

MANÔMETROS DE VÁCUO E MEDIDORES DE FLUXO DE GÁS

1. Introdução

Medidores de baixas pressões, ou *manômetros de vácuo*, como são mais conhecidos, cobrem hoje em dia uma gama de pressões que se estende desde a pressão atmosférica até cerca de 10^{-12} Torr. Existem vários tipos de manômetros que funcionam segundo diferentes princípios físicos, cada tipo adequado a operar num determinado intervalo de pressão. A Fig. 1.1 sintetiza medidores de uso mais comum e o princípio segundo o qual operam.

Force Measuring Gauges: U-Tube manometer McLeod gauge Bourdon tube gauges Capacitance manometers		Momentum Transfer Gauges: Spinning rotor gauge
Thermal Conductivity Gauges: Thermocouple gauge Pirani gauge		Gas Ionization Gauges: Hot cathode ion gauge Cold cathode ion gauge

Figura 1.1. Classificação dos manômetros segundo seu princípio de operação.

Diversos manômetros e seus típicos intervalos de operação são mostrados na Fig. 1.2.

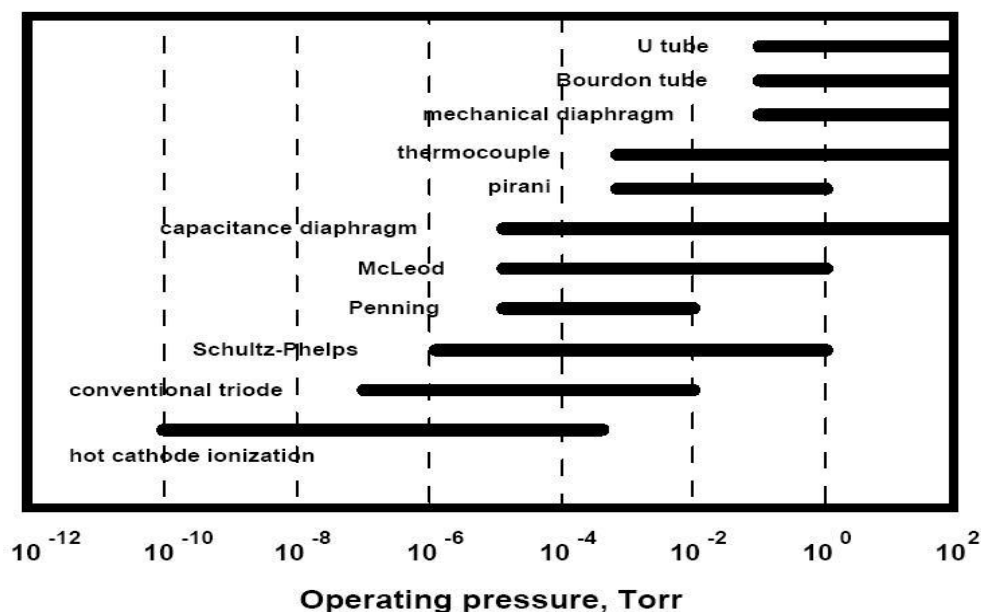


Figura 1.2. Intervalos de pressão em que operam diversos medidores de vácuo.

A maioria dos manômetros compõe-se do sensor de pressão e do circuito eletrônico de controle. Entretanto, é comum empregar o termo “manômetro de pressão” ao se referir ao sensor propriamente dito. Será feita, a seguir, uma descrição sucinta de alguns manômetros de vácuo, com especial atenção aos usados no curso F-640. Uma descrição de um medidor de fluxo de massa faz também parte deste texto.

2. Manômetros Bourdon e de diafragma

O manômetro Bourdon é mostrado na Fig. 2.1. Consiste basicamente de um tubo flexível recurvado com uma das extremidades selada enquanto a outra, aberta, permite que os gases do ambiente em que se quer medir a pressão penetrem no tubo. Este último é conectado, por um sistema de alavancas e engrenagens, a um ponteiro. Quando houver uma mudança de pressão no interior do tubo, sua curvatura se modifica, o que causa uma mudança na indicação do ponteiro sobre uma escala calibrada em unidades de pressão.

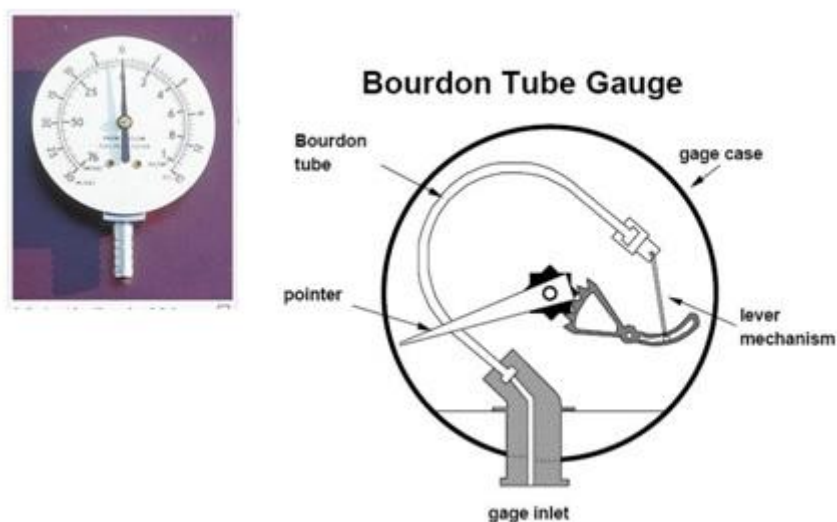


Figura 2.1. Mostrador e mecanismo de um manômetro Bourdon.

O manômetro de diafragma mecânico é mostrado na Fig. 2.2. Um mecanismo liga o

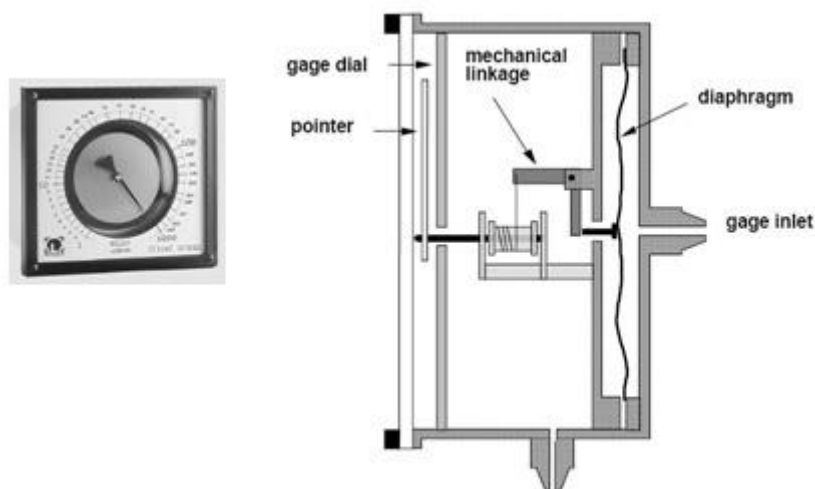


Figura 2.2. Mostrador e mecanismo de um manômetro de diafragma mecânico.

diafragma a um ponteiro. Variações de pressão deformam o diafragma, produzindo o movimento do ponteiro sobre uma escala graduada em unidades de pressão.

3. Manômetro de membrana capacitiva

É mostrado na Fig. 3.1. A estrutura representada esquematicamente à direita da figura está encapsulada no interior do sensor (figura da esquerda). A placa fixa (electrode) e a membrana (diaphragm) são muito próximas, isoladas eletricamente uma da outra e constituem um capacitor. A membrana é flexível e variações de pressão, mesmo pequenas, fazem variar o espaçamento entre ambas. A capacitância do sistema das duas membranas, portanto, é uma função da pressão. Um circuito eletrônico de grande sensibilidade mede a capacitância, fornecendo um sinal cuja intensidade é calibrada em unidades de pressão.

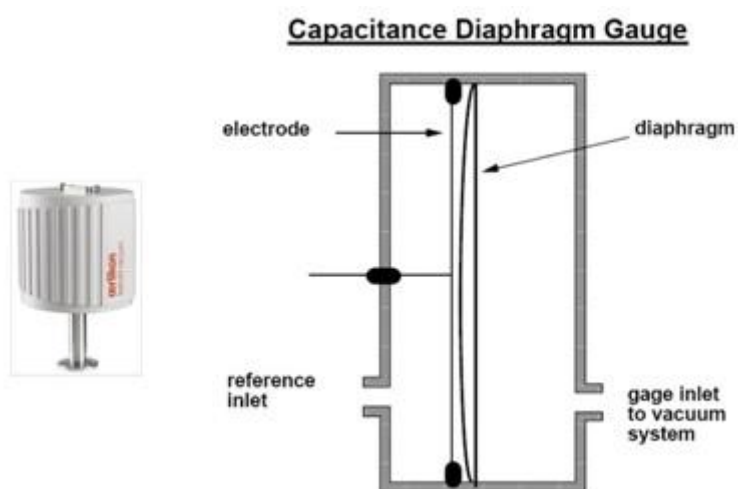


Figura 3.1. Cabeça e mecanismo de um sensor de membrana capacitiva.

Manômetros de pressão de membrana capacitiva funcionam em diferentes intervalos de pressão, conforme ilustra a Fig. 3.2.

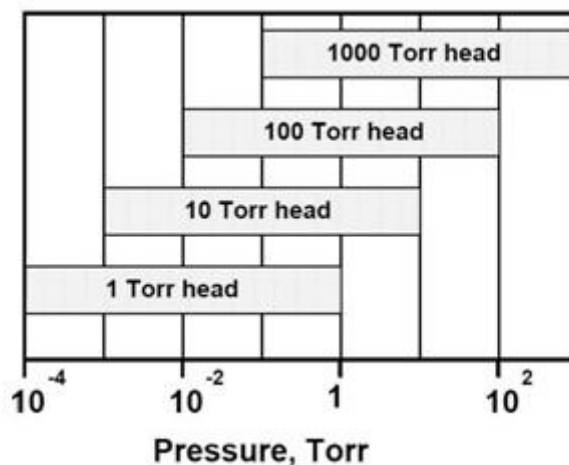


Figura 3.2. Intervalos de operação de quatro manômetros de membrana capacitiva.

4. Manômetro de esfera rotativa

É um dispositivo que tem sua operação baseada no decaimento da velocidade angular de uma esfera girante, induzido pelas colisões das moléculas do gás (fenômeno de *arrasto molecular*).

Para explicar o princípio de funcionamento desse medidor, suponhamos uma esfera que gire em torno de um eixo fixo de rotação, imersa num gás. Consideremos um elemento de superfície ΔS no entorno de um ponto P numa posição qualquer na superfície da esfera, como mostra a Fig. 4.1. Seja h a distância do ponto P ao eixo

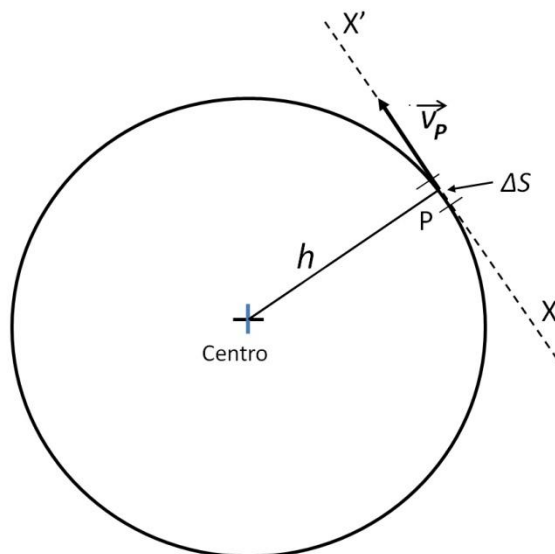


Figura 4.1. Esfera girante. O eixo de rotação passa pelo centro e é perpendicular ao plano do papel. Nesta figura, o ponto P está contido no plano equatorial. No caso geral, P pode ser em qualquer ponto da superfície da esfera e o segmento h sempre perpendicular ao eixo.

da esfera. Chamemos de \mathbf{v}_P o vetor velocidade tangencial do ponto P e de XX' o eixo orientado suporte de \mathbf{v}_P conforme indicado figura; v_{ix} é projeção, ao longo de XX' da velocidade de uma molécula que incide no elemento de superfície ΔS . A não ser que v_{ix} seja nula (colisão perpendicular à ΔS), cada molécula, durante a colisão, produz um torque em relação ao eixo da esfera. Entretanto, se a esfera gira, a força que produz o torque devido à colisão é a derivada $d[m(\mathbf{v}_P - \mathbf{v}_{ix})]/dt$, onde m é a massa da molécula e t é o tempo. O torque é então $T_i = \{d[m(\mathbf{v}_P - \mathbf{v}_{ix})]/dt\} h$. Vê-se, portanto, que colisões moleculares no elemento ΔS com $v_{ix} < 0$ produzem, um torque maior que aquelas com $v_{ix} > 0$. Como colisões com $v_{ix} > 0$ e com $v_{ix} < 0$ são igualmente prováveis, o torque resultante é de oposição ao movimento da esfera. Exceção feita aos polos da esfera, onde o torque é nulo (velocidade tangencial nula e $h = 0$), o torque produzido pelas colisões moleculares em qualquer elemento de superfície da esfera sempre se opõe à rotação.

Se a esfera é, de alguma forma, posta a girar por algum agente externo, e se tal agente é retirado, o torque total (soma dos torques elementares acima referidos) produzirá um decaimento da velocidade angular da esfera que é, evidentemente, uma função da *densidade de impactos moleculares* e, conseqüentemente, da pressão.

O esquema de um medidor de esfera girante é mostrado na Fig. 4.2. Nesse esquema, uma esfera de aço 4,5 mm de diâmetro flutua magneticamente no interior de um tubo de aço inox cujo diâmetro interno é 7,5 mm e cujo comprimento é de 60 mm, aproximadamente. O tubo é soldado a um flange que faz conexão com o sistema cuja pressão se quer medir. A esfera levita em um campo magnético não uniforme produzido pelos dois ímãs permanentes e pelas bobinas de estabilização (indicados, respectivamente, por 3 e 4 na figura). Estas últimas, como o nome diz, tem a função de estabilizar verticalmente a esfera. Outras quatro bobinas (não mostradas na figura) fazem a estabilização horizontal. As quatro bobinas rotuladas de 5 na figura são usadas para estabelecer um campo girante (campo motor) horizontal que faz com que a esfera entre em rotação. A frequência desse campo é de 425 Hz e, certo tempo após ser aplicado, a esfera passa a girar nessa mesma frequência. Como a esfera é magnetizada, temos então um momento magnético girante que induz uma corrente nas bobinas sensoras 6 de mesma frequência que a da esfera.

Para a operação do manômetro de esfera rotativa, a esfera é posta a girar a 425 Hz e, logo após, o campo motor é desligado. A esfera entra em deceleração devido ao

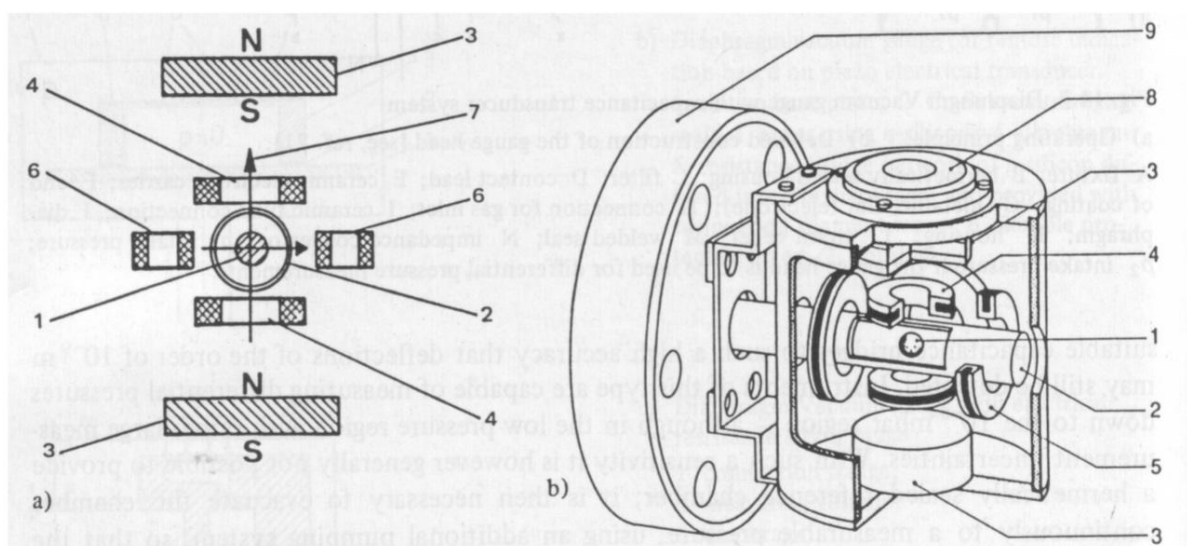


Figura 4.2. a) Arranjo esquemático. b) Vista 3D de um medidor de esfera rotativa. 1 – Esfera (4,5 mm); 2 – invólucro tubular (diâmetro interno de 7,5 mm); 3 – ímãs permanentes; 4 – bobinas de estabilização vertical; 5 – quatro bobinas motoras (não mostradas no esquema à esquerda e duas são mostradas no desenho da direita); 6 – bobinas sensoras; 7 – eixo de rotação; 8 – nível de bolha; 9 – flange para conexão ao sistema de vácuo.

torque produzido pelas colisões com as moléculas do gás e, conforme discutido acima, esse efeito é uma função da pressão. Ao se fazer o cálculo do torque decelerador, verifica-se que a variação da frequência com o tempo é diretamente proporcional à pressão do gás, ou seja, o medidor é linear. Sendo P a pressão do gás, podemos escrever

$$\Delta f / \Delta t = B P \quad (4.1)$$

onde Δf é a variação da frequência (cerca de 100 Hz) no intervalo de tempo Δt . O fator B depende do diâmetro e densidade da esfera, da velocidade média molecular

do gás, e de um coeficiente que varia entre 1 e 1,7 (1 para uma superfície da esfera idealmente polida; até 1,7 para superfície rugosa).

Manômetros de esfera rotativa foram desenvolvidos na década de 1960 e na década de 1970 começaram a ser comercializados. Operam na faixa $10^{-2} - 10^{-7}$

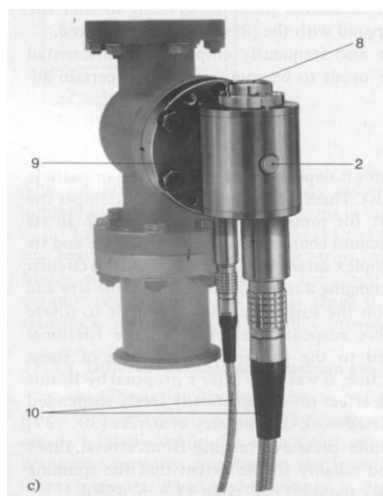


Figura 4.3. Fotografia de um sensor de esfera girante acoplado a uma conexão de vácuo.

Torr, e tem grande sensibilidade e precisão Além da linearidade (ver Eq. 4.1) a experiência mostrou que as características da esfera permanecem constantes em períodos de anos, tornando esse medidor um confiável padrão de calibração. A foto de um desses manômetros acoplado a uma conexão de vácuo é mostrada na Fig. 4.3.

5. Manômetros de condutividade térmica

Manômetros cujo funcionamento é baseado no princípio da condutividade térmica do gás são empregados para medir pressões na faixa $760 - 10^{-4}$ Torr. Uma curva típica da condutividade térmica em função da pressão é mostrada na Fig. 5.1. Observe-se que a condutividade térmica é pequena para baixas pressões, cresce

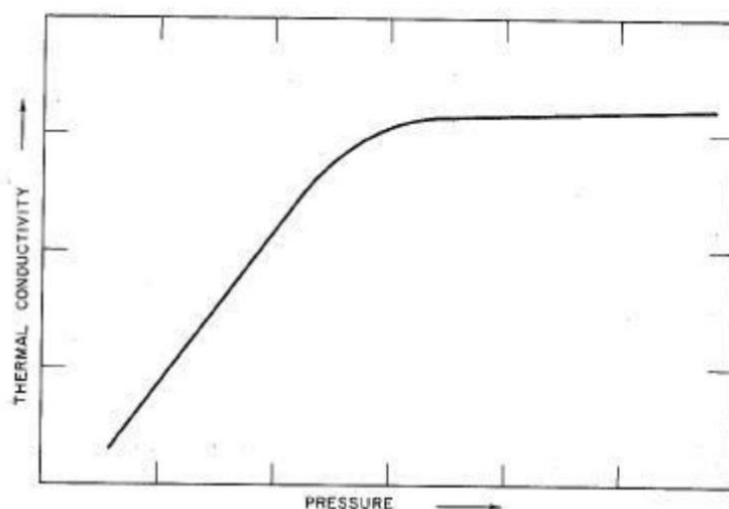


Figura 5.1. Curva típica da condutividade térmica de um gás em função da pressão.

significativamente com o aumento da pressão, e para pressões mais altas varia pouco com a pressão. Medidores Pirani e de termopar – principalmente o primeiro –, são os mais usados atualmente.

5.1. Manômetro Pirani

É mostrado na Fig. 5.1.1. A foto mostrada à esquerda é o aspecto externo de dois sensores, e o esquema à direita exhibe esquematicamente o interior do sensor e o circuito elétrico associado. Dois filamentos de platina, ou de outro material de coeficiente de temperatura elevado, situam-se dentro do sensor. Uma corrente elétrica aquece os filamentos – um deles encapsulado em vidro e o outro na atmosfera do gás cuja pressão se quer medir.

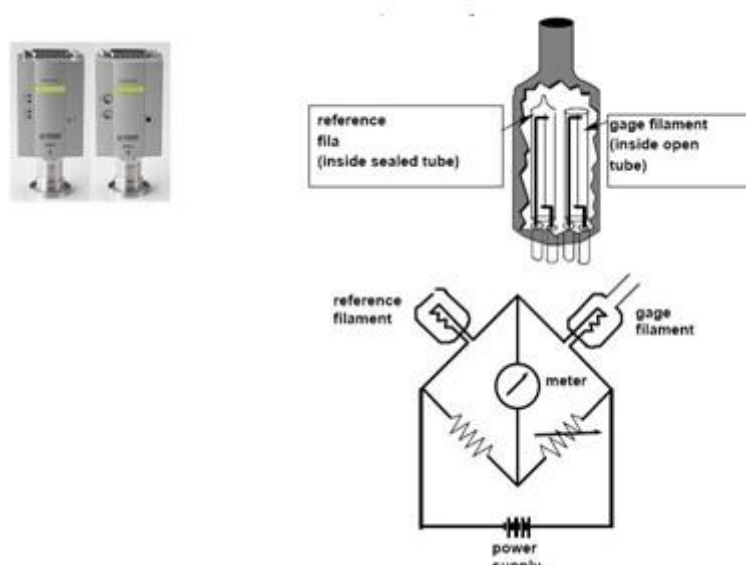


Figura 5.1.1. Sensores Pirani e circuito elétrico associado.

Devido à presença do gás, o filamento irá dissipar energia térmica por condução no gás e a dissipação será tanto maior quanto maior for a pressão (ver Fig. 5.1). Conseqüentemente, a temperatura do filamento é uma função da pressão. Mas como a resistência elétrica do filamento é significativamente sensível na temperatura, temos que a resistência do filamento é sensível na pressão. Conseqüentemente, medindo-se a resistência do filamento tem-se uma medida da pressão. Essa resistência pode ser medida pela ponte de Wheatstone cuja indicação é calibrada numa escala de pressão.

Note-se na figura que um dos braços da ponte é constituído por um filamento (*reference filament*) de mesmo material e mesma resistência elétrica do filamento interno ao sensor (*gage filament*). Havendo flutuações de temperatura no meio ambiente, isto é, externas ao sensor, ela contribuirá, *igualmente*, para a alteração da resistência dos dois filamentos, tornando a indicação da ponte insensível a tais flutuações. Observe-se, no desenho, que *apenas*, o gage filament está em contato com a atmosfera do gás cuja pressão se quer medir. Nos manômetros Pirani modernos, o sinal de referência não é medido por uma ponte, mas por um circuito

eletrônico de grande sensibilidade que detecta a diferença das tensões entre o *gauge filament* e o *reference filament*, nos quais circula uma mesma corrente elétrica.

Manômetros Pirani, assim como qualquer medidor de vácuo de condutividade térmica, tem sensibilidades distintas para diferentes gases. Em outras palavras, oferecem indicações de pressão diferentes para diferentes gases numa mesma pressão. Tal comportamento pode ser visto na Fig. 5.1.2 que mostra curvas de calibração para sensores de vácuo de condutividade térmica.

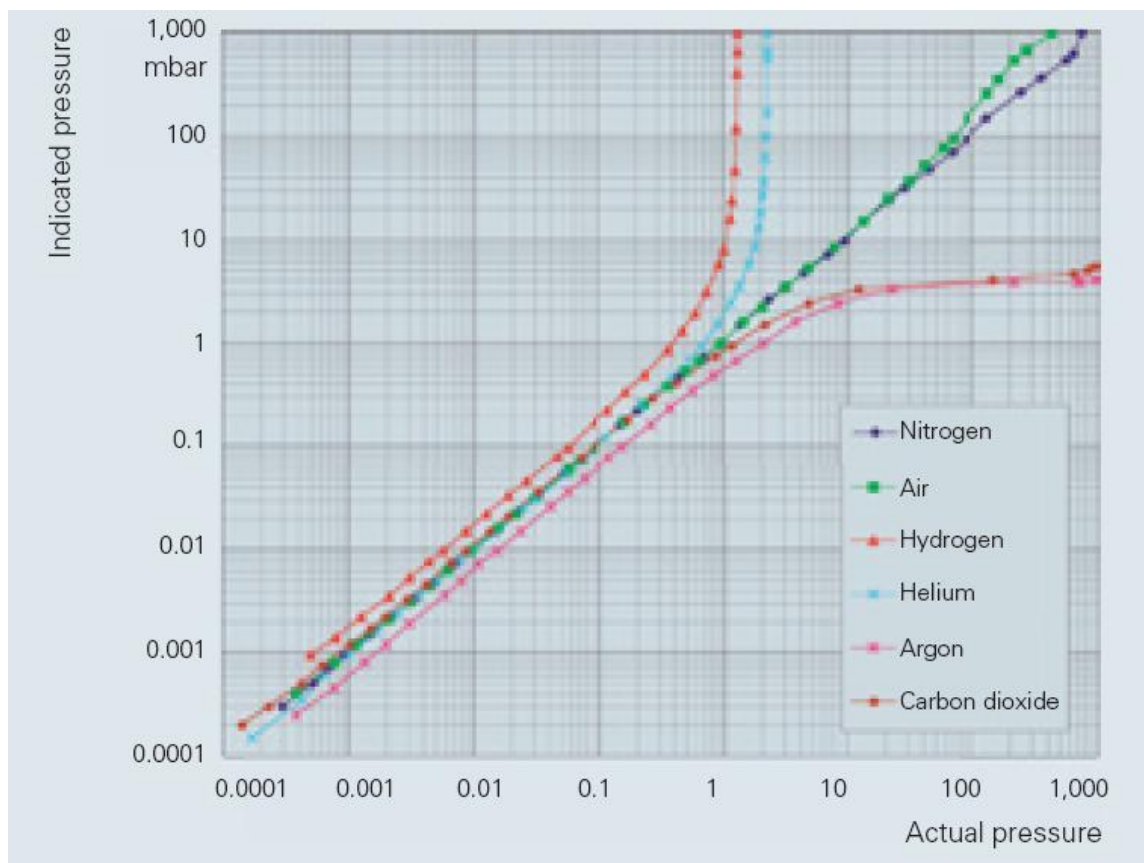


Figura 5.1.2. Curvas de calibração para sensores térmicos.

Como pode-se ver na figura, um medidor calibrado para N_2 , quando este mede a pressão de 1 mbar, a pressão indicada para H_2 nessa mesma pressão, é de 9 mbar. Isso porque diferentes gases numa mesma pressão apresentam diferentes condutividades térmicas.

Importante notar que o sinal elétrico do circuito de medida *não é linear na pressão*. O sinal, para as pressões mais altas e as mais baixas da escala do medidor é menos sensível a variações de pressão do que na faixa intermediária. Manômetros Pirani comercialmente disponíveis medem, tipicamente, pressões entre 760 e 10^{-4} Torr.

5.2. Manômetro de termopar

O manômetro de termopar (TC), assim como o Pirani, é um sensor de condutividade térmica que funciona segundo a variação de temperatura de um filamento, causada pelas variações de pressão.

Um esquema de um sensor TC é mostrado na Fig. 5.2.1. Uma corrente elétrica aquece o filamento ao qual é soldado um termopar. A tensão gerada pelo termopar, V , é indicada num milivoltímetro. Essa tensão aumenta monotonamente

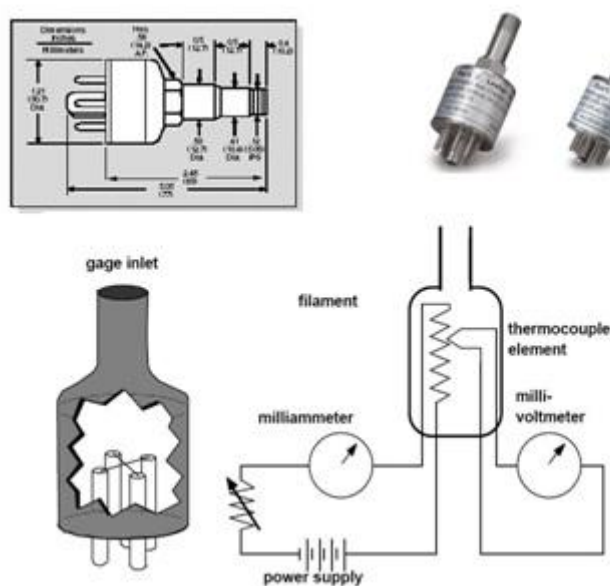


Figura 5.2.1. Cabeças de manômetros de termopar e circuito elétrico associado.

com o aumento da temperatura do filamento. Como a temperatura é uma função da pressão, P , do gás, teremos $V = f(P)$. Portanto, a escala do milivoltímetro poderá ser calibrada diretamente em pressão.

Por se tratar de um sensor de condutividade térmica, a sua sensibilidade à pressão depende do gás. Suas curvas de calibração para diversos gases podem ser tomadas como aquelas da Fig. 5.1.2.

Frequentemente, o filamento de um sensor TC é de platina ou platina-irídio na forma de um tira fina e estreita. Para os termopares, usam-se ligas Nichrome, Eureka ou Advance.

Da mesma forma que o sensor Pirani, a escala do medidor TC não é linear na pressão. Sensores TC comercialmente disponíveis medem, tipicamente, pressões entre algumas dezenas de Torr e 10^{-3} Torr.

7. Manômetros de ionização

Trataremos de medidores de vácuo que funcionam pelo princípio da ionização do gás. Antes, porém, é conveniente lembrar alguns detalhes do processo de ionização de uma espécie gasosa (átomo ou molécula) por um elétron.

Consideremos a colisão de um elétron com uma espécie gasosa (átomo ou molécula). Se a energia cinética do elétron for maior que o *potencial de ionização* da espécie, a ionização poderá ocorrer segundo uma determinada probabilidade.

O processo de ionização é complexo, mas a *probabilidade de ionização* é proporcional ao que chamamos de *eficiência de ionização* (medida em íons formados $\text{cm}^{-1} \text{mbar}^{-1}$), que depende da energia, E , do elétron, e da natureza do gás.

Curvas de eficiência de ionização, $\Sigma(E)$ para vários gases e em função da energia do elétron são mostradas na Fig. 7.1. Vemos que $\Sigma(E)$ depende fortemente, tanto da energia do elétron como da espécie gasosa.

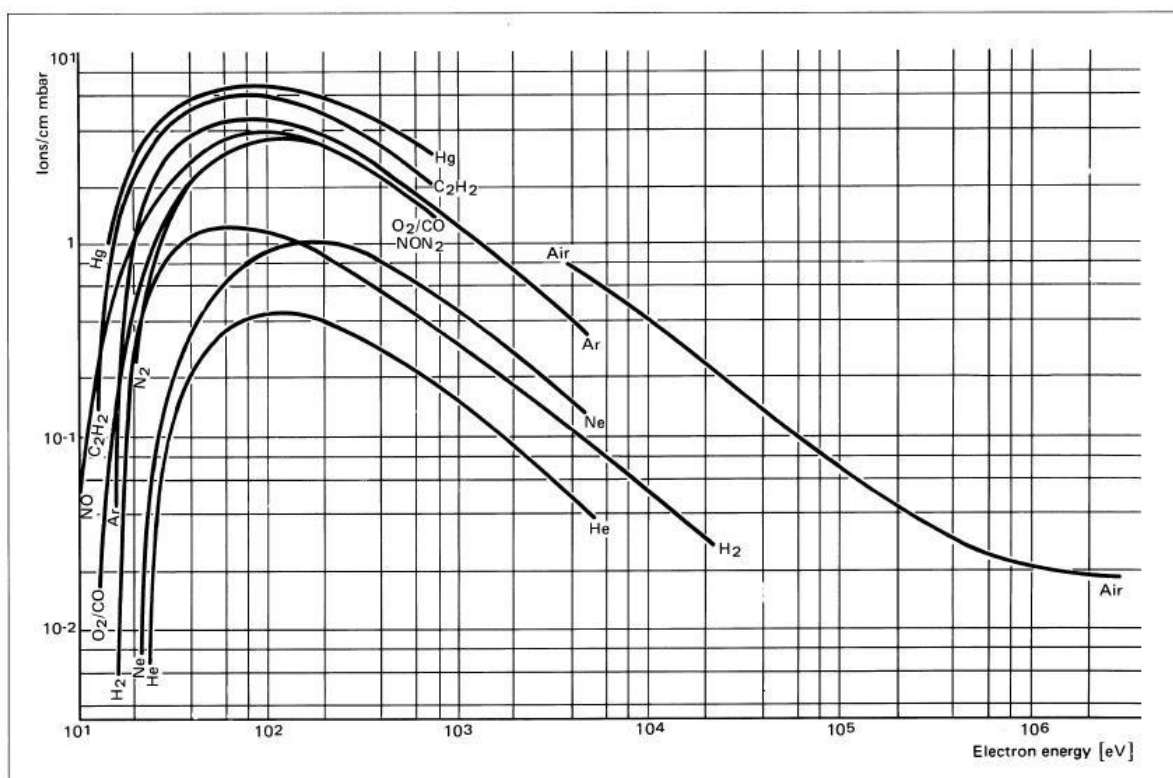


Figura 7.1. Curvas de eficiência de ionização

Chamando de N_i o número de íons formados num determinado percurso do elétron, a seguinte equação pode ser escrita:

$$N_i = C L P \Sigma(E) \quad (7.1)$$

onde P é a pressão, L é o comprimento da trajetória do elétron, e C uma constante adimensionada.

7.1. Manômetro de ionização Bayard-Alpert

A Fig. 7.1.1 exibe sensores de Bayard-Alpert (B-A) em duas configurações distintas: encapsulado num bulbo de vidro, e sem invólucro (os eletrodos penetram

diretamente no ambiente cuja pressão se quer medir). Trata-se de um *sensor de catodo quente*, pois no seu interior existe um filamento aquecido por uma corrente elétrica que, pelo efeito termo-iônico, emite elétrons para produzir ionização do gás. As conexões elétricas do sensor são ilustradas na Fig. 7.1.2, que também mostra valores típicos dos potenciais aplicados aos eletrodos.

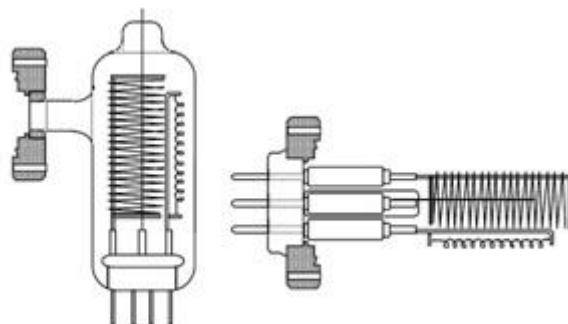


Figura 7.1.1. Sensor de ionização de Bayard-Alpert. (As partes em tom cinza representam a seção em corte dos flanges de instalação no sistema de vácuo).

Como pode ser visto na figura, o filamento é externo à grade helicoidal e o eletrodo central (*íon collector*) é ligado a um eletrômetro (amperímetro para leitura de correntes na faixa de nanoampères).

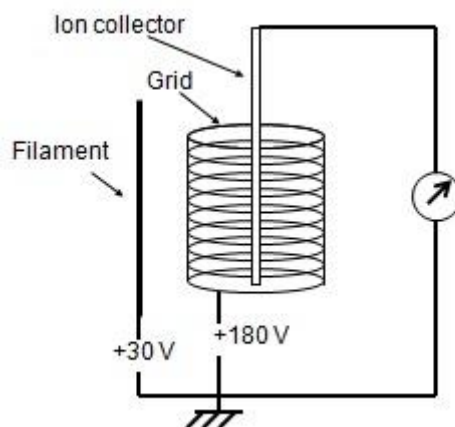


Figura 7.1.2. Conexões elétricas num sensor de Bayard-Alpert.

Devido à diferença de potencial entre o filamento e a grade, elétrons emitidos pelo filamento são acelerados pelo campo elétrico em direção à grade. Parte desses elétrons é diretamente coletada pela grade e a outra parte oscila no entorno da grade em trajetórias alongadas antes de ser por ela coletada. Os íons gerados por colisões elétron-gás entre a grade e o eletrodo central são coletados por este último e a corrente coletada, I_p , é uma função da pressão, P . A curva $I_p(P)$, é o que denominamos de *curva de calibração do sensor*.

Trajетórias alongadas de elétrons são vantajosas em relação às curtas, pois aumentam a produção de íons para cada elétron emitido pelo filamento. Isso pode ser facilmente visto nas curvas da Fig. 7.1, e matematicamente pela Eq. 7.1, que estabelece que, para uma espécie gasosa numa dada pressão e numa determinada energia de elétron (a qual corresponde uma determinada eficiência de ionização), o número de íons formados é diretamente proporcional ao comprimento da trajetória.

Observando as curvas da Fig. 7.1, vemos que para os gases lá especificados o máximo de suas eficiências de ionização se situa na região de energia entre uns 80 e 200 eV. Não é, portanto, uma coincidência os sensores B-A operarem com diferenças de tensão entre filamento e grade dentro desse último intervalo.

As curvas da Fig. 7.1 também mostram – o que é extremamente importante – que para uma mesma energia de elétron, o número de íons formados por cm e por Torr depende fortemente da natureza do gás. Isso implica em que a curva de calibração do sensor Bayard-Alpert também dependa do gás.

A equação fundamental para um sensor B-A pode ser escrita como

$$I_p = s I_e P \quad (7.1.1)$$

onde I_p é a corrente iônica coletada, I_e é a corrente de emissão do filamento, aquecido, P é a pressão e s a *sensibilidade* do medidor. As sensibilidades para diversos gases para um particular medidor B-A são dadas na Tabela I.

Tabela I. Sensibilidades relativas ao N_2 para um sensor Bayard-Alpert (Westinghouse WL-5966) para diversos gases.

Gas	He	Ne	Ar	N_2	H_2	CO	CH_4	N_2O
s	0,21	0,32	1,43	1,0	0,43	1,13	1,57	1,23

A maioria dos sensores B-A possibilita medir pressões na faixa $10^{-4} - 10^{-11}$ Torr. Além disso, como mostra a Eq. 7.1.1, a relação entre corrente coletada e pressão do gás é *linear*, o que implica numa grande vantagem deste tipo de medidor.

7.2. Manômetro de ionização de catodo frio

É também chamado de manômetro *Penning* e está representado na Fig. 7.2.1. Campos elétrico e magnético são empregados na sua operação. O campo elétrico é produzido por uma fonte de tensão de cerca de 1 kV conectada entre o eletrodo central (*anode*) e as placas (*cathode*). O ímã circular tem seus polos orientados de modo que o campo magnético seja substancialmente perpendicular às placas.

Quando se estabelece a ionização das espécies gasosas, os íons positivos são atraídos pelo catodo. Das suas colisões com o catodo resulta a emissão de elétrons secundários. O campos magnético e elétrico combinados impedem que esses elétrons se dirijam diretamente para o anodo. Ao invés disso, sua trajetória é alongada: esses campos fazem com que os elétrons se dirijam ao anodo em trajetórias cíclicas. Como o número de colisões – e ionizações – com as espécies gasosas aumenta com o aumento da trajetória dos elétrons (Eq. 7.1), a ionização nos sensores Penning é significativa mesmo em pressões tão baixas quanto 10^{-9}

Torr. A corrente, I_p , dos íons positivos coletados pelo catodo é lida no microamperímetro e é uma função da pressão, P . A escala do microamperímetro pode então ser calibrada em unidades de pressão.

A existência de ionização do gás por elétrons no sensor Penning pode ser um tanto intrigante pois elétrons não são deliberadamente emitidos entre os eletrodos como ocorre num sensor Bayard-Alpert. A explicação disso envolve a existência de radiação cósmica: fótons e elétrons de alta energia atravessam o sensor causando o que podemos chamar de uma ionização primária que depois tem continuidade com a geração de elétrons secundários nos catodos conforme explicado acima.

A função $I_p(P)$ – também chamada de *curva de calibração* do medidor – depende da geometria interna do sensor e tem a desvantagem de não ser linear. Em compensação, devido a aperfeiçoamentos recentes, pressões na faixa de 10^{-9} Torr podem agora ser medidas com esses aparelhos.

Outro ponto importante a lembrar é que a curva de calibração é função também da natureza do gás, isto é, para uma mesma pressão, a corrente i_p lida no sensor é diferente para diferentes gases. Como nos sensores Bayard-Alpert, isso é uma consequência direta do fato de que a eficiência de ionização de uma espécie gasosa, para elétrons de mesma energia, depende da natureza dessa espécie.

Tipicamente, sensores Penning operam no intervalo de pressão $10^{-2} - 10^{-9}$ Torr.

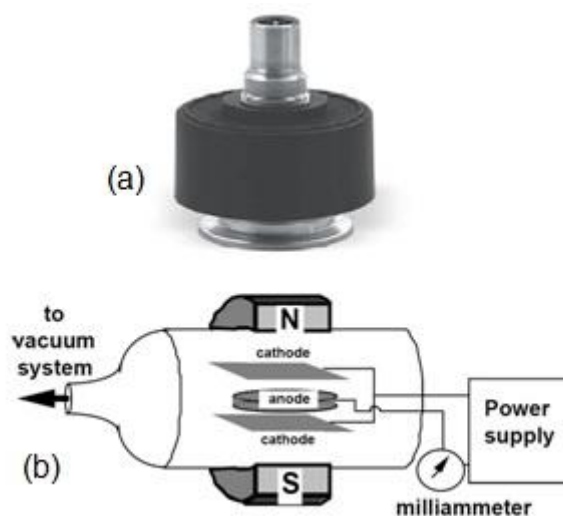


Figura 7.2.1. Manômetro Penning. (a) Sensor; (b) eletrodos e respectivo circuito elétrico.

7.3. Espectrômetro de massa

O espectrômetro de massa (EM) é um instrumento empregado, principalmente, na identificação de espécies gasosas num ambiente em vácuo mas também permite medir pressões parciais dessas espécies. Dependendo do espectrômetro, pressões parciais tão baixas quanto 10^{-14} Torr podem ser medidas. Por essa razão, um EM é também um medidor de pressão de alta sensibilidade.

O principal “produto” do aparelho é o *espectro de massas* – um gráfico com vários picos que são característicos das espécies gasosas existentes no ambiente que analisa. Um espectro de massa típico de uma câmara de vácuo em baixas pressões

é mostrado na Fig. 7.3.1. As intensidades dos picos são diretamente proporcionais às pressões parciais das espécies que lhes dão origem; a abscissa é especificada em unidades de M/Z onde M é a massa (em unidades de massa atômica) correspondente ao pico, e Z é o *estado de carga* do íon correspondente à massa ($Z = 1$ para espécies mono-ionizadas e $Z = 2$ para as duplamente ionizadas). Discutiremos mais adiante a razões dessa representação na abscissa.

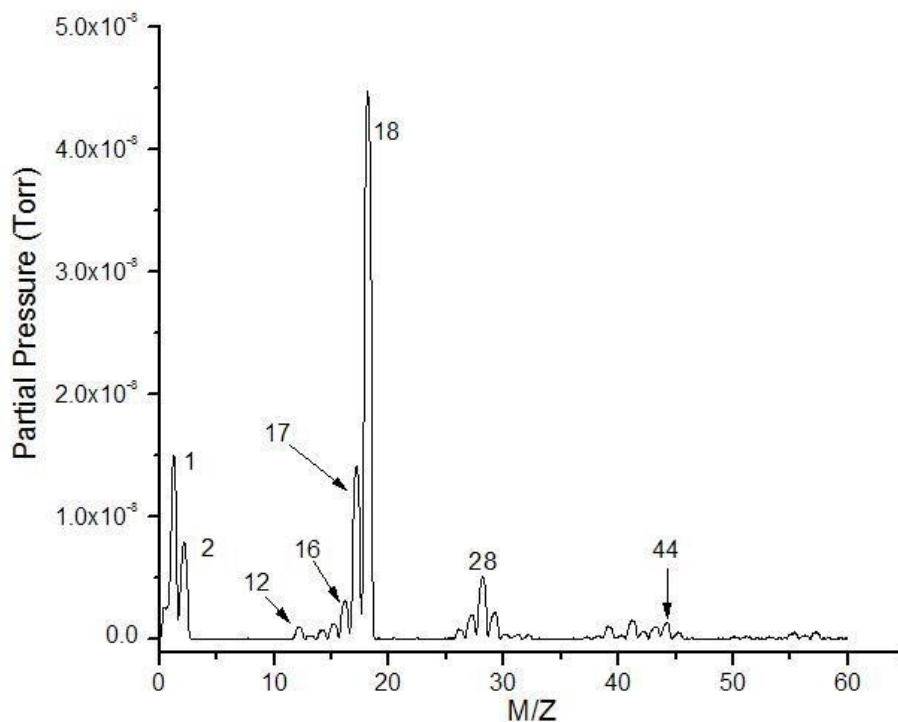


Figura 7.3.1. Espectro de massa típico da atmosfera residual de uma câmara em alto vácuo. $M/Z = 1$ e 2 (H e H_2); $M/Z = 12$ (carbono); $M/Z = 18$, 17 e 16 (H_2O e seus fragmentos moleculares OH e O); $M/Z = 28$ (CO e N_2); $M/Z = 44$ (CO_2). Os picos pouco intensos no entorno de $M/Z = 15$, 28 , 42 e 56 são devidos a fragmentos de vapores de óleo provenientes das bombas.

O espectrômetro de massa de quadrupolo

Existem diversos tipos de espectrômetros de massa (setor magnético, omegatron, tempo-de-vôo, quadrupolo, entre outros). Nos ocuparemos aqui de uma descrição sucinta do *espectrômetro de massa de quadrupolo* (EMQ) que é de uso generalizado na ciência e mesmo na indústria. O tratamento matemático do processo de separação de massas de um EMQ é complexo. A descrição do EMQ será, portanto, apenas qualitativa.

O funcionamento de um EMQ, assim como o de outros espectrômetros, envolve a geração dos íons, a filtragem – ou separação – de massas, e a detecção dos íons.

Na *fonte de íons*, esquematizada na Fig. 7.3.2, ocorre a ionização das espécies gasosas. Um filamento aquecido (catodo) emite elétrons que são acelerados pelo campo elétrico entre anodo e catodo. A energia transferida pelo campo elétrico aos elétrons é suficientemente alta para que produzam ionização das espécies gasosas.

Os íons assim formados são acelerados e focalizados pelos eletrodos mostrados na figura e lançados na forma de um feixe ao longo do eixo de simetria de quatro hastes metálicas cilíndricas paralelas (daí o nome *quadrupolo*), conforme mostra a Fig. 7.3.3. Nessas hastes são aplicadas tensões de radiofrequência (rf) combinadas com tensões contínuas conforme exibe a Fig. 7.3.4. Tais tensões produzem campos elétricos e magnéticos que impõem trajetórias oscilantes e distintas conforme a massa dos íons (ver Fig. 7.3.3). Pode-se, entretanto, pelo ajuste dos parâmetros elétricos nas hastes, ajustar a trajetória de um íon de uma particular massa de tal forma que ele saia pelo orifício (*exit slit*, no desenho) e seja detectado. Essa

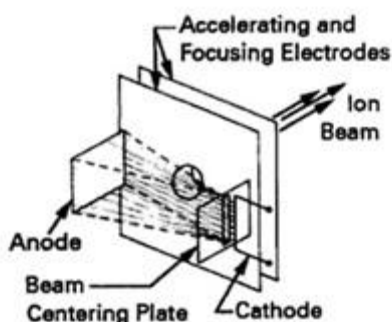


Figura 7.3.2. Representação esquemática de uma fonte de íons de espectrômetros de massa.

trajetória é denominada de *trajetória ressonante*, conforme pode ser visto na Fig. 7.3.3. Uma conveniente varredura nos parâmetros elétricos das hastes, realizada

Espectrômetro de Massa Quadrupolar

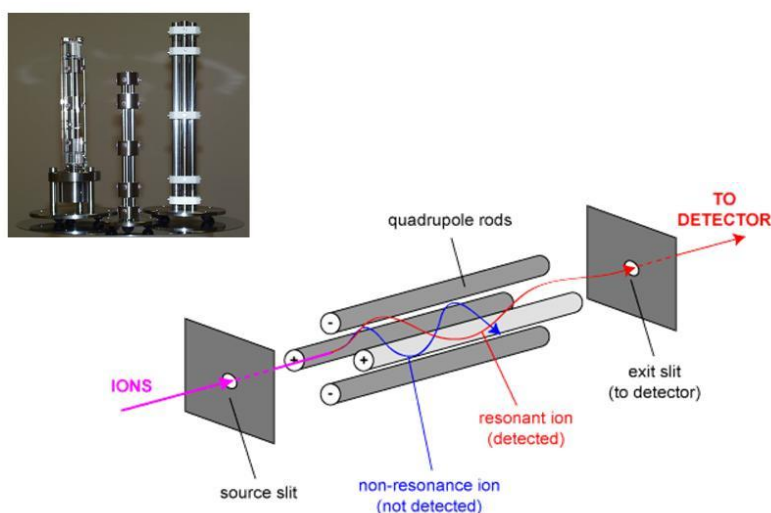


Figura 7.3.3. Fotografia dos eletrodos de espectrômetros de massa quadrupolar e representação esquemática mostrando as hastes e a trajetória dos íons ressonantes.

numa determinada base de tempo, permite que íons de diferentes massas sejam sucessivamente detectados. Comumente, a varredura é feita variando-se U e V (Fig. 7.3.4) enquanto a frequência rf é mantida constante. Com a aquisição dos dados da corrente iônica e da massa correspondente, fica determinado o espectro. Nos EQM mais simples, a detecção dos íons é feita com um pequeno copo metálico que coleta os íons (copo de Faraday), ligado ao circuito medidor de corrente. Nos EQM de grande sensibilidade, emprega-se um detector do tipo *multiplicador de elétrons*, como por exemplo um *channeltron* que é um dispositivo que oferece, tipicamente, ganhos de corrente que podem chegar a 10^9 , isto é, a corrente iônica que chega ao detector pode ser amplificada por um fator de 10^9 .

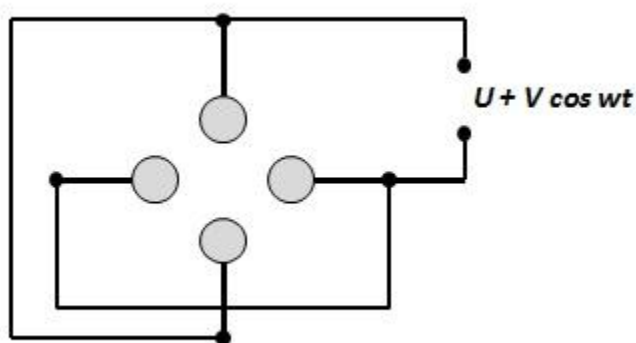


Figura 7.3.4. Representação esquemática da seção reta das hastes de um espectrômetro de quadrupolo com as ligações elétricas.

Para medir a pressão parcial de um gás com um EMQ, o procedimento mais recomendado é trabalhar com o aparelho no modo que poderemos chamar de *estático*. Significa isso que não há varredura em massa. Apenas a intensidade de corrente elétrica de uma particular espécie gasosa é medida. Como a intensidade da corrente, I^+ , é proporcional à pressão parcial da espécie gasosa, podemos então escrever

$$I^+ = k P \quad (7.3.1)$$

onde P é a pressão parcial e K uma constante de proporcionalidade. Esta última depende de fatores intrínsecos do EMQ além da natureza da espécie gasosa a ser detectada. (Lembremos que íons são gerados por impacto de elétrons e que a eficiência de ionização varia conforme o gás). De um modo geral, nos EMQ, os valores de K para diferentes espécies gasosas são dados pelos fabricantes.

Sobre a análise dos espectros

A representação mais frequente de um espectro de massas é num sistema de eixos com a ordenada em unidades de pressão parcial ou corrente elétrica, e com a abscissa em unidades de M/Z . (Lembremos que $Z=1$ e $Z=2$ para espécies mono- e duplamente ionizadas, respectivamente). Em um EMQ, assim como em outros espectrômetros, a mesma trajetória ressonante se estabelece tanto para um íon de massa M mono-ionizado como para um íon com massa $M/2$ duplamente ionizado.

Tomemos, por exemplo, argônio (Ar). Este gás sofre dupla ionização com relativa facilidade e a razão entre o número de íons Ar^{++} para os de Ar^+ gerado na fonte de íons é de 0,16, aproximadamente. Portanto, havendo Ar num ambiente em vácuo, o espectro correspondente irá exibir o pico em $M/Z = 40$ (Ar^+ , 40 é a massa do Ar) e outro pico em $M/Z = 20$ (Ar^{++}). Ora, se a abscissa fosse representada em unidades de M (ao invés de M/Z), o pico em $M = 20$ daria uma indicação de massa 20, que é falsa. Essa confusão é evitada se a abscissa for representada em unidades de M/Z . O pico em $M/Z = 20$ não dá agora uma falsa indicação de massa igual a 20, mas de massa 40, o que é correto, pois o estado de carga correspondente é $Z = 2$ (argônio duplamente ionizado).

Nos espectrômetros de uso mais frequente, o efeito de dupla ionização ocorre com menor probabilidade que o de mono-ionização. Isso implica que os picos de mono-ionização sejam sempre mais intensos que os de dupla ionização.

Se considerarmos espécies gasosas moleculares, os espectros de massa correspondentes apresentam vários picos derivados de uma mesma molécula. Isso é devido, não só à existência de dupla-ionização, mas principalmente causado pelo que se chama de *craqueamento molecular*. Por impacto de elétrons na câmara de ionização do espectrômetro, moléculas originalmente constituídas por 2, 3, ou mais átomos podem se dissociar e subsequentemente os fragmentos se ionizarem. Consideremos metano (CH_4) como exemplo. Por impacto de elétrons, essa molécula poderá se dissociar em espécies CH_3 , CH_2 , CH , C e H , que sofrerão ionização. Assim, contando com a *molécula mãe* – o próprio CH_4 – o espectro terá seis picos de mono-ionização, localizados em $M/Z = 16, 15, 14, 13, 12$ e 1 . Quando ocorre o craqueamento, o conjunto de picos devido às espécies ionizadas que derivam da espécie mãe, bem como dessa última, recebe o nome de *padrão de craqueamento*.

Tabelas de espectrometria de massas, tais como a Tabela II, mostrada abaixo, permitem identificar as espécies químicas (incluindo isótopos) segundo suas massas, além de especificar as proporções (i) das espécies fragmentadas em relação à molécula mãe e, (ii) das espécies duplamente ionizadas em relação às mono-ionizadas. A tabela inclui valores típicos de *sensibilidade relativa de detecção* das diversas espécies gasosas. Esses valores podem variar de um espectrômetro para outro. Isso está de acordo com o que antes foi discutido sobre a Eq. 7.1.1, que relaciona intensidade de corrente e pressão.

Tabela II. Intensidades relativas dos três picos principais de algumas espécies gasosas, seus fragmentos e isótopos, classificados segundo o correspondente M/Z . A sensibilidade relativa de detecção da espécie de maior intensidade é exibida na última coluna da direita.

			Peak 1		Peak 2		Peak 3		Rel. sens.
			M/Z	%	M/Z	%	M/Z	%	
1	Acetone	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$	43	100	58	33	15	202	3.6
2	Anmônia	NH_3	17	100	16	80	15	8	1.3
3	Argon	Ar	40	100	20	16	36	0.3	1.2
4	Benzene	C_6H_6	78	100	77	19	52	16	5.9
5	Boron	BCl_3	81	100	83	65	35	29	1

6	Trichloride Carbon dioxide	CO ₂	44	100	16	9	28	8	1.4
7	Carbon monoxide	CO	28	100	12	5	16	2	1.05
8	Carbon tetrafluoride	CF ₄	69	100	50	12	19	7	1
9	Ethane	C ₂ H ₆	28	100	27	33	30	26	2.6
10	Ethanol	C ₂ H ₅ OH	31	100	45	51	29	30	3.6
11	Fomblin oil		69	100	20	28	16	16	1
12	Helium	He	4	100	--	--	--	--	0,21
13	Hydrogen	H ₂	2	100	1	2			0.44
14	Hydrogen chloride	HCl	36	100	38	32	35	17	1.6
15	Hydrogen sulphide	H ₂ S	34	100	32	44	33	42	2.2
16	Isopropyl alcohol	C ₃ H ₇ OH	45	100	43	14	27	9	1
17	Krypton	Kr	84	100	86	31	82	21	1.7
18	Methane	CH ₄	16	100	15	85	14	16	1.6
19	Methanol	CH ₃ OH	31	100	32	67	29	65	1.8
20	Neon	Ne	20	100	22	10	21	0.3	0.23
21	Nitrogen	N ₂	28	100	14	5	29	1	1.0
22	Oxygen	O ₂	32	100	16	9			0.86
23	Phosphine	PH ₃	34	100	33	33	31	32	2.6
24	Pump oil		57	100	55	73	43	73	1.0
25	Silane	SiH ₄	30	100	31	78	29	29	1.0
26	Silicon tetrafluoride	SiF ₄	85	100	86	5	28	4	1
27	Sulphur dioxide	SO ₂	64	100	48	50	32	10	2.1
28	Water	H ₂ O	18	100	17	21	16	2	0.9
29	Xenon	Xe	132	100	129	98	131	79	3.0

8. Medidores de Fluxo de Massa

Medem, em realidade, a passagem de gás e por isso são também chamados de *medidores de fluxo de gás* ou de *fluxômetros*.

Em muitos processos envolvendo vácuo, tais como deposição de filmes, tratamento de superfícies, corrosão a plasma e fusão de materiais, gases são admitidos nas câmaras de processamento. Nos casos mais comuns, os gases, que podemos chamar de *gases de processo*, participam do processo, como nos três primeiros exemplos acima, ou produzem uma atmosfera inerte, como na fusão. Quase sem exceção, tais processos são conduzidos com as bombas evacuando continuamente as câmaras, ao mesmo tempo que os gases de processo são continuamente admitidos de modo a manter a pressão constante. É claro que, se a pressão e sua estabilidade forem fatores críticos, medidas e controle de fluxo com precisão tornam-se necessárias.

Aparelhos de alta precisão e confiabilidade, comumente encontrados em laboratórios e indústria, são aqueles que funcionam pelo princípio chamado de *bypass mass flow measurement* (BMFM). A representação esquemática de um medidor que funciona por esse princípio pode ser vista na Fig. 8.1.

Como mostra a figura, o fluxo de gás atravessa o tubo, mas uma pequena parte é dirigida ao *canal de desvio*, ou *bypass* – a alça sobre o tubo. Dois diminutos termopares, TP1 e TP2 medem as temperaturas T_1 e T_2 em dois pontos da alça.

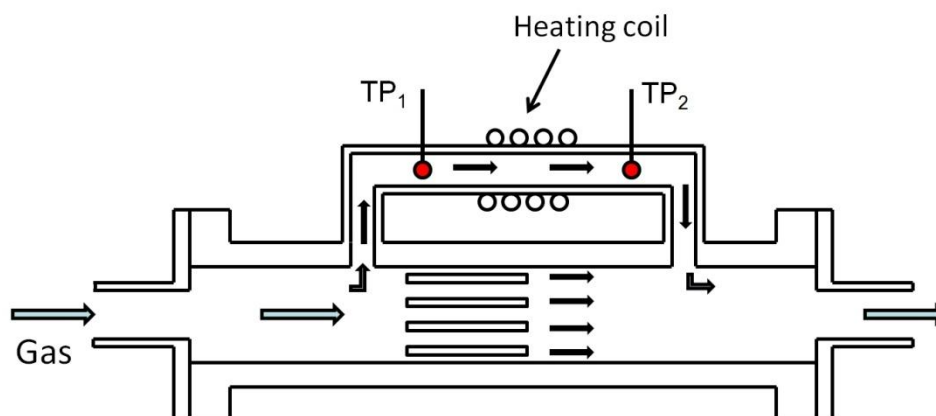


Figura 8.1. Esquema de um sensor de fluxo de massa.

Entre TP1 e TP2 existe um resistor (fio enrolado no canal) aquecido por uma corrente elétrica. Sua finalidade é aquecer o gás por convecção *depois* que passa por TP1. Não havendo aquecimento do resistor, e mesmo havendo fluxo de gás $\Delta T = T_2 - T_1 = 0$. Havendo aquecimento do resistor e fluxo de gás, $\Delta T > 0$, pois o gás que já passou por TP1 é aquecido por convecção.

A equação básica de funcionamento do sensor deriva da conhecida equação da termodinâmica que relaciona a mudança de temperatura, ΔT , de uma substância com o calor absorvido e seu calor específico, a saber

$$\Delta T = (\Delta Q / \Delta t) / C_p (\Delta m / \Delta t) \quad (8.1)$$

onde $\Delta m / \Delta t$ é o fluxo de massa na haste, ΔQ é o calor absorvido pela massa no intervalo de tempo Δt e C_p o calor específico do gás à pressão constante. Como o fluxo $\Delta m / \Delta t$ é *uma fração do fluxo total* $\Delta M / \Delta t$ através do aparelho, e ΔT é medido pela diferença de tensão, ΔV , entre os termopares, existe uma dependência entre ΔV e $\Delta M / \Delta t$. Essa relação, ou seja, a *curva de calibração do sensor*, pode ser obtida experimentalmente para um particular gás, fazendo-se passar diferentes fluxos $\Delta M / \Delta t$ conhecidos no aparelho, e medindo-se os valores de ΔV correspondentes. Para outros gases que não o de calibração, correções podem ser feitas, conforme discutido abaixo.

Nos fluxômetros de massa, a medida é feita em unidades de *volume normal* por unidade de tempo. (O termo “normal” aplicado a um gás, significa que ele está a uma pressão de 1 atmosfera e numa temperatura de 0 °C). Trata-se de um fluxo de massa, portanto, que varia conforme a massa molecular do gás.

Uma das unidades de fluxo comumente usadas é a sccm (*standard cubic centimeters per minute*), ou seja, cm^3 normal por minuto. Portanto, a unidade sccm, para um determinado gás implica em um fluxo de massa desse mesmo gás por minuto. Consequentemente, se compararmos, por exemplo, 1 sccm de N_2 com 1 sccm de He circulando num fluxômetro como o mostrado na Fig. 8.1, os valores de ΔT serão distintos, devido principalmente à diferença das massas moleculares. Também contribuem para isso a distinção entre as propriedades termodinâmicas dos gases, tais como calor específico e condutividade térmica, além de particularidades do desenho do sensor.

Suponha agora, ainda dentro do exemplo acima, que o fluxômetro esteja calibrado para N_2 . Isso significa que o instrumento, quando mede o fluxo de 1 sccm desse gás, mostre em seu *display* o número 1. Para 1 sccm de He a indicação do display será diferente. É preciso então multiplicar essa última indicação por um *fator de correção* tal que o resultado seja 1 sccm. Fatores de correção para gases são encontrados em tabelas conforme exemplifica a Tabela III. Em muitos fluxômetros, ajustes feitos em seu painel de controle eletrônico pelo operador, permitem que o valor correto do fluxo do gás escolhido seja diretamente mostrado no *display*.

Tabela III. Fatores de correção para alguns gases para um fluxômetro que funciona pelo princípio de *bypass mass flow measurement*. (MKS Instruments, type 1179A).

Gas	Símbolo	Fator de correção
	---	1,00
Argônio	Ar	1,39
Dióxido de carbono	CO_2	0,70
Monóxido de carbono	CO	1,00
Tetrafluoreto de carbono	CF_4	0,42
Deutério	D_2	1,00
Etano	C_2H_6	0,50
Hélio	He	1,45
Criptônio	Kr	1,543
Metano	CH_4	0,72
Neônio	Ne	1,46
Nitrogênio	N_2	1,00
Oxigênio	O_2	0,993
Silano	SiH_4	0,60

BIBLIOGRAFIA

- G. Lewin, *Fundamentals of Vacuum Science and Technology*, (McGraw-Hill, 1965).
 A. Roth, *Vacuum Technology*, 3rd ed., (North Holland, 1982).
 N. W. Robinson, *The Physical Principles of Ultra-High Vacuum Systems and Equipment*, (Chapman and Hall, 1968).
 P. A. Redhead, J. P. Hobson, E. V. Kornelsen, *The Physical Basis of Ultra-High Vacuum*, (Chapman and Hall, 1968).
 R.R. LaPelle, *Practical Vacuum Systems*, (McGraw-Hill, 1972).
 J. H. Beynon, *Mass and Abundance Tables for Use in Mass Spectrometry* (John Wiley, 1986).