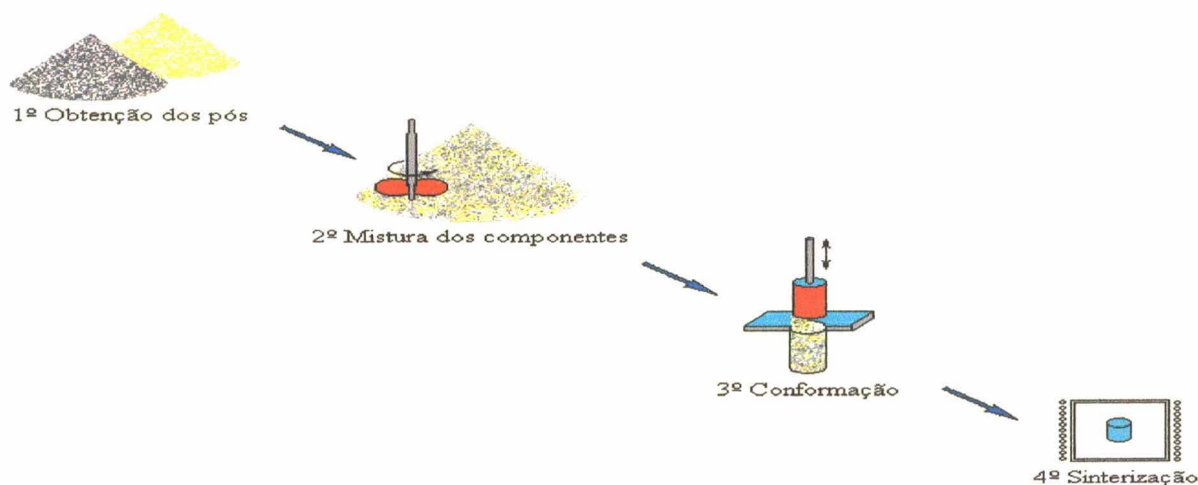


Figura 10 – Etapas da metalurgia do pó

1.7 - MOLDAGEM DE PÓS POR INJEÇÃO (M.P.I.)

A moldagem de pós por injeção, por se tratar de um processo muito econômico para fabricação de componentes que apresentam na sua geometria, uma alta complexidade, tem sido muito empregada na indústria automobilística (GERMAN, R. M.).

O processo segue os mesmos passos da metalurgia do pó tradicional (figura 11). Consiste, basicamente, em uma mistura do pó metálico ou cerâmico a uma mistura de ligantes e aditivos, o qual recebe uma granulação adequada, é moldado através da injeção em matriz, sofre a retirada do polímero (debinding) e é sinterizado. No entanto, a técnica diferencia-se pela maneira como é dada a forma ao componente. Na moldagem por injeção, ao invés da compactação do pó, o mesmo é injetado, como no processo de injeção de polímeros (KULKARNI, K. M.). Desta maneira, pode-se produzir componentes com possibilidade de geometria apresentada pelo processo de injeção de polímeros, mas com as características mecânicas apresentadas pelo processo de metalurgia do pó.

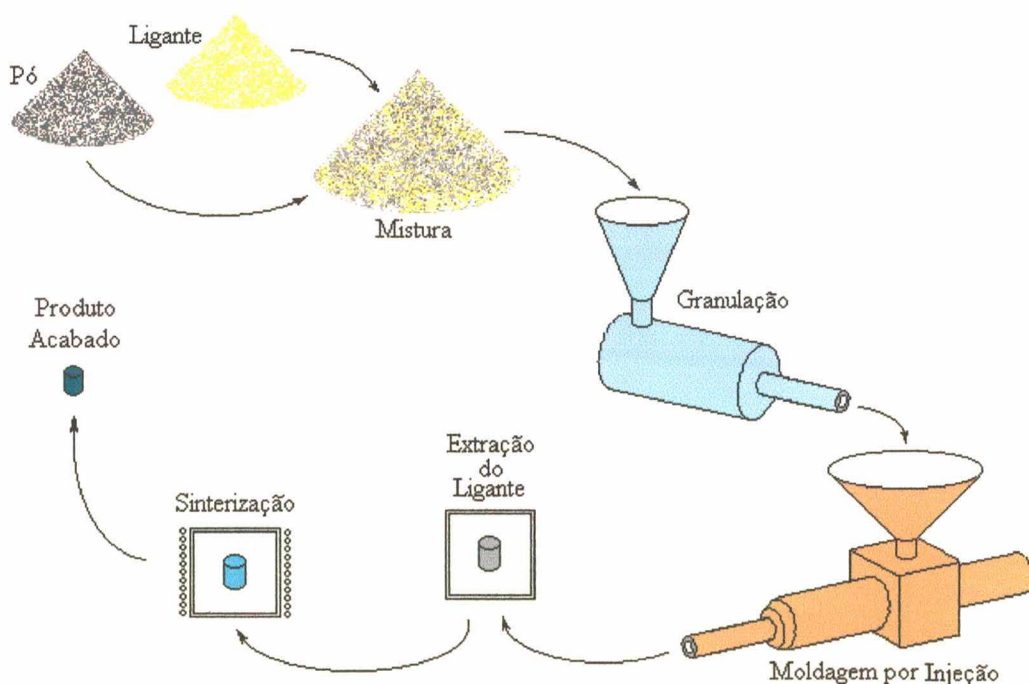


Figura 11 – Etapas da moldagem de pós por injeção.

1.7.1 - OBTENÇÃO DE PÓS

São muitas as maneiras possíveis para obtenção de pós, não existindo normas definidas para classificar os processos de produção. As propriedades físicas, mecânicas e químicas de cada material a ser convertido em pó é que definem qual dos processos deve ser utilizado.

De um modo geral, as matérias primas empregadas podem ser classificadas em quatro grupos: metais, seus compostos, suas ligas e elementos não metálicos.

| Matéria Prima | Processo de Produção de Pós |
|----------------------|--|
| Metais sólidos | Fragmentação, usinagem, moagem, turbilhamento e eletrodeposição |
| Metais líquidos | Granulagem, atomização, evaporação e condensação |
| Ligas | Fragmentação, usinagem, moagem, turbilhamento, desintegração, corrosão intergranular e eletrodeposição |
| Compostos | Redução no estado sólido, precipitação, deslocamento químico, decomposição e decomposição térmica |

Tabela 4 – A matéria prima e os métodos para produção de pós (BARAO, A. S.).

1.7.2 - LIGANTE

Pós finos, de materiais metálicos ou cerâmicos, são misturados com ligantes orgânicos e resinas termoplásticas, até formarem uma mistura homogênea. Essa mistura apresenta como componente majoritário o pó fino, metálico ou cerâmico, do qual se deseja obter a peça. A preparação da massa para injeção recebe uma fase ligante (polímero + ceras + lubrificante + surfactante) que tem como finalidade permitir uma boa fluidez durante a injeção e dar retenção de forma ao produto moldado até a sua extração (GERMAN, R. M.).

Geralmente utiliza-se um polímero como componente principal do ligante, tal como o polipropileno, poliestireno, polietileno e o polimetilmetacrilato. Outros componentes são adicionados como ceras, lubrificantes e surfactantes, cada qual com uma finalidade específica.

As ceras, como parafina, cera de abelha e outras resinas naturais e artificiais, têm como finalidade diminuir a viscosidade da mistura, pó-polímero, facilitando a conformação e homogeneizando a temperatura da peça. Além disso, por terem ponto de fusão menor, é a primeira substância que evapora durante o ciclo de extração, originando uma rede de poros comunicantes que facilitam a saída dos gases durante a retirada do ligante.

Os pós metálicos, devido à mobilidade dos elétrons em sua estrutura cristalina e os pós cerâmicos, devido à presença de óxidos, apresentam características polares. Já os hidrocarbonetos, cera-polímero, são apolares. Isto dificulta a interação entre o pó e o ligante, havendo a necessidade de se adicionar um agente compatibilizante (surfactante) entre o pó e o ligante, tais como, o dodecil sulfato de sódio, ácido octadecanóico conhecido como ácido esteárico e o octilfenoloxipolietoxietanol.

As moléculas destas substâncias possuem uma extremidade polar, que se liga à superfície do pó e outra apolar que se liga à mistura cera-polímero, homogeneizando a mistura.

Outros aditivos podem ser adicionados à mistura, dependendo da finalidade para a qual se vai utilizar a peça conformada, como anti-oxidantes, plastificantes entre outros.

1.7.3 - MISTURA

O principal objetivo da mistura é garantir a completa uniformidade da massa que será injetada no molde. Para isso deve-se garantir, além de uma correta formulação da massa, que não existam aglomerados isolados, que todas as partículas do pó estejam recobertas com ligante e garantir uma distribuição uniforme de ligante e de tamanho de partícula na massa de injeção.

Uma mistura eficiente geralmente é realizada em atmosfera e temperatura controladas, utilizando misturadores de alta taxa de cisalhamento, como extrusoras de rosca simples ou dupla e misturadores de came duplo. O controle do processo é feito regulando-se o torque do misturador até que a viscosidade da mistura estabilize-se (KULKARNI, K. M.).

1.7.4 - GRANULAÇÃO

Após a preparação, a mistura é granulada, possibilitando a alimentação de máquinas injetoras semelhantes a aquelas utilizadas para a injeção de plásticos. Desta maneira, os mesmos equipamentos utilizados na granulação de termoplásticos como extrusoras, granuladores, moinho de facas, picadores e pelotizadores, podem ser utilizados na moldagem de pós por injeção.

A massa para injeção, após granulada, pode ser armazenada de maneira simples ou encaminhada para ser injetada no molde para preenchimento da cavidade, em condições de processo similares às utilizadas no processo de injeção tradicional de plásticos.

1.7.5 - INJEÇÃO

A massa para injeção, na forma de grânulos, é injetada num equipamento semelhante àquele utilizado para a injeção de termoplásticos. Neste caso, porém, o equipamento (injetora), recebe um tratamento superficial nas partes de maior desgaste, devido ao aumento da abrasividade da massa, que contém materiais sólidos, com a superfície interna da injetora.

A massa para injeção é recolhida do reservatório de matéria prima (funil) na zona de alimentação, região posterior do canhão da injetora, e encaminhado pela rosca para a zona de transformação, onde ocorre o aquecimento da mistura.

A massa, agora com menor viscosidade devido ao aquecimento, é empurrada pelo parafuso, que atua como um êmbolo, injetando de uma só vez a massa no molde.

A pressão que o parafuso imprime no material dentro do molde durante o processo de injeção, é chamada de “pressão específica de injeção” tipicamente para moldagem de pós para injeção, pode chegar a 140 MPa. Já a “velocidade de injeção”, que é o volume da massa para injeção, descarregada por segundo através do bico de injeção durante um ciclo normal de injeção, depende do tipo da massa que está sendo processada, da pressão de injeção, temperatura, formato do molde e seu sistema de alimentação.

As peças obtidas são então submetidas a extração química e térmica do ligante, passando, em seguida, pelo processo de sinterização, ficando prontas para o uso pretendido, ou para operações secundárias, tais como, calibração, tratamento superficial, tratamento térmico, etc.

1.7.6 - EXTRAÇÃO DO LIGANTE

Uma das fases mais complexas da moldagem de pós por injeção é a retirada do ligante. Quando a extração não é realizada cuidadosamente surgem diversos tipos de defeitos na peça injetada, já que esta, após a retirada do ligante, mantém intacta sua geometria apenas pelo atrito mecânico entre as partículas (GERMAN, R. M.). Durante a sinterização, a má retirada do ligante pode acarretar em distorções, trincamento ou contaminação da peça.

A extração acontece através de mecanismos físico-químicos, que proporcionam ao ligante mudança de fase ou decomposição e um meio de transporte para sua saída, arrastando os produtos gerados desde o interior do componente até o meio externo.

O calor é uma das principais ferramentas para a extração do ligante. Todos os processos de remoção elevam a temperatura da peça, para causar a mudança de fase ou degradação. O calor permite a mudança de fase do ligante (para líquido ou gasoso) fazendo com que ele possa sair do componente sem causar danos ao arranjo cristalino das partículas.

Basicamente, a extração pode ser realizada de três maneiras diferentes: química, térmica e a vácuo (MARTINS, S. T.). O mecanismo de degradação térmica quebra o polímero em cadeias menores, até as mais estáveis, sendo que, a velocidade de extração depende muito da temperatura. No entanto, há um limite para a taxa de aquecimento, a qual, quando ultrapassada, ocasiona trincas e deformações no produto.

A utilização de descargas elétricas na superfície dos polímeros, realizadas por Hansen e Schonhorn em 1966, demonstrou ser um método eficaz para degradação do polímero, também, Hall (1972) e, depois, Clark (1977), estudaram a degradação de vários polímeros, via plasma, proporcionando um indicativo para extração do polímero em amostras compactadas. Mais recentemente, Bockhorn (1999) e Guddeti (2000) propuseram um mecanismo para a degradação do polipropileno. Bockhorn através da degradação térmica e Guddeti pela degradação por plasma indutivo.

1.7.7 - SINTERIZAÇÃO

Após a retirada do ligante, a peça compactada mantém intacta sua geometria, apenas pelo atrito entre as partículas. Para obter as propriedades e resistência mecânica necessárias para a aplicação, a peça passa por um tratamento térmico, chamado sinterização, que tem como finalidade unir as partículas do compactado.

A sinterização é um processo termicamente ativado, onde se promove a união das partículas de pó por meio de difusão atômica, dando continuidade à matéria nas regiões em que as partículas, inicialmente, apresentam um contato puramente mecânico (BARAO, A. S.). Isto resulta na redução do volume devido à formação de pescoços (necks) entre as partículas do pó que crescem ao ponto de não se reconhecer mais as partículas individualmente, resultando em um esqueleto poroso. Devido à diminuição da superfície livre dos poros, ocorre o isolamento,

arredondamento e coalescimento dos mesmos, diminuindo a porosidade total da amostra e conseqüentemente seu volume.

Os principais mecanismos de transporte de matéria durante a sinterização em sistemas monocomponentes são o escoamento plástico ou viscoso, a evaporação e recondensação e a difusão atômica (volumétrica, superficial e de contorno de grão).

Na prática, a sinterização é obtida por meio de um tratamento térmico com controle de atmosfera, tempo e temperatura, que confere ao compactado as características mecânicas e físicas desejadas. Estes parâmetros (pressão, temperatura e tempo) para se transferir energia térmica ao compactado, podem também ser obtidos utilizando-se a tecnologia do plasma.

O plasma, como já foi visto, consiste de uma descarga elétrica em uma mistura gasosa, gerada através de uma diferença de potencial entre dois eletrodos, cátodo e ânodo. Os íons do plasma, de uma maneira mais simplificada, são acelerados em direção ao cátodo e somados ao movimento das espécies neutras e reações no interior do plasma, produz por bombardeamento, um aquecimento das amostras, o qual, favorece a sinterização.

1.8 - POLÍMEROS

Polímeros são materiais compostos por macromoléculas. Essas macromoléculas são cadeias compostas pela repetição de uma unidade básica, chamada mero. Daí o nome: poli (muitos) + mero (MANO, E. B.).

Os meros estão dispostos um após o outro, como elos em uma corrente. Uma macromolécula assume formato muito semelhante ao de um cordão.

Por exemplo, o polietileno, um plástico extremamente comum, usado em saquinhos de leite, é composto pela repetição de milhares de unidades da molécula básica do etileno (ou eteno).

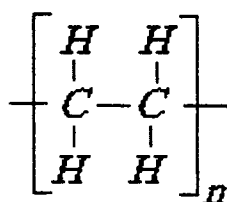


Figura 12 – Mero Etileno

Normalmente n , é superior a 10.000. Ou seja, uma molécula de polietileno é constituída da repetição de 10.000 ou mais unidades de etileno.

O parâmetro n é definido como sendo o Grau de Polimerização do polímero, ou seja, o número de meros que constitui a macromolécula.

Formalmente, os polímeros são definidos como materiais cujo elemento essencial é constituído por ligações moleculares orgânicas, que resultam de síntese artificial ou transformação de produtos naturais (ANON).

Alguns polímeros podem ser constituídos da repetição de dois ou mais meros. Neste caso, eles são chamados copolímeros.

Por exemplo, a macromolécula da borracha sintética SBR é formada pela repetição de dois meros: estireno e butadieno:

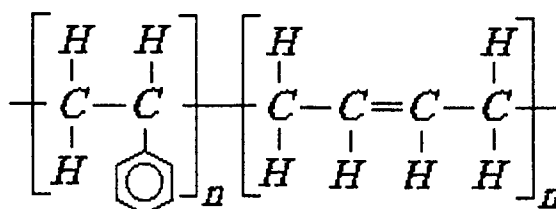


Figura 13 – Mero, Estireno e Butadieno

Para enfatizar, um polímero formado pela repetição de um único mero, ele é denominado homopolímero.

1.8.1 – CLASSIFICAÇÃO DOS POLÍMEROS

Os polímeros são divididos conforme as características mecânicas. Ela decorre, na verdade, da configuração específica das moléculas do polímero.

Sob este aspecto, os polímeros podem ser divididos em termoplásticos, termorrígidos (termofixos) e elastômeros (borrachas) (MANO, E. B.).

Termoplásticos: São os chamados plásticos, constituindo a maior parte dos polímeros comerciais.

A principal característica desses polímeros é a de poder ser fundido diversas vezes. Dependendo do tipo do plástico, podem também dissolver-se em vários solventes. Logo, sua reciclagem é possível, uma característica bastante desejável nos dias de hoje.

As propriedades mecânicas variam conforme o plástico. À temperatura ambiente, podem ser maleáveis, rígidos ou mesmo frágeis.

Exemplos: polietileno (PE), polipropileno (PP), politereftalato de etileno (PET), policarbonato (PC), poliestireno (PS), policloreto de vinila (PVC), polimetilmetacrilato (PMMA) entre outros.

Termorrígidos (Termofixos): São rígidos e frágeis, sendo muito estáveis a variações de temperatura.

Uma vez prontos, não mais se fundem. O aquecimento do polímero acabado a altas temperaturas promove decomposição do material antes de sua fusão. Logo, sua reciclagem é complicada.

Exemplos: baquelite, usada em tomadas e no embutimento de amostras metalográficas; poliéster usado em carrocerias, caixas d'água, piscinas, etc.

Elastômeros (Borrachas): Classe intermediária entre os termoplásticos e os termorrígidos: não são fusíveis, mas apresentam alta elasticidade, não sendo rígidos como os termofixos.

Sua reciclagem é complicada pela incapacidade de fusão, de forma análoga aos termorrígidos.

Exemplos: pneus, vedações, mangueiras de borracha.

1.8.2 - POLÍMEROS UTILIZADOS NA M.P.I.

Compostos termoplásticos e termofixos são as duas formas de polímeros mais comuns usadas no processo de M.P.I. (STRONG, A. B.).

Polímeros como o polietileno (PE), polipropileno (PP), poliestireno (PS), policloreto de vinila (PVC), Polivinil Alcool, Polivinil Acetato, Poliestireno (PS), Poliacetal e Polimetil Metacrilato são os mais usados. Abaixo segue a descrição de dois polímeros utilizados na M.P.I.:

Polietileno (PE)

Mero: etileno (designação antiga do eteno):

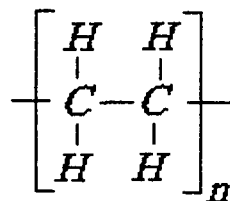


Figura 14 – Mero Etileno

Principais propriedades: baixo custo; elevada resistência química e a solventes; baixo coeficiente de atrito; macio e flexível; fácil processamento; excelentes propriedades isolantes; baixa permeabilidade à água; atóxico; inodoro (ANON).

Há quatro tipos básicos:

Polietileno de Baixa Densidade (PEBD): 0,910 a 0,925 g/cm³. Apresenta moléculas com alto grau de ramificação. É a versão mais leve e flexível do PE.

Polietileno de Baixa Densidade Linear (PEBDL): 0,918 a 0,940 g/cm³. Apresenta menor incidência de ramificações, as quais se apresentam de forma mais regular e são mais curtas que no PEBD. Em termos de resistência mecânica, suas propriedades mecânicas são ligeiramente superiores ao PEBD. Seu custo de fabricação é menor.

Polietileno de Alta Densidade (PEAD): 0,935 a 0,960 g/cm³. Apresenta estrutura praticamente isenta de ramificações. É um plástico rígido, resistente à tração, com moderada resistência ao impacto

Polietileno de Ultra Alto Peso Molecular (PEUAPM): Alta inércia química, alta resistência à abrasão e ao impacto, baixo coeficiente de atrito, alta maciez. Praticamente infusível, processado com grande dificuldade, geralmente através de sinterização.

Polipropileno (PP) (ANON)

Mero: propileno (designação antiga do propeno):

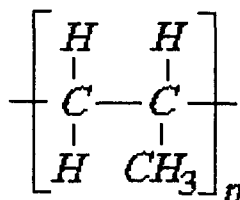


Figura 15 – Mero Propileno

Principais propriedades: baixo custo; elevada resistência química e a solventes; fácil moldagem; fácil coloração; alta resistência à fratura por flexão ou fadiga; boa resistência ao impacto acima de 15 °C; boa estabilidade térmica; maior sensibilidade à luz UV e agentes de oxidação, sofrendo degradação com maior facilidade.

MATERIAL E MÉTODOS**2.1 - DESCRIÇÃO DO APARATO EXPERIMENTAL**

A proposta deste trabalho é o domínio da técnica de diagnóstico de plasma, especificamente a espectrometria de massa, para viabilizar o estudo de espécies químicas liberadas durante a extração de ligantes utilizando descargas elétricas (plasma), relacionando-as com parâmetros ou mecanismos que possam ocorrer durante a extração do ligante em peças injetadas.

A utilização do processo de extração de ligantes via plasma vem sendo realizada com sucesso com reatores desenvolvidos pelo Labmat (Martins, S.T.; Santos, M.A.; Gutierrez J.A.E.) entre outros. Porém, até hoje, nenhuma análise utilizando espectrometria de massa foi realizada nesses reatores.

A implementação de um espectrômetro de massa em um reator de plasma seria o primeiro passo para se desenvolver tal estudo.

Para viabilizar este estudo e complementar o que está sendo realizado por Santos, M.A., acoplou-se o espectrômetro no mesmo reator utilizado por ela.

A extração de espécies neutras, que é de interesse neste trabalho, é realizada através de um gradiente de pressão existente entre a câmara do reator de plasma e a câmara do espectrômetro de massa.

Durante o processo, o interior do reator encontra-se a uma pressão da ordem de aproximadamente 270 a 670 Pa (~ 2 a 5 Torr) e o interior da sonda à pressão da ordem de 10^{-3} Pa ($\sim 10^{-5}$ Torr). Isto faz com que as espécies neutras sejam "sugadas" para dentro do espectrômetro de massa no qual serão feitas as análises.

2.2 - REATOR DE PLASMA

O reator de plasma é constituído de uma câmara de vácuo cilíndrica de vidro, com 300 mm de diâmetro, 9 mm de espessura e com 300 mm de altura; uma bomba mecânica de duplo estágio Edwards E2M18, com velocidade de bombeamento de 20,4 m³/h, e permitindo a obtenção de um vácuo limite de aproximadamente de 1,3 Pa (10^{-2} Torr); um medidor de pressão à capacitância marca MKS, tipo 122B, é usado para medir a pressão, que é ajustada por meio de uma válvula colocada entre a câmara e a bomba de vácuo. O fluxo de hidrogênio é ajustado por meio de um medidor / regulador de fluxo gasoso da marca Edwards, modelo 825 série B, de 500 cm³/min. É utilizado um conversor de corrente alternada marca Cebra, com tensão pulsada, apresentando um período de pulso controlado de 200 μ s e tensão máxima de 700 V.

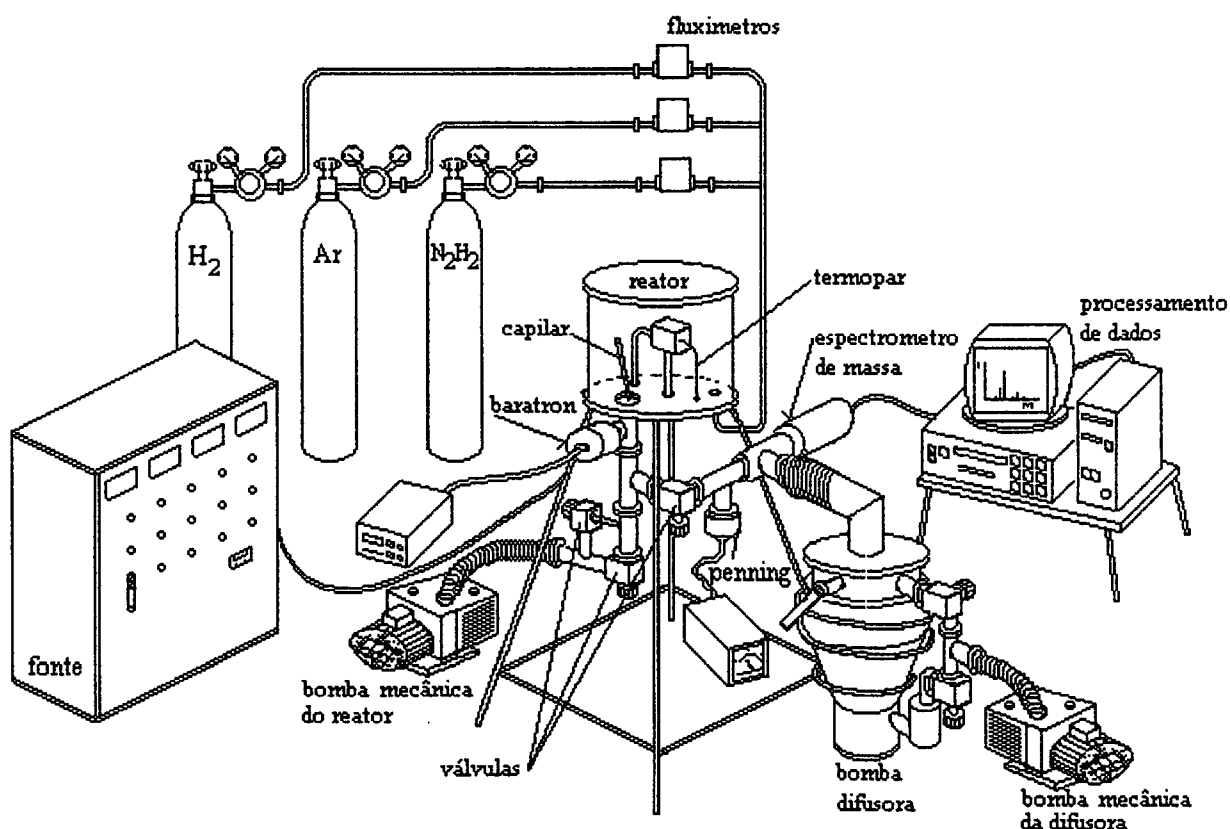


Figura 16 - Representação esquemática do equipamento, reator e espectrômetro de massa.

2.2.1 - ELETRODOS (CÁTODO / ÂNODO)

A configuração dos eletrodos é constituída de um sistema cátodo-ânodo confinado. O cátodo, que é mantido a um potencial negativo, tem uma forma de prisma retangular com 50 mm de comprimento, 50 mm de largura e 40 mm de altura. No seu interior, é colocado um ânodo, o qual é aterrado, e que é constituído de uma placa de 10 mm de largura, 100 mm de comprimento e 2 mm de espessura. As amostras são colocadas sobre o ânodo e a temperatura é determinada usando um termopar (Cromel Alumel Tipo- K) inserido 5 mm no interior de uma amostra de referência.

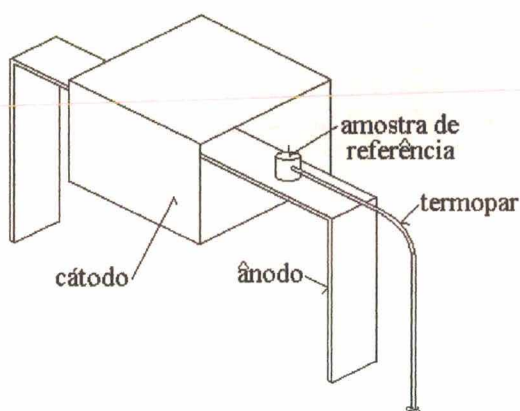


Figura 17 – Representação esquemática, cátodo-ânodo confinado.

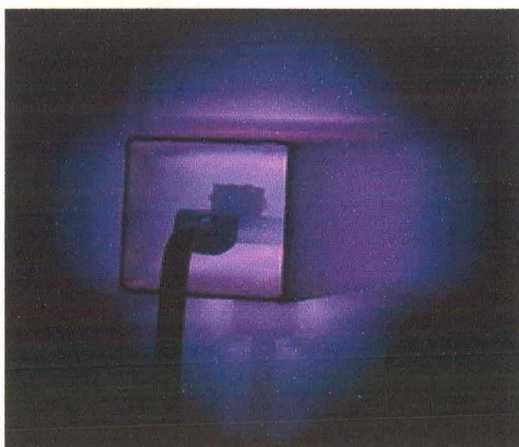


Figura 18 – Foto de uma descarga em cátodo – ânodo confinado

2.3 - ESPECTRÔMETRO DE MASSA

O acoplamento do equipamento de espectrometria de massa da marca VG, modelo ARGAs plus, capaz de analisar espectros de massa de 1 a 100 u foi realizado através de uma conexão em “T”, junto à saída de bombeamento do reator.

A diferença de pressão entre o reator (~ 270 a 400 Pa) (~ 2 a 5 Torr) e a câmara do espectrômetro ($\sim 10^{-3}$ Pa) ($\sim 10^{-5}$ Torr) se dá pelo bombeamento diferenciado entre os dois e por um fino capilar de aproximadamente $0,1$ mm de diâmetro e 170 mm de comprimento, posicionado na interface das duas câmaras.

No projeto inicial não estava inclusa a utilização de um capilar na interface das câmaras, reator / espectrômetro, e sim apenas um pequeno orifício que teria a função de proporcionar a passagem do gás do reator para o espectrômetro, e ao mesmo tempo manter a diferença de pressão entre os dois no valor operacional desejado. Porém, em testes preliminares, quando, ocasionalmente, se realizava, através de descargas elétricas, a limpeza de peças contendo óleo, as conexões e componentes do espectrômetro, bem como a bomba de vácuo, na época uma bomba turbo-molecular, ficaram todos contaminados com o óleo, apresentando sempre o espectro mostrado na figura 19(a). Muito custou para se efetuar a limpeza dos equipamentos contaminados, alguns até tiveram de ser substituídos, e chegou-se a conclusão que apenas um orifício entre as interfaces não seria a melhor maneira para manter a diferença de pressão e evitar a contaminação do espectrômetro de massa. Com receio que o mesmo problema pudesse ocorrer durante a retirada do ligante, optou-se pelo uso de um capilar.

Desta maneira seria possível manter a pressão no espectrômetro na faixa operacional do aparelho e, ao mesmo tempo evitar que espécies químicas de maior peso molecular, pois estas são as que possivelmente manteriam algumas características do polímero, atravessassem para a câmara do espectrômetro. As moléculas de maior peso molecular, contaminantes, ficam retidas nas paredes do capilar, dificultando, dessa forma, a contaminação da câmara do espectrômetro. Conforme será explicado no parágrafo 2.3.2, a contaminação não é totalmente eliminada, mas torna-se suficientemente baixa, possibilitando a realização de uma série de experimentos antes de proceder-se novamente à limpeza da câmara do espectrômetro.

Atualmente o bombeamento da câmara do espectrômetro é realizado por uma bomba difusora da marca Edwards, Diffstak Mk2, modelo 160/700 M, com velocidade de bombeamento de 700 l/s e uma bomba primária, mecânica de duplo estágio Edwards E2M18. A pressão é medida através de um medidor do tipo Penning da marca Edwards, modelo CP25-K, enviado à Edwards para calibração antes de iniciar-se este trabalho.

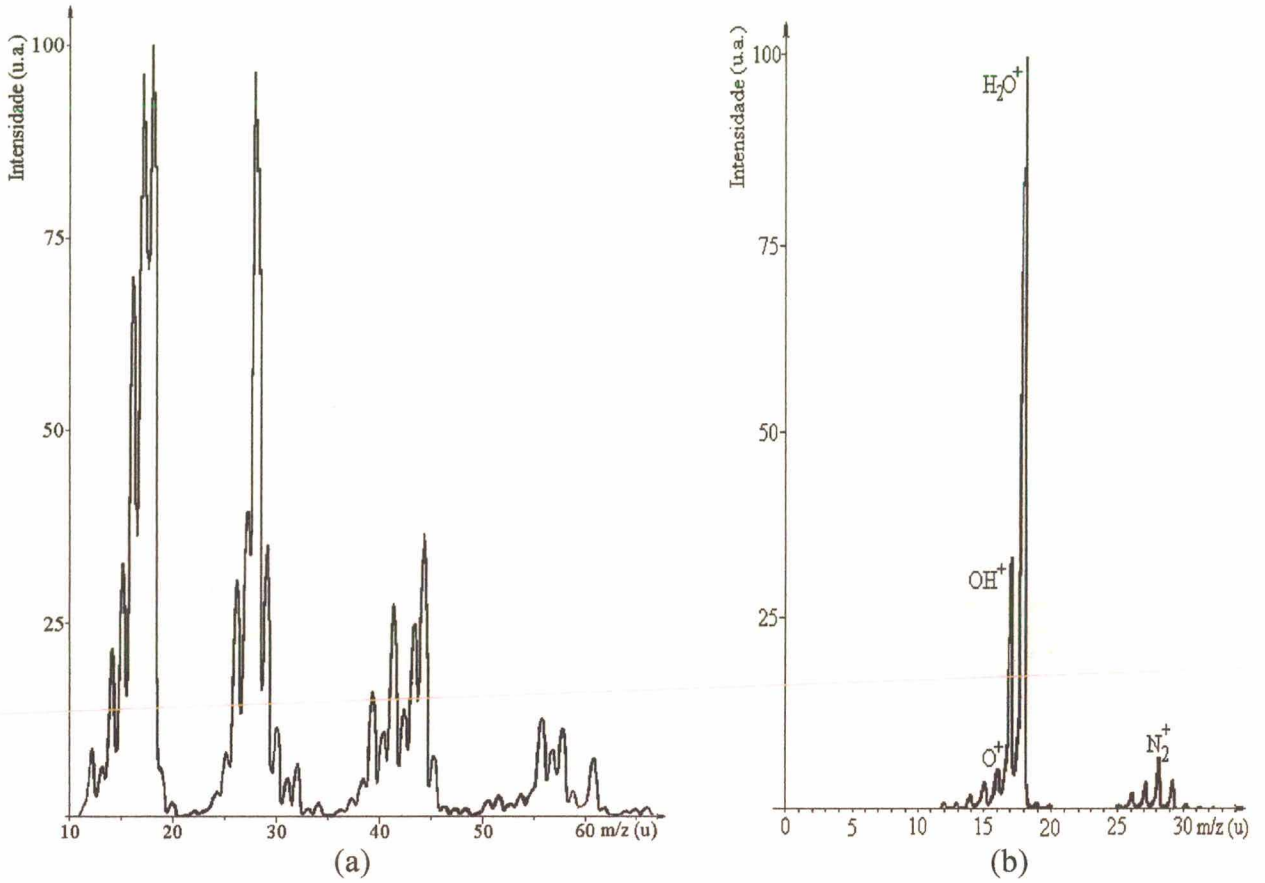


Figura 19 – Espectro de massa residual a pressão de 2×10^{-6} Torr
(a) contaminado com óleo; (b) após a limpeza.

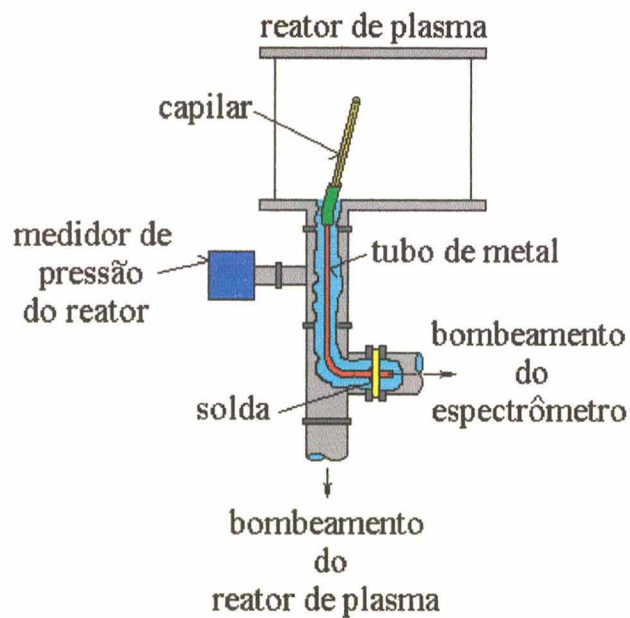


Figura 20 – Representação da adaptação do espectrômetro de massa no reator de plasma

2.3.1 - CALIBRAÇÃO DO ESPECTRÔMETRO

Feita a montagem experimental, é necessário calibrar o equipamento, de maneira a obter-se espectros de referência que servirão como padrões para misturas gasosas conhecidas. Existem padrões determinados e publicados pelo NIST (National Institute of Standards and Technology-USA). Entretanto, cada instrumento possui sensibilidade e transmissão com características próprias, o que pode introduzir pequenas diferenças nas intensidades relativas dos espectros obtidos para uma mesma mistura gasosa quando comparado aos resultados de outros instrumentos. Pode-se dizer que um espectro de referência corresponde à “impressão digital” da molécula.

Com o bombeamento, até a obtenção da pressão de 2×10^{-6} Torr, pode-se obter o espectro residual da câmara do espectrômetro (figura 21). No caso presente, o intervalo de massas de 16 a 18 u é dominado fundamentalmente pelo vapor de água desorvido das paredes da câmara do espectrômetro de massa e conexões a ele acopladas, e serve como referência para se obter o espectro padrão da água (tabela 5).

Os picos de massa foram medidos utilizando-se uma escala, e seus valores tomados como porcentagens a partir do pico de maior intensidade, pico principal, ao qual atribui-se um valor de normalização igual a 100 e, aos outros picos, intensidades relativas ao primeiro.

| Água (H ₂ O) | | |
|-------------------------|-------------------------------|-----|
| m/z | Íon | |
| 18 | H ₂ O ⁺ | 100 |
| 17 | OH ⁺ | 33 |
| 16 | O ⁺ | 6,5 |

Tabela 5 – Espectro padrão da água.

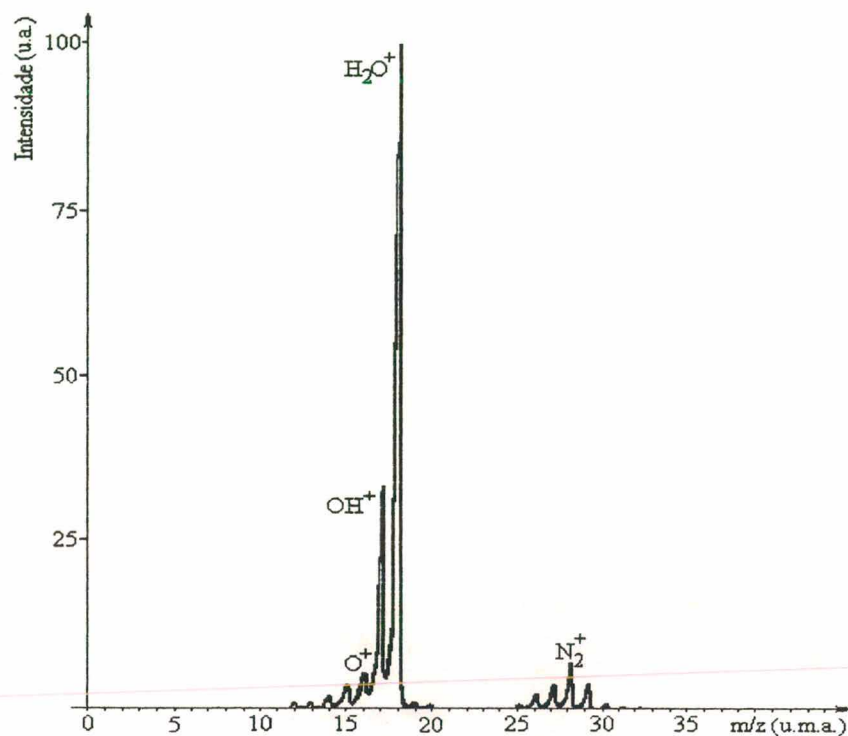


Figura 21 – Espectro residual da câmara do espectrômetro a pressão de 2×10^{-6} Torr.

Em seguida, injeta-se gás metano (CH_4) na câmara do reator, até que a pressão na câmara do espectrômetro aumente de 10 vezes, de tal forma que os picos referentes à água passem a ser minoritários em comparação às intensidades dos picos de metano. No caso do metano, tal procedimento é necessário visto haver coincidência de massa com um dos picos do espectro, $m/z = 16$ u, para o CH_4 e OH^+ , provenientes, respectivamente, do metano e da água. Dessa forma, pode-se afirmar, com margem de erro suficientemente reduzida, que as intensidades observadas, após a introdução do metano, são representativas desse gás. O mesmo raciocínio é válido em relação a outros picos existentes no espectro residual e que possuam massa coincidente com picos característicos do metano.

Desta forma, obtém-se para o espectrômetro utilizado, um espectro de referência confiável para o metano (figura 22), com suas respectivas intensidades relativas (tabela 6).

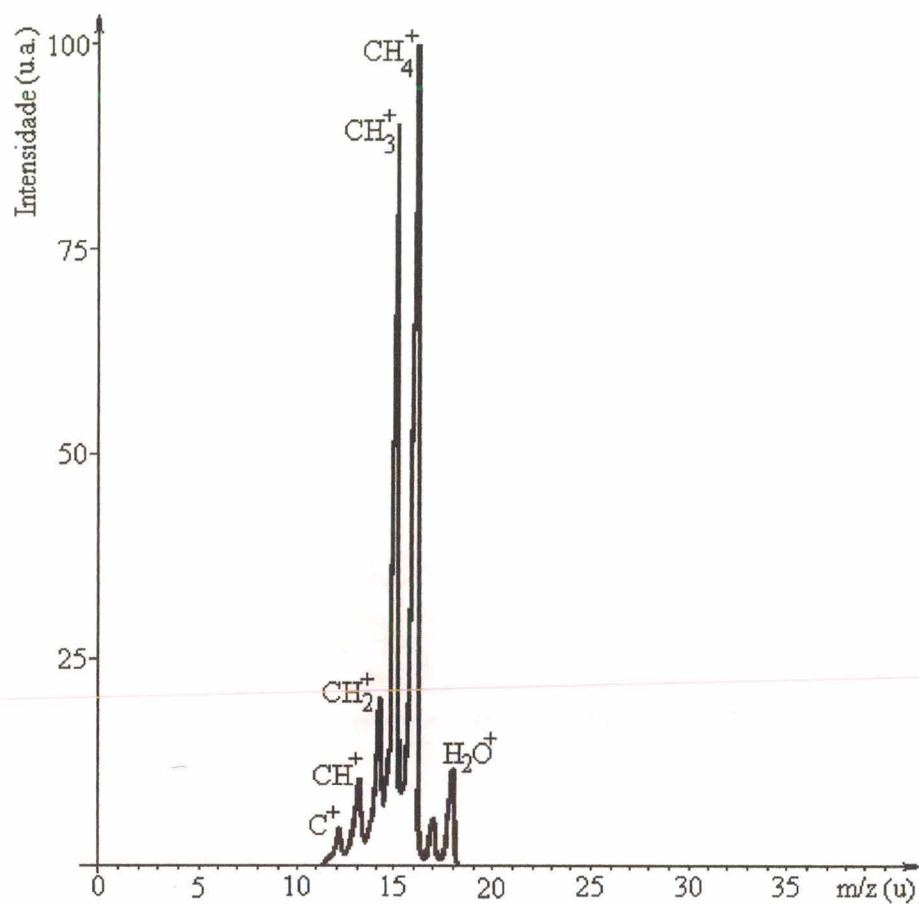


Figura 22 – Espectro padrão do metano a pressão de 2×10^{-5} Torr.

| Metano (CH ₄) | | |
|---------------------------|------------------------------|------|
| m/z | Íon | |
| 16 | CH ₄ ⁺ | 100 |
| 15 | CH ₃ ⁺ | 90,4 |
| 14 | CH ₂ ⁺ | 19,7 |
| 13 | CH ⁺ | 10,8 |
| 12 | C ⁺ | 4,4 |

Tabela 6 – Espectro padrão do metano.

2.3.2 - LIMPEZA DO ESPECTRÔMETRO

Durante a retirada do polímero, o aquecimento obtido com a produção do plasma, somado aos bombardeamentos iônico e eletrônico, degrada a extensa cadeia polimérica em radicais moleculares menores que, após reagirem com moléculas do plasma, pouco têm em comum com o polímero original. Dessas moléculas, uma minoria, provavelmente aquelas de menor peso molecular e de menor aderência às paredes conseguem passar através do pequeno orifício do capilar. Porém, após algumas medidas, as paredes e componentes do quadrupolo passam a ficar impregnadas com essas moléculas, que aderem às barras do quadrupolo, comprometendo a resolução do equipamento.

Para voltar a funcionar corretamente, há necessidade de se efetuar uma limpeza no espectrômetro, sempre que a resolução estiver comprometida, ou seja, quando os picos de massa não são separados corretamente (figura 23). Para isso, a cabeça do espectrômetro deve ser removida e mergulhada, sem filamento, em álcool etílico absoluto ou eter dietílico e colocado no ultra-som durante 2 horas, decorrido este período, as peças devem ser secadas em um forno a 80 °C durante 1 hora e remontadas.

Deve-se observar que, se as barras do quadrupolo forem removidas durante a limpeza, haverá necessidade de uma nova calibração para obtenção dos espectros padrões. Isso se deve ao fato da resolução dos espectrômetros de massa do tipo quadrupolar serem muito sensíveis ao estado de alinhamento das barras (DAWSON, P.).

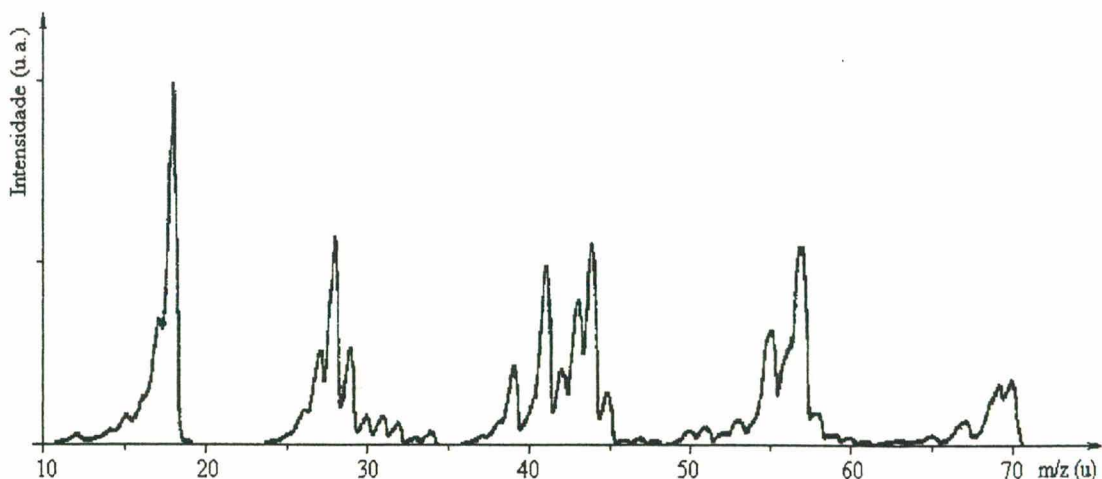


Figura 23 – Espectro de massa com má resolução, mostra alguns picos sobrepostos.

2.4 - OBTENÇÃO DAS AMOSTRAS

As amostras com 5 mm de diâmetro e 15 mm de comprimento, foram preparadas utilizando-se as matérias primas listadas na tabela 7. A densidade do pó ferro carbonila é teórica, e os outros valores foram obtidos de catálogos fornecidos pelos fabricantes.

| Ingredientes | Fornecedor | Densidade (g/cm ³) | Fração mássica (%) | Fração volumétrica (%) |
|-----------------|------------|-----------------------------------|-----------------------|---------------------------|
| Ferro carbonila | BASF | 7,87 | 91,5 | 56,2 |
| Polipropileno | Prolen | 0,92 | 4,03 | 20,19 |
| Parafina | Elvax | 0,78 | 4,47 | 23,61 |

Tabela 7 – Composição da massa de injeção.

2.4.1 - MISTURA E GRANULAÇÃO

Para garantir uma completa uniformidade da massa para injeção, os componentes foram introduzidos num misturador Haake (figura 24), durante 1 h e 30 min, a uma temperatura de aproximadamente 150 °C, sob um atmosfera controlada de argônio, garantindo assim a não existência de aglomerados isolados, bem como um total recobrimento, pelo ligante, das partículas do pó.



Figura 24 – Misturador Haake.

2.4.2 - INJEÇÃO

Após a preparação, a mistura foi granulada em um moinho de facas e encaminhada para a injeção. A massa para injeção, na forma de grânulos, foi injetada numa máquina injetora tipo parafuso Arburg Allrounder 500 – 150, modelo 320 S (figura 25), com força de fechamento máxima de 500 kN e capacidade máxima por tiro de 97 g/s.

A pressão específica de injeção foi da ordem de 1 MPa.



Figura 25 - Injetora Arburg 320 S

2.4.3 - EXTRAÇÃO DA PARAFINA

Antes das amostras serem submetidas ao processamento no equipamento de plasma, elas passaram pelo processo de extração química dos componentes de baixo peso molecular, como a parafina. O composto orgânico utilizado para extração foi o hexano.

As peças foram submetidas primeiramente ao vapor do solvente durante 2 horas. Isto, para evitar o choque térmico entre a amostra e o hexano a 68 °C, e facilitar a condensação do solvente sobre a peça. Decorrido o tempo de duas horas, as peças foram imersas em hexano por um período de 4 horas, completando assim o ciclo de extração da parafina.

2.4.4 - EXTRAÇÃO DO POLIPROPILENO POR PLASMA

Utilizando a configuração cátodo-ânodo confinado, onde as amostras, em número de cinco, são colocadas sobre o ânodo, efetuou-se descargas elétricas em uma atmosfera controlada de hidrogênio a uma pressão de 3 Torr, sob fluxos de 200 e de 100 cm³/min.

Durante o processamento pela descarga, após a amostra atingir 50 °C, foram retirados espectros de massa em intervalos de tempo de 1 min, com varredura de massa de 8 a 20 u, para um fluxo de 200 cm³/min, e de 8 a 30 u, para um fluxo de 100 cm³/min. Essas varreduras de massa incluem os valores das massas referentes ao espectro do metano ($m/z = 12 - 16$ u), e possibilitam, também, a detecção de compostos mais pesados, como, por exemplo, o acetileno (C₂H₂), de peso molecular igual a 26 u. Para cada espectro, a variação da temperatura também foi monitorada e, em um caso particular, para o fluxo de 200 cm³/min, um espectro de 10 a 100 u foi obtido a uma temperatura constante de 300 °C.

O tempo de pulso ligado inicialmente foi de 10 μs, o qual foi aumentado no decorrer do experimento, de tal forma a manter uma taxa de aquecimento de aproximadamente 10 °C/min até a amostra atingir a temperatura de 400 °C. Ao término do ciclo de extração, o tempo ligado aproxima-se de 90 μs, podendo variar, dependendo das condições de aquecimento.



Figura 26 – Bancada experimental, reator e espectrômetro de massa.

2.5 - CARACTERIZAÇÃO DOS ESPECTROS

Os ensaios de extração de ligantes por plasma foram monitorados por espectrometria de massa. O gradiente de pressão existente entre o reator (~ 270 a 670 Pa) (~ 2 a 5 Torr) e a câmara do espectrômetro ($\sim 10^{-3}$ Pa) ($\sim 10^{-5}$ Torr), obtida pelo bombeamento diferenciado, obriga as espécies químicas, liberadas durante a extração, a penetrar na câmara do espectrômetro, onde são ionizadas e analisadas.

O primeiro passo antes de se iniciar a descarga, é obter um espectro de gás residual, presente antes de iniciar-se o experimento. Este espectro é “subtraído” do espectro obtido durante as medidas do experimento propriamente dito, visto que a intensidade inicial não possui relação com as medidas do experimento. Isto é feito, particularmente, para os picos de massas de interesse, tais como para o caso do metano ($m/z = 12$ a 16 u).

Feito isso, a descarga é acionada. No momento em que a amostra atinge 50 °C, a contagem do tempo é iniciada, sendo que, a cada minuto, para um fluxo de hidrogênio de 200 cm³/min, são obtidos novos espectros de massa.

A amplitude dos picos, após a plotagem, foi verificada através de uma escala milimetrada, onde as medidas foram tomadas da extremidade do pico até uma base de referência.

A evolução do pico 16 (pico principal do metano) foi verificada tomando como referência o pico 17, um pico muito estável, devido ao fato de existirem poucas espécies contribuintes neste valor de massa, sendo a maior delas a água (H_2O) através do íon OH^+ .

Portanto, à água, sempre presente em qualquer sistema de vácuo, já que é muito difícil eliminá-la por completo, deve apresentar para os picos 16, 17 e 18, proporções próximas às obtidas no espectro de referência da água (tabela 5). Do contrário, pode-se afirmar existir a presença de outra espécie química que contribua para o aumento da intensidade de um ou mais

desses picos. Tal diferença de proporcionalidade foi verificada para o pico 16 no intervalo de massa de 8 a 20 u, visto ser esta a massa do pico principal do espectro do metano, ou seja, CH₄.

2.6 - INCERTEZA NAS MEDIDAS

Antes de se utilizar os resultados obtidos nas análises dos espectros, deve-se levar em consideração os desvios associados aos mesmos. Vale a pena lembrar que, no presente caso, procedeu-se apenas a análise qualitativa dos espectros, observando-se os aumentos e decréscimos da intensidade correspondente.

A ocorrência dos erros dominantes foi devido às oscilações da intensidade das correntes iônicas correspondentes aos picos de massa detectados e à imprecisão no método de medida utilizado (régua). Os erros foram maiores para os picos de menor amplitude, diminuindo para os picos maiores. A instabilidade da corrente iônica torna-se mais pronunciada quando a descarga no reator de plasma é acionada.

Procedeu-se então a uma avaliação geral do erro atribuído às medidas. As observações mostraram que o erro raramente ultrapassou o intervalo de $\pm 10\%$, sendo este um valor razoável para a grande maioria dos pontos. Apesar da diferença observada para os erros referentes aos picos de menor intensidade quando comparados aos de maior intensidade, optou-se por aplicar esta imprecisão para todos os picos, independentemente da intensidade observada. Tal opção resulta do fato de que os desvios observados sofriam alguma variação quando os experimentos eram repetidos, dependendo do estado de contaminação do espectrômetro, o qual variava à medida em que o experimento era realizado.

Para ilustração, e de forma a evitar dificuldades na visualização das outras figuras, a apresentação das barras de erros foi incluída apenas na figura 30. Estas porém aplicam-se a todos os espectros obtidos.

RESULTADOS

3.1 - ESPECTROS DE MASSA

Os resultados de espectrometria de massa, obtidos durante a extração do ligante por descargas elétricas, estão representados na figura 27 (fluxo de $200 \text{ cm}^3/\text{min}$) e na figura 28 (fluxo de $100 \text{ cm}^3/\text{min}$). As figuras não apresentam todos os espectros obtidos no processo, por serem em grande número, mas, alguns, com os quais pode-se demonstrar o estudo.

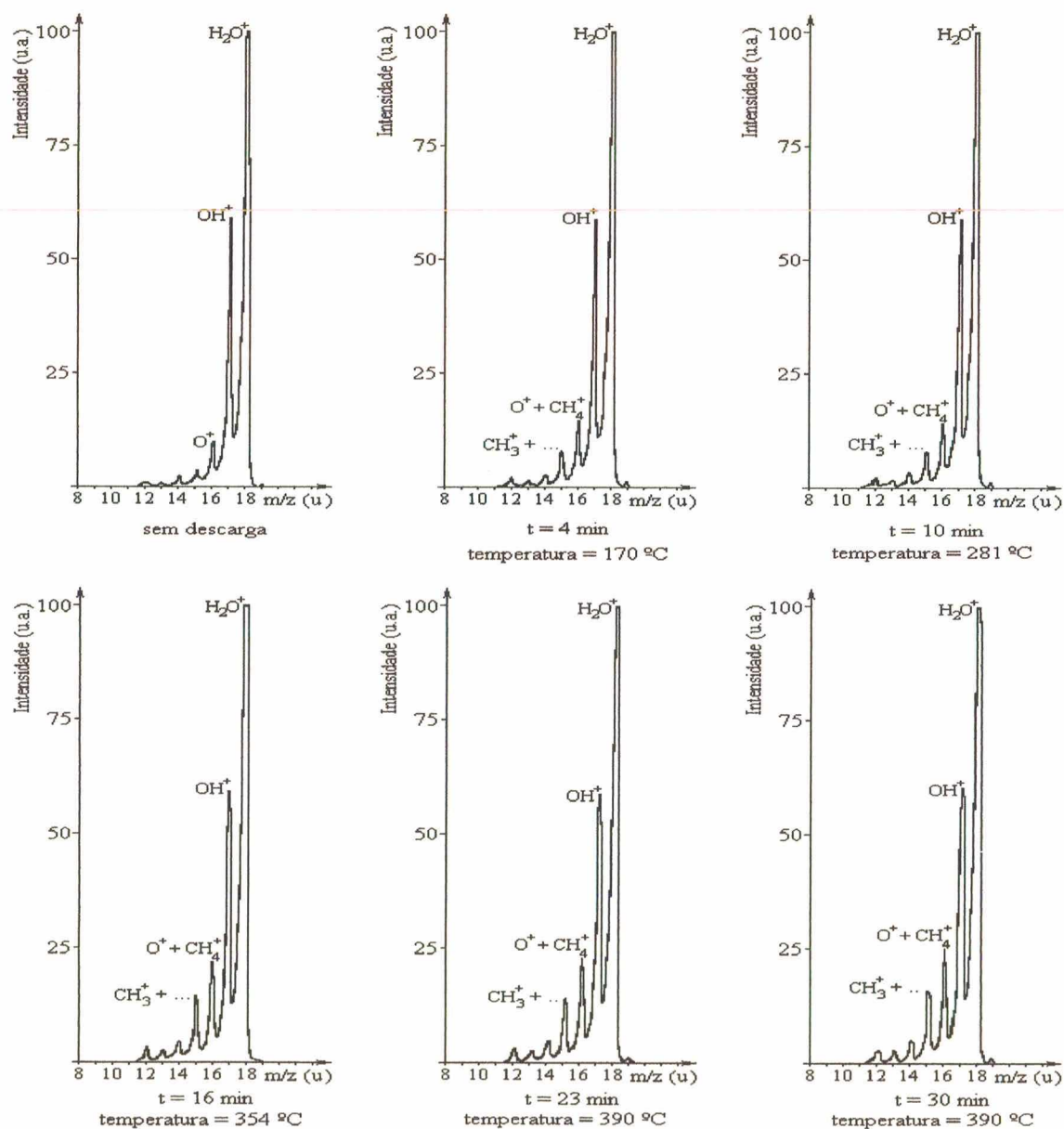


Figura 27 – Espectros de massa para um fluxo de hidrogênio de $200 \text{ cm}^3/\text{min}$.

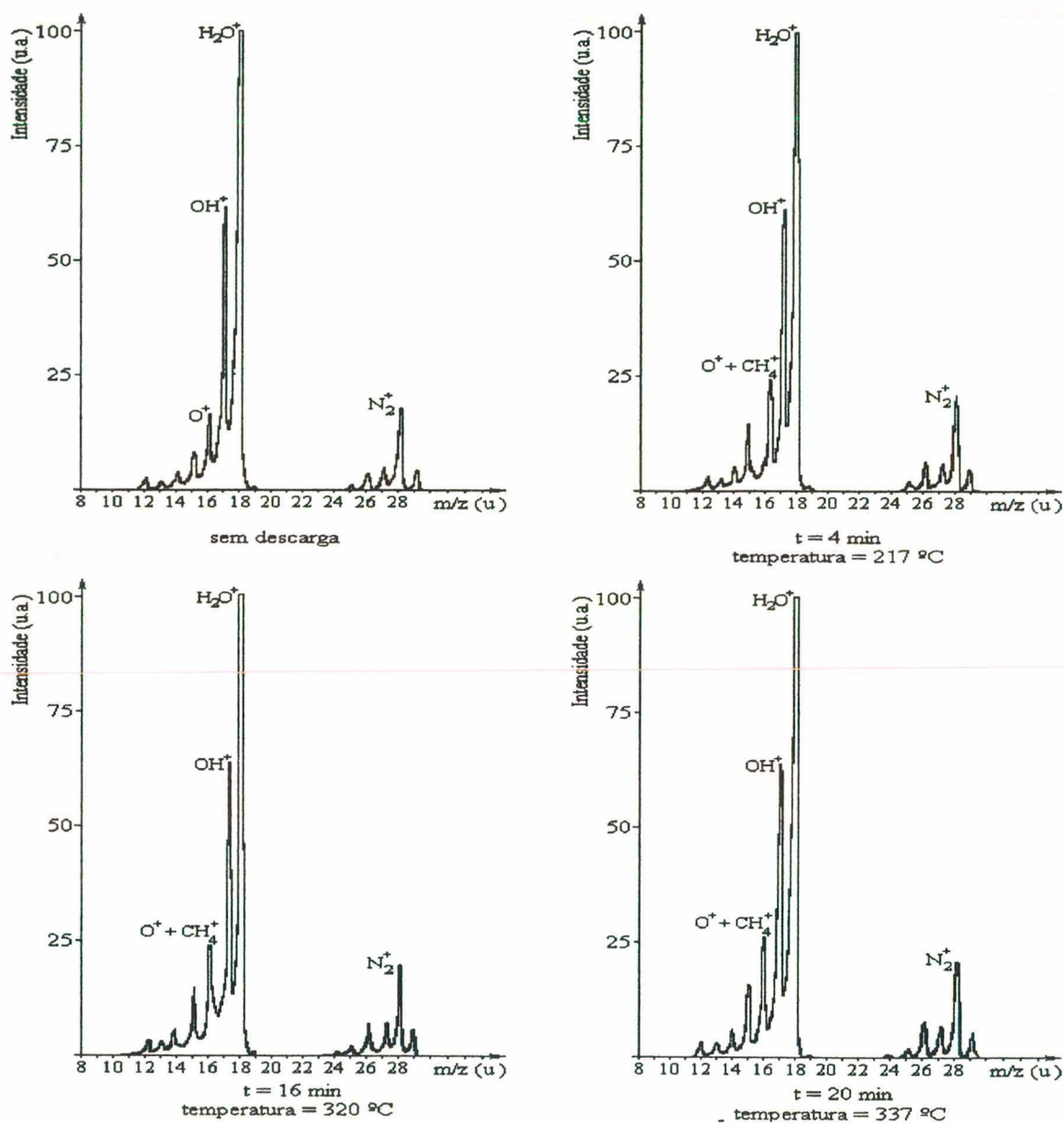


Figura 28 – Espectros de massa para um fluxo de hidrogênio de $100 \text{ cm}^3/\text{min}$.

Os espectros representados foram escolhidos entre todos os espectros do processo, de maneira que se pudesse observar a evolução do pico 16, desde o início, sem descarga, durante, e ao fim do processo. Deve-se notar que o pico 18, referente à água (H_2O), está saturado no limite de escala, o que não causa nenhum problema, já que nenhuma espécie química, além da própria água, contribui com esse pico. Na prática, utilizaremos o pico 17 como referência para comparação de intensidades do metano, monitorando-se o pico 16 (CH_4^+).

O espectro de massa obtido à temperatura constante de 300 °C com varredura de massa maior do que a dos espectros que foram monitorados para observação da formação do metano, apresenta outros picos, com diferentes valores m/z . Tal espectro apresenta uma amplitude de intensidade maior que a dos outros espectros apresentados anteriormente, de forma que as espécies químicas formadas com menor concentração durante a retirada do ligante possam ser identificadas. Mesmo assim, com amplitude maior, a maioria dos picos de razões m/z maior que 30 u são de baixa intensidade, apresentando baixa resolução e difícil identificação.

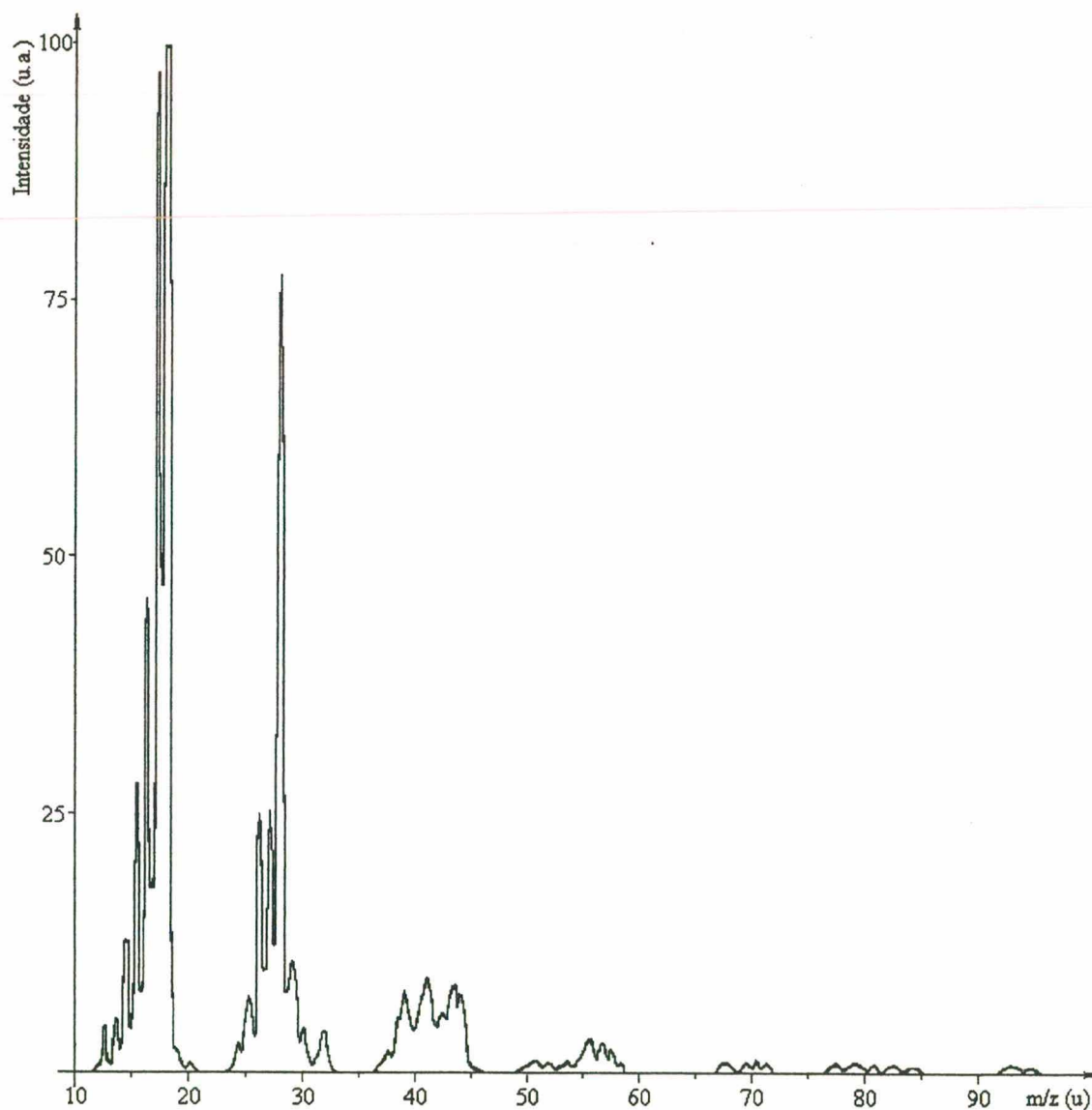


Figura 29 – Espectro de massa a 300 °C com fluxo de hidrogênio a 200 cm³/min.

3.2 - INTENSIDADE DOS PICOS

Para cada espectro obtido durante a descarga, pode-se medir a intensidade de cada pico, utilizando para isso apenas uma escala milimetrada.

Nas tabelas 8 e 9 estão representados os valores obtidos para cada um desses picos, já descontados os valores dos espectros de gás residual.

| Tempo (min) | Temperatura (°C) | Picos (mm) | | | | |
|-------------|------------------|------------|-----|-----|----|----|
| | | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 |
| 1 | 77 | 0,5 | 0 | 0 | 0 | 2 |
| 2 | 108 | 0,5 | 0 | 5 | 2 | 3 |
| 3 | 140 | 1,5 | 1 | 1 | 5 | 6 |
| 4 | 170 | 2 | 1 | 1 | 6 | 8 |
| 5 | 206 | 2 | 1 | 1 | 6 | 6 |
| 6 | 222 | 1 | 1 | 1 | 4 | 6 |
| 7 | 240 | 1,5 | 1 | 1 | 3 | 5 |
| 8 | 257 | 1,5 | 1 | 1 | 4 | 5 |
| 9 | 267 | 1,5 | 1 | 0 | 4 | 5 |
| 10 | 281 | 1,5 | 1 | 1 | 6 | 7 |
| 11 | 294 | 1,5 | 1 | 1 | 7 | 8 |
| 12 | 308 | 2,5 | 2 | 2 | 10 | 12 |
| 13 | 320 | 2,5 | 3 | 3 | 13 | 15 |
| 14 | 335 | 2,5 | 3 | 4 | 16 | 20 |
| 15 | 344 | 3,5 | 3 | 3 | 16 | 18 |
| 16 | 354 | 3,5 | 3 | 3 | 17 | 20 |
| 17 | 359 | 3,5 | 3 | 3 | 16 | 19 |
| 18 | 366 | 3,5 | 3 | 4 | 16 | 19 |
| 19 | 371 | 3,5 | 3 | 3 | 15 | 19 |
| 20 | 378 | 2,5 | 2,5 | 3 | 14 | 17 |
| 21 | 383 | 2,5 | 2,5 | 3 | 16 | 17 |
| 22 | 387 | 3,5 | 3 | 3 | 16 | 20 |
| 23 | 390 | 3,5 | 3 | 4 | 16 | 22 |
| 24 | 392 | 3,5 | 3 | 4,5 | 18 | 22 |
| 25 | 394 | 3,5 | 3 | 4 | 19 | 23 |
| 26 | 394 | 3,5 | 4 | 5 | 19 | 24 |
| 27 | 394 | 3,5 | 4 | 5 | 21 | 25 |
| 28 | 394 | 3,5 | 3 | 5 | 20 | 24 |
| 29 | 394 | 3,5 | 4 | 5 | 20 | 24 |
| 30 | 394 | 3,5 | 4 | 5 | 20 | 26 |

Tabela 8 - Intensidades corrigidas dos picos, para um fluxo de 200 cm³/min.

| Tempo (min) | Temperatura (°C) | Picos (mm) | | | | | | | |
|-------------|------------------|------------|-----|----|----|------|------|-----|----|
| | | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 | 25 | 26 | 27 |
| 2 | 133 | 1,1 | 0,5 | 1 | 5 | 10 | 0 | 2 | 1 |
| 4 | 217 | 0,1 | 0,5 | 2 | 11 | 14 | 0,5 | 4,5 | 1 |
| 6 | 242 | 0,1 | 1 | 2 | 8 | 9,5 | 0,5 | 4 | 1 |
| 8 | 267 | 0,1 | 0,5 | 1 | 4 | 6 | 0,75 | 3 | 0 |
| 10 | 284 | 0,1 | 0,5 | 0 | 3 | 4 | 0,5 | 2 | 0 |
| 12 | 299 | 0,1 | 0,5 | 1 | 4 | 7 | 1 | 4 | 1 |
| 14 | 311 | 0,1 | 0,5 | 1 | 8 | 10 | 1 | 6 | 2 |
| 16 | 320 | 0,1 | 1,5 | 2 | 11 | 14 | 1 | 5 | 2 |
| 18 | 328 | 0,1 | 1,5 | 3 | 11 | 14,5 | 1 | 6 | 2 |
| 20 | 337 | 0,6 | 1,5 | 3 | 13 | 18 | 1,5 | 7 | 3 |

Tabela 9 - Intensidades corrigidas dos picos, para um fluxo de 100 cm³/min.

3.3 - EVOLUÇÃO DO PICO 16, METANO (CH₄⁺)

Durante o processo de retirada de ligantes, monitorou-se a evolução na intensidade do pico 16, para fluxos de 200 e de 100 cm³/min. O crescimento do pico 16 foi verificado, tomando como referência o pico 17 que, como já foi dito, é um pico de intensidade bastante estável e que não se encontra saturado.

Para o processo realizado com um fluxo de 100 cm³/min, onde o intervalo de massas varridas no espectro foi maior, chegando a 30 u, pôde-se monitorar a evolução do pico 26.

As figuras 30, 31, 32 e 33 apresentam, respectivamente, a evolução do pico 16 para 200 e 100 cm³/min, e a evolução do pico 26 para um fluxo de 200 e 100 cm³/min, bem como a evolução da temperatura para ambos os processos.

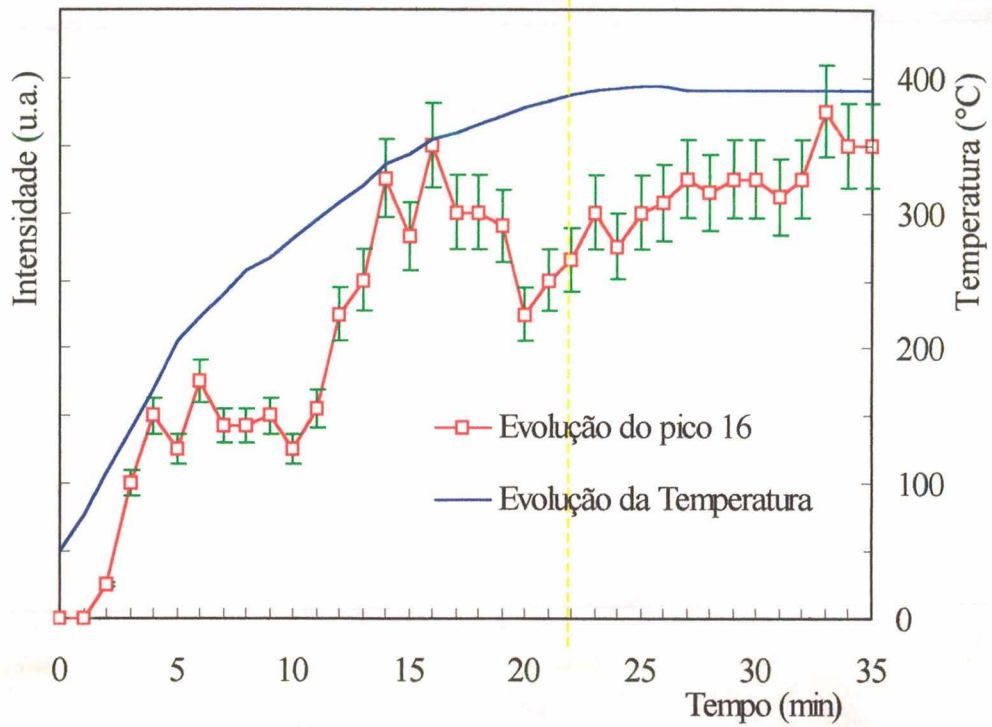


Figura 30 - Evolução do pico $m/z = 16$ e da temperatura, para um fluxo de $200 \text{ cm}^3/\text{min}$.

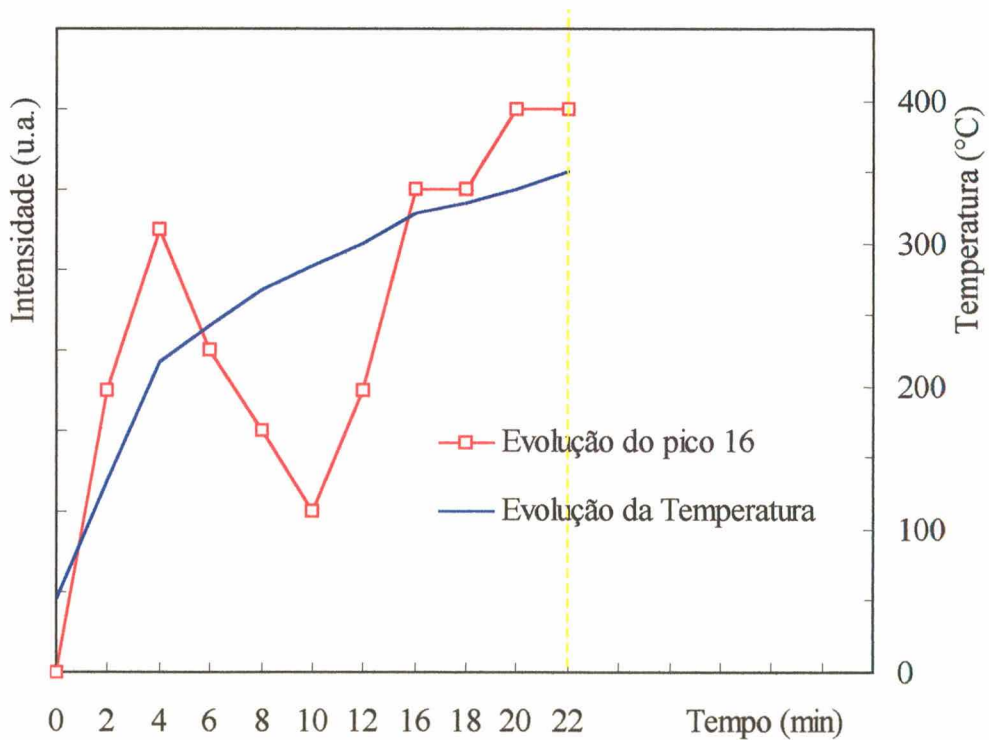


Figura 31 – Evolução do pico $m/z = 16$ e da temperatura, para um fluxo de $100 \text{ cm}^3/\text{min}$.

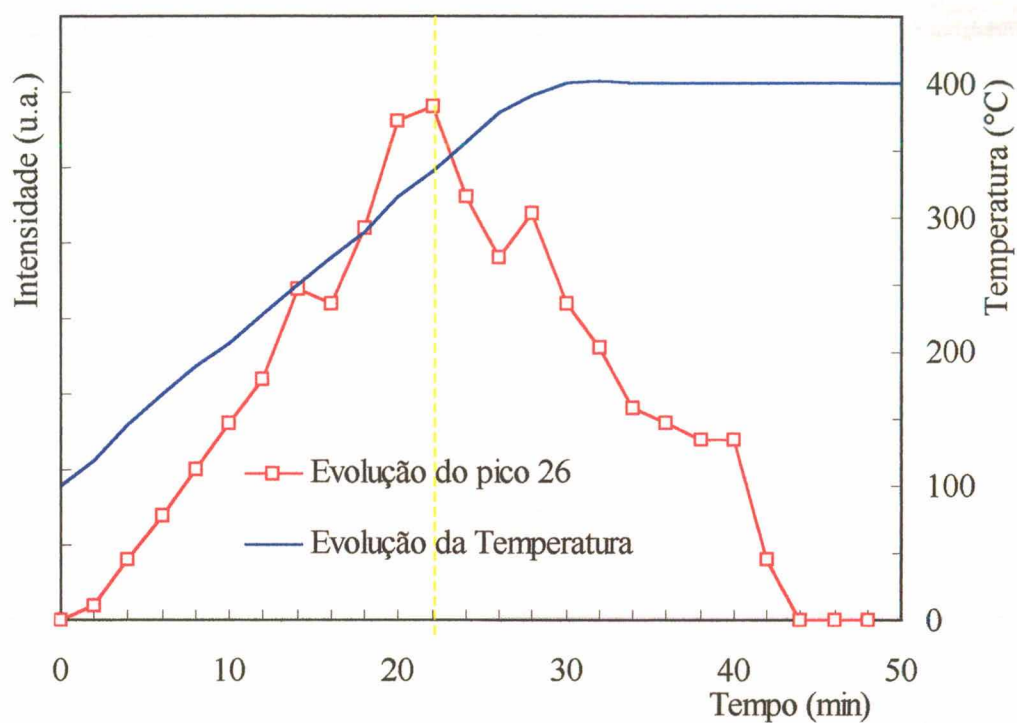


Figura 32 – Evolução do pico $m/z = 26$ e da temperatura para um fluxo de $200 \text{ cm}^3/\text{min}$.

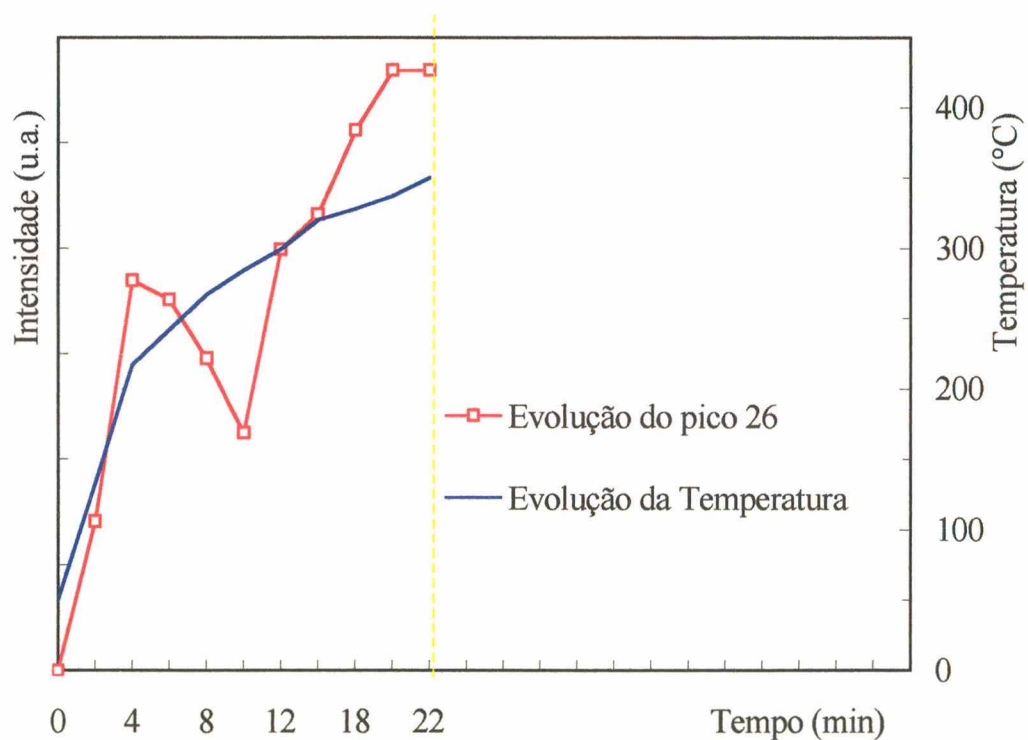


Figura 33 - Evolução do pico $m/z = 26$ e da temperatura p/ um fluxo de $100 \text{ cm}^3/\text{min}$.

DISCUSSÕES**4.1 - ORIFÍCIO / CAPILAR**

A utilização de um capilar na interface das câmaras de vácuo reator / espectrômetro, permitiu, ao contrário do orifício utilizado preliminarmente, analisar o gás eliminado durante a retirada do ligante, sem a contaminação imediata das barras do quadrupolo.

O comprimento do capilar está relacionado com a diferença de pressão entre a câmara do reator e do espectrômetro. Se mantermos uma pressão constante no reator, quanto maior for o comprimento do capilar, menor será a pressão na câmara do espectrômetro de massa.

Portanto, além de possibilitar a utilização de um capilar com diâmetro maior em relação ao orifício, e manter o mesmo fluxo de gás que no orifício, pois de acordo com a equação 9 o fluxo também depende do comprimento do capilar, faz com que grande parte das espécies químicas grudem nas paredes do capilar, diminuindo a contaminação dos componentes do espectrômetro de massa.

Isto mostra que para se garantir uma maior eficiência do equipamento, permitindo pressões bem abaixo da pressão de trabalho do espectrômetro, e diminuir o risco de contaminações, deve-se utilizar capilares de maior comprimento e se possível refrigerá-lo de alguma maneira para facilitar a aderência.

4.2 - DEGRADAÇÃO TÉRMICA DO POLIPROPILENO

Mesmo com o pequeno número de massas atômicas investigadas (8 a 30 u) na maioria dos espectros, apesar do espectrômetro permitir estudo de valores de m/z até 100 u, pode-se observar na figura 29 a coincidência dos grupos de picos registrados com os obtidos por Bockhorn H. (1999) durante o estudo da cinética na degradação térmica do polipropileno em atmosfera de He.

O estudo de Bockhorn, somado às informações de espectrometria ótica, obtidas por Santos M.A., onde radicais CH foram identificados durante a degradação do polipropileno por descargas elétricas em uma atmosfera controlada de hidrogênio, foi a primeira pista para se rastrear a formação de metano durante o processo da retirada do ligante.

O resultado de espectrometria de massa, obtido por Bockhorn (degradação térmica), bem como o de espectrometria ótica obtida por Santos (degradação por plasma), estão representados nas figuras 34 e 35, respectivamente. A figura 36 mostra que o tempo da formação do metano durante o processo de debinding, é praticamente o mesmo obtido por Santos se comparado à figura 35.

Na Figura 37 esta representado a evolução da perda de massa com a temperatura durante os ensaios de extração de polipropileno, comparando o processo realizado no reator de plasma, com o forno resistivo, segundo Gutiérrez J. A. E.. Pode-se observar que, a maior diferença na eficiência de extração de polipropileno, se dá, na faixa de temperatura de 300 °C. Temperatura, a qual, é comparada, na figura 38, com a evolução da formação de metano em função da temperatura.

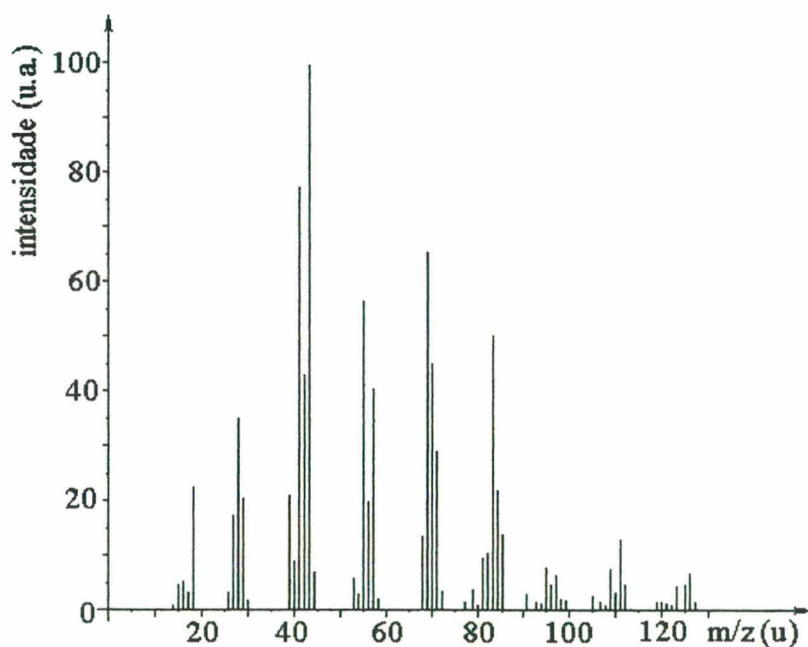


Figura 34 – Espectro de massa da degradação térmica do polipropileno a 460 °C.

em uma atmosfera de He, obtida por Bockhorn H..

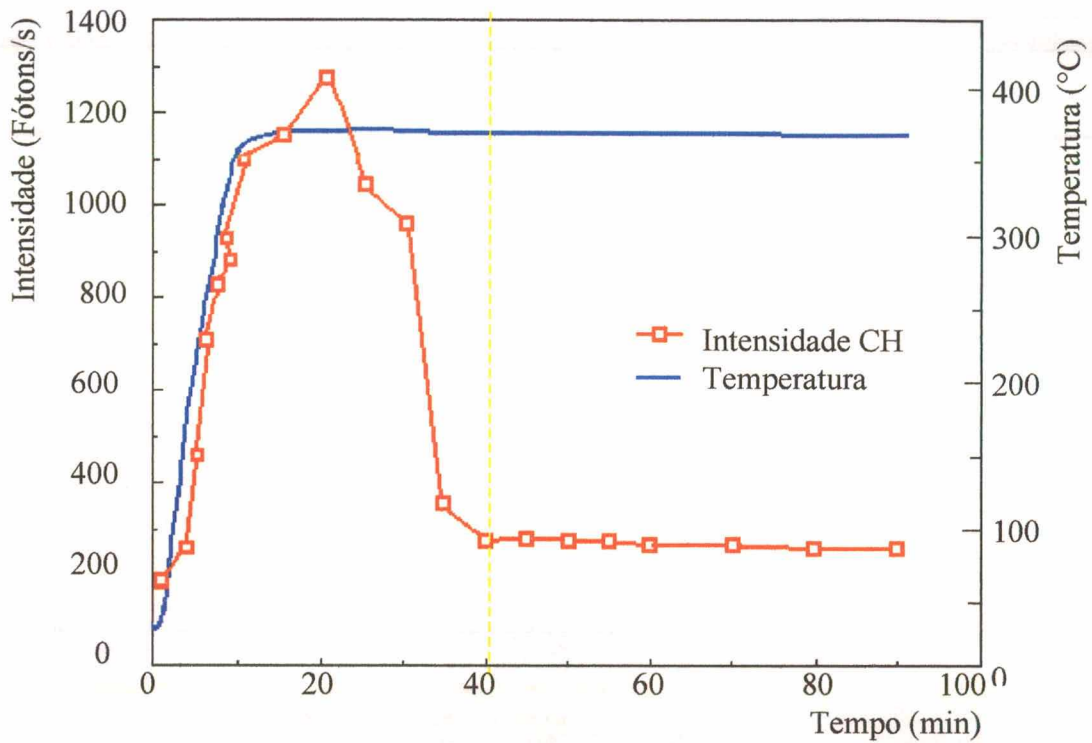


Figura 35 – Evolução da Intensidade da Banda de CH e da temperatura em função do tempo da degradação do polipropileno tratado com plasma de H_2 à 2 Torr, obtido por Santos M.A.

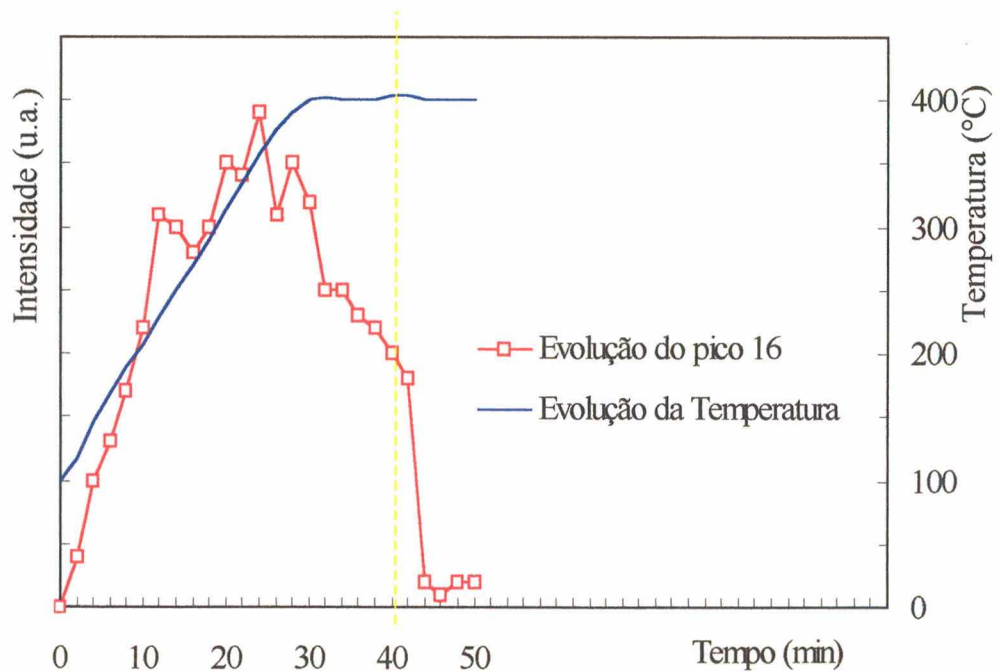


Figura 36 – Evolução da intensidade do pico $m/z = 16$ (metano) para um fluxo de $200 \text{ cm}^3/\text{min}$ em uma atmosfera de H_2 , mostrando o tempo total para remoção do polipropileno.

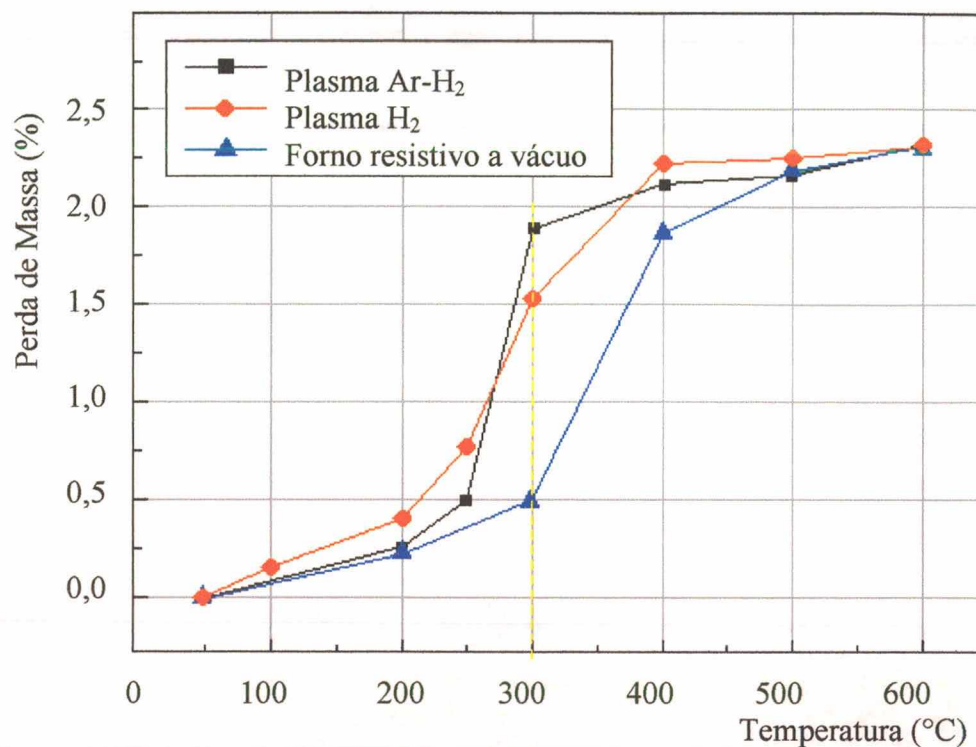


Figura 37 – Evolução da perda de massa com a temperatura durante os ensaios de extração de polipropileno, no reator de plasma e no forno resistivo segundo Gutiérrez J. A. E.

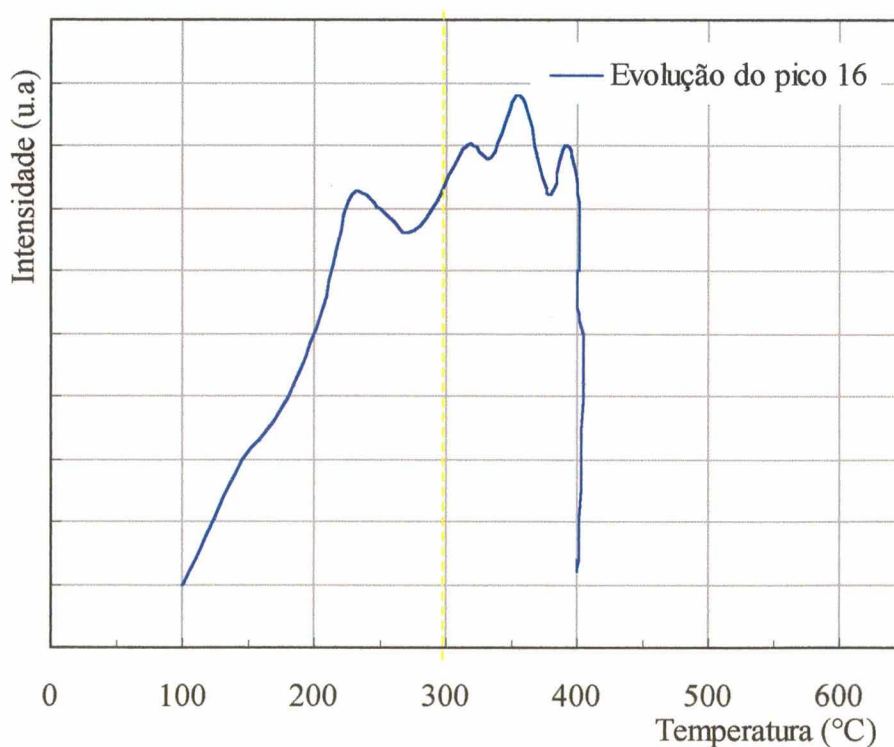


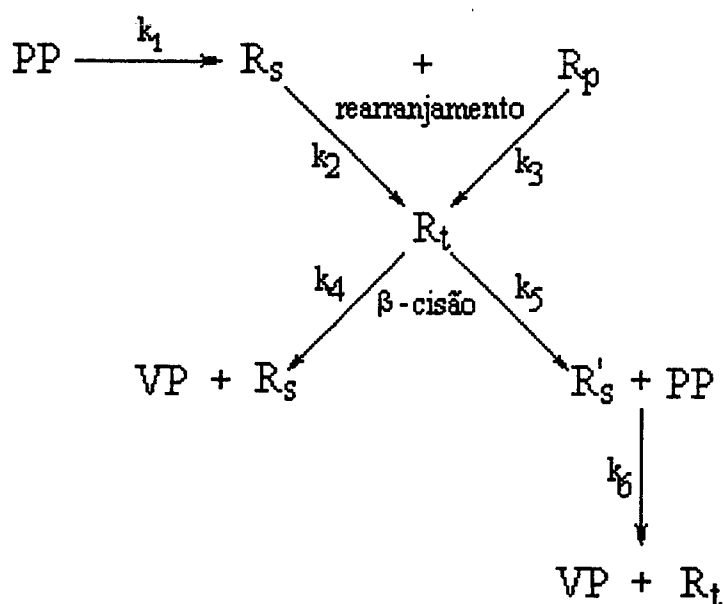
Figura 38 – Evolução da intensidade do pico $m/z = 16$ (metano) em função da temperatura.

4.3 - MECANISMO DA DEGRADAÇÃO TÉRMICA DO POLIPROPILENO

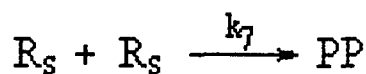
Além do espectro de massa obtido por Bockhorn H. (figura 34), também foi proposto por ele, um mecanismo radicalar na degradação térmica do polipropileno.

O esquema proposto por Bockhorn mostra que o polipropileno degradado forma um grande número de compostos alifáticos (dienos, alcanos e alquinos). O mecanismo de degradação radicalar do polipropileno está representado na figura 39.

início:



fim:



PP – polipropileno; R_p – radical primário; R_s – radical secundário; R_t – radical terciário;
R'_s – radical secundário curto; VP – produto volátil

Figura 39 – Mecanismo radicalar da degradação térmica do polipropileno segundo Bockhorn.

4.4 - MECANISMO DE FORMAÇÃO DO METANO

A principal idéia para propor um mecanismo de formação do metano durante a retirada do ligante com descargas elétricas, leva em conta a similaridade entre a degradação térmica do polipropileno proposto por Bockhorn e a degradação do polímero através de descargas elétricas.

É de se esperar que as reações no interior do plasma durante a degradação do polipropileno, sejam muito mais intensas e com maior velocidade que as possíveis reações que podem ocorrer na degradação térmica realizada por Bockhorn. Porém, pode observar-se, comparando as figuras 29 e 34, que os grupos de picos obtidos em ambos os processos são praticamente os mesmos incluindo o metano. Portanto, partindo deste ponto de vista, pode-se propor que o mecanismo de degradação radicalar é semelhante para ambos os processos.

No entanto, existem algumas diferenças entre os processos, que devem ser levadas em consideração. Primeiro, a atmosfera gasosa presente no processo de descarga elétrica é diferente da utilizada na degradação térmica. No primeiro, o gás utilizado é o hidrogênio e, no segundo, hélio; um é muito reativo e, o outro totalmente inerte. A outra diferença está no bombardeamento iônico e eletrônico, ao qual, tanto as espécies químicas no plasma quanto a superfície da amostra estão sujeitas, o que não ocorre no caso da degradação térmica.

Apesar desta diferença na atmosfera gasosa, pode-se observar a formação do metano no processo por plasma e também no processo de degradação térmica realizado por Bockhorn.

Deve haver um momento durante a degradação do polipropileno em que moléculas de H_2 , ou radicais H^\bullet , ou íons H^+ e até mesmo os radicais do próprio polipropileno degradado, já que todos podem coexistir no reator de plasma, reagem com os radicais formados na dissociação do polímero e produzem metano e outros hidrocarbonetos alifáticos.

Abaixo segue uma lista das possíveis reações encontradas na literatura, que podem ocorrer com as espécies químicas existentes no reator de plasma.

| Formação do metano a partir do radical metil CH_3^\bullet | | Velocidade de reação (cm^3/s) |
|---|-----------------|---|
| $\text{CH}_3^\bullet + \text{H}^\bullet \rightarrow \text{CH}_4$ | (TAHARA, H.) | 2.04×10^{-10} |
| $\text{CH}_3^\bullet + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}^\bullet + \text{CH}_4$ | (TAHARA, H.) | $1,16 \times 10^{-20}$ |
| $\text{CH}_3^\bullet + \text{CH}_2^{\bullet\bullet} \rightarrow \text{CH} + \text{CH}_4$ | (WANG, X-z) | xx |
| $\text{CH}_3^\bullet + \text{C}_2\text{H}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H} + \text{CH}_4$ | (TAHARA, H.) | $7,63 \times 10^{-26}$ |
| $\text{CH}_3^\bullet + \text{C}_2\text{H}_2 + \text{CH}_4 \rightarrow \text{C}_3\text{H}_5 + \text{CH}_4$ | (DEAN, A. M.) | xx |
| $\text{CH}_3^\bullet + \text{C}_2\text{H}_3 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2 + \text{CH}_4$ | (TAHARA, H.) | $6,5 \times 10^{-13}$ |
| $\text{CH}_3^\bullet + \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_3 + \text{CH}_4$ | (BAULCH, D. L.) | $6,9 \times 10^{-12} \exp(-5600/T)$ |

Tabela 10 - Formação do metano a partir do radical metil CH_3^\bullet

| Formação do metano a partir do radical metileno $\text{CH}_2^{\bullet\bullet}$ | | Velocidade de reação (cm^3/s) |
|--|--------------|---|
| $\text{CH}_2^{\bullet\bullet} + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4$ | (RUSCIC, B.) | xx |
| $\text{CH}_2^{\bullet\bullet} + \text{C}_2\text{H}_2 \rightarrow \text{C}_2 + \text{CH}_4$ | (GEORGE, P.) | xx |
| $\text{CH}_2^{\bullet\bullet} + \text{H}^+ + \text{H}^\bullet \rightarrow \text{CH}_4$ | (KRONEBUSCH) | xx |
| $\text{CH}_2^{\bullet\bullet} + 2\text{H}^\bullet \rightarrow \text{CH}_4$ | (RUSCIC, B.) | xx |

Tabela 11 - Formação do metano a partir do radical metileno $\text{CH}_2^{\bullet\bullet}$

| Formação do metano a partir do radical etil $\text{C}_2\text{H}_5^\bullet$ | | Velocidade de reação (cm^3/s) |
|---|--------------|---|
| $\text{C}_2\text{H}_5^\bullet + \text{CH}_3^\bullet \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{CH}_4$ | (TAHARA, H.) | $1,9 \times 10^{-12}$ |
| $\text{C}_2\text{H}_5^\bullet \rightarrow \text{CH} + \text{CH}_4$ | (CANASA, A.) | xx |

Tabela 12 – Formação do metano a partir do radical etil $\text{C}_2\text{H}_5^\bullet$

| Formação do metano a partir do radical carbono C | | Velocidade de reação (cm^3/s) |
|--|----------------|---|
| $\text{C} + 4\text{H}^\bullet \rightarrow \text{CH}_4$ | (POREZAG, D.) | xx |
| $\text{C} + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4$ | (BEGAK, O. Y.) | xx |

Tabela 13 - Formação do metano a partir do radical carbono C

| Formação do metano a partir do radical alil C ₃ H ₅ • | Velocidade de reação (cm ³ /s) |
|--|---|
| C ₃ H ₅ • + CH ₃ • → C ₃ H ₄ + CH ₄ (TROE, J.) | 3,5 x 10 ⁻¹³ |

Tabela 14 - Formação do metano a partir do radical alil C₃H₅•

| Formação do metano a partir do molécula propino C ₃ H ₄ | Velocidade de reação (cm ³ /s) |
|---|---|
| C ₃ H ₄ + CH ₃ • → C ₃ H ₃ + CH ₄ (HIDAKA, Y.) | xx |
| C ₃ H ₄ + C ₂ H ₂ → C ₄ H ₂ + CH ₄ (FURET, P.) | xx |
| C ₃ H ₄ → C ₂ + CH ₄ (GEORGE, P.) | xx |

Tabela 15 - Formação do metano a partir do molécula propino C₃H₄

| Formação do metano a partir da molécula do etileno C ₂ H ₄ | Velocidade de reação (cm ³ /s) |
|---|---|
| C ₂ H ₄ + H ₂ → CH ₂ + CH ₄ (GEORGE, P.) | xx |
| C ₂ H ₄ + 2H ₂ → 2CH ₄ (WAZER, V.) | xx |
| C ₂ H ₄ + H• → CH + CH ₄ (WANG, X-z) | xx |

Tabela 16 - Formação do metano a partir da molécula do etileno C₂H₄

| Formação do metano a partir da molécula do etano C ₂ H ₆ | Velocidade de reação (cm ³ /s) |
|--|--|
| C ₂ H ₆ + CH ₃ • → C ₂ H ₅ + CH ₄ (LEGRAND, J.) | 2,5 x 10 ⁻³¹ T ⁶ exp (-3043/T) |
| C ₂ H ₆ + H• → CH ₃ + CH ₄ (TAHARA, H.) | 3,34 x 10 ⁻²¹ |
| C ₂ H ₆ + H ₂ → 2CH ₄ (GODBOUT, N.) | xx |
| C ₂ H ₆ + C ₂ H ₂ → C ₃ H ₄ + CH ₄ (FURET, P.) | xx |
| C ₂ H ₆ + C ₂ H ₄ → C ₂ H ₂ + 2CH ₄ (BREULET, J.) | xx |

Tabela 17 - Formação do metano a partir da molécula do etano C₂H₆

| Formação do metano a partir da molécula do acetileno C ₂ H ₂ | Velocidade de reação (cm ³ /s) |
|---|---|
| C ₂ H ₂ + CH ₃ • → C ₂ H + CH ₄ (TAHARA, H.) | 7,63 x 10 ⁻²⁶ |
| C ₂ H ₂ + C ₃ H ₄ • → C ₄ H ₂ + CH ₄ (FURET, P.) | xx |

Tabela 18 – Formação do metano a partir da molécula do acetileno C₂H₂

4.5 - EVOLUÇÃO DO METANO

Os resultados obtidos ao investigar a formação do metano durante a retirada do ligante utilizando uma descarga elétrica em uma atmosfera controlada a baixa pressão de hidrogênio, representados nas figuras 30 e 31, mostram que a formação do metano tem um crescimento não uniforme apresentando máximos aproximadamente nos tempos 6 min e 17 min, respectivamente para as temperaturas 230 °C e 360 °C, para um fluxo de 200 sccm e nos tempos 4 min e 18 min com temperaturas respectivas de 230 °C e 340 °C, para um fluxo de 100 sccm.

As reações de formação do metano apresentadas nas tabelas 10 a 18, mostram um grande número de reações possíveis e, é claro, muitas podem ocorrer ao mesmo tempo; já outras, podem apresentar uma concorrência entre as espécies químicas para formação do CH₄ e formar outros compostos químicos ainda não identificados.

A evolução do pico 26 apresentou um perfil de formação semelhante, quando comparado com o metano na figura 30, para um fluxo de 100 sccm, mostrando os mesmos máximos na formação aproximadamente nas temperaturas de 230 °C e 340 °C. A análise espectral indica que um candidato forte para esta massa é o acetileno, C₂H₂, já detectado anteriormente em processo de degradação do polipropileno por plasma indutivo (GUDDETI R. R.).

Possivelmente o primeiro pico de formações de metano a aproximadamente 230 °C, é ocasionada pela degradação do polipropileno, devido ao bombardeamento pelas espécies químicas do plasma, que por sputtering, degrada o polímero que se encontra na superfície da amostra. Outra possibilidade para formação de metano a esta temperatura é a presença de resíduos de parafina que devido ao aquecimento evaporam, e recombinaem com espécies reativas de hidrogênio, formando metano.

O crescimento do segundo pico a 370 °C, pode ser explicado pela degradação térmica do polipropileno, já que esta temperatura é aproximadamente a temperatura de atividade de evaporação máxima do polipropileno (Figura 37) (GUTIERREZ J.A.E.).

CONCLUSÕES

- ✘ Os resultados obtidos mostram que, com a utilização de um capilar é possível implementar a técnica de espectrometria de massa no estudo de resíduos eliminados durante a retirada de ligantes em peças moldadas por injeção, pelo menos no que se refere ao metano e, ao acetileno.
- ✘ Os resultados apresentados indicam também a possibilidade de utilizar-se o metano, como sensor no processo de retirada de ligantes, utilizando um espectrômetro de massa.
- ✘ A utilização de um capilar na interface reator / espectrômetro é indispensável para se evitar contaminação das barras do quadrupolo do espectrômetro.
- ✘ Para detalhar com mais rigor e confirmar os mecanismos de degradação do polímero, bem como as reações de formação do metano em peças moldadas por injeção, são necessários estudos posteriores mais aprofundados, já que este trabalho tratou apenas da implementação da técnica de espectrometria de massa.
- ✘ Uma sugestão para estudos futuros, com a expectativa de se identificar o mecanismo responsável pela formação de cada um dos picos, seria realizar o processo com peças injetadas apenas com parafina e ferro, e posteriormente com amostras injetadas apenas com polipropileno e ferro.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADAMS, F.; GIJBELS, R.; GRIEKEN, R.. **Inorganic Mass Spectrometry: Chemical Analysis**. Wiley, 1988. 95 v.

ANON.; **Jornal de Plásticos: Curso Básico Intensivo de Plásticos**. Itens 4.3.1 - Polietileno, 4.3.2 - Polipropileno, 4.3.3 - Poliestireno, 4.3.4 - Policloreto de vinila, 4.9.1 - Politereftalato de etileno e 1.9.5 - Policarbonato. Niterói, 1997.

BARAO, A. S.. **Metalurgia do Pó**. Centro Acadêmico 17 de julho. Volta Redonda, 1966.

BAULCH, D. L. (UK EN LE); COBOS, C. J.; COX, R. A.; FRANK, P.; HAYMAN, G.; JUST, T.; KERR, J. A.; MURRELLS, T.; PILLING, M. J.; TROE, J.. **J. Phys. Chem. Ref. Data**. US, 1994. 23 v, 847p.

BEGAK, O. Y. (SU) **Zh. Fiz Khim**. SU, 1976. 50 v, 260 p.

BOCKHORN, H.; HORNING, A.; HORNING, U.; SCHAWALLER, D.. **Kinetic Study on the Thermal Degradation of Polypropylene and Polyethylene**. Elsevier. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, Germany, 1999. 48 v, 93 - 109 p.

BREULET, J. (BE BR BR). **J. Molec. Structures (theo-chem.)**. NL, 1983. 10 v, 341 p.

CANOSA, A. (FR BR RE); SIMS, I. R.; TRAVERS, D.; SMITH, I. W. M., ROWE, B. R.. **Astron. and Astronophys**. DE, 1997. 323 v, 644 p.

CHAPMAN, B.. **Glow Discharge Process**. New York: John Wiley & Sons, 1980.

CLARK, D.T. ; DILKS, A.. **In Characterization of Metal and polymers Surfaces**. New York: L - H. Lee, 1977. 2 v, 101 p.

DAVIS, R.; FREARSON, M. **Mass Spectrometry**. New York: John Wiley & Sons, 1993.

DAWSON, P.H. **Quadrupole Mass Spectrometry and its Applications**. New York: Elsevier, 1976.

DEAN, A. M. (US NT AN). **Int. J. Chem. Kinet.** US, 1987. 19 v, 207 p.

DUSHMAN S.; LAFFERTY J. M.. **Scientific Foundations of Vacuum Technique**. USA: John Wiley & Sons, 1962.

EGERT, P.. **Estudo de Descargas Elétricas para Tratamentos de Superfícies Metálicas por Técnicas de Espectrometria de Massa**. 1995..Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

FURET, P. (US TX HO) **Canad. J. Chem.** CD, 1985. 63 v, 2990 p.

GAPHYOR (**GAz-PHYsics-ORsay**). Laboratoire de Physique des Gaz et des Plasmas. Orsay.

GEORGE, P. (US PA PH). **Int. J. Quant. Chem.** US, 1979. 15 v, 423 p.

GERMAN, R.M.; BOSE, A.. **Injection Molding of Metals and Ceramics**. Princeton, New Jersey, 1997.

GODBOUT, N. (CD QU MO) **Canad. J. Chem.** CD, 1992. 70 v, 560 p.

GUDDETI, R.R.; KNIGHT, R.; GROSSMANN, E.D.. **Depolymerization of Polypropylene in an Induction-Coupled Plasma (ICP) Reactor**. Philadelphia, Pennsylvania 2000. 39 v, 1171 - 1176 p.

GUTIÉRREZ, J. A. E.. **Extração de Ligantes e Sinterização por Plasma de Metal Duro.** 2002. 184 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

GRÜN, R.; **Pulse Plasma Treatment, The Innovation for Ion Nitriding.** West Germany: Siegen.

HALL, R.; WESTERDAHL, C. A. L. ; BODNAR, M. J.; LEVI, D. W.. **J. Appl. Polym. Sci.** 1972. 16 v, 1463 p.

HANSEN, R.H. ; SCHONHNRN, H.. **J. Polym. Sci. B.** 1966. 4 v, 203 p.

HANSEN, R.H. ; SCHONHNRN, H.; **J. Appl. Polym. Sci.** 1967. 11 v, 1461 p.

HARRISON, A. G.; **Chemical Ionization Mass Spectrometry.** Florida: CRC Press. Inc, 1984.

HIDAKA, Y. (JÁ EH MA) **Int. J. Chem. Kinet.** US, 1989, 21 v, 643 p.

KRONEBUSCH (US IL AR) **Int. J. Mass Spec. Ion Phys.** NL, 1976, 22 v, 283 p.

KULKARNI, K. M.; **Powder Metallurgy for Full Density Products.** Princeton, New Jersey: Published by Metal Powder Industries Federation, 1987. 8 v, 485 - 495 p.

LEGRAND, J. C. (FR IL PM); DIAMY, A. M.; HRACH, R.; HRACHOVA, V.; **Beitr. Plasma Phys.** DE, 1997, 37 v, 521 p.

LEWIN G.; **Fundamentals of Vacuum Science and Technology.** USA: McGraw - Hill Book Company, 1965.

MANO, E.B.; **Introdução a Polímeros.** São Paulo: Editora Edgard Blücher, 1988.

MARTINS, S.T.; **Estudo da Viabilidade de Extração de Ligantes via Plasma.** 1999. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

MICHAELI, W., et al. **Tecnologia dos Plásticos: Introdução e Lição 1.** São Paulo: Editora Edgard Blücher, 1995. 1 - 13 p.

MILÁNTIEV. V.; Temkó, S.. **Física del Plasma.** Ed. Mir Moscu 1987.

NIST, **National Institute of Standards and Technology - USA,** Valores Fornecidos Pela Espectroteca do Instrumento, Extraídos do Manual de Espectro de Referência do NIST.

POREZAG, D. (US DC WN), PEDERSON, M. R.. **Phys. Rer. A.** US, 1999, 60 v, 2840 p.

PRICE D.. **Dynamic Mass Spectrometry.** Heyden & Son Ltd, 1972. 3 v.

RAIZER, Y.. **Gas Discharge Physics.** 2^a ed. Moscou: Ed. Springer, 1997.

RISHINA, L. A.; VIZEN, E. I.; SOSNOVSKAYA, L. N.; LODYGINA, T. A.; SHIBRYAEVA, L. S.; VERETENNIKOVA, A. A.; GILMAN, A. B.. **The Modification of Polypropylene Structure by Low-Frequency Glow Discharge.** Great Britain: Eur. Polym. J., 1998. 34 v, 1013 - 1022 p.

RETO, M.A.S. **Polietilenos Expandem Enquanto Demanda Retrai.** Plástico Moderno, 1998. 26 - 40 p.

RODRIGUEZ, F. **Principies of Polymer Systems.** Washington: Taylor & Francis, 1996. 14 - 19 p.

ROTH. A.. **Vacuum Technology.** New York: North-Holland Publishing Company, 1976.

RUSCIC, B. (US IL AR), LITORJA, M.; ASHER, R. L.; **J. Phys. Chem. A.** US, 1999. 103 v, 8625 p.

SANTOS, M. A.; MUZART, J.L.R.; SOUZA, A.R.; RICARD, A.; MALISKA, A. M.; **Spectroscopic Analysis of Polypropylene Using na H₂ Glow Discharge**. Orléans - France: 15^o International Symposium on Plasma Chemistry, 9 a 13 July, 2001. 6 v, 2473 - 2477 p.

SANTOS, M. A.; SILVA, H.C.; MUZART, J.L.R.; SOUZA, A.R.; MALISKA, A. M.; **Remoção por Plasma de Parafina em Peças Metálicas Injetadas**. Chile: 9^o Congresso Chileno de Ingeniería Mecânica e IV Congresso Nacional de Energia, 10 a 13 Outubro, 2000.

SEEBER, A.; **Desenvolvimento de um Sistema Experimental para o Estudo da Interação Plasma - Superfície Utilizando Técnicas de Espectrometria de Massa**. 1997. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

SOUCHET, R.; SARRAU, J.; VALDENER, G.; **Analyse des gaz résiduels energia ultra-vide-le vide**. 1972. n^o 159 - 160.

SPELLER, C. V.. **Curso Básico de Espectrometria de Massa**. Apostila aplicada a disciplina de Diagnóstico de Plasma. CPCEM – LabMat.

STRONG, A.B.; **Plastics – Materials and Processing**. Columbus: Prentice Hall, Thermoplastic Materials (Commodity Plastics), 1996. 153 - 174 p.

TAHARA, H. (JA OS OS), MINAMI,K., MURAI, A.; YASUI, T.; YOSHIKAWA, T.. **Jap. J. Appl. Phys.**. JA, 1995. 34 v, 1972 p.

TROE, J.; **J. Phys. Chem. Ref. Data**. US, 1994. 23 v, 847 p.

WANG X-z (RC BE BE); HUANG, M-b.; LIU, R-z. **Canad. J. Chem.**. CD, 1997. 75 v, 996 p.

WAZER, V. (US TN NA); **J. Phys. Chem.**. US, 1990. 94 v, 5694 p.

APÊNDICE A - TECNOLOGIA DE VÁCUO

TERMOS DE TECNOLOGIA DE VÁCUO

Para que se possa entender melhor o vocabulário e as propriedades observadas em sistemas de vácuo, o significado dos principais termos utilizados em Tecnologia de Vácuo (LEWIN, G.; DUSHMAN, S.), devem ser esclarecidos. Tais como:

Absorção - Retenção de gases ou vapores dentro do material. Podendo ser sólido, líquido ou gasoso.

Adsorção - Retenção física ou química de gases ou vapores na superfície de um sólido ou líquido.

Bombeamento - Extração de gases contidos no sistema incluindo aqueles absorvidos e adsorvidos nele.

Condutância - Quantidade de gás que passa da zona de alta pressão para a de baixa pressão por unidade de tempo ou por diferença de pressão.

Desgaseificação - Libertação dos gases e vapores resultantes da absorção, adsorção e contaminações, acelerada com o aquecimento das superfícies da câmara de vácuo.

Fuga - Entrada de gás ou vapor no sistema de vácuo.

Sistema dinâmico - Sistema bombeado continuamente para manter uma determinada pressão.

Sistema estático - Sistema que é bombeado e em seguida fechado para manter o vácuo. Não deve ter fugas nem desgaseificar muito.

Pressão de vapor - É a maior ou menor tendência que as moléculas de determinada substância têm de evaporar para uma dada temperatura, isto é, uma pressão de vapor muito baixa indica que uma substância têm grande dificuldade em evaporar, já uma pressão de vapor alta indica que a substância evapora com facilidade.

APÊNDICE B – METALURGIA DO PÓ

POLÍMEROS UTILIZADOS NA M.P.I.

Poliestireno (PS)

Mero: estireno:

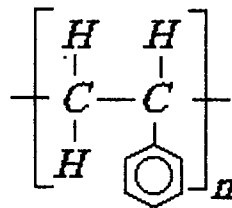


Figura 40 – Mero Estireno

Termoplástico duro e quebradiço, com transparência cristalina.

Principais propriedades: Fácil processamento; fácil coloração; baixo custo; elevada resistência a ácidos e álcalis; semelhante ao vidro; baixa densidade e absorção de umidade; baixa resistência a solventes orgânicos, calor e intempéries.

Há quatro tipos básicos:

PS cristal: homopolímero amorfo, duro, com brilho e elevado índice de refração. Pode receber aditivos lubrificantes para facilitar processamento.

PS resistente ao calor: Ideal para confecção de peças de máquinas ou automóveis, gabinetes de rádios e TV, grades de ar condicionado, peças internas e externas de eletrodomésticos e aparelhos eletrônicos, circuladores de ar, ventiladores e exaustores.

PS de alto impacto: contém de 5 a 10% de elastômero (borracha), que é incorporado através de mistura mecânica ou diretamente no processo de polimerização, através de enxerto na cadeia polimérica. Obtém-se desse modo uma blenda. Muito usado na fabricação de utensílios domésticos (gavetas de geladeira) e brinquedos.

PS expandido: espuma semi-rígida com marca comercial isopor. O plástico é polimerizado na presença do agente expensor ou então o mesmo pode ser absorvido posteriormente. Durante o processamento do material aquecido, ele se volatiliza, gerando as células no material. Baixa densidade e bom isolamento térmico.

Aplicações: protetor de equipamentos, isolantes térmicos, pranchas para flutuação, etc.

Policloreto de vinila (PVC)

Mero: cloreto de vinila:

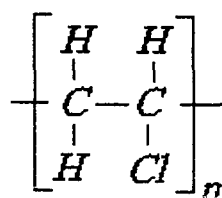


Figura 41 – Mero Cloreto de vinila

Principais propriedades: Baixo custo; elevada resistência a chama, pela presença do cloro; processamento demanda um pouco de cuidado.

Restrições: O monômero é um potente cancerígeno; deve haver controle do teor residual que permanece no polímero, particularmente em aplicações em que o polímero vai entrar em contato com alimentos.

Plastificantes (aditivo usado para tornar o polímero mais flexível) a base de ftalatos também são considerados cancerígenos.

Há quatro tipos básicos:

PVC rígido, isento de plastificantes. Duro e tenaz, com excelentes propriedades térmicas e elétricas. Resistente à corrosão, oxidação e intempéries. Usado na fabricação de tubos, carcaças de utensílios domésticos e baterias.

PVC flexível ou plastificado, que contém de 20 a 100 partes de plastificante por 100 de polímero. Usado no revestimento de fios e cabos elétricos, composições de tintas (látex vinílico).

PVC transparente, isento de cargas e PVC celular ou expandido.

Polivinil Alcool

Mero: Alcool Vinílico:

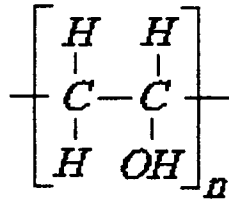


Figura 42 – Mero Alcool Vinílico

Polivinil Acetato

Mero: Acetato de Vinila:

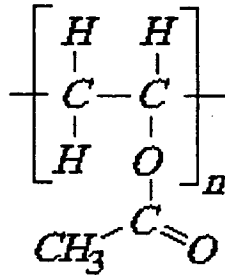


Figura 43 – Mero Acetato de Vinila

Poliacetal

Mero: Acetaldeído:

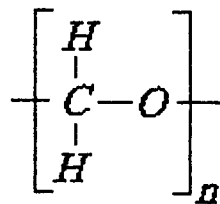


Figura 44 – Mero Acetaldeído