

Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Programa de Pós Graduação em Ciências dos Materiais



MICROESTRUTURAÇÃO DE MEMBRANAS DE POLI (TEREFTALATO DE ETILENO) POR MICROFEIXE DE ÍONS

Cláudia Telles de Souza

Tese de Doutorado

Porto Alegre, novembro de 2013

Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Programa de Pós Graduação em Ciências dos Materiais

**MICROESTRUTURAÇÃO DE MEMBRANAS DE
POLI (TEREFTALATO DE ETILENO) POR MICROFEIXE
DE ÍONS**

Cláudia Telles de Souza

Tese realizada sob a orientação do Prof. Dr. Johnny Ferraz Dias e co-orientação do Prof. Dr. Ricardo Meurer Papaléo apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul em preenchimento parcial dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Ciência dos Materiais.

Porto Alegre, novembro de 2013

Trabalho Financiado pela Coordenação de Aperfeiçoamento Pessoal de Nível Superior

*Linda menina abra as asas
Voe o mais alto que puder
Acredite, você pode ir ainda mais alto
Feche os olhos, imagine-se
Nunca olhe para baixo
De a mão ao céu
Alcance o universo, almeje o infinito
Transpasse as barreiras da realidade
e siga seu coração.*

Daniel Lessa

DEDICATÓRIA

Este trabalho é dedicado à minha família;

Em especial aos meus pais,

Elisabete e Geraldino

e a

minha avó,

Vera,

Que me ensinaram da forma mais simples possível, os principais valores que um ser humano pode ter....

O meu esforço e o meu trabalho é de vocês, e para vocês!

Ao meu avô Aristides,

por me aconselhar a nunca parar de estudar

e me falar do valor da educação;

Ao meu querido Tio Ricardo (Maná),

Por tudo.....

Amo todos vocês!

AGRADECIMENTOS

Escrever agradecimentos para todas as pessoas que estiveram comigo seja na vida particular ou profissional é algo muito difícil. Difícil porque, mesmo pessoas que não tem contato direto com a gente sempre influenciam nossa vida de forma positiva ou negativa. Errado seria se não agradecesse em primeiro lugar à Deus pela vida, pelas dificuldades, que nos amadurecem e pelos momentos de felicidade, que nos incentivam a seguir em frente e não desistir jamais. Tão junto à Ele, gostaria de agradecer a minha AMADA FAMÍLIA, que sempre esteve, está e estará ao meu lado para tudo que aconteça, independente do que seja ou do que se trate. Pai, mãe, Vó, Mano, Jenny, Cida, Tita Mara, Nati, Carol, Lucas, Tio Narinho e Tia Rô, obrigado em particular, por todos os momentos de consolo, gargalhadas das “desgraças” diárias, crises de risos de verdade por motivos diversos e muitas vezes inexistentes e tudo mais.... Obrigada por me levarem a diante nesta tarefa que me predispus a realizar e que tanto mudou a minha vida, para melhor e pior... Vocês, sem sombra de dúvidas foram os meus motivos de inspiração primários, para escrever e terminar este trabalho dignamente; vocês foram e são minha base, minha fortaleza, meus dias de sol e minhas noites estreladas. Eu amo muito vocês!

Igualmente importante, foram às pessoas que estiveram comigo durante mais de 10 horas por dia durante esses quatro anos de trabalho, dividindo todos os tipos de experiências e problemas que em muitos momentos não tiveram soluções. Obrigada Papaléo, por ter me apresentado e guiado ao mundo mágico da física, me orientando e desorientando repetidas vezes. Só tenho a te agradecer, pela pessoa que és, pela amizade que me deste, pelas orientações e até mesmo as desorientações.. elas me deixaram mais forte e mais exigente com meus alunos... hehehe! Obrigada Johnny, por ter me aceito de olhos fechados no teu grupo de pesquisa, e me dado de presente a linha de microfexie, composta de mil problemas para descobrir e resolver; obrigada pelos ensinamentos diários, pela tolerância, paciência, piadas e por ser essa pessoa maravilhosa sempre com todos nós.

Um muito obrigado aos mais do que colegas, amigos, que fiz aqui na UFRGS e aos que seguiram comigo desde a era PUCRS. Cada um de vocês teve um papel

imprescindível na minha vida pessoal e profissional. Li, Elis, Carlinha, Rafa, Paulinho, Mau, Dario, Deiverti, Lais, Raquel, Priscila, Elisa, Dani's' Myung Hee, Rafael Leal, Leandro, Marcos (Demônio), Júlio e também a todos os demais que não foram citados de forma direta; vocês me mostraram o verdadeiro significado da palavra "AMIZADE"... Obrigada meus amigos!! Agradeço também a oportunidade de conhecer pessoas de todos os cantos do mundo e poder interagir com elas e aprender coisas mais diversas possíveis.

Jamais poderia deixar de lado, os amigos e técnicos que realizam com prazer o seu trabalho, nos possibilitando realizar o nosso também. Agostinho e Borba (vocês são incríveis), Miro, Michele, Marcelo, Paulo Kovalick, Péco e Éder, obrigado por transformarem nossos exaustivos dias de medidas em momentos de diversão certa! Obrigada pela televisão que vocês trouxeram para o Lab, ela foi muito útil nas noites de "cerão".... Obrigada pela companhia nos momentos de bolo, festas, chimarrão, bergamotas e toda a comilança que transforma o laboratório na nossa casa..

Obrigada a todos os colegas professores, Henry, Paulão, Moni, Leandro, Raquel, Daniel, Gabriel, Agenor e Gustavo, que sempre estiveram presentes, com uma brincadeira, uma palavra séria, um consolo e muitos conselhos.

Agradeço também à todos que dificultaram a minha vida, me desincentivaram e disseram que eu não era capaz.... realmente obrigada, vocês também me ajudaram a concluir essa etapa e principalmente me ajudaram a me tornar uma pessoa mais forte, mais confiante e acima de tudo ter certeza de como não desejo nunca ser.

Muitooooooooooooooooooooo obrigadaaaaaaaaaaaaaaaaaaaaaaaaaaaaaa a todos vocês e desculpem os que eu esqueci, certamente esqueci somente de citar, pois vocês moram no MEU CORAÇÃO.

E PARA FINALIZAR, ENCERRO MEUS agradecimentos com uma frase muito simples que li recentemente em um livro, mas que expressa muita coisa:

"Eu só tenho amor por vocês", por todo vocês.....

PUBLICAÇÕES

1. **Souza, C.T.**, Stori, E.M., Fink, D, Vacík, V., Švorcčík, V., Papaléo, R.M., Amaral, L., Dias J.F. Electronic behavior of micro-structured polymer foils immersed in electrolyte. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*. **2013**, 306.p. 222–226.
2. Stori, E.M., **Souza, C.T.**, Amaral, L., Fink D., Papaléo, R.M., Dias J.F. Use of STIM for morphological studies of microstructured polymer foils. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*. **2013**, 306.p. 99–103.
3. Stori, E.M., Rocha M.L.C.F, Dias J.F , Santos, C.E.I. dos, **Souza, C.T.**, Amaral, L., Dias J.F. Elemental characterization of injuries in fish liver. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*. **2013**, *in press*.
4. Thomaz, R S.; **Souza, C.T**; Papaléo, R.M. Influence of light-ion irradiation on the heavy-ion track etching of polycarbonate. *Applied Physics A*. **2011**, 104(4). p. 1223 - 1227

SUMÁRIO

Capítulo 1 - INTRODUÇÃO	31
Capítulo 2 - OBJETIVOS.....	34
2.1 GERAIS.....	34
2.2 ESPECÍFICOS.....	34
Capítulo 3 - FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	36
3.1 INTERAÇÃO DOS ÍONS COM A MATÉRIA	36
3.1.1 Mecanismo de Interação e Perda de Energia.....	37
3.1.2 Efeitos da Radiação em Polímeros.....	38
3.2 POLÍMEROS	42
3.2.1 Poli(tereftalato de etileno) (PET).....	43
3.2.2 Efeitos da Radiação em PET	45
3.3 MICROFEIXE DE ÍONS	48
3.3.1 Aplicação do Micro-Feixe de Íons como Ferramenta de Análise.....	50
3.3.2 Aplicação do Microfeixe de Íons como Ferramenta de Estruturação - Proton Beam Writing (PBW)	51
3.3.2.1 Mecanismo de etching no PET	53
3.4 PRODUÇÃO DE MICROFEIXE DE ÍONS.....	54
3.4.1 Aceleradores.....	54
3.4.2 Processo de Demagnificação do Feixe de Íons	55

3.4.3 Sistema de Varredura.....	58
3.5 MEMBRANAS	58
3.5.1 Produção de Membranas Porosas por Microfeixe de Íons	59
3.5.2 Aplicações Biomédicas de Membranas Porosas	60
3.5.3 Enxertia de Material Responsivo em Membranas - Grafting	60
Capítulo 4 - EXPERIMENTAL	64
4.1 AMOSTRAS.....	64
4.2. IRRADIAÇÃO	64
4.2.1 Aceleradores Eletrostáticos.....	64
4.2.2 Linha de Microfeixe de Íons.....	66
4.2.3 Determinação do Tamanho de Feixe.....	71
4.2.4 Relação Q_{pulse} , Carga Total e Fluência	73
4.2.5 Criação dos Padrões de Estruturação	73
4.2.6 Parâmetros Experimentais do Processo de Irradiação e Simulações	73
4.3 ATAQUE QUÍMICO - ETCHING	78
4.4 ENXERTIA - GRAFTING.....	79
4.5 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	80
4.5.1 Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV	80
4.5.2 Microscopia de Transmissão Iônica – STIM	83
4.5.2.1 Princípio de Funcionamento.....	83
4.5.2.2 Configuração Experimental.....	84

4.5.3 Medidas Eléctricas ⁸⁷⁻⁹¹	85
Capítulo 5 - RESULTADOS E DISCUSSÃO	90
5.1 RELAÇÃO ENTRE CARGA NOMINAL, CARGA ACUMULADA E Q_{PULSE}	90
5.2 ESTRUTURAÇÃO	95
5.2.1 Marcação pela Ação Direta do Feixe.....	95
5.2.2 Efeito do Ataque Químico	98
5.2.3 Efeito da Fluência	114
5.2.4 Estudo Efeito do Íon (H^+ e He^{++})	121
5.2.5 Membranas.....	124
5.3 CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA DO PET	127
5.3.1 Quanto ao tipo de Comportamento	127
5.3.2 Quanto à condução eléctrica da membrana	130
5.4 ENXERTIA	132
5.5 SISTEMA DE FOCALIZAÇÃO E AJUSTE DOS PARÂMETROS ÓPTICOS DA LINHA DE MICROFEIXE.....	134
5.5.1 Visualização e Focalização do Feixe de H^+	134
Capítulo 6 - CONCLUSÕES.....	139
6.1 RELAÇÕES DE CARGA E NQ_p	139
6.2 PROCESSO DE ESTRUTURAÇÃO	140
6.2.1 Efeito do Tempo de Ataque.....	141

6.2.2 Efeito da Fluência	142
6.2.3 Efeito do Íon.....	143
6.2.4 Membranas.....	143
6.3 CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA	144
6.4 ENXERTIA.....	144
6.5 SISTEMA DE FOCALIZAÇÃO E AJUSTE DOS PARÂMETROS ÓPTICOS DA LINHA DE MICROFEIXE.....	145
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	146

LISTA DE FIGURAS

- Figura 3.1: Perdas de energias eletrônica e nuclear em função da energia do íon por unidade de massa atômica (u.m.a). Retirado de 15..... 38
- Figura 3.2: Escala de energia das interações típicas produzidas por um íon ao penetrar em um sólido com energia inicial de 1 MeV. Adaptado de 16. 39
- Figura 3.3: Efeitos decorrentes da irradiação em polímeros. Em (a) é mostrado formação de radicais livres, proveniente de cisão de ligações da cadeia e consequente formação de sítios livres estrutura da cadeia principal; em (b) é exemplificado o mesmo tipo de cisão observada em (a), com consequente recombinação das espécies ejetadas e formação de componente volátil; em (c) a cisão de ligações com átomos de hidrogênio da cadeia principal promovem o aparecimento de insaturações na cadeia principal e finalmente em (d) é apresentada a recombinação entre duas cadeias com sítios livres através do fenômeno de reticulação. Adaptado de 20. 40
- Figura 3.4:(A) Unidade monomérica e (B) conformação espacial da unidade monomérica da molécula de PET. Adaptado de 28..... 44
- Figura 3.5: Sinais produzidos pela interação do feixe de íons com a amostra e a análise associada a cada sinal. A partir da emissão de raios-X característicos, íons retroespalhados, partículas-alfa retroespalhadas, espalhamento elástico e perda de energia do íon transmitido é possível realizar análises de μ -PIXE, μ -RBS, μ -NRA, μ -ERDA e STIM, respectivamente. Adaptado de 47..... 49
- Figura 3.6: Trajetória (A) do próton durante o processo de *p-beam writing*, e (B) do elétron na técnica de *e-beam writing*. O próton quase não altera sua trajetória durante a passagem por um substrato polimérico, enquanto que o elétron, por interagir muito mais, tem sua trajetória muito mais espalhada. Adaptado de 59..53

Figura 3.7: Mecanismo de <i>etching</i> no PET utilizando solução aquosa de NaOH indicando os grupamentos químicos finais presentes na paredes internas das estruturas. Adaptado de 36.....	54
Figura 3.8: Componentes ópticos da linha de microfexie. A fenda objeto, responsável pela redução do feixe recém-saído do acelerador; fenda imagem, que não permite a entrada de feixes muito divergentes no terceiro e último componente óptico, as lentes magnéticas, que tem como objetivo convergir as divergências do feixe em um único eixo. Adaptado de 61 e 62.....	55
Figura 3.9: Representação da demagnificação do feixe pela atuação dos quadrupolos magnéticos. Em (a) está representada a entrada do feixe na primeira lente, que ao sofrer a atuação dos campos 1-2 (b), converge o feixe no sentido vertical e diverge no sentido horizontal. Em (c) os polos do quadrupolo são invertidos, promovendo a convergência do feixe no sentido horizontal, através da ação dos campos 3-4, tornando o feixe final menor do que o apresentado na sua entrada, como é mostrado em (d).	57
Figura 3.10: Estrutura química da Poli(N-isopropilacrilamida)	62
Figura 3.11: Ilustração do processo de expansão e contração da rede polimérica do PNIPAAm de acordo com a temperatura a qual é exposto. Retirado de 85.	63
Figura 4.1: Desenho esquemático do acelerador Tandetron 3 MV da UFRGS e seus principais componentes.....	66
Figura 4.2: Arranjo das lentes magnéticas da linha de microfexie da UFRGS, mostrando a configuração da <i>Oxford Microbeams LTDA®</i> , onde a lente 1 trabalha de forma independente e é responsável pela formação do foco horizontal, enquanto que as lentes 2 e 3 encontram-se acopladas e são responsáveis pelo foco vertical.	67
Figura 4.3: a) Esquema da linha de microfexie iônico do IF-UFRGS, mostrando as distâncias existentes entre os principais componentes da linha. Em b) é apresentada uma imagem panorâmica de todas a linha de microfexie da UFRGS..	68

Figura 4.4: Desenho representativo do interior da câmara de irradiação, mostrando o feixe sendo direcionado ao porta amostra. Nota-se a presença dos detectores de μ -PIXE, μ -RBS/ μ -NRA, e STIM *off-axis*, localizados a 135°, 158° e 23°, em relação à entrada do feixe, respectivamente e o detector de STIM *on-axis*, locado a 180° do feixe, juntamente com o copo de Faraday. 70

Figura 4.5: Porta-amostra utilizado no processo de estruturação por microfeixe iônico, mostrando em detalhes, o local onde são colocadas as placas de alumínio, onde estão fixadas as amostras. Na figura é apresentado também um aumento do primeiro suporte de alumínio, mostrando a disposição dos *grids* de cobre com diferentes dimensões e também, a lâmina de quartzo e o cristal de YAG. 71

Figura 4.6: Imagem representativa da varredura realizada sob o grid de cobre de 2000 *mesh*. (a) Varredura na forma de “L” invertida passando sob o grid de cobre e (b) picos representando a passagem do feixe pela barras do grid e formando as curvas de formato gaussiano utilizada para determinar o tamanho do feixe no sentido horizontal e vertical. 72

Figura 4.7: Simulações das trajetórias dos íons no interior do PET. A trajetória dos íons e o seu perfil de espalhamento são mostrados em (a), (b), (c) para 3 MeV de H⁺, 2,2 MeV de H⁺ e 3 MeV de α . Em (d), (e) e (f) estão apresentadas as visões transversais de cada um dos feixes, respectivamente, ao saírem do PET. 74

Figura 4.8: Padrões utilizados nas estruturações. (a) duas linhas de 1 x 100 pixels cada e espaçadas entre si por 20 pixels; (b) uma linha, com de 1 pixel de largura e 100 pixels de comprimento, (c) quadrado com dimensões de 5 x 5 pixels e (d) matriz de pontos de 1 x 1 pixel, espaçados entre si em ambos sentidos (vertical e horizontal) por 10 pixels, durante formando uma matriz de 100 pontos. Todas as figuras estão fora de escala. 75

Figura 4.9: Desenho esquemático do processo de estruturação de 1 linha com $T_{\text{pixel}}=1 \mu\text{m}$ e um feixe de $2,5 \times 2,5 \mu\text{m}^2$ mostrando que devido a diferença de tamanhos entre o tamanho de pixel e tamanho de feixe, ocorre a sobreposição de alguns locais irradiados. A zona (A) não apresenta sobreposição de zonas

irradiadas, porém as zonas (B) e (C), apresentam duas e três sobreposições de zonas irradiadas, respectivamente, duplicando e triplicando a dose pontual nestes locais.....	77
Figura 4.10: Desenho representativo indicando o caminho realizado pelo feixe durante o processo de estruturação.	77
Figura 4.11.: Esquema mostrando os componentes e a montagem dos sistema de <i>etching</i> . Esse sistema é composto por um agitador magnético que sustenta um béquer termostatizado com solução de NaOH 6M sob agitação induzida por uma barra magnética. Essa solução é mantida em temperatura estável por um sistema de aquecimento controlado por um termopar conectado a um computador.	78
Figura 4.12: Esquema representando diversos os sinais gerados da interação do feixe de elétrons do MEV com material. Retirado de 87.	81
Figura 4.13: sistema de geração dos elétrons secundários do tipo I e II. Retirado de 86.	82
Figura 4.14: Sistema de detecção dos ES no MEV. Os ES são captados pelo coletor de Bias, acelerados por um cintilador, transformando-se em fótons que são conduzidos a fotomultiplicadora através de um tubo de luz, onde são transformados em sinal elétrico e amplificado, cerca de 10^8 vezes. Retirado de 87.	83
Figura 4.15: Exemplos de espectros de STIM on-axis (A) e off-axis (B).....	85
Figura 4.16: Representação de um circuito puramente resistivo, mostrando a fase entre a tensão e a corrente senoidal numa resistência.....	86
Figura 4.17: Representação de um circuito puramente capacitivo, mostrando o atraso de 90° da tensão em relação a corrente.....	87
Figura 4.18: Esquema elétrico das medidas de condução elétrica através do polímero.	89

-
- Figura 5.1: Carga acumulada em função de N_{QP} em presença ou não de polímero obtidas pela irradiação de 3 MeV de H^+ em 100 pixels. As cargas acumuladas foram coletadas no copo de Faraday. No detalhe é apresentada a ampliação para os valores baixos de N_{QP} . A linha contínua representa a carta nominal..... 92
- Figura 5.2: Carga Q em função de N_{QP} para as cargas nominal, acumulada e contada, para uma estrutura com 100 pixels. No detalhe é apresentada uma ampliação para os pontos iniciais. 93
- Figura 5.3: Carga acumulada por pixel em função do N_{QP} . No detalhe é apresentada uma ampliação para os pontos iniciais. 95
- Figura 5.4: Representação esquemática do processo de ejeção de moléculas da superfície e componentes gasosos do interior em (A) e a processo de compactação da região irradiada em (B). 96
- Figura 5.5: Imagens mostrando a zona modificada pela ação do feixe, obtidas pelas técnicas de MEV e STIM em (A) e (B), respectivamente. Em (C) é apresentado o espectro obtido pela medida de STIM e a zona hachurada representa os canais selecionados para a criação do mapa mostrado em (B). 96
- Figura 5.6: Esquema representando a angulação da amostra para a visualização da parede interna da estrutura. O ângulo utilizado na medida é representado por θ e a linha pontilhada representa a projeção da parede interna da figura. 99
- Figura 5.7: Imagens de MEV de amostras estruturadas por duas linhas, conforme padrão apresentado em (A) e atacadas durante (B) 5 min., (C) 10 min., (D) 15 min., (E) 20 min., (F) 30 min., (G) 40 min., e (H) 60 minutos. Para cada imagem é apresentada uma ampliação das extremidades que foram anguladas a 52° para medição da altura das paredes internas da estrutura. 101
- Figura 5.8: Imagens de MEV de amostras estruturadas seguindo o padrão de uma linha mostrado em (A). As demais imagens referem-se às amostras atacadas durante (B) 1 min., (C) 2 min., (D) 5 min., (E) 10 min., (F) 15 min., (G) 30 min., (H) 40 min., (I)

50 min., e (J) 60 minutos. Para cada imagem é apresentada uma ampliação das extremidades que foram anguladas a 60° para medição da altura das paredes internas da estrutura.....	102
Figura 5.9: Valores do comprimento das estruturas criadas pela incidência de $6 \times 10^{15} \text{ H}^+/\text{cm}^2$ com 3 MeV de energia segundo o padrão de duas linhas e atacadas em tempos entre 0 e 60 minutos, obtidos através das técnicas de MEV.....	103
Figura 5.10: Valores do largura das estruturas criadas pela incidência de $6 \times 10^{15} \text{ H}^+/\text{cm}^2$ com 3 MeV de energia segundo o padrão de duas linhas e atacadas em tempos entre 0 e 60 minutos, obtidos através das técnicas de MEV.....	103
Figura 5.11: Valores do comprimento das estruturas criadas pela incidência de $6 \times 10^{15} \text{ H}^+/\text{cm}^2$ com 3 MeV de energia segundo o padrão de uma linha e atacadas em tempos entre 0 e 60 minutos, obtidos através das técnicas de MEV.....	104
Figura 5.12: Valores da largura das estruturas criadas pela incidência de $6 \times 10^{15} \text{ H}^+/\text{cm}^2$ com 3 MeV de energia segundo o padrão de uma linha e atacadas em tempos entre 0 e 60 minutos, obtidos através das técnicas de MEV.....	104
Figura 5.13: Valores da espessura das estruturas criadas pela incidência de $6 \times 10^{15} \text{ H}^+/\text{cm}^2$ com 3 MeV de energia segundo o padrão de duas linhas e atacadas em tempos entre 5 e 60 minutos, obtidos através das técnicas de MEV.....	105
Figura 5.14: Valores da espessura das estruturas criadas pela incidência de $6 \times 10^{15} \text{ H}^+/\text{cm}^2$ com 3 MeV de energia segundo o padrão de uma linha e atacadas em tempos entre 1 e 60 minutos, obtidos através das técnicas de MEV.....	106
Figura 5.15: Espectros de energia de STIM <i>on-axis</i> (painéis da esquerda) e <i>off-axis</i> (painéis da direita) para amostra submetida a 40 minutos de ataque e os mapas referentes às regiões delimitadas nos gráficos (A, B, C, D, E e F). Os espectros foram obtidos com um detector diodo-pin.	107

Figura 5.16: Espectros de energia de STIM <i>on-axis</i> para amostra submetida a 1,5 minutos (painéis da esquerda) e a 40 minutos (painéis da direita) de ataque e os mapas referentes às regiões delimitadas nos gráficos (A, B e C). Os espectros foram obtidos com um detector de barreira de superfície.....	108
Figura 5.17: Valores do comprimento das estruturas criadas pela incidência de 6×10^{15} H^+/cm^2 com 3 MeV de energia segundo o padrão de uma linha e atacadas em tempos entre 0 e 60 minutos, obtidos através da técnica de STIM <i>on-axis</i> utilizando um detector de barreira de superfície.....	109
Figura 5.18: Valores da largura das estruturas criadas pela incidência de 6×10^{15} H^+/cm^2 com 3 MeV de energia segundo o padrão de uma linha e atacadas em tempos entre 0 e 60 minutos, obtidos através da técnica de STIM <i>on-axis</i> utilizando um detector de barreira de superfície.....	110
Figura 5.19: Espectros obtidos pela técnica de STIM <i>on-axis</i> para as estruturas de uma linha.....	111
Figura 5.20::Ajuste de espectro de polímero de espessura de $8\mu m$ para calibração em espessura	112
Figura 5.21: Curva de calibração de espessura para o detector de barreira de superfície, baseada na posição (em canal) do pico referente a diferentes espessuras de PET e seus respectivos desvios.....	113
Figura 5.22: Redução de espessura do PET estruturado segundo o padrão uma linha, irradiada com 6×10^{15} H^+/cm^2 à 3 MeV energia e atacada durante tempos entre 0 e 60 minutos.....	113
Figura 5.23:Exemplo que ilustra como deve estar a estrutura para que a denominação de “tempo de abertura total” seja utilizado.....	115
Figura 5.24: Gráfico relacionando o tempo de abertura total das estruturas e a fluência de irradiação. São diferenciadas três regiões que apresentam comportamentos	

distintos. Vinculadas a cada tipo de comportamento, encontram-se as imagens de MEV das estruturas corespondentes.....	116
Figura 5.25: Imagens de MEV ilustrando o processo de remoção de material das linhas estruturadas utilizando 6×10^{15} íons/cm ² de H ⁺ a 2,2 MeV de energia para dois resultados distintos.	117
Figura 5.26: Imagem de MEV, ilustrando os pontos isolados que prendem o material na parte lateral da estrutura.	117
Figura 5.27: Imagens de MEV de polímeros irradiados com fluências entre 6×10^{13} e 1×10^{12} H ⁺ /cm ² submetidos a 60 minutos de ataque químico.	119
Figura 5.28: Comprimento das estruturas fabricadas pela incidência de H ⁺ com 3 MeV de energia, segundo o padrão de uma linha e com diferentes fluências. Os tempos de ataque variaram entre 0,75 e 60 minutos. As linhas contínuas representam o ajuste linear dos pontos (linha cinza: 6×10^{15} H ⁺ /cm ² ; linha preta: 1×10^{15} H ⁺ /cm ² ; linha vermelha: 6×10^{14} H ⁺ /cm ²). A linha tracejada serve para guiar os olhos pelos pontos de menor fluência (6×10^{13} e 1×10^{14} H ⁺ /cm ²).	120
Figura 5.29: Largura das estruturas fabricadas pela incidência de H ⁺ com 3 MeV de energia, irradiados segundo o padrão de uma linha e com diferentes fluências. Os tempos de ataque variaram em tempos entre 0,75 e 60 minutos. As linhas contínuas representam o ajuste linear dos pontos (linha cinza: 6×10^{15} H ⁺ /cm ² ; linha preta: 1×10^{15} H ⁺ /cm ² ; linha vermelha: 6×10^{14} H ⁺ /cm ²). A linha tracejada serve para guiar os olhos pelos pontos de menor fluência (6×10^{13} e 1×10^{14} H ⁺ /cm ²).....	120
Figura 5.30: Imagens de MEV mostrando as estruturas obtidas através da irradiação com prótons e partículas-alfa, utilizando padrões de linhas e quadrados. Em (A) e (C) são mostradas as estruturas irradiadas conforme padrão de linhas e quadrados utilizando feixe de prótons e em (B) e (D) são mostradas as estruturas irradiadas conforme padrão de linhas e quadrados utilizando feixe de partículas-alfa.....	122

Figura 5.31: Gráficos indicando a diferença de comprimento e largura das estruturas criadas a partir da irradiação com prótons e partículas-alfa, para as amostras estruturadas seguindo o padrão de linhas. A linha pontilhada serve como um guia de comparação, enquanto que as incertezas associadas às medidas estão representadas pelas barras vermelhas e são bastante pequenas em todos os casos.122

Figura 5.32: Gráficos indicando a diferença de comprimento e largura das estruturas criadas a partir da irradiação com prótons e partículas-alfa, para as amostras estruturadas seguindo o padrão de quadrados. A linha pontilhada serve como um guia de comparação, enquanto que as incertezas associadas às medidas estão representadas pelas barras vermelhas e são bastante pequenas em todos os casos.123

Figura 5.33: Matrizes de 10 x 10 pontos irradiadas com $6 \times 10^{14} \text{ H}^+/\text{cm}^2$ e 2,2 MeV de energia. Três matrizes, com pontos de 1x1, 2x2 e 3x3 pixels foram estudadas. Os tempos de ataque para cada matriz foram de 0,5, 1, 2 e 3 minutos.....125

Figura 5.34: Valores de áreas de cada ponto de uma matriz irradiada com $6 \times 10^{14} \text{ H}^+/\text{cm}^2$, conforme padrão de estruturação de matriz contendo 100 pontos com dimensões de 1x1, 2x2 e 3x3 pixels e atacadas durante tempos entre 0,5 e 3 minutos. As linhas tracejadas servem apenas para guiar os olhos.....127

Figura 5.35: Corrente (a) e deslocamento de fase (b) em função da frequência e PET virgem imerso no eletrólito. A linha contínua cinza representa o background medido para as frequências analisadas.128

Figura 5.36: Deslocamento de fase em função da frequência para folhas estruturadas. Cada ponto representa os resultados obtidos para folhas atacadas em tempos de 5, 10, 15, 30, 40 e 60 minutos. A linha cinza é para guiar os olhos.129

Figura 5.37: Corrente em função da espessura do polímero. Os dados correspondem aos diferentes tempos de ataque químico. O ponto referente à espessura de 12 μm foi irradiado, porém não atacado quimicamente. Cada ponto de dados corresponde a

média de resultados obtidos pelas medições realizadas utilizando frequências de 100 Hz, 1, 10, 100 e 1000 kHz. As somas das áreas individuais estão marcadas para a espessura correspondente. A linha cinza é para guiar os olhos.....	130
Figura 5.38: Amplitude de tensão de saída e de resposta produzidas por um gerador de função de onda em função da área total estruturada da membrana. A amplitude produzida pelo gerador de onda corresponde aproximadamente à 4 V. A amplitude de resposta é da ordem de centésimo de volt.....	131
Figura 5.39: Imagens de MEV das membranas submetidas ao processo de grafting. Em (B), (C) e (D) são apresentadas as membranas submetidas os processo de grafting, com 0,340; 0,450 e 0,70 g/L de PNIPAAm. Em (A) é mostrada uma membrana não enxertada para fins de comparação.....	133
Figura 5.40: Valores de área das estruturas enxertadas com diferentes concentrações de PNIPAAm.....	134
Figura 5.41: Curva relacionando a corrente das bobinas nos sentidos vertical e horizontal em função da energia do feixe de H ⁺	135
Figura 5.42: Imagens de MEV mostrando a modificação do formato e da simetria da estrutura, provocados unicamente pela inversão dos valores das aberturas em “x” e “y” da fenda objeto.	138

LISTA DE QUADROS

- Quadro 3.1: Lugares e laboratórios que possuem linha de microfeixe instaladas, indicando os tipos de feixes produzidos com suas dimensões aproximadas..... 50
- Quadro 4.1: Valores do tamanho do buraco e da largura das grades para cada *grid* utilizados na determinação do tamanho de feixe..... 72
- Quadro 4.2:Valores de alcance longitudinal, *straggling* lateral e longitudinal do H⁺ e do He⁺² com 2,2 MeV de energia, incididos sobre PET..... 74
- Quadro 4.3: Massas de NIPAAm, APS, NMBA e TEMED utilizados para síntese de PNIPAAm em concentrações de 0,340, 0,450, 0,700 g/L..... 80

LISTA DE TABELAS

Tabela 5.1:Valores de carga nominal e carga acumulada, obtidas pela irradiação de H ⁺ de 3 MeV em 100 pixels com e sem a presença de polímero.....	91
Tabela 5.2: Valores de N _{QP} , cargas nominal, acumulada e contada, com seus respectivos desvios, obtidos pela irradiação 3 MeV de H ⁺ em 100 pixels. Também são mostradas as razões entre a carga acumulada e a carga nominal e entre a carga acumulada e a contada.....	93
Tabela 5.3: Valores de carga acumulada obtidos pela irradiação de 3 MeV de H ⁺ em 100, 200 e 300 pixels, com o mesmo valor de carga nominal.....	94
Tabela 5.4: Valores de comprimento e largura obtidos por MEV, das linhas estruturadas com diferentes fluências e atacadas em tempos variados.....	119
Tabela 5.5:Valores das dimensões “x” e “y” para as membranas construídas pela irradiação de 6 x 10 ¹⁴ H ⁺ /cm ² , utilizando um padrão de pontos de 1x1, 2x2 e 3x3 pixels e atacados quimicamente por 0,5, 1, 2 e 3 minutos.....	126
Tabela 5.6Valores de área estimada e área medida em função da dos valores de aberturas para os eixos “x” e “y” da fenda objeto. Em destaque é apresentada os valores de aberturas da fenda objeto.....	137

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

PBW	Proton Beam Writing
°C	Graus Celsius
AC	Corrente Alternada
APS	Persulfato de amônio
Ar	Argônio
As	Arsênio
B	Bromo
C_0	Comprimento inicial
CASP	Convolution Approximation for Swift Particles
cm	Centímetro
cm^2	Centímetro quadrado
cm^3	Centímetro cúbico
dE/dx	Poder de freamento do íon
e^-	Elétron
ERDA	Espalhamento elástico
eV	Eletronvolt
FTIR	Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier
γ	Gama
$G\Omega$	Giga Ohm
g/cm^3	Gramas por centímetro cúbico
g/L	Gramas por litro
Gy	Gray
H	Hidrogênio
He	Hélio
Hz	Hertz
i	Corrente
IUPAC	União internacional da Química pura e Aplicada
KCL	Cloreto de cálcio
keV	Quilo eletronvolt
kV	Quilo volt
Li	Lítio
LII	Laboratório de implantação iônica
lim	Limite
LSCT	Temperatura de solução crítica inferior
M	Massa molar
m/s	Metro por segundo
m_e^-	Massa do elétron
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MHz	Mega hertz
mHz	Mili hertz
mm	Milímetro
mp	Massa do próton
MV	Mega volt
$M\Omega$	Mega Ohm
N	Nitrogênio

NaCl	Cloreto de sódio
NaOH	Hidróxido de sódio
nC/pixel	nanoCoulomb por pixel
nm	Nanômetro
NMBA	Metilenobisacrilamida
N _{QP}	Número de Qpulse por pixel
NRA	Análise por reação nuclear
OMDAQ	Software de aquisição de dados
PA	Para-Análise
pA	Pico Ampère
PC	Policarbonato
PET	Poli(tereftalato de etileno)
PI	Polimida
PIXE	Emissão de raios-X de partículas induzido
PNIPAAm	Poli(N-isopropilacrilamida)
PP	Polipropileno
ppm	Partes por milhão
PS	Poliestireno
PVDF	Fluoreto de Polivinilideno
q	Carga
Q _p	Carga Depositada por Pixel
RBS	Espectroscopia de Espalhamento Rutherford
RLC	Circuito de ressonância
S	Poder de fretamento do íon
Se	Poder de fretamento eletrônico
sen	Seno
Si	Silício
S _n	Poder de fretamento nuclear
SRIM	Stopping and Range of Ions in Matter
t	Tempo
T _{pixel}	Tamanho nominal do pixel
TEMED	Tetrametilenodiamina
T _g	Temperatura de transição vítrea
TiH	Hidreto de titânio
u.m.a	Unidade de massa atômica
UCST	Temperatura de solução crítica superior
V	Vanádio
v	Volume
V _{Bc}	Velocidade de crescimento associado ao comprimento
V _{B_l}	Velocidade de crescimento associado a largura
V _{Bz}	Velocidade de remoção de material
V _C	Velocidade da abertura associada ao comprimento
V _L	Velocidade da abertura associada a largura
v _c	Diferença de potencial
XPS	Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X
YAG	Granada de ítrio e alumínio
Z ₀	Profundidade inicial
α	Alfa
θ	Teta

μ	Micro
$\mu\text{ m}$	Micrômetro
μm^2	Micrômetro quadrado
π	180°

RESUMO

Neste trabalho, o processo de estruturação por microfeixe de íons foi utilizado para a produção de membranas microporosas em folhas comerciais de PET. O processo de estruturação por microfeixe de íons consiste basicamente na interação direta entre um feixe de íons de dimensões micrométricas com o material em questão. As zonas modificadas pelo feixe são removidas do restante do material através de um processo químico. Nesse contexto, durante o desenvolvimento deste trabalho, sistemáticas experimentais para o processo de estruturação foram desenvolvidas.

Com o intuito de operacionalizar a linha de microfeixe presente no Laboratório de Implantação Iônica da UFRGS, foi necessário realizar um estudo aprofundado sobre o funcionamento de todo o sistema, verificando problemas e explorando a potencialidade de técnicas não convencionais de análise de materiais. O estudo sobre a sistemática de estruturação ocorreu através da investigação de parâmetros clássicos, como fluência utilizada durante a irradiação e tempo de ataque químico.

Para atingir tais objetivos, amostras de poli (tereftalato de etileno) (*Mylar*) de 12 μm foram irradiadas com microfeixe de íons (H^+ e He^{++}) com energias de 3 e 2,2 MeV e fluências que variaram entre 1×10^{11} e 6×10^{15} íons/ cm^2 . Posteriormente à irradiação, as amostras foram submetidas a um ataque químico com solução alcalina de hidróxido de sódio 6 M durante tempos que variaram de 0,5 à 60 minutos. A temperatura do ataque em todos os casos se manteve fixa em 60°C. A caracterização das amostras foi realizada através de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e por microscopia de transmissão iônica (STIM). As amostras também foram caracterizadas através de medidas elétricas utilizando um circuito de corrente alternada. O processo de enxertia (*grafting*) foi testado nas membranas estruturadas, utilizando um hidrogel de PNIPAAm com concentrações de 0,340, 0,450 e 0,700 g/L. Tais resultados também foram analisados através de MEV.

O estudo sobre a linha de microfeixe permitiu verificar a existência de problemas relacionados ao registro da carga elétrica durante as irradiações. Além disso,

para o ajuste do foco do feixe de íons, foram feitas curvas de calibração de corrente para as lentes magnéticas considerando diferentes energias de feixe. O processo de estruturação através da técnica de microfeixe de íons se mostrou eficaz para a produção de estruturas regulares e definidas em folhas de PET. A fluência ótima de prótons a ser utilizada nos processos de estruturação foi estimada em 6×10^{14} íons/cm². Para esta fluência, tempos de ataque químico inferiores a 1 minuto já são suficientes para corroer toda a parte irradiada. Entretanto, tempos um pouco mais longos (e.g. 2 minutos) tornam o processo mais reprodutível.

Com relação à geometria das estruturas fabricadas, observou-se irregularidades em estruturas que, em princípio, deveriam ser simétricas. Esse problema foi atribuído à assimetria do feixe, proveniente de ajustes dos parâmetros de colimação do feixe.

Finalmente, o estudo do processo de enxertia mostrou que o hidrogel adere nas paredes das estruturas, porém não as preenche. Para concentrações elevadas (e.g. 0,7 g/L) o processo não é tão eficiente, sendo que não é verificada a redução da área das microestruturas pela inserção do hidrogel.

As medidas elétricas mostraram a existência de regimes distintos e dependentes da frequência da corrente alternada. Os polímeros apresentaram basicamente comportamentos resistivo e capacitivo.

Palavras-Chaves: Microfeixe de íons, microestruturação, membranas poliméricas, PET, STIM, MEV e condutividade elétrica.

ABSTRACT

In this work, the process of irradiation of PET foils with ion beams in the micrometer size range was used for the production of microporous membranes. Basically, this process consists on the direct interaction between the ion beam and the material under study. The regions modified by the beam are removed from the material through a chemical process. In this context, experimental procedures for the production process of the membranes were developed during the course of this work.

In order to make the microbeam station of the Ion Implantation Laboratory of the Federal University of Rio Grande do Sul (UFRGS), it was necessary to perform a thorough study of the operational parameters of the system, thus allowing a proper identification of problems and providing grounds for pushing the technique to the frontier of materials science.

To achieve such objectives, foils of polyethylene terephthalate (*Mylar*[®]) 12 μm thick were irradiated with H^+ and He^{++} ions with 3 e 2,2 MeV respectively. Fluencies varied from 1×10^{11} and 6×10^{15} ions/ cm^2 . After the irradiation, the foils were submitted to an etching procedure using alkaline solution of sodium hydroxide at 6 M during periods of time varying from 0,5 to 60 minutes. In all cases, the temperature of the etching was fixed at 60°C. The characterization of the samples was performed through scanning electron microscopy (SEM) and scanning transmission ion microscopy (STIM). The samples also were characterized by electric measurements using an AC current circuit. The process of grafting was tested on the structured membranes using a PNIPAAm hydrogel with concentrations of 0,340, 0,450 and 0,700 g/L. The results of this study were also analyzed through MEV.

With the present study, it was possible to pinpoint problems related to the integration and recording of the charge during the irradiations. Besides that, calibration curves were obtained relating the electric currents needed on the magnetic lenses for an optimal ion beam focus and the beam energy. The irradiation process with ion beam proved itself efficient for the production of regular patterns on PET foils. The optimum dose of prótons to be used on the patterning processes was estimated in

6×10^{14} ions/cm². For this dose, etching times smaller than 1 minute were enough to remove all the irradiated area. However, times slightly longer (e.g. 2 minutes) make the process more reproducible.

Regarding the geometry of the patterns generated by the ion irradiation, asymmetries were observed on structures that were supposed to be symmetric. This problem was attributed to the asymmetry of the beam spot on the target due to the settings of the objective slits that collimates the beam.

The study of the grafting process showed that the hydrogel adheres to the structures walls, but does not fill it. For high concentrations (e.g. 0,7 g/L), the process is not efficient, since no reduction of the area of the microstructures by the insertion of the hydrogel was observed.

The electric measurements showed the existence of distinct regimes as a function of the frequency of the alternate current. Basically, the polymer foils present resistive and capacitive behaviors.

Keywords: Ion microbeam, microstructuration, polymeric membranes, PET, STIM, MEV and electric conductivity.

1

“Talvez não tenha conseguido fazer o melhor, mas lutei para que o melhor fosse feito. Não sou o que deveria ser, mas Graças a Deus, não sou o que era antes”

Marthin Luther King

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO

A produção de membranas porosas tem sido amplamente investigada em diversos setores da comunidade científica, dada à importância e a diversidade de aplicações relacionadas à elas. Dentre as mais variadas aplicações nas áreas química, biotecnológica e médica, destaca-se sua utilização em processos de nano, micro e ultrafiltração, osmose reversa, pervaporação gasosa, separação molecular, sistema de carregamento e liberação controlada de fármacos e eletrodialise dentre outros¹. Esses processos, quando realizados com membranas porosas, apresentam como principais atrativos o baixo consumo de energia, a redução do número de etapas de processamento, maior eficiência na separação e alta qualidade do produto final². Neste contexto, tecnologias para o desenvolvimento de membranas foram criadas e vêm sendo aprimoradas e os processos mais bem sucedidos são hoje realizados em escala industrial³.

Diversos são os processos possíveis de fabricação de membranas porosas^{4,5}. Dentre esses processos, destaca-se os realizados a partir da irradiação de membranas com feixes de íons com alta energia^{5,6} levando à formação de trilhas. Este tipo de processo tem especial interesse no campo da pesquisa, devido a possibilidade de se obter um modelo quase ideal de um sistema poroso (*i.e.* geometria regular, controle da quantidade, distribuição e tamanhos de poros).

O processo de estruturação de materiais utilizando microfeixe de prótons é conhecido como *Proton Beam Writing* (PBW) e já vem sendo estudado a algumas décadas. O PBW é uma técnica litográfica que apresenta muitas vantagens, quando comparada com as técnicas tradicionais de litografia e baseia-se na criação de estruturas com alta razão de aspecto (i.e, estruturas que contém uma alta razão entre área e volume), através da focalização de um feixe de prótons com energia da ordem de alguns MeV⁷⁻¹⁰. É uma técnica cuja estruturação é controlada por computador e permite a criação de sistemas organizados formados por estruturas semelhantes às trilhas produzidas por outras técnicas baseadas em feixes de ions.

Neste trabalho, o processo de estruturação de materiais e a produção de membranas porosas através da técnica de microfeixe de prótons serão investigados. A produção de membranas porosas poliméricas através da técnica de microfeixe de prótons pode ser de grande interesse comercial, visto a possibilidade de fabricação de estruturas ordenadas, com diferentes arranjos, dimensões e morfologias.

O Laboratório de Implantação Iônica da UFRGS possui, em seu acelerador de íons, uma linha de microfeixe iônico adquirida em 2007 e que até o ano de 2009 havia sido pouco explorada. Assim, num primeiro momento, este trabalho teve como principal objetivo explorar as potencialidades características desta técnica. O processo de estruturação mostrou-se bastante complexo e de difícil operação devido a problemas relacionados ao processo de varredura provocado por vibrações mecânicas, dificuldade de focalização do feixe e sua relação com os tamanhos finais de feixe, coleção de carga, leitura e interpretação dos dados fornecidos pelo software.

O estudo referente ao processo de estruturação começou a ser realizado, de fato, em meados de 2011 e tem sido realizado paralelamente com os ajustes e modificações que vem sendo realizadas no sistema experimental. Nesse estudo, foram investigados diversos fatores, dentre eles: a influência da fluência de íons no processo de estruturação; possíveis relações térmicas entre as estruturas e efeitos de vizinhança; relações entre dose irradiada e tempos de ataque químico; crescimento das dimensões da estrutura e sua relação com o tempo de corrosão; efeito do tempo de ataque no aumento da rugosidade dos polímeros; tamanho e simetria das estruturas e sua relação

com o tamanho do feixe e parâmetros relacionados ao sistema de focalização; efeito do íon no processo de estruturação e mudanças no comportamento elétrico dos polímeros quando irradiados e estruturados com áreas diferentes. Ainda foi verificada a possibilidade de enxertia de hidrogéis nas estruturas criadas para posterior aplicação em sistemas responsivos.

Este trabalho está organizado em 6 capítulos. No capítulo 2 são apresentados os objetivos gerais e específicos propostos no início deste trabalho. A seguir, no capítulo 3 são apresentados alguns fundamentos necessários para o bom entendimento da técnica de estruturação por microfeixe e uma abordagem do que atualmente tem sido feito em outros grupos de pesquisa, no que se refere ao uso de microfeixe de prótons como ferramenta de análise e estruturação de materiais. No capítulo 4 estão apresentadas as técnicas utilizadas para estruturação e caracterização das amostras e seus princípios básicos de funcionamento. O capítulo 5 contempla os resultados obtidos e suas respectivas considerações e, por fim, no capítulo 6 são mostradas as conclusões deste estudo e as perspectivas futuras de trabalho.

2

*“Todas as vitórias
ocultam uma abdicação”*

Simone de Beauvoir

CAPÍTULO 2 - OBJETIVOS

2.1 GERAIS

No presente trabalho, pretende-se desenvolver sistemáticas experimentais para o processo de microestruturação de folhas de poliméricas comerciais de poli(tereftalato de etileno) através da irradiação por microfeixe de íons com subsequente ataque químico.

2.2 ESPECÍFICOS

Os objetivos específicos desse trabalho são:

- ❖ Caracterizar, operacionalizar e otimizar o sistema de microfeixe de íons do Laboratório de Implantação Iônica do Instituto de Física da Universidade Federal do Rio Grande do Sul;
- ❖ Desenvolver uma sistemática de microestruturação de filmes de PET utilizando microfeixes de H^+ e He^{++} ;
- ❖ Verificar as melhores condições de irradiação e ataque químico para a remoção das zonas modificadas através da irradiação iônica;

- ❖ Caracterizar os polímeros e as microestruturas produzidas utilizando técnicas analíticas baseadas em feixe de íons, microscopia eletrônica de varredura e medidas elétricas;
- ❖ Verificar a possibilidade de enxertia de material responsivo nas membranas estruturadas.

3

“Eu sei que não sou nada e que talvez nunca tenha tudo. Aparte isso, eu tenho em mim todos os sonhos do mundo”.

Fernando Pessoa

CAPÍTULO 3 - FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 INTERAÇÃO DOS ÍONS COM A MATÉRIA

A alteração da matéria por íons energéticos pode ocorrer através da implantação ou irradiação iônica. Quando no interior do material são introduzidos átomos de um elemento químico diferente ou até mesmo igual ao dos que já existem neste material, temos o processo de implantação iônica. Quando estamos simplesmente fazendo com que um feixe de íons incida sobre um material, depositando energia durante sua passagem e modificando a estrutura através das interações feixe/átomos do alvo, fazemos o que denominamos irradiação iônica¹¹

No processo de irradiação iônica, o material sofre uma série de alterações em sua estrutura, causada pelas interações íon/átomos, capazes de alterar algumas propriedades químicas e físicas deste material. Exemplos clássicos destas alterações são as quebras de ligações químicas, formação de radicais e sítios livres e consequentemente rearranjos estruturais, que são responsáveis pelo aumento ou diminuição da resistência química e mecânica dos materiais. Alguns parâmetros como energia e corrente do feixe e a fluência dos íons (relação entre a quantidade de íons incidentes por unidade de área do material) estão diretamente ligados com estas alterações e podem ser controlados com certa precisão durante o processo de irradiação¹².

3.1.1 Mecanismo de Interação e Perda de Energia

A perda gradual de energia sofrida por um íon durante sua trajetória dentro do material é conhecida como poder de freamento (simbolizados por S ou dE/dx) e depende de características do íon (energia e massa) e também a características sobre o qual esse íon é incidido (e.g. composição química e densidade). O poder de freamento é dado pela energia média perdida pelo íon durante um determinado percurso (unidade de comprimento percorrido) ^{11,12}:

$$S(E) = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{\Delta E}{\Delta x} = \frac{dE}{dx}(E)$$

O processo de perda de energia é descrito como a soma de perda de energia proveniente de processos nucleares e eletrônicos.

$$S = S_e(E) + S_n(E)$$

O poder de freamento eletrônico (S_e), predominante em altas velocidades ($V_{\text{ion}} > V_{\text{Bohr}}^1$) é um processo referente à perda de energia do íon através das colisões íon/elétrons do alvo, fazendo com que estes átomos sejam ionizados ou excitados. Já o freamento nuclear (S_n), predominante em baixas velocidades caracterizado pela interação entre o íon incidente e os núcleos atômicos do material. Diversos programas computacionais como SRIM¹³ e o CASP¹⁴ estimam o poder de freamento eletrônico e nuclear em função da energia.

A figura 3.1 representa a variação do valor de dE/dx em função da energia do íon incidente. A perda de energia relativa à região de mais baixa energia é mais afetada pelos processos nucleares, uma vez que a seção de choque para colisões elásticas é mais alta. Para regimes energéticos intermediários (i.e algumas dezenas de keV/u.m.a) átomos do material podem sofrer deslocamentos e colidir com seus vizinhos, deslocando-os de suas posições originais, introduzindo um efeito de cascata. Quando o regime energético escolhido encontra-se acima de 200 keV/u.m.a, as colisões inelásticas

¹ A velocidade de Bohr corresponde à velocidade mais provável do elétron para o átomo de hidrogênio em seu estado fundamental e vale $2,2 \times 10^6$ m/s.

entre os íons incidentes e os elétrons do material são predominantes e o processo de perda de energia que predomina é o eletrônico¹⁵.

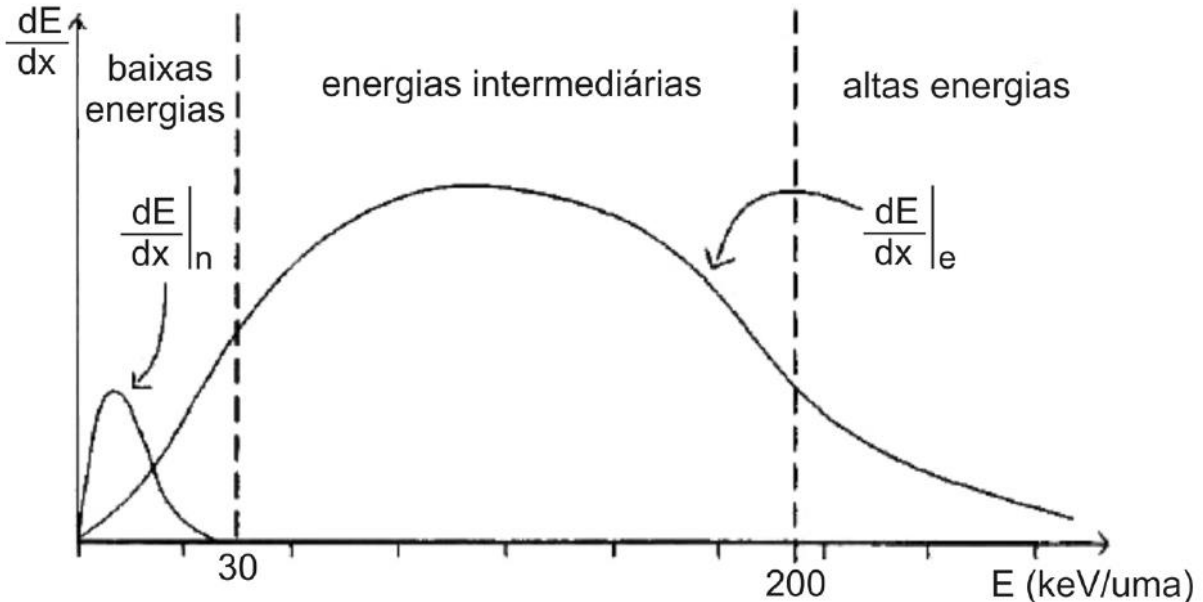


Figura 3.1: Perdas de energias eletrônica e nuclear em função da energia do íon por unidade de massa atômica (u.m.a). Retirado de 15

3.1.2 Efeitos da Radiação em Polímeros

Os materiais poliméricos, quando comparados com outros tipos de materiais, são mais sensíveis às reações químicas de degradação devido à sua estrutura. Graças às suas diversas aplicações industriais, estudos referentes à estabilidade desses materiais, quando expostos a diversas situações propícias de degradação, tornaram-se frequentes a partir da década de 50¹⁶.

Devido à alta sensibilidade dos polímeros, radiação de alta energia tem a capacidade de causar uma série de modificações na estrutura e nas propriedades químicas, ópticas, elétricas, mecânicas e térmicas dos materiais poliméricos. Entretanto, a natureza das modificações pode ser diferente para cada tipo de radiação (i.e., fótons, íons, nêutrons, etc), regime energético utilizado e densidade de energia depositada pelos processos de perda de energia^{17,18}.

A modificação de polímeros pela radiação é considerada como um processo degradativo, uma vez que envolve eventos irreversíveis na estrutura do polímero. As

modificações estruturais que ocorrem são causadas pela deposição de energia do íon incidente durante sua trajetória no interior do material. Assim, ocorrem diferentes tipos de eventos pela transferência de energia do íon para material que pode variar de acordo a energia do íon incidido.

As mudanças físico-químicas provocadas pela irradiação iônica são provenientes da deposição de energia pelo íon incidente durante sua passagem pelo material. Os processos típicos de interação entre o feixe e o material são apresentados na figura 3.2 e estão esquematizados em função da energia.

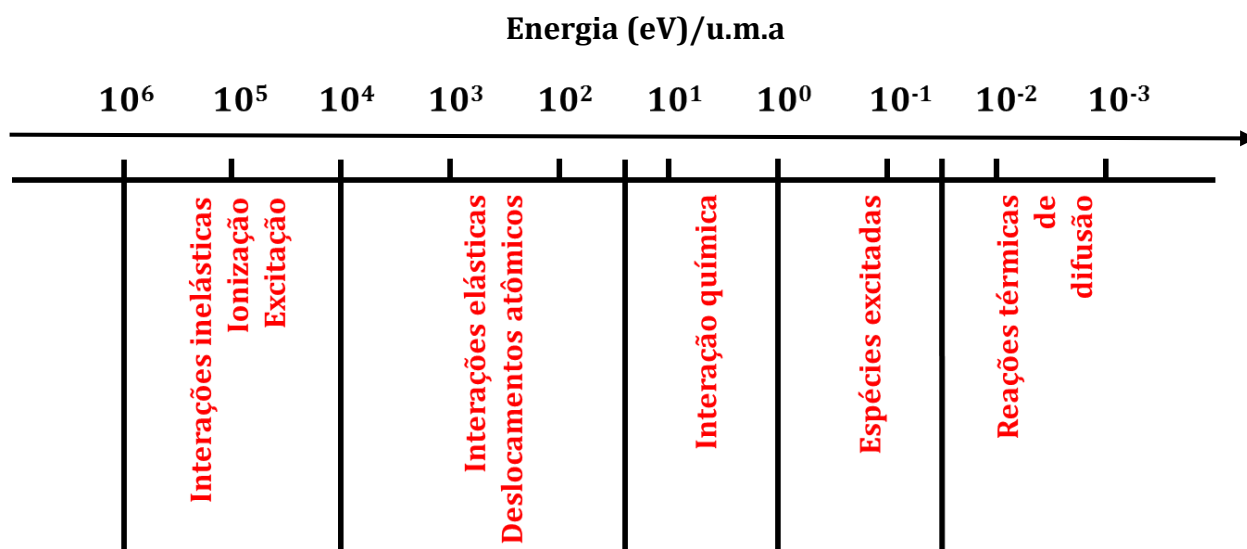


Figura 3.2: Escala de energia das interações típicas produzidas por um íon ao penetrar em um sólido com energia inicial de 1 MeV. Adaptado de 16.

A medida que um íon de 1 MeV penetra na matéria, sua energia diminui e os efeitos da radiação em polímeros ocorrem pela dissipação de energia cinética dentro do material. Isso se deve pelas interações inelásticas e resulta nos processos de excitação e ionização dos átomos. Em materiais isolantes, como é o caso dos polímeros, ainda existe a possibilidade da excitação eletrônica desencadear o processo de explosão coulombiana, que provoca o deslocamento de átomos, devido ao excesso de carga localizada e não recombinada¹⁶. Quando sua energia atinge valores da ordem de centenas até algumas dezenas de keV, as interações elásticas predominam. Para energias baixo de 1 eV, as ligações químicas são predominantemente afetadas, criando por exemplo, espécies carregadas eletricamente, proveniente dos processos de excitação.

Durante este processo, os elétrons ejetados perdem sua energia através de interações com os átomos da matriz até atingir o equilíbrio térmico. O resultado final é a criação de radicais livres, formação de ligações químicas entre moléculas diferentes, clivagem de ligações no meio das cadeias resultando em fragmentações moleculares, formações de ligações insaturadas e liberação de voláteis (eg. CO_2 e H_2)^{16, 18-20}, conforme pode ser visto na Figura 3.3.

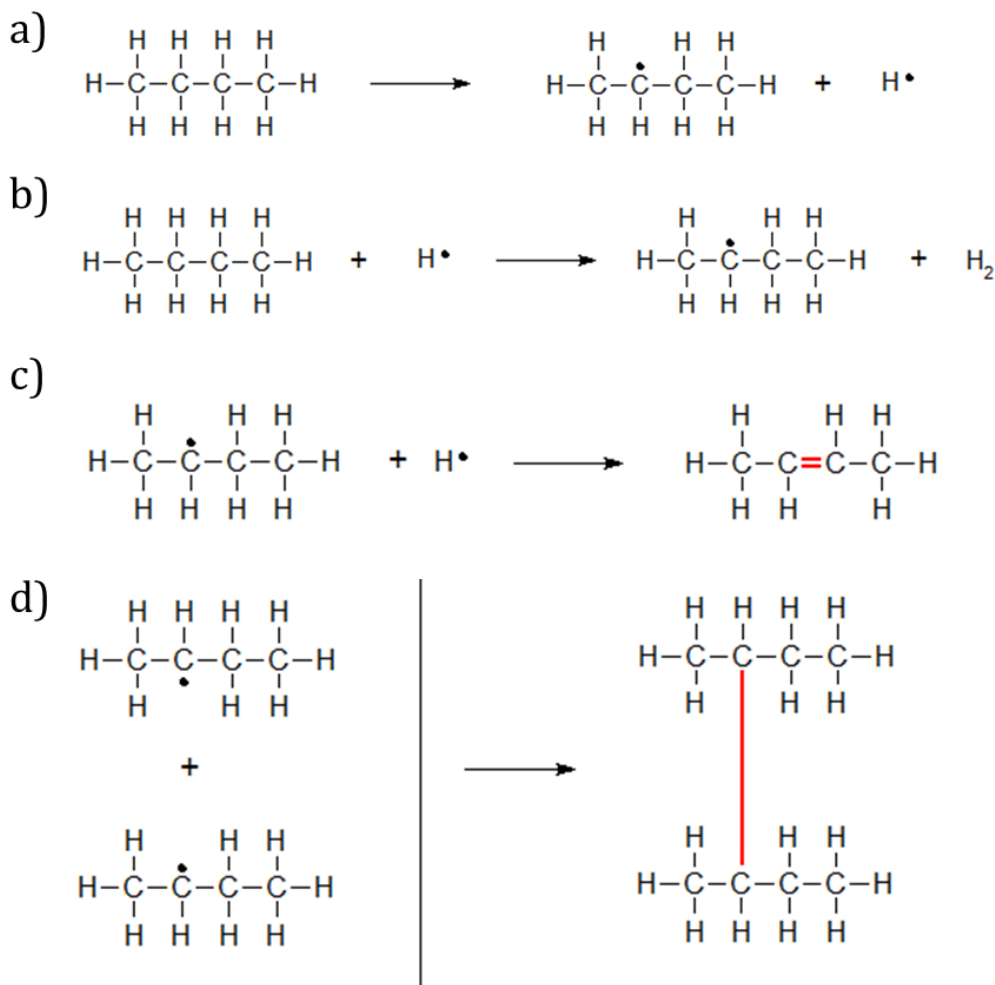


Figura 3.3: Efeitos decorrentes da irradiação em polímeros. Em (a) é mostrado formação de radicais livres, proveniente de cisão de ligações da cadeia e consequente formação de sítios livres estrutura da cadeia principal; em (b) é exemplificado o mesmo tipo de cisão observada em (a), com consequente recombinação das espécies ejetadas e formação de componente volátil; em (c) a cisão de ligações com átomos de hidrogênio da cadeia principal promovem o aparecimento de insaturações na cadeia principal e finalmente em (d) é apresentada a recombinação entre duas cadeias com sítios livres através do fenômeno de reticulação. Adaptado de 20.

A destruição da molécula depende da probabilidade de um radical livre, ou outras espécies químicas ativadas, encontrar outros radicais nas proximidades e formar novos compostos. A probabilidade para isso acontecer está relacionada ao processo de

deposição de energia que irá determinar a concentração de radicais localizados, bem como também dependerá da reatividade química das espécies envolvidas¹⁶Erro! Fonte de referência não encontrada.

Quando a quantidade de energia depositada for pequena (i.e. 10^{23} eV/cm³), a probabilidade de recriar a molécula inicial é grande, mesmo depois que ligações foram quebradas¹⁶Erro! Fonte de referência não encontrada. Para essa quantidade de energia depositada, também pode ocorrer modificações na solubilidade e distribuição do peso molecular, formação de insaturações e desprendimento de componentes voláteis simples²¹.

Para valores maiores de energia depositada ($\sim 10^{24}$ eV/cm³) a probabilidade de uma espécie ativada encontrar outra aumenta, o que também aumenta a probabilidade da formação de novas moléculas resultando na formação de um material químico totalmente modificado, que além de possuir uma nova estrutura molecular e eletrônica, também apresenta diferentes propriedades elétricas^{16, 21}.

Quando o valores de energia depositada chegam a 10^{25} eV/cm³, são observadas modificações nas propriedades elétricas, ópticas e químicas. Além disso, não existe mais relação entre a estrutura inicial e final do polímero no que se refere à estequiometria²¹.

O raio de alcance desses danos depende do tipo de íon incidido e também da energia que esse íon possui. Se os elétrons secundários provenientes das ionizações possuir energia superior a ~ 100 eV será formada uma zona de danos secundários, aumentando o raio de transferência de energia. Para íons pesados, em uma dada energia, predominam os efeitos primários e a densidade de energia depositada é a alta, porém distribuída em um raio pequeno (poucos ângstroms). Para íons leves, na mesma faixa de energia, a densidade de energia depositada é menor, porém distribuída em um raio maior¹⁶.

Na faixa de energia utilizada durante este trabalho ($\sim 10^6$ eV) predominam os efeitos de excitação e ionização. Por se tratar de íons leves, o alcance esperado para os elétrons secundários fica em torno de poucos nanômetros, devido a razão de massa existente entre os prótons (do feixe) e dos elétrons (do material) ser bastante grande.

O comportamento dos polímeros frente ao processo de irradiação também depende muito da sua estrutura molecular, uma vez que existem espécies mais ou menos suscetíveis à radiação. Grupos mais sensíveis ao processo de radiação (e.g. -COOH, SO₂, NH₂ e C=C) tem tendência a se romperem mais facilmente formando radicais livres, enquanto que grupos menos sensíveis (e.g. compostos aromáticos em geral) possuem maior dificuldade de se romper e conferem à cadeia maior resistência e estabilidade frente aos processos degradativos.

Outro fator importante a ser levado em consideração durante o processo de irradiação é o efeito da temperatura. Qualquer efeito provocado pela irradiação, em geral, é aumentado com o acréscimo de temperatura. Abaixo da temperatura de transição vítrea (T_g); que, para um polímero amorfo, determina a o ponto de transição entre o estado duro e frágil e o estado dúctil; são formados um número significativo de radicais estáveis (i.e radicais imóveis no estado de vidro) reduzindo o número de reticulações devido à imobilidade do estado vítreo²³. Em temperaturas acima T_g, a tendência à formação de reticulações usualmente aumenta, embora também aumentem os processos de cisão. As reações químicas resultantes do processo de irradiação consomem apenas um pouco da quantidade de energia que é depositada no polímero. O restante desta energia é transformada e dissipada na forma de calor e este excesso de calor, em muitos casos, pode auxiliar o processo de degradação do polímero durante a irradiação^{20,22}.

3.2 POLÍMEROS

A palavra polímero origina-se do grego *poli* (muitos) e *meros* (unidade de repetição). A *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC) define polímero como “uma substância composta de moléculas caracterizadas por uma repetição múltipla de uma ou mais espécies de átomos (unidade constitucional), ligadas umas nas outras em quantidades suficientes, fornecendo um conjunto de propriedades que não variam com a adição ou remoção de uma ou mais unidades constitucionais”²⁴.

Dentre as diversas classificações dos polímeros (tipo de síntese, número de monômeros, estrutura química, etc.) existe uma que se refere a sua origem. Dessa forma, os polímeros podem ser classificados como naturais ou sintéticos. Como exemplo de

polímeros naturais pode-se citar as proteínas, o amido e a celulose que, por sua vez, é um dos polímeros naturais mais abundantes encontrados na natureza.

Os polímeros sintéticos podem ser classificados como plásticos elastômeros e fibras. Os plásticos são caracterizados por serem sólidos à temperatura ambiente e, quando submetidos a aumento de temperatura e pressão, amolecem, podendo ser moldados. Quando esses materiais sofrerem novamente amolecimento por efeito de temperatura ou pressão, são ditos termoplásticos. Entretanto, se esses materiais não sofrerem mais influência desses efeitos, então são ditos termorrígidos.

Os elastômeros são caracterizados por deformarem-se em temperatura ambiente, ambiente, quando submetidos a um esforço físico, podendo adquirir no mínimo duas vezes o seu comprimento original e retornando ao seu comprimento inicial quando retirado o esforço. Já as fibras são termoplásticos que apresentam maior resistência mecânica devido à orientação das cadeias poliméricas²⁵24 Canaverolo, Jr., *et al. Ciência dos Polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros*. Artliber: São Paulo, **2002**.

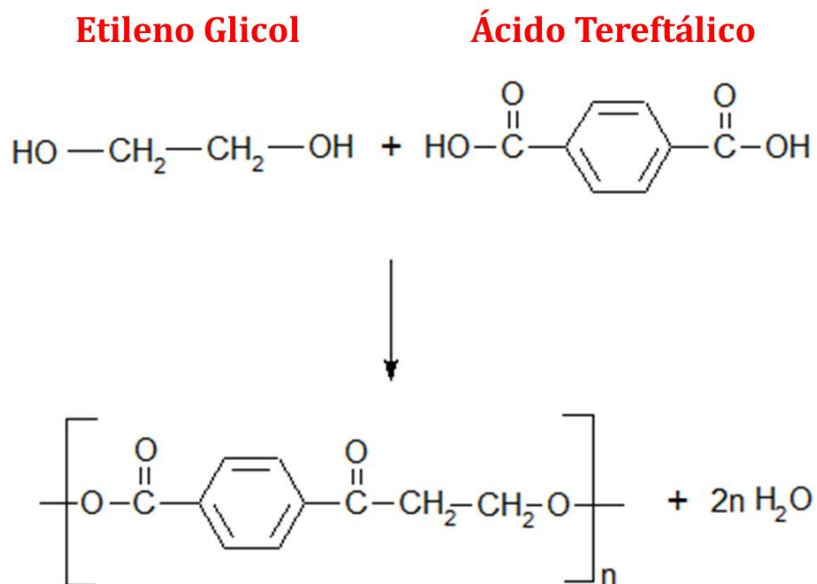
3.2.1 Poli(tereftalato de etileno) (PET)

O Poli(tereftalato de etileno), ou, simplesmente PET é também conhecido como "Mylar" ou "Melinex" e é um polímero termoplástico da família dos poliésteres. Embora seja muito conhecido atualmente devido às garrafas plásticas, o PET foi descoberto acidentalmente e, a partir da década de 40, iniciou sua trajetória na indústria têxtil, de embalagens e também de materiais biocompatíveis^{26,27}.

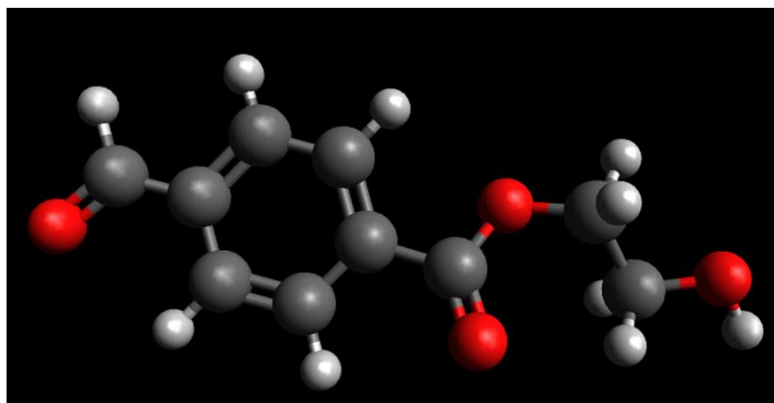
A reação química para produção do PET é apresentada na figura 3.4 (A). Para sua síntese, é necessário reagir um ácido e um álcool, sendo que a quantidade de grupos carbonila do ácido deve ser a mesma quantidade de grupos hidroxila do álcool. Isso ocorre, pois o grupo carboxila do ácido (-COOH) reage com a hidroxila do álcool (OH), a fim de originar o grupo éster (-COO)²⁶⁻²⁹.

A estrutura molecular do PET também é mostrada na figura 3.4 (A) e sua conformação espacial em (B), onde pode-se observar os átomos de carbono da carbonila

fazendo três ligações que formam ângulos de 120° entre si. O PET é um polímero de cadeia aromática, heterogênea e que contém um grupamento éster (R-COO-R'). A sequência alifática e o oxigênio da cadeia principal são os responsáveis pela flexibilidade do PET à temperatura ambiente, porém o grupo benzênico fornece, além da rigidez, uma razoável interação eletrônica entre os anéis benzênicos vizinhos²⁸. O grupamento éster (-COO-), onde o átomo de oxigênio do grupo carbonila (-C=O) tem carga negativa e o átomo de carbono da carbonila tem carga positiva sofrem uma atração mútua, o que permite que os grupos ésteres das cadeias vizinhas eventualmente se alinhem entre si, fornecendo ao polímero certa cristalinidade^{30,31}.



a)



b)

Figura 3.4:(A) Unidade monomérica e (B) conformação espacial da unidade monomérica da molécula de PET. Adaptado de 28.

O PET possui densidade entre 1,33 e 1,45 g/cm³, índice de refração entre 1,65 e 1,66, temperatura de amolecimento de aproximadamente 250°C, enquanto sua temperatura de transição vítrea é da ordem de 70°C. Além disso, possui baixa densidade, alta resistência mecânica, térmica e química, podendo ainda se apresentar no estado amorfo (transparente), parcialmente cristalino e orientado (translúcido) e altamente cristalino (~40%) (opaco)³¹.

Diversas são as possibilidades de aplicação do PET. A cada ano, milhões de toneladas de PET são produzidas para a fabricação de tecidos, fibras sintéticas, embalagens, garrafas de bebidas e vasos, por exemplo. Entretanto, o PET também é bastante utilizado no setor de biomateriais por ser considerado um material biocompatível. Em 2007, Hadjizadeh *et al.*³², estudaram a utilização de fibras bioativas de PET no estímulo e controle de respostas biológicas. Já em 2012, foi a vez de Grobelski *et al.*³³, discutir a utilização de próteses vasculares de PET em artérias de pequenos diâmetros como, por exemplo, as artérias coronárias. Mais recentemente, Vaquette e colaboradores³⁴, investigaram o enxerto de poliestireno sulfonato de sódio na ósseo-integração de ligamentos artificiais de PET. Grotenhuis *et al.*³⁵, realizou um estudo sobre a resposta de grupamentos macrófagos (i.e. células que reagem a corpos estranhos) no contato com biomateriais como PET, utilizados em medicina regenerativa.

No campo de estruturação de membranas, diversos são os trabalhos que apresentam o PET como o material de estruturação. Isso ocorre por que o PET, assim como outros polímeros (e.g. PP, PVDF, PI e PC) são excelentes materiais para preparar estruturas de alta razão de aspecto produzidas por feixes de íons³⁶. Além disso, o PET apesar de possuir uma estrutura química bastante rígida e estável, mostra-se bastante reativo para processos de enxertia de estruturas poliméricas³⁷.

3.2.2 Efeitos da Radiação em PET

Há algumas décadas, diversos autores têm estudado os efeitos que a radiação (em geral de alta energia) causa no PET.

O estudo realizado em 1990 por Papaléo¹⁶ é bastante ilustrativo para mostrar os efeitos que ocorrem na estrutura química do PET quando submetido à

irradiação iônica em uma ampla faixa de fluência. Nota-se uma pequena modificação estrutural do PET quando irradiado com 10^{12} íons/cm² de Ar⁺⁺ a 760 keV. Verifica-se também a queda da temperatura de fusão, indicando a presença de cristalitos menores e/ou mais imperfeitos. Além disso, ocorre a parcial amorfização da estrutura. Em fluências maiores, a degradação da estrutura é intensificada e acentua-se o estágio de decomposição das ligações e completa-se o estágio de desordenamento estrutural. Para essa faixa de fluência ($> 10^{12}$ íons/cm²), o processo de cisão das cadeias torna-se um tanto quanto complexo, sendo que as principais características observadas referem-se à quebra das cadeias principais nos grupamentos -C-O-, a desidrogenação do cadeia alifática e o aumento das ligações -C=C-. Já em fluências muito altas (10^{14} íons/cm²) de Ar⁺⁺ a 700 keV, o PET tem sua estrutura original completamente descaracterizada e carboniza para fluências da ordem de 10^{15} íons/cm².

Em 1991, Bridwell *et al.*³⁸ em um estudo relativo ao PET quando irradiado com 50 keV de He, B, C, N Ar e As com fluências entre 10^{16} e 10^{17} íons/cm², concluiu que a resistividade do PET diminui com o aumento da fluência irradiada. No mesmo ano, também estudando a resistência do PET, Singh e colaboradores³⁹, confirmaram a verificação de Bridwell sobre a diminuição da resistividade com o aumento da fluência irradiada. Além disso, observaram mudanças nas propriedades físicas e químicas do PET durante a irradiação de 3 MeV de O, Ni, Pt e Au com fluências entre 10^{13} - 10^{15} íons/cm². E através de medidas de RBS e XPS realizadas, pôde-se constatar a destruição de grupamentos CO-O, C₂H₄ e grupos aromáticos, nesta ordem de facilidade

No ano 2000, Mishra *et al.*⁴⁰ mostraram que, durante a irradiação de 2 MeV de elétrons e 62 MeV de H⁺ em altas fluências, dificilmente os grupos aromáticos são destruídos e que a presença destes grupamentos confere ao PET uma maior estabilidade durante a irradiação.

Singh *et al.*⁴¹, utilizando íons de Li³⁺ de 50 MeV num intervalo de fluência entre 3×10^{12} e $2,5 \times 10^{14}$ íons/cm², mostrou que a resistividade decresce com o aumento da fluência de irradiação, enquanto que a capacitância sofre alterações crescentes, mas praticamente irrelevantes (~6%) com o acréscimo da temperatura,

sendo esse ligeiro aumento da capacitância atribuído ao aumento da quantidade de radicais livres, provenientes das cisões de cadeias.

Em 2004, relatos de um estudo bastante amplo, realizado por Fink e colaboradores⁴² também foi publicado. Nesta pesquisa, foi verificado que um filme de PET semi-cristalino sofre amorfização através incidência de 2 MeV de elétrons. Também foi evidenciado que durante a irradiação com elétrons, íons energéticos e luz ultravioleta, há formação de novas espécies químicas como, por exemplo, olefinas, ácidos carboxílicos, álcoois e também liberação de CO₂. Quanto a referencia da estrutura química do PET, análises de FTIR indicam que ocorre ruptura da cadeia alifática e a total destruição do anel benzênico, levando a gradual amorfização do polímero durante o processo de irradiação com íons energéticos.

Em 2013, Abdesselam *et al.*⁴³, publicaram seu estudo referente às modificações na estequiometria do PET quando irradiado com energias entre 1,1 e 0,48 MeV de H⁺ em fluências entre 5×10^{13} e 4×10^{15} íons/cm². Suas conclusões indicaram a diminuição da densidade de oxigênio com o aumento da fluência e, ao se fixar um valor de fluência, é evidenciado o decréscimo da densidade de átomos de hidrogênio e oxigênio, com o aumento do freamento eletrônico sofrido pelos íons durante sua travessia. Concluiu-se então que neste caso, o elemento mais sensível à irradiação é o oxigênio, enquanto que o menos sensível é o carbono.

Gaafar⁴⁴ relatou seu estudo referente o efeito da irradiação de partículas- γ com fluência entre 0 e 30 Gy verificando a ocorrência de modificações do fator de dissipação, condutibilidade, constante dielétrica e densidade do PET. Tais medidas foram realizadas com frequência variável em um intervalo de frequência de 1×10^{12} Hz. Os resultados mostraram que para baixas frequências, a condutividade do PET decresce e cresce depois de um mínimo de 4×10^{-6} Hz em todas as fluências estudadas. No que diz respeito a constante dielétrica, verifica-se um ligeiro aumento com a frequência, o que é atribuído à mudança de polarização do campo elétrico externo aplicado. Nota-se também, o aumento da condutividade, bem como da constante dielétrica do PET à medida que se aumenta a fluência irradiada e, ainda que a densidade do PET aumenta

gradativamente até um valor máximo, mantendo-se constante, o que é justificado pelo autor devido ao aumento das ligações cruzadas em fluências baixas.

3.3 MICROFEIXE DE ÍONS

Durante as últimas décadas, a demanda de feixes iônicos de alta energia para análises elementares e microestruturação tem aumentado significativamente devido aos avanços no campo da física do estado sólido e eletrônica. O microfeixe de íons é um feixe de íons que possui dimensões micrométricas graças a um sistema de focalização. O advento do feixe focalizado constitui atualmente um grande passo na descoberta de novas técnicas de análises e estruturação por feixe de íons.

Em geral, para produção de microfeixes são utilizados elementos leves, com massas entre 1 e 4 u.m.a (e.g prótons e partículas-alfa) com energias típicas em torno de 0,5 e 4 MeV. As correntes utilizadas por unidade de área são relativamente elevadas. Entretanto, a energia depositada pela passagem do feixe, assim como os danos causados no material, são menores quando comparadas com íons altamente energéticos. Essas características são interessantes pela produção de alguns sinais (e.g raios-X e gamas) que podem ser utilizados para fins de análise⁴⁵.

O microfeixe pode ser utilizado para basicamente duas finalidades: análise ou modificação de materiais. Diversas são as análises possíveis de serem realizadas utilizando o microfeixe como ferramenta. A figura 3.5 mostra os sinais produzidos pela interação do feixe de íons com a amostra e a análise associada a cada sinal. Através de cada uma das interações é possível realizar análises a partir da emissão de raios-X característicos (PIXE), íons retroespalhados (RBS), reações nucleares com partículas alfa (NRA), espalhamento elástico (ERDA) e perda de energia do íon transmitido (STIM). Além disso, é possível realizar *channeling* (i.e direcionar o íon por um plano cristalino da amostra) e, em alguns casos, tomografia, no qual é possível obter informações em profundidade dos elementos constituintes e da estrutura interna da amostra⁴⁵⁻⁴⁷.

A análise mais tradicional é a de PIXE devido ao fato da possibilidade de identificação de elementos em microestruturas e tecidos celulares. A possibilidade de associação de técnicas também é muito interessante, visto que permite obter

informações complementares e de forma simultânea (e.g como ocorre no caso da associação entre PIXE e RBS)⁴⁵⁻⁴⁷.

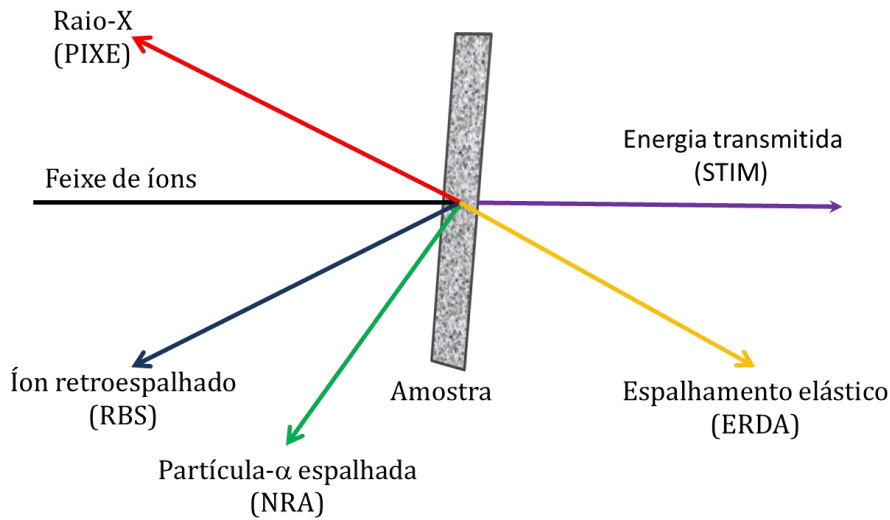


Figura 3.5: Sinais produzidos pela interação do feixe de íons com a amostra e a análise associada a cada sinal. A partir da emissão de raios-X característicos, íons retroespalhados, partículas-alfa retroespalhadas, espalhamento elástico e perda de energia do íon transmitido é possível realizar análises de μ -PIXE, μ -RBS, μ -NRA, μ -ERDA e STIM, respectivamente. Adaptado de 47.

A existência de um sistema de varredura é um ponto muito importante e que permite que perfis elementares sejam correlacionados com a identificação de microestruturas, além de proporcionar a identificação de artefatos e contaminações na amostra.

A modificação de materiais utilizando microfioxe de íons é um campo bastante importante na parte de estruturação e apresenta uma série de vantagens quando comparada com as técnicas de estruturação tradicionais que utilizam feixe de íons. Para estruturação, costuma-se utilizar microfioxe de prótons, com energia de alguns MeV. A técnica de estruturação com microfioxe de prótons é comumente conhecida como *Proton Beam Writing* e está descrita a seguir no item 3.3.2.

A construção e instalação de uma linha de microfioxe de íons é considerada complexa, devido ao sistema de focalização. A primeira linha de microfioxe instalada foi na Inglaterra, mais especificamente em Haewell, na década de 70. O feixe produzido era da ordem de alguns micrômetros de diâmetro e era utilizado para realização de análises de μ -PIXE, μ -RBS e μ -NRA. Desde então, a utilização do microfioxe de íons tem se expandido e em meados de 1990, já existiam mais de 30 linhas em operação na Europa,

América do Norte, África, Austrália e Ásia⁴⁵. Mais recentemente, outras linhas foram instaladas também na América do Sul e uma, em específico no Brasil. Os tamanhos de feixe obtidos variam de acordo com configuração de cada sistema. A seguir é apresentado o quadro 3.1, que mostra alguns dos locais e laboratórios onde se encontram instaladas linhas de microfexe. São fornecidos também, os feixes típicos produzidos em cada laboratório com as dimensões aproximadas⁴⁷.

Quadro 3.1: Lugares e laboratórios que possuem linha de microfexe instaladas, indicando os tipos de feixes produzidos com suas dimensões aproximadas.

Local	Laboratório	Feixes produzidos	Tamanhos de feixe
Legnaro – Itália	INFN-LNL	p; $^3\text{He}^+$; $^4\text{He}^+$; α	< 10 μm
Louisiana - USA	LAC	p	< 1 μm
Singapura	CIBA	p; α	< 20 nm
Lanzhou - China	IMP	p; $^{12}\text{C}^{+6}$	$\pm 20 \mu\text{m}$
Debrecen - Hungria	Atomki	p	$\pm 1 \mu\text{m}$
Bordeaux – França	CENBG	p; α	$\pm 2 \mu\text{m}$
Darmstadt - Alemanha	GSI	p	$\pm 1 \mu\text{m}$
Sumy - Ucrânia	NAS	p	$\pm 3 \mu\text{m}$
Gunmal - Japão	JAEA	p	1- 1,5 μm
Ljublyana – Eslovênia	JSI	p	$\pm 1,5 \mu\text{m}$
Guildford – UK	Surrey	p; $^3\text{He}^+$; $^4\text{He}^+$	< 500 nm
Saclay - França	CEA-LPS	p; $^4\text{He}^+$; α	< 10 μm
Munique – Alemanha	SNAKE	p	$\pm 0,5 \mu\text{m}$
Porto Alegre – Brasil	LII	p, α	< 2 μm

3.3.1 Aplicação do Micro-Feixe de Íons como Ferramenta de Análise

Microfexe de íons é uma técnica analítica bastante abrangente. Através dela, torna-se possível realizar estudos em diversos campos da ciência. Pesquisas recentes relatam a utilização da técnica de análise por microfexe de íons no campo da biomedicina, tornando possível realizar análises multi-elementares em tecidos orgânicos de forma simultânea, com possibilidade de estabelecer correlações entre os elementos analisados e ainda com precisão da ordem de ppm, preservando a integridade dos tecidos. Recentemente, Pinheiro, *et al.*⁴⁸ publicaram seus estudos sobre bioacumulação de partículas em espécies aquáticas analisadas por microfexe de íons, Siegele e colaboradores⁴⁹ discutiram sobre alterações elementares em tecidos cerebrais após lesão excitotóxica através de μ -PIXE. Stori *et al.*⁵⁰ mostraram que também através da técnica de μ -pixe (associada à outras técnicas baseada em feixes iônicos) é possível

perceber mudanças muito discretas na estrutura celular de fígado de peixe, quando comparada com análises histopatológicas tradicionais.

No campo ambiental, a utilização de microfeixe de íons é também bastante tradicional, podendo ser aplicada no estudo de partículas aerossóis e sedimentos proveniente de lagos e mares⁴⁷.

Em arte e arqueologia, o laboratório C2RMF (Centro de Pesquisa e Restauração de Museus da França) destaca-se, realizando diversas pesquisas em obras de arte utilizando dentre outras técnicas, microfeixe de íons⁵⁰. Além disso, muitas são as aplicações e pesquisas recentes nos campos de semicondutores, microfabricação e composição de novos materiais^{45,46,51}.

3.3.2 Aplicação do Microfeixe de Íons como Ferramenta de Estruturação - *Proton Beam Writing (PBW)*

Proton Beam Writing é uma técnica litográfica desenvolvida por Frank Watt e colaboradores da Universidade Nacional de Singapura, que se baseia na estruturação de materiais utilizando um feixe focalizado de prótons da ordem de MeV ^{7,52-54}.

Essa técnica surgiu da necessidade de produzir feixe de íons (mais especificamente de prótons) com as menores dimensões possíveis, tornando possível a construção de estruturas micrométricas e até mesmo sub-micrométricas com alta razão de aspecto^{55,56}, utilizando para isso diversos materiais como, por exemplo, polímeros, semicondutores, metais e outros materiais isolantes⁸. Atualmente, estruturas com essas características são produzidas com certa facilidade em laboratórios de todo o mundo e são utilizadas em diversos campos de aplicações. Das diversas aplicações possíveis, destaca-se a utilização em substratos multi-fluídicos, sensores de diferentes tipos, sistemas bio-micro-eleto-mecânico, dispositivos ópticos⁹, criação de imagens holográficas ⁵⁷ dentre outras.

O processo, embora semelhante em muitos aspectos ao processo de *Electron Beam Lithography*, oferece algumas vantagens muito interessantes⁵². Dentre estas vantagens, destaca-se a produção de estruturas mais profundas e mais largas que as

produzidas através do feixe de elétrons. Isso ocorre porque durante sua passagem, o próton acaba deixando muito mais energia no interior do material do que os elétrons^{58,59}.

Ao contrário do feixe de elétrons, onde as trajetórias são irregulares devido às múltiplas colisões^{58,59}, a trajetória dos prótons é praticamente inalterada durante as interações com o material devido a massa do próton ser muito maior que a do elétron. Além disso, a deposição de energia, induzida pelas interações dos prótons, não varia significativamente com a energia do feixe, o que faz com que esta seja praticamente uniforme.

A seguir na figura 3.6, é apresentado um esquema mostrando as diferenças entre os feixes de H⁺ e elétrons ao passarem por um substrato polimérico. Nesta figura é possível verificar que o próton mantém sua trajetória praticamente uniforme durante a passagem por um polímero, enquanto que o elétron interage muito mais facilmente com o material, levando a um espalhamento muito maior durante a sua trajetória.

Na técnica de PBW, um feixe de prótons com energia da ordem de poucos MeV é incidido sobre a superfície de um material. Ao penetrar no sólido, o feixe de prótons sofre uma série de colisões com os átomos do material que fazem com que este perca energia ao longo de sua trajetória. Inicialmente, a perda de energia é causada pelas interações do feixe com os elétrons do material. Entretanto, quanto mais o feixe penetra, mais energia ele perde, fazendo com que ao final de sua trajetória, dependendo da espessura do material, o regime energético torne-se baixo o suficiente para que as interações nucleares sejam evidenciadas⁵⁶. O alcance dos elétrons secundários provenientes das interações feixe/átomo limita-se a apenas alguns nanômetros visto que, inicialmente, a energia transferida é relativamente baixa, por causa da alta relação de massa entre prótons (do feixe) e elétrons (do material) ($m_p/m_e \sim 1800$). Isso gera, por consequência, estruturas com alta razão de aspecto^{56,59}. A eventual existência de rugosidades e problemas nas estruturas fabricadas utilizando a técnica de PBW foi estudada por Chiam e colaboradores⁵⁸ e foi atribuída a problemas como às dimensões e variações na intensidade do feixe, campos magnéticos externos que provocam variações nos parâmetros de foco, vibrações, etc.

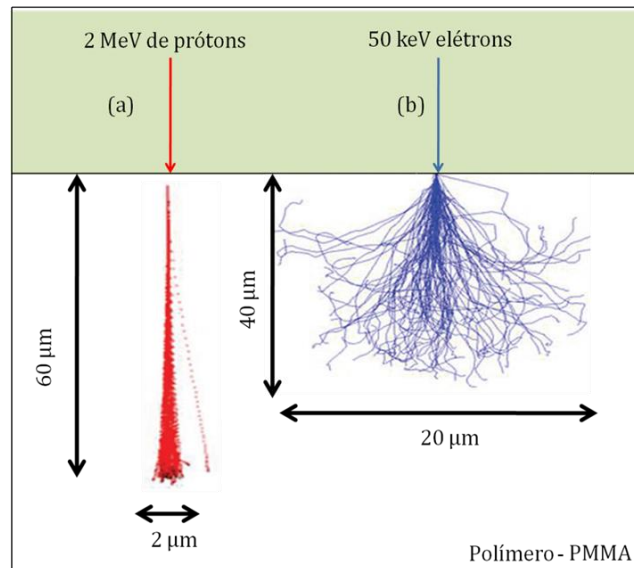
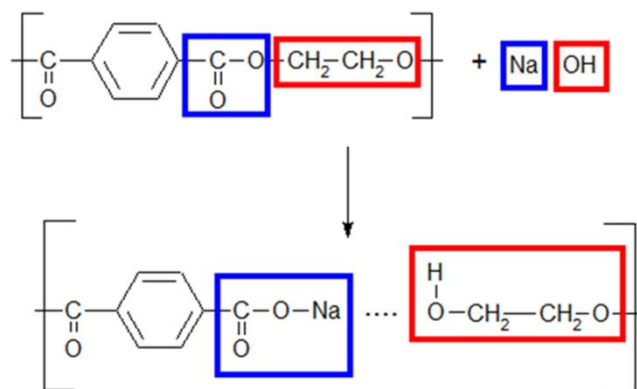


Figura 3.6: Trajetória (A) do próton durante o processo de *p-beam writing*, e (B) do elétron na técnica de *e-beam writing*. O próton quase não altera sua trajetória durante a passagem por um substrato polimérico, enquanto que o elétron, por interagir muito mais, tem sua trajetória muito mais espalhada. Adaptado de 59.

3.3.2.1 Mecanismo de *etching* no PET

As zonas submetidas à irradiação iônica e que foram modificadas podem ser removidas de forma preferencial do material através da ação de um agente químico, formando pequenas estruturas. Este processo é conhecido como ataque químico ou *etching*, e depende de variáveis relacionadas à solução utilizada durante o ataque químico (e.g - concentração e temperatura), assim como do tempo no qual o material ficará em contato com a solução. Além disso, a densidade de energia depositada ao longo do material e sensibilidade do material à radiação são fatores bastante importantes que devem ser levados em consideração^{22,36}.

A escolha do agente químico depende exclusivamente do material e leva em consideração a sensibilidade deste material frente à este agente. No caso do PET, os álcalis e, em especial, o hidróxido de sódio são os mais indicados. Cada espécie de material reage de forma diferente ao processo de remoção das zonas irradiadas devido aos seus diferentes arranjos químicos. No caso do PET, os principais pontos onde ocorre a corrosão são os grupamentos éster (-COOR), que são hidrolisados pelo álcali NaOH. Durante a corrosão, a ligação existente entre o carbono e o oxigênio é quebrada e, como resultado, ocorre a produção de grupos -COO⁻ e R-OH nas extremidades dos fragmentos, conforme é apresentado na figura 3.7 .



Estruturas químicas presentes nas paredes das estruturas

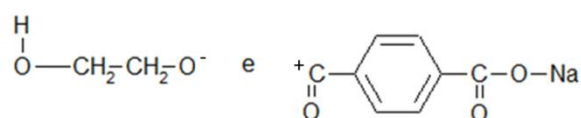


Figura 3.7: Mecanismo de *etching* no PET utilizando solução aquosa de NaOH indicando os grupamentos químicos finais presentes na paredes internas das estruturas. Adaptado de 36.

Estudos realizados em 2002 por Vilensky e colaboradores⁶⁰ mostraram que, durante o processo de *etching* no PET, ocorre um acúmulo de átomos de carbono proveniente das cisões das espécies dentro das estruturas formadas, criando uma espécie de gel que bloqueia o interior da estrutura. Somente depois que toda a parte interna da estrutura foi corroída é que este gel dissipa-se para a solução química, devido ao aumento da pressão no interior da mesma, aumentando a concentração destes grupos na solução residual de ataque.

3.4 PRODUÇÃO DE MICROFEIXE DE ÍONS

3.4.1 Aceleradores

O processo de irradiação e implantação iônica envolve a aceleração e o envio de íons de alta energia em direção à superfície de um material alvo²². O princípio básico de aceleração de partículas carregadas por aceleradores eletrostáticos consiste na geração de uma diferença de potencial estável entre a fonte de partículas e o terminal de alta tensão. Neste caso, os íons submetidos a essa diferença de potencial sofrem a ação de um campo elétrico, fazendo com que sejam acelerados. Em geral, aceleradores eletrostáticos são constituídos, basicamente, por uma fonte de íons, sistemas de

focalização de íons, um trocador (*stripper*), um terminal de alta tensão e eletroímãs utilizados para a seleção e direcionamento do feixe iônico.

3.4.2 Processo de Demagnificação do Feixe de Íons

As partes integrantes da linha de microfeixe têm como principal objetivo demagnificar tanto quanto possível o tamanho inicial do feixe. Para conseguir valores significativos de demagnificação, a linha de microfeixe é composta pelos componentes clássicos de um sistema óptico. A figura 3.8 apresenta um diagrama esquemático dos componentes ópticos do sistema de microfeixe. Compõe este sistema uma fenda objeto, uma fenda imagem, as lentes colimadoras e um plano focal, neste caso representado pela amostra.

O feixe sai do acelerador e entra na linha de microfeixe com uma dimensão que, em geral, é da ordem de alguns milímetros quadrados. A primeira redução de tamanho ocorre na passagem pela fenda objeto, que age como um aparato físico reduzindo o tamanho do feixe primário. Ao seguir, este feixe encontra a fenda imagem, localizada antes das lentes magnéticas (i.e. quadrupolos magnéticos), que tem por objetivo, evitar a entrada de feixes muito divergentes nas lentes, reduzindo assim o aparecimento de aberrações ópticas do sistema. Logo após, o feixe é direcionado para as lentes magnéticas que através da ação de um campo magnético adequado convergem as partículas em um único eixo⁴⁶.

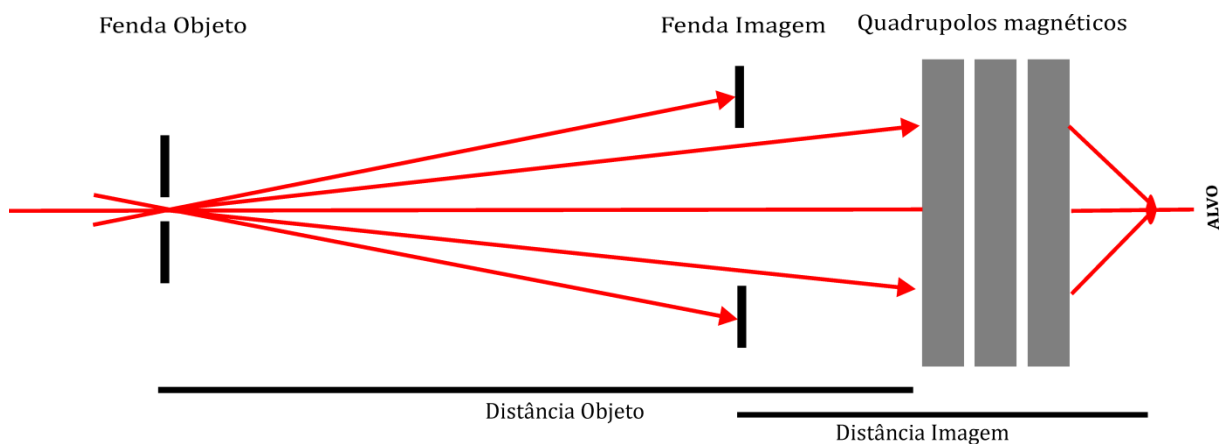


Figura 3.8: Componentes ópticos da linha de microfeixe. A fenda objeto, responsável pela redução do feixe recém-saído do acelerador; fenda imagem, que não permite a entrada de feixes muito divergentes no terceiro e último componente óptico, as lentes magnéticas, que tem como objetivo convergir as divergências do feixe em um único eixo. Adaptado de 61 e 62.

Para se obter grandes demagnificações, a distância entre as fendas objeto e imagem deve ser entre 5 e 10 m. Finalmente, o feixe é varrido sobre a superfície da amostra usando dois conjuntos de placas magnéticas ou eletrostáticas localizadas antes ou depois dos quadrupolos.

Diversas são as formas de se produzir um feixe com diâmetro pequeno. A maneira mais simples é utilizando um sistema básico de colimação, no qual a simples passagem de um feixe divergente através de uma abertura já é suficiente para sua redução de tamanho de forma significativa. A outra maneira é utilizando um sistema de lentes magnéticas que reduzem o tamanho do feixe sem a perda significativa de corrente. Devido aos problemas relacionados à construção de lentes eletrostáticas, o sistema mais utilizado é o que utiliza lentes magnéticas. As lentes magnéticas compõem a parte mais importante de toda a linha de microfioxe, visto que suas características influenciam parâmetros como a distância objeto-imagem, a abertura das fendas e as distâncias de trabalho possíveis, além de ser um importante parâmetro para a geometria da câmara de irradiação^{45,62}. Os sistemas mais populares são aqueles que utilizam quadrupolos magnéticos⁶¹.

Um quadrupolo magnético nada mais é do que um eletroímã com quatro polos arranjados de forma N-S-N-S ao redor do feixe. Este arranjo resulta em um forte efeito de foco, visto que as linhas formadas pelo campo magnético são perpendiculares à velocidade do íon. No entanto, devido às propriedades de simetria, um quadrupolo magnético focaliza o feixe em um plano e deflete no plano ortogonal, o que torna necessária a combinação de no mínimo dois quadrupolos para que ambas as direções do feixe sejam reduzidas^{45,46}. A maioria dos sistemas que utiliza microfioxe de íons fazem a combinação de dois, três ou quatro quadrupolos (chamados de dubletos, tripleto e quadrupletos, respectivamente) com alternância das polaridades e diferentes forças para focar íons da ordem de MeV em um pequeno ponto⁴⁵.

A figura 3.9 apresenta um esquema de como ocorre a focalização de um feixe de íon utilizando a associação de dois quadrupolos magnéticos (dublete) e exemplifica a ação dos campos magnéticos na focalização de um feixe de íons. Em (A) é representada a entrada do feixe no primeiro quadrupolo magnético. A seguir, em (B) é mostrada a atuação dos campos magnéticos 1-2, convergindo o feixe no sentido vertical, focando no

eixo “z” (representado pela ponta do feixe, em vermelho) e defletindo no sentido horizontal (C). A deflexão causada no sentido horizontal é então corrigida pela atuação dos campos 3-4, do segundo quadrupolo, que o convergem no mesmo eixo “z”, tornando o feixe final, cilíndrico e simétrico (D).

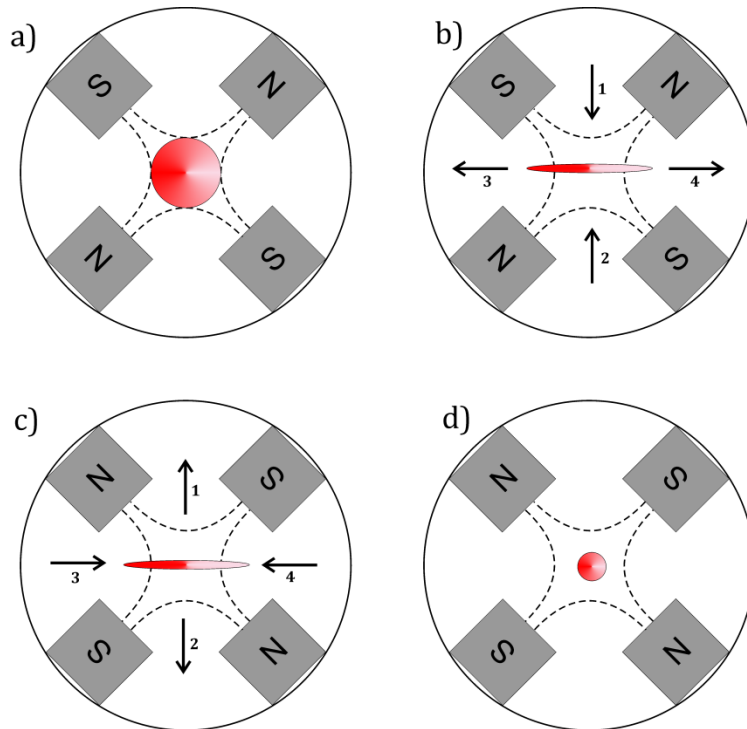


Figura 3.9: Representação da demagnificação do feixe pela atuação dos quadrupolos magnéticos. Em (a) está representada a entrada do feixe na primeira lente, que ao sofrer a atuação dos campos 1-2 (b), converge o feixe no sentido vertical e diverge no sentido horizontal. Em (c) os polos do quadrupolo são invertidos, promovendo a convergência do feixe no sentido horizontal, através da ação dos campos 3-4, tornando o feixe final menor do que o apresentado na sua entrada, como é mostrado em (d).

O desempenho potencial de cada tipo de combinação entre as lentes pode ser descrito por parâmetros específicos chamados coeficientes de aberração. As aberrações podem ser descritas como de primeira, segunda ou terceira ordens. Aberrações de primeira ordem causam defeitos no alinhamento do feixe que levam ao deslocamento da imagem real, sem qualquer aumento no diâmetro do mesmo. Estas aberrações se referem ao fator de demagnificação e o astigmatismo do sistema, que estão altamente correlacionados entre si. Aberrações de segunda ordem referem-se as aberrações cromáticas e parasíticas que também se encontram relacionadas de forma direta. A aberração cromática está relacionada à energia do feixe e também ao ângulo com que este feixe está posicionado em relação às lentes, e a parasítica com o sistema de desalinhamento angular dos quadrupolos em relação ao eixo do feixe. Assim, para que haja minimização de ambos os efeitos é necessário que seja realizado um alinhamento

muito preciso das lentes para que o campo magnético seja o mais perpendicular possível em relação ao feixe. Finalmente, as aberrações de terceira ordem estão relacionadas às aberrações esféricas que são relativas ao ângulo no qual o feixe passa pela lente. A diferença no ângulo de incidência do feixe causa um maior ou menor espalhamento do mesmo. Entretanto, o efeito desta aberração é pequeno quando comparado com os outros tipos de aberrações, mas torna-se cada vez mais pronunciado quando se reduz o tamanho do feixe ^{45,46}.

3.4.3 Sistema de Varredura

O sistema de varredura é composto por dois conjuntos de placas magnéticas ou eletrostáticas localizadas antes ou depois do sistema de focalização de acordo com a necessidade. Placas eletrostáticas promovem uma varredura mais rápida, quando comparada com a magnética, mas precisam estar em um sistema de vácuo.

A posição do sistema de varredura na linha de microfeixe é de extrema importância, visto que influencia de forma direta na distância focal e no tamanho da varredura. Um sistema de varredura localizado antes das lentes proporciona à microsonda uma menor distância da imagem. Esta montagem tem um alcance de varredura limitado e requer maiores correntes ou voltagens devido ao efeito demagnificante das lentes. Em todas as configurações, as coordenadas de varreduras são fornecidas ao computador de aquisição de dados, possibilitando a aquisição de imagens com alta razão de aspecto⁶².

3.5 MEMBRANAS

Uma membrana porosa pode ser descrita como a interface entre dois meios, que age como uma barreira seletiva, regulando o transporte de substâncias entre dois compartimentos. Em geral, são construídas de películas muito finas e porosas de materiais como metais, polímeros e papéis ⁶³.

As principais vantagens relacionadas à utilização de membranas, quando comparada com outros processos de separação, estão relacionadas ao chamado “princípio de separação única”, que se refere ao transporte seletivo de espécies através

da membrana. Entretanto, a seletividade da separação é muitas vezes limitada devido a uma distribuição de tamanhos desiguais dos poros nas membranas. Sendo assim, muitos outros processos seletivos poderiam ser realizados se organizadas e com tamanhos específico de poros fossem desenvolvidas⁴Erro! Fonte de referência não encontrada.

Sob este ponto de vista, áreas da engenharia baseadas em microssistemas estão estabelecendo uma grande variedade de métodos para criar estruturas micro ou nanoporosas a partir de polímeros industriais, visto que é muito atraente a possibilidade de controlar a densidade, o tamanho, a forma e alinhamento dos poros da membrana⁴Erro! Fonte de referência não encontrada.

As membranas porosas podem ser classificadas de acordo o material utilizado para sua fabricação, geometria dos poros e técnicas de fabricação. Praticamente, qualquer tipo de material (i.e orgânicos, inorgânicos, cerâmicos e compósitos) pode ser escolhido de acordo com a aplicação de destino.

Um dos pontos mais importantes está relacionado com a seletividade e, para isso, tamanho, forma e ordenação são fundamentais para classificação. Materiais porosos são frequentemente distinguidos com base no tamanho, distribuição de tamanho, forma e ordem dos poros. São considerados uniformes se a distribuição de tamanho é estreita, em contrapartida a uma ampla distribuição de tamanho⁶Erro! Fonte de referência não encontrada.

3.5.1 Produção de Membranas Porosas por Microfeixe de Íons

As membranas porosas podem ser produzidas através de métodos químicos e físicos. Dentre os métodos químicos utilizados para produção de membranas, destaca-se as técnicas de inversão de fase, anodização e também os processos sol-gel. Dentre os métodos físicos são utilizados basicamente dois processos para produção de membranas: um baseados em técnicas litográficas de uma forma geral e outro que utiliza feixe de íons⁵.

O método tradicional que utiliza feixe de íons para a produção de membranas porosas é conhecido com *Ion Track Etching* e é um processo que já foi bastante

explorado e atualmente é realizado em escala industrial⁶³. Entretanto, os poros produzidos pela interação do feixe de íons com o material, apesar de possuírem uma distribuição de tamanhos bastante semelhante, podem muitas vezes se encontrar sobrepostos uns aos outros, criando aglomerados de poros que não são interessantes para os princípios de seletividade das membranas.

Desta forma, a utilização de microfeixe de íons como uma ferramenta de estruturação de membranas pode ser uma técnica muito interessante para a fabricação de membranas porosas, tendo em vista que torna possível a construção de um sistema ordenado de poros, com uma distribuição de tamanhos uniforme.

3.5.2 Aplicações Biomédicas de Membranas Porosas

Membranas porosas vêm sendo desenvolvidas visando atender uma diversidade de necessidades atuais e futuras. Talvez, as aplicações mais significativas destas membranas estejam relacionadas a processos de separação e dispositivos eletroquímicos, incluindo células de combustível, baterias e sensores^{5,64}.

Esses sistemas também são muito promissores para aplicações biomédicas em, por exemplo: dispositivos implantáveis, onde uma membrana enxertada (i.e que contem um material ligado quimicamente às paredes dos poros) pode conter uma droga que pode ser liberada ao organismo de forma controlada e pontual, de acordo com a necessidade⁵; análise biomolecular, no qual é possível a aplicação em processos *in vitro* (e.g diagnósticos e separação de proteínas)^{5,63}, e biossensores moleculares para o campo de diagnóstico, onde a membrana é usada como uma barreira de controle em sensores de glicose, por exemplo⁶³.

3.5.3 Enxertia de Material Responsivo em Membranas - *Grafting*

O processo de enxertia (conhecido como *grafting*) é um processo onde ocorre a associação de um monômero a uma cadeia polimérica através de uma ligação química do tipo covalente. Esse processo vem sendo bastante utilizado para a produção de membranas sensíveis a mudanças de estímulos⁶⁵.

Estudos sobre o processo de grafting para vem sendo amplamente realizados e suas diferentes aplicações vão desde a área biomédica até a transmissão de sinais através de cabos⁶⁶. Dentre este vasto campo de aplicações, destaca-se o campo que se refere à funcionalização de membranas poliméricas produzidas através de feixes iônicos⁶⁵⁻⁶⁸ para aplicações em biomedicina⁷¹⁻⁷⁶.

Membranas poliméricas porosas produzidas através da irradiação iônica possuem no interior de seus poros estruturas instáveis que surgem após o ataque químico e que, quando combinadas quimicamente com um hidrogel, são capazes de produzir um material que possui as propriedades funcionais de ambos os componentes e ainda capaz de alterar a estrutura dos poros de aberta para fechada, através da aplicação de um estímulo externo (e.g., mudanças de temperatura e pH)^{75,76}.

Hidrogéis podem ser definidos como estruturas poliméricas tridimensionais, altamente hidrofílicas, cuja principal propriedade é absorver ou liberar grandes quantidades de água ou fluídos biológicos^{76,77}. Os hidrogéis podem ser divididos em hidrogéis convencionais e hidrogéis inteligentes. Hidrogéis inteligentes são materiais poliméricos que possuem todas as características de um hidrogel, mas que apresentam respostas distintas de acordo com a aplicação de estímulos externos, variando sua estrutura de acordo com as características do meio ao qual são expostos^{71,77,78}.

Para que um gel apresente características termossensíveis, um dos seus componentes tem que apresentar essa propriedade, sendo assim insolúvel acima ou abaixo de uma determinada temperatura, ou seja, apresentar uma temperatura de solução crítica inferior (LSCT), ou uma temperatura de solução crítica superior (UCST)⁷⁹. Para polímeros com LSCT, os géis diminuem seu volume de acordo com o aumento da temperatura, ocorrendo uma separação de fase. Mas quando o gel é do tipo USCT, ele se contrai com a diminuição da temperatura. Para polímeros com comportamento de fase LCST, a temperaturas abaixo da temperatura crítica, onde se tem apenas uma fase, as ligações de hidrogênio formadas entre os segmentos hidrofílicos da rede polimérica e as moléculas de água são dominantes, elevando assim sua dissolução (ou expansão). Com o aumento da temperatura acima da temperatura crítica, as interações entre os segmentos hidrofóbicos tornam-se mais fortes, enquanto as ligações de hidrogênio enfraquecem.

Isso leva a uma contração do gel, resultando em um estado onde as interações polímero-polímero e solvente-solvente são preferenciais⁸⁰.

Dentre os hidrogéis que possuem características de resposta, destacam-se os derivados das acrilamidas e, em especial, a Poli(N-isopropilacrilamida) (PNIPAAm)⁸⁰⁻⁸², cuja estrutura molecular é apresentada na figura 3.10. A transição de fase do PNIPAAm é o resultado do balanço entre os grupos hidrofílicos e hidrofóbicos presentes na cadeia⁷⁹.

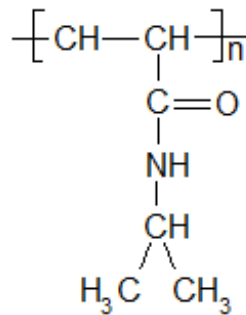


Figura 3.10: Estrutura química da Poli(N-isopropilacrilamida)

Os polímeros termossensíveis, como o PNIPAAm, podem exibir notáveis mudanças de hidratação-desidratação em soluções aquosas em resposta a alterações relativamente pequenas na temperatura perto de sua temperatura de solução crítica inferior (LCST)⁷⁰. De acordo com Schild⁸³, “o comportamento de um polímero em um determinado solvente pode ser estudado com base nas interações formadas entre os segmentos do polímero e as moléculas do solvente.” Isto significa que, quando água for utilizada como solvente, interações das ligações de hidrogênio entre os grupos amida do PNIPAAm e as moléculas de água serão favoráveis abaixo da LCST, o que conduzirá a dissolução de cadeias de polímero no meio aquoso e expansão da rede polimérica.

As moléculas de água se ordenam ao redor das moléculas de amida e também ao redor do grupo isopropil, que desfavorece as interações de hidrogênio por ser um grupo apolar. Com o arranjo das moléculas de água em torno dos grupos apolares, a entropia de mistura sofre um decréscimo, e assume valores negativos. Com o aumento da temperatura o termo entrópico domina sobre o termo entálpico e ocorre uma separação de fase acima da LCST. As ligações de hidrogênio intra-moleculares, entre a

água e os grupos amida vizinhos são rompidas e a água é expelida do polímero, resultando em sua contração, como é representado na figura 3.11.

Pelo fato do PNIPAAm apresentar transição de fases de acordo com o sistema LCST, este promove reorientação dos grupos polares e apolares em função da temperatura, sofrendo uma contração abrupta quando essa temperatura se iguala a temperatura crítica. Em temperaturas inferiores a LCST, o PNIPAAm possui características hidrofílicas e acima da LCST, características hidrofóbicas⁸⁴.

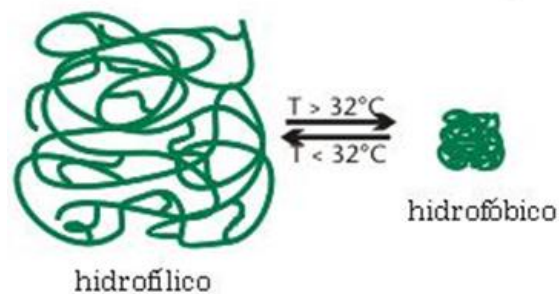


Figura 3.11: Ilustração do processo de expansão e contração da rede polimérica do PNIPAAm de acordo com a temperatura a qual é exposto. Retirado de 85.

4

“Não importa o que você seja quem você seja, ou que deseja na vida, a ousadia em ser diferente se reflete na sua personalidade, no seu caráter, naquilo que você é. E é assim que as pessoas lembrarão de você um dia.”

Ayrton Senna”.

CAPÍTULO 4 - EXPERIMENTAL

Os itens a seguir descrevem as condições nas quais esse trabalho foi realizado.

4.1 AMOSTRAS

Para realização dos experimentos, folhas comerciais de PET com espessura nominal de 12 μm foram utilizadas durante o processo de estruturação através da técnica de microfexa. Para isso, inicialmente, quadrados de aproximadamente 1cm² foram cortados e limpos com álcool etílico P.A – ACS 95% e depois irradiados.

4.2. IRRADIAÇÃO

4.2.1 Aceleradores Eletrostáticos

Na Figura 4.1 é apresentado um esquema do acelerador Tandetron do Laboratório de Implantação Iônica do IF-UFRGS.

Abaixo listado, estão representadas as partes principais do acelerador de íons Tandetron do Instituto de Física da UFRGS e uma breve explicação de cada uma delas, mostrando o que acontece com o íon, desde sua geração até a sua chegada à superfície da amostra.

❖ Fonte de Íons

Os íons podem ser gerados por duas fontes de íons (*sputtering* ou *duoplasmatron*) que são escolhidas de acordo com a técnica a ser utilizada no experimento. Na presente discussão, será abordada somente a produção do feixe de prótons.

A fonte de *sputtering* é composta de um alvo sólido de TiH que é bombardeado com íons de cézio de 4 keV. Os íons arrancados do material são extraídos e pré-focalizados por campos elétricos em direção ao analisador de massas, entrando no tubo acelerador com carga $q=-e$ e aproximadamente 30 keV.

Na fonte de *duoplasmatron*, elétrons são extraídos de um filamento de platina e confinados em uma região de intenso campo magnético. O gás hidrogênio é introduzido na região de elétrons confinados e ocorre a produção de H^- que, por sua vez, é extraído e direcionado para a seção aceleradora.

Neste trabalho, os feixes iônicos produzidos foram gerados através da fonte de *duoplasmatron* visto que, esta fonte produz uma intensidade maior de íons e, portanto, é mais adequada para estudos envolvendo microfeixe iônico.

❖ Sistema de Análise e Seleção de Massas

Sistema composto de um ímã à 90° que tem como finalidade selecionar os íons através da relação desejada entre velocidade, massa e carga elétrica.

❖ Sistema de Aceleração

Sistema composto por uma série de eletrodos cilíndricos que geram em seu interior um campo elétrico uniforme. Nessa região, o feixe de íons é acelerado até a energia desejada.

O acelerador Tandetron se caracteriza por possuir aceleração em dois estágios com tensão de terminal máxima de 3 MV. Inicialmente os íons são negativos e

são atraídos até o terminal. No meio do tanque, existe um canal estreito, chamado *stripper*, que contém gás nitrogênio, o qual aprisiona elétrons dos íons incidentes. Nesse ponto, ocorre a troca de carga e os íons passam a ter carga positiva. Os íons são então repelidos pelo terminal, ganhando mais energia cinética.

Ao final, após o sistema de aceleração, um sistema de deflexão e focalização das partículas carregadas direciona os íons selecionados para as linhas de análise. Todos os sistemas citados acima estão representados de forma esquemática também na figura 4.1.

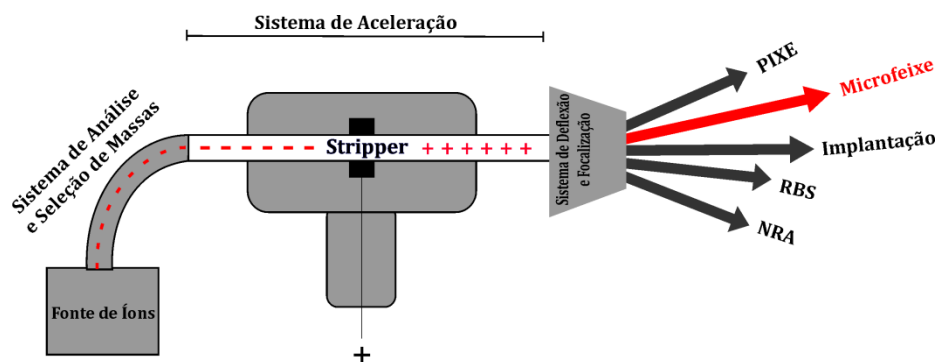


Figura 4.1: Desenho esquemático do acelerador Tandatron 3 MV da UFRGS e seus principais componentes.

4.2.2 Linha de Microfeixe de Íons

A linha de microfeixe utilizada para realização dos experimentos, localizada no Laboratório de Implantação Iônica (LII) do Instituto de Física da Universidade Federal do Rio Grande do Sul possui um sistema de microfeixe da *Oxford Microbeams LTDA*[®] que é composto por um conjunto de três quadropolos magnéticos que são conectadas às fontes de tensão (PS) conforme a figura 4.2. A corrente aplicada na lente 1 é responsável pelo foco no sentido horizontal enquanto que a tensão aplicada às lentes 2 e 3 simultaneamente é responsável pelo foco sentido vertical.

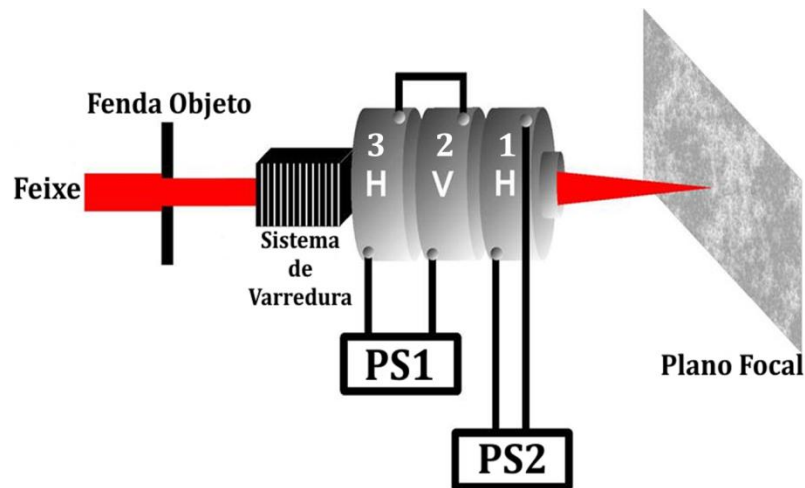


Figura 4.2: Arranjo das lentes magnéticas da linha de microfótons da UFRGS, mostrando a configuração da *Oxford Microbeams LTDA*[®], onde a lente 1 trabalha de forma independente e é responsável pela formação do foco horizontal, enquanto que as lentes 2 e 3 encontram-se acopladas e são responsáveis pelo foco vertical.

Já a figura 4.3 mostra em (a) um esquema da linha de microfótons e uma imagem da linha de microfótons de íons existente no IF-UFRGS, com seus principais componentes e as distâncias entre os principais pontos e em (b) uma imagem panorâmica da linha de microfótons.

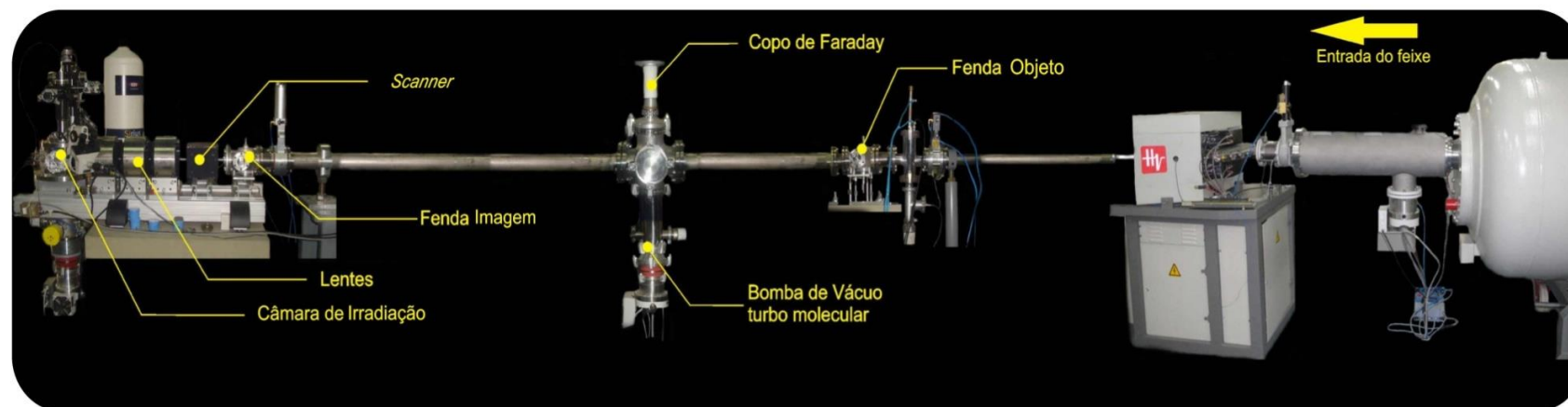
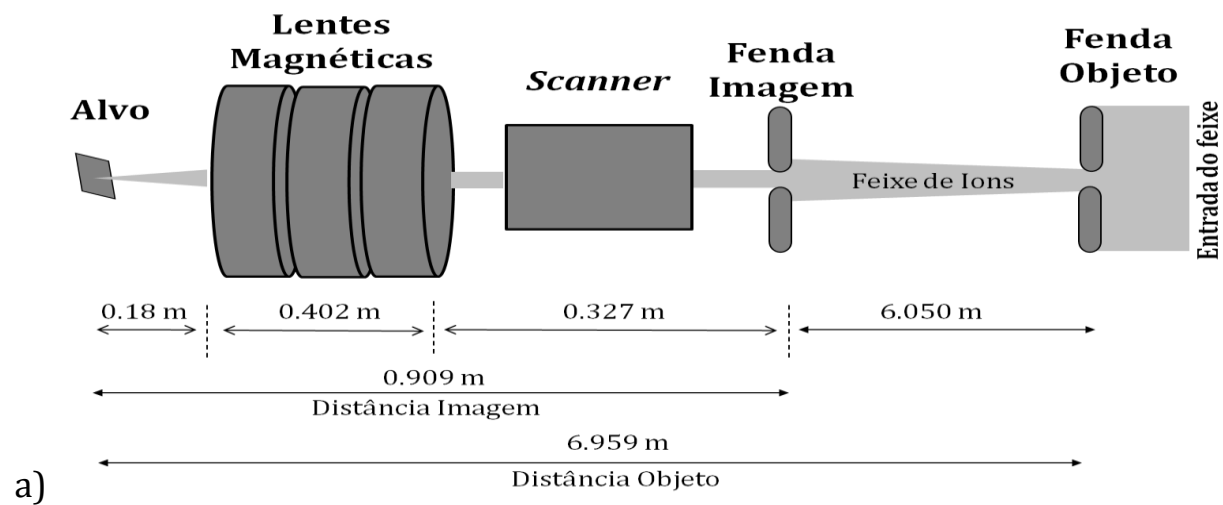


Figura 4.3: a) Esquema da linha de microfeixe iônico do IF-UFRGS, mostrando as distâncias existentes entre os principais componentes da linha. Em b) é apresentada uma imagem panorâmica de toda a linha de microfeixe da UFRGS.

Em seu sistema de detecção, a linha de microfeixe do LII-UFRGS conta com dois tipos de detectores semicondutores: um detector de Si de barreira de superfície - para detecção de partículas carregadas (utilizado para análises de μ -RBS, μ -NRA e STIM); e um detector de Si(Li) para a detecção de raios-X (utilizado em análises de μ -PIXE). Sendo assim, dentro da câmara de irradiação há, além do porta-amostras, localizado no centro, quatro detectores (3 do tipo barreira de superfície e 1 do tipo Si(Li)). Além disso, existe também o copo de Faraday, responsável pela contagem de corrente que passa pela amostra.

O detector de μ -PIXE está localizado a 135° em relação ao feixe, enquanto que os de μ -RBS/ μ -NRA e STIM *off-axis* encontram-se a 158° e 23° , respectivamente. O detector de STIM *on-axis* encontra-se a 180° , juntamente com o copo de Faraday, que são alternados de acordo com a necessidade. Um esquema que representa o interior da câmara de irradiação mostrando a localização dos detectores, do copo de Faraday e do porta-amostras é apresentado na figura 4.4.

O detector de Si de barreira de superfície é o mais comumente utilizado para a análise de materiais com feixes de íons. No caso da detecção de íons leves, tais como prótons e partículas alfa, a quantidade de carga coletada no detector devido a interação da partícula com o Si é praticamente linear (aproximadamente 3,6-3,7 eV por par elétron-lacuna). A resolução típica desse tipo de detector fica na faixa de 10-20 keV.

Para a detecção de raios-X, os detectores de Si dopado com Li são a melhor escolha. A principal vantagem destes detectores é a alta resolução, e é por isso que são utilizados para a análise de raios-X característicos dos elementos constituintes de uma determinada amostra. Esta classe de detectores opera seguindo os mesmos princípios físicos válidos para os demais detectores de estado sólido e interagem com a radiação eletromagnética da mesma forma que os detectores cintiladores, ou seja, por efeito fotoelétrico. A resolução típica de um detector deste tipo fica em torno de aproximadamente 160 eV.

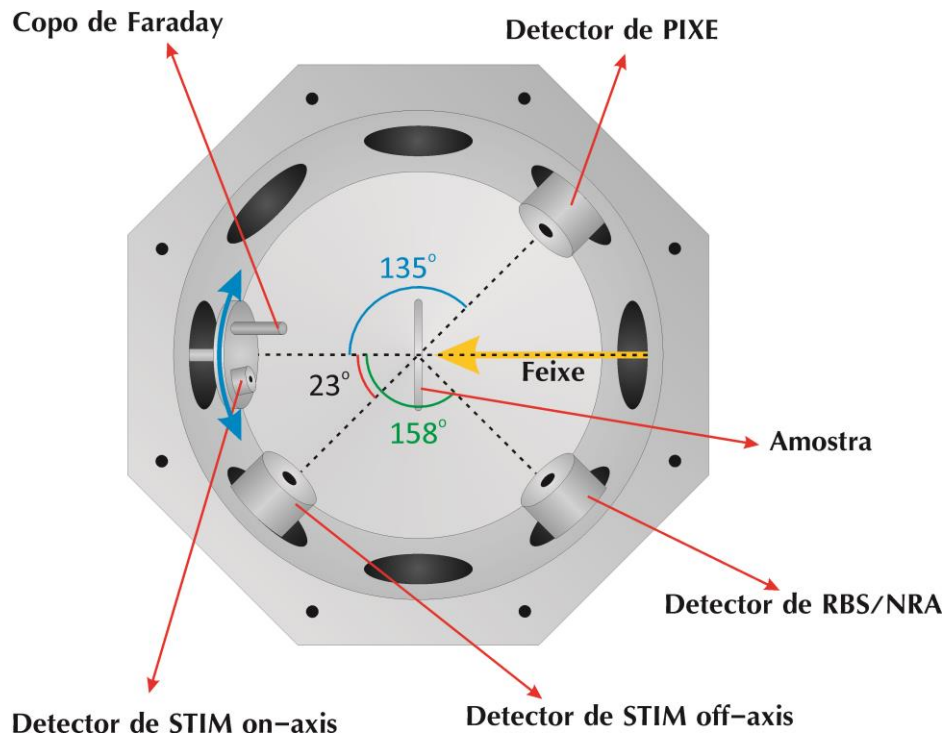


Figura 4.4: Desenho representativo do interior da câmara de irradiação, mostrando o feixe sendo direcionado ao porta amostra. Nota-se a presença dos detectores de μ -PIXE, μ -RBS/ μ -NRA, e STIM *off-axis*, localizados a 135°, 158° e 23°, em relação à entrada do feixe, respectivamente e o detector de STIM *on-axis*, locado a 180° do feixe, juntamente com o copo de Faraday.

O sistema se completa com um conjunto eletrônico de aquisição de dados, bem como de controle de intensidade e varredura do feixe. O software utilizado para a aquisição e tratamento de dados é o OMDAQ 2007®, desenvolvido por Geoff Grime e Mike Dawson⁴⁷.

O porta-amostra, confeccionado em aço inoxidável, fica posicionado na parte central da câmara de irradiação e possui cinco posições onde são colocados suportes de alumínio. Na primeira posição, o suporte de alumínio contém quatro *grids* de cobre (utilizados em microscopia de transmissão) com diferentes dimensões (75, 600, 1500 e 2000 *meshs*), uma pequena lâmina de quartzo e um pequeno cristal (YAG), que são utilizados para a focalização do feixe. Nas demais posições, são afixados os suportes de alumínio nos quais as amostras são coladas. Nestes suportes, há em seu interior um vão em formato circular por onde o feixe irá passar pela amostra e atingir o copo de Faraday. Um desenho esquemático contendo as partes integrantes do porta-amostra é mostrado na figura 4.5.

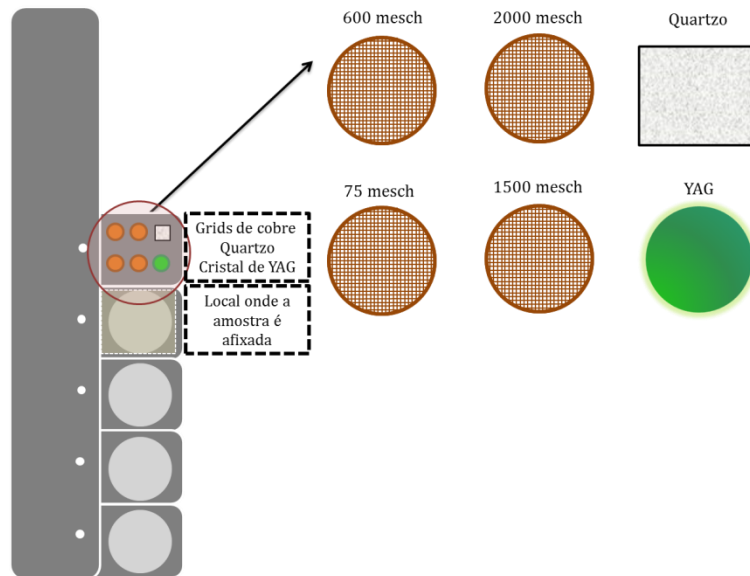


Figura 4.5: Porta-amostra utilizado no processo de estruturação por microfexa iônica, mostrando em detalhes, o local onde são colocadas as placas de alumínio, onde estão fixadas as amostras. Na figura é apresentado também um aumento do primeiro suporte de alumínio, mostrando a disposição dos *grids* de cobre com diferentes dimensões e também, a lâmina de quartzo e o cristal de YAG.

Para a realização do procedimento experimental, o porta-amostra é conectado a um manipulador eletromecânico com passo de $1\mu\text{m}$, controlado por computador, que permite posicionar as amostras segundo um sistema de referência cartesiano XYZ .

4.2.3 Determinação do Tamanho de Feixe

A determinação do tamanho de feixe é de extrema importância para a realização do processo de estruturação, tendo em vista a ligação direta deste parâmetro com o tamanho da zona irradiada e mais futuramente com o tamanho final da estrutura. Entretanto, para poder determinar o tamanho do feixe, primeiro é necessário visualizá-lo. A visualização do feixe é feita através da luz produzida decorrente do fenômeno de fluorescência, que ocorre quando o feixe entra em contato com um material fluorescente, neste caso, quartzo ou cristal de YAG. A focalização é dependente do tamanho do feixe e é realizado através do ajuste da corrente produzida nos quadrupolos magnéticos. O sistema de focalização é dependente da energia do feixe i.e, para cada energia existe um foco diferente.

A determinação do tamanho do feixe é realizado através da varredura realizada pelo mesmo em cima do *grid* de cobre de 2000 *mesh*, em uma área de

25 x 25 μm , de forma a fazer com que este passe por cima de uma única barra horizontal e vertical do *grid*. O *grid* de 2000 *mesh* é o mais indicado para este procedimento devido a pequena distância existente entre as grades. O tamanho do buracos e a largura das grades de cada *grid* são apresentados no quadro 4.1.

Quadro 4.1: Valores do tamanho do buraco e da largura das grades para cada *grid* utilizados na determinação do tamanho de feixe.

	Tamanho do Buraco (μm)	Largura da Grade (μm)
Grid 75 mesh	285,00	5
Grid 600 mesh	37,00	5
Grid 1500 mesh	11,50	5
Grid 2000 mesh	7,50	5

Feita a varredura sobre o *grid*, um mapa 2D é formado e então faz-se uma medição do centro de um buraco a outro, em ambos os sentidos, vertical e horizontal (em formato de “L” invertido), conforme mostra a figura 4.6 (a). A seguir, obtém-se um espectro alusivo a esta medição, que apresenta dois perfis de linha na forma de picos. O primeiro pico é referente ao perfil no sentido horizontal enquanto que o segundo pico é relativo ao perfil do sentido vertical (figura 4.6 (b)). Por fim, a dimensão do feixe para cada sentido pode ser estimado através da diferença entre os 10% a partir do ponto mínimo e, os 10% a partir do ponto máximo do pico correspondente.

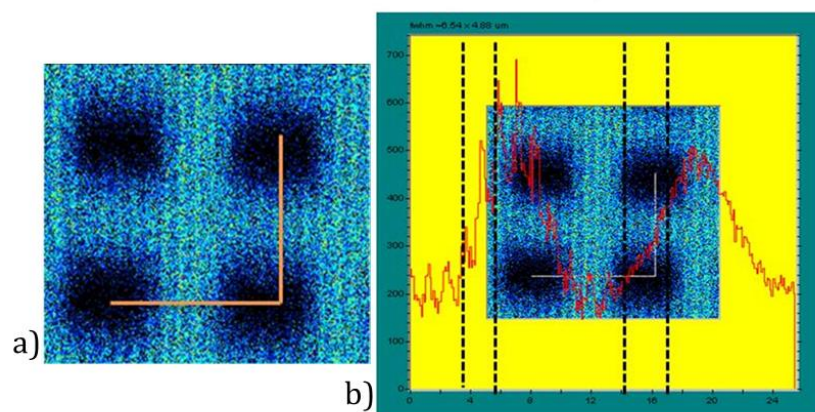


Figura 4.6: Imagem representativa da varredura realizada sob o *grid* de cobre de 2000 *mesh*. (a) Varredura na forma de “L” invertida passando sob o *grid* de cobre e (b) picos representando a passagem do feixe pela barras do *grid* e formando as curvas de formato gaussiano utilizada para determinar o tamanho do feixe no sentido horizontal e vertical.

4.2.4 Relação Q_{pulse} , Carga Total e Fluência

De acordo com as especificações do sistema *Oxford Microbeams LTDA*[®], a carga total (relativa à quantidade de íons) a ser depositada no material no momento da estruturação deve ser relacionada em função de uma variável denominada de Q_{pulse} , que representa a unidade de carga depositada utilizada pelo sistema. Cada unidade de Q_{pulse} corresponde a 10^{-14} C por pixel.

Assim, a quantidade de carga nominal total Q depositada no polímero durante o processo de irradiação é dada por:

$$Q = N_Q * Q_{pulse} * N_{pixel}$$

onde N_Q representa o número de Q_{pulse} por pixel e N_{pixel} representa o número de pixels da estrutura a ser criada.

4.2.5 Criação dos Padrões de Estruturação

O padrão de estruturação é a figura que se deseja obter no material após o processo de irradiação. É possível utilizar qualquer figura, desde que este esteja configurada de forma correta. A figura pode ser criada utilizando qualquer *software* de imagem (e.g - *paint brush* da *Microsoft Windows*[®], *photoshop*, *corel draw*, etc). Entretanto, deve ser salva em um arquivo de *bitmap* monocromático (i.e. 1 bit por pixel). A dimensão total deve ser sempre de 256 x 256 pixels (padrão estabelecido pelo sistema) e a coloração da figura deve ser branca, enquanto que o restante da figura deve ser preto.

4.2.6 Parâmetros Experimentais do Processo de Irradiação e Simulações

Durante a realização deste estudo, parâmetros como o tipo e fluência (número total de íons irradiados por unidade de área medido durante um certo intervalo de tempo) dos íons foram investigados. Para o estudo da fluência foi utilizado microfeixe de H^+ com energias de 3 e 2,2 MeV. Já para investigar o tipo de íon, foram utilizados microfeixes de H^+ e partículas- α , ambos com energia de 2,2 MeV.

Simulações das trajetórias dos íons acima descritos com as respectivas energias, incidindo perpendicularmente em uma folha de PET com $12\mu\text{m}$ de espessura foram realizadas e são apresentadas na figura 4.7. Nesta figura, é possível visualizar em (a), (b) e (c) o perfil da trajetória de centenas de íons dentro do polímero e em (d), (e) e (f) a sua visão transversal. Os valores relativos ao alcance projetado e as variações da sua trajetória em profundidade e direção lateral (i.e. *stragglng*) estão dispostos no quadro 4.2.

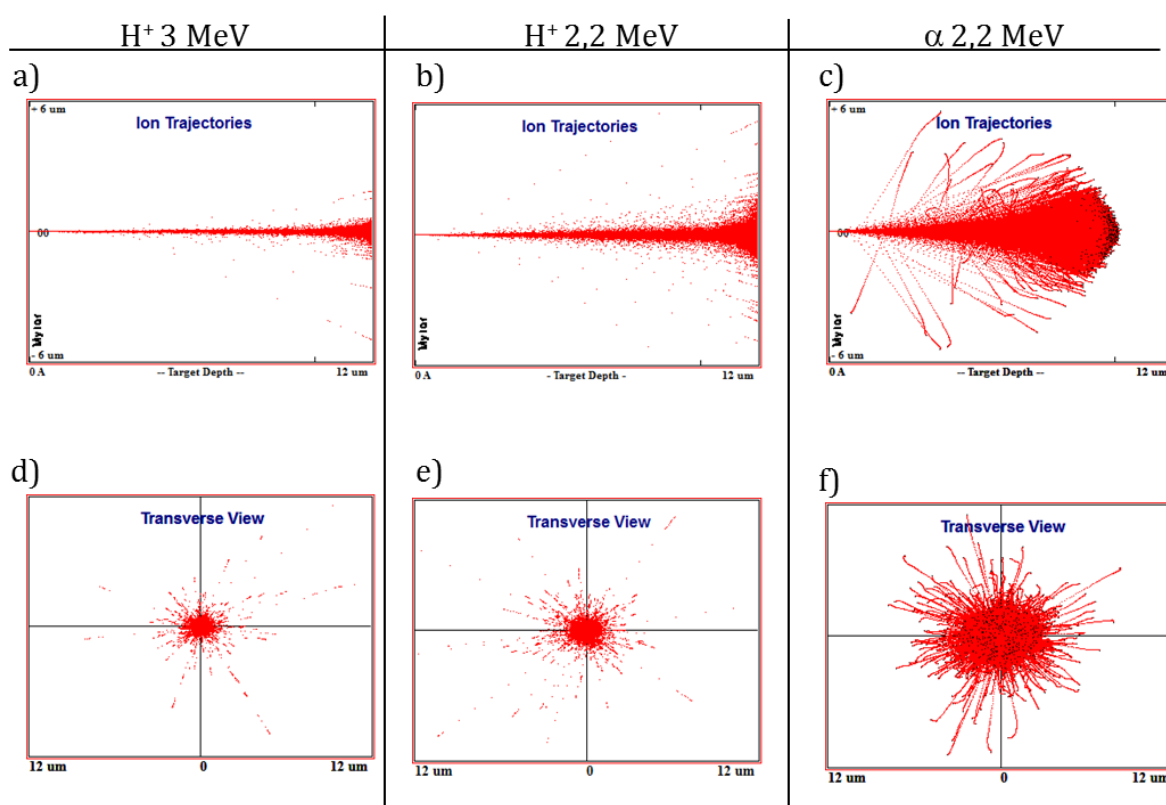


Figura 4.7: Simulações das trajetórias dos íons no interior do PET. A trajetória dos íons e o seu perfil de espalhamento são mostrados em (a), (b), (c) para 3 MeV de H^+ , 2,2 MeV de H^+ e 3 MeV de α . Em (d), (e) e (f) estão apresentadas as visões transversais de cada um dos feixes, respectivamente, ao saírem do PET.

Quadro 4.2: Valores de alcance longitudinal, *stragglng* lateral e longitudinal do H^+ e do He^{+2} com 2,2 MeV de energia, incididos sobre PET.

Feixe	Energia (MeV)	Alcance longitudinal (μm)	<i>Stragglng</i> longitudinal (μm)	<i>Stragglng</i> lateral (μm)
H^+	3	115	4,7	3,6
H^+	2,2	68	2,7	2,2
α	2,2	9,7	-	-

De acordo com as simulações, nota-se que o feixe de H^+ , em ambas condições energéticas, possuem uma energia bem maior que a necessária para atravessar o

polímero em questão. O feixe de H^+ necessita de 790 keV para atravessar completamente o PET de 12 μm . Sendo assim, ao sair do polímero o feixe incidido com energia de 3 MeV possui 2,2 MeV de energia remanescente, enquanto que o feixe incidido com 2,2 MeV, sai do polímero com ainda 1,4 MeV de energia. O mesmo não ocorre com o feixe de partículas- α , que com energia de 2,2 MeV alcança somente 9,5 μm de profundidade no PET. Com base nesta informação, não se espera que as estruturas criadas através da incidência deste feixe consigam furar todo o polímero, limitando o estudo à apenas comparação das dimensões laterais.

Para realização deste estudo, foram utilizados 4 tipos de padrões: padrão de duas linhas de 1 x 100 pixels cada; padrão de uma linha de 1 x 100 pixels; padrão de quadrado, com dimensões de 5 x 5 pixels; e padrão de matriz de pontos, contendo 100 pontos, cada um com 1 pixel apenas e espaçados entre si por 10 pixels em ambos os sentidos, conforme está representado na figura 4.8.

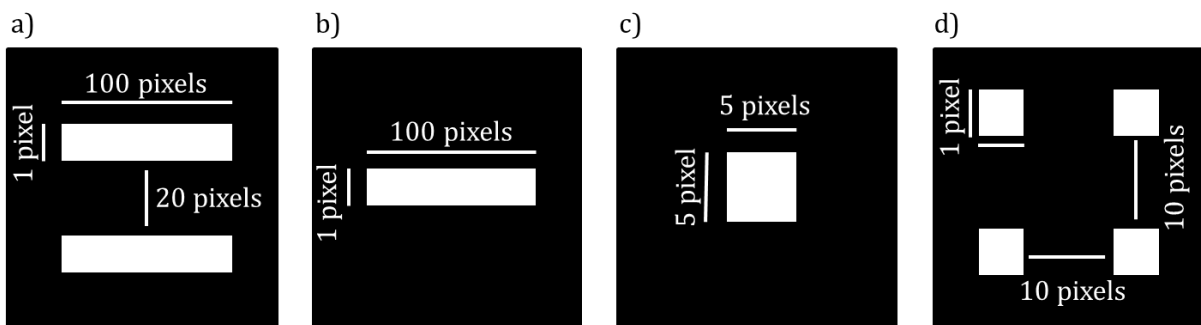


Figura 4.8: Padrões utilizados nas estruturações. (a) duas linhas de 1 x 100 pixels cada e espaçadas entre si por 20 pixels; (b) uma linha, com de 1 pixel de largura e 100 pixels de comprimento, (c) quadrado com dimensões de 5 x 5 pixels e (d) matriz de pontos de 1 x 1 pixel, espaçados entre si em ambos sentidos (vertical e horizontal) por 10 pixels, durante formando uma matriz de 100 pontos. Todas as figuras estão fora de escala.

O tamanho nominal de cada pixel (T_{pixel}) é um parâmetro que pode ser facilmente modificado, uma vez que depende diretamente da área de varredura selecionada e da quantidade de pixels existentes no arquivo de *bitmap*, escolhido como matriz para o processo de estruturação, como pode ser visto através da equação abaixo:

$$T_{pixel} = \frac{\text{área do scan } (\mu m^2)}{256 \times 256 \text{ pixels}}$$

Para realizar a microestruturação, utilizamos uma área de varredura de $256 \times 256 \mu\text{m}^2$. Neste caso, temos uma relação onde 1 pixel equivale a $1 \mu\text{m}^2$ na amostra. Entretanto, as dimensões do nosso feixe são variáveis e valem, em média $2,5 \times 2,5 \mu\text{m}^2$. Dessa forma, o feixe cobre uma área maior do que 1 pixel, o que implica em uma sobreposição do feixe em um mesmo ponto da amostra. Na figura 4.9 o processo de sobreposição das zonas irradiadas é ilustrado para um padrão de linha. Observando em escala, é possível perceber que além do pixel selecionado, há incidência de irradiação $0,75 \mu\text{m}$ em todos os lados (A). Este comportamento se propaga para os demais pontos à serem irradiados e como consequência, tem-se uma sobreposição de duas zonas irradiadas em (B) e de três zonas irradiadas em (C), duplicando e triplicando a quantidade pontual de carga nestes locais. Esta sobreposição das zonas irradiadas contribui para que o processo de estruturação seja contínuo e efetivo, visto que, este fenômeno faz com que não haja interrupções na estrutura formada. Entretanto, devido ao acúmulo de fluência em alguns pontos, as modificações estruturais da superfície poderão ser diferentes.

No caso de figuras que tenham mais de 1 pixel em ambas direções, a estruturação ocorre no sentido da varredura do feixe, que segue sempre no sentido vertical, de cima para baixo e da esquerda para a direita a partir de um ponto de origem, conforme mostra a figura 4.10.

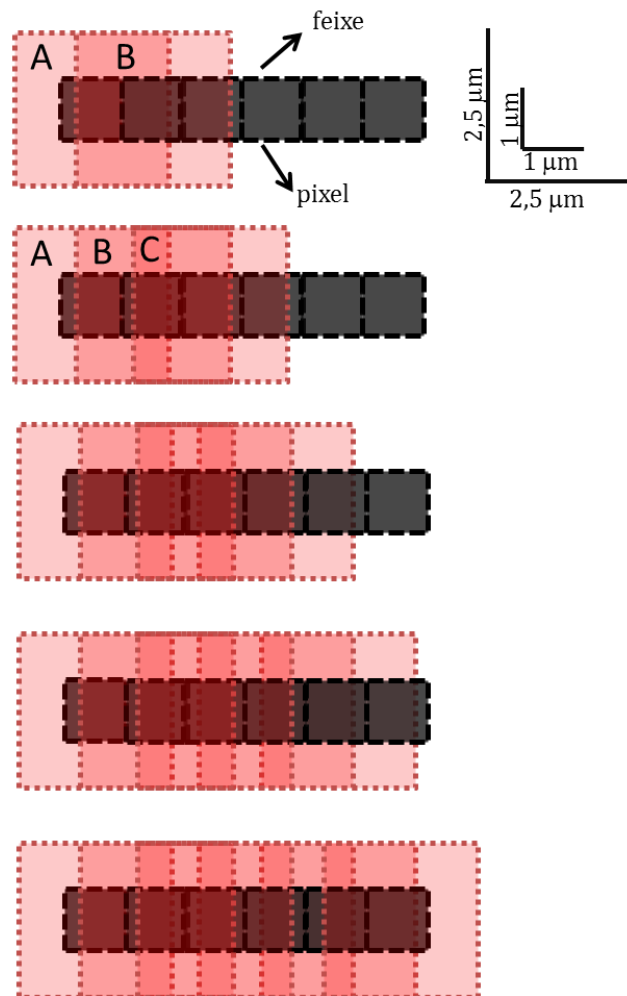


Figura 4.9: Desenho esquemático do processo de estruturação de 1 linha com $T_{\text{pixel}}=1 \mu\text{m}$ e um feixe de $2,5 \times 2,5 \mu\text{m}^2$ mostrando que devido a diferença de tamanhos entre o tamanho de pixel e tamanho de feixe, ocorre a sobreposição de alguns locais irradiados. A zona (A) não apresenta sobreposição de zonas irradiadas, porém as zonas (B) e (C), apresentam duas e três sobreposições de zonas irradiadas, respectivamente, duplicando e triplicando a dose pontual nestes locais.

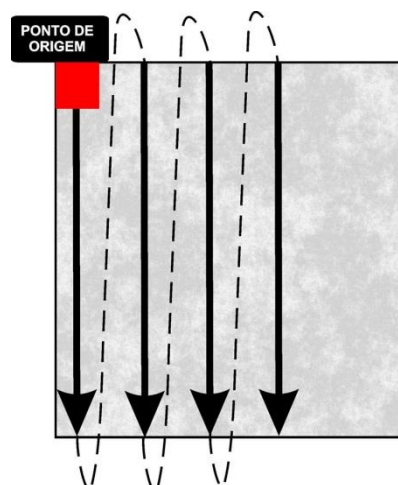


Figura 4.10: Desenho representativo indicando o caminho realizado pelo feixe durante o processo de estruturação.

O estudo da fluência de íons incidida sobre o PET foi um ponto estudado de forma detalhada, para isso, variamos a fluência de 1×10^{11} até 6×10^{15} íons/cm² e verificamos seu comportamento para diferentes tempos de ataque químico.

4.3 ATAQUE QUÍMICO - *ETCHING*

Depois de irradiadas, as amostras foram atacadas com uma solução de hidróxido de sódio 6 M (NaOH Merck 99% P.A.) a 60°C, durante tempos que variaram entre 0,5 a 60 minutos.

O sistema no qual foram realizados os ataques é mostrado na figura 4.11. Nesse sistema, a solução de ataque é colocada dentro de um copo de béquer termostaticado que é mantido constantemente sob agitação magnética, proporcionando ao sistema uma melhor homogeneização durante o procedimento. Ao mesmo tempo, a solução é aquecida, através de um sistema de aquecimento e circulação de água, conectado ao béquer por duas mangueiras de silicone. O controle da temperatura do sistema é realizado por um termopar tipo “K”, imerso num tubo de ensaio contendo água, afixado na parede do béquer, ficando permanentemente em contato com a solução. A variação da temperatura do sistema foi monitorada via *software*, através do programa *MyPCLab*, próprio do termopar e obtido pela NOVUS Produtos Eletrônicos LTDA®.

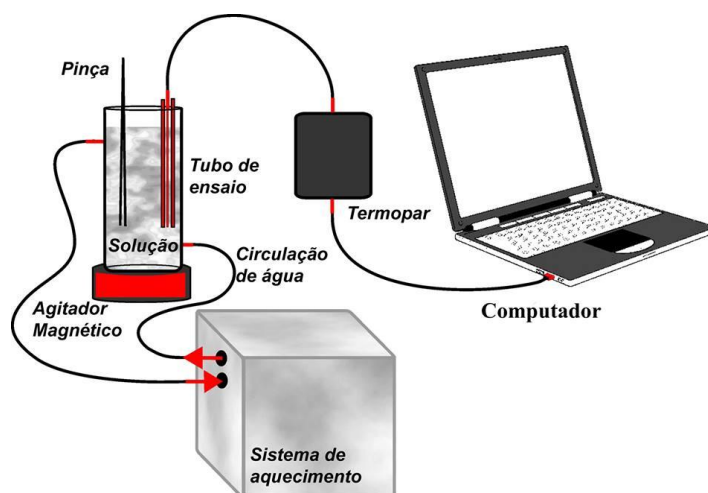


Figura 4.11.: Esquema mostrando os componentes e a montagem dos sistema de *etching*. Esse sistema é composto por um agitador magnético que sustenta um béquer termostaticado com solução de NaOH 6M sob agitação induzida por uma barra magnética. Essa solução é mantida em temperatura estável por um sistema de aquecimento controlado por um termopar conectado a um computador.

4.4 ENXERTIA - GRAFTING

A técnica de enxertia dos hidrogéis no PET estruturado por microfioxe de íons ocorreu a partir do método redox. Esse método é caracterizado pela formação de espécies químicas ativas, através da ação de um agente iniciador.

A Poli(N-isopropilacrilamida) (PNIPAAm) é um hidrogel que pode ser formado pela copolimerização entre o monômero N-isopropilacrilamida (NIPAAm) e o agente reticulante N,N'-Metilenobisacrilamida (NMBA).

O processo de síntese ocorreu conforme descrito por Lue e colaboradores⁸¹. Para isso, primeiramente dissolveu-se o monômero de N-isopropilacrilamida (Aldrich) em água deionizada, juntamente com o agente iniciador, persulfato de amônio (APS) (Vetec P.A) e o agente reticulante, N,N,N,N-tetrametiletlenodiana (TEMED) (Aldrich padrão eletroforese). A solução foi submetida ao borbulhamento com nitrogênio por 15 minutos para remoção do oxigênio. É fundamental a remoção do oxigênio da solução, pois o oxigênio age como inibidor e retarda a reação, já que ele reage com os radicais formados. Em seguida, a membrana estruturada foi imersa nesta solução e em seguida foi adicionado o acelerador redox. Por fim, a entrada superior do tubo foi fechada com uma rolha de borracha e o balão foi colocado em banho-maria à uma temperatura de 30°C no qual foi deixado durante 48 horas. Após o término do procedimento, as membranas e os hidrogéis foram colocadas em um béquer com água deionizada, aumentando a temperatura até que o hidrogel contraísse, liberando os resíduos da reação de polimerização. O excesso de hidrogel presente na superfície da membrana foi removida mecanicamente.

Foram testadas três concentrações de monômero, 0,340, 0,450 e 0,700 g/L. As quantidades de monômero, agente iniciador, agente reticulante e acelerador para cada concentração está apresentado no quadro 4.3.

Quadro 4.3: Massas de NIPAAm, APS, NMBA e TEMED utilizados para síntese de PNIPAAm em concentrações de 0,340, 0,450, 0,700 g/L.

[NIPAAm] (g/L)	m NIPAAm (g)	m APS (g)	m NMBA (g)	m TEMED (g)
0,340	5,130	0,03	0,11	0,17
0,450	6,795	0,03	0,11	0,17
0,700	10,510	0,03	0,11	0,17

4.5 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

4.5.1 Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV

O microscópio eletrônico de varredura utiliza um feixe de elétrons focalizado de pequeno diâmetro e altas energias para explorar a superfície da amostra ponto a ponto. Elétrons secundários ou retroespalhados pela amostra são coletados e amplificados para fornecer um sinal elétrico. Este sinal é tratado por um sistema eletrônico para gerar uma imagem em computador, o que facilita técnicas de processamento de imagens. O MEV consiste, basicamente, de quatro diferentes sistemas. O primeiro refere-se ao sistema de iluminação e formação de imagem. O segundo sistema é o de captação da informação. O terceiro sistema é responsável pela exibição da imagem, além do sistema de vácuo⁸⁶.

A versatilidade do MEV deve-se a diversidade de interações que ocorrem quando o feixe de elétrons atinge a amostra, conforme mostra a figura 4.12. Estas interações, depois de serem avaliadas por diferentes detectores, podem fornecer informações sobre a composição, topografia, cristalografia dentre outras.

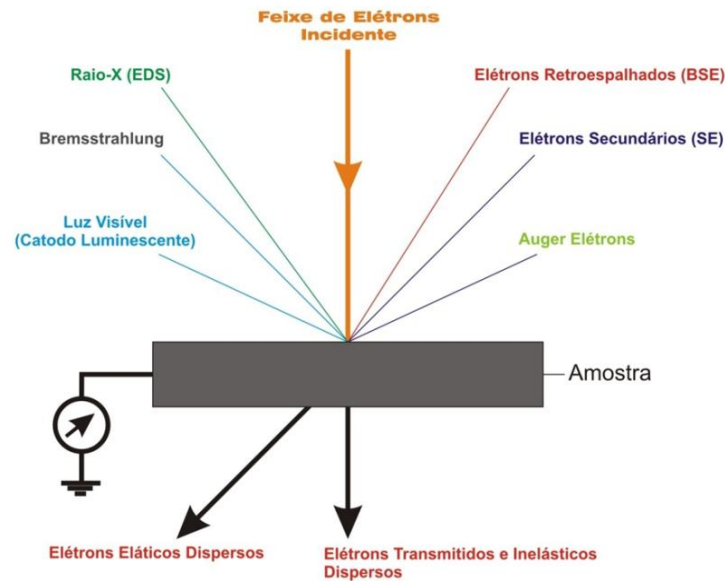


Figura 4.12: Esquema representando diversos os sinais gerados da interação do feixe de elétrons do MEV com material. Retirado de 87.

Neste trabalho as imagens de MEV foram obtidas através do modo de elétrons secundários (SE). Os elétrons secundários são gerados pelos elétrons do feixe primário, à medida que o mesmo vai penetrando na amostra, e também pelos elétrons retroespalhados quando estes vão deixando a amostra, portanto podem ser classificados como elétrons secundários do tipo I e II. Elétrons secundários do tipo I são os gerados quando o feixe de elétrons primários interage numa região menor do que “x” e são ditos elétrons de alta resolução. Elétrons secundários do tipo II são os elétrons emitidos da superfície, provenientes da interação de um elétron do feixe primário que sofreu retroespalhamento dentro do material. Esses elétrons são de baixa resolução e fornecem informações do elétron retroespalhado. Um desenho apresentado na figura 4.13 mostra esquematicamente os dois tipos de geração dos elétrons secundários⁸⁶Erro! Fonte de referência não encontrada.

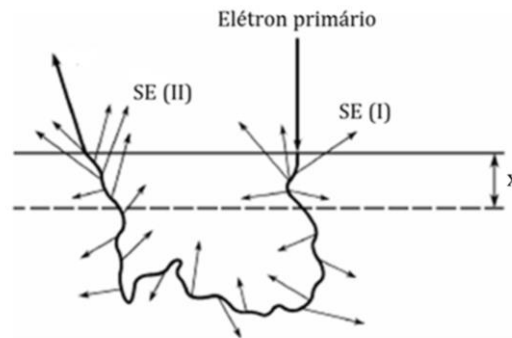


Figura 4.13: sistema de geração dos elétrons secundários do tipo I e II. Retirado de 86.

Os elétrons secundários são formados em todo o volume de interação, mas somente aqueles que são gerados bem próximos a superfície é que escaparão da amostra e irão contribuir para o sinal. Esta profundidade é de cerca de 1 nm para os metais e 10 nm para os materiais isolantes. Estes elétrons tem em geral um livre caminho médio de 2 a 20 nm e por isso possibilitam a visualização da topografia da amostra, com elevada profundidade de foco⁸⁶⁻⁸⁸.

O sistema de detecção de SE é formado por um coletor, um cintilador, um tubo de luz e a fotomultiplicadora, conforme é mostrado na figura 4.14. O detector é isolado eletricamente do resto do microscópio e possui na sua frente uma grade com potencial de no máximo +300 eV, que pode ser continuamente alterada, chamado de Coletor de *Bias*. Os elétrons secundários, que possuem energia inferior a 50 eV, são atraídos por esta grade carregada positivamente, assim como uma pequena fração de elétrons retroespalhados. Todos os elétrons que penetram no detector são acelerados em direção ao cintilador por uma voltagem de +10 kV aplicada a um filme de alumínio depositado sobre o cintilador. Esse alto potencial que é aplicado permite que os elétrons tenham energia suficiente para produzir fótons quando atingem o cintilador. Esses fótons são então conduzidos a uma fotomultiplicadora através de um tubo de luz, onde serão transformados em um sinal elétrico. Uma janela ótica montada na parede da câmara de amostras permite que a luz gerada pelo cintilador seja captada pela fotomultiplicadora que, ao atingir a fotomultiplicadora, cria uma cascata de elétrons gerando um sinal que é amplificado até 10^8 vezes⁸⁶.

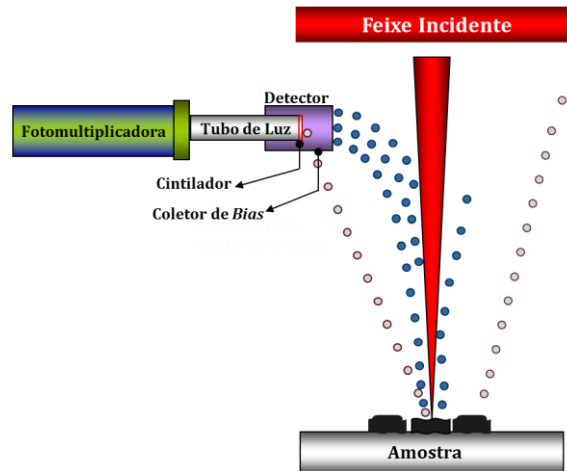


Figura 4.14: Sistema de detecção dos ES no MEV. Os ES são captados pelo coletor de Bias, acelerados por um cintilador, transformando-se em fótons que são conduzidos a fotomultiplicadora através de um tubo de luz, onde são transformados em sinal elétrico e amplificado, cerca de 10^8 vezes. Retirado de 87.

Nesse trabalho, as imagens de MEV foram obtidas em dois microscópios eletrônicos de varredura, um JEOL modelo JIB4500, localizado no Laboratório de Conformação Nanométrica, e outro ZEISS modelo EVO M10, pertencente ao Laboratório de Implantação Iônica. Para o imageamento, as amostras foram fixadas em pequenas placas circulares de aço inoxidável com aproximadamente 1 cm de diâmetro e posteriormente recobertas com ouro para melhorar o nível de emissão de elétrons.

Para as análises de MEV, dois procedimentos foram utilizados, um para medida da área do pontos de uma matriz e outro para a precisa derminação do tamanho das dimensões laterais da estrutura. Para as medidas de área, a análise ocorreu de forma direta no *software "Image J"*. Enquanto que a determinação dos tamanhos das dimensões laterais, primeiramente foi obtido um perfil das estruturas através do *software "Image J"*, que foi levado a um programa gráfico no qual as funções erro e erro complementar foram ajustadas. A determinação dos valores tamanhos das dimensões foram estimadas através da diferença entre os valores de centroides obtidos.

4.5.2 Microscopia de Transmissão Iônica - STIM

4.5.2.1 Princípio de Funcionamento

O STIM (Scanning Transmission Ion Microscopy) é uma técnica de caracterização por feixe de íons, baseada na perda de energia que um íon sofre quando atravessa um material^{45,62}. As informações sobre a análise são apresentadas na forma de espectros de perda de energia. Diferentes métodos podem ser utilizados para produzir

imagens a partir das energias transmitidas em cada pixel. A mais simples é obtida através da divisão do espectro em janelas e criação de um mapa referente ao número de contagens para cada janela⁶². Através do STIM, é possível obter informações sobre densidade de um material, e além disso é uma técnica que pode ser aplicada para medir espessura de materiais, desde que estes sejam bastante finos⁴⁵.

O arranjo experimental necessário para realização do STIM é bastante simples e conta com um detector de partículas posicionado logo atrás da amostra e alinhado ao feixe que está sendo incidido sobre o material. Este tipo de configuração é conhecida como STIM *on-axis* e para sua realização é necessário que o íon escolhido (em geral H⁺ ou He⁺⁺) possua energia suficiente para atravessar o material. Além disso, as interações entre íon/material devem ser de caráter eletrônico (íons do material/elétrons do material) na sua grande maioria⁴⁶. A realização do STIM nesta configuração utiliza baixos valores de corrente (milhares de íons por segundo), para evitar a saturação do detector. Essa técnica é caracterizada pela análise bastante rápida e eficiente^{45, 46, 62}.

Há ainda outra configuração que pode ser utilizada na técnica de STIM, conhecida como STIM *off-axis*. Esse modo diferencia-se da descrita anterior pelo não alinhamento do detector com o feixe de íons que é incidido na amostra. Neste arranjo, o detector é alocado em ângulos entre 15 e 45° em relação ao feixe incidente. Como a probabilidade de interações é reduzida devido a angulação do detector, correntes mais altas são necessárias afim de elevar a probabilidade de interações que, nesta configuração, são tanto eletrônicas como nucleares (íons do material/núcleos do material). Como consequência disso, tem-se um alargamento dos picos do espectro devido às interações nucleares⁴⁶Erro! Fonte de referência não encontrada.

4.5.2.2 Configuração Experimental

As medidas de STIM foram realizadas em ambas configurações (*on-axis* e *off-axis*), com microfeixe de prótons a 1 MeV e dimensões de 2,5 x 2,5 μm², para verificar se configurações diferentes poderiam fornecer informações distintas.

As amostras foram analisadas primeiramente utilizando um detector do tipo diodo PIN, e posteriormente um detector de barreira de superfície, com corrente

reduzida na fonte, de forma que a corrente atingisse aproximadamente 1000 íons/s (contagem no detector). As medidas de STIM *off-axis* foram realizadas a correntes de aproximadamente 10 pA em tempos variados. A área varrida pelo feixe foi de $150 \times 150 \mu\text{m}^2$ em todos os casos.

Para análise das estruturas foram selecionados os diferentes picos de perda de energia. Para os espectros de STIM *on-axis* observaram-se dois picos bem característicos, um sem perda de energia (apresentados em canais de mais alta energia) referente à porção completamente corroída da amostra, e outro referente à parte não irradiada do polímero. Para o estudo das estruturas, ambos os picos foram analisados. Os espectros de STIM *off-axis* apresentaram somente um pico, referente à parte não irradiada da amostra, com algumas variações. Exemplos de ambos os espectros de STIM *on-axis* e *off-axis* podem ser observados na figura 4.15. Os espectros foram mantidos em escala logarítmica para ressaltar as irregularidades.

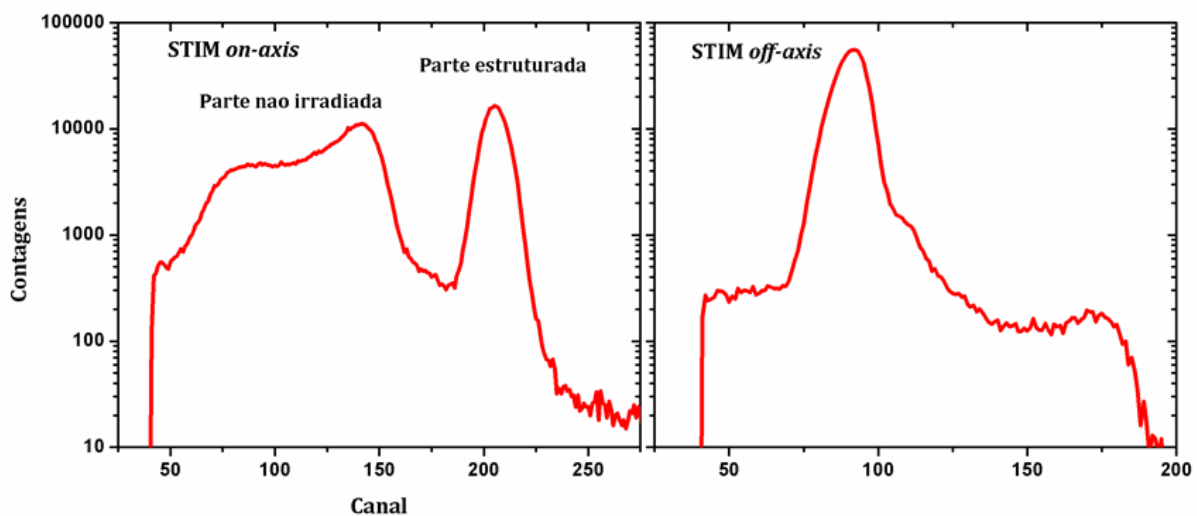


Figura 4.15: Exemplos de espectros de STIM *on-axis* (A) e *off-axis* (B).

Com os espectros e mapas de STIM *on-axis* foi possível medir o tamanho das estruturas e a espessura do polímero não irradiado. As dimensões laterais (comprimento e largura) foram medidas diretamente através do programa OMDAQ no mapa referente ao pico sem perda de energia.

4.5.3 Medidas Elétricas⁸⁷⁻⁹¹

A presença de eletrólitos em polímeros pode fazer deste material um material eletroativo. Normalmente, polímeros eletroativos são produzidos através de processos químicos. Entretanto, esse comportamento também pode ser alcançado através do processo de irradiação.

Além disso, a formação de poros e estruturas em polímeros pode ser estudada em função do comportamento elétrico do polímero, uma vez que o tamanho da estrutura deve ser proporcional à quantidade de íons que passam através da cavidade^{92,93}.

Nos circuitos de corrente contínua, a resistência elétrica é a única grandeza que expressa o impedimento à passagem da corrente elétrica. Em corrente alternada, existem outros efeitos além do resistivo que influenciam a passagem da corrente no circuito. Na prática, é impossível obter circuitos de corrente alternada com características puramente resistivas, indutivas ou capacitivas.

Em um circuito puramente resistivo, a tensão aplicada e a corrente estão em fase, uma vez que reatância capacitiva ou indutiva não existe ou foi anulada. Neste caso a impedância é simplesmente a resistência do circuito e não há deslocamento de fase ($\varphi = 0$), conforme mostra a figura 4.16.

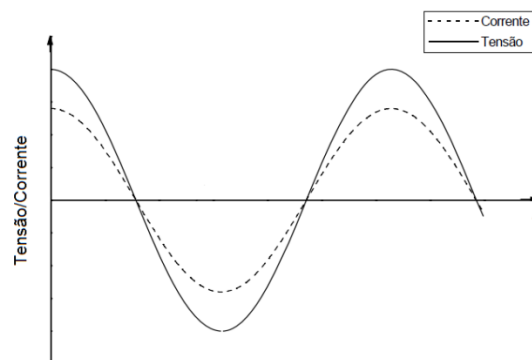


Figura 4.16: Representação de um circuito puramente resistivo, mostrando a fase entre a tensão e a corrente senoidal numa resistência.

O circuito pode ser considerado puramente capacitivo quando a tensão está atrasada em relação a corrente. Em um circuito ressonante (RLC), isso ocorre quando a reatância capacitiva é maior que a reatância indutiva. Conforme apresentado na figura

4.17, em um circuito onde a reatância indutiva é zero temos que a tensão está 90° atrasada em relação a corrente ($\varphi = -\pi/2$).

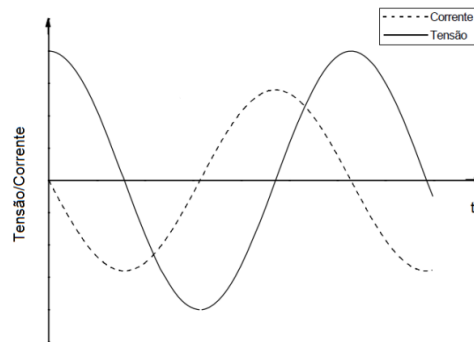


Figura 4.17: Representação de um circuito puramente capacitivo, mostrando o atraso de 90° da tensão em relação a corrente

Quando o circuito apresentar características tanto de comportamento resistivo quanto capacitivo, a relação entre o deslocamento da fase (φ) e a tensão aplicada será de acordo com o intervalo $-\pi/2 \leq \varphi \leq 0$.

Outro tipo de circuito, pouco conhecido, construído com materiais que são capazes de reter uma memória das correntes elétricas que passam por eles, é conhecido como memristivo e apresenta o intervalo de $0 \leq \varphi \leq \pi/2$ como relação entre o deslocamento da fase e a tensão aplicada.

Se considerarmos o polímero como sendo um capacitor de placas paralelas, a diferença de potencial v_c no polímero é dada por

$$v_c = V_c \sin(\omega t),$$

onde V_c é a amplitude de voltagem no polímero e ω é a frequência angular fornecida pela fonte.

De forma geral, a corrente gerada no circuito i é dada por,

$$i = I \sin(\omega t - \varphi),$$

onde I é a amplitude da corrente e φ representa a constante de fase entre a corrente e a tensão. Portanto, é possível verificar o comportamento do polímero no circuito, observando-se as diferenças de fase da tensão.

No que diz respeito à resistência elétrica da membrana, sabe-se que o tamanho da estrutura está relacionado com o tempo de ataque químico. Com base na lei de Ohm, a resistência da membrana é proporcional a resistência elétrica da solução e inversamente proporcional à área estruturada. Assim, a medida de corrente elétrica que passa através da membrana deve aumentar proporcionalmente com o aumento da área estruturada.

Polímeros estruturados foram investigados no que se refere ao tipo de comportamento observado e a condução de corrente em estruturas com áreas diferentes. Para isso, folhas de PET foram irradiadas utilizando uma fluência de $6 \times 10^{15} \text{ H}^+/\text{cm}^2$ e atacadas quimicamente durante tempos que variaram entre 5 e 60 minutos. Para criação das estruturas, foi utilizado um padrão de duas linhas de 1×100 pixels, espaçados por 20 pixels e um padrão de pontos (onde cada pixel corresponde a um ponto), contendo no total 100 pontos espaçados entre si por 10 pixels.

Para a realização das medidas de condutividade iônica das membranas, as folhas de PET estruturadas foram montadas dentro um pequeno reator de aço inoxidável que possui em seu interior dois compartimentos de *Teflon*[®]. Cada compartimento possui 3 cm de comprimento e um orifício interno de 3 mm de raio, representando uma seção transversal de 28 mm^2 que, ao serem pressionados um contra o outro, formam um compartimento hermeticamente fechado, separado pela folha irradiada e contendo uma solução eletrolítica. O circuito foi montado conforme descrito por Ferain & Legras⁹². Neste, os compartimentos estão ligados a dois eletrodos de platina conectados em um gerador de função de onda e em uma unidade de osciloscópio (*Velleman* PCSGU250), tornando possível a obtenção da resposta do polímero ao se aplicar uma corrente alternada, conforme mostra a Figura 4.18.

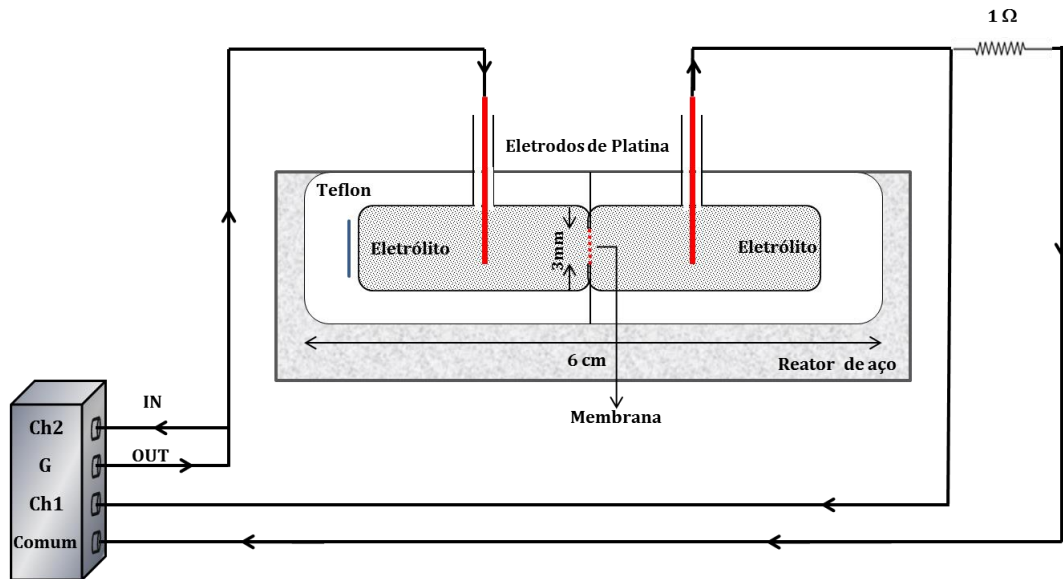


Figura 4.18: Esquema elétrico das medidas de condução elétrica através do polímero.

Além de gerador de corrente alternada (AC), o modelo PSGSU250 também possui funções de um osciloscópio convencional. Esse sistema é controlado diretamente por um computador.

Para o estudo da verificação do comportamento do polímero irradiado, foi utilizado como eletrólito uma solução de NaCl 5 M. Já para as medidas de transmissão de corrente através das membranas, o eletrólito utilizado foi 3 M de KCl. A frequência variou entre 1 mHz e 1 MHz, enquanto que a tensão pode variar entre 0,1 e 10 V (pico-pico). A resistência embutida na ponta da sonda para medição de corrente pelo osciloscópio tem uma magnitude de 1 MΩ. Normalmente, nossas medições foram restritas à tensão alternada sinusoidal entre 5 e 10 V (pico-pico). Para comparação com as folhas irradiadas, também foram examinados folhas virgens.

5

“É muito melhor lançar-se em busca de conquistas grandiosas, mesmo expondo-se ao fracasso, do que alinhar-se com os pobres de espírito, que nem gozam muito nem sofrem muito, porque vivem numa penumbra cinzenta, onde não conhecem nem vitória, nem derrota.”

Theodore Roosevelt

CAPÍTULO 5 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 RELAÇÃO ENTRE CARGA NOMINAL, CARGA ACUMULADA E Q_{PULSE}

A coleta e a determinação precisa da contagem de carga incidida sobre o material durante o processo de irradiação é um dado fundamental para estruturação de materiais tendo em vista sua relação direta com a estimativa da fluência dos íons.

Independentemente de qual seja a aplicação do microfeixe (análise ou estruturação), o *software* de controle e aquisição de dados do sistema de microfeixe iônica (OMDAQ++) gera um relatório onde consta, dentre outras informações, a quantidade de carga total depositada no material durante sua estruturação.

A seleção da fluência de íons a ser incidida sobre o material no momento da estruturação não ocorre de forma direta e é realizada através da escolha, no *software* OMDAQ++, de um número determinado de unidades de Q_{pulse} , o qual denominaremos de N_{QP} . Portanto, a *carga nominal* total da estrutura é dada pelo produto entre N_{QP} e o número de pixels da estrutura.

Durante a realização dos experimentos, observaram-se divergências entre os valores de carga nominal e o valor de carga total que é coletado e emitido no relatório após o experimento. A carga mostrada no relatório será identificada, neste trabalho, como carga acumulada. Inicialmente a existência deste problema foi relacionada a um

possível erro no sistema de coleta e integração de carga. Durante o processo e irradiação, a carga pode ser coletada através do copo de Faraday (posicionado imediatamente atrás da amostra) quando a amostra for fina o suficiente para a total transmissão do feixe de íons. Ela também pode ser coletada diretamente do suporte de amostras (isolado do resto da câmara de reações) quando a amostra for grossa o suficiente para obstruir completamente o feixe de íons. Desta maneira, o problema poderia estar ocorrendo no sistema de coleção de carga.

O primeiro teste realizado teve como objetivo verificar se a carga coletada poderia estar sendo alterada pela passagem do íon pelo material. Para isso, fez-se uma simulação de estruturação de uma linha de 100 pixels com H^+ de 3 MeV com e sem a presença de uma folha de PET de $12\mu m$ de espessura para diferentes valores de número de Q_{pulse} (N_{QP}). Os valores de carga acumulada nos dois casos foram registrados e estão apresentados na tabela 5.1. A curva alusiva a esta tabela está apresentada na figura 5.1.

Tabela 5.1: Valores de carga nominal e carga acumulada, obtidas pela irradiação de H^+ de 3 MeV em 100 pixels com e sem a presença de polímero para diferentes N_{QP}

N_{QP}	Carga (nC)		
	Nominal	Acumulada c/ polímero	Acumulada s/ polímero
$2,50 \times 10^4$	25,00	21,93	21,75
$3,75 \times 10^4$	37,50	32,55	32,90
$7,50 \times 10^4$	75,00	64,05	65,66
$1,80 \times 10^5$	180,00	131,78	131,85
$3,20 \times 10^5$	320,00	262,39	262,37
$5,40 \times 10^5$	540,00	524,52	524,53

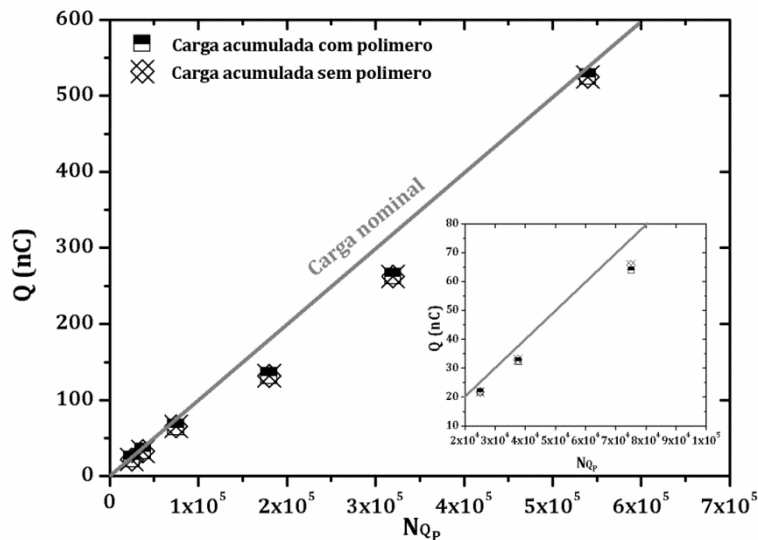


Figura 5.1: Carga acumulada em função de N_{QP} em presença ou não de polímero obtidas pela irradiação de 3 MeV de H^+ em 100 pixels. As cargas acumuladas foram coletadas no copo de Faraday. No detalhe é apresentada a ampliação para os valores baixos de N_{QP} . A linha contínua representa a carga nominal.

Com base na análise da tabela 5.1 e do gráfico da figura 5.1, nota-se que o valor de carga nominal é sempre maior do que o valor acumulado durante o processo de irradiação. Entretanto, percebe-se, que a presença de amostra não altera a quantidade de carga detectada no processo. Esse resultado descarta qualquer hipótese de que o espalhamento dos íons provocado pela presença de amostra estivesse influenciando no processo coleta de carga.

Com o objetivo de verificar o sistema de coleta e armazenamento de carga, um novo experimento foi realizado. Neste caso, um contador externo foi acoplado ao digitalizador de carga. Foi verificada então, a diferença entre os valores de carga nominal, carga acumulada e carga contada (i.e. carga obtida pelas contagens do contador externo acoplado ao digitalizador de carga). A irradiação ocorreu através da incidência de 3 MeV de H^+ em 100 pixels utilizando diferentes N_{QP} . A tabela 5.2 apresenta os dados obtidos durante as irradiações, com seus respectivos desvios, enquanto que a figura 5.2 mostra o gráfico dos diferentes valores de carga obtidos em função do N_{QP} .

Tabela 5.2: Valores de N_{QP} , cargas nominal, acumulada e contada, com seus respectivos desvios, obtidos pela irradiação 3 MeV de H^+ em 100 pixels. Também são mostradas as razões entre a carga acumulada e a carga nominal e entre a carga acumulada e a contada.

N_{QP}	Q nominal (nC)	Q acumulada (nC)	Q contada (nC)	Q acumulada / Q nominal	Q acumulada / Q contada
$1,560 \times 10^3$	1,560	$1,55 \pm 0,01$	$1,73 \pm 0,02$	0,99	0,90
$3,125 \times 10^3$	3,125	$3,14 \pm 0,03$	$3,27 \pm 0,02$	1,00	0,96
$6,250 \times 10^3$	6,250	$5,97 \pm 0,02$	$6,11 \pm 0,06$	0,95	0,98
$1,25 \times 10^4$	12,500	$11,00 \pm 0,06$	$11,14 \pm 0,04$	0,88	0,99
$2,00 \times 10^4$	20,000	$16,46 \pm 0,80$	$16,81 \pm 0,45$	0,82	0,98
$3,00 \times 10^4$	30,000	$22,75 \pm 3,30$	$22,06 \pm 0,26$	0,79	1,03
$7,50 \times 10^4$	75,000	$65,39 \pm 0,16$	$65,55 \pm 0,04$	0,87	1,00
$3,20 \times 10^5$	320,000	$262,38 \pm 0,01$	$262,95 \pm 0,38$	0,82	1,00
$5,40 \times 10^5$	540,000	$524,52 \pm 0,01$	$524,51 \pm 0,87$	0,97	1,00

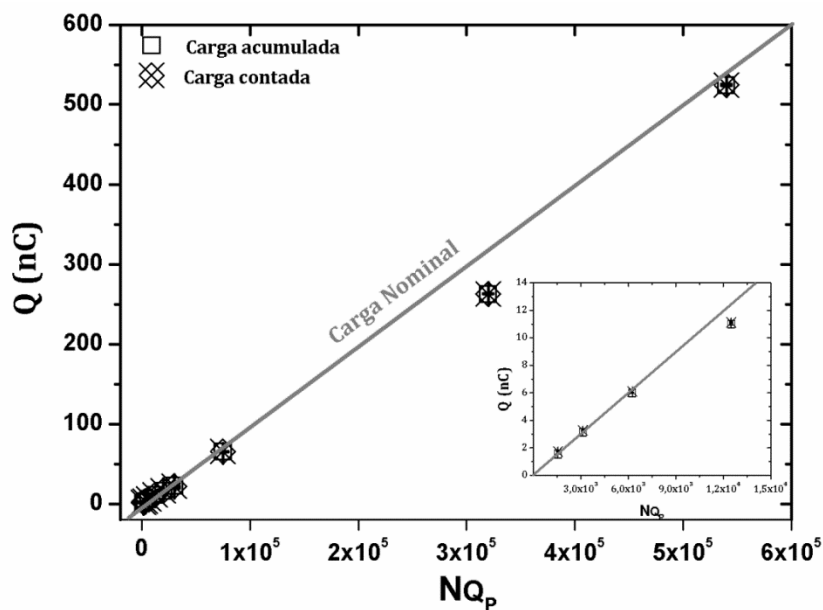


Figura 5.2: Carga Q em função de N_{QP} para as cargas nominal, acumulada e contada, para uma estrutura com 100 pixels. No detalhe é apresentada uma ampliação para os pontos iniciais.

Observando os dados da tabela 5.2 e a figura 5.2 percebe-se que a variação entre a carga acumulada e carga nominal é mais pronunciada para intervalos de N_{QP} entre $1,25 \times 10^4$ e $3,2 \times 10^5$. Quando comparado os valores de carga acumulada com os valores de carga contada, não se percebe diferenças consideráveis, com exceção dos

valores abaixo de $1,25 \times 10^4 N_{QP}$, uma vez que a imprecisão na leitura do contador é mais evidenciada para valores baixos de carga.

Verificou-se também se a quantidade de pixels irradiados, utilizando diferentes N_{QP} e o mesmo valor de carga nominal, possuía influência na quantidade carga acumulada. Os valores de carga acumulada obtidos em irradiações, seguindo um padrão de estruturação de 100, 200 e 300 pixels utilizando 3 MeV de H^+ , estão apresentados na tabela 5.3. Os resultados descartam qualquer possibilidade de que a diferença entre os valores de carga nominal e acumulada sejam provenientes da área irradiada, uma vez que a quantidade de carga em todos os casos não sofre alterações consideráveis.

Tabela 5.3: Valores de carga acumulada obtidos pela irradiação de 3 MeV de H^+ em 100, 200 e 300 pixels, com o mesmo valor de carga nominal.

Quantidade de pixels irradiados	N_{QP}	Q nominal (nC)	Q acumulada (nC)
100	$7,50 \times 10^4$	75	$65,40 \pm 0,16$
200	$3,75 \times 10^4$	75	$65,50 \pm 0,24$
300	$2,50 \times 10^4$	75	$65,60 \pm 0,10$

Os resultados mostram que a diferença entre a carga nominal e a carga acumulada não é provocada nem pelo espalhamento dos íons através da passagem destes pela amostra, nem pelo sistema de coleta e armazenamento de carga. Além disso, observou-se que a quantidade total de pixels irradiados com diferentes N_{QP} não interfere no acúmulo de carga. Possíveis explicações para a divergência dos valores observados seriam a sensibilidade do próprio integrador de carga em algumas faixas de carga acumulada ou mesmo um problema de software. Assim, para a correta estimativa da carga de estruturação, um gráfico da carga acumulada por pixel no material em função do N_{QP} (apresentando na figura 5.3) foi construído. Através do ajuste de uma função polinomial de segundo grau, obtém-se a equação que relaciona estas duas variáveis. Com isso, é possível estimar a quantidade N_{QP} que devemos selecionar no programa para acumular uma determinada quantidade de carga.

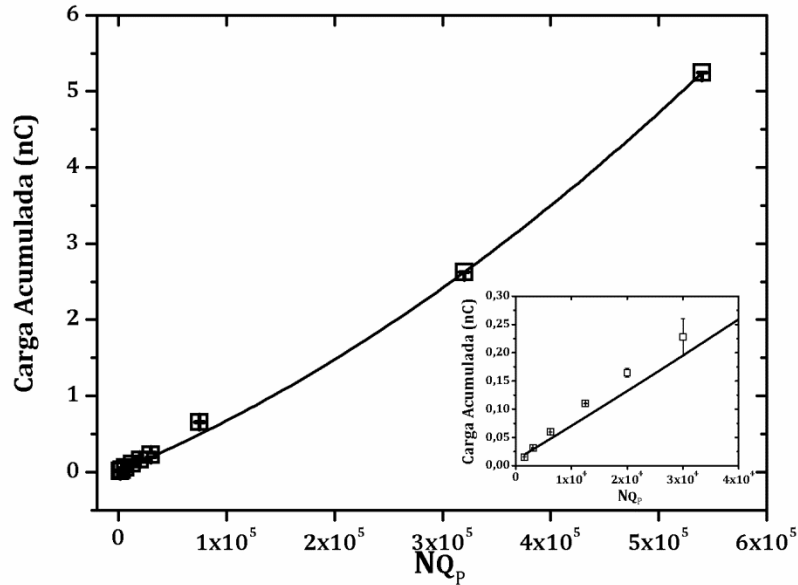


Figura 5.3: Carga acumulada por pixel em função do N_{QP} . No detalhe é apresentada uma ampliação para os pontos iniciais.

$$\text{Carga total acumulada} = [(6,93e^{-12} * (N_{QP}^2)) + (5,946e^{-6} * N_{QP}) + 0,010]$$

5.2 ESTRUTURAÇÃO

5.2.1 Marcação pela Ação Direta do Feixe

Íons muito energéticos e suficientemente rápidos, quando incididos sobre a superfície de um material, podem induzir a ejeção de moléculas intactas da superfície para a fase gasosa. Esse processo é conhecido como *sputtering*. Outro fenômeno importante provocado pela irradiação é a produção de pequenas moléculas voláteis, formadas por quebra de ligações entre as cadeias. A ejeção de material proveniente desses fenômenos pode ainda causar a compactação das estruturas poliméricas, visto a alta capacidade de reorganização deste tipo de material. Esses fenômenos, já bastantes estudados⁹³, reduzem a espessura do material e podem marcar a região modificada da amostra durante o processo de microestruturação.

Para os processos de estruturação, as dimensões iniciais da estrutura (antes de sofrer ataque químico), são chamadas de C_0 , L_0 e Z_0 , ou seja, comprimento inicial, largura inicial e profundidade inicial respectivamente. A figura 5.4, ilustra o processo de

marcação direta pelo feixe, onde encontra-se ilustrado a associação dos fenômenos de *sputtering*, degasamento e compactação das cadeias.

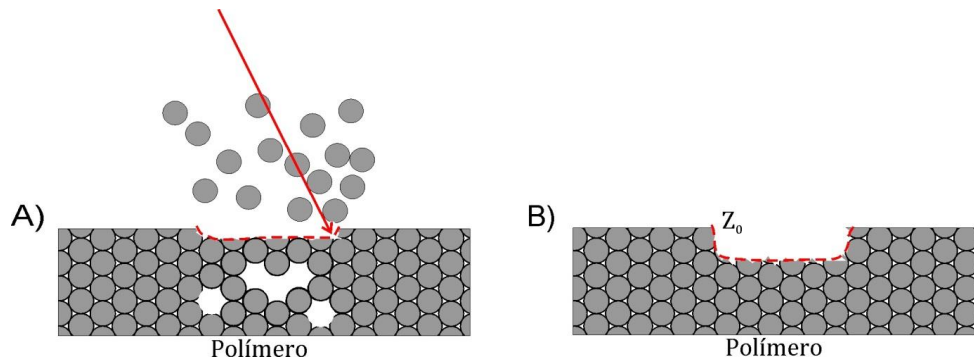


Figura 5.4: Representação esquemática do processo de ejeção de moléculas da superfície e componentes gasosos do interior em (A) e a processo de compactação da região irradiada em (B).

Neste trabalho, a determinação de C_0 e L_0 ocorreu pelas técnicas de STIM e MEV. A profundidade Z_0 não pôde ser determinada pelas técnicas de STIM e MEV, devido à falta de resolução em energia e a pouca diferença de altura entre zona irradiada e não irradiada.

A marcação inicial foi ocasionada pela irradiação de uma amostra de PET com um feixe de próton de 3 MeV de energia e uma fluência de $6 \times 10^{15} \text{ H}^+/\text{cm}^2$, seguindo um padrão de estruturação de uma linha, com 1 pixel de largura e 100 pixels de comprimento. As imagens obtidas por MEV e STIM são apresentadas na figura 5.5 em (A) e (B) respectivamente. Em (C) é apresentado o espectro obtido pela medida de STIM, sendo que a zona hachurada representa os canais selecionados para a criação do mapa de STIM.

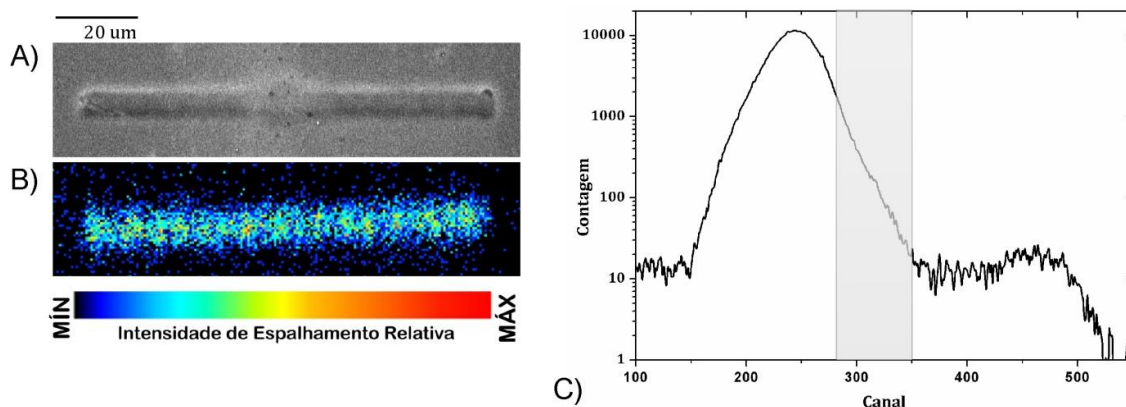


Figura 5.5: Imagens mostrando a zona modificada pela ação do feixe, obtidas pelas técnicas de MEV e STIM em (A) e (B), respectivamente. Em (C) é apresentado o espectro obtido pela medida de STIM e a zona hachurada representa os canais selecionados para a criação do mapa mostrado em (B).

Tendo como base a equivalência de que 1 pixel corresponde a $1 \mu\text{m}^2$ e supondo um tamanho de feixe de $1 \mu\text{m}^2$, seria esperado para C_0 um comprimento de aproximadamente $100 \mu\text{m}$, enquanto que para L_0 uma largura de $1 \mu\text{m}$. Entretanto, sabendo que o feixe no dia do experimento apresentava dimensões de $2,5 \times 3,0 \mu\text{m}$, o tamanho esperado para a estrutura seria de aproximadamente $101,5 \mu\text{m}$ de comprimento e aproximadamente $3,0 \mu\text{m}$ de largura.

Através da análise de MEV e STIM, os valores obtidos para o comprimento foram de $99,04 \pm 0,17 \mu\text{m}$ e $94,99 \pm 0,02 \mu\text{m}$ respectivamente, enquanto que para a largura esses valores foram de $8,98 \pm 0,17 \mu\text{m}$ e $8,87 \pm 1,04 \mu\text{m}$, respectivamente. Nota-se que os valores obtidos para C_0 e L_0 obtidos a partir pelas técnicas de MEV e STIM diferem entre si de aproximadamente 4% e 1%, respectivamente. Todavia, percebe-se uma discrepância de alguns micrômetros entre os valores que se esperava obter e os que de fato foram obtidos. Para o comprimento, este efeito não é tão evidenciado devido a quantidade de pixels da estrutura. Entretanto, quando se compara a largura, esta pequena variação torna-se bastante significativa, uma vez que praticamente triplica o valor esperado.

Sob o ponto de vista experimental, uma possível explicação seria um problema no sistema de varredura, gerando um deslocamento residual sistemático do feixe na direção vertical quando ele muda para um pixel adjacente.

Sob o ponto de vista de processos fundamentais, esse efeito poderia estar relacionado com a deposição de energia do feixe sobre os elétrons além do limite de dimensões do feixe. Neste caso, não é só a região que o feixe atinge que sofre um aumento de energia. Para materiais condutores essa energia é rapidamente dissipada através da emissão de *plasmons*. No entanto, para materiais isolantes (que é o caso dos polímeros), essa energia se mantém armazenada na nuvem eletrônica por mais tempo, podendo ser transferida para os núcleos, causando a ejeção de átomos e moléculas. Com a nuvem eletrônica excitada, ocorre também o processo de polarização, acarretando o fenômeno da explosão coulombiana, que também resulta em quebra e ejeção de moléculas⁹⁴. Uma vez que ocorre sobreposição do feixe durante a estruturação da linha

de 1 x 100 pixels (figura 4.9), esse efeito de deposição de energia é mais pronunciado na direção da largura da estrutura. Por outro lado, esse efeito é menos pronunciado na direção do comprimento da estrutura, uma vez que o movimento do feixe ocorre na direção horizontal, fazendo com que as bordas do pixel nesse sentido sejam também irradiadas diretamente com íons quando o feixe é mudado para o próximo pixel.

5.2.2 Efeito do Ataque Químico

Em geral, a remoção do material modificado na microestruturação é realizada em um procedimento pós-irradiação através da ação de um agente químico. Esse processo é conhecido como *etching*, e age preferencialmente nas zonas modificadas pela passagem do feixe iônico. A quantidade de material removido depende de diversos parâmetros como a concentração da solução química utilizada, a temperatura na qual a solução se encontra e o tempo de ataque químico.

O estudo referente ao efeito do ataque químico no processo de estruturação foi realizado com o intuito de determinar as condições ótimas de ataque e analisar o crescimento das dimensões laterais da estrutura, bem como as mudanças estruturais do polímero após longos tempos de exposição em solução corrosiva. Isso permite verificar a velocidade na qual ocorre a abertura da estrutura (i.e. o tempo no qual surge uma fenda ou cavidade através da estrutura) e a velocidade de crescimento das suas dimensões medida após a abertura da cavidade. Além disso, pode-se obter a taxa de corrosão da porção do polímero que não foi irradiado.

As velocidades de abertura e crescimento da estrutura foram estudadas de forma sistemática neste trabalho. Esses parâmetros foram investigados para dois tipos de padrões: duas linhas com 100 pixels cada e separadas por 20 pixels; e uma linha com 100 pixels. As amostras foram irradiadas com um feixe de prótons de 3 MeV e fluência de 6×10^{15} H⁺/cm², que representa uma carga acumulada de aproximadamente 65 nC/pixel. As condições de irradiação mantiveram-se constantes durante todos os experimentos. O tempo de ataque químico variou entre 5 e 60 minutos para as amostras estruturadas conforme o padrão de duas linhas e entre 1 e 60 minutos para o padrão de 1 linha. Os resultados foram analisados por MEV e STIM.

Para verificar a profundidade das estruturas através da técnica de MEV, as amostras foram anguladas, conforme esquematizado na figura 5.6. Assim, para sabermos a projeção das paredes da estrutura, foi realizada uma correção dos valores em função do ângulo de inclinação da amostra seguindo a equação,

$$\text{Profundidade} = \frac{\text{valor medido}}{\text{sen } \theta}.$$

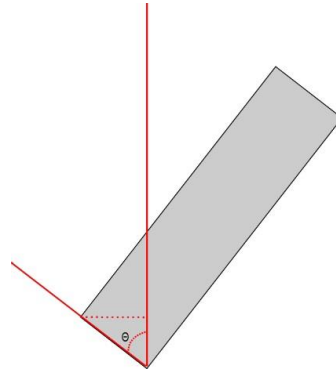


Figura 5.6: Esquema representando a angulação da amostra para a visualização da parede interna da estrutura. O ângulo utilizado na medida é representado por θ e a linha pontilhada representa a projeção da parede interna da figura.

As figuras 5.7 e 5.8 ilustram as imagens de MEV das amostras irradiadas conforme o padrão de duas e uma linha respectivamente, e atacadas com diferentes tempos. Para realização das medidas de profundidade, em ambos os casos, as amostras foram anguladas a 52° e 60° em relação ao detector.

Comumente, associa-se o processo de abertura e crescimento das dimensões da estrutura com valores de velocidade de corrosão⁹⁵. São comumente observados dois regimes de velocidade. Um bastante alto, da ordem de dezenas de micrômetros por minuto e outro mais lento, da ordem de dezenas de nanômetros por minuto. O alto regime de velocidade se refere à velocidade no qual ocorre a total dissolução da zona moificada pela ação do feixe (velocidade de abertura). Já os valores de velocidade mais baixos, são referentes à velocidade crescimento da estrutura, ou ainda, alargamento da zona removida preferencialmente⁹⁶.

Neste trabalho, três velocidades serão analisadas: V_C , V_L e V_B . V_C e V_L referem-se às velocidades de abertura para o comprimento e a largura da estrutura, enquanto

que V_B é alusiva à velocidade de remoção da parte do polímero que não foi irradiada. A obtenção dos valores de velocidade em todos os casos pode ser obtida através do ajuste dos pontos de uma reta para cada um dos regimes observados. Para a estimativa de V_C e V_L , os pontos utilizados são referentes ao início do processo (tempo zero) e ao ponto onde a abertura ocorre (5 minutos para a estrutura de duas linhas e 1 minuto para a estrutura de uma linha). Para determinação de V_B , foram consideradas as medidas do crescimento das dimensões laterais e a redução da espessura do polímero e, portanto, esta grandeza será subdividida em V_{Bc} (velocidade de crescimento na direção do comprimento), V_{Bl} (velocidade de crescimento na direção da largura) e V_{Bz} (velocidade redução da espessura).

As velocidades que se referem à abertura da estrutura dependem de parâmetros adicionais às condições de ataque, tais como transferência de energia ao longo da trajetória do íon⁹⁷⁻¹⁰⁰ e seletividade do material ao ataque após a irradiação. Já V_B depende basicamente do material, da composição da solução de ataque e da temperatura do mesmo¹⁰⁰.

Tendo em vista que tanto o crescimento, nas direções do comprimento e da largura, como a redução da espessura são decorrentes do ataque químico atuando em dois lados da mesma estrutura simultaneamente, os valores da velocidade de ataque V_B correspondem à metade do coeficiente linear das retas ajustadas.

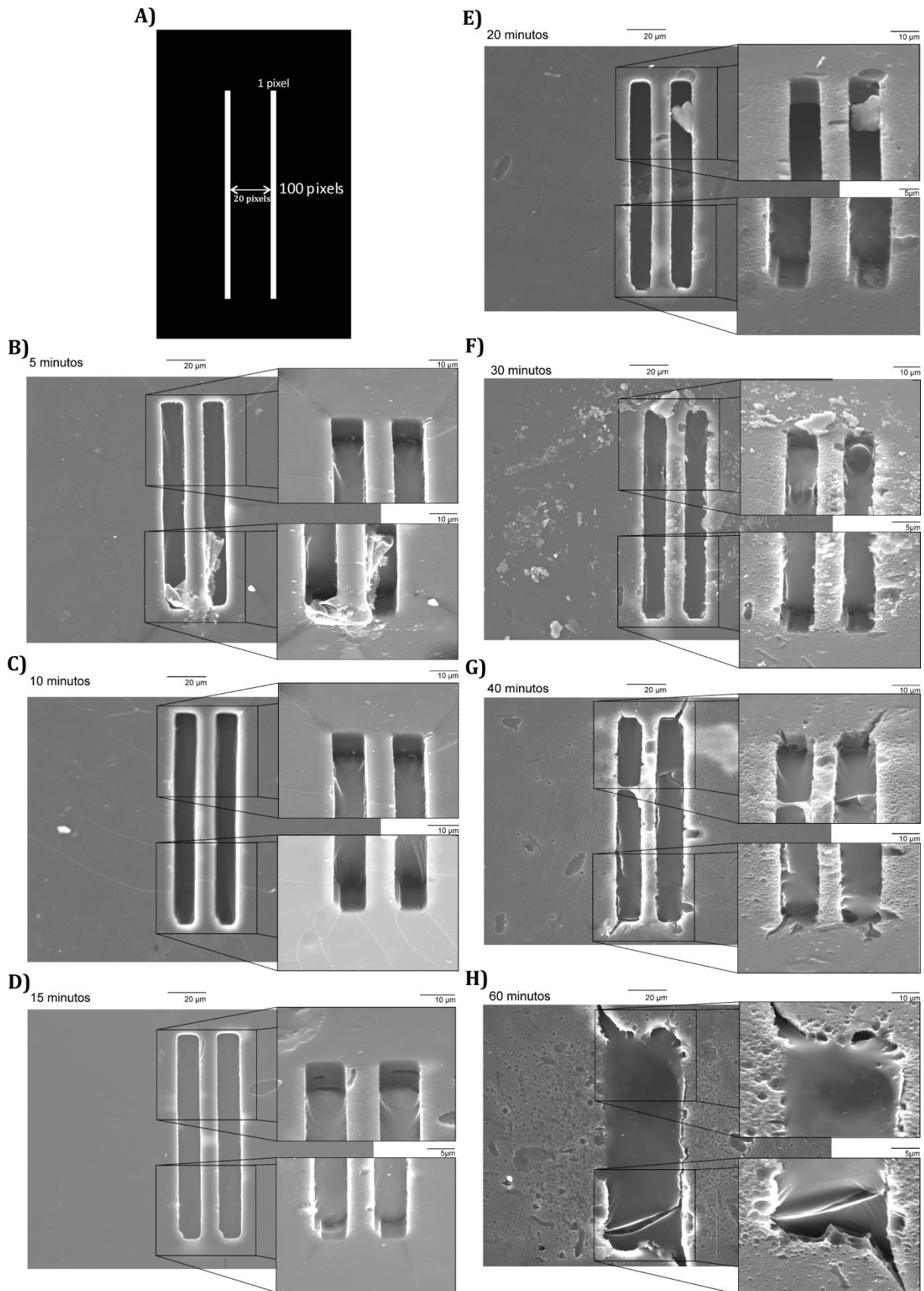


Figura 5.7: Imagens de MEV de amostras estruturadas por duas linhas, conforme padrão apresentado em (A) e atacadas durante (B) 5 min., (C) 10 min., (D) 15 min., (E) 20 min., (F) 30 min., (G) 40 min., e (H) 60 minutos. Para cada imagem é apresentada uma ampliação das extremidades que foram anguladas a 52° para medição da altura das paredes internas da estrutura.

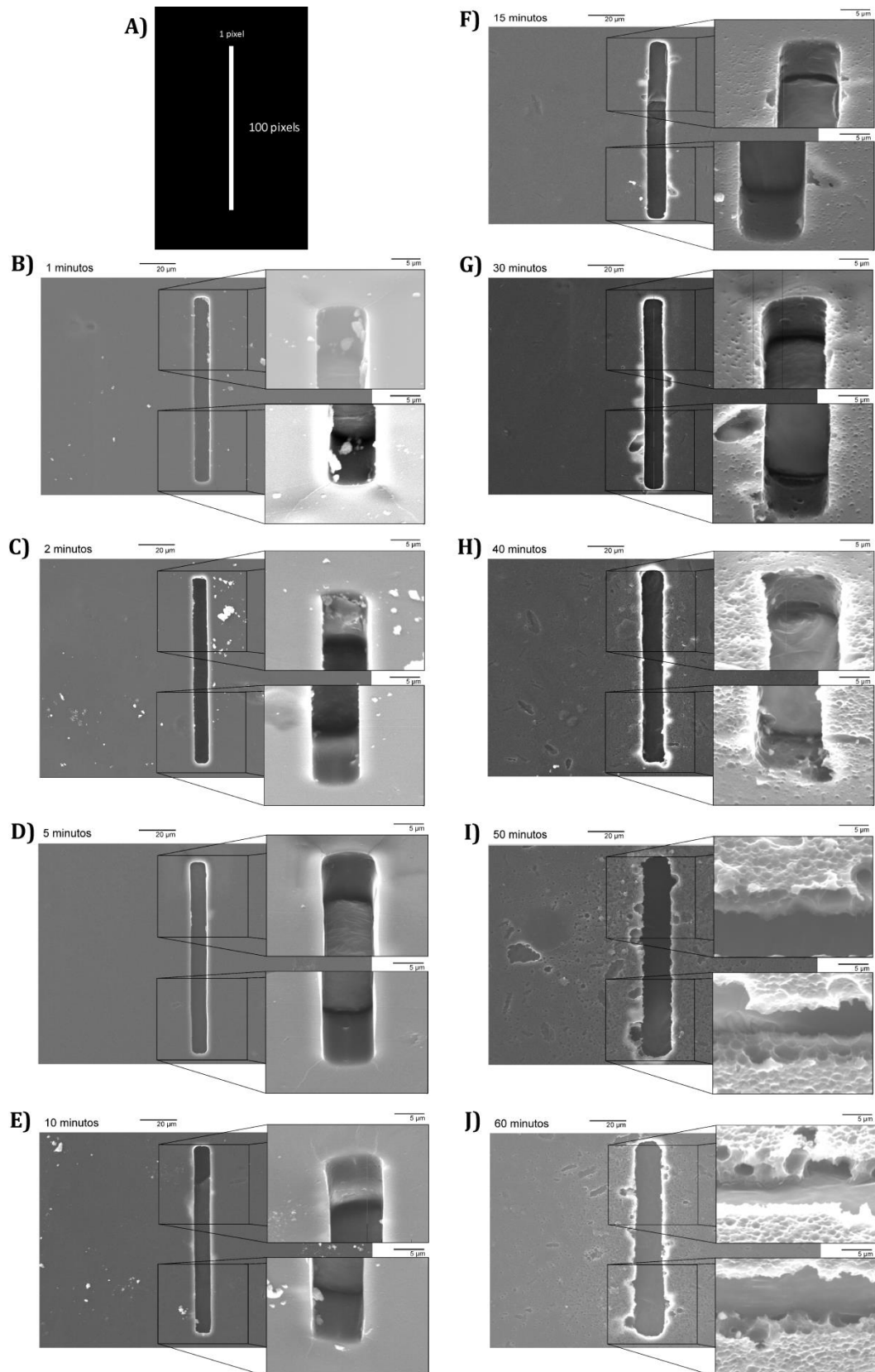


Figura 5.8: Imagens de MEV de amostras estruturadas seguindo o padrão de uma linha mostrado em (A). As demais imagens referem-se às amostras atacadas durante (B) 1 min., (C) 2 min., (D) 5 min., (E) 10 min., (F) 15 min., (G) 30 min., (H) 40 min., (I) 50 min., e (J) 60 minutos. Para cada imagem é apresentada uma ampliação das extremidades que foram anguladas a 60° para medição da altura das paredes internas da estrutura.

Os gráficos referentes às medidas de comprimento e largura das estruturas de duas e uma linha são apresentados nas figuras 5.9, 5.10, 5.11 e 5.12, respectivamente.

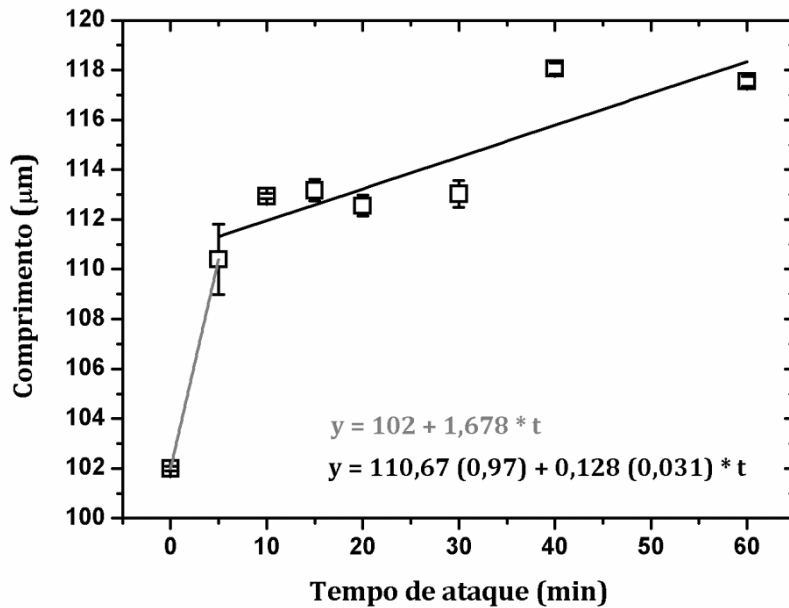


Figura 5.9: Valores do comprimento das estruturas criadas pela incidência de $6 \times 10^{15} \text{ H}^+/\text{cm}^2$ com 3 MeV de energia segundo o padrão de duas linhas e atacadas em tempos entre 0 e 60 minutos, obtidos através das técnicas de MEV.

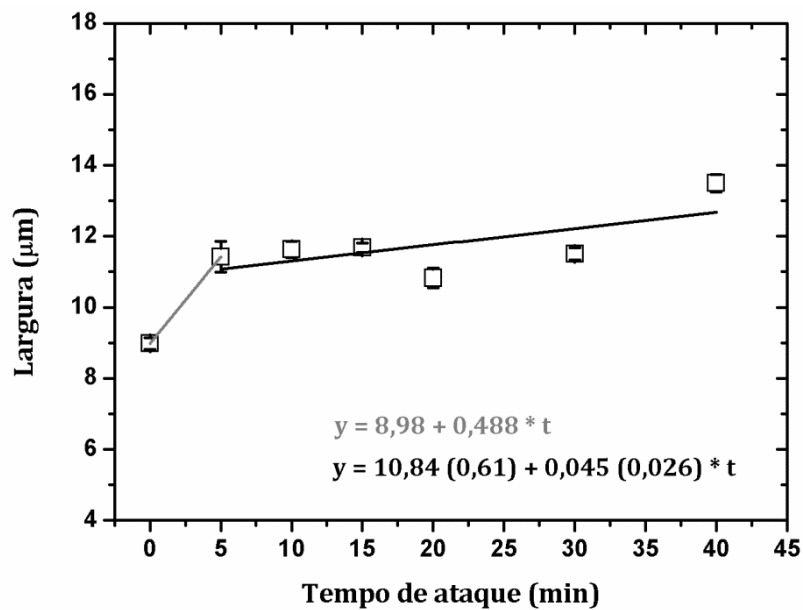


Figura 5.10: Valores do largura das estruturas criadas pela incidência de $6 \times 10^{15} \text{ H}^+/\text{cm}^2$ com 3 MeV de energia segundo o padrão de duas linhas e atacadas em tempos entre 0 e 60 minutos, obtidos através das técnicas de MEV.

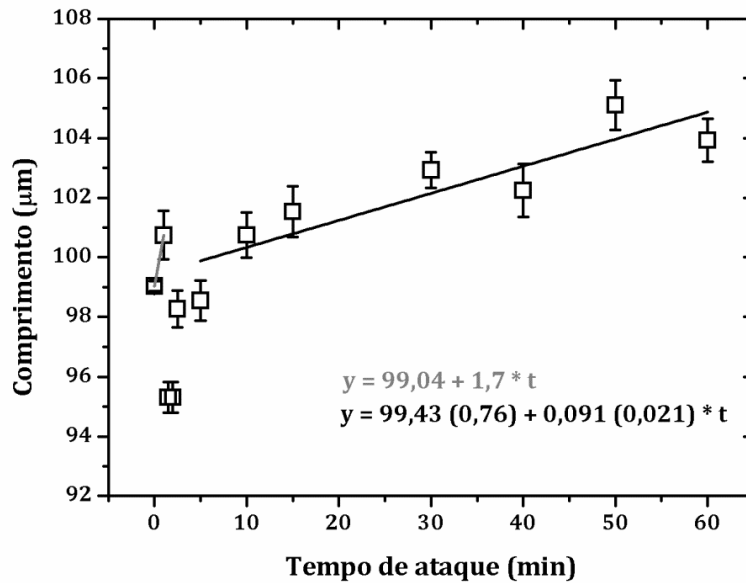


Figura 5.11: Valores do comprimento das estruturas criadas pela incidência de $6 \times 10^{15} \text{ H}^+/\text{cm}^2$ com 3 MeV de energia segundo o padrão de uma linha e atacadas em tempos entre 0 e 60 minutos, obtidos através das técnicas de MEV.

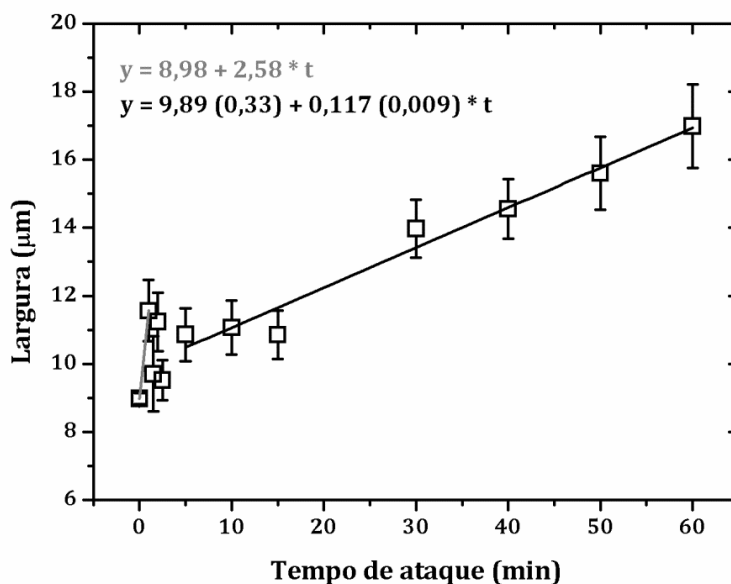


Figura 5.12: Valores da largura das estruturas criadas pela incidência de $6 \times 10^{15} \text{ H}^+/\text{cm}^2$ com 3 MeV de energia segundo o padrão de uma linha e atacadas em tempos entre 0 e 60 minutos, obtidos através das técnicas de MEV.

Uma estimativa relativamente grosseira dos valores de V_C e V_L pode ser obtida através dos gráficos contidos nas figuras 5.9 - 5.12. O V_C obtido para as amostras de duas linhas foi de 1678 nm/min., enquanto que para as amostras de uma linha foi de 1701 nm/min. Por outro lado, o V_L obtido para duas linhas foi de 488 nm/min, enquanto que, para uma linha, o valor observado foi de 2580 nm/min.

A evolução temporal do crescimento das estruturas pode ser obtida a partir das figuras 5.9 – 5.12 através do ajuste para os pontos a partir de 5 minutos para ambas as estruturas. Os valores obtidos para V_{Bc} foram de 64 ± 15 nm/min e 45 ± 11 nm/min para o caso de duas linhas e uma linha respectivamente. V_{B_l} apresentou valores de 23 ± 4 nm/min para as amostras de duas linhas e 59 ± 5 nm/min para as amostras de uma linha. Esses resultados indicam que a velocidade de crescimento na direção do comprimento das estruturas de uma e duas linhas são compatíveis. Porém, ocorre uma mudança de comportamento das velocidades de crescimento da largura quando se trata de uma única estrutura ou de duas estruturas. Em particular, a velocidade V_{B_l} para duas estruturas adjacentes é basicamente um terço daquela observada para uma única linha. Essa diferença pode estar relacionada à efeitos de deposição de energia do feixe de íons em um isolante como discutido na seção 5.2.1. Neste caso, tanto o efeito de superposição do feixe de íons em pixels adjacentes como a deposição de energia maior em uma região relativamente pequena do polímero (no caso de duas linhas) poderiam causar mudanças estruturais no polímero, podendo alterar as velocidades de maneira não desprezível.

As figuras 5.13 e 5.14 apresentam os gráficos de espessura para as amostras de duas e uma linha, respectivamente.

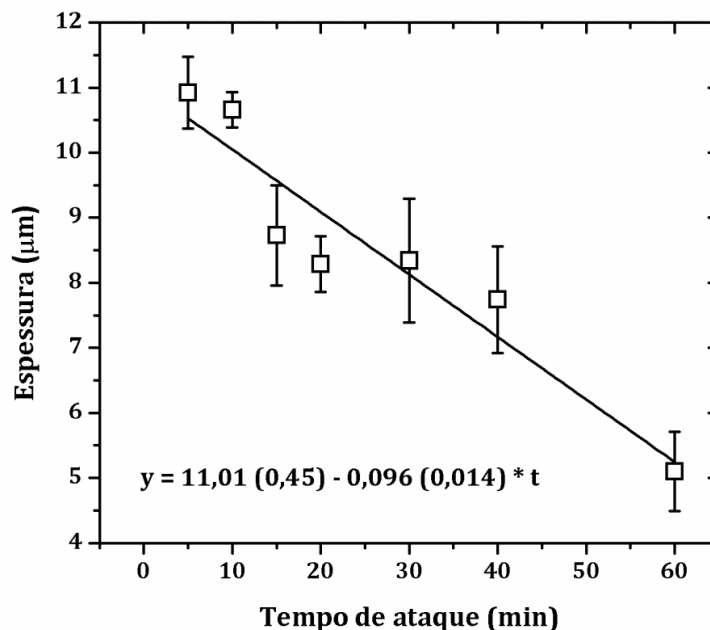


Figura 5.13: Valores da espessura das estruturas criadas pela incidência de 6×10^{15} H^+ /cm² com 3 MeV de energia segundo o padrão de duas linhas e atacadas em tempos entre 5 e 60 minutos, obtidos através das técnicas de MEV.

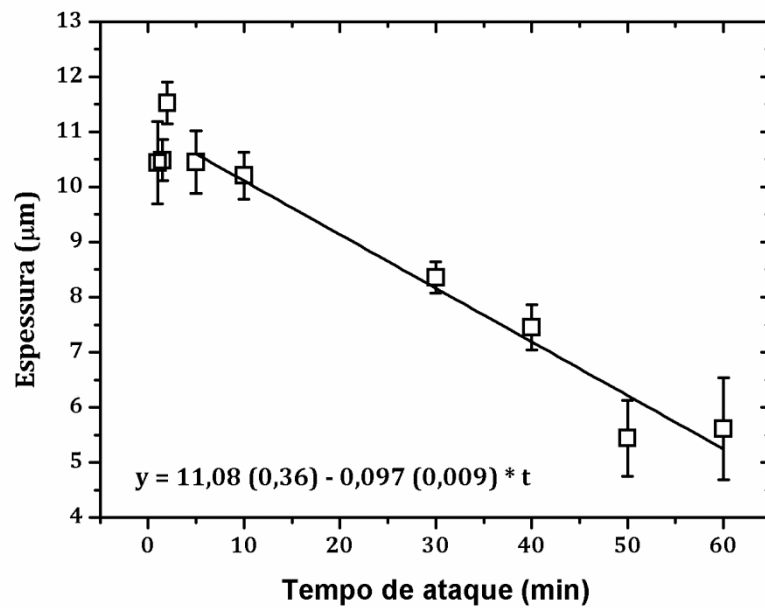


Figura 5.14: Valores da espessura das estruturas criadas pela incidência de $6 \times 10^{15} \text{ H}^+/\text{cm}^2$ com 3 MeV de energia segundo o padrão de uma linha e atacadas em tempos entre 1 e 60 minutos, obtidos através das técnicas de MEV.

A partir dos gráficos da espessura foi possível obter os valores de V_{Bz} , que foram de $48 \pm 7 \text{ nm/min}$ e $49 \pm 5 \text{ nm/min}$ para as amostras de duas linhas e uma linha, respectivamente.

Para explorar as capacidades analíticas do sistema de microfioxe de íons, as amostras de duas e uma linha também foram submetidas à análise por STIM, utilizando dois detectores diferentes: um de diodo-pin e outro de barreira de superfície. As figuras 5.15 e 5.16 apresentam mosaicos mostrando os mapas referentes aos intervalos de energias representados nos espectros de STIM.

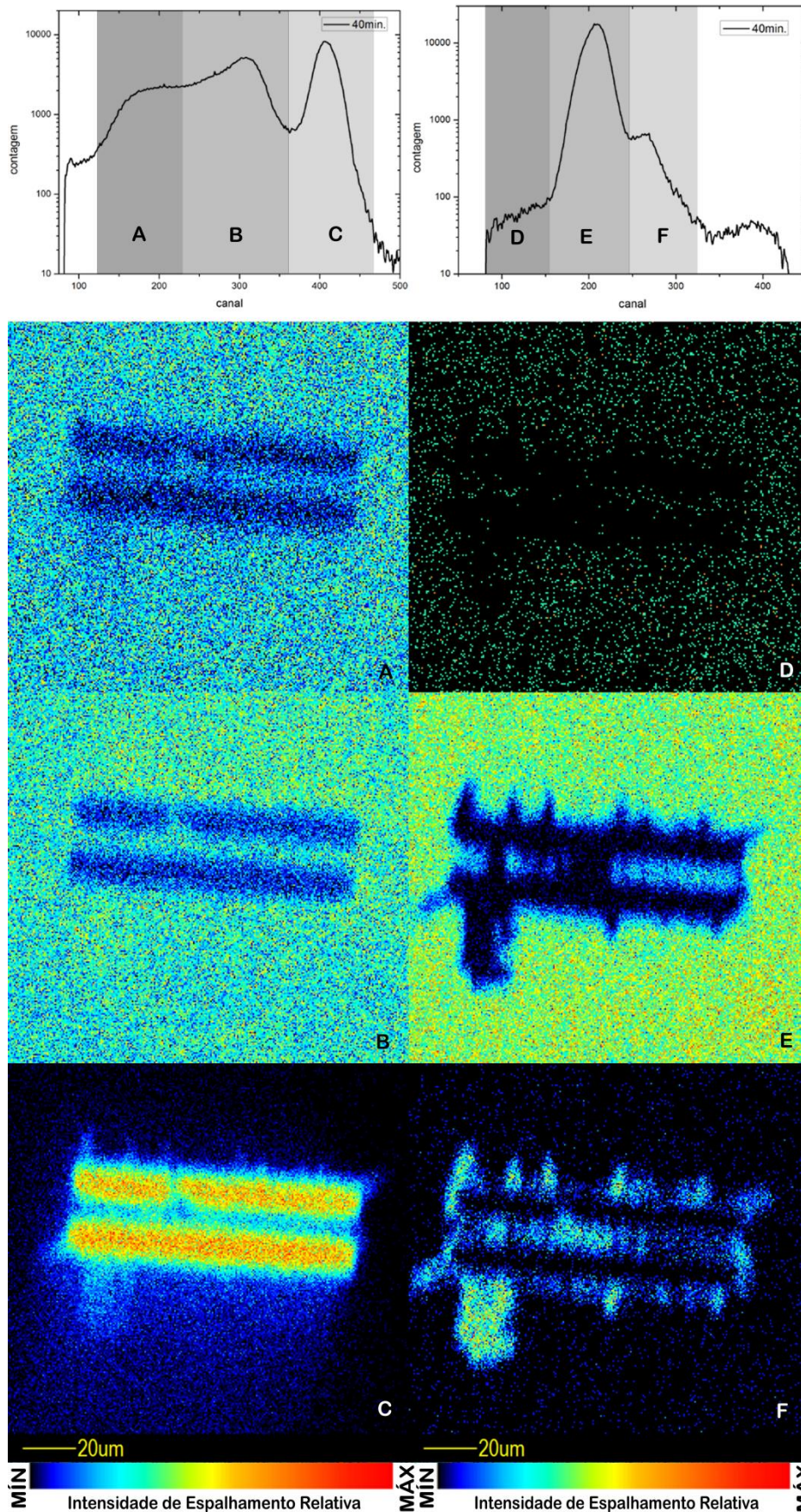


Figura 5.15: Espectros de energia de STIM *on-axis* (painéis da esquerda) e *off-axis* (painéis da direita) para amostra submetida a 40 minutos de ataque e os mapas referentes às regiões delimitadas nos gráficos (A, B, C, D, E e F). Os espectros foram obtidos com um detector diodo-pin.

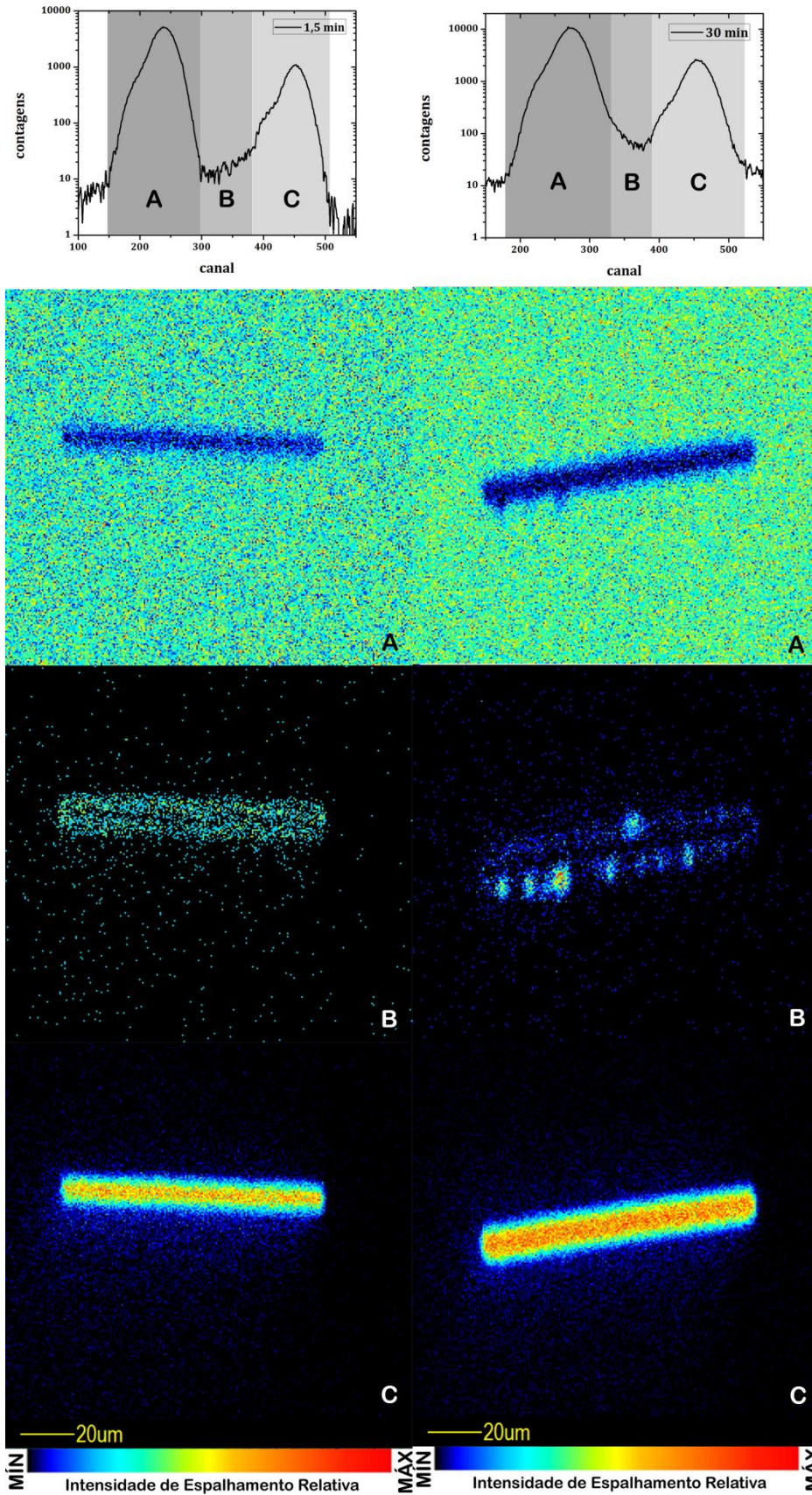


Figura 5.16: Espectros de energia de STIM *on-axis* para amostra submetida a 1,5 minutos (painéis da esquerda) e a 40 minutos (painéis da direita) de ataque e os mapas referentes às regiões delimitadas nos gráficos (A, B e C). Os espectros foram obtidos com um detector de barreira de superfície.

Para as amostras de duas linhas (figura 5.15), em que as medidas foram realizadas com um detector de diodo-pin, observa-se que as medidas de STIM *off-axis* apresentam estruturas não perceptíveis através das medidas de MEV e STIM *on-axis*. No entanto, ao utilizar um detector de barreira de superfície cuja resolução em energia é maior, as informações de STIM *on-axis* (figura 5.16) também revelam estruturas mais detalhadas da amostra. Devido a esse fato, o detector diodo-pin foi substituído por um do tipo barreira de superfície e somente resultados na configuração *on-axis* com esse detector foram considerados. A seguir, nas figuras 5.17e 5.18 são apresentados os gráficos do aumento do comprimento e da largura das estruturas irradiadas em função do tempo de ataque químico para uma estrutura de uma linha analisados por STIM.

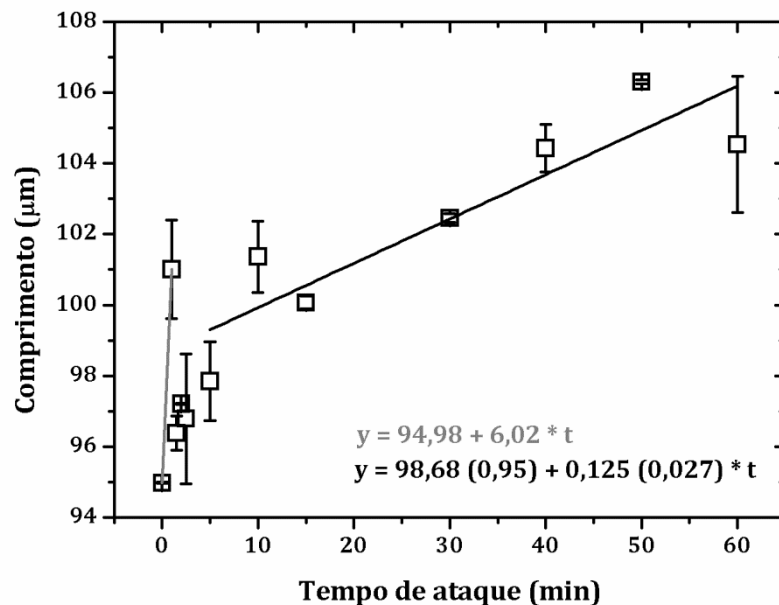


Figura 5.17: Valores do comprimento das estruturas criadas pela incidência de $6 \times 10^{15} \text{ H}^+/\text{cm}^2$ com 3 MeV de energia segundo o padrão de uma linha e atacadas em tempos entre 0 e 60 minutos, obtidos através da técnica de STIM *on-axis* utilizando um detector de barreira de superfície.

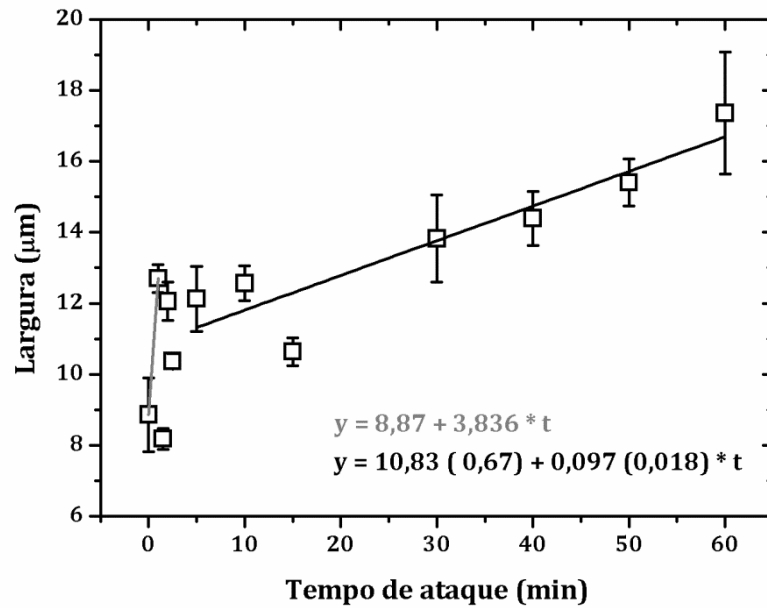


Figura 5.18: Valores da largura das estruturas criadas pela incidência de $6 \times 10^{15} \text{ H}^+/\text{cm}^2$ com 3 MeV de energia segundo o padrão de uma linha e atacadas em tempos entre 0 e 60 minutos, obtidos através da técnica de STIM *on-axis* utilizando um detector de barreira de superfície.

Os valores de V_c e V_L estimados dos gráficos de comprimento e largura a partir da técnica STIM foram de 6024 nm/min e 3836 nm/min, respectivamente. Os valores de V_{Bc} e V_{Bf} foram obtidos através da inclinação das retas ajustadas. V_{Bc} apresentou um valor de $63 \pm 13 \text{ nm/min}$, enquanto que V_{Bf} foi de $49 \pm 9 \text{ nm/min}$. Tais valores são compatíveis com os resultados obtidos utilizando-se a técnica MEV.

Como exemplo de espectro em energia obtidos por STIM *on-axis*, apresentamos na figura 5.19 os resultados obtidos com o detector de barreira de superfície para uma estrutura de duas linhas. O pico 1, localizado em canais menores, representa a energia transmitida dos íons que atravessam a zona não irradiada do PET, enquanto que o pico 2 (localizado em canais maiores) se refere a energia transmitida pela passagem dos íons na zona irradiada que formou um buraco, conforme explicado na seção 4.5.2.2.

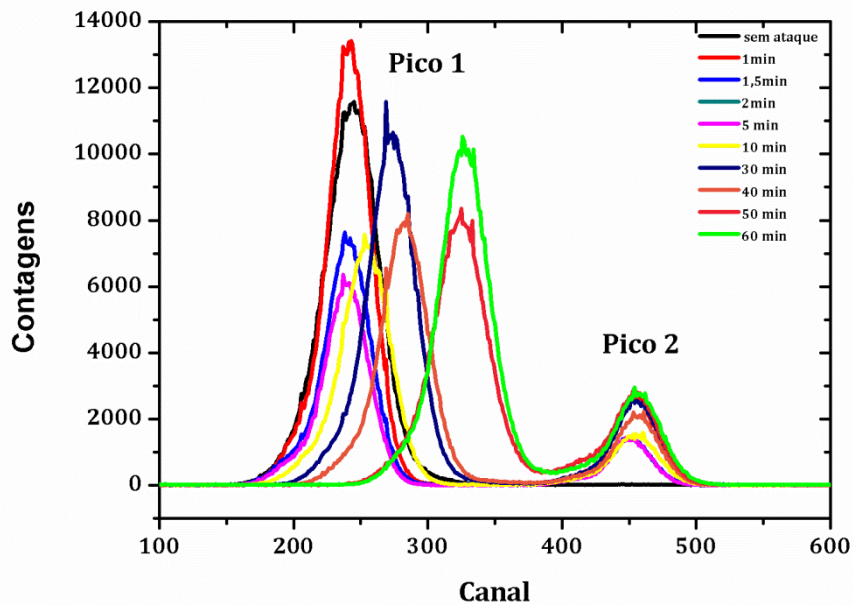


Figura 5.19: Espectros obtidos pela técnica de STIM *on-axis* para as estruturas de uma linha.

Observando-se a localização dos picos 1 e 2 dos espectros de STIM, percebemos que os picos 2 permanecem aproximadamente no mesmo canal, indicando que não existe perda de energia pela passagem do feixe na zona irradiada. Essa evidência permite concluir que mesmo para os baixos tempos de ataque, toda a zona modificada pela ação direta do feixe já foi removida. Porém o deslocamento dos picos 1 para canais de maior energia, indicam que a espessura do polímero esteja sendo reduzida a medida que se aumenta o tempo de ataque, o que causa uma menor perda de energia do íon durante sua passagem.

Para poder estimar de forma quantitativa a redução de espessura do polímero em função do tempo de ataque, folhas virgens de PET com diferentes espessuras foram medidas por STIM. Para o ajuste do pico, conforme exemplificado na figura 5.20, e a precisa determinação do canal correspondente a cada espessura de PET, os picos do espectro de STIM foram ajustados utilizando a combinação das funções gaussiana, degrau, degrau truncada e exponencial, descritas abaixo¹⁰¹:

$$G(x) = Hg * \exp\left[\frac{-(x-xc)}{\sigma*\sqrt{2}}\right] \quad \text{Função Gaussiana}$$

$$S(x) = 0,5 * Hs * \operatorname{erfc}\left(\frac{x-xc}{\sigma*\sqrt{2}}\right) \quad \text{Função Degrau}$$

$$TS(x) = 0,5 * H_{TS} * \left[\operatorname{erfc} \left(\frac{x-xc}{\sigma*\sqrt{2}} \right) - \operatorname{erfc} \left(\frac{x-xt}{\sigma*\sqrt{2}} \right) \right]$$

Função Degrau Truncada

$$D(x) = 0,5 * Hd * \exp \left(\frac{x-xc}{\beta} \right) * \operatorname{erfc} \left(\frac{x-xc}{\sigma*\sqrt{2}} + \frac{\sigma}{\beta*\sqrt{2}} \right)$$

Função Exponencial

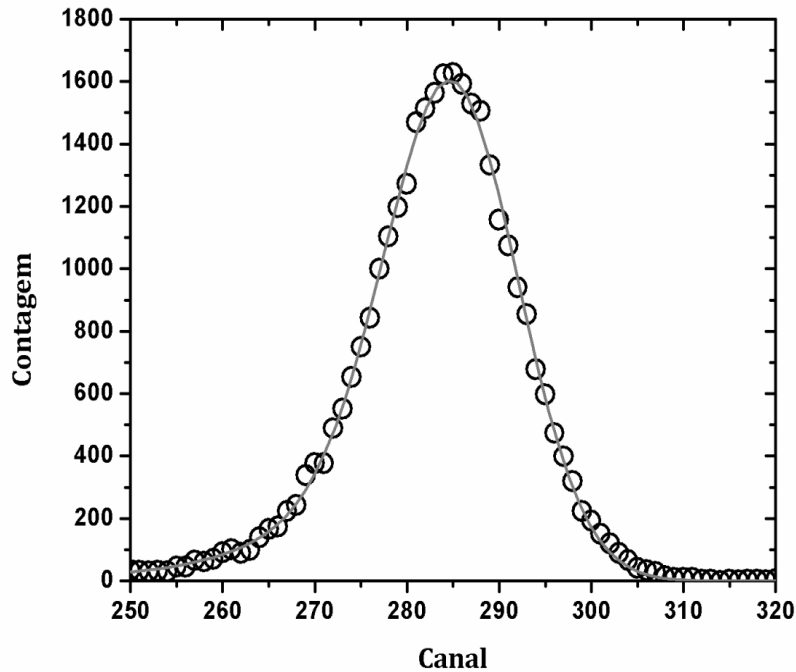


Figura 5.20

Figura 5.20::Ajuste de espectro de polímero de espessura de 8µm para calibração em espessura

Assim, uma curva de calibração foi construída para folhas virgens de PET utilizando a técnica STIM com o detector de barreira de superfície, como mostra a figura 5.21.

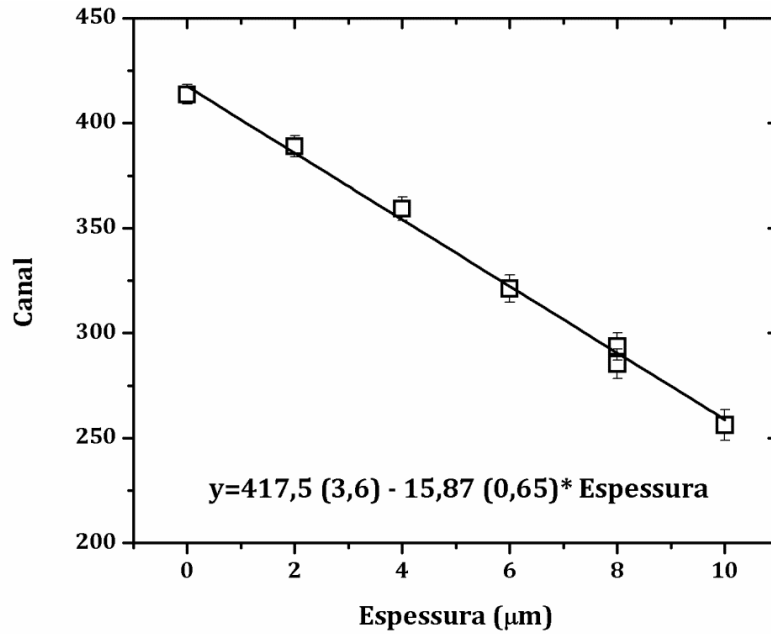


Figura 5.21: Curva de calibração de espessura para o detector de barreira de superfície, baseada na posição (em canal) do pico referente a diferentes espessuras de PET e seus respectivos desvios.

A partir desse processo de análise de dados, foi possível obter-se gráficos relacionando a espessura em função do tempo de ataque químico. Um exemplo é mostrado na figura 5.22.

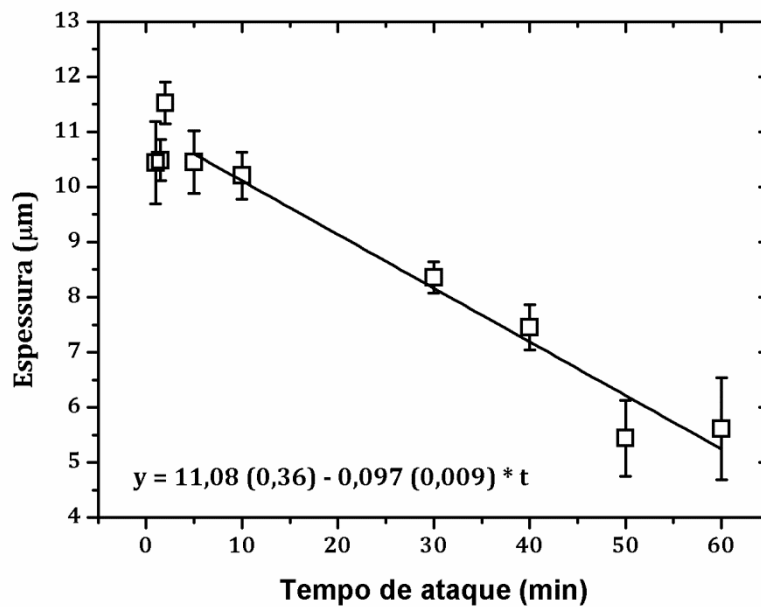


Figura 5.22: Redução de espessura do PET estruturado segundo o padrão uma linha, irradiada com $6 \times 10^{15} \text{ H}^+/\text{cm}^2$ à 3 MeV energia e atacada durante tempos entre 0 e 60 minutos.

O valor de V_{Bz} obtido por STIM para as amostras de uma linha foi de 48 ± 5 nm/min. Esses valores estão compatíveis com as medidas realizadas por MEV.

Observando as figuras 5.7 e 5.8, podemos perceber claramente que à medida que o tempo de ataque aumenta, a superfície do polímero começa a apresentar uma maior rugosidade, quando comparada com tempos de ataque menores. Esta tendência torna-se cada vez mais acentuada à medida que o tempo de corrosão aumenta e também é tomada como um indicativo de que a redução da espessura ocorre mais pronunciadamente para tempos de ataques mais longos.

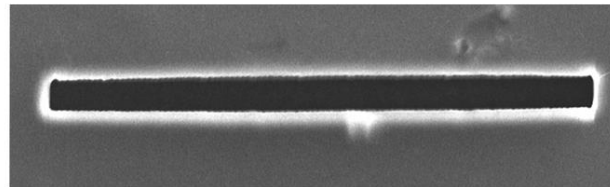
Comparando-se as técnicas de MEV e STIM, nota-se que para os baixos tempos de ataque químico há uma grande semelhança entre as estruturas fabricadas. No entanto, para tempos de ataque a partir de 20 minutos a técnica de STIM permite verificar a existência de estruturas internas no polímero que possuem uma perda de energia intermediária entre os picos 1 e 2. Essas estruturas, semelhante a cavernas, crescem no sentido transversal às estruturas de linhas e, provavelmente tenham sido originadas devido aos fenômenos térmicos produzidos pelo excesso de calor durante a irradiação. Essas zonas mais danificadas são mais facilmente sensibilizadas e degradadas do que o restante do volume, podendo expandir-se com mais facilidade.

5.2.3 Efeito da Fluência

Nesse trabalho, a realização do estudo sobre a fluência de íons irradiados no PET teve como principal objetivo estimar um valor ótimo para a fabricação de estruturas utilizando um tempo de ataque que fosse suficientemente rápido, de forma a tornar o processo eficiente e reprodutível.

Para realização deste estudo, películas de PET foram irradiadas com um feixe de H^+ com 2,2 MeV, utilizando fluências que variaram entre 1×10^{11} e 6×10^{15} H^+/cm^2 . Tempos de ataque entre 2 e 60 minutos foram investigados para cada dose fixada. Em especial, para fluências de 6×10^{15} , 1×10^{15} , 6×10^{14} , 1×10^{14} e 6×10^{13} H^+/cm^2 , tempos de 0,75 e 1 minuto também foram averiguados.

A abertura da estrutura ocorre de forma gradual e depende fortemente do tempo de ataque e da fluência utilizada durante a irradiação. Neste trabalho, chamaremos de “tempo de abertura total”, o tempo mínimo necessário para que todo o material modificado pela ação direta do feixe tenha sido removido do interior da estrutura, conforme ilustra o exemplo da figura 5.23.



10 um

Figura 5.23:Exemplo que ilustra como deve estar a estrutura para que a denominação de “tempo de abertura total” seja utilizado.

A figura 5.24 apresenta um gráfico onde se relaciona o tempo de abertura total e a fluência dos íons. Nesse gráfico, nota-se a presença de 3 regiões distintas, diferenciadas pela parte sombreada da figura. Para cada região estão vinculadas as imagens de MEV das estruturas correspondentes.

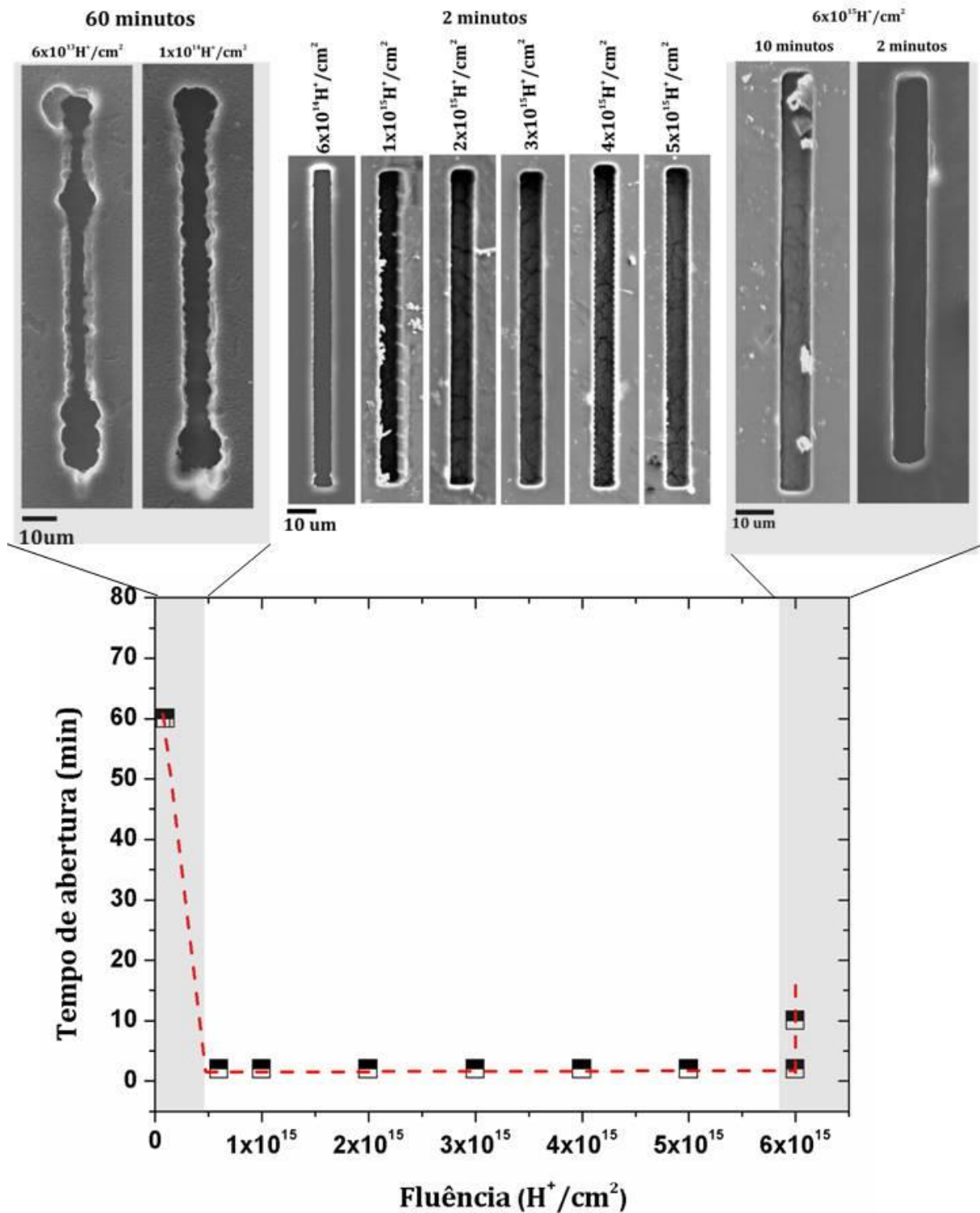


Figura 5.24: Gráfico relacionando o tempo de abertura total das estruturas e a fluência de irradiação. São diferenciadas três regiões que apresentam comportamentos distintos. Vinculadas a cada tipo de comportamento, encontram-se as imagens de MEV das estruturas correspondentes.

Analisando o gráfico no sentido da direita para esquerda encontra-se, para uma fluência de $6 \times 10^{15} \text{ H}^+/\text{cm}^2$, tempos diferentes para a abertura da estrutura. Esses dois tempos referem-se a experimentos idênticos que apresentaram resultados distintos, como pode ser visto com mais detalhes na figura 5.25.

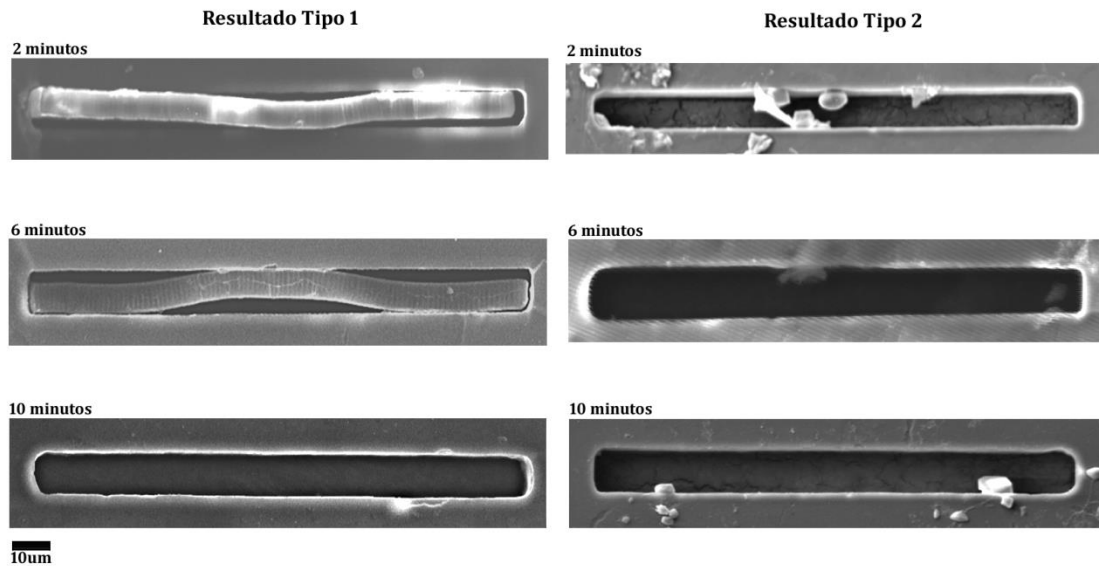


Figura 5.25: Imagens de MEV ilustrando o processo de remoção de material das linhas estruturadas utilizando 6×10^{15} íons/ cm^2 de H^+ a 2,2 MeV de energia para dois resultados distintos.

Para os resultados do tipo 1, notou-se a presença de um bloco retangular de material modificado, preso a pontos isolados da estrutura (denominados de pontos de apoio), conforme pode ser visualizado na figura 5.26. Neste caso, assim como nos demais, foi sugerido que o tempo de ataque necessário para que ocorresse a remoção total de material, fosse o tempo no qual não houvesse qualquer indicio de material mantido preso pelos pontos de apoio.

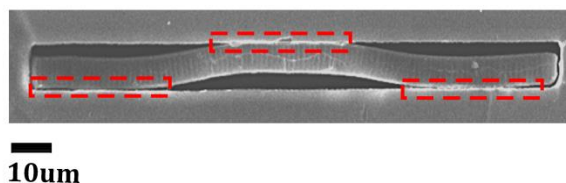


Figura 5.26: Imagem de MEV, ilustrando os pontos isolados que prendem o material na parte lateral da estrutura.

A existência de material modificado e preso por pontos de apoio no interior da estrutura pode estar relacionada à existência de pontos locais de reticulação provenientes do processo de irradiação, causada devido às sobreposições do feixe,

conforme descrito anteriormente na figura 4.9. Além disso, esse resultado sugere que para fluências mais elevadas, a retirada de material ocorre em blocos.

Entretanto, para as mesmas condições experimentais, essa tendência não foi observada em outros resultados obtidos. Na maioria dos casos, os resultados obtidos foram do tipo 2 (figura 5.25), ou seja, o tempo necessário de remoção total foi de apenas 2 minutos. De fato, verificou-se que em aproximadamente 70 % das estruturas, não foi observado a presença de material preso aos pontos de apoio. Essa verificação nos leva a crer que, na realidade, essa evidência trata-se de um processo puramente estatístico, podendo estar relacionado a fatores relativos ao processo de ataque químico como, por exemplo, o processo de agitação magnética responsável pela homogeneização da solução.

O segundo tipo de comportamento, observado no gráfico da figura 5.24, refere-se às fluências entre 6×10^{14} e 1×10^{15} H^+/cm^2 . Nesse intervalo, o processo de estruturação mostra-se bastante eficiente, visto que para tempos de ataque de 2 minutos, todo material modificado já havia sido removido da estrutura. Nesse mesmo intervalo de doses, tempos inferiores a 1 minuto apresentaram a mesma tendência.

Uma mudança brusca do comportamento é observado para fluências menores que 6×10^{14} H^+/cm^2 (i.e, 1×10^{14} H^+/cm^2). Tanto neste caso, como para a o caso da fluência de 6×10^{13} H^+/cm^2 , o tempo de ataque químico aumenta de forma acentuada, sendo necessários cerca de 60 minutos para remoção total de material na área estruturada. Esse fato, deve-se ao baixo índice de cisões que ocorrem nas cadeias poliméricas para baixas fluências de irradiação. Essa tendência inviabiliza o processo de estruturação para estas fluências.

As fluências inferiores à 6×10^{13} H^+/cm^2 , não apresentam quaisquer indícios de início de abertura da estrutura e/ou retirada de material, mesmo para tempos de 60 minutos, como mostra a figura 5.27. Nesta imagem é possível visualizar o processo de abertura gradual que ocorre para a fluência de 6×10^{13} H^+/cm^2 e a marcação causada pelo feixe para as demais fluências. No caso das fluências de 6×10^{11} e 1×10^{11} H^+/cm^2 , nem mesmo as marcações do feixe são observadas através de microscopia.

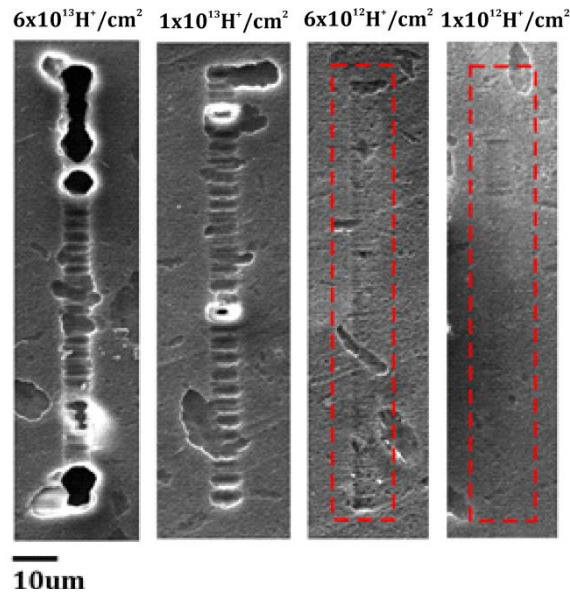


Figura 5.27: Imagens de MEV de polímeros irradiados com fluências entre 6×10^{13} e 1×10^{12} H^+/cm^2 submetidos a 60 minutos de ataque químico.

O crescimento da estrutura em função do tempo de ataque também foi estudado para cada fluência. A tabela 5.4 apresenta os valores das dimensões laterais para os diferentes tempos de ataque químico, enquanto que as figuras 5.28 e 5.29 mostram graficamente o aumento das dimensões e o ajuste dos pontos remetendo ao valor de V_B , para as três principais fluências estudadas (6×10^{15} , 1×10^{15} e 6×10^{14} H^+/cm^2).

Tabela 5.4: Valores de comprimento e largura obtidos por MEV, das linhas estruturadas com diferentes fluências e atacadas em tempos variados.

Tempo de ataque (min)	Comprimento (μm)			Largura (μm)		
	6×10^{15} H^+/cm^2	1×10^{15} H^+/cm^2	6×10^{14} H^+/cm^2	6×10^{15} H^+/cm^2	1×10^{15} H^+/cm^2	6×10^{14} H^+/cm^2
0,75	$93,66 \pm 0,16$	$97,19 \pm 0,16$	$97,46 \pm 0,06$	$8,93 \pm 0,04$	$5,81 \pm 0,25$	$5,91 \pm 0,27$
1	$99,13 \pm 0,36$	$99,15 \pm 0,05$	$99,15 \pm 0,06$	$7,6 \pm 0,09$	$5,32 \pm 0,09$	$5,34 \pm 0,07$
2	$97,57 \pm 0,45$	$98,04 \pm 0,24$	$98,11 \pm 0,05$	$7,26 \pm 0,14$	$5,85 \pm 0,05$	$5,4 \pm 0,09$
3	$96,33 \pm 0,44$	$96,72 \pm 0,09$	$96,72 \pm 0,09$	$7,62 \pm 0,55$	$5,59 \pm 0,19$	$5,57 \pm 0,06$
6	$88,28 \pm 0,19$	$105,24 \pm 0,23$	$98,34 \pm 0,09$	$7,46 \pm 0,10$	$5,62 \pm 0,13$	$4,96 \pm 0,19$
10	$100,39 \pm 0,25$	$96,16 \pm 0,12$	$95,77 \pm 0,10$	$8,43 \pm 0,07$	$6,6 \pm 0,20$	$5,81 \pm 0,13$
15	$103,15 \pm 0,23$	$100,8 \pm 0,35$	$99,51 \pm 0,11$	$8,65 \pm 0,45$	$6,82 \pm 0,13$	$6,56 \pm 0,02$
45	$96,1 \pm 0,60$	$98,35 \pm 0,13$	$99,23 \pm 0,45$	$13,37 \pm 0,37$	$10,24 \pm 0,14$	$9,13 \pm 0,48$
60	$108,57 \pm 2,40$	$103,5 \pm 1,37$	$102,00 \pm 2,37$	$18,6 \pm 0,64$	$13,98 \pm 0,51$	$12,95 \pm 0,54$

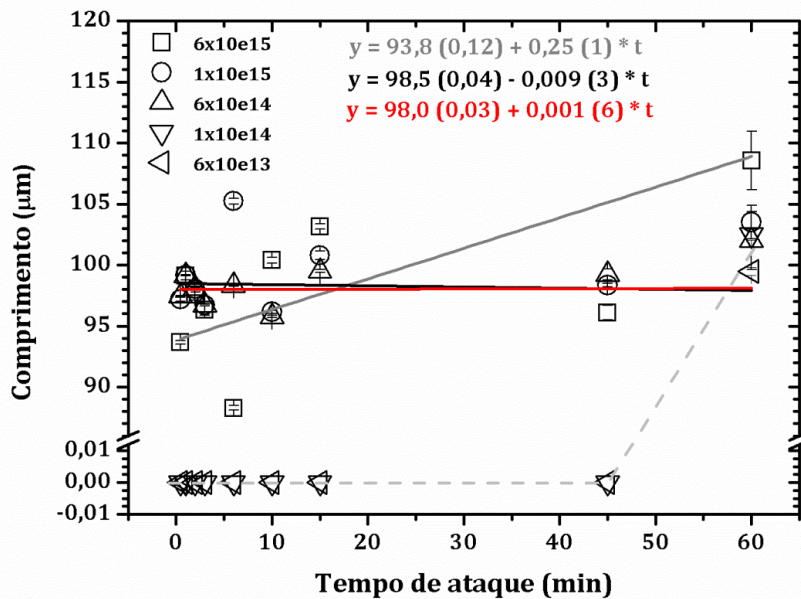


Figura 5.28: Comprimento das estruturas fabricadas pela incidência de H^+ com 3 MeV de energia, segundo o padrão de uma linha e com diferentes fluências. Os tempos de ataque variaram entre 0,75 e 60 minutos. As linhas contínuas representam o ajuste linear dos pontos (linha cinza: $6 \times 10^{15} H^+/cm^2$; linha preta: $1 \times 10^{15} H^+/cm^2$; linha vermelha: $6 \times 10^{14} H^+/cm^2$). A linha tracejada serve para guiar os olhos pelos pontos de menor fluência (6×10^{13} e $1 \times 10^{14} H^+/cm^2$).

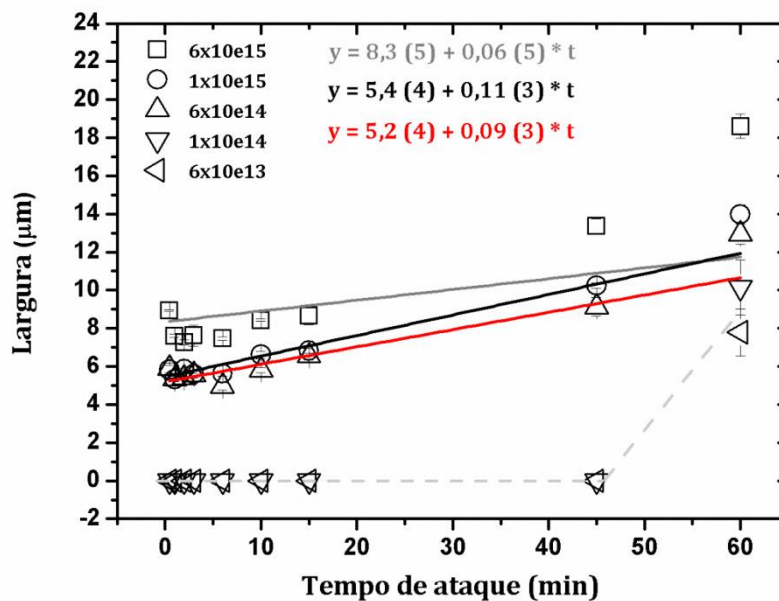


Figura 5.29: Largura das estruturas fabricadas pela incidência de H^+ com 3 MeV de energia, irradiados segundo o padrão de uma linha e com diferentes fluências. Os tempos de ataque variaram em tempos entre 0,75 e 60 minutos. As linhas contínuas representam o ajuste linear dos pontos (linha cinza: $6 \times 10^{15} H^+/cm^2$; linha preta: $1 \times 10^{15} H^+/cm^2$; linha vermelha: $6 \times 10^{14} H^+/cm^2$). A linha tracejada serve para guiar os olhos pelos pontos de menor fluência (6×10^{13} e $1 \times 10^{14} H^+/cm^2$).

De acordo com o gráfico do comprimento, nota-se que para a fluência de $6 \times 10^{15} H^+/cm^2$, o V_{Bc} ocorre de forma muito mais pronunciada do que para as demais fluências. Por outro lado, o valor de V_{Bc} observado para as outras duas fluências são

bastante semelhantes. Comparando-se V_{Bc} e V_{Bf} para a maior fluência, observa-se que V_{Bc} é muito maior do que V_{Bf} . A divergência entre os valores de V_{Bc} e V_{Bf} observados para o comprimento e largura das estruturas fabricadas através da irradiação de $6 \times 10^{15} \text{ H}^+/\text{cm}^2$ indica que a estrutura alarga anisotropicamente, como já foi discutido no estudo realizado sobre o tempo (item 5.2.2).

Com base nas verificações sobre o estudo da fluência, podemos concluir que a fluência ótima para estruturação com microfeixe de prótons é a de $6 \times 10^{14} \text{ H}^+/\text{cm}^2$, visto que é onde ocorre a associação de menor fluência irradiada e menor tempo de ataque. Além disso, essa fluência também é a que apresenta maior semelhança entre os valores de V_{Bc} e V_{Bf} , sugerindo um crescimento simétrico.

5.2.4 Estudo Efeito do Íon (H^+ e He^{++})

A estruturação de polímeros através de microfeixe de prótons já é bastante conhecida e tem sido amplamente estudada em diversas comunidades científicas, como foi discutido ao longo deste trabalho. Entretanto, não há relatos de estruturação de polímeros utilizando, ao invés de prótons, partículas alfa focalizadas.

Neste trabalho o processo de estruturação utilizando microfeixe de partículas α foi comparado com processo de estruturação por microfeixe de prótons. Amostras de PET foram irradiadas e atacadas sobre as mesmas condições exceto o tipo de íon do feixe. A estruturação ocorreu conforme o padrão de uma linha de 1×100 pixels e quadrados de 5×5 pixels. Os tamanhos nominais de feixe medidos no início das irradiações foram de $2,0 \times 2,0 \mu\text{m}^2$ e $4,0 \times 4,0 \mu\text{m}^2$ para o feixe de H^+ e He^{++} respectivamente. Todas as estruturas foram feitas com fluência de $1 \times 10^{15} \text{ H}^+/\text{cm}^2$ e com energia de 2,2 MeV. O tempo de ataque químico foi de 6 minutos em todos os casos.

A figura 5.30 apresenta imagens de MEV correspondente às estruturas irradiadas segundo o padrão de linhas utilizando em (A) o feixe de H^+ e (B) o feixe de He^{++} . Imagens das amostras irradiadas seguindo o padrão de quadrados são mostradas em (C) utilizando o feixe de H^+ e em (D) utilizando o feixe de He^{++} .

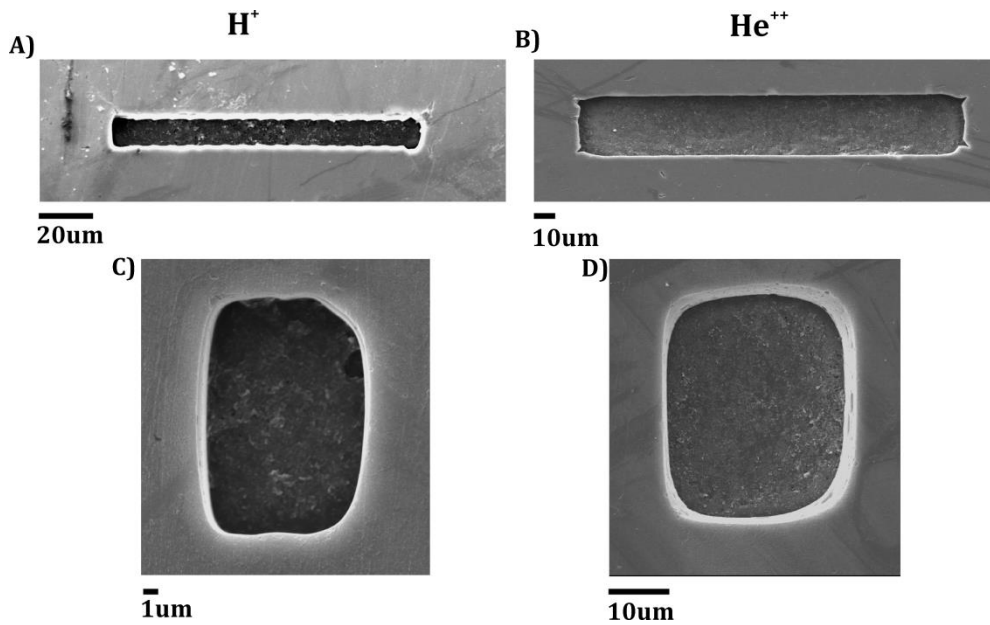


Figura 5.30: Imagens de MEV mostrando as estruturas obtidas através da irradiação com prótons e partículas-alfa, utilizando padrões de linhas e quadrados. Em (A) e (C) são mostradas as estruturas irradiadas conforme padrão de linhas e quadrados utilizando feixe de prótons e em (B) e (D) são mostradas as estruturas irradiadas conforme padrão de linhas e quadrados utilizando feixe de partículas-alfa.

Uma análise quantitativa referente aos tamanhos das dimensões do comprimento e da largura das estruturas foi realizada. Os resultados comparativos são apresentados graficamente para o padrão de linhas na figura 5.31 e para o padrão de quadrados na figura 5.32.

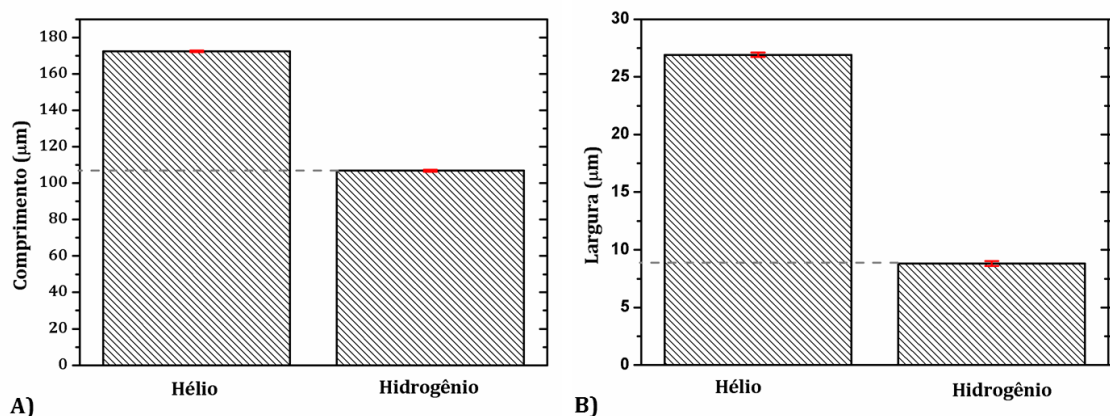


Figura 5.31: Gráficos indicando a diferença de comprimento e largura das estruturas criadas a partir da irradiação com prótons e partículas-alfa, para as amostras estruturadas seguindo o padrão de linhas. A linha pontilhada serve como um guia de comparação, enquanto que as incertezas associadas às medidas estão representadas pelas barras vermelhas e são bastante pequenas em todos os casos.

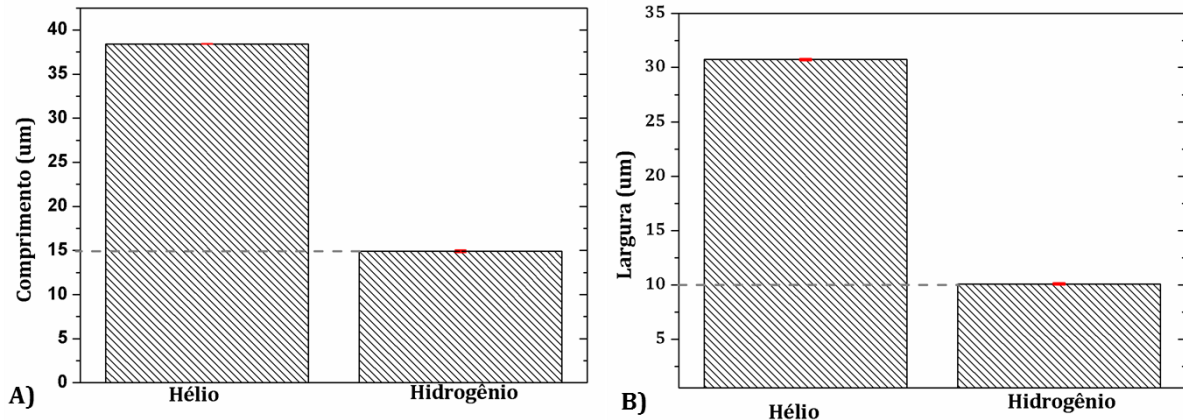


Figura 5.32: Gráficos indicando a diferença de comprimento e largura das estruturas criadas a partir da irradiação com prótons e partículas-alfa, para as amostras estruturadas seguindo o padrão de quadrados. A linha pontilhada serve como um guia de comparação, enquanto que as incertezas associadas às medidas estão representadas pelas barras vermelhas e são bastante pequenas em todos os casos.

Observando as figuras 5.30, 5.31 e 5.32 nota-se claramente que as estruturas irradiadas utilizando um feixe de partículas-alfa apresentam dimensões muito maiores do que as irradiadas com o feixe de prótons. Levando-se em consideração somente as dimensões do feixe de cada um dos íons, esperava-se que os valores de comprimento e largura, para o caso de linhas estruturadas com H^+ fossem da ordem de $101 \mu\text{m}$ e $2 \mu\text{m}$, respectivamente. Para os quadrados, esses valores esperados seriam de $6 \mu\text{m}$, em ambas as direções. Os valores obtidos através dos experimentos, para as irradiação com feixe de prótons, apresentaram diferenças da ordem $5-6 \mu\text{m}$ no caso das linhas. Para os quadrados, a estrutura não se apresentou simétrica como esperado, sendo que a dimensão em “y” é maior do que a em “x”. Assim, quadrados que deveriam apresentar dimensões da ordem de $6 \mu\text{m}$, apresentaram cerca de $10 \mu\text{m}$ de largura (eixo “x”) e $15 \mu\text{m}$ de comprimento (eixo “y”).

No caso das irradiações com feixe de partículas-alfa, os tamanhos esperados para as estruturas, levando em consideração o tamanho do feixe, deveriam ser da ordem de $11 \mu\text{m}$ para cada lado, no caso do quadrado. As linhas por sua vez, deveriam apresentar cerca de $106 \mu\text{m}$ de comprimento e $4 \mu\text{m}$ de largura. Todavia, os valores observados para cada estrutura são muito maiores do que os previstos. As linhas, por exemplo, apresentaram cerca de $170 \mu\text{m}$ de comprimento e aproximadamente $27 \mu\text{m}$ de largura, quase o dobro do valor esperado para o comprimento e quase três vezes o valor estimado para a largura, o que inviabiliza o processo de estruturação.

Os resultados obtidos podem ser entendidos no contexto explicado anteriormente. De fato, considerando-se novamente o espalhamento de energia depositada na nuvem eletrônica em um isolante e as sobreposições do feixe, o aumento do valor esperado nas dimensões das estruturas obtidas por irradiação de H^+ e partículas alfa é explicado. Tendo em conta que esse espalhamento de energia depositada é dependente da perda de energia eletrônica, e que para o He^{++} esse valor é maior que para o H^+ , é razoável a constatação de que as estruturas produzidas por He^{++} sejam maiores que as produzidas por H^+ , mais uma vez considerando a sobreposição do feixe durante a irradiação.

5.2.5 Membranas

Com base nos resultados obtidos pelo estudo do tempo de ataque e do efeito da fluência, fabricou-se uma matriz com 100 pontos ordenados. Para isso, incidimos sobre o PET um feixe de prótons com 2,2 MeV de energia, aparentemente simétrico e com uma área em torno de $5 \mu m^2$. A fluência de prótons utilizada foi de $6 \times 10^{14} H^+/cm^2$ e a irradiação seguiu o padrão de matriz de pontos, com pontos de 1×1 , 2×2 e 3×3 pixels, cada. Os tempos de ataque variaram entre 0,5 e 3 minutos. As imagens obtidas por MEV das matrizes estão apresentadas na figura 5.33. As dimensões “x” e “y” de cada ponto foram mensuradas, assim como as respectivas áreas. O valor médio das dimensões “x” e “y”, com os respectivos desvios está apresentado na tabela 5.5 para cada matriz.

As imagens de MEV permitem observar que, apesar das matrizes se mostrarem regulares e reproduzíveis, os tamanhos dos pontos são bem maiores do que os esperados. Além disso, as estruturas apresentam-se bastante assimétricas, sendo a dimensão em “y” sempre maior que a em “x”.

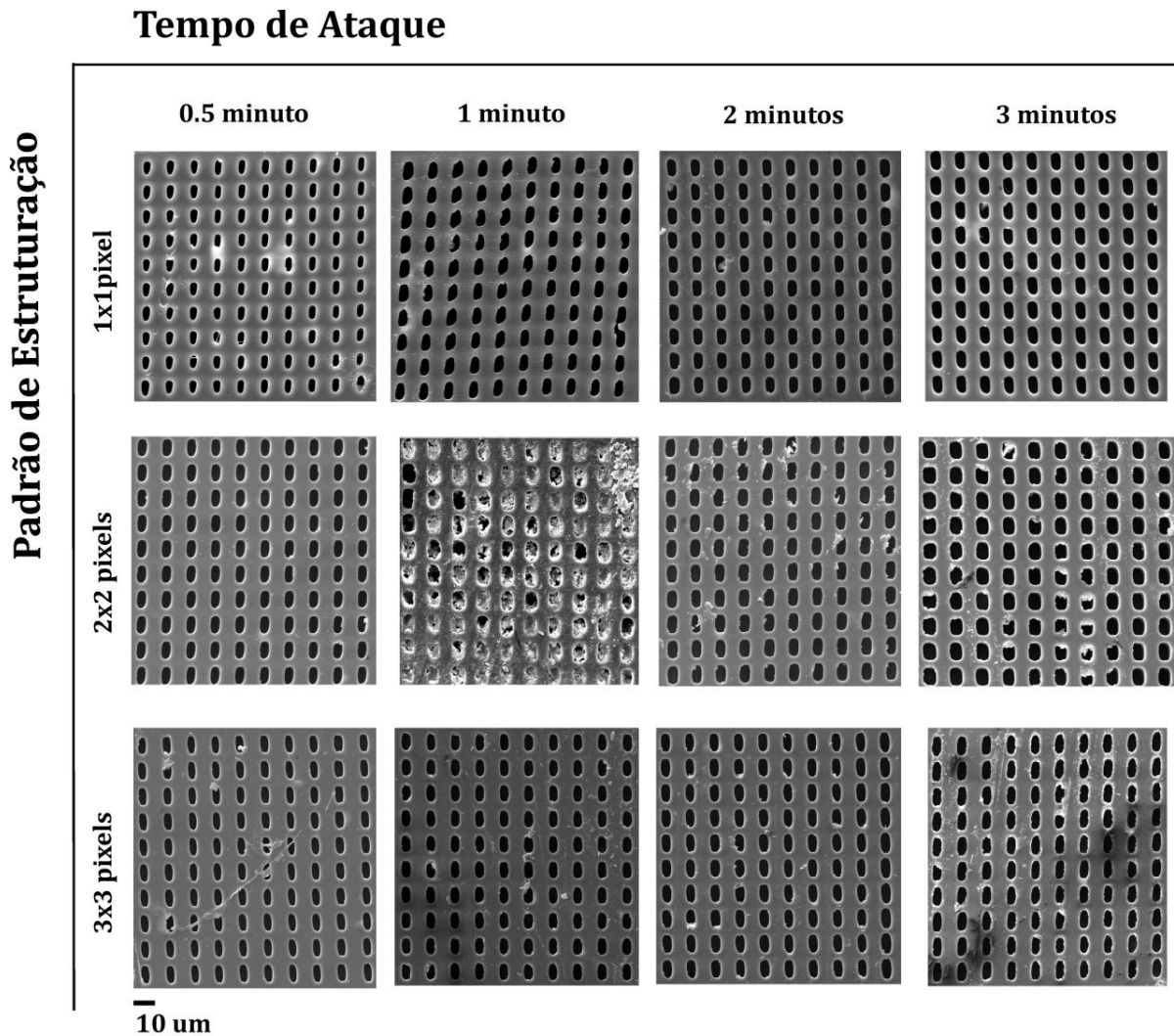


Figura 5.33: Matrizes de 10 x 10 pontos irradiadas com $6 \times 10^{14} \text{ H}^+/\text{cm}^2$ e 2,2 MeV de energia. Três matrizes, com pontos de 1x1, 2x2 e 3x3 pixels foram estudadas. Os tempos de ataque para cada matriz foram de 0,5, 1, 2 e 3 minutos.

Sabendo que o tamanho de feixe é de $2,5 \times 2,5 \mu\text{m}^2$, esperava-se que as estruturas fabricadas conforme o padrão de 1x1 pixels tivessem dimensões aproximadas de $2,5 \times 2,5 \mu\text{m}^2$, desde que fossem submetidas a um tempo de ataque curto, como é o caso de 0,5 minutos. Entretanto, quando medidos, os pontos apresentaram um valor de dimensão em “x” em torno de $3,05 \pm 0,14 \mu\text{m}$ e aproximadamente $6,28 \pm 0,26 \mu\text{m}$ em “y”. O valor do tamanho do ponto no eixo “x” é aceitável se levado em consideração as incertezas provenientes dos processos de estruturação, ataque químico, análise e medida. Todavia, no eixo “y” o tamanho do ponto é o dobro do observado em “x”, em praticamente todos os casos. Na última coluna da tabela 5.5 é mostrada a razão entre as dimensões medidas, indicando a tendência descrita acima.

Tabela 5.5: Valores das dimensões “x” e “y” para as membranas construídas pela irradiação de $6 \times 10^{14} \text{ H}^+/\text{cm}^2$, utilizando um padrão de pontos de 1x1, 2x2 e 3x3 pixels e atacados quimicamente por 0,5, 1, 2 e 3 minutos.

Padrão de irradiação	Tempo de ataque (min)	Dimensão “x” (μm)	Dimensão “y” (μm)	Dimensão “y” / Dimensão “x”
1x1 pixel	0,5	$3,05 \pm 0,14$	$6,28 \pm 0,26$	2,2
	1	$3,89 \pm 1,05$	$7,46 \pm 0,31$	1,9
	2	$4,50 \pm 0,18$	$7,87 \pm 0,26$	1,7
	3	$4,66 \pm 0,18$	$8,25 \pm 0,22$	1,8
2x2 pixels	0,5	$4,83 \pm 0,21$	$8,69 \pm 0,12$	2,2
	1	*	*	*
	2	$5,20 \pm 0,20$	$9,13 \pm 0,13$	1,8
	3	$5,95 \pm 0,38$	$9,03 \pm 0,23$	1,5
3x3 pixels	0,5	$4,51 \pm 0,23$	$9,27 \pm 0,14$	2,1
	1	$4,84 \pm 0,22$	$9,15 \pm 0,14$	1,9
	2	$5,24 \pm 0,22$	$9,65 \pm 0,22$	1,8
	3	$5,03 \pm 0,47$	$10,0 \pm 0,34$	2,0

* Amostra descartada

Os resultados indicam que a assimetria das estruturas proveio de parâmetros relacionados ao sistema de colimação do feixe, que serão discutidos na seção 5.3 deste trabalho.

Pelo gráfico da figura 5.34 observa-se uma similaridade entre os tamanhos das estruturas fabricadas seguindo padrões de 2 x 2 e 3 x 3 pixels. A semelhança entre tais valores das pode ser explicada tanto pela sobreposição do feixe durante a irradiação quanto pelo espalhamento da deposição de energia que se apresenta nas bordas da estrutura. A sobreposição em si pode causar pontos de reticulação, dificultando a abertura da estrutura por efeito do ataque químico, enquanto que o espalhamento na deposição de energia fragiliza a região no entorno da área irradiada, o que facilitaria a ação da solução de ataque. Acredita-se que os dois processos sejam competitivos entre si, ou seja, enquanto um facilitaria o ataque químico o outro dificultaria, gerando uma imprecisão nas dimensões das estruturas obtidas.

Para o caso de estruturas de 1 x 1 pixel, no entanto, não há a sobreposição do feixe. Desta forma, não ocorre reticulação por sobreposição de fluências e o efeito de espalhamento na deposição de energia é reduzido, fazendo com que o tamanho das

estruturas seja menor, seguindo um padrão crescente com o aumento do tempo de ataque químico.

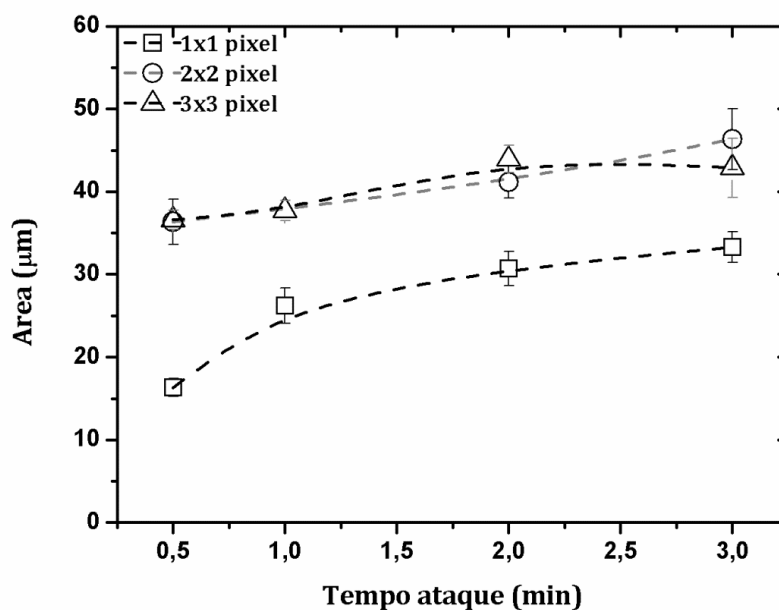


Figura 5.34: Valores de áreas de cada ponto de uma matriz irradiada com $6 \times 10^{14} \text{ H}^+/\text{cm}^2$, conforme padrão de estruturação de matriz contendo 100 pontos com dimensões de 1x1, 2x2 e 3x3 pixels e atacadas durante tempos entre 0,5 e 3 minutos. As linhas tracejadas servem apenas para guiar os olhos.

5.3 CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA DO PET

5.3.1 Quanto ao tipo de Comportamento

Polímeros eletroativos apresentam grande importância no campo biotecnológico, sendo utilizados como biosensores moleculares, por exemplo. No presente trabalho, foi estudado o tipo de comportamento apresentado pelo PET antes e depois de submetido ao processo de irradiação com alta energia. Para realizar esse estudo, verificamos o comportamento apresentado pelos polímeros irradiados e imersos em eletrólito, durante a aplicação de uma corrente alternada. Foram realizadas medidas referente ao *Bode Plot* (i.e. medida de corrente em função da frequência para uma voltagem AC). A figura 5.35 mostra os gráficos relativos à corrente transmitida pela membrana virgem e ao deslocamento de fase em função da variação de frequência.

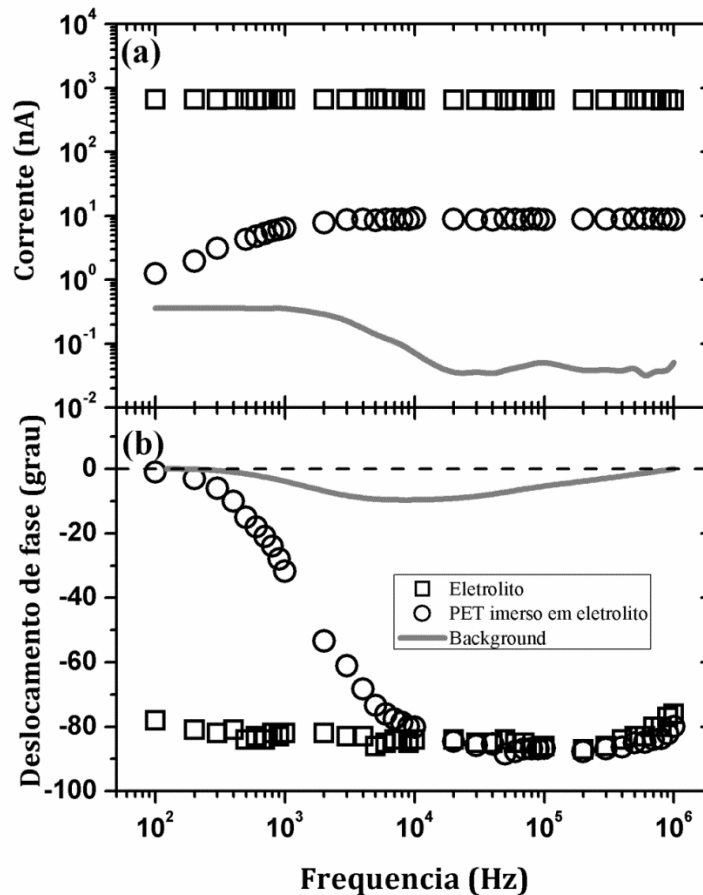


Figura 5.35: Corrente (a) e deslocamento de fase (b) em função da frequência e PET virgem imerso no eletrólito. A linha contínua cinza representa o background medido para as frequências analisadas.

As medidas de corrente para as folhas de PET imersas no eletrólito, apresentadas na figura 5.35(A) mostraram um ligeiro aumento para as frequências entre 100 Hz e 1 kHz, atingindo cerca de 10 nA e estabilizando-se a partir desta frequência. Isso mostra que há condução de corrente pelo polímero, cuja impedância é da ordem de 1 G Ω . Para elucidar a condução elétrica do polímero, medidas de PIXE foram realizadas com 2,0 MeV prótons para verificar a composição das folhas de PET. Os resultados indicaram que estas folhas apresentam quantidades consideráveis de cálcio e vestígios de titânio e ferro. A presença destas impurezas, quando em contato com água da solução e juntamente com os íons do eletrólito que se encontram dissociados estão associadas ao aumento da condutividade para valores acima de 1 kHz.

Na figura 5.35(B) observa-se um comportamento capacitivo de acordo com o aumento da frequência para valores a partir de 100 Hz até 10 kHz, mantendo a tendência até a frequência de 1 MHz. Para frequências acima deste valor, o comportamento capacitivo tende a reduzir-se, uma vez que a polarização do polímero

diminui para mudanças muito rápidas no campo elétrico aplicado. O deslocamento de fase medido somente com o eletrólito é praticamente constante no intervalo de frequência entre 100 Hz e 1 MHz. Nota-se ainda, que o eletrólito apresenta um comportamento basicamente capacitivo, devido ao fato de que a solução de NaCl possui muitas espécies iônicas e, portanto, a resposta do campo elétrico aplicado é bastante alta para valores de frequência mais altos.

A figura 5.36 mostra a média dos deslocamentos de fase medidos para as folhas de PET irradiadas e tratadas quimicamente em função da frequência. Este resultado indica que apesar da influência da redução da espessura da folha e o aumento da área das estruturas em função do tempo de ataque, o comportamento resistivo, para baixas frequências, e capacitivo, para altas frequências, são preservados.

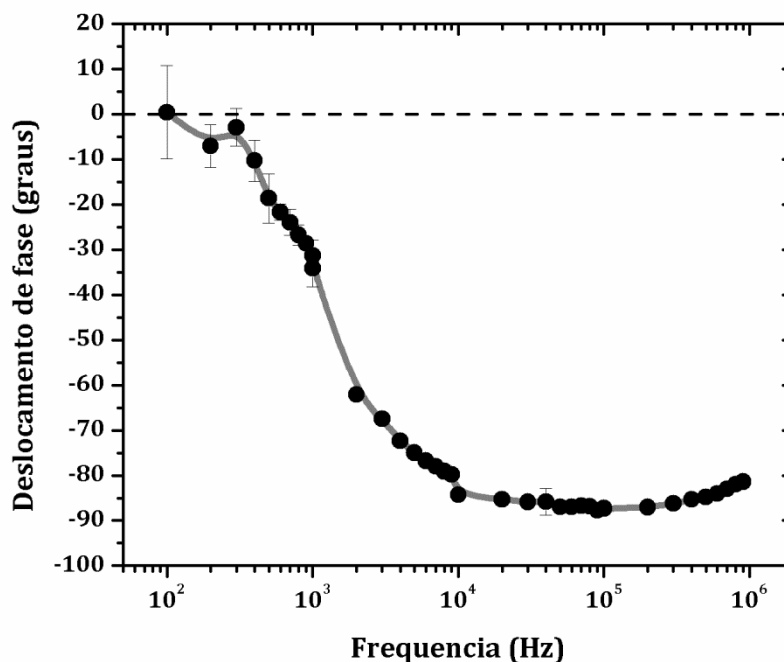


Figura 5.36: Deslocamento de fase em função da frequência para folhas estruturadas. Cada ponto representa os resultados obtidos para folhas atacadas em tempos de 5, 10, 15, 30, 40 e 60 minutos. A linha cinza é para guiar os olhos.

A figura 5.37 mostra os resultados das medidas das correntes em função da espessura do polímero. Cada ponto representa a média das medidas realizadas em 100 Hz, 1, 10, 100 e 1000 kHz. A área total (soma das áreas das estruturas individuais) é mostrada na figura e corresponde à diferentes tempos de tratamento químico. A incerteza relativamente pequena dos dados significa que a corrente não sofre grande variação para diferentes frequências. No entanto, o valor de corrente é alterado para

cada amostra. A tendência indica que após um primeiro contato do eletrólito com a folha, uma redução do valor de corrente pode ser observada. Isso pode ser explicado pelo inchaço da folha de PET ao ser imerso em solução aquosa. Para folhas com aproximadamente 10 μm , referentes a um tempo de ataque químico de 15 minutos, as medidas de corrente começam a apresentar valores crescentes, indicando o efeito de degradação do polímero para tempos de ataque mais longos. Para tempos de ataque superiores a 20 minutos, a transmissão de corrente cresce linearmente até o tempo de ataque de 60 minutos. Isso se deve ao grande aumento da área total das estruturas devido aos altos tempos de ataque, e também à redução da espessura do polímero.

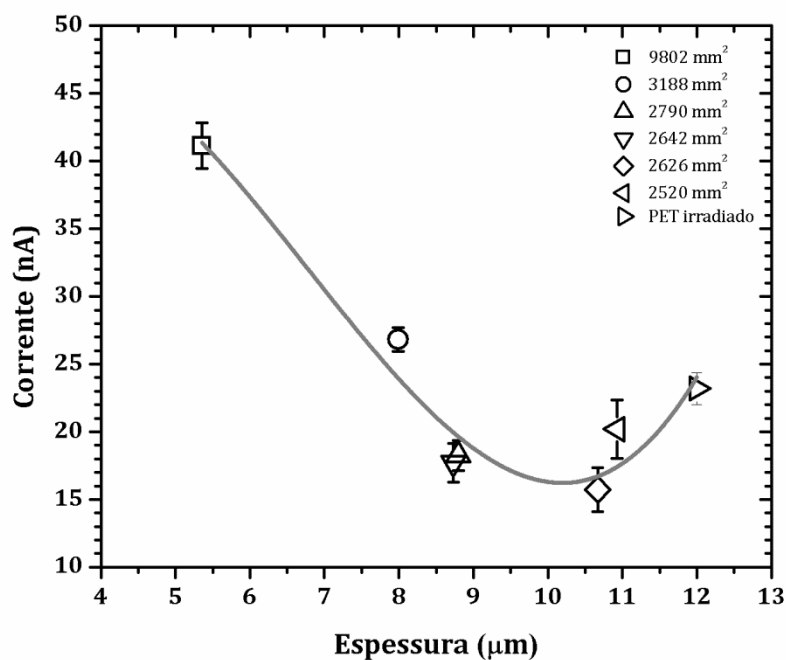


Figura 5.37: Corrente em função da espessura do polímero. Os dados correspondem aos diferentes tempos de ataque químico. O ponto referente à espessura de 12 μm foi irradiado, porém não atacado quimicamente. Cada ponto de dados corresponde a média de resultados obtidos pelas medições realizadas utilizando frequências de 100 Hz, 1, 10, 100 e 1000 kHz. As somas das áreas individuais estão marcadas para a espessura correspondente. A linha cinza é para guiar os olhos.

5.3.2 Quanto à condução elétrica da membrana

É sabido que a quantidade de corrente elétrica que passa através de uma membrana está relacionada à área estruturada. Neste trabalho, foram realizados estudos preliminares referentes a transmissão de corrente elétrica através dos poros de uma membrana estruturada com microfio.

As membranas estudadas foram fabricadas através da irradiação com microfeixe de prótons de 2,2 MeV de energia incididas sobre PET com uma fluência de aproximadamente $6 \times 10^{14} \text{ H}^+/\text{cm}^2$, conforme o padrão de estruturação de pontos com 1x1, 2x2 e 3x3 pixels. O tempo de ataque variou entre 0,5 e 3 minutos.

Para verificar a transmissão de corrente por entre as estruturas, as membranas foram colocadas em contato com eletrólito de KCl com concentração de 3 mol/L. Os resultados obtidos estão representados graficamente na figura 5.38 e, referem-se à aplicação de uma voltagem produzida por um gerador de função de onda e a resposta obtida através da medida sobre um resistor de amostragem de corrente. Os resultados são dados em função da presença do polímero estruturado com uma determinada área criada pela irradiação e subsequente ataque químico. Percebe-se que a corrente através da membrana cresce de acordo com o aumento da área estruturada, indicando um aumento da corrente elétrica em função da área.

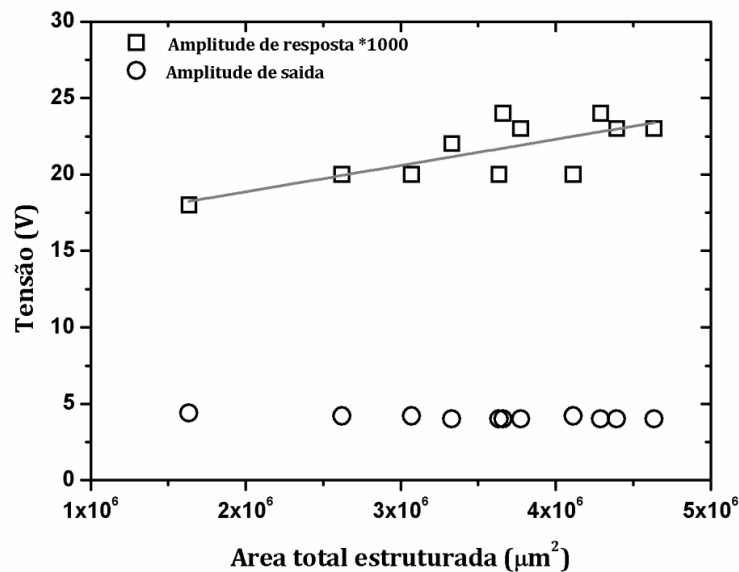


Figura 5.38: Amplitude de tensão de saída e de resposta produzidas por um gerador de função de onda em função da área total estruturada da membrana. A amplitude produzida pelo gerador de onda corresponde aproximadamente à 4 V. A amplitude de resposta é da ordem de centésimo de volt.

Este estudo sobre a condução elétrica através dos poros de uma membrana ainda não foi concluído e novos experimentos estão sendo planejados e realizados.

5.4 ENXERTIA

O procedimento de enxertia de material responsivo no interior dos poros de uma membrana torna possível a funcionalização desses sistemas e suas aplicações nos mais variados ramos tecnológicos. Entretanto, esse procedimento é comum em estruturas bem pequenas (em geral, algumas centenas de nanômetros). Nesse trabalho, o processo de enxertia de um hidrogel responsivo, no interior de estruturas micrométricas foi investigado. Para isso, membranas microporosas foram estruturadas a partir da irradiação de $6 \times 10^{14} \text{ H}^+/\text{cm}^2$ com 2,2 MeV de energia. O tamanho estimado do feixe durante a irradiação foi aproximadamente $2,5 \times 2,5 \mu\text{m}^2$ e, o padrão utilizado para estruturação foi o de pontos com dimensões de 1x1 pixel. Depois de irradiadas as amostras foram atacadas durante dois minutos. O procedimento de enxertia foi realizado utilizando três concentrações de hidrogel: 0,340; 0,450 e 0,70 g/L.

A análise sobre o êxito do processo de enxertia foi investigado até o presente momento, através da técnica de MEV. As membranas enxertadas foram comparadas com membranas que não sofreram enxertia, no que se refere à morfologia e área das estruturas. Imagens de MEV das membranas com e sem hidrogel estão apresentadas na figura 5.39. Nesta figura, em (A) é apresentada a imagem de MEV de uma membrana que não sofreu o processo de enxertia, que servirá como base para comparação com as demais enxertadas. (B), (C) e (D) referem-se às membranas enxertadas com concentrações de hidrogel de 0,340; 0,450 e 0,70 g/L, respectivamente. Em todos os casos é apresentada uma ampliação das estruturas para facilitar a visualização do hidrogel.

Comparando as membranas enxertadas e não enxertadas, não são observadas modificações alusivas à morfologia do polímero, sendo que, as imagens de MEV não indicam alterações significativas de rugosidade do polímero. Em todos os casos que houve o processo de enxertia, (B), (C) e (D) da figura 5.39, nota-se a presença de material no interior das estruturas, sendo que em (C) essa quantidade parece ser maior. Mesmo assim, em nenhum dos casos visualizados foi possível verificar a obstrução da estrutura por hidrogel, o que é bastante comum nos processos de enxertia tradicionais, onde se utilizam membranas nanoporosas.

Foi realizada uma estimativa do tamanho das áreas das estruturas. A figura 5.40 mostra um gráfico onde se relaciona a área medida das estruturas com a concentração de hidrogel utilizado no processo de enxertia. Nota-se uma redução gradativa dos valores de área das estruturas, chegando a um valor mínimo que corresponde a concentração de 0,450 g/L de PNIPAAm. A partir deste ponto, nota-se o aumento no valor da área para as estruturas enxertadas com uma concentração de 0,7 g/L, entretanto esses resultados não são conclusivos.

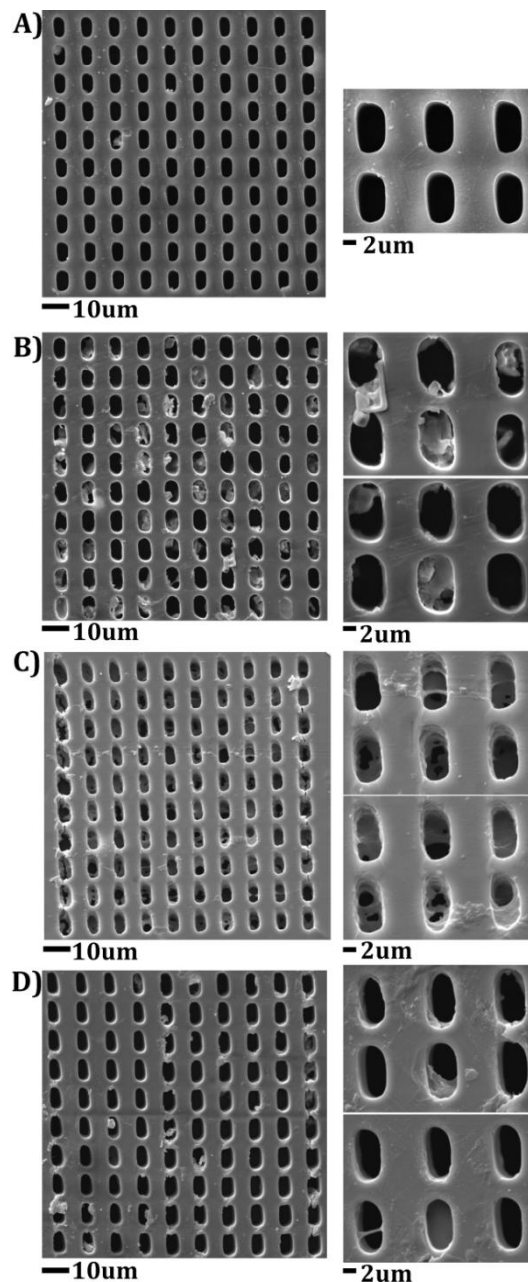


Figura 5.39: Imagens de MEV das membranas submetidas ao processo de grafting. Em (B), (C) e (D) são apresentadas as membranas submetidas ao processo de grafting, com 0,340; 0,450 e 0,70 g/L de PNIPAAm. Em (A) é mostrada uma membrana não enxertada para fins de comparação.

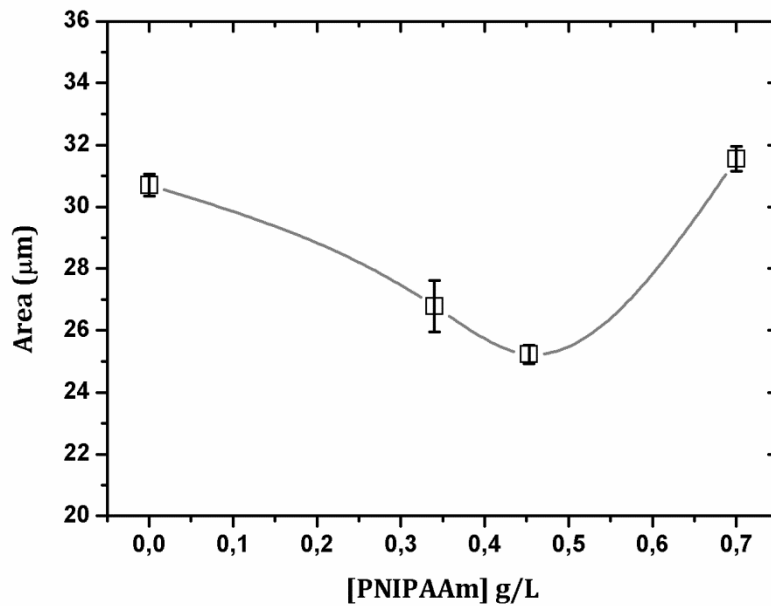


Figura 5.40: Valores de área das estruturas enxertadas com diferentes concentrações de PNIPAAm.

5.5 SISTEMA DE FOCALIZAÇÃO E AJUSTE DOS PARÂMETROS ÓPTICOS DA LINHA DE MICROFEIXE

5.5.1 Visualização e Focalização do Feixe de H⁺

Como mencionado na seção 3.4.2, o sistema de demagnificação e focalização de um feixe se deve ao ajuste de uma série de componentes clássicos de um sistema óptico. De todos os componentes responsáveis pelo sistema de demagnificação e focalização, o mais importante é o conjunto de quadrupolos magnéticos, que é o principal responsável pela focalização do feixe. A focalização do feixe ocorre através do ajuste do campo magnético desse conjunto dos quadrupolos, que por sua vez depende da energia do íon utilizada no processo. Assim, com o objetivo de facilitar a focalização quando se altera a energia do feixe, uma curva relacionando a energia do feixe com a corrente das bobinas necessária para a focalização horizontal e vertical do feixe foi obtida. Os resultados são apresentados na figura 5.41.

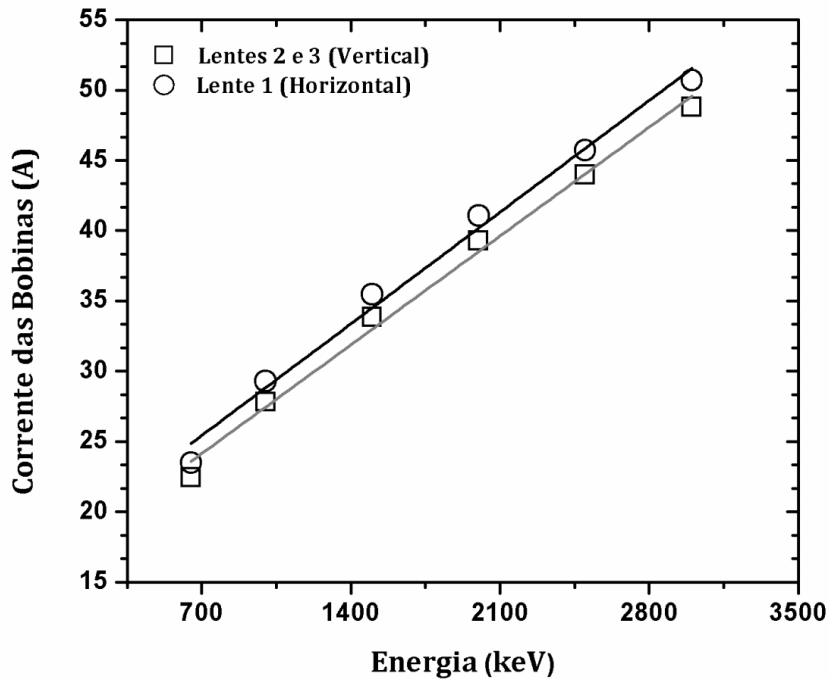


Figura 5.41: Curva relacionando a corrente das bobinas nos sentidos vertical e horizontal em função da energia do feixe de H⁺.

Através de um ajuste de uma função linear, podemos obter duas equações relacionando a corrente que deve ser colocada em cada uma das bobinas para obter o foco para cada valor de energia. Como visto na seção 4.2.2, a lente 1 está relacionada ao ajuste do foco no sentido horizontal. A equação que deve ser utilizada para ajustar o foco neste sentido é:

$$C_H = 17,5 + 0,0113 * E$$

onde C_H é a corrente (em A) na bobina e E é a energia do feixe de prótons (em keV).

Para saber a equação que deve ser utilizada para obter o foco no sentido vertical, deve-se observar os valores referentes às lentes 2 e 3 que trabalham de forma conjunta. Desta forma, obtemos,

$$C_V = 16,4 + 0,0110 * E$$

onde C_V é a corrente (em A) na bobina e E é a energia do feixe de prótons (em keV).

A obtenção das curvas relacionando a corrente do feixe com a energia do feixe de prótons foi essencial durante os primeiros experimentos realizados na linha de microfexe (tanto nos processos de análises, quanto de estruturação), principalmente.

Outro parâmetro importante para a demagnificação do feixe e responsável pela primeira colimação do feixe após sua saída do sistema de aceleração, é a dimensão da fenda objeto. A fenda objeto, como também já mencionado na seção 3.4.2, realiza a redução do feixe, limitando sua entrada na linha de acordo com uma abertura física. Essa abertura, pode ser ajustada através de parafusos micrométricos e os seus valores ótimos variam conforme a associação dos dois, três ou quatro quadrupolos magnéticos.

A assimetria das estruturas produzidas por irradiação seguindo um padrão de figura simétrico, fez com que o tamanho determinado para abertura da fenda objeto fosse verificado com mais cautela. Depois de uma análise mais teórica e comparação dos valores da abertura nos eixos “x” e “y”, verificou-se a existência de um erro de seleção destes valores. Os valores da abertura em “x” e “y” ajustados na da fenda objeto na nossa linha de microfexe eram de 640 e 670 μm .

De acordo com a teoria relacionada ao sistema de demagnificação, a combinação de três quadrupolos promove uma demagnificação diferente nos eixos “x” e “y”, sendo que, no eixo “x” a demagnificação ocorre de forma mais intensa, conferindo ao feixe um formato assimétrico, comparado a um retângulo ou a uma elipse. O confronto das informações sobre a diferença dos fatores de demagnificação, a possibilidade de um formato de feixe retangular ao invés de quadrado ou circular, o formato retangular das estruturas fabricadas e, principalmente, a comparação dos valores das aberturas em “x” e “y” da nossa linha de microfexe, nos levaram a conclusão de que os valores de “x” e “y” da fenda objeto estavam invertidos. Assim, após a modificação desses valores, estruturou-se novamente uma matriz de pontos, baseadas no padrão de 1x1 pixel que foi comparada com uma matriz anteriormente estruturada nas mesmas condições. A imagem de MEV, apresentada na figura 5.42, mostra claramente a redução da dimensão das estruturas. A redução observada para a área é da ordem de 60%, apresentando depois das alterações cerca de 7 μm^2 . Além disso, é possível notar a mudança no formato da estrutura, tornando-a mais simétrica.

Com a modificação desse parâmetro, pode-se verificar também um aumento exponencial nos valores de corrente obtidos. Anteriormente, os valores máximos de corrente obtidos eram em torno de 10 -100 pA, depois da modificação, os valores de corrente chegam à aproximadamente 1nA, o que torna de uma maneira geral, os processos de análise e estruturação muito mais rápidos.

Investigou-se também se pequenas variações nos valores das aberturas provocavam variações do tamanho de feixe. Foram variados 15 μm para mais e para menos em cada um dos eixos, em intervalos de 5 μm . Os resultados estão expostos na tabela 5.6, onde é comparado o valor de feixe mensurado no início de cada medida com o valor medido para as variações de abertura.

Tabela 5.6 Valores de área estimada e área medida em função dos valores de aberturas para os eixos “x” e “y” da fenda objeto. Em destaque é apresentada os valores de aberturas da fenda objeto.

Valor das Aberturas (μm)		Área estimada do feixe (μm)	Área medida do feixe (μm)
Eixo “x”	Eixo “y”		
640	685	1,69	5,46 \pm 0,18
640	680	2,40	6,23 \pm 0,13
640	675	2,89	6,74 \pm 0,37
640	665	2,40	6,01 \pm 0,21
640	660	1,32	6,06 \pm 0,19
640	655	1,82	5,84 \pm 0,35
640	670	3,24	6,86 \pm 0,22
655	670	0,64	6,39 \pm 0,31
650	670	0,99	4,25 \pm 0,35
645	670	1,92	6,28 \pm 0,18
635	670	2,50	6,08 \pm 0,32
630	670	2,70	5,49 \pm 0,25
625	670	2,24	5,70 \pm 0,17

Percebe-se através dos valores de áreas presentes na tabela acima, a discrepância que existe entre o tamanho de feixe estimado e o real, porém não é possível estabelecer uma tendência entre esses valores. Nota-se também que os valores de abertura da fenda objeto, mesmo depois de invertidos, apresentam o maior valor de área associada. Desta forma, é possível reduzir ainda mais o diâmetro final do feixe, corrigindo a abertura da fenda objeto para 650 μm em “x” e 670 μm em “y”. Para esses valores de abertura a redução total no diâmetro do feixe, desde o início desta investigação até o momento, será de aproximadamente 75%.

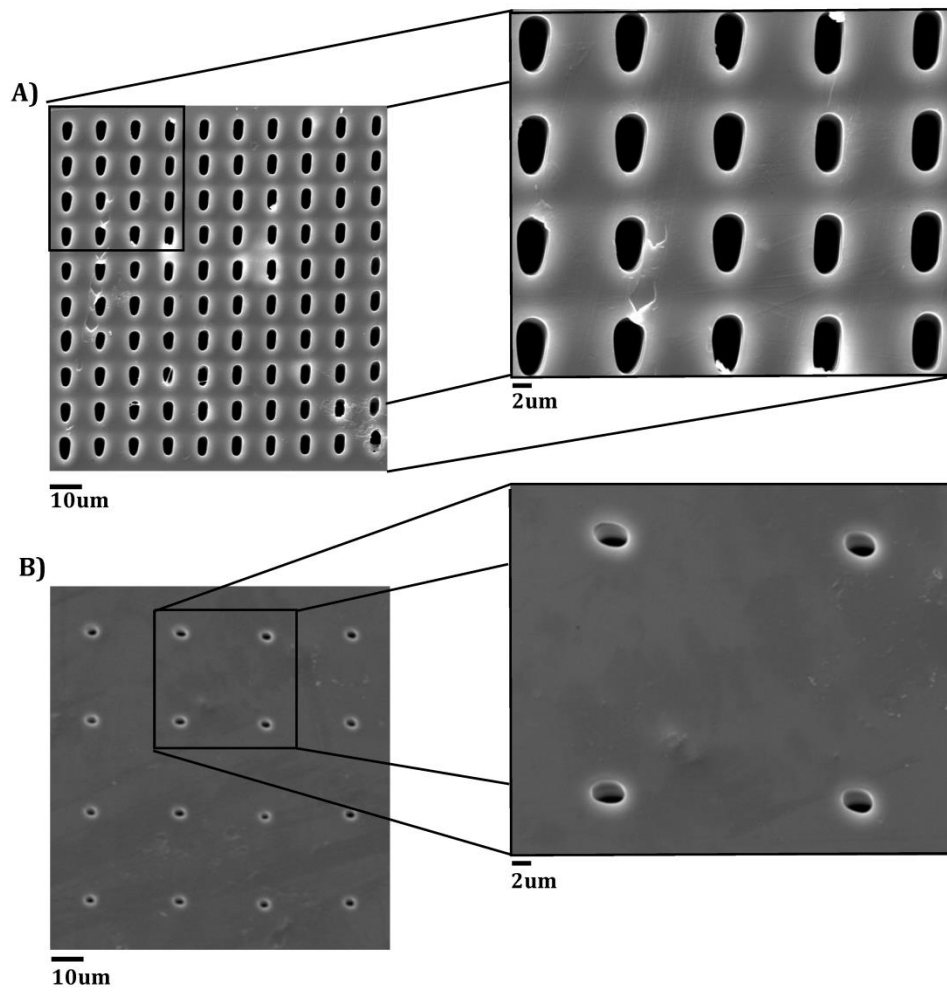


Figura 5.42: Imagens de MEV mostrando a modificação do formato e da simetria da estrutura, provocados unicamente pela inversão dos valores das aberturas em “x” e “y” da fenda objeto.

6

*Tenho a impressão de ter sido uma criança
brincando à beira-mar,
divertindo-me em descobrir uma pedrinha mais
lisa ou uma concha mais bonita que as outras,
enquanto o imenso oceano da verdade continua
misterioso diante de meus olhos”*

Isaac Newton

CAPÍTULO 6 - CONCLUSÕES

Este trabalho teve como principal objetivo, o desenvolvimento de sistemáticas experimentais para estruturação de membranas poliméricas microporosas através da técnica de microfeixe de íons.

Em um primeiro momento foi realizado um estudo aprofundado sobre a linha de microfeixe de íons do Laboratório de Implantação Iônica da UFRGS. Durante este período, as potencialidades da técnica de microfeixe, de uma forma geral, foram investigadas. Foram resolvidos problemas referentes ao funcionamento da linha e do software de aquisição e análise de dados. Posteriormente, foi realizado um estudo sistemático sobre os diversos parâmetros utilizados e relacionados ao processo de estruturação. Para melhor organização deste tópico, as conclusões serão divididas conforme os assuntos abordados ao longo deste trabalho.

6.1 RELAÇÕES DE CARGA E NQ_p

A relação “carga acumulada- Q_{Pulse} ” foi estudada e verificou-se que o valor correspondente a carga estimada através da variável Q_{Pulse} (carga nominal) era diferente da carga que realmente foi acumulada na amostra, sendo a carga nominal sempre maior do que a carga acumulada através do processo de irradiação.

Diversas hipóteses para essa diferença foram criadas e relacionavam-se principalmente ao sistema de coleta e armazenamento de carga; espalhamento provocado pela amostra e, a quantidade de pixels irradiados no material. Em nenhum dos experimentos realizados foi possível identificar a origem dos problemas de carga. Então, para poder estimar a quantidade de carga incidida sobre um material em função de um número determinado de Q_{pulse} , um gráfico relacionando estas variáveis foi construído. Através do ajuste realizado nos pontos experimentais, obteve-se a equação,

$$\text{Carga total acumulada} = [(6,93e^{-12} * (NQ_p^2)) + (5,946e^{-6} * NQ_p) + 0,010]$$

que relaciona estas duas variáveis e estima de forma mais precisa a fluência de íons.

6.2 PROCESSO DE ESTRUTURAÇÃO

Foi averiguado o efeito do tempo de ataque na redução de espessura do polímero e as velocidades de abertura e crescimento das dimensões laterais, para amostras estruturadas com uma e duas linhas. Em ambos os casos, as amostras foram analisadas por STIM e MEV.

Dois parâmetros são essenciais para a determinação das dimensões da estrutura final obtida: o tempo de químico e a fluência utilizada durante a irradiação. O tempo de ataque químico está relacionado às velocidades de abertura e alargamento das estruturas, enquanto que a dose de irradiação modifica a relação entre o tempo de etching e as velocidades.

A zona modificada somente pela ação do feixe foi mensurada por MEV e STIM. Os resultados referentes ao comprimento inicial da linha foram de $99,04 \pm 0,17 \mu\text{m}$ e $94,99 \pm 0,02 \mu\text{m}$, respectivamente para cada uma das técnicas. Já a largura inicial da linha apresentou valor de $8,98 \pm 0,17 \mu\text{m}$, obtido pela técnica de MEV e $8,87 \pm 1,04 \mu\text{m}$, obtido pela técnica de STIM.

Percebe-se uma discordância entre o valor esperado e o obtido da largura da linha fabricada somente pela incidência do feixe. Esse desacordo foi atribuído ao processo de espalhamento na deposição de energia no entorno da região irradiada que é

mais acentuada na direção da largura da estrutura devido à sobreposição do feixe iônico durante o processo de irradiação.

6.2.1 Efeito do Tempo de Ataque

No estudo referente ao tempo de ataque, observou-se que para as amostras de duas linhas, a velocidade de abertura da estrutura é diferente para as direções do comprimento e largura da linha. Sendo que para o comprimento a velocidade estimada é cerca de 3,5 vezes maior do que a estimada para a largura. O comportamento observado se repete para V_{B_p} , onde se verifica que a velocidade de crescimento associada ao comprimento (V_{B_c}) da estrutura é cerca de 3 vezes maior, do que a estimada para a largura (V_{B_l}).

No caso das amostras de uma linha, a velocidade de abertura também é diferente para o comprimento e largura, entretanto, a diferença é menos pronunciada do que a verificada para as estruturas de duas linhas. Sendo, neste caso, o V_L cerca de 1,5 vezes maior que V_C . A velocidade de crescimento da estrutura de uma linha, porém não segue a tendência observada para as estruturas de duas linhas, não apresentando diferenças significativas entre V_B .

As acentuadas diferenças observadas para V_L e V_{B_l} nas amostras estruturadas com duas linhas, foram atribuídas a uma interferência causada pelo processo de irradiação que, no caso de duas linhas, pode ter provocado pontos de reticulação isolados e recorrentes ao longo da região entre as linhas, dificultando o crescimento da estrutura neste sentido. Além disso, os processos térmicos provenientes da irradiação podem ter intensificado os danos no material, contribuindo para formação de desses pontos de reticulação.

A remoção da espessura do polímero em função do tempo de ataque químico foi investigada mais detalhadamente utilizando a técnica de STIM. Um fato muito interessante e ainda não observado anteriormente foi que para tempos de ataques acima de 20 minutos, buracos no sentido transversal à estrutura estão sendo formados. Não se sabe ao certo o porquê estão se formando, entretanto, o eventual enfraquecimento do polímero perpendicularmente à estrutura formada, devido a excesso de calor durante a

irradiação, pode ser uma provável causa. A remoção de toda a superfície do polímero foi comprovada pela técnica de STIM. O deslocamento do pico principal do polímero no espectro de energia em direção a canais de maiores energia indica que mais íons estão sendo transmitidos em espessuras menores. Para estimar esta redução de espessura, uma curva de calibração foi construída e medidas da espessura em função do tempo de ataque químico foram realizadas para os dois tipos de estruturas. As velocidades de remoção da espessura para as estruturas de duas linhas foram de 48 ± 7 e 48 ± 5 nm/min, obtidas através de MEV. A remoção da espessura para a estrutura de uma linha foi analisada por MEV e STIM. Os resultados obtidos foram de 49 ± 5 μm e $V_{Bz} = 48 \pm 5$ μm para cada uma das técnicas, respectivamente. Em todos os casos os valores se mostram bastante compatíveis.

6.2.2 Efeito da Fluência

O estudo da fluência permitiu verificar que para fluências entre 6×10^{13} e 1×10^{14} H^+/cm^2 são necessários tempos de ataque muito altos para a estrutura abrir completamente. Com fluências entre 6×10^{14} e 5×10^{15} H^+/cm^2 é possível produzir estruturas de forma reprodutível com apenas 2 minutos de ataque. A fabricação de estruturas utilizando uma fluência de 6×10^{15} H^+/cm^2 também pode ocorrer para tempos de corrosão baixos, porém essa tendência não é reprodutível. Em algumas estruturas só é possível obter a abertura total depois de 10 minutos de ataque. Acredita-se que neste caso também, ocorre a formação de pontos de reticulação isolados, causados pela sobreposição do feixe durante a irradiação, que acabam por tornar o processo de estruturação mais demorado.

As velocidades de crescimento da estrutura também foram investigadas para as três principais fluências estudadas: 6×10^{15} , 1×10^{15} e 6×10^{14} H^+/cm^2 . O V_B associado ao comprimento, estimado para a fluência de 6×10^{15} H^+/cm^2 é muito maior do que para as outras duas fluências, enquanto que para o V_B para a largura é similar em todos os casos. Essa desproporcionalidade dos valores de V_B se estenderá a uma assimetria na estrutura, de forma com que as fluências mais baixas resultem em estruturas mais simétricas. Estima-se então, que a fluência ótima para estruturação é a de 6×10^{14} H^+/cm^2

uma vez que ela associa três características: menor tempo de irradiação, menor tempo de ataque e maior reprodutibilidade do processo.

6.2.3 Efeito do Íon

Foi realizada uma tentativa de estruturação utilizando microfexa de partículas alfa. Os resultados referentes ao crescimento das dimensões laterais dessas estruturas foram comparados com obtidos pela estruturação com microfexa de prótons nas mesmas condições de irradiação e ataque químico. A análise dos resultados mostrou a inviabilidade do processo que apresentou estruturas com dimensões muito diferentes das desejadas. O espalhamento na deposição de energia para o He^{++} é maior que no caso do H^+ , pois ele é diretamente associado à perda de energia eletrônica, que está vinculada ao quadrado da carga do íon incidente, dessa forma as estruturas formadas são maiores devido à uma maior pronúncia desse fenômeno para o caso do He^{++} .

6.2.4 Membranas

Foi feita uma estimativa das áreas de estruturas para quatro tempos de corrosão diferentes. Observou-se que para as amostras estruturadas utilizando um padrão de um pixel o aumento da área entre 0,5 e 2 minutos apresenta um comportamento crescente. Para as estruturação utilizando padrões de 2 x 2 e 3 x 3 pixels, observa-se que não há grande distinção entre os valores. Uma possível explicação para esse fato é a sobreposição do feixe durante a irradiação que tanto gera pontos de reticulação na amostra, dificultando a ação do ataque químico, quanto acentua o processo de espalhamento na deposição de energia, que fragiliza a região no entorno da área irradiada, facilitando a ação da solução. Esses processos, competitivos entre si, geram uma imprecisão nas dimensões das estruturas fabricadas.

6.3 CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA

6.3.1 Quanto ao tipo de Comportamento

As análises de condutividade do PET com correntes alternadas mostraram que o PET possui características elétricas com forte dependência da frequência. Foram observados regimes de comportamento diferentes para cada faixa de frequência.

Para um intervalo de frequência entre 100 Hz e 1 kHz foi observado, de uma forma geral, um comportamento do tipo resistivo para o PET virgem e irradiado. Acima desta frequência, o componente resistivo dá espaço a um comportamento fortemente capacitivo que persiste até altas frequências. No entanto, à frequências próximas a 1 MHz, o componente de capacitivo parece diminuir. Este efeito está relacionado com a resposta de polarização do polímero devido às mudanças muito rápidas do campo elétrico.

6.3.1 Quanto a Condução Elétrica da Membrana

A condução de corrente elétrica através de uma membrana estruturada por microfeixe de íons foi verificada em função da sua área. Resultados preliminares mostram a relação direta entre a área dos poros e o aumento da corrente, indicando seu potencial uso para monitoramento da mudança de dimensão dos poros

6.4 ENXERTIA

Foi realizado o processo de enxertia de hidrogel PNIPAAm dentro dos poros das membranas preparadas conformes os parâmetro otimizados de estruturação. Três concentrações foram estudadas e uma análise comparativa entre membranas enxertadas e não enxertadas foi realizada. Verificou-se que o hidrogel se adere às paredes dos poros, porém não os preenche, conforme observado em estruturas nanométricas. Observa-se também uma redução da área das estruturas enxertadas, chegando a um mínimo para a concentração de PNIPAAm de 0,450g/L. Concentrações superiores a estas apresentam um aumento da área das estruturas, indicando que não ocorre o processo de enxertia para concentrações mais elevadas.

6.5 SISTEMA DE FOCALIZAÇÃO E AJUSTE DOS PARÂMETROS ÓPTICOS DA LINHA DE MICROFEIXE

Levando-se em consideração a importância da focalização do feixe de prótons no momento da estruturação, um gráfico relacionando a corrente das bobinas em função da energia do feixe, foi construído. O ajuste de uma função linear, permitiu que as equações para estimar a corrente a ser aplicada em cada uma das lentes para se obter um feixe focalizado de H^+ , para diferentes valores de energia. C_H representa a equação para se obter a corrente que deve ser aplicada na primeira lente, responsável pelo foco horizontal, enquanto que C_V refere-se a equação que estima o valor de corrente para as lentes 2 e 3, que promovem a focalização do eixo vertical.

$$C_H = 17,5 + 0,0113 * E$$

$$C_V = 16,4 + 0,0110 * E$$

A assimetria nas estruturas formadas mostrou-se relacionada ao feixe, também assimétrico, causado pela inversão dos valores das aberturas da fenda objeto. Uma vez que foram alterados os valores, as estruturas formadas apresentaram dimensões proporcionais.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 Baker, R. W. *Membrane Technology and Applications* - 2 ed. John Wiley:California, **2004**.
- 2 Petrus, J.C *et al.* Preparação e caracterização de membranas microporosas obtidas a partir de blendas de PVDF/PMMA. *Polímeros*. **1998**, *8*, p.67-74
- 3 Yang, Q., *et al.* Composites of functional polymeric hydrogels and porous membranes. *Journal of Materials Chemistry*. **2011**, *21*, p. 2783-2811.
- 4 Ulbricht, M. Advanced functional polymer membranes. *Polymer*. **2006**, *47*(7), p. 2217–2262.
- 5 Adiga, S.P., *et al.* Nanoporous membranes for medical and biological applications. *WIREs Nanomedicine and Nanobiotechnology*. **2009**. *1*, p. 568-581
- 6 Chakarvarti, S.K. Track-etch membranes as templates enabled nano/micro technology: a review. *Indian Journal of Physics*. **2009**, *83*, p.737-749.
- 7 Furuta, Y., *et al.* Applications of microstructures fabricated by proton beam writing to electric-micro filters. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B*. **2009**, *267*(12-13), p. 2285–2288.
- 8 Varašanec, M., *et al.* Creation of microstructures using heavy ion beam lithography. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B*. **2011**, *269* (20), p.2413–2416.
- 9 Rout, B., *et al.* Fabrication of micro-structured tunnels in PMMA using P-beam writing. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B*. **2007**, *260*(1), p. 366–371.
- 10 Menzel, F., *et al.* Proton beam writing of submicrometer structures at LIPSION. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B*. **2007**, *260* (1), p.419–425.
- 11 Chu, W.K. *Energy Loss of Charged Particles: Material Characterization Using Ions Beams*. Pergamon Press: New York, **1985**.
- 12 Harwood, J. J. *The effects of radiation on materials*. Reinhold Publishing Corporation: New York, **1958**.
- 13 Ziegler, J. F. The Stopping and Range of Ions in Matter, disponível em www.srim.org (acesso em 13/11/11).

- 14 Grande, P.L, Schiwietz, G. *Convolution approximation for Swift Particles*, disponível em www.casp-program.org (acesso em 13/11/11)
- 15 Luce, Flávia Piegas. *Estabilidade de nanopartículas em sílica: efeitos térmicos de irradiação com elétrons e íons energéticos*. 2012. 102 fls. Tese (Doutorado em Física)-Faculdade de Física, UFRGS, Porto Alegre, 2012.
- 16 Papaléo, R. M. *Estudo das Modificações Induzidas na Estrutura Química e nas Propriedades Físicas do Poli(etileno tereftalato) (PET) por Bombardeamento Iônico*. 1990. 122 fls. Dissertação (Mestrado em Física). Faculdade de Física, UFRGS, Porto Alegre, 1990.
- 17 Calcagno, L. Ion-chains interaction in polymers. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, **1995**, *105(95)*, p. 63–70.
- 18 Reichmanis, E, *et al.* *The effects of radiation on high-technology polymers*. ACS Symposium Series: **1989**.
- 19 Duraud, J. P, *et al.* Radiation physics and chemistry of surfaces. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B*. **1995**, *105*, p. 71–80.
- 20 Davenas, J. Stability of polymers under ionising radiation: The many faces of radiation interactions with polymers. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B*. **2002**, *191*, p. 653–661.
- 21 Calcagno, L., *et al.* Structural modification of polymer films by ion irradiation. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*. **1992**, *65*, p. 413–422.
- 22 Souza, C. T. *Formação de nanoporos em folhas de policarbonato pelo método de track etching*. (2009). 82 fls. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia de Materiais). Faculdade de Engenharia PUCRS, Porto Alegre, 2009.
- 23 Leal, R. G. T. *Relaxação de Nanodeformações Induzidas por Íons Individuais em Filmes Finos de Polímeros* (2010). 176fls. Tese (Doutorado em Ciência dos Materiais) Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2010.
- 24 Canaverolo, Jr., *et al.* *Ciência dos Polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros*. Artliber: São Paulo, **2002**.
- 25 Elias, H. G. *Macromolecules – Structure and Properties*. 2 ed. v.1. Plenum Press: New York, **1984**.
- 26 História da Resina PET, disponível em www.abipet.org.br/index.html?method=mostrarInstitucional&id=46 (acesso em 30/08/11) .

27 Wiebeck, H, *et al.* *Plásticos de Engenharia: Tecnologia e Aplicações*. São Paulo: Artliber Editora, **2005**. 350 p

28 Fogaça, J.R.V. PET: um poliéster importante, disponível em www.alunosonline.com.br/quimica/pet-um-poliester-importante.html (acesso em 23/08/13).

29 Ditlov V.A, *et al.* The Radial Etching Velocity for Tracks in Polymers Film. *Radiation Measurements*. **1997**, *28* (1-6). p. 137-144.

30 28 Isoldi, A.B.G. *Estudo do efeito da dose de radioesterilização sobre as propriedades do poli(tereftalato de etileno) - PET reciclado*. (2003). 72 fls. Dissertação (Mestrado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear-Aplicações). Instituto de pesquisas energéticas e nucleares - Autarquia Associada à Universidade de São Paulo, 2003.

31 Mano, E.B. *Polímeros como materiais de engenharia*. Edgard Blücher LTDA: São Paulo, **1991**.

32 Hadjizadeh, A., *et al.* Bioactive polymer fibers to direct endothelial cell growth in a three-dimensional environment. *Biomacromolecules*. **2007**, *8*(3). p. 864–873.

33 Grobelski, B., *et al.* Artificial small arteries substitute created from novel biomaterial. *Vascular Pharmacology*. **2012**, *56* (5-6), 346.

34 Vaquette, C., *et al.* The effect of polystyrene sodium sulfonate grafting on polyethylene terephthalate artificial ligaments on in vitro mineralisation and in vivo bone tissue integration. *Biomaterials*. **2013**. *34* (29), p.7048–7063

35 Grotenhuis, N., *et al.* A culture model to analyze the acute biomaterial-dependent reaction of human primary macrophages. *Biochemical and biophysical research communications*. **2013**, *433* (1), p. 115–120.

36 Spohr, R., *et al.* Etch hints for polymers with high track-etch-rate. *European Research Training Network EuNITT*. **2001**, *Report M2.1*, p. 1–9..

37 Tomicki, F., *et a.* Stimuli–responsive track-etched membranes via surface-initiated controlled radical polymerization: Influence of grafting density and pore size. *Journal of Membrane Science*. **2011**, *377* (1-2), p. 124–133.

38 Bridwell, L. B, *et al.* Ion implantation of polymers for electrical conductivity enhancement. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. **1991**, *56/57*. p. 656–659.

39 Singh, N, *et al.* Effects of high energy (MeV) ion beam irradiation on polyethylene terephthalate. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*. **2003**, *206*. p. 1120–1123.

- 40 Mishra, R., *et al.* Optical and electrical properties of some electron and proton irradiated polymers. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*. **2000**. 168. p. 59–64.
- 41 Singh, R., *et al.* Microstructural modifications in swift ion irradiated PET. *Radiation Physics and Chemistry*. **2008**, 7., p. 575–580.
- 42 Fink, D. *Fundamental of Ion-Irradiated Polymers*. Springer: Berlin, **2004**.
- 43 Abdesselam, M, *et al.* Method to measure composition modifications in polyethylene terephthalate during ion beam irradiation. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*. **2009**, 267 (1). p. 108–112.
- 44 Gaafar, M. S., *et al.* Study of the effect of radiation and frequency on the electrical properties and ultrasonic properties of polyethylene. *Archives of Applied Science Research*. **2013**, 5 (2). p.158-166.
- 45 Llabador, Y. *et al.* *Applications of Nuclear Microprobes in the life Science-An Efficient Analytical Technique for Research in Biology and Medicine*. World Scientific Publishing: Singapore, **1996**.
- 46 Johansson S. A. E., *et al.* Particle-induced X-ray emission spectrometry (PIXE). John Wiley: New York, **1995**.
- 47 Grime, G., *et al.* Oxford Microbeams, disponível em www.microbeams.co.uk (acesso: 05/08/13)
- 48 Pinheiro, T., *et al.* Nuclear microscopy as a tool in TiO₂ nanoparticles bioaccumulation studies in aquatic species. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*. **2013**, 306. p. 117–120.
- 49 Siegele, R., *et al.* Investigation of elemental changes in brain tissues following excitotoxic injury. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*. **2013**, 306. p.125–128.
- 50 Stori, E. M, *et al.* Elemental characterization of injuries in fish liver. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*. **2013** (*in press*).
- 51 Centre de Recherche et de Restauration des Musées de France disponível em www.c2rmf.fr (acesso:05/08/13).
- 52 Proton beam writing disponível em www.pbeamwriting.com (acesso: em 05/05/13).
- 53 Rout, B., *el al.* Fabrication of micro-structured tunnels in PMMA using P-beam writing. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B* **2007**. 260(1), p. 366–371.

- 54 Kumar, V. S., *et al.* Fabrication of optical microresonators using proton beam writing. *Microelectronic Engineering*. **2013**, 102, p. 33–35.
- 55 Mangaiyarkarasi, D., *et al.* Porous silicon microcavities fabricated using ion irradiation. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B*. **2007**, 260(1). p 445–449.
- 56 Zhang, F., *et al.* Fabrication of free standing resolution standards using proton beam writing. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B*. **2007**, 260, p.474–478.
- 57 Ow, Y. S., *et al.* Proton beam writing for producing holographic images. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B*. **2009**, 267(12-13). p. 2289–2291.
- 58 Chiam, S. Y., *et al.* Sidewall quality in proton beam writing. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 260. **2007**, 260. p. 455–459.
- 59 Van Kan, *et al.* Proton beam micromachining: a new tool for precision three-dimensional microstructures. *Sensors and Actuators A: Physica*. **2001**, 92(1-3). p. 370–374.
- 60 Vilensky, A. I., *et al.* Investigation of latent tracks in polyethyleneterephthalate and their etching. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B*. **2002**, 510. p. 911–915.
- 61 Grime G. W., *et al.* *Beam Optics of Quadrupole Probe-Forming Systems*. Adam Hilger: Bristol, **1983**.
- 62 Wang, Y., *et al.* *Hanbook of Modern Ion Beam Analysis – 2 ed.* Materials Research Society: Warrendale, **2009**.
- 63 Hanot, H., *et al.* Industrial applications of ion track technology. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B*. **2009**, 267(6). p. 1019–1022.
- 64 Nasef, M. M. Preparation and application of ion exchange membranes by radiation-induced graft copolymerization of polar monomer onto non-polar films. *Progress in Polymer Science*. **2004**, 29. p.499-561.
- 65 Jeon, G., *et al.* Functional nanoporous membranes for drug delivery. *Journal of Materials Chemistry*. **2012**, 22(30). p.14814 – 14834.
- 66 Bhattacharya, A., *et al.* *Polymer grafting and crosslinking*. John Wiley: New Jersey, **2009**.

67 Mazzei, R. O, *et al.* Grafting of PNIPAAm on PVDF submicroscopic tracks induced by the active sites remainders of the etching process. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B.* **2008**, 266(6). p. 937–943.

68 Mazzei, R. O, *et al.* Grafting of poly (vinylidene fluoride) foils induced by swift heavy ions. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B.* **2004**, 218. p.313–317.

69 Betz, N. Ion track grafting. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B.* **1995**, 105. p. 55–62.

70 Spohr, R., *et al.* Thermal control of drug release by a responsive ion track membrane observed by radio tracer flow dialysis. *Journal of Controlled Release.* **1998**, 50. p. 1–11.

71 Pan, C., *et al.* Swelling and drug releasing properties of poly(N-isopropylacrylamide) thermo-sensitive copolymer gels. *Frontiers of Chemistry in China.* **2008**, 3(3). p. 314–319.

72 Além, H., *et al.* Microstructure and thermo-responsive behavior of poly(N-isopropylacrylamide) brushes grafted in nanopores of track-etched membranes. *Journal of Membrane Science.* **2008**, 308(1-2). p. 75–86.

73 Zhang, K., *et al.* Temperature and pH-responsive polymeric composite membranes for controlled delivery of proteins and peptides. *Biomaterials.* **2004**, 25(22). p. 5281–91.

74 Wang, W., *et al.* “ Smart ” Membrane Materials : Preparation and Characterization of PVDF-g-PNIPAAm Graft Copolymer. *Journal of Applied Polymer Science.* **2007**, 104(3). p. 1482–1486.

75 Tomicki, F., *et al.* Stimuli-responsive track-etched membranes via surface-initiated controlled radical polymerization: Influence of grafting density and pore size. *Journal of Membrane Science.* **2011**, 377(1-2). p. 124–133.

76 Reber, N., *et al.* Transport properties of thermo-responsive ion track membranes. *Journal of Membrane Science.* **2001**, 193. p.49–58.

77 Peppas, N.A, *et al.* Hydrogels in pharmaceutical formulations. *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics.* **2000**, 50. p. 27-46.

78 Irie, M. Stimuli-Responsive Poly(N-isopropylacrylamide), Photo- and Chemical-Induced Phase Transitions. *Advances in Polymer Science.* **1993**, 110. P. 49-65

79 Bromberg, L.E; *et al.* Temperature-Responsive Gels and Thermogelling Polymer Matrices for Protein and Peptide Delivery. *Advanced Drug Delivery Reviews.* **1998**, 31, p. 197-221.

- 80 Qiu, Y., *et al.* Environment-Sensitive Hydrogels for Drug Delivery. *Advanced Drug Delivery Reviews*. **2001**, 53. p.321-339.
- 81 Ooya, T.; *et al.* "Temperature-Controlled Erosion of Poly(N-isopropylacrylamide)-based Hydrogels Crosslinked by Methacrylate-introduced Hydrolyzable Polyrotaxane". *Science and Technology of Advanced Materials*. **2005**, 6. Pg. 447-451,
- 82 Xue, W., *et al.* Observations on some Copolymerisations Involving N-isopropylacrylamide. *Polymer*. **2000**, 41 .p. 7575-7581.
- 83 Schild, H. G. Poly (N-Isopropylacrylamide) - Experiment, Theory and Application. *Progress in Polymer Science*.**1992**. 17(2), p.163-249.
- 84 Ruel-Geriepy, E., *et al.* *In situ-forming hydrogels - review of temperature-sensitive systems*. *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*. **2004**. 58. p.409–426.
- 85 Bünsow, J., *et al.* Production of Polyacrylic Acid Homo- and Copolymer Films by Electrochemically Induced Free-Radical Polymerization: Preparation and Swelling Behavior. *Macromolecular Symposia*. **2007**. 248 (1). pg. 207–212.
- 86 Goldstein, J. I. *Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis*. 3 ed. Springer: New York, **2003**.
- 87 Carl Zeiss do Brasil - Nano Technology Systems – *Treinamento Básico de Operação MEV - Série EVO®* (realizado em 09/12)
- 88 Dedavid, B. A., *et al.* *Microscopia Eletrônica de Varredura- Aplicações e Preparação de Amostra: Materiais Poliméricos, Metálicos e Semicondutores*. EdIPUCRS: Porto Alegre, **2007**.
- 89 Lucas, E. F., *et al.* *Caracterização de Polímeros: Determinação de Peso Molecular e Análise Térmica*. Rio de Janeiro: e-papers, **2001**. Disponível em www.books.google.com.br/books/about/Caracterização_de_Polímeros_Determina.html (acesso: 17/08/13).
- 90 Alves, M. F. *ABC dos Circuitos Elétricos em Corrente Alternada*. Instituto Superior de Engenharia do Porto: Cidade Porto, **1999**. Disponível em www.ave.dee.isep.ipp.pt/~mjf/PubDid/ABC_CECA.PDF (acesso: 16/09/13)
- 91 Nussenzveig, H. M. *Curso de Física Básica 3* – 4 ed. Edgard Blüncher: São Paulo, **2002**.
- 92 Ferain, E., *et al.* Dynamics of pore formation. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*. **1994**, 84. p. 331–336.

- 93 Papaleo, R. M. Fast-ion-induced sputtering of polymers. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, **1997**, 131(97), 121–134.
- 94 Johnson, D.E. et al. Electronic Mechanisms for Sputtering of Condensed-Gas by Energetic Ions. *Nuclear Instruments and Methods*. **1982**, 198. p. 103-118.
- 95 Breu, F., et al. (2008). The Radial Etching Velocity for Tracks in Polymer Film. *Radiation Measurements*. **1997**, 4487(97). p.137–144
- 96 Ensinger, W. Formation of nanopore membranes and nanowires by high energy ion irradiation of polymers foils. *Surface and Coatings Technology*. **2007**. 201. p. 8442-8447.
- 97 Apel, P.U. et al. Influence of temperature during irradiation on the structure of latent track in polycarbonate. *Radiation Measurements*. **2009**, 44. p. 759–762.
- 98 Spohr, R. Ion track technology – a persisting challenge. *New Astronomy Reviews*. **1998**, 42(3-4). p. 189-203.
- 99 Chen, Y., et al. Etching characteristic for tracks of multicharged ions in polymer. *Radiation Measurements*. **2008**, 43(S1). p.111 – 115.
- 100 Karim, S., et al. Effect of etching conditions on pore shape in etched ion-track polycarbonate membranes. *Radiation Measurements*. **2009**, 44. p. 779-782.
- 101 Phillips, G.W., et al. Automatic analysis of gamma-ray spectra from germanium detectors. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B*. **1976**. 137. p. 525-536.