

CAPÍTULO 2 – ASPECTOS TEÓRICOS

Neste capítulo serão abordados sucintamente os temas mais importantes para a compreensão desse trabalho. A ordem de apresentação está correlacionada à metodologia e à apresentação dos resultados (próximos capítulos) e corresponde a: estruturas miniaturizadas, materiais por plasma e seus usos.

2.1 ESTRUTURAS MINIATURIZADAS

Os Sistemas Microeletromecânicos (*Micro-Electro-Mechanical Systems*, em inglês) mais conhecido como MEMS (Micromáquinas, no Japão e Tecnologia de Micro Sistemas, na Europa) são dispositivos projetados e produzidos em escala micrométrica e que resultam da integração de elementos mecânicos, sensores, atuadores e componentes eletrônicos em um único substrato. O conceito sobre MEMS surgiu por volta da década de 60 no século XX, quando em 1959, Richard P. Feynman reportou em um artigo intitulado “*There`s Plenty of Room at the Botton*” a possibilidade de criação de pequenas máquinas, menores que 1 milímetro, sendo então viável, num futuro próximo, a construção de qualquer objeto em microescala; como exemplo, foi citado que seria possível escrever todo o conteúdo das enciclopédias Britânicas na ponta de um alfinete (GAD-EL-HAK, 2006) (MELO, 2012). Hoje em dia, assim como a ocorre com a nanotecnologia, os MEMS, já são uma realidade, bem como previsto por Richard Feynman. Além disso, de modo geral, enquanto os equipamentos e dispositivos convencionais são robustos, possuem grandes dimensões, mas disponibilizam respostas lentas, tem baixa sensibilidade e alto custo, etc., os dispositivos MEMS agregam uma série de vantagens e benefícios às já citadas pequenas dimensões, microusinagem de alta precisão, integração viável à eletrônica de controle, baixo tempo de resposta, alta sensibilidade, alta precisão, menor consumo de energia, baixo custo de produção, entre outras. Outra grande vantagem da adoção dos dispositivos e da metodologia dos MEMS é a possibilidade da utilização de equipamentos e processos de usinagem e microfabricação da indústria de microeletrônica que está muito bem estabelecida. Isso garante ainda mais confiabilidade, alta reprodutibilidade e baixos custos agregados aos produtos e, neste contexto, a comercialização global dos MEMS cresceu 16% de 2002 para 2007, atingindo 7

bilhões de dólares americanos (MINIPAN, 2006) e em 2011 o mesmo mercado foi estimado em 10 bilhões pela Yole Développement¹.

Os processos para produção utilizam diversos materiais e na última década, graças à grande evolução dos materiais compósitos e orgânicos poliméricos, é crescente o interesse – e uso - desses materiais na construção de MEMS, principalmente os poliméricos porque, entre outras coisas, estes aumentam algumas funcionalidades dos dispositivos - como a flexibilidade, e são de baixo custo, que permite serem produzidos em larga escala e igualmente descartados. Além disso, assim como no século XX foi muito importante para a humanidade a miniaturização dos computadores e de seus componentes, também é indispensável que haja uma evolução de igual importância através da miniaturização de equipamentos e reatores químicos e biotecnológicos no presente século XXI (ADAMIAN, 2009) (KO, 2007) (LUI, 2007) (CAMARGO, 2009) (HUSSAIN, 2006) (COWIE, 2008). Assim, dispositivos microfluídicos foram desenvolvidos e atendem principalmente as operações unitárias das indústrias químicas, farmacológicas, biotecnologia, e de diagnósticos médicos. De modo similar, na área química dispositivos miniaturizados para análise química (*µTas – Miniaturized Total Chemical Analysis System*) foram produzidos. Esses dispositivos possibilitam a análise e outras operações químicas em volumes da ordem de microlitros, o que possibilita a utilização cada vez menor de reagentes, com maior precisão no processo e de modo mais ambientalmente correto (KIM, 2003) (SAITO, 2003) (GESCHKE, 2004) (EIJKEL, 2002). Para a área de engenharia química, o objetivo maior é construir uma empresa completamente sustentável: sem produção de resíduo e altamente eficiente nos processos (CHARPENTIER, 2007) (IGARASHI, 2008) (KAWAMURA, 2005) (FAN, 2008).

Como lembrado por Silva (2010), na área de Engenharia Química, há um “gap” entre as dimensões encontradas nos dispositivos MEMS e os equipamentos miniaturizados – ou com pequenas dimensões – disponíveis no mercado (MILLS, 2007), além dos dispositivos macroscópicos propriamente dito (HASEBE, 2004) . Essa área é de interesse do grupo onde este trabalho foi desenvolvido tendo sido tema não só da tese de Silva (2010) como também de outros trabalhos, como Santos (2006), Beraldo (2006), Carvalho (2008), Nascimento Fo. (2005) e Lima (2009), com o objetivo de criação de novas estruturas, principalmente pré-concentradoras, ou de novos microrreatores.

Quanto aos microrreatores, Carvalho (CARVALHO, 2008) (CARVALHO^a, 2008) lembra que um “reator pode ser algo tão simples como um béquer, usado em um laboratório

¹ <http://www.yole.fr/>

químico, ou um sistema que requer inúmeros cuidados, que processa várias toneladas de material em uma única batelada e se encontra em uma indústria sofisticada”. Adiciona, também, que a grande vantagem dos microrreatores é a sua grande relação área/volume, mas que o fluxo é dificultado devido às pequenas dimensões. Para facilitar testes nessas condições, foi proposta do autor o uso de cavidades seladas (CARVALHO^b, 2005). Essa cavidade foi útil para catálise de VOCs utilizando cobre como superfície catalisadora e a simulação dos resultados mostrou-se simples utilizando-se FEMLAB® como software e um desenho em 2D do dispositivo. Cavidades seladas também são usadas para montagem de microbombas, microssistemas de análise, microcélulas de combustível e microcoolers (KOU, 2007).

As cavidades seladas são, de modo geral, idênticas à descrição das celas de detecção de grande parte dos detectores, e dos cristais piezelétricos de quartzo (PQC) em especial (NASCIMENTO Fo. 2005). O uso de PQC na técnica de microbalança de quartzo (QCM) mostrou-se eficiente para a determinação semi-quantitativa da adsorção/dessorção nas estruturas miniaturizadas citadas anteriormente (SILVA^a, 2005). Nesse caso, o PQC é modificado pela deposição de um filme adsorvente, a adsorção adiciona massa à superfície do cristal e ocorre uma mudança na frequência de ressonância. Pela comparação das frequências anterior e após a exposição a um composto, determina-se as propriedades de adsorção deste filme.

É relevante citar que Carvalho (2008) descreve, em sua revisão bibliográfica, várias definições distintas para microrreatores. Assim, “para Yoshida é o reator que possui microestruturas para reações químicas... para Zhang um dispositivo consistindo de microcanais interconectados onde pequenas quantidades de reagentes são manipuladas... para Seeberger na área de síntese, corresponde a estruturas grandes, com volume interno de vários mililitros... para Haswell são um escalamento de reatores macroscópicos”. Ainda segundo o autor, o formato de microreatores úteis para a área Química é o proposto por Jensen, que corresponde a uma cavidade selada. A cavidade selada nada mais é que um reservatório, em geral com formato circular, provavelmente o modo mais simples de testar adsorção. Assim, o “substrato a ser testado tem a forma de um filme fino, da ordem de dezenas de micrômetros no máximo, e uma grande área, cerca de 10 mm de diâmetro, uma pequena altura, cerca de 100 μm , e duas conexões (entrada e saída de fluídos)”. Michalzik (2005) testou cela semelhante com um PQC inserido (chamando o dispositivo decorrente da montagem como QCM-miniaturizado) na construção de biosensores. Construção semelhante (RECEVEUR, 2007) foi usada em sensores de pressão e transdutores.

Para uso de QCM, em um arranjo de cela ou não, a variação de frequência é relacionada com a variação de massa pela equação de Sauerbrey (VARELA, 2000):

$$\Delta F = -\left(\frac{2f_0^2}{A\sqrt{\mu_c\rho_c}}\right)\Delta m = -K\Delta m \quad (1)$$

Onde:

ΔF = variação de frequência de ressonância em Hz;

A = área piezeletricamente ativa (área dos filmes depositados);

F_0 = frequência fundamental do cristal;

μ_c = massa reduzida;

ρ_c = densidade do fluido;

Δm = variação de massa.

Contudo, essa análise exige que os filmes estejam rigidamente ligados ao PQC, as que variações de frequência sejam menores que 2% da frequência de ressonância. Além disso, variações na viscosidade do meio ou do filme e na tensão mecânica sobre o cristal influem fortemente na medida.

2.2 FILMES E COMPÓSITOS ADSORVENTES

2.2.1 Polímeros, compósitos e filmes finos

Foi na antiguidade com os povos romanos e egípcios o advento e pioneirismo no emprego dos polímeros pela humanidade, eles utilizavam resinas e graxas extraídas naturalmente para carimbar, colar documentos e vedar vasilhames. Os espanhóis e portugueses no século XVI durante suas expedições pelo novo continente descobriram o látex, um material de alta elasticidade e flexibilidade inéditas naquela época. E em 1839, o norte americano Charles Goodyear descobriu a vulcanização (o primeiro processo sintético), um processo que confere a principalmente à borracha (látex), as características de elasticidade, durabilidade e de não aderência. Até o início dos anos 20 do século XX, todas as descobertas, materiais e processos surgiram de forma empírica, até que o alemão Staundinger propõe a teoria da macromolécula, contestada na época, mas que lhe rendeu o Prêmio Nobel de

Química do ano de 1953. Enquanto isso, nos Estados Unidos o químico e funcionário da Du Pont W. H. Carothers descobriu o NYLON através da reação de condensação de poliamidas. E assim como houve as idades do bronze e do ferro, acredita-se que hoje vivemos na idade dos polímeros, visto que esses materiais vêm revolucionando diversos ramos da engenharia e o modo como vivemos. Este panorama da preeminência dos polímeros foi previsto por Cohendet et al. (COHENDET, 1988).

Os polímeros são classificados como materiais orgânicos ou inorgânicos, sendo os materiais orgânicos os mais estudados e mais importantes comercialmente, devido, sobretudo à necessidade cada vez maior de políticas e de práticas ambientalmente corretas de toda a sociedade (COWIE, 2008). Contudo, há a necessidade de identificar a diferença entre as macromoléculas e os polímeros que consiste especialmente no fato que no último a massa molar é procedente da repetição regular de unidade simples e nas macromoléculas são provenientes da complexidade dos aglomerados moleculares, onde, também está presente nos organismos vivos. Entre os polímeros compreendem-se materiais como isolantes elétricos, cápsulas de dispositivos, borrachas, displays flexíveis, etc. (CALLISTER, 2002).

A utilização de materiais poliméricos em aplicações inovadoras, com técnicas cada vez mais aperfeiçoadas, deve-se, sobretudo ao progresso do conhecimento científico das correlações entre estrutura e propriedades e da influência que as condições de processo exercem sobre as características finais dos produtos. Em nenhum outro material de engenharia, as diferenças estruturais e variáveis de processo estão tão intimamente ligadas ao desempenho como os polímeros. Além disso, muitas propriedades físicas dos polímeros são dependentes do comprimento das moléculas e também do valor da massa molecular, característica bastante utilizada na produção comercial de vários tipos de polímeros para atender às necessidades particulares de uma dada aplicação ou técnica de processamento (AKCELRUD, 2007) (ADAMIAN, 2009).

Muitas das nossas tecnologias modernas requerem materiais com combinações de propriedades não usuais, que não podem ser atendidas por ligas metálicas, cerâmicas e materiais poliméricos. Isto é especialmente verdadeiro para materiais necessários em aplicações aeroespaciais, subaquáticas, de automóveis, embalagens e de transporte. Por exemplo, a aeronáutica necessita de materiais estruturais que tenham baixas densidades, sejam fortes, rígidos, com resistências à abrasão e ao impacto e que não sejam facilmente corroídos. Porém, freqüentemente materiais fortes são relativamente densos e o aumento da resistência e da rigidez geralmente resulta num decréscimo da resistência ao impacto (CALLISTER, 2002). Neste contexto é comum o uso de materiais compósitos.

Os compósitos são materiais multifásicos produzidos de forma artificial que possuem uma combinação proveitosa dos melhores atributos das suas fases constituintes. Usualmente, uma fase (a matriz) é contínua e envolve completamente a outra fase (fase dispersa). A matriz pode ser cerâmica, polimérica ou metálica, e a fase dispersa, geralmente fibras ou partículas que servem como aditivo. Assim, materiais compósitos abrangem um grande conjunto de materiais que ultimamente vem ganhando mais importância tecnológica, uma vez que se torna possível combinar matérias de naturezas distintas, possuindo características diferentes. Sendo multifásico, um compósito exibe além das propriedades intrínsecas de cada constituinte, propriedades intermediárias nas regiões de interface.

O campo dos materiais compósitos é ao mesmo tempo novo e antigo. É antigo na perspectiva de que muitos objetos naturais, incluindo o corpo humano, são compósitos. É novo na perspectiva de que somente a partir da década de 1939 é que compósitos fibrosos artificiais passaram a ser produzidos comercialmente (CARVALHO^c, 2009). Um exemplo de material compósito é o próprio osso, sendo um compósito de uma substância macia, o colágeno, e do material duro e quebradiço, a apatita.

No compósito, a matriz geralmente é um material homogêneo que submerge a fase dispersa e as características do material compósito é uma função de alguns fatores tais como a geometria da fase dispersa, da distribuição, da orientação e também da compatibilidade interfacial entre os constituintes da mistura. Ou seja, as propriedades de interface dos constituintes são fundamentais. Apesar das variações nas propriedades dos compósitos dependerem de muitos fatores, desde a síntese até a aplicação do material, indiscutivelmente a dimensão do material disperso na matriz é um dos principais fatores (CAMARGO, 2009).

Em resumo, dentre os novos materiais, os materiais compósitos são interessantes porque as propriedades químicas, físicas, e especialmente as mecânicas e/ou elétricas, podem ser variadas enormemente o que, por sua vez, tem grande impacto nos modos de produção (ADAMIAN, 2009). Porém, enquanto os compostos orgânicos são comumente utilizados para usinagem de partes e peças, os compósitos são mais facilmente encontrados em sensores (LUI, 2007). Portanto, é possível produzir uma enorme gama de materiais sensores a partir dos compósitos, especialmente de materiais orgânicos, e, usando para tal tanto processos úmidos como produção por via seca (BAI, 2007) (SU, 2006). Assim, apenas como exemplo, pode-se citar os compósitos obtidos por rota de fabricação sol-gel e compostos de silício. A química de sol-gel é bastante importante por corresponder a um caminho de síntese relativamente simples para a obtenção de novos materiais. Com o uso de compostos de silício é possível fabricar uma ampla gama de materiais, em geral porosos, capazes de “aprisionar”

moléculas nos seus sítios ativos, presentes nessa estrutura porosa. Portanto, tais materiais são muito utilizados para fins analíticos, que vão desde a preparação das amostras até a fabricação dos sensores e detectores dos equipamentos de análise (WALCARIUS, 2009). Com a variação do tamanho dos poros deste material, bem como das suas propriedades de superfície, obtém-se desde catalisadores mais eficientes até materiais leves e mais resistentes mecanicamente (KATTI, 2006) (LEVENTIS, 2002).

A tecnologia de filmes finos não foi utilizada apenas recentemente e como exemplo deste fato tem-se, há mais de 3500 anos, a aplicação de folhas finas de ouro (próximo de 300 nm de espessura) para recobrimentos decorativos de artefatos de muitos povos antigos. Esta aplicação deve-se, particularmente, à maleabilidade do ouro, que facilita seu processamento, ao belo aspecto visual do metal e a sua resistência à degradação química (DURÁN, 2006). Com a introdução de tecnologias mais sofisticadas no processamento de circuitos integrados nas décadas de 1950/1960, os filmes finos iniciaram uma vigorosa jornada, que perdura até os dias de hoje, como elemento importante para o desenvolvimento de novas tecnologias. Exemplos de áreas tecnológicas que fazem uso de filmes finos são: eletrônica, armazenamento de dados (óptico e magnético), telecomunicações, displays, células de combustível, células solares, sensores, atuadores, além de recobrimentos com diversas funções (ópticas, decorativas, proteção ambiental, proteção ao desgaste mecânico, como barreiras de difusão), dentre outros (ALVES, 2005).

As propriedades físicas e/ou químicas dos filmes finos geralmente diferem das dos materiais massivos de mesma composição química e usualmente variam com a espessura do filme, que pode variar de poucas monocamadas atômicas até vários micrometros. Filmes com espessuras inferiores a 100 nm são também conhecidos como nanoestruturas bidimensionais (NALWA, 2002). Para uma dada composição química, as propriedades físicas e químicas de um filme fino são função de sua microestrutura. As microestruturas, por sua vez, dependem do método de deposição, dos parâmetros de deposição (temperatura do substrato, taxa de deposição, atmosfera de processamento etc.) e das características físicas e químicas da superfície do substrato onde o filme foi depositado.

As notáveis propriedades físicas dos filmes finos e a facilidade com que estas propriedades podem ser modeladas durante o processamento têm sido fatores de impacto tecnológico importantes. Neste contexto, pode-se ter a produção de materiais nanoestruturados, onde suas propriedades serão bem distintas dos materiais produzidos por processos convencionais. Por exemplo, metais nanoestruturados são mais dúcteis que os metais convencionais, podendo ser usados nos mais variados tipos de aplicações,

principalmente, na soldagem a frio (FEYNMAN, 1992). Em 2010 o Brasil foi responsável por 0,03% de 383 bilhões de dólares da produção mundial de nanotecnologia, (MALUF, 2004).

No desenvolvimento de nanomateriais poliméricos é muito recorrente a adoção de aditivos na matriz polimérica de filmes finos. Nanopartículas capazes de interagir com as cadeias poliméricas podem ser aderidas a materiais plásticos e a borrachas. Esta interação melhora a resistência superficial e em outros materiais, age como retardador (inibidor) de chamas (SILVA, 2010). Compósitos e nanocompósitos, com matriz polimérica são comuns em vários setores produtivos, entre eles o setor eletroeletrônico (HUSSAIN, 2006). Na área de microeletrônica, por exemplo, há um grande interesse na fabricação de compósitos com nanotubos de carbono. Assim, de acordo com a composição do material, a condutividade de filmes finos formados por nanotubos de carbono dispersos em uma matriz polimérica pode ser variada de várias décadas (OJHA, 2008) e esta variação pode ser ampliada, por exemplo, pela adição de partículas metálicas (GEBLINGER, 2007). Assim, as propriedades elétricas dos filmes finos podem ser mudadas pela adsorção de reagentes em sua superfície e esta característica em geral é utilizada para a fabricação de sensores (YANG, 2009) (OPREA, 2009).

Os filmes finos podem ter sua superfície modificada de várias formas e por vários motivos. De acordo com a revisão de Kaczmarek (2002), A modificação superficial da superfície de polímeros é muito importante do ponto de vista comercial, pois pode variar molhabilidade, adesão, adsorção, *printabilidade*, reatividade química/ biocompatibilidade/ proteção de superfície e sensibilidade à luz. As modificações normalmente ocorrem por exposição à radiação ultravioleta ou por reação em plasma. De fato, a autora relembra que muitos dos processos da área de microeletrônica, tais como litografia e corrosão por plasma, ocorrem utilizando desses expedientes e que a fotopolimerização comercialmente é atrativa para a proteção de superfícies. Oehr (2003), por sua vez, lembra que o uso de radiação na forma de feixe de partículas, principalmente elétrons, é fundamental para a área médica, não só pela biocompatibilidade e adesão, mas também pela esterilização de material usado internamente ou não ao paciente (KONG, 2009).

Os organo-silanos normalmente formam, por plasma, estruturas Si-O-Si, que são resistentes à radiação ultravioleta, contudo, como, se radicais carbônicos estiverem presentes é possível ocorrer uma série de reações, dependendo do monômero utilizado para produção do filme e do tipo de equipamento de plasma utilizado. Assim, para TEOS (tetraetilortossilicato) é possível desde remoção até *cross link* ou mesmo oxidação de radicais etila Hernandez (2012). Portanto, é possível criar modificações superficiais em filmes finos usando radiação,

desde ultravioleta até feixe de partículas, ou seja, é possível desenhar na superfície regiões com propriedades diferentes, desde que uma máscara adequada seja providenciada.

2.2.2 Filmes finos obtidos por polimerização por plasma

Revisões já foram feitas sobre o uso da polimerização por plasma para a obtenção de novos materiais (D'AGOSTINO, 1990) (ZONG, 2003) (BIEDERMAN, 2000) (YASUDA, 2004) e sua importância para as áreas de física, química, e mais recentemente biologia. Isto se deve às suas características únicas, que a diferencia da deposição por via úmida, ou mesmo por processos a seco que utilizam radiação para gerar os intermediários radioativos. De modo geral, as espécies ativas do plasma reagem a uma temperatura mais baixa do que se a reação fosse apenas termicamente ativada. Se a molécula for um monômero orgânico, pode-se conseguir polimerização por mecanismos diferenciados dos comumente usados em via úmida ou mesmo por processos menos convencionais, tais como a fotólise. Assim uma grande vantagem do plasma é a possibilidade de se obter reações que de outro modo não seriam possíveis (NASCIMENTO Fo., 2002). Além disso, por plasma as alterações são superficiais, ou seja, sem que haja modificações estruturais, tornando a técnica extremamente versátil em tratamento de superfícies (LIEBERMAN, 2005) (BOON, 2007). As características do filme obtido podem ser modificadas controlando-se parâmetros de processo - como pressão de operação, mistura gasosa, potência acoplada, posicionamento do substrato, temperatura do substrato, duração da descarga; de fonte de potência - tipo de alimentação RF, AF, DC (positiva ou negativa) ou DC pulsado, frequência ajustável; do porta substrato - temperatura do eletrodo, aterramento, polarizado ou flutuante. Portanto, pequenas modificações em algumas das variáveis do processo permitem variabilidade no material produzido, dando grande versatilidade ao processo (LIMA, 2009).

Quanto à frequência, fontes com frequências da ordem de KHz ou DC mostram propriedades bem distintas das fontes com frequências na ordem de MHz. Estudos anteriores indicaram que, para organo-silanos e/ou compostos orgânicos, o uso de fonte DC ou com frequência baixa (menor de KHz ou DC) é adequada para a produção de filmes adsorventes (NOGUEIRA, 2000) (LIMA, 2009) (NASCIMENTO Fo.^a, 2002) (NASCIMENTO Fo., 2005). A necessidade de pouca energia para obtenção do plasma, em muitos casos, permite a preservação da estrutura da molécula e a maior produção de espécies neutras se comparada a íons (BAUER, 2005). Contudo, tal versatilidade possui uma faixa restrita de atuação e algumas propostas para aumentar essa variabilidade consideram, por exemplo, a ativação

térmica (SCOTT, 1999). Porém, com poucas exceções (WILLIAMS, 2002) (ALCOTT, 2004), não se encontra o uso de reações íon/molécula para aumentar tal variação, o que ocorre em um dos equipamentos utilizados neste estudo, que este foi construído para favorecer tais reações (LIMA, 2009).

Os reatores DC, e, por conseguinte o reator usado nesse trabalho apresentam regiões distintas e bem determinadas – eventualmente até visualmente – onde distintos fenômenos de plasma ocorrem. Assim, na coluna positiva são gerados parte dos elétrons secundários responsáveis pela ionização do gás e íons são acelerados na região catódica. As regiões podem se aproximar ou não do eletrodo onde se encontra a amostra, dependendo das condições de processo, ou seja, para compostos dependentes de reações íon/molécula as regiões de ionização são necessárias perto do porta-amostra (LEVATON, 2004) (TAO, 1996) (MOROSOFF, 1978), o que no equipamento utilizado nesse trabalho foi obtido por variação elétrica no terceiro eletrodo do sistema (LIMA, 2009).

Além da frequência, a pressão é um parâmetro bastante importante para definir as características de plasma. Para plasma à pressão atmosférica e obtenção por tocha, tem-se que os elétrons presentes são muito mais energéticos do que as outras espécies e a inserção, tanto de reagentes como de partículas, tende a variar drasticamente esse balanço energético. Neste contexto, Chen (2002) observou as mudanças ocorridas pela inserção de aerossol na região de plasma. Neste caso, houve aumento expressivo na temperatura de plasma (5000K com aerossol se comparado a 500K sem este) próximo ao fim da tocha mesmo e da temperatura de elétrons (2,5 vezes) quando pequena quantidade (~0,1% em volume) de aerossol era adicionada; contudo, a densidade eletrônica é maior sem a adição de aerossol.

Uma inegável vantagem do uso de plasma em pressão atmosférica é a alta taxa de deposição aliada à possibilidade de fabricação de material poroso (ZHANG, 2010) (LIANG, 2011). Além disso, o plasma pode ser mantido mesmo com a presença de material condutor – como os eletrodos de um PQC – e admissão de compostos facilmente dissociáveis, como os compostos orgânicos, foi usando uma tocha para modificação superficial que Akdoğan (2006) criou um imunossensor.

A revisão de (ALEXANDROV, 2005) chama a atenção para o uso de organo-silano em plasma em pressão atmosférica; nesse caso é possível a produção de sílica com vários reagentes, tais como HMDS (hexametildissilazana), HMDSO (hexametildisiloxana) e TEOS (tetraetilortossilicato) (PAPPAS, 2011). Nesse caso, TEOS apresenta algumas vantagens, já que pode ser dissociado com mais facilidade nesse tipo de plasma que os outros reagentes. Por outro lado, Miettinen (2011), utilizando aerossol de HMDS, fabricou partículas de Si-C,

amorfas e com tamanhos da ordem de 160–200 nm. Análise do pó demonstrou a existência de SiC_4 , $\text{Si-CH}_2\text{-Si}$ e Si-H , mas essa composição é altamente dependente da temperatura de plasma. Huang (2010) depositou um filme transparente e contínuo sobre policarbonato usando HMDS. Esse filme apresentava baixa concentração de nitrogênio (~0,3%) e como principais espécies C–H, N–H, Si–C, Si–N.

Quanto às propriedades e aplicações de filmes obtidos com HMDS e em pressão atmosférica, segundo (TENDERO, 2006), encontram-se várias opções: a) ligações Si-O e impurificação por Carbono, em filme útil como proteção de superfície contra meio básico; b) deposição estequiométrica de SiO_2 sobre fibras se N_2 é usado como gás carregador em mesmo c) deposição de silício. Em muitos casos a existência de íons no plasma é fundamental para ocorre a deposição.

Em plasma DC, e no equipamento usado para esse trabalho, polimerização de HMDS produz um filme adsorvente para VOCs e hidrofóbico, mas não resistente a ácido e bases. A melhoria da resistência a ambientes agressivos foi obtida com a deposição sob a superfície de um filme fino fluorado, a partir do reagente nonafluoro(iso)butil-éter – HFE® (LIMA, 2009) (LIMA^a, 2009).

2.2.3 Filmes finos e estruturas miniaturizadas e determinação de VOCs

Como comentado anteriormente, filmes finos adsorventes são essenciais no desenvolvimento de sensores (HO, 2001), (HO^a, 2005, (ARSHAK, 2004; CAPONE, 2003), principalmente para redução do limite de detecção em cristais piezelétricos de quartzo (ÁVILA, 2008; YING, 2008). Contudo, como também enfatizado na introdução deste trabalho, não é comum o uso de filmes finos obtidos por plasma para a modificação superficial de estruturas, quer estas sejam usadas em engenharia química, química ou no desenvolvimento de sensores. Um dos motivos para essa pouca atenção aos filmes obtidos em plasma, levantado por especialistas da área (ALFEELI, 2008), é a existência de pouca quantidade de material, e em geral não poroso, o que implica em baixa capacidade de adsorção/retenção. Porosidade, por outro lado, em geral implica em permeação, reação de menor velocidade que adsorção/dessorção, essencialmente um fenômeno de superfície enquanto permeação depende de difusão. Assim permeação é usada em sistemas que visam a retenção, como pré-concentradores ou outros métodos de preparação de amostra por remoção de interferentes e a adsorção em sensores. A melhoria da detecção, por diminuição do limite de detecção, normalmente utiliza partículas, como por exemplo, carbono ativo, mas as

dimensões, novamente, ficam na ordem de 1 μm (LAHLOU, 2011); ou seja, é necessária a produção de partículas em dimensões menores e (YAMAZOE, 2005) sugere valores na ordem de nanômetros. Atualmente nanopartículas obtidas desse modo são usadas na área biomédica (VASEASHTA, 2005; WANG, 2008). Uma solução ambientalmente correta, mas que usa partículas maiores, é o uso de polissacarídeos, e posterior produção de carbono. Além de biocompatíveis e com sensibilidade a umidade (ADHIKARI, 2004), tais produtos formam filmes com facilidade de modificação das propriedades; por exemplo, aumento de condutividade iônica (REGIANI, 2000; DRAGUNSKI, 2002; LOPES, 2005), transporte de medicamentos e detecção de VOCs (LIMA^b, 2012), formação de membrana seletiva para compostos orgânicos (SILVA^b, 2003; TAN, 2001), etc.

A produção de tais partículas é possível em plasma (YAMAZOE, 2005; HUANG, 2003; PEREZ, 2003; SHCHUKIN, 2004; SHI, 2004, YANG, 2007) eventualmente com formação de compósitos (LIMA^a, 2009) (KERSTEN, 2001), mas o processo não é trivial, o que explica a tendência de inserir-se partículas, não produzi-las, mesmo que o diâmetro seja consideravelmente maior (DENES, 2004). Além disso, tratamento de partículas por plasma, em geral, ocorre em sistemas de alta frequência e com pressão atmosférica ou dessa ordem (HANABUSA, 1997) (HAIBER, 2003) (BRUSER, 2004) (TENDERO, 2006; OGAWA, 2001; SAWADA, 1997), mas essas condições não são as que normalmente favorecem a formação de filmes adsorventes.

Além de produzir, ou inserir, as partículas em plasma, é necessário garantir sua imobilização sob o substrato, o que normalmente é conseguido pela técnica de *intermixing*, ou seja, co-deposição. Lima (2009) usou a estratégia não só para produzir filmes compósitos com partículas, mas também para depositar filmes cujas condições de processo de deposição são incompatíveis. Para tanto, foi desenvolvido um equipamento que permitia admissão independente de monômeros além de possuir três eletrodos distintos. A vantagem é que não se forma uma clara divisão entre os produtos depositados, ou seja, obtém-se um compósito, não camadas distintas.

Outra característica importante das partículas é que elas podem causar rugosidades na superfície e favorecer a mistura em dimensões pequenas (SANTOS, 2006). A importância da mistura em sistemas miniaturizados é evitar a formação da camada limite, que dificulta a transferência de matéria entre regiões distintas do fluido e, como consequência, exige desenhos intrincados no dispositivo (MANSUR, 2008, HESSEL, 2005). A estratégia alternativa é a modificação do caráter hidrofóbico para conseguir mistura (SWICKRATHA, 2009) ou total separação dos fluidos (YAMASAKI, 2010).

Independente da existência ou não das partículas, além da biocompatibilidade (NI, 2009), outra característica em geral crítica para tais estruturas é a resistência a ambientes agressivos, condição bastante comum na análise ambiental e na biotecnologia (GHASEMI-VARNAMKHASTI^a, 2011; GHASEMI-VARNAMKHASTI^b, 2010) (PIJOLAT, 2007).

Para compreender o comportamento fluídico de estruturas miniaturizadas, ou mesmo MEMS, é comum o uso de traçadores e este trabalho seguirá a sugestão de autores que fizeram parte do grupo onde este trabalho foi desenvolvido (BERALDO, 2006) (SANTOS, 2006) (CARVALHO, 2008) (SILVA, 2010) (HERNANDEZ, 2012). Em todos os casos, as estruturas foram testadas em fase líquida, mesmo que seu uso fosse para fase gasosa. A vantagem dessa estratégia é a possibilidade de visualização e filmagem dos fenômenos dentro da estrutura. Uma exceção foi o uso de CO₂ para compreender o fluxo dentro da câmara de vácuo, onde a filmagem – apesar de tratar-se de gás, pois se filmou a evaporação de gelo seco e consequente condensação de água – foi possível (LIMA, 2009). Alternativa interessante, também, foi armazenar partículas em um capilar e as expulsar posteriormente pelo uso de compressor; desse modo, foi possível avaliar onde as partículas se acumulam nas estruturas. Os autores, por sua vez, basearam-se em testes bastante consagrados na área de Engenharia Química, onde traçadores são utilizados para compreender o regime de fluxo em sistemas de produção e/ou armazenagem há várias décadas. A principal característica necessária ao traçador é que possua propriedades semelhantes ao do fluido sob análise e que não apresente reação com este. O traçador mais comum é o uso de corante em líquidos.

Na maioria dos trabalhos anteriormente citados, a determinação de VOCs ocorreu e, para tanto, utilizou cristais piezelétricos de quartzo e a técnica de QCM; nesse caso o cristal era modificado pela deposição de filmes finos (NASCIMENTO^a Fo., 2005) (NASCIMENTO Fo., 2002). VOCs é um problema ambiental sério, uma vez que a maioria dos solventes orgânicos utilizados (industrialmente, comercialmente e no âmbito doméstico) atualmente pertence a essa categoria. VOCs interferem com o ciclo hídrico e são uma das maiores preocupações na medição *in door*, o que faz com que o limite de detecção necessário para essa classe de compostos encontre-se cada vez menor (SILVA, 2010). Outro componente importante para amostras gasosas é a água e a medição de umidade relativa. Quanto a essa última, as medidas também podem ser feitas em um PQC modificado, em geral com a utilização de compostos a base de sílica (ZHU, 2010) (HERNANDEZ, 2012).