



PUCRS

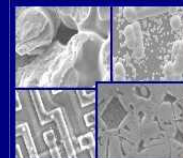
PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE
DO SUL

PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA
E TECNOLOGIA DE MATERIAIS**

Faculdade de Engenharia

Faculdade de Física

Faculdade de Química



PGETEMA

FORMAÇÃO DE NANOPOROS EM FOLHAS DE POLICARBONATO PELO MÉTODO DE TRACK ETCHING

CLÁUDIA TELLES DE SOUZA

QUÍMICA INDUSTRIAL

ORIENTADOR: PROF. DR. RICARDO MEURER PAPALÉO

Dissertação realizada no Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais (PGETEMA) da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia e Tecnologia de Materiais.

**Porto Alegre
Agosto, 2009**

*“Ainda que eu falasse a língua
dos homens e dos anjos
e não tivesse amor,
seria como o metal que soa
ou como o sino que tine”.*

*“Ainda que eu tivesse o dom da
profecia e conhecesse todos os mistérios da ciência”;*

*“Ainda que tivesse toda a fé de
maneira tal que transportasse
os montes e não tivesse amor, nada seria”*

Coríntios 13:1,2

DEDICATÓRIA

Aos meus Pais Geraldo e Beti, que sempre me ensinaram a importância do conhecimento e do estudo.....

Pois bem, dedico a minha maior conquista (até o momento) à vocês, que amo tanto!

Esse trabalho é de vocês, foi feito para vocês e por vocês!

AGRADECIMENTOS

Gostaria em um primeiro momento agradecer a Deus por ter guiado meus passos para hoje eu possa estar realizando este estudo.

A minha família, que em todos os períodos da minha vida apoiaram minhas decisões, muitas vezes discordando ou, não entendendo o porquê de minhas escolhas complexas. Por agüentarem minhas crises de existência, choros, gritos e algumas quase desistências dos objetivos que tracei para minha vida. Pelas noites mal dormidas, querendo saber se estava com fome, frio ou algo do tipo enquanto permanecia horas e horas sentada escrevendo ou estudando.... Por olharem para coisas completamente sem nexos e acharem lindas só para me deixar feliz. Por fazer parte de mim e por consequência deste trabalho também. Pai, mãe, vó, Fê, Cé e Taci, amo vocês!

Ao meu querido orientador (temido por tantos) Papaléo, que me deixou em alguns momentos a beira de ter um ataque de nervos....querendo saber se minha resposta era sim ou não.... Obrigado Professor, por tudo, mas principalmente por acreditar no meu trabalho sem nem mesmo me conhecer. Por saber o momento certo de nos mandar rir ou chorar, por mesmo não tendo nenhum tempo sequer, me ceder um momento para conversar quando eu precisava desabafar, agüentando tanto como minha família, meus momentos de crise pessoal!!!! Tu és para mim um modelo..... de pessoa, de **pai**, de profissional e de amigo!!! Espero não ter te decepcionado ao final desta etapa.....

Ao Luiz, por ter me apresentado ao Papaléo e me inserindo no grupo; pelos momentos de chimarrão e risadas..... (excluindo os momentos de piração!!!)

Aos meus colegas do NanoPUC, Raquel, Marcos, Myung Hee, Paulo, Douglas e Maurício, por muitas vezes agüentarem o mal-humor e o cansaço.... Por ajudarem a carregar o banho térmico para todos os cantos da PUC; por compreenderem minhas mudanças de lugar repentinas.... Adoro vcs!

A todo o pessoal do 96A, Moussa Ly, André, Sthé, dentre tantos outros, por me dar livre acesso a todos os lugares onde precisei entrar....., pelas conversas, almoços na cozinha e planos que até hoje não foram cumpridos.

Ao Rafael, por ter se tornado um enorme amigo, apesar de eu ser “hhaaag”, química, “eca”; por tudo, absolutamente tudo, ... desde os cafés no Antônio, irradiações trocadas, ligações às 4h da manhã, pelas noites e dias de trabalho. Tu és uma pessoa especial!!!!

À Tatinha, por juntamente com o Rafa, terem me ajudado nos momentos mais complicados.... Em todos os sentidos!!! Amiga nova do meu coração!!!!

Ao pessoal do Implantador de Íons da UFRGS, Peco, Borba, Miro, Manoel, e Augustinho.... Vocês transformaram meus dias de mais trabalho, em dias de mais diversão!!!!

Ao Professores do PGETEMA, em especial ao Profº Carlos Alexandre, por toda a consideração e sinceridade, desde o pouco tempo de NUCLEMAT.

À todos os colegas e amigos que conquistei no mestrado, Grazi, Larissa, as Martas, Demingos, Alimena e Ronaldo, e também aos amigos antigos..... Vitória, Xandi, Heldiane, Verinha, Tati,.....

Ao pessoal da Faculdade de Química, Professores e funcionários, que sempre facilitaram meu trabalho e ajudavam no que era possível!!!!

Às meninas do CEMM, Mirian e Natália, pelas tardes de conversa, risadas, desabafos e cafés!!!!

Enfim, à todas as pessoas que me ajudaram, acreditaram em mim, quando nem eu mais acreditava, que me deram uma palavra de carinho quando meus olhos estavam cabisbaixos!!!!

Todos vocês foram e sempre serão parte de mim!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!! Obrigada!

SUMÁRIO

DEDICATÓRIA	4
AGRADECIMENTOS	5
SUMÁRIO	7
LISTA DE FIGURAS	9
LISTA DE TABELAS.....	13
LISTA DE QUADROS	14
LISTA DE SÍMBOLOS.....	15
RESUMO.....	17
ABSTRACT	19
1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS	20
1.1. Objetivo	21
1.1.1. Objetivos Específicos	21
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	22
2.1. Polímeros	22
2.1.1. Policarbonato	23
2.2. Interação da Radiação com a Matéria.....	25
2.2.1. Mecanismos de Interação e Perda de Energia	25
2.3. Efeitos da radiação iônica em Polímeros e no Policarbonato.....	29
2.3.1. Efeitos da Radiação sobre o Policarbonato	31
2.4. Aceleradores iônicos	34
2.5 O Processo de <i>Track-Etching</i>	37
2.5.1 Trilhas iônicas	37
2.5.2 Revelação das Trilhas	39
2.6.2 Escolha da Solução de <i>Etching</i>.....	43
3. METODOLOGIA.....	46
3.1. Preparação das Amostras	46
3.2. Irradiação das Amostras.....	46
3.3. Ataque Químico	49

3.4. Técnicas de Caracterização	51
3.4.1. Cromatografia de Permeação em Gel	51
3.4.2. Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier.....	52
3.4.3. Microscopia Eletrônica de Varredura.....	55
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	58
4.1. Mudanças químicas provocadas pela irradiação no policarbonato	58
5. CONCLUSÕES	75
6. PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS	77
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	78

LISTA DE FIGURAS

- Figura 2.1. (a) Unidade monomérica e (b) conformação espacial da molécula de policarbonato.....24
- Figura 2.2. Gráfico do poder de freamento em função da energia para os íons de H^+ incidentes em um alvo de PC. As curvas em vermelho e azul representam o poder de freamento eletrônico e nuclear, respectivamente. A linha tracejada indica a energia de trabalho utilizada.28
- Figura 2.3. Gráfico do poder de freamento em função da energia para os íons de Au^{+7} incidentes em um alvo de PC. As curvas em vermelho e azul, representam o poder de freamento eletrônico e nuclear, respectivamente. As linhas tracejadas indicam as energias utilizadas no trabalho.28
- Figura 2.4. Desenho esquemático do processo de cisão por rompimento da cadeia principal.....29
- Figura 2.5. (a) Mecanismo de rompimento da cadeia lateral e (b) Mecanismo da formação de *cross-link* durante o processo de irradiação.....30
- Figura 2.6. Mecanismo de formação dos radicais isopropila, fenoxi e fenil.[15].....32
- Figura 2.7. Foto do acelerador de partículas Tandentron da UFRGS, indicando a posição do “*stripper*” e a linha de trabalho utilizada.35
- Figura 2.8. Desenho esquemático do sistema de varredura do acelerador Tandentron.....35
- Figura 2.9. A linha utilizada no Laboratório Tandar: (a) Parede blindada onde está o acelerador. (b) Linha de transmissão dos íons. (c) Câmara onde são colocadas as amostras. (d) Parede posta ao redor da linha para proteger da radiação.....36
- Figura 2.10. (a) Esquema mostrando a ionização provocada por íons incididos e elétrons secundários. (b) Representação da formação das trilhas iônicas em um sólido por explosão colombiana (c) Estruturas da trilhas formadas. Modificado de [28, 29].38
- Figura 2.11. Perfil radial da energia depositada na trilha iônica.39
- Figura 2.12. Representação do processo geral de *track-etching*.39

- Figura 2.13. (a) Esquema explicando formação de poros depois do ataque químico pela solução de *etching*.(b) Esquema mostrando a geometria da trilha após o ataque químico. Φ indica o ângulo de meio cone o poro, v_b , é a velocidade de remoção da zona não irradiada, v_t é a velocidade de remoção da trilha, t indica o tempo de ataque e z é a profundidade do poro formado. Modificado de [4, 28]..... 40
- Figura 2.14. Principais estágios do *track-etching* em polímero. (a) Polímero sem ataque. (b) Estágio referente à penetração da solução removedora no interior do polímero. (c) Estágio referente à digestão das cadeias poliméricas. (d) Estágio final, a dissolução, mostrando a dissolução total da cadeia polimérica, abrindo parte da estrutura do polímero. Adaptado de [28]. 41
- Figura. 2.15. Mecanismo de ataque químico da NaOH na molécula de PC. 44
- Figura 2.16. Esquema mostrando todas as etapas do processo de *track-etching* [23].45
- Figura 3.1.(a) Câmara de irradiação do Tandentron; (b) Local onde o porta amostra é colocada; (c) Esquema mostrando o porta amostra em forma de carrossel. Os círculos pequenos representam a posição das amostras.47
- Figura 3.2. Câmara de irradiação do acelerador Tandar. (a) Visão superior, mostrando o interior da câmara. (b₁) Fenda colimadora do feixe incidente e (b₂) fenda do copo de Faraday. (c) Porta amostras e correia do sistema de movimentação. 48
- Figura 3.3. Esquema mostrando o sistema de irradiação e varredura do feixe dentro da câmara de irradiação..... 49
- Figura 3.4.(a) Foto mostrando o sistema de ataque químico e (b) Detalhe do sistema, enfatizando o reator utilizado. 50
- Figura 3.5. A Figura mostra o sistema de separação do sistema de GPC. As moléculas menores penetrando para os espaços vazios, enquanto as moléculas grandes conseguem passar livremente [33]..... 52
- Figura 3.6. Esquema mostrando as partes que compõem o FT-IR [35]..... 53
- Figura 3.7. Desenho esquemático dos componentes do MEV [37]..... 56
- Figura 4.1. Espectro de FT-IR de PC de 12 μm não-irradiado, em preto e, irradiado com H^+ de 2 MeV com fluência de 5×10^{13} íons. cm^{-2} , mostrado em azul e com fluência de 1×10^{14} íons. cm^{-2} , mostrado em vermelho..... 59

- Figura 4.2. Gráfico da absorvância em função da fluência características de grupamentos metila (●), carbonila (■) e anel aromático (◆). Irradiação com íons de H⁺ de 2 MeV..... 60
- Figura 4.3. Gráfico de $dwt/d(\log M)$ contra massa molar de folhas de PC 12 μm , irradiadas com íons de H⁺ com energia de 2 MeV e fluência de 5×10^{13} íons. cm^{-2} , nas temperaturas de 8, 25 e 100°C para comparação a contagem de uma amostra virgem. Também é apresentada uma visão expandida da cauda do cromatograma em altos pesos moleculares..... 61
- Figura 4.4. Imagens da superfície da folha de policarbonato. (a) Virgem, (b) após à irradiação com íons de Au⁺⁷ e (c) submetida a irradiação e posterior ataque químico..... 63
- Figura 4.5. Imagem obtida por MEV de uma amostra irradiada com íons de Au⁺⁷ de 18 MeV e submetida ao ataque químico com NaOH 5M durante 2 minutos, indicando o formato cilíndrico dos poros..... 63
- Figura 4.6. Amostra de PC 12 μm irradiada com íons de Au⁺¹⁴ em fluência de 5×10^8 íons. cm^{-1} . (a) Lado da folha irradiado; (b) Lado da folha posterior à irradiação..... 64
- Figura 4.7. Imagens obtidas pelo MEV nos sistema de elétrons secundários, de amostras de PC 40 μm irradiadas no acelerador Ganil e atacadas com NaOH 6M a 60°C, em tempos de (a) 2 minutos, (b) 5 minutos, (c) 7 minutos e (d) 10 minutos..... 65
- Figura 4.8. Gráfico do diâmetro médio dos poros produzidos em função do tempo de ataque químico indicando o aumento dos diâmetros dos poros de amostras de PC com espessura 40 μm irradiadas no acelerador Ganil e atacadas com NaOH 6M a 60°C, em diferentes tempos..... 66
- Figura 4.9. Imagens de MEV, de amostras de PC 12 μm irradiadas com íons de Au⁺⁷ de 18 MeV e atacadas com NaOH 6M a 60°C, em tempos de (a) 1 minutos, (b) 2 minutos e (c) 3 minutos. 67
- Figura 4.10. Gráfico do diâmetro médio dos poros produzidos em função do tempo de ataque químico, indicando o aumento dos diâmetros dos poros de amostras de PC com espessura 12 μm , irradiadas no acelerador Tandatron com íons de Au⁺⁷ de 18 MeV e atacadas com NaOH 6M a 60°C em diferentes tempos. 67
- Figura 4.11. Imagens de MEV, de amostras de PC 40 μm irradiadas no acelerador Ganil atacadas durante 10 minutos a 60°C, com solução de NaOH em concentrações de 4, 5, 6, 7, 8 e 9 M. 69
- Figura 4.12. Gráfico do diâmetro médio dos poros produzidos em função da concentração da solução de ataque químico, para amostras de 40 μm

irradiadas no acelerador Ganil e atacadas em tempos de 5 e 10 minutos com NaOH em concentrações de 4, 5, 6, 7, 8 e 9 M..... 69

Figura 4.13. Imagens obtidas de MEV, de amostras de PC 12 μm irradiadas no acelerador Tandemtron com íons de Au^{+7} de 18 MeV e atacadas durante 2 minutos a 60°C , com solução de NaOH em concentrações de 5 M, 6 M e 7 M. 70

Figura 4.14. Gráfico do diâmetro médio dos poros produzidos em função da concentração da solução de ataque químico, para amostras de 12 μm irradiadas com energia de 18 MeV e fluência de 5×10^8 íons. cm^{-2} 70

Figura 4.15 Amostra de PC 12 μm irradiada com íons de H^+ 2 MeV, fluência de 5×10^{13} íons. cm^{-2} e atacadas com solução de NaOH 6M durante 3 minutos..... 71

Figura 4.16. PC 12 μm , irradiadas com íons H^+ de 2 MeV e fluências entre 10^{13} íons. cm^{-2} e irradiadas também com íons de Au^{+7} de 18 MeV energia e fluência e 5×10^8 íons. cm^{-2} e submetidas a ataque químico com solução NaOH 6M em tempos de 1, 2 e 3 minutos. 72

Figura 4.17. Amostras de PC 12 μm , submetidas a ataque químicos com solução de NaOH 6M durante 3 minutos para: (a) amostra irradiada com íons de Au^{+7} de 18 MeV e dose de 5×10^8 íons. cm^{-2} e (b) amostra irradiada com íons de H^+ de 2 MeV e dose de 5×10^{13} íons. cm^{-2} , irradiada novamente com íons de Au^{+7} de 18 MeV e dose de 5×10^8 íons. cm^{-2} 72

Figura.4.18. Gráfico indicando o diâmetro dos buracos formados através da irradiação com íons de Au^{+7} de 18 MeV e H^+ de 2 MeV com subsequente ataque com solução de NaOH 6M em tempos de 1, 2 e 3 minutos, onde ■ representa amostra sem irradiação com H^+ ; ♦, representa amostra irradiada com fluência de 10^{13} íons. cm^{-2} de íons de H^+ ; ▲, indica amostra irradiada com fluência de 5×10^{13} íons. cm^{-2} de íons de H^+ e ▼ amostra irradiada com fluência de 10^{14} íons. cm^{-2} de íons de H^+ ; 73

LISTA DE TABELAS

- Tabela 2.1. Valores da energia, do poder de freamento eletrônico e nuclear e do alcance dos íons projetado para os íons de H e Au na amostra de PC. Dados obtidos pelo algoritmo de simulação SRIM 2008. 27
- Tabela 4.1. Absorbâncias relativas dos grupamentos metila, carbonila e do anel aromático do policarbonato para uma amostra não irradiada e para amostras irradiadas com fluências de 5×10^{13} e 10^{14} íons.cm⁻². 59
- Tabela 4.2. Reduções aproximadas dos grupamentos metila, carbonila e aromático das amostras irradiadas em relação à amostra padrão. 60
- Tabela 4.3. Índice de polidispersividade de amostras irradiadas em comparação a uma amostra virgem. 62
- Tabela 4.4. Diâmetro médio dos poros formados de amostras de PC 40µm irradiadas no acelerador Ganil e atacadas com NaOH 6M a 60°C, em tempos de (a) 2 minutos, (b) 5 minutos, (c) 7 minutos e (d) 10 minutos. 65
- Tabela 4.5. Diâmetro médio dos poros formados em diferentes tempos através do ataque com solução de NaOH de 6M em amostras de PC 12 µm. 68
- Tabela 4.6. Diâmetros dos poros formados depois do ataque químicos com solução de NaOH 6M durante 3 minutos de amostras irradiadas com íons de H⁺, e pré irradiadas com íons de H⁺ e irradiadas com íons de Au⁺⁷ de 18 MeV. 73

LISTA DE QUADROS

Quadro 2.1. Compatibilidade química do policarbonato [9].	25
Quadro 3.1. Bandas espectrais de infravermelho para a molécula de PC [36].	54

LISTA DE SÍMBOLOS

Å	Ångstron
Au	Ouro
BSE	Elétrons retroespalhados
C ₂ H ₆ O	Álcool etílico
dE/dx	Perda de energia por unidade de comprimento
(dE/dx) _e	Poder de freamento eletrônico
(dE/dx) _n	Poder de freamento nuclear
dn/dt	Taxa de reação do etching em função da quantidade de monômeros
dwt/d(logM)	Distribuição de peso molecular
E	Energia
eV	Eletronvolts
FT-IR	Infravermelho por transformada de Fourier
GPC	Cromatografia de Permeação em Gel
H ⁺	Íon de hidrogênio
H ₂	Molécula de hidrogênio
H ₂ O	Água
H ₂ O _{DI}	Água deionizada
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada
keV	Quiloeletronvolts
MeV	Unidade de energia megaeletron volts
MFA	Microscopia de Força Atômica
MV	Megawatts
M _w	Peso molecular pelo peso
nA	Nanoampère
NaOH	Hidróxido de sódio
O ₂	Molécula de oxigênio
PA	Pró-análise

PC	Policarbonato
PET	Polietilenotereftalato
PI	Poliimida
$R_{\text{fusão}}$	Raio da zona fundida
r_i	Raio interno
R_p	Alcance projetado do íon
S	Poder de freamento
S_e	Freamento eletrônico
S_n	Freamento nuclear
SRIM	Programa de simulação de interações íon – alvo (<i>Transport of Ions in Matter</i>)
S_T	Poder de freamento total
t	Tempo de ataque
T_c	Temperatura de cristalização
T_f	Temperatura de fusão
T_g	Temperatura de transição vítrea
T_m	Temperatura de amolecimento
TRC	Tubos de raios catódicos
u	Unidade de massa atômica
v_b	Velocidade de remoção da zona não irradiada
v_t	Velocidade de remoção da trilha
z	Profundidade do poro formado
$Z_{\text{íon}}$	Número atômico do íon
ϵ_c	Densidade de energia crítica
φ	Ângulo de meio cone
ρ	Densidade
U_B	Velocidade de remoção de volume (<i>bulk</i>)
$U_{\text{íon}}$	Velocidade do íon

RESUMO

SOUZA, Cláudia Telles de. **Formação de nanoporos em folhas de policarbonato pelo método de *track-etching***. Porto Alegre. 2009. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL.

O processo de "*track-etching*" foi aplicado para a produção de nanoporos em folhas de policarbonato com espessuras de 12 e 40 μm . Esse processo é dividido em duas etapas. A primeira etapa envolve irradiação de folhas poliméricas com íons de alta energia em doses baixas e, a segunda consiste em submergir a folha polimérica em uma solução química adequada, para promover a remoção das partes sensibilizadas e conseqüente formação de cavidades ou poros. Nesse contexto, os objetivos deste trabalho foram, primeiramente, desenvolver um processo de ataque químico eficiente para produção de poros com algumas centenas de nanômetros, e segundo, realizar um estudo da influência de pré-irradiação com prótons, no tamanho e morfologia dos poros produzidos. Para isso, amostras de policarbonato (Makrofol) foram irradiadas com íons de Au^{+7} de 18 MeV e H^+ de 2 MeV, no acelerador de íons Tandetron, além disso, foram feitas irradiações com íons de Au^{+14} de 200 MeV no acelerador Tandem. Também foram utilizadas folhas com espessura de 40 μm já irradiadas com íons desconhecidos de centenas de MeV no acelerador Ganil. Posteriormente à irradiação, as amostras foram submetidas a um ataque químico com solução alcalina de hidróxido de sódio em concentrações de 4, 5, 6, 7, 8 e 9 M durante diferentes tempos, para verificar a influência da concentração e do tempo de ataque no tamanho de poros formados. A temperatura do ataque foi fixada em 60°C. A caracterização das amostras foi feita através de microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e cromatografia de permeação em gel (GPC). Os resultados indicam que a irradiação iônica induz preferencialmente o processo de cisão das cadeias poliméricas e conseqüente redução da massa moleculares do polímero. Percebe-se também a redução de todas as bandas espectrais no IR do policarbonato e sua dependência com irradiação. Após o ataque químico das amostras irradiadas, poros cilíndricos são produzidos com tamanhos controláveis pela concentração da solução de *etching* e do tempo de ataque, bem como pela pré-

irradiação com feixe de prótons. Percebe-se ainda que a concentração limiar para o aparecimento dos poros foi de 5M com o tempo de incubação maior que dois minutos para as folhas de 40 μm , mas inferiores a um minuto para as folhas de 12 μm .

Palavras-Chaves: nanoporos, policarbonato, irradiação, modificações químicas, “track-etching”, MEV, FTIR e GPC.

ABSTRACT

SOUZA, Cláudia Telles. **Formation of nanoporos in foils of polycarbonate by the method of track etching.** Porto Alegre. 2009. Master Thesis. Pos-Graduation Program in Materials Engineering and Technology, PONTIFICAL CATHOLIC UNIVERSITY OF RIO GRANDE DO SUL.

The process of ion track-etching was applied to the production of nanopores in polycarbonate foils with thicknesses of 12 and 40 μm . This process is divided into two stages. The first stage involves irradiation of polymer foils with high-energy ions at low doses, and the second the etching of polymer foils in a suitable chemical solution, to promote the removal of the part damage by the ions with the consequent formation of cavities or pores. In this context, the objectives of this study were, firstly, to develop an efficient chemical process to produce pores with diameters a hundred a few nanometers, secondly to study the influence of pre-irradiation with protons in the pore size and shape produced. For this, purpose samples of polycarbonate (Makrofol) were irradiated with Au^{+7} ions of 18 MeV and H^+ 2 MeV, in the Tandetron accelerator and 200 MeV Au^{+14} from Tandar accelerator. Samples with thickness of 40 μm irradiated with ions of unknown energy hundred of MeV at the accelerator Ganil, were also used. After irradiation, the samples were subjected to a chemical attack with alkaline solution of sodium hydroxide in concentrations of 4, 5, 6, 7, 8 and 9 M during different times, to check the influence of concentration and time in the size of pores formed. The temperature of the etching was fixed at 60 $^{\circ}\text{C}$. The characterization of samples was performed by, scanning electron microscopy (SEM), Fourier Transform infrared spectroscopy (FTIR) and gel permeation chromatography (GPC). The results indicate that the ion irradiation induces preferentially chain scission with a consequent reduction in molecular weight of polymer. It was perceived an overall reduction of the IR spectral bands of polycarbonate and its dependence on the irradiation dose. After the chemical attack of the irradiated samples, cylindrical pores are produced with sizes controllable by the concentration of etching solution and the time of attack, and by pre-irradiation with proton beam. It was observed that the concentration threshold for the appearance of pores was 5M.

Key words: nanopores, polycarbonate, irradiation, chemical modifications, track-etching, MEV, FTIR and GPC.

1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

Mudanças nas propriedades dos polímeros por irradiação têm sido estudadas desde os anos 40 [1]. Inicialmente os estudos se concentraram nas chamadas radiações convencionais (fótons e elétrons). A partir dos anos 80 os efeitos de íons energéticos em polímeros ganharam destaque na literatura [2], devido às fortes mudanças observadas em suas propriedades físico-químicas, com potenciais aplicações tecnológicas.

Desde então, muitos trabalhos de pesquisa começaram a abordar os mecanismos das transformações induzidas em polímeros, os efeitos primários das radiações e os radicais formados [1]. Quando as partículas de alta energia passam através de um filme polimérico, cadeias são quebradas levando à formação de radicais livres, ligações cruzadas e a liberação de compostos voláteis.

Em particular, íons pesados e de alta energia (*i.e.* dezenas e centenas de MeV) têm a capacidade de confinar energia depositada no interior dos polímeros, em regiões cilíndricas de poucos nanômetros de diâmetro, desestabilizando ligações e formando uma trilha de danos, denominada de trilha iônica. Essas regiões podem ser preferencialmente atacadas por uma solução química removedora, caracterizando o processo de *track-etching*.

O processo de *track-etching* é uma técnica composta basicamente por duas etapas. A primeira etapa envolve irradiação de filmes poliméricos com íons de alta energia em doses baixas. A segunda consiste em submergir o filme polimérico em uma solução química adequada, de modo que as partes sensibilizadas do filme sejam atacadas e removidas, formando cavidades ou poros [3].

Esse processo é muito utilizado para preparação de membranas poliméricas porosas que têm aplicações em sistemas de microfiltração, osmose reversa, separação gasosa e pervaporação. Mais recentemente, o interesse na criação de materiais nanoestruturados ampliou o interesse no processo de *track-etching* para o

desenvolvimento de moldes para a produção materiais nanoestruturados e sensores biomoleculares [4-6].

O policarbonato, em particular, é um polímero que vem sendo amplamente utilizado na produção de membranas porosas, devido a sua alta sensibilidade e boa resistência mecânica, o que permite produzir poros com diâmetros muito pequenos, tornando as membranas potencialmente aplicáveis.

1.1. Objetivo

No presente trabalho, pretende-se desenvolver sistemáticas experimentais para a fabricação de nanoporos em folhas de policarbonato, a partir do bombardeamento com íons e sucessivo ataque químico.

1.1.1. Objetivos Específicos

- Produzir nanoporos ao longo das folhas de policarbonato a partir do ataque químico preferencial das zonas irradiadas;
- Controlar o diâmetro e forma dos poros formados através da variação de energia dos íons e de variações no tempo de ataque e concentração da solução removedora;
- Verificar a influencia das pré-irradiações com prótons (H^+) na morfologia dos poros.

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1. 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” [7].

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

Os polímeros 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 são ditos termorrígidos. Os elastômeros são caracterizados por deformarem-se em temperatura 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 poliméricas [8].

Em relação ao arranjo das cadeias macromoleculares, os polímeros podem ser classificados como cristalinos, semicristalinos ou amorfos. Nos materiais poliméricos cristalinos as cadeias moleculares são ordenadas na temperatura de cristalização (T_c) e apresentam uma temperatura de fusão (T_f) bem definida. Polímeros amorfos possuem estrutura supramolecular desorganizada e caracterizam-se por apresentar temperatura de transição vítrea (T_g), na qual ocorre um grande aumento na mobilidade das cadeias. Já os materiais semicristalinos possuem características cristalinas e amorfas, apresentando temperatura de fusão, cristalização e de transição vítrea.

2.1.1. Policarbonato

Os policarbonatos (PC) são poliésteres lineares derivados da reação do ácido carbônico com compostos di-hidroxilados aromáticos ou alifáticos, que em razão da presença dos grupos carbonatos (O.CO.O) recebem a denominação de policarbonatos. Uma das espécies do policarbonato é obtida pela reação entre o *Bisfenol-A* e o fosgênio em meio alcalino [8]. A partir de 1958, o policarbonato começou a ser produzido comercialmente, a partir do *bisfenol A*, na Alemanha e nos EUA [10]. No mercado o PC pode ser conhecido como Makrofol, Calibre, Duluron, Idemitsu PC, Lupilon, Lexan, Makrolon, Merlon, Novarax e Tuffak. A Figura 2.1 apresenta a unidade monomérica e a conformação espacial da molécula de PC.

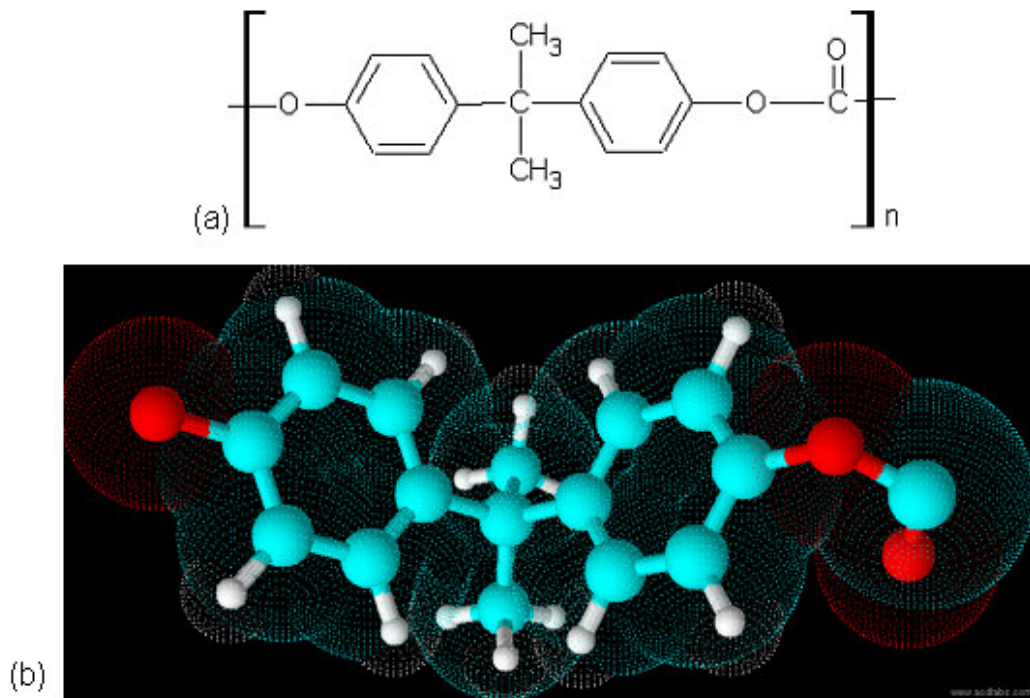


Figura 2.1. (a) Unidade monomérica e (b) conformação espacial da molécula de policarbonato.

Os policarbonatos, em geral, são amorfos, podendo ser cristalizados por aquecimento em elevadas temperaturas, por tratamento com solventes ou ainda por misturas com plastificantes e outros polímeros. O PC apresenta uma temperatura de fusão em torno de 275°C e temperatura de transição vítrea em torno de 150°C [7], valores bastante altos quando comparados a de outros termoplásticos. Isso é atribuído à restrição de movimentos dos segmentos da cadeia, contendo o anel aromático. Esses poliésteres possuem excelente estabilidade térmica. A sua decomposição térmica, inicia em temperaturas acima de 350°C e a perda de componentes voláteis, somente em 400°C [9].

O PC de *bisphenol A* é um polímero inodoro, insípido e atóxico e não contém monômeros ou outros materiais voláteis que possam ser dissolvidos em condições de uso. O PC apresenta densidade de 1,2 g.cm⁻³ e é geralmente transparente.

As propriedades químicas do policarbonato correspondem a de um polímero amorfo levemente polar. Os grupos carbonatos são extremamente sensíveis à hidrólise e como estão na cadeia principal, podem provocar degradação, causando a redução da massa molar, com a conseqüente queda da resistência ao impacto e outras propriedades.

De maneira geral, o policarbonato não é sensível a ácidos orgânicos e inorgânicos em condições normais de temperatura e concentração. Porém, sua resistência aos compostos orgânicos em geral é baixa e agrava-se ainda mais com o aparecimento de microfissuramento sob tensão, que provoca porosidades na superfície, facilitando o ataque químico. O Quadro 2.1, mostra a resistência do policarbonato a alguns compostos orgânicos de acordo com sua compatibilidade química.

Quadro 2.1. Compatibilidade química do policarbonato [9].

Álcoois e Álcalis	Não causam problemas em baixas concentrações e à temperatura ambiente. Altas temperaturas e concentrações provocam ataque químico.
Aminas	Causam ataque químico.
Cetonas	São ótimos solventes.
Ésteres	São solventes parciais.
Hidrocarbonetos Aromáticos	Solventes parciais. Provocam <i>stress cracking</i> .
Hidrocarbonetos Halogenados	Atuam como solventes.

2.2. Interação da Radiação com a Matéria

2.2.1. Mecanismos de Interação e Perda de Energia

Um íon energético ao entrar em contato com um material penetra em sua estrutura e ao longo de sua trajetória perde energia de forma gradativa, devido a interações entre o íon incidente e os átomos do alvo. Essa perda de energia é em geral quantificada pelo *poder de freamento* S ou dE/dx , que corresponde à energia média perdida pelo íon incidente por unidade de comprimento percorrido [10]:

$$S(E) = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{\Delta E}{\Delta x} = \frac{dE}{dx}(E) \quad (1)$$

O fenômeno de deposição de energia pode ser dividido em dois processos distintos, o freamento eletrônico (S_e) e freamento nuclear (S_n), de modo que:

$$S = S_e(E) + S_n(E) \quad (2)$$

O poder de freamento eletrônico (S_e) corresponde à transferência de energia que ocorre do íon para o alvo através de colisões entre o íon incidente e os elétrons do alvo, fazendo com que estes elétrons sejam promovidos a estados de maior energia, ou seja, ionizados ou excitados. Esse processo é dominante em altas velocidades e os defeitos atômicos gerados, ocorrem de forma indireta. Por outro lado, o freamento nuclear (S_n) é caracterizado pela transferência direta de *momentum* entre os íons incidentes e os núcleos dos alvos, resultando em um deslocamento dos átomos de suas posições de equilíbrio. Esse processo é dominante em baixas velocidades e a energia recebida é convertida diretamente em movimento atômico [11].

Sabendo que o dE/dx varia fortemente com a energia cinética do íon incidente, a velocidade dos íons é um fator determinante para o mecanismo de interação preponderante. Assim, se a velocidade do íon incidente for menor quando comparada com a velocidade de Bohr¹, ocorrerá predominantemente o freamento nuclear. Entretanto, se a velocidade do projétil for muito maior que a velocidade de Bohr, o freamento eletrônico será dominante e o S_e será muito mais significativo. Naturalmente, à medida que o íon penetra no material, perde energia e o seu dE/dx se altera. Somente para altas energias (*i.e.* centenas de MeV ou mais) e materiais finos (*i.e.* aproximadamente alguns micrometros) o dE/dx é aproximadamente constante ao longo da amostra [11, 12].

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

Para determinar o poder de freamento em materiais compostos, faz-se necessário utilizar a Regra de Bragg [10]. Para uma molécula A_mB_n , a regra de Bragg pode ser expressa por:

$$\left(\frac{dE}{dx}\right)^{A_mB_n} = \frac{m}{m+n} \left(\frac{dE}{dx}\right)^A + \frac{n}{m+n} \left(\frac{dE}{dx}\right)^B \quad (3)$$

onde, m , indica o número de átomos de um elemento químico A; n , representa o número de átomos de um elemento químico B.

A Tabela 2.1 mostra os valores do poder de freamento nuclear e eletrônico e do alcance projetado (R_p) dos íons de H e Au utilizados no bombardeio das amostras de PC. Os dados foram obtidos a partir do algoritmo de simulação SRIM 2008 (*Stopping and Range of Ions in Matter*) [13]. Assumindo uma densidade de $1,2 \text{ g.cm}^{-3}$ e uma estequiometria de $C_{16}H_{14}O_3$ (estequiometria do mero) para o PC é possível notar os elevados valores das energias depositadas, fato este que está diretamente associado aos fortes efeitos químicos induzidos pelos íons. Os gráficos de dE/dx em função da energia dos íons (dados também obtido do SRIM) são apresentados na Figura 2.2 (para feixes de H^+) e Figura 2.3 (para feixes de Au).

Tabela 2.1. Valores da energia, do poder de freamento eletrônico e nuclear e do alcance dos íons projetado para os íons de H e Au na amostra de PC. Dados obtidos pelo algoritmo de simulação SRIM 2008.

Íon	Energia	S_e (eV/Å)	S_n (eV/Å)	R_p (μm)
H^+	2 MeV	180,60	0,001187	66,61
Au^{+7}	18 MeV	235,80	48,10	6,58
Au^{+14}	200 MeV	1327,00	85,05	28,70

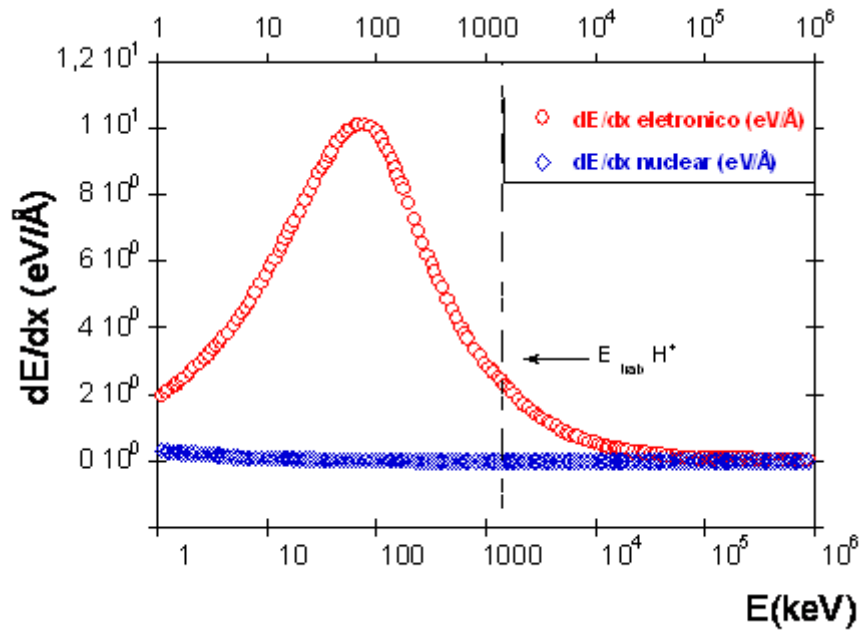


Figura 2.2. Gráfico do poder de freamento em função da energia para os íons de H^+ incidentes em um alvo de PC. As curvas em vermelho e azul representam o poder de freamento eletrônico e nuclear, respectivamente. A linha tracejada indica a energia de trabalho utilizada.

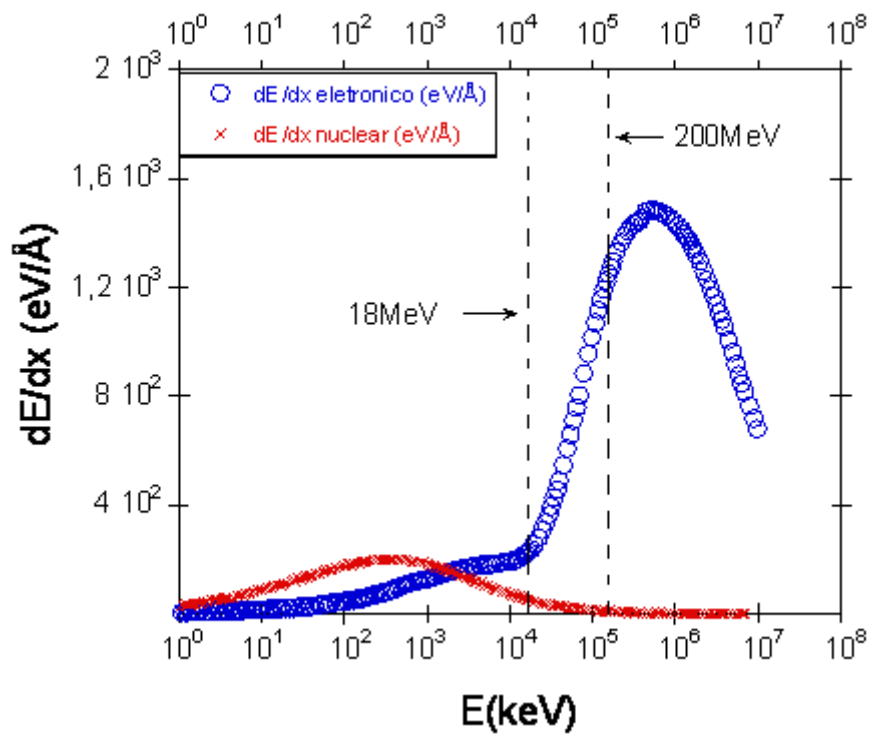


Figura 2.3. Gráfico do poder de freamento em função da energia para os íons de Au^{+7} incidentes em um alvo de PC. As curvas em vermelho e azul, representam o poder de freamento eletrônico e nuclear, respectivamente. As linhas tracejadas indicam as energias utilizadas no trabalho.

2.3. Efeitos da Radiação Iônica em Polímeros e no Policarbonato

O efeito da radiação em materiais é de suma importância nas áreas de eletrônica, polímeros, esterilização térmica, controle das propriedades poliméricas, entre outras. Em geral, a exposição de polímeros à radiação de alta energia conduz a algumas mudanças nas propriedades dos polímeros. Estas mudanças são consequência de diversos fatores:

- Absorção eletrônica seguido pela cisão de cadeias, e formação de radicais livres;
- Combinação dos radicais livres formados, levando a formação de *cross-links* e novas estruturas químicas;
- Liberação de moléculas com baixo peso molecular (por exemplo, gases do tipo H₂ e O₂), devido à combinação dos radicais e/ou formação de ligações duplas e triplas [14, 15].

Assim, as alterações moleculares resultantes das reações induzidas pelas radiações podem levar a cisão ou quebra da cadeia principal do polímero (Fig. 2.4), produzindo a diminuição do peso molecular; ou como mostra a Figura 2.5, ao processo de rompimento da cadeia lateral (a) e consequente formação de *cross-links* entre cadeias (*i.e.* reticulação) (b), ocasionando um aumento no peso molecular.



Figura 2.4. Desenho esquemático do processo de cisão por rompimento da cadeia principal.

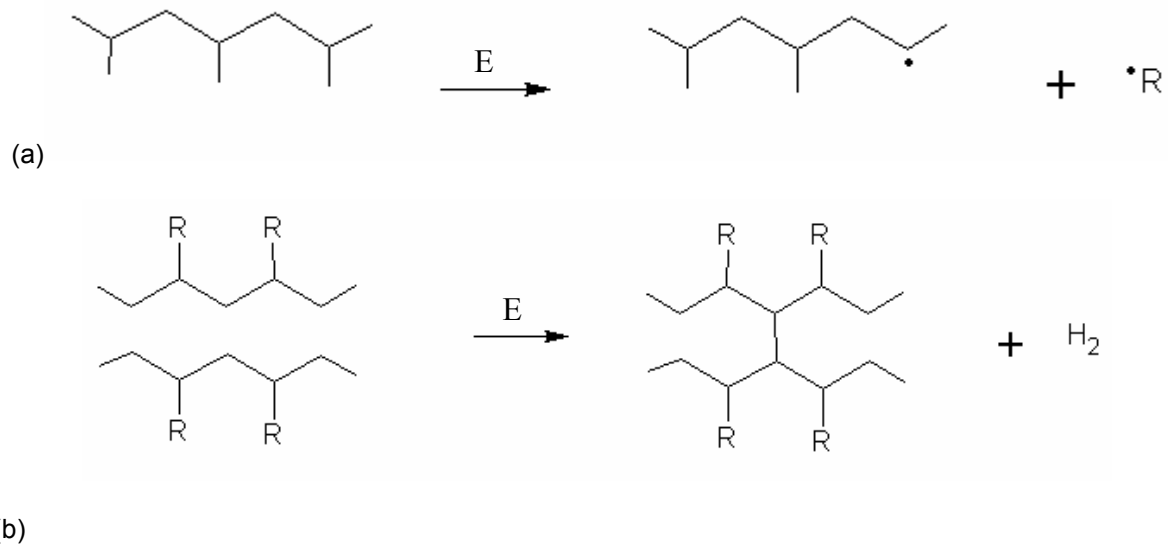
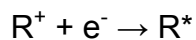


Figura 2.5. (a) Mecanismo de rompimento da cadeia lateral e (b) Mecanismo da formação de *cross-link* durante o processo de irradiação.

Se o mecanismo predominante na interação da radiação de alta energia com o material polimérico for o eletrônico, o primeiro evento que ocorre é a ejeção de um elétron com alta energia [15]:



Forças de atração colombianas podem causar a recombinação dos íons carregados positivamente com os elétrons, produzindo estados eletrônicos altamente excitados:



A energia transferida para um elétron orbital pode não ser suficiente para produzir ionização. Neste caso, ocorre a produção direta de um estado excitado:



A energia de excitação localiza-se, rapidamente, numa determinada ligação da molécula, resultando em uma cisão homolítica e acarretando a formação de radicais:



Qualquer efeito provocado pela irradiação, em geral, é aumentado com o acréscimo de temperatura. Em temperaturas abaixo da Tg são formados um número significativo de radicais estáveis (radicais imóveis no estado de vidro) e, geralmente o número de reticulação é reduzido devido à imobilidade do estado vítreo. Em temperaturas acima Tg, a tendência à formação de reticulação usualmente aumenta, embora também aumentem os processos de cisão [16].

Outro parâmetro que afeta de forma direta os efeitos da irradiação em materiais poliméricos é a atmosfera no qual o material é exposto durante a irradiação. O radical pode permanecer estável dentro da matriz polimérica e em uma atmosfera inerte podem existir por longos períodos de tempo, por exemplo. Por outro lado, na presença de oxigênio a formação de peróxidos ou hidro-peróxidos será beneficiada. Inevitavelmente, a presença de oxigênio provocará um aumento no processo de cisão e por conseqüência na taxa de degradação do polímero [16].

2.3.1. Efeitos da Radiação sobre o Policarbonato

A sensibilidade dos polímeros às irradiações de alta energia depende da estrutura molecular e supramolecular dos mesmos [2]. Em poliésteres, a radiação de alta energia provoca cisão da cadeia principal, predominantemente, nos grupos carbonila, formando diversas espécies paramagnéticas e radicais livres, entre os quais se destacam radicais do tipo fenil, fenóxi e $-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4 - \text{C}(\text{CH}_3)_2$ (Fig. 2.6), entretanto juntamente com este processo, pode ocorrer a formação de *cross-links* [16].

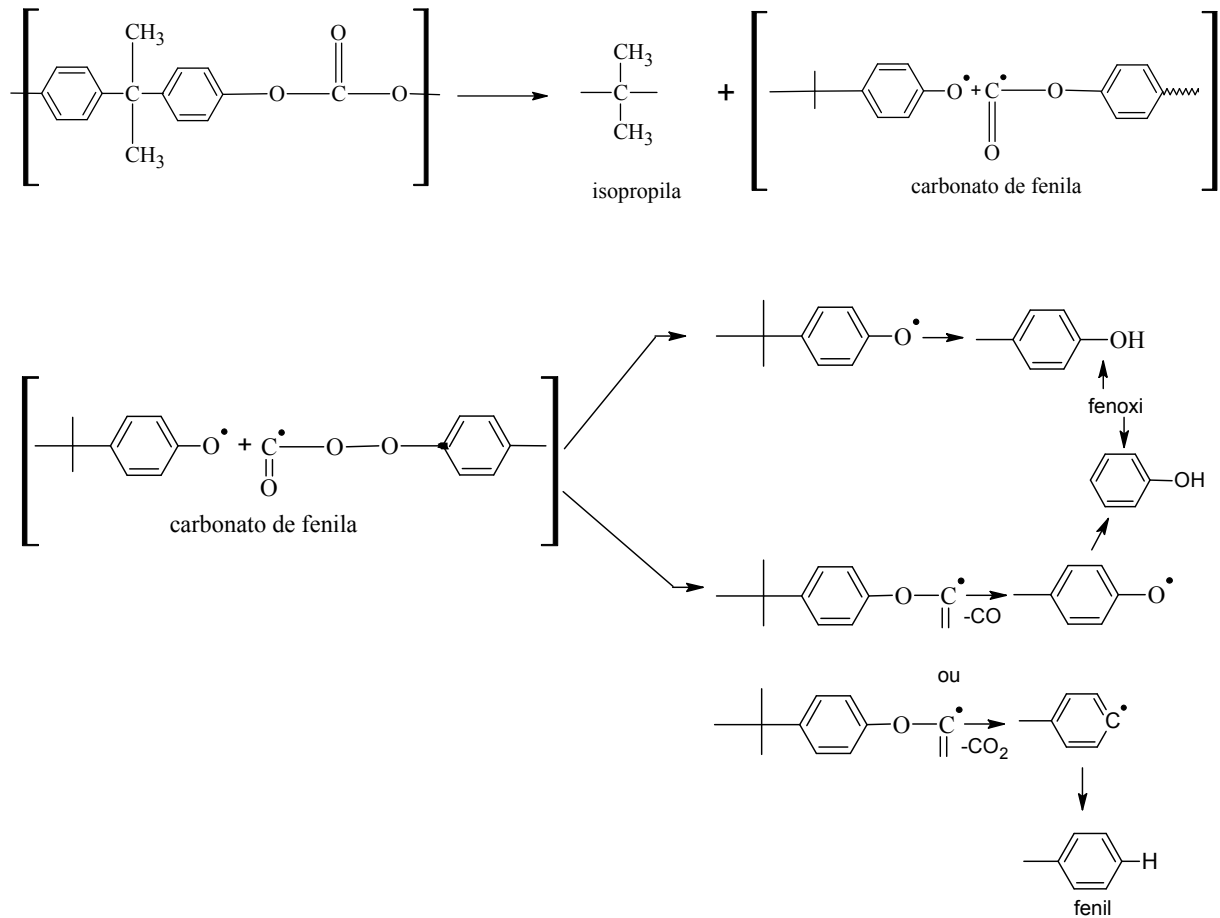


Figura 2.6. Mecanismo de formação dos radicais isopropila, fenoxi e fenil.[15]

Grande parte destes radicais se recombina imediatamente após a sua formação enquanto que outros permanecem estáveis na matriz, decaindo lentamente a temperatura ambiente, ao longo do tempo.

É percebido também a formação de gases de CO, CO₂, H₂, CH₄ e benzeno, como produtos da irradiação do PC. A decomposição do radical isopropil está associada à liberação de H₂ e CH₄, portanto, durante a irradiação o grupo isopropila não é tão reativo quanto o grupo carbonila [15].

Apesar de a energia ser absorvida aleatoriamente no polímero, a cadeia principal sofre cisão principalmente nos grupos carbonila, com formação de diversas espécies paramagnéticas e radicais livres dos tipos fenil e fenóxi. Sabe-se ainda que a produção do CO é praticamente duas vezes maior que a de CO₂ e, portanto, a formação de radicais livres do tipo fenóxi é preferencial em relação à do fenil, sendo que a grande parte dos produtos obtidos pela irradiação do PC resulta de recombinação destes radicais [17].

Como conseqüência das modificações químicas há o decréscimo na temperatura de amolecimento em altas fluências. O policarbonato quando exposto a radiação com baixa energia de prótons pode apresentar uma grande perda de sua massa molecular em fluências intermediárias e um acréscimo, em fluências mais elevadas. Esse fato pode ser justificado pelos fenômenos de cisão e reticulação, tratados anteriormente. Muitas pesquisas sobre a irradiação do policarbonato confirmam que o material apresenta redução do peso molecular com o aumento da dose de radiação, confirmando o mecanismo de cisão de cadeias. O número de cisões da cadeia é dependente do ambiente, sendo maior em oxigênio do que no vácuo. A redução do peso molecular do polímero é refletida pela deterioração das propriedades mecânicas [15].

Muitos estudos relatam sobre o aparecimento de coloração no policarbonato, depois de exposto a este tipo de radiação [19-21]. Essa mudança na coloração pode ocorrer devido a dois fenômenos distintos, um recuperável ou reversível e o permanente. O reversível refere-se à captura de radicais livres, formados durante a ionização e aprisionados dentro da matriz polimérica rígida e o permanente, relativo à formação grupos cromóforos estáveis e conjugados dentro do polímero (por exemplo, ligações duplas conjugadas). Essa coloração, em geral, amarelada, é proporcional à dose de radiação aplicada e esta característica torna o policarbonato muito interessante para aplicações que envolvem medidas dosimétricas [15, 22, 23].

Pesquisas atuais que estudaram as mudanças nas propriedades químicas de PC devido à irradiação com prótons, mostram através da análise por FT-IR, que há a degradação de grupamentos químicos como carbonila e conseqüente formação de grupos hidroxila $C\equiv C$, $C=C$, H_2 , CO_2 , CH_4 e C_2H_2 . Podendo ainda ser estabelecida uma relação entre o dE/dx com a sensibilidade destes grupos [24, 25]. Um baixo dE/dx aumenta a reatividade diversos grupamentos químicos, como por exemplo a carbonila. Esse processo provoca a destruição e conseqüente formação de grupamentos fenólicos. Entretanto com o aumento de dE/dx , grupamentos isopropílico e aromáticos mostram-se mais sujeitos aos efeitos provocados pela radiólise [4, 24, 26].

2.4. Aceleradores Iônicos

O processo de irradiação e implantação iônica envolve a aceleração e envio de íons de alta energia em direção a superfície de um material alvo. É um processo conhecido que desempenha papel importante na dopagem e na modificação de superfícies de diversos materiais. As máquinas de implantação iônica podem além de selecionar os íons a serem implantados, controlar a energia e a corrente do feixe de implantação.

Abaixo são representadas as partes principais do acelerador de íons Tandentron da UFRGS e uma breve explicação de cada uma delas, mostrando o que acontece com o íon, da geração até sua chegada na superfície da amostra.

a) Sistema de Geração de Íons:

É o local onde se obtém o material que formará o feixe de íons. Os íons são gerados por *sputtering* de um alvo sólido, por bombardeio 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.

b) Sistema de Análise e Seleção de Massas:

Sistema composto de eletroímãs os quais filtram apenas os íons que possuem a relação desejada entre velocidade, massa e carga elétrica. Isso é necessário, pois o feixe que sai da fonte consiste em uma mistura de diferentes moléculas e átomos provenientes de impurezas no elemento a ser implantado e de impurezas oriundas da própria fonte.

c) 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 Tandentron se caracteriza por possuir aceleração em dois estágios (Fig.2.7). Inicialmente os íons são negativos e são acelerados até o terminal. No meio do tanque, existe um canal estreito, chamado *stripper* que contém gás nitrogênio, o qual induz a ionização dos íons por colisão. Nesse ponto, ocorre a troca de carga e os íons passam a ter carga positiva. Os

íons são repelidos pelo terminal, ganhando energia uma vez mais, desse modo, consegue-se energias altas a partir de tensões moderadas.



Figura 2.7. Foto do acelerador de partículas Tandatron da UFRGS, indicando a posição do “stripper” e a linha de trabalho utilizada.

d) Sistema de varredura:

O feixe focalizado é ampliado espacialmente e distribuído uniformemente sobre a amostra na câmara de alvos por meio de campos elétricos alternados que deflete o feixe na direção vertical e horizontal. Esses campos elétricos são aplicados sobre dois conjuntos de placas paralelas. Ao final, o feixe é distribuído sobre uma área circular de aproximadamente 4 cm de diâmetro, como mostra a Figura 2.8.

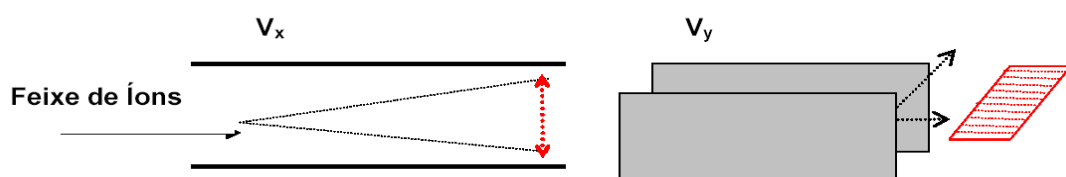


Figura 2.8. Desenho esquemático do sistema de varredura do acelerador Tandatron.

A energia final do íon será:

$$E_{ion} = (q^- \cdot V_T) + (q^+ \cdot V_T) \quad (4)$$

onde, q^- é a carga do íon injetado; q^+ é a carga do íon depois da troca de carga; e V_T é a tensão do terminal. Como, $q^- = 1e$

$$E_{ion} = (q^+ + 1)V_T \quad (5)$$

O acelerador Tandem de Buenos Aires, possui um funcionamento muito similar ao Tandentron da UFRGS, apresentando como principal diferença o sistema de aceleração vertical.

Nesse caso, a coluna de aceleração é composta por quarenta módulos alumínio separados por isoladores 60 cm de altura. O terminal de alta tensão, fica localizado no meio desta coluna. O diâmetro da coluna tem 2,15 metros, e a altura total é 34,84 metros. Cada módulo pode suportar uma tensão de aceleração de até 1 MV, resultando assim em um terminal de tensão de 20 MV.

Na Figura 2.9, pode-se ver toda a linha utilizada para a irradiação da amostras no Laboratório Tandem e as suas partes.

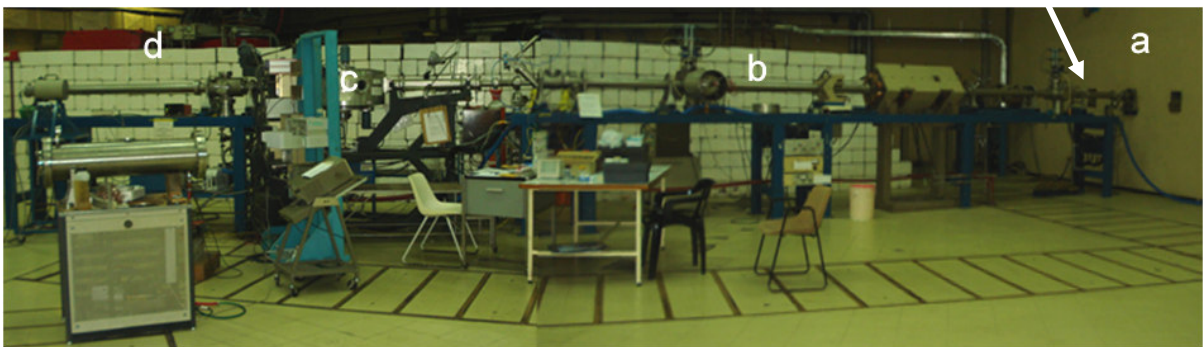


Figura 2.9. A linha utilizada no Laboratório Tandem: (a) Parede blindada onde está o acelerador. (b) Linha de transmissão dos íons. (c) Câmara onde são colocadas as amostras. (d) Parede posta ao redor da linha para proteger da radiação.

2.5 O Processo de *Track-Etching*

O processo de *track-etching* é uma técnica que tem sido aplicada com sucesso à diversos polímeros, tais como poliimida (PI), poli (tereftalato de etileno) (PET) e policarbonato (PC) e outros materiais [25].

A tecnologia de *track-etching* baseia-se na irradiação de materiais com íons pesados, levando à formação de faixas lineares danificadas ao longo da espessura do material, denominadas trilhas iônicas. O *etching* é um ataque químico que transforma a trilha latente em buracos a partir da remoção preferencial do material modificado pela irradiação, e que de acordo com as condições do processo, podem adquirir várias formas: cilíndricos, cônicos, hemisféricos entre muitas outras [2].

2.5.1 Trilhas Iônicas

Como dito anteriormente, quando a velocidade do íon é muito maior que a velocidade de Bohr, predomina o freamento eletrônico e há uma grande densidade de ionizações ao longo da trajetória praticamente retilínea dos íons [27, 28]. As colisões dos íons rápidos com os elétrons do alvo dão origem a eventos de excitação e ionização primários. Alguns destes elétrons recebem muita energia nestes eventos primários de ionização, sendo ejetados com bastante velocidade. Esses elétrons irão colidir com outros elétrons em seu caminho gerando outras ionizações secundárias. A distância máxima que um elétron secundário percorre é determinada pela máxima transferência de energia em colisões frontais *íon-elétron*.

O local de deposição de energia via excitação eletrônica, primária ou secundária são regiões aproximadamente cilíndricas em torno do caminho do íon pelo sólido (Fig. 2.10). Essas zonas são conhecidas como trilhas iônicas ou trilhas latentes e suas dimensões laterais são da ordem de alguns nanômetros e tem profundidade da ordem de vários micrômetros, dependendo da velocidade do íon incidente.

As trilhas são divididas em duas regiões, a infratrilha (*track core*) e ultratrilha (*track halo*). A infratrilha corresponde à zona onde as ionizações são produzidas diretamente pelo íon incidente. Seu raio, r_i , usualmente pequeno (alguns ângstrons) pode ser aproximado pela relação a seguir:

$$r_i \cong 6,7\sqrt{\frac{E}{m}} \quad (6)$$

onde, E , é a energia do íon incidente em MeV; m , corresponde a massa do íon em [u].

Os elétrons secundários, por sua vez, poderão ionizar mais átomos do alvo em distancias maiores que r_i . O alcance máximo dos elétrons secundários (os mais energéticos) são usados para estimar o raio da ultratrilha, r_u .

$$r_u \cong 840\frac{E}{\rho m} \quad (7)$$

onde, E , representa a energia do íon incidente em MeV; m , corresponde a massa do íon em [u] e, ρ , indica a densidade do alvo em $[\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}]$.

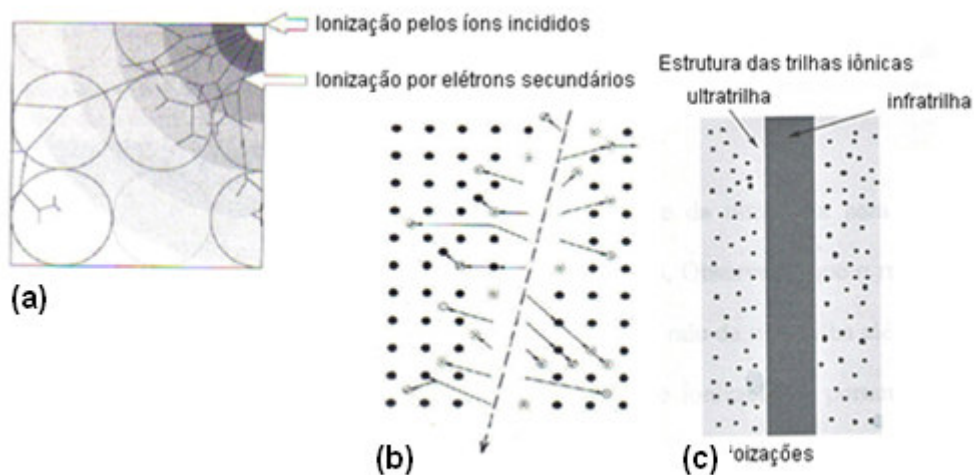


Figura 2.10. (a) Esquema mostrando a ionização provocada por íons incididos e elétrons secundários.

(b) Representação da formação das trilhas iônicas em um sólido por explosão colombiana (c)

Estruturas da trilhas formadas. Modificado de [28, 29].

Modelos teóricos foram desenvolvidos para estimar a deposição de energia nas trilhas iônicas. Um desses modelos assume que a deposição de energia na

infratrilha é contínua e que a energia depositada na ultratrilha decresce aproximadamente com r^{-2} , onde r é a distancia radial ao centro da trilha, como mostra a Figura 2.11 [25, 30].

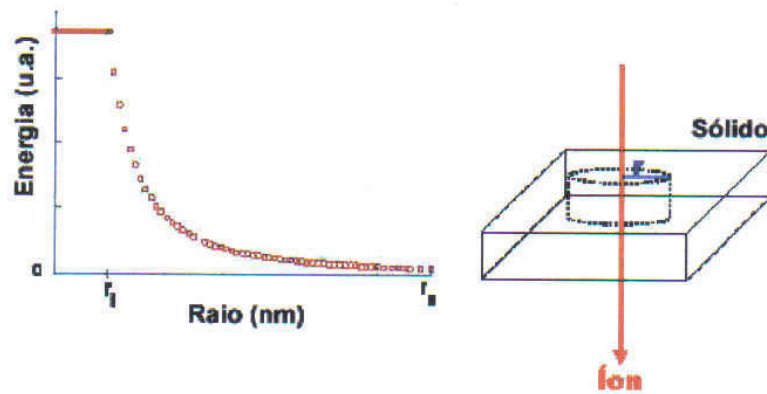


Figura 2.11. Perfil radial da energia depositada na trilha iônica.

2.5.2 Revelação das Trilhas

É possível tornar visível as trilhas iônicas através da exposição do material irradiado a reagentes químicos adequados [4, 29]. Os danos causados pela transferência de energia ao longo das trilhas iônicas (desordem atômica e quebra de ligações químicas) tornam o material nessas regiões mais suscetíveis ao ataque químico. Dessa forma, a remoção de material ao redor das trilhas iônicas ocorre mais facilmente do que em zonas não atingidas pela irradiação, favorecendo a formação de poros, conforme mostra a Figura 2.12.

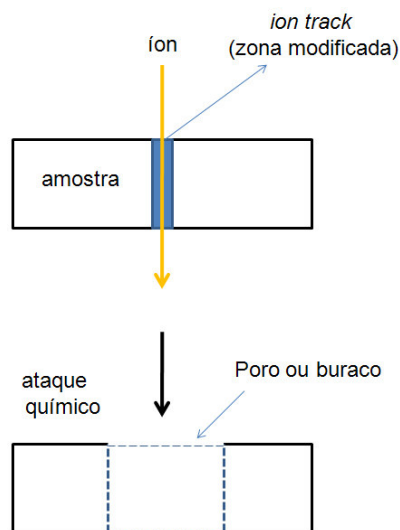


Figura 2.12. Representação do processo geral de *track-etching*.

A geometria final da trilha revelada, no caso mais simples, é definida pela razão entre a taxa de remoção v_t , e a taxa de ataque geral da superfície denominada v_b (*bulk*). O ângulo de abertura do poro φ é determinado pela razão entre v_t e v_b . Quanto maior a velocidade de v_t quando comparada com a velocidade de remoção da região não irradiada, menor φ e mais cilíndrico será o poro. No entanto, o tamanho e a forma dos poros formados podem ser controlados de acordo com a solução escolhida, concentração e condições do processo [30, 31]. Para polímeros amorfos como é o caso do PC, o ataque se dá de forma isotrópica e o formato adquirido pelos poros é cônico ou cilíndrico. Para polímeros amorfos como é o caso do PC, o ataque se dá de forma isotrópica e o formato adquirido pelos poros é cônico ou cilíndrico. Nos polímeros, há uma zona reativa constituída por uma espessa camada de cadeias poliméricas intercaladas com o removedor Figura 2.13.

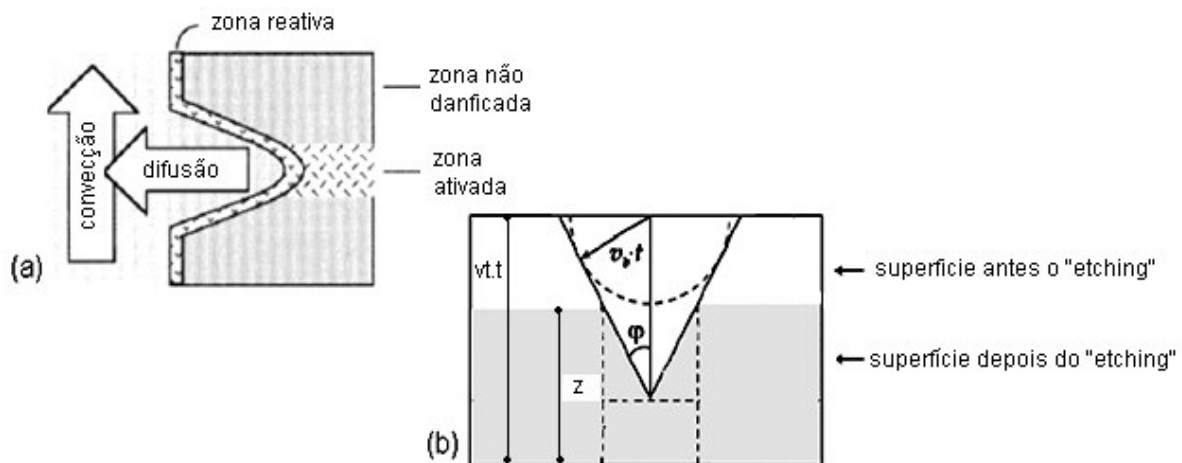


Figura 2.13. (a) Esquema explicando formação de poros depois do ataque químico pela solução de *etching*. (b) Esquema mostrando a geometria da trilha após o ataque químico. Φ indica o ângulo de meio cone o poro, v_b , é a velocidade de remoção da zona não irradiada, v_t é a velocidade de remoção da trilha, t indica o tempo de ataque e z é a profundidade do poro formado. Modificado de [4, 28].

Os valores de profundidade das cavidades, do ângulo de meio cone φ dos poros e da velocidade de remoção da zona não-irradiada (v_b) e irradiada, se interrelacionam segundo as expressões [28]:

$$z = (v_T - v_B)t \quad (8)$$

$$\text{sen}\beta = \left(\frac{v_B}{v_T}\right) \quad (9)$$

Durante o processo de ataque químico, a difusão e a convecção da solução de *etching* no polímero desempenham um papel muito importante no transporte de curto e longo alcance de produtos da reação. A espessura do material é um fator limitante para a taxa de reação. Com o aumento da espessura do material, a difusão do removedor para os sítios reativos e a difusão de produtos para a solução removedora, são cada vez mais difíceis.

Durante a decomposição dos polímeros, a remoção da matéria não pode ocorrer imediatamente depois da imersão do material na solução de *etching*. Alguns estágios podem ser observados, como a penetração, a digestão e a dissolução do material.

A penetração se refere à entrada da solução removedora no material polimérico e a fragmentação das moléculas das cadeias. Os estágios da digestão e da dissolução podem ser entendidos de forma conjunta e são caracterizados pelo decréscimo da massa molecular devido a dissolução de fragmentos moleculares do interior do polímero para a superfície, processo conhecido como *etching-induction* ou *etch-induction time*, conforme pode ser visto na Figura 2.14 [28]:

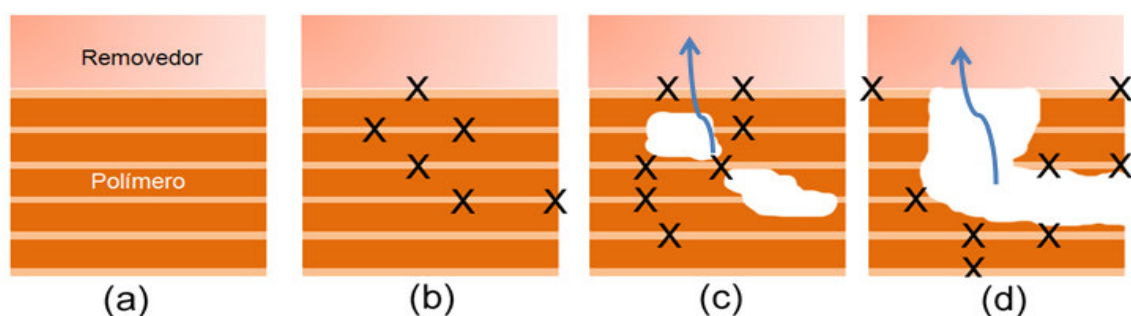


Figura 2.14. Principais estágios do *track-etching* em polímero. (a) Polímero sem ataque. (b) Estágio referente à penetração da solução removedora no interior do polímero. (c) Estágio referente à digestão das cadeias poliméricas. (d) Estágio final, a dissolução, mostrando a dissolução total da cadeia polimérica, abrindo parte da estrutura do polímero. Adaptado de [28].

Em geral, a cinética do processo de *etching* em polímeros é bastante complexa e, inclui algumas etapas como [2]:

- O transporte e adsorção das moléculas da solução de *etching* na superfície polimérica,
- Reação química dessas moléculas com as ligações fracas da estrutura,
- Difusão dos produtos da reação do interior para a superfície do polímero e,
- Eliminação dos produtos oriundos da reação.

A taxa de reação em termos de quantidade de monômeros que sofrem uma transformação por unidade de tempo, dn/dt , é:

$$\frac{dn}{dt} = k_s C_{m.s} C_{et,s} C_{sol.s} \quad (10)$$

onde, k_s é a taxa de reação, $C_{m.s}$ é a densidade de superfície do monômero (sítios ativos), e $C_{et,s}$ e $C_{sol.s}$ são as concentrações das moléculas de remoção e do solvente. Para a formação dos poros é necessário que a taxa de reação ao longo da trilha iônica seja mais alta do que a taxa de reação química do material não modificado pela radiação.

Um exemplo da cinética do *etching* é a reação de hidrólise alcalina do policarbonato. Nesse caso, moléculas do solvente (água) não fazem parte da quebra dos grupos carbonatos e a cinética da reação é regulada por:

$$\frac{dn}{dt} = k_s C_{m.s} C_{et,s} \quad (11)$$

A concentração das moléculas removedoras na interface solução/polímero, $C_{et,s}$ pode ser diferente da concentração da solução de ataque, C_{et} . O gradiente da concentração na interface depende do consumo dos componentes da solução removedora durante a reação química, da velocidade de migração do removedor e da eliminação dos produtos da zona reativa.

A maioria das soluções químicas utilizadas como removedores são caracterizadas por serem consideradas como eletrólitos. Dessa forma, é necessário saber como ocorre a interação dos íons da solução removedora com a superfície

polimérica, visto que, o processo de difusão destes íons ocorrerá de forma distinta. Nos polímeros com estrutura hidrofóbica, a solubilidade iônica é muito pequena, devido à polarização do meio em torno das cargas elétricas. Sendo assim, a adsorção dos íons na solução aquosa, por superfícies hidrofóbicas é quase nula e sabendo que perto da superfície do polímero, a concentração de íons é mais baixa do que no restante da solução, a difusão das espécies químicas para o interior do polímero é muito difícil [2].

Em superfícies poliméricas hidrofílicas existem grupamentos polares, aumentando a afinidade com a água, o que provoca um inchamento do polímero causando uma significativa redução da energia da espécie dissociada, visto que as moléculas de água são responsáveis por transportar os grupamentos iônicos para dentro do polímero [2].

A penetração da solução removedora ocorre por nanocapilaridade ou difusão, sendo que a acessibilidade e reatividade das ligações químicas nas cadeias poliméricas dependem da composição do material [2].

2.6.2 Escolha da Solução de *Etching*

A escolha da solução de *etching* mais adequada para cada tipo de material depende de uma série de fatores. A solução deve ser capaz de distinguir “regiões com propriedades químicas diferentes”. Ao mesmo tempo, o removedor não deve dissolver a matriz polimérica rapidamente. Preferencialmente não deve haver a formação de produtos insolúveis durante a reação, visto que, esses componentes podem ficar acumulados na superfície dificultando o transporte de reagentes. Além do mais a solução deve permanecer estável durante todo o tempo do processo. A solução deverá possuir uma baixa tensão superficial, pois a baixa molhabilidade poderá causar um *etching* heterogêneo.

O pré-*etching* é uma forma de sensibilização ou pré-ativação química promovendo a difusão de alguns componentes do *etching* para dentro da trilha iônica antes do *etching* efetivo começar. Esse procedimento reduz em alguns nanômetros a espessura do material, deixando-o mais suscetível ao processo de remoção principal [32].

2.7 Track-Etching no Policarbonato

O policarbonato é um polímero amplamente utilizado para preparar membranas porosas inclusive, com produtos comerciais disponíveis no mercado [5]. Para a revelação das trilhas iônicas no PC utiliza-se, usualmente soluções alcalinas como o NaOH.

O ataque alcalino da solução de *etching* sobre o policarbonato é descrito conforme reações a seguir (Fig. 2.15) [2]:

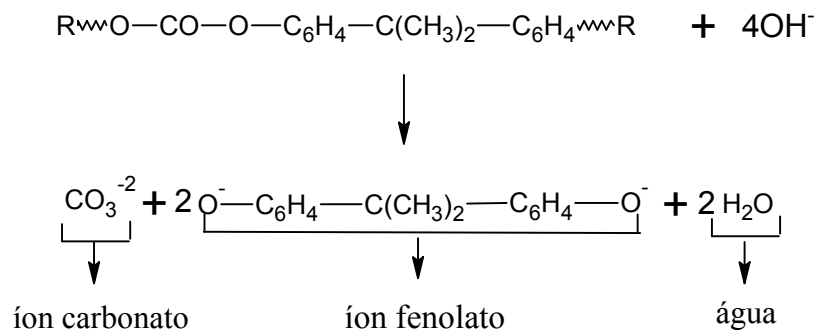


Figura. 2.15. Mecanismo de ataque químico da NaOH na molécula de PC.

O íon carbonato e o ânion *bisphenol A*, são produtos resultantes do processo de *etching*, acumulados na solução removedora. A criação de grupamentos fenolatos no polímero provoca um aumento da hidrofiliabilidade do PC o que provocará um aumento da concentração da solução nessa região. A região danificada e atacada provavelmente terá um aumento de concentrações dos grupos fenólicos devido a produção destes produtos radiolíticos.

O aumento da formação destes íons provocará um aumento da penetração da solução nessas regiões, visto que, os grupos fenolatos reagem com a solução alcalina muito mais rapidamente do que com os grupos carbonatos.

Muitos trabalhos descrevem que o processo de *etching* depende muito de parâmetros químicos como concentração, temperatura, tempo de reação e exposição do material e de outros tipos de condições, como por exemplo, exposição a radiação ultra-violeta e envelhecimento [321-332]. Quanto mais intensas forem as condições de *etching* (por exemplo, fortes concentrações e temperaturas altas maior será a taxa de remoção do material e maior será o tamanho de diâmetro do poro

formado [21, 32]. Tendo isso em vista, quando as concentrações do processo forem extremamente drásticas pode haver uma completa dissolução dos filmes de PC [32].

O PC é um polímero com características parcialmente hidrofóbicas, dificultando o ataque da solução aquosa de NaOH. Para mudar a atividade superficial do *etching* pode-se adicionar um solvente orgânico como metanol ou etanol que agem como surfactante. O surfactante reduz a tensão superficial da água e o molhamento, por conseqüência, é aumentado, tornando mais fácil remoção de material e a abertura dos poros. Isso ocorre primeiramente devido a difusão das pequenas moléculas de álcool dentro dos defeitos do polímero, enfraquecendo as ligações da cadeia polimérica. Além do mais, os álcoois podem quebrar grupamentos ésteres devido ao mecanismo de alcoolise. Por isso, a utilização de alcoóis também pode produzir um forte efeito na abertura dos poros [2, 14, 24]. A permeabilidade do solvente (água) no PC mostra uma forte correlação com os tamanhos de poro, sendo que quanto menor for o poro, mais difícil é a penetração do solvente [4, 32].

Já as mudanças químicas que ocorrem devido ao processo de *etching*, referem-se à formação de novos grupos funcionais, como por exemplo, o grupamento hidroxila (OH), além da redução das bandas espectrais dos grupamentos C-O-C e C=O [14, 32].

Um esquema do processo completo de *track-etching* em filmes poliméricos está representado na Figura 2.16 onde se pode ver num primeiro momento a irradiação das folhas e posterior ataque químico com a solução removedora, resultando na membrana porosa.

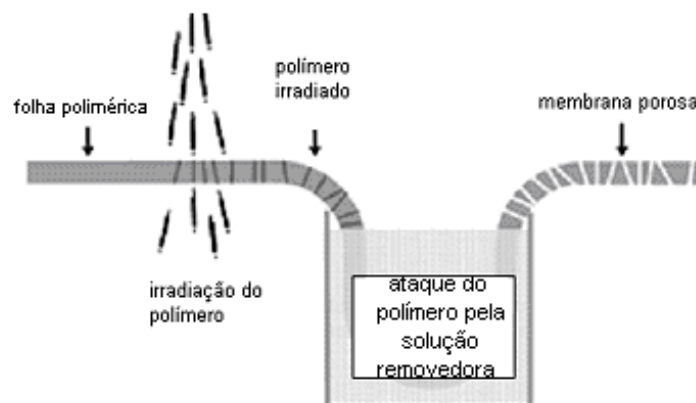


Figura 2.16. Esquema mostrando todas as etapas do processo de *track-etching* [23].

3. METODOLOGIA

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

3.1. Preparação das Amostras

Nesse trabalho, utilizamos como amostras folhas de policarbonato (*Makrofol*) com espessuras de aproximadamente 12 e 40 μm , cortadas e limpas com álcool etílico P.A – ACS 95%. Em alguns casos as amostras foram pré-atacadas com solução de NaOH 6M, 60°C, durante 10 minutos. Esse procedimento visa reduzir em alguns nanômetros a espessura do material, deixando-o mais suscetível ao processo de *etching* [22]. O processo de pré-ataque é o mesmo do ataque químico, que organização deste trabalho é discutido em detalhes na sessão 3.3.

3.2. Irradiação das Amostras

Depois de limpas (Sessão 3.1), as amostras foram submetidas à irradiação iônica. As irradiações foram realizadas nos aceleradores de íons Tandetron do Instituto de Física da UFRGS em Porto Alegre e Tandem do Centro Atômico Constituyentes em Buenos Aires, na Argentina. Também recebemos amostras irradiadas no acelerador Ganil em Caen, na França com íons no regime de altíssimas energias (*i.e.* centenas de MeV). Os detalhes das condições sob as quais esses alvos foram irradiados são desconhecidos.

As irradiações com íons de Au^{+7} de 18 MeV, realizadas na UFRGS, foram feitas com incidência normal à superfície das amostras ($\theta=90^\circ$). Esses experimentos foram realizados sob vácuo de aproximadamente 2×10^{-6} torr e fluências entre 10^8 e 2×10^9 ions.cm⁻². Nesse caso, a densidade de corrente foi fixada em 1 nA.cm². Também foram realizadas irradiações com H^+ em algumas amostras, visando

investigar sua influência nas características finais das superfícies poliméricas e no processo de formação dos poros. Essas irradiações foram realizadas com íons H^+ de 2 MeV, incidindo também em ângulo normal à superfície dos alvos. As fluências foram fixadas entre 10^{13} e 5×10^{15} íons. cm^{-2} e as densidades de corrente variaram entre 30 e 50 nA. cm^{-2} . Já as amostras irradiadas com Au^{+14} de 200 MeV, realizadas no Centro Atômico Constituyentes também ocorreram com incidência dos íons na direção normal à superfície. Aqui, as fluências variaram entre 10^8 e 2×10^9 íons. cm^{-2} e as densidades de corrente foram sempre inferiores à 1 nA. cm^{-2} .

O bombardeio dos alvos no acelerador Tandatron e no acelerador Tandar ocorreram de forma bastante diferenciada. No acelerador Tandatron, as amostras foram colocadas em um porta-amostra, em forma de carrossel. Esse carrossel é fixado verticalmente dentro da câmara. O feixe de íons é direcionado a cada amostra de forma individual. Assim, ao término da irradiação de uma amostra, o carrossel é girado possibilitando o bombardeio de outra amostra (Fig. 3.1). A varredura do feixe é eletrônica e realizada através da aplicação de uma tensão (corrente alternada) entre dois conjuntos de placas defletoras, como discutido na sessão 2.4.

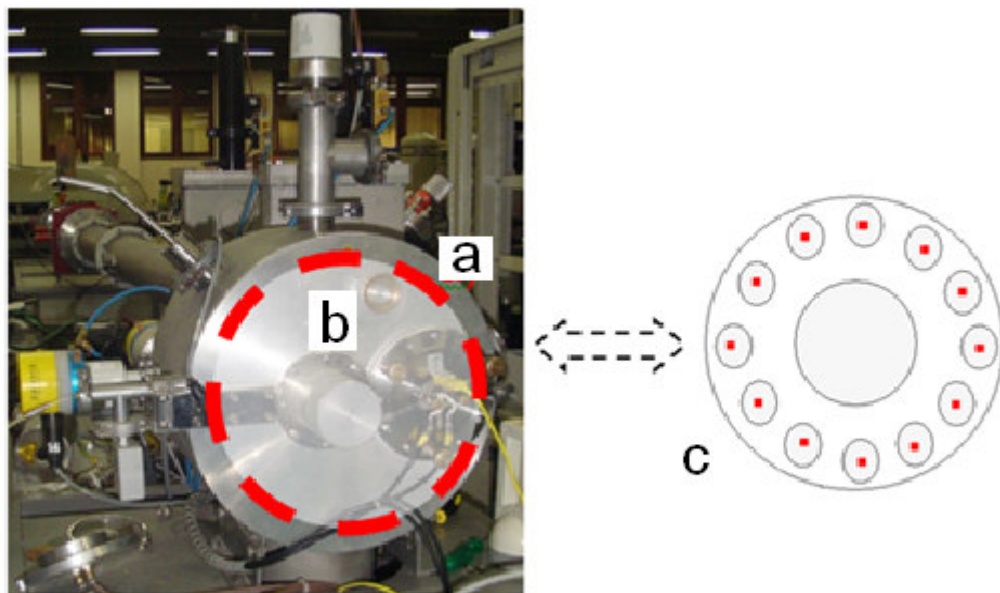


Figura 3.1.(a) Câmara de irradiação do Tandatron; (b) Local onde o porta amostra é colocada; (c) Esquema mostrando o porta amostra em forma de carrossel. Os círculos pequenos representam a posição das amostras.

Já no acelerador Tandem, as irradiações ocorreram mediante a passagem do feixe de íons por uma fenda colimadora, localizada em frente a um copo de Faraday. Um esquema simplificado desse processo é mostrado na Figura 3.2. No esquema, apresentado na Figura 3.3, é mostrado que entre a fenda colimadora e o copo de Faraday, existe uma correia com encaixe para fixar os porta amostras. Esta correia é rotacionada de modo a movimentar as amostras em frente ao feixe de íons (depois de colimado) para que a superfície do alvo seja irradiada de forma uniforme.

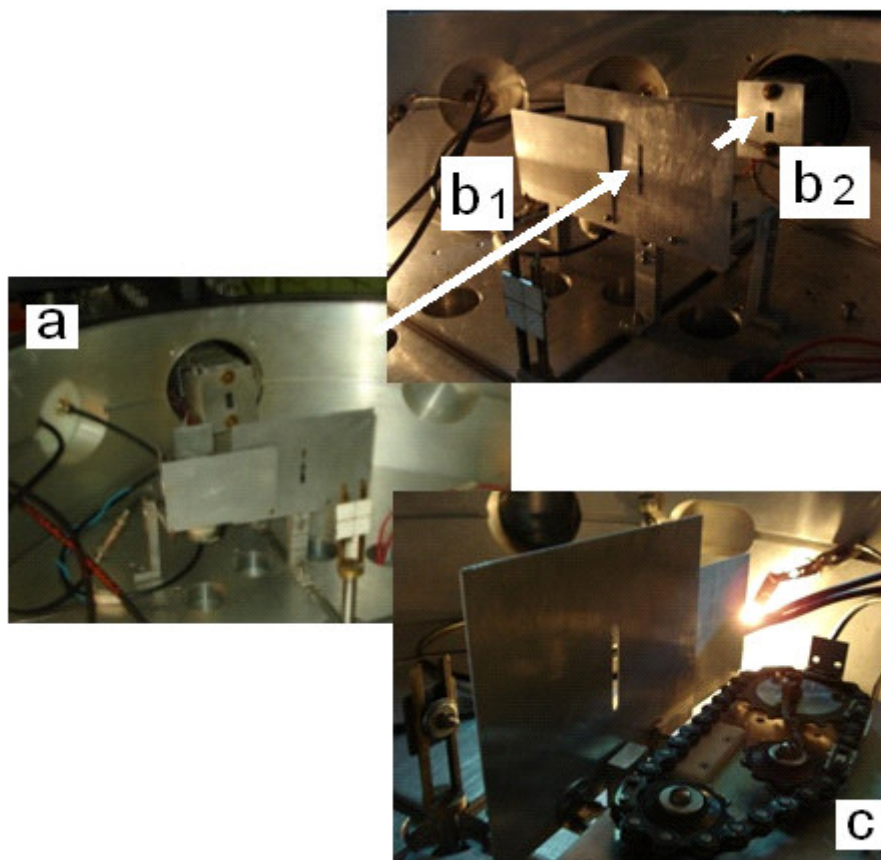


Figura 3.2. Câmara de irradiação do acelerador Tandem. (a) Visão superior, mostrando o interior da câmara. (b₁) Fenda colimadora do feixe incidente e (b₂) fenda do copo de Faraday. (c) Porta amostras e correia do sistema de movimentação.

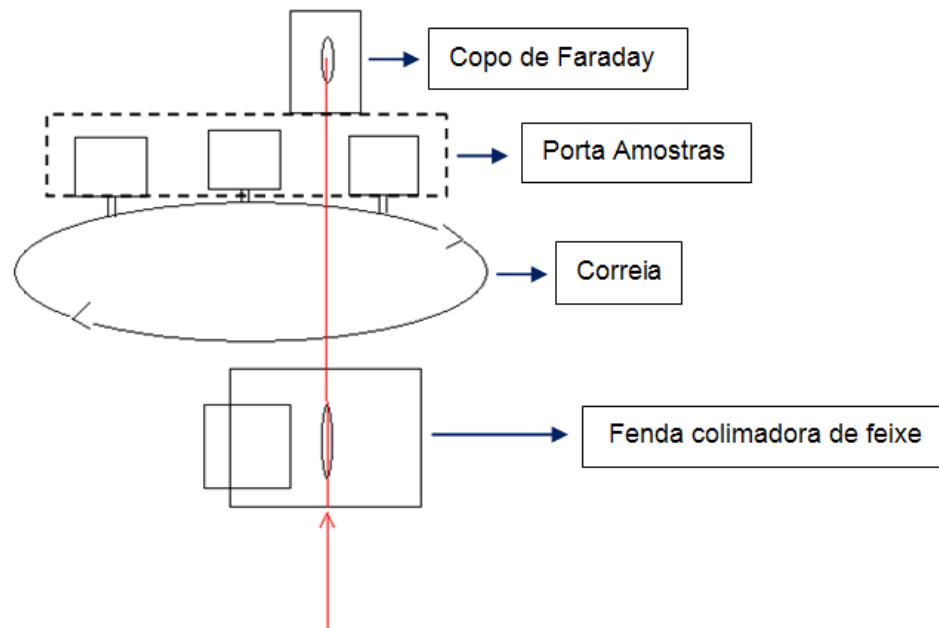


Figura 3.3. Esquema mostrando o sistema de irradiação e varredura do feixe dentro da câmara de irradiação.

O principal objetivo desse estudo foi investigar a influência de diferentes parâmetros (energia, fluência dos íons, temperatura e condições de ataque químico) no processo de formação de poros em superfícies de PC. Para tanto, diferentes grupos de amostras foram irradiadas. Um primeiro grupo de amostras com espessuras de 12 μm , referentes às irradiadas no acelerador Tandetron na UFRGS, com íons de H^+ de 2 MeV com fluências entre 10^{13} e 10^{14} íons. cm^{-2} e Au^{+7} de 18 MeV com doses entre 10^8 e 2×10^9 íons. cm^{-2} . O segundo grupo, refere-se às amostras de 40 μm irradiadas com altas energias, sob condições desconhecidas no acelerador Ganil, na França. O terceiro grupo faz referência às amostras irradiadas no acelerador Tandem (em Buenos Aires – Argentina) com íons de Au^{+14} de 200 MeV com fluências entre 5×10^8 íons. cm^{-2} e 2×10^9 íons. cm^{-2} .

3.3. Ataque Químico

As amostras irradiadas foram atacadas com uma solução de hidróxido de sódio preparada com concentrações de 4, 5, 6, 7, 8 e 9 M, em diferentes tempos de ataque utilizando como reagente o NaOH Merck 99% (P.A.). Assim, foi possível verificar a influência da concentração e do tempo de ataque no tamanho dos poros. A temperatura na qual o ataque foi realizado foi fixada em 60°C. Essas condições

são similares às realizadas em diversos estudos publicados sobre esse tema [2, 21, 34].

O sistema com o qual foram realizados os ataques é mostrado na Figura 3.4. Esse sistema é composto por um copo de b quer de camisa dupla no qual a soluço de ataque era colocada; uma chapa magnética responsável por proporcionar a homogeneiza o da soluço, através de agita o magnética; e por um sistema de aquecimento e circula o de água, conectado ao b quer por duas mangueiras de silicone para o aquecimento do sistema através da passagem de água quente. O controle da temperatura foi feito através da coloca o de um termopar tipo K, imerso num tubo de ensaio contendo  gua. O tubo de ensaio era colocado em contato com a soluço de ataque e a varia o da temperatura do sistema foi monitorada via software.

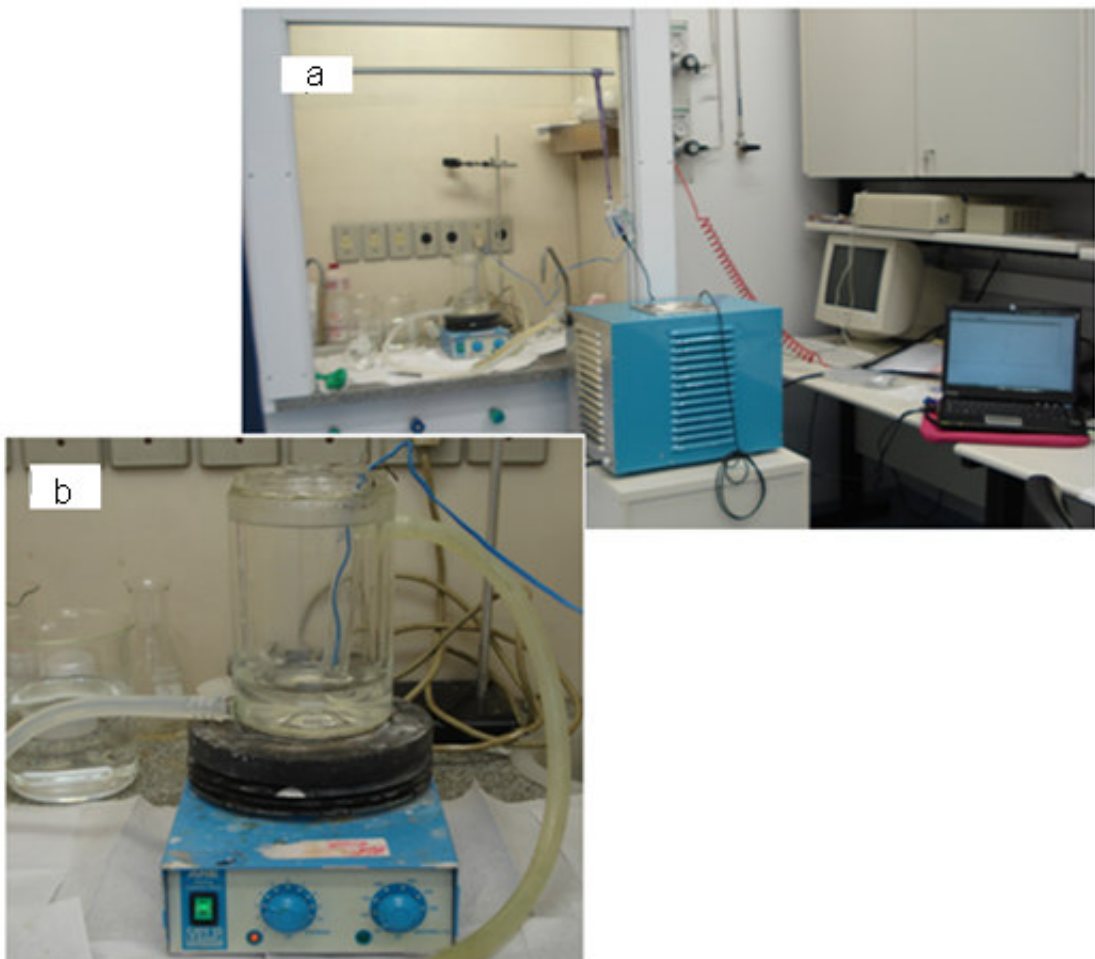


Figura 3.4.(a) Foto mostrando o sistema de ataque químico e (b) Detalhe do sistema, enfatizando o reator utilizado.

3.4. Técnicas de Caracterização

Para caracterizar as amostras, foram utilizadas as técnicas de Cromatografia de Permeação em Gel (GPC) e Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR) (para verificar a modificação química provocada pelas irradiações) e Microscopia de Força Atômica e Microscopia Eletrônica de Varredura (para observar a morfologia dos poros produzidos através do ataque químico). As próximas sessões descrevem os princípios de funcionamento de cada uma dessas técnicas e os parâmetros utilizados em cada tipo de caracterização.

3.4.1. Cromatografia de Permeação em Gel

A conformação mais estável que uma cadeia polimérica adquire em solução é a conformação em novelo. Na presença de solvente adequado e/ou em altas temperaturas, o volume ocupado pela cadeia polimérica (o volume hidrodinâmico) pode aumentar [34].

A Cromatografia de Permeação em Gel (GPC) é uma técnica de fracionamento das cadeias de um polímero, com relação ao volume hidrodinâmico que cada uma delas ocupa em solução [33].

O princípio de funcionamento do GPC envolve a separação de macromoléculas a serem analisadas em um número muito grande de frações com diferentes massas moleculares. Essa separação ocorre, quando uma solução do polímero é bombeada através de uma coluna recheada com um gel poroso. Este gel possui porosidade de dimensões conhecidas, permitindo às cadeias poliméricas entrarem nos poros excluindo as cadeias maiores que então contornam as partículas. Ao penetrarem nesses poros, cadeias menores percorrem um caminho maior que cadeias maiores, atrasando-se em relação a estas (Fig. 3.5). Ao final da coluna de separação, cadeias de massa molecular, maior, serão eluídas primeiro, sendo seguidas pelas cadeias menores [328].

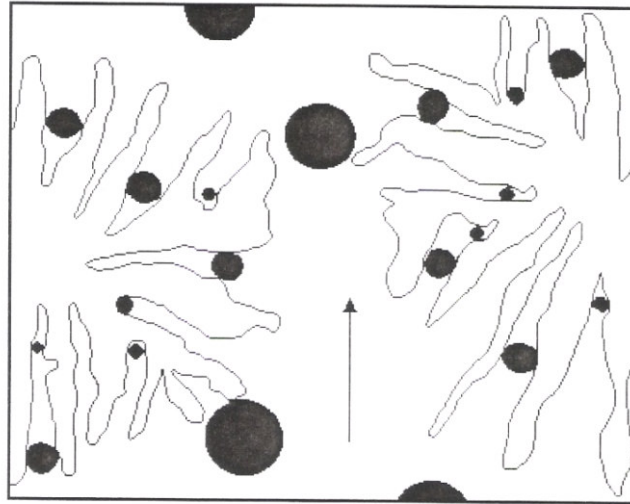


Figura 3.5. A Figura mostra o sistema de separação do sistema de GPC. As moléculas menores penetrando para os espaços vazios, enquanto as moléculas grandes conseguem passar livremente [323].

Nesse trabalho, as amostras submetidas à análise por GPC foram dissolvidas em clorofórmio (5 mg.mL^{-1}) e analisadas em um cromatógrafo *Waters Instruments* do Laboratório de Espectroscopia da Faculdade de Química (FAQUI) da PUCRS, equipado com uma bomba isocrática 1515 (eluente: CHCl_3 , fluxo: 1 mL/min), set de 4 colunas *Styragel* (temperatura das colunas: 40°C) tipo hr05, hr2, hr4 e hr6, todas com dimensão de $7,8 \times 300 \text{ mm}$, além de um detector de índice de refração 2414 (temperatura do detector: 35°C).

3.4.2. Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier

A espectrometria por transformada de Fourier (FT-IR) apresenta uma série de vantagens sobre outros instrumentos analíticos baseados na utilização de luz. Nessa técnica, uma faixa do espectro eletromagnético (mais tipicamente entre 5000 a 400 cm^{-1}) é separada em dois feixes (Fig. 3.6), um deles percorrendo uma distância fixa e outro, uma distância variável, controlada por um espelho móvel. Quando a diferença entre a distância é um múltiplo inteiro λ do feixe invariante, ocorre interferência construtiva. O resultado de uma variação completa de comprimentos de onda é uma série oscilatória de combinações destrutivas ou construtivas, o chamado interferograma. Uma transformação de Fourier converte

este interferograma do domínio do tempo à forma mais familiar do domínio de frequências. Um pistão ajusta a posição de um dos espelhos fazendo com que o comprimento de um dos feixes seja modificado. A aplicação de transformadas de Fourier em posições sucessivas do espelho dá origem ao espectro completo de infravermelho [35].

Existem vantagens no uso de técnicas de transformadas de Fourier. Como não se usam monocromadores, a totalidade da faixa de radiação passa simultaneamente pela amostra com enorme ganho de tempo. Além disso, o resultado de várias varreduras é combinado para diminuir o ruído e espectros excelentes podem ser obtidos mesmo com quantidades limitadas da amostra.

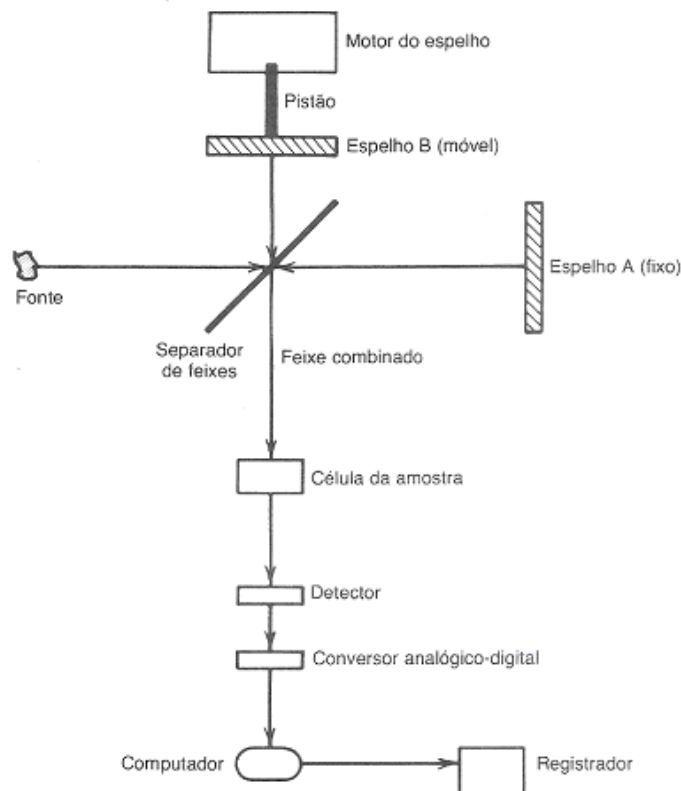


Figura 3.6. Esquema mostrando as partes que compõem o FT-IR [35].

Para realização das análises por FTIR, foi empregando o aparelho *Spectrum One FTIR Spectrometer, Perkin Elmer Instruments*. O intervalo espectral de análise foi

de 4000 a 450 cm^{-1} , instalado no Laboratório de Espectroscopia da Faculdade de Química (FAQUI) da PUCRS.

O Quadro 3.1, mostra as principais bandas de absorção no infravermelho para a molécula de policarbonato.

Quadro 3.1. Bandas espectrais de infravermelho para a molécula de PC [36].

Banda (cm^{-1})	Estrutura (modo de vibração)
490	- O - CO - O - (estiramento)
563	= CH (deformação)
632	C \equiv CH (deformação)
708	- O - CO - O - (estiramento)
735	CH (aromático - deformação fora do plano)
770	CH (aromático - deformação fora do plano)
832	C=CH (aromático - deformação fora do plano)
888	C - O - C (estiramento simétrico)
919	OH (deformação fora do plano)
944	OH (deformação fora do plano)
960	CH = CH (aromático - deformação no plano)
1016	C = CH (aromático - deformação no plano)
1082	C = CH (aromático - deformação no plano)
1103	C - O (estiramento)
1110	C - O (estiramento)
1164	C - O (estiramento)
1205	C - O (aromático - estiramento)
1240	C - O - C (estiramento assimétrico)
1290	C - O (estiramento)

1370	C – CH ₃ (deformação simétrica)
1387	C – (CH ₃) ₂ (deformação simétrica)
1410	CH (aromático – deformação no plano)
1450	C – CH ₃ (deformação simétrica)
1465	OH (deformação fora do plano)
1506	Aromático – quebra
1602	C = C (aromático – estiramento)
1773	C = O (estiramento assimétrico)
1898	C = O (estiramento simétrico)
2239	C ≡ C (estiramento)
2873	CH ₃ (estiramento simétrico)
2936	CH ₃ (estiramento)
2970	CH ₃ (estiramento assimétrico)
3041	= CH (aromático - estiramento)
3059	= CH (aromático - estiramento)

3.4.3. Microscopia Eletrônica de Varredura

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 utilizado para modular a intensidade ponto a ponto de outro feixe de elétrons em um tubo de raios catódicos (TRC), ou mais modernamente, este sinal é tratado por um sistema eletrônico para gerar uma imagem em computador o que facilita técnicas de processamento de imagens.

O feixe pode ser guiado por um sistema de bobinas de deflexão de modo a varrer a superfície da amostra segundo uma malha retangular [37]. Um esquema de funcionamento do MEV, pode ser visto na Figura 3.7.

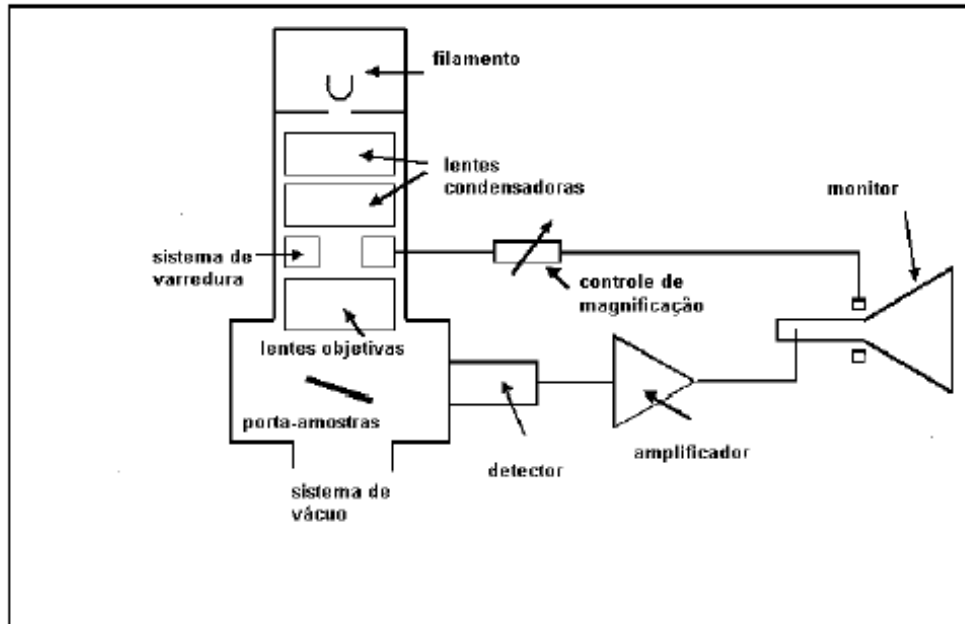


Figura 3.7. Desenho esquemático dos componentes do MEV [3725].

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

O feixe eletrônico é responsável por realizar a varredura da amostra enquanto que o feixe do TCR (*i.e* tubos de raios catódicos) percorre um rastro geometricamente similar, porém maior (o que dá o aumento). Assim as imagens do MEV são construídas ponto-a-ponto, de modo similar à formação de uma imagem de televisão. Quando o feixe varre uma superfície irregular, muitos elétrons utilizados para fornecer a imagem não conseguem chegar ao detector, daí a imagem formada é gerada proporcionalmente à intensidade do sinal dos elétrons.

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 vácuo.

Os elétrons secundários englobam todos os elétrons com energia inferior a 50 eV e formarão imagens de alta resolução (3-5 nm). Compreendem elétrons da camada de valência perdidos que devido à sua baixa energia emergem próximo à superfície da amostra. Os elétrons secundários são gerados pelas interações elétron-átomo e têm um livre caminho médio de 2 a 20 nm, por isso, somente aqueles gerados junto à superfície podem ser reemitidos, por isso possibilitam a visualização da topografia da amostra, com elevada profundidade de foco [37-38].

Os elétrons retroespalhados ou *backscattering electron* (BSE), possuem energia que varia entre 50 eV até o valor da energia do elétron primário. Os elétrons retroespalhados, com energia próxima à dos elétrons primários, são aqueles que sofreram espalhamento elástico [37], cuja trajetória foi desviada em mais de 90° em relação ao feixe incidente, e são estes que formam a maior parte do sinal de ERE (elétrons retroespalhados).

Na realização dessas análises, as imagens foram obtidas no microscópio eletrônico de varredura PHILIPS XL30 do Centro de Microscopia e Microanálise da PUCRS. Primeiramente, as amostras foram cortadas com uma tesoura e em alguns casos foram quebradas imergindo-as nitrogênio líquido (não sendo necessário tamanho regular). Posteriormente, as amostras foram metalizadas com Au e fixadas em pequenas placas circulares de aço inoxidável com aproximadamente 1 cm de diâmetro.

Depois da preparação descrita acima, a superfícies das amostras foram imageadas no modo de elétrons secundários. Foram utilizados aumentos de 10000, 15000, 20000 e 50000X. A tensão utilizada foi de 20 kV e o tamanho das imagens capturadas variou entre 6 μm x 6 μm e 12 μm x 12 μm , em todos os casos.

As análises dos poros visualizados através de Microscopia Eletrônica de Varredura foram realizadas utilizando o programa *Image J*. Além disso, para cálculo o diâmetro foram analisadas somente os poros sem defeitos e individuais, ou seja, que não estivessem sobreposto ou unidos uns com os outros.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. Mudanças Químicas Provocadas pela Irradiação no Policarbonato

É sabido que as irradiações iônicas podem mudar as propriedades físico-químicas em materiais poliméricos. Isso irá ocorrer graças aos efeitos de cisão e reticulação das cadeias poliméricas [14, 21], como já tratado na sessão 2.2.2. O policarbonato, mesmo sendo muito resistente às radiações [15], sofre mudanças significativas em sua estrutura, preferencialmente devido ao efeito de cisão da sua cadeia polimérica [16].

Visando verificar esses efeitos, foram irradiadas amostras com íons de H^+ , visto que o próton, por possuir um baixo dE/dX , consegue atravessar completamente as folhas de policarbonato de 12 μm .

As mudanças químicas no policarbonato, provocadas pela irradiação iônica, pode ser observada através do espectro de FT-IR e do gráfico de GPC. O espectro de FT-IR, mostrado na Figura 4.1, apresenta uma amostra virgem e amostras irradiadas com H^+ de 2 MeV com fluências de 5×10^{13} e 10^{14} íons. cm^{-2} . É notada uma redução nas bandas características de todos os grupamentos presentes no policarbonato, à medida que a dose da irradiação é aumentada. Os valores das absorvâncias de alguns grupos funcionais representativos (CH_3 , CO e aromático) são apresentados na Tabela 4.1 e Figura 4.2 para diferentes fluências. As absorvâncias foram tomadas diretamente através da altura dos picos. Cálculo de área ou correção de linha de base não foram implementados. A redução da absorvância de cada grupamento analisado é mostrada na Tabela 4.2.

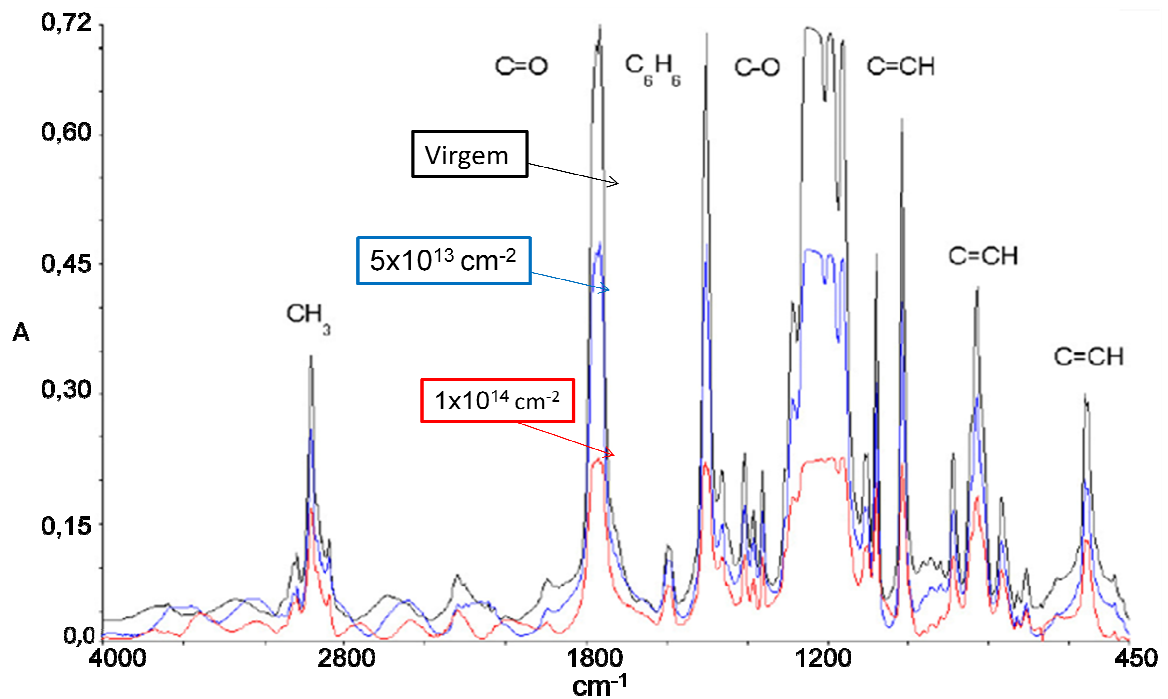


Figura 4.1. Espectro de FT-IR de PC de 12 μm não-irradiado, em preto e, irradiado com H^+ de 2 MeV com fluência de 5×10^{13} íons. cm^{-2} , mostrado em azul e com fluência de 1×10^{14} íons. cm^{-2} , mostrado em vermelho.

Tabela 4.1. Absorbâncias relativas dos grupamentos metila, carbonila e do anel aromático do policarbonato para uma amostra não irradiada e para amostras irradiadas com fluências de 5×10^{13} e 10^{14} íons. cm^{-2} .

	Amostra Padrão	Amostra Irradiada Φ 5×10^{13} (íons. cm^{-2})	Amostra Irradiada Φ 10^{14} (íons. cm^{-2})
Absorção CH_3	0,34490	0,25910	0,16910
Absorção C=O	0,72610	0,47600	0,22530
Absorção aromático	0,71580	0,47350	0,22060

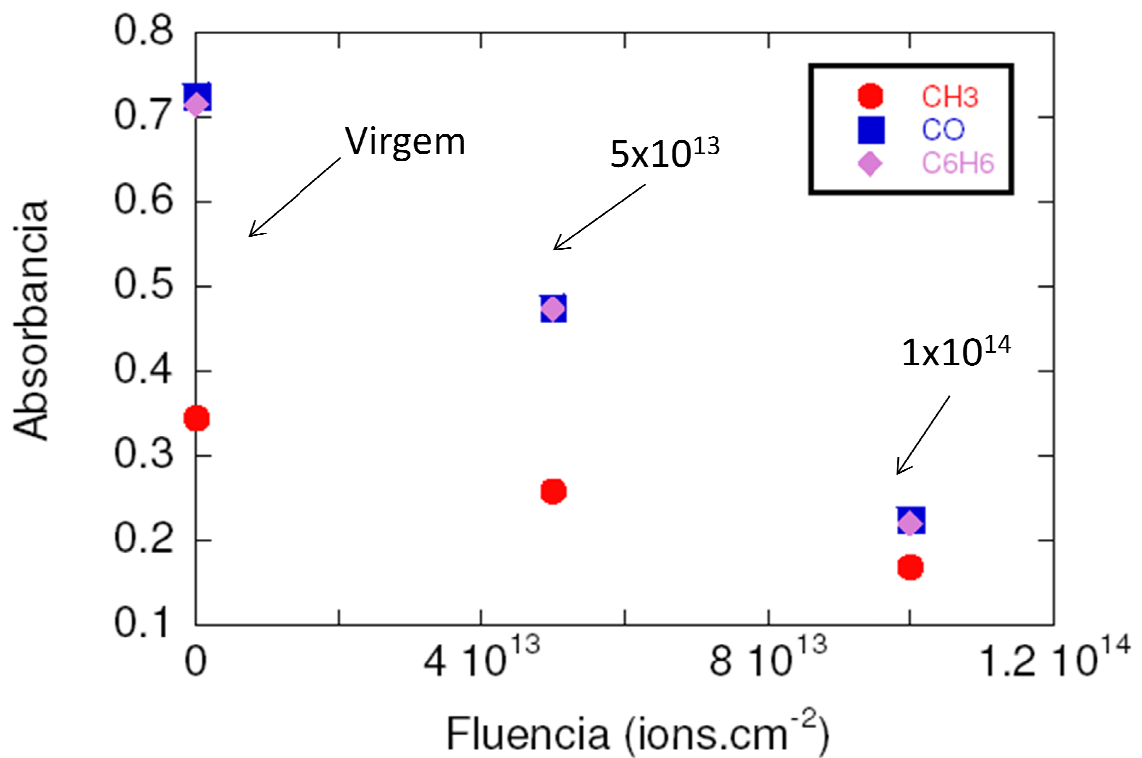


Figura 4.2. Gráfico da absorvância em função da fluência características de grupamentos metila (●), carbonila (■) e anel aromático (◆). Irradiação com íons de H⁺ de 2 MeV.

Tabela 4.2. Reduções aproximadas dos grupamentos metila, carbonila e aromático das amostras irradiadas em relação à amostra padrão.

Grupamento Químico	Redução para Φ 5x10 ¹³ (íons.cm ⁻²)	Redução para Φ 10 ¹⁴ (íons.cm ⁻²)
CH ₃	35%	69%
C=O	34%	69%
C ₆ H ₆	34%	69%

Não foram encontradas variações significativas entre a redução das absorvâncias dos grupamentos funcionais analisados. Isso indica que o processo de quebra das ligações destes grupamentos, ocorre de forma uniforme. É possível também estabelecer uma relação de proporcionalidade do rompimento destas ligações com a dose de irradiação, sendo o rompimento das ligações acentuado à medida que a dose de irradiação aumenta.

As mudanças na distribuição de massas molares podem ser avaliadas através da análise por GPC. Os resultados, apresentados na Figura 4.3, indicam que há um deslocamento da curva de GPC na direção das baixas massas molares, o que indica o fenômeno de cisão como efeito preferencial. Além disso, o processo de cisão provoca o aumento da polidispersão das cadeias poliméricas, como mostrado na Tabela 4.3.

O efeito da temperatura na qual as amostras foram irradiadas, também foi estudado. No entanto, para este parâmetro não foi observado nenhuma alteração significativa a não ser um pequeno aumento das frações de alto peso molecular em relação à amostra virgem.

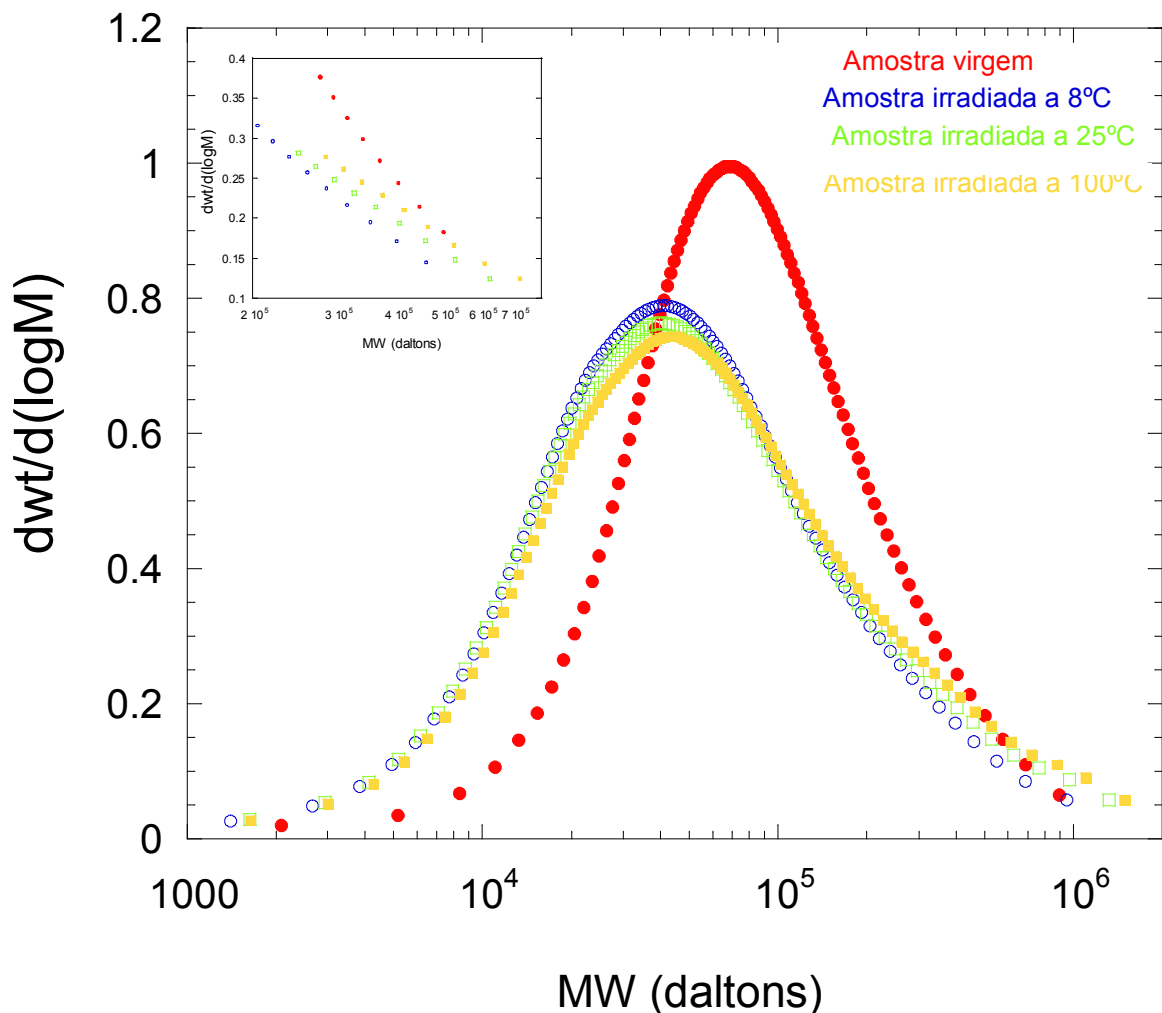


Figura 4.3. Gráfico de $dwt/d(\log M)$ contra massa molar de folhas de PC 12 μm , irradiadas com íons de H^+ com energia de 2 MeV e fluência de 5×10^{13} íons. cm^{-2} , nas temperaturas de 8, 25 e 100°C para comparação a contagem de uma amostra virgem. Também é apresentada uma visão expandida da cauda do cromatograma em altos pesos moleculares.

Tabela 4.3. Índice de polidispersividade de amostras irradiadas em comparação a uma amostra virgem.

Condição da Irradiação	Índice de Polidispersividade
Sem irradiação	4,59
H ⁺ 2 MeV Φ 5x10 ¹³ à 8°C	7,55
H ⁺ 2 MeV Φ 5x10 ¹³ à 25°C	6,94
H ⁺ 2 MeV Φ 5x10 ¹³ à 100°C	8,29

4.2. Morfologia dos Poros

A Figura 4.4. apresenta imagens de MEV de amostras de policarbonato antes e após os procedimentos para a formação dos poros. Como pode ser visto, a superfície da amostra virgem é bastante homogênea (Fig.4.4a). A superfície da amostra permanece inalterada mesmo depois do processo de irradiação (Fig. 4.4b). Já a Figura 4.4 (c), mostra a mesma amostra atacada com solução de NaOH 5M à 60°C durante 2 minutos, indicando o aparecimento de poros.

A partir das imagens obtidas por MEV, percebe-se que a irradiação com íons de Au⁺⁷ de 18 MeV não é capaz de atravessar a folha de PC (Figura 4.5). Por outro lado, a irradiação com íons de Au⁺¹⁴ de 200 MeV permite que a passagem completa dos íons em todo o material, como pode ser visto na Figura 4.7. Na Figura 4.6 pode-se perceber ainda um aumento do diâmetro dos poros na entrada (a) e na saída (b) dos íons. Esse fato está relacionado à mudança do estado de carga do íon durante sua trajetória. A mudança do estado de carga ocorre quando o íon troca sua carga através da interação com os elétrons que são ejetados do material polimérico. Esse fenômeno aumenta o poder de freamento do íon dentro do material, aumentando conseqüentemente o diâmetro dos poros na sua saída [12].

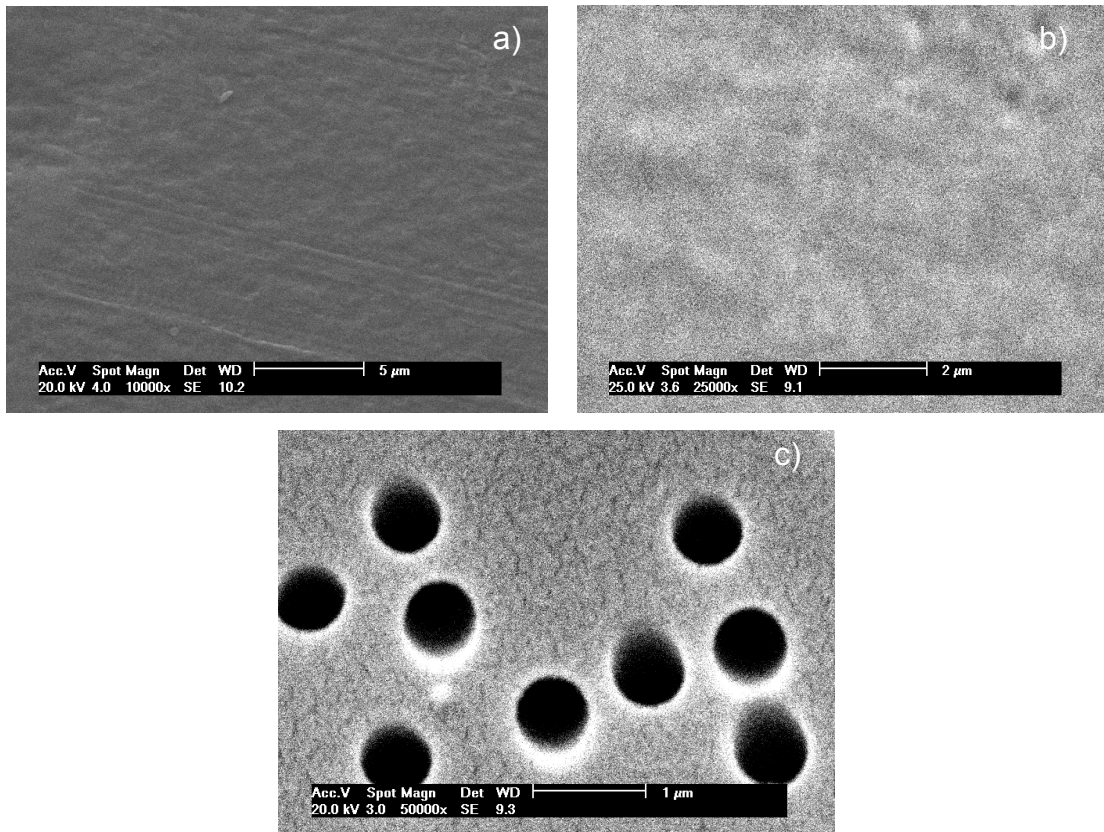


Figura 4.4. Imagens da superfície da folha de policarbonato. (a) Virgem, (b) após à irradiação com íons de Au⁺⁷ e (c) submetida a irradiação e posterior ataque químico.

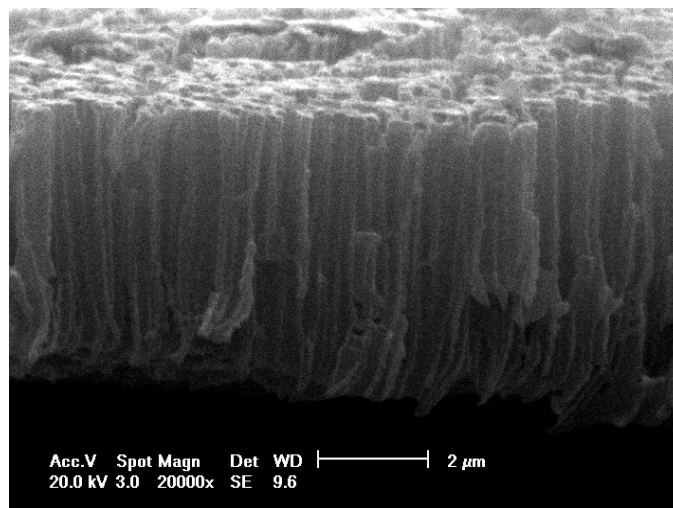


Figura 4.5. Imagem obtida por MEV de uma amostra irradiada com íons de Au⁺⁷ de 18 MeV e submetida ao ataque químico com NaOH 5M durante 2 minutos, indicando o formato cilíndrico dos poros.

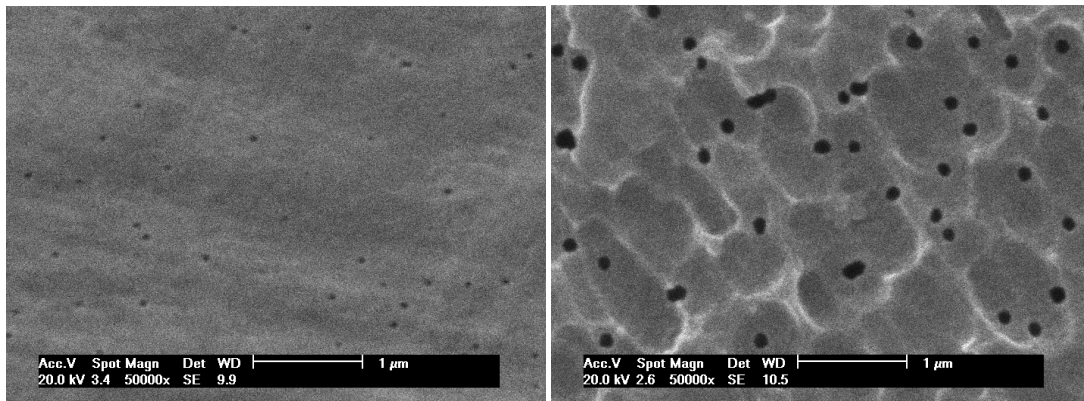


Figura 4.6. Amostra de PC 12 µm irradiada com íons de Au⁺¹⁴ em fluência de 5×10^8 íons.cm⁻¹.

(a) Lado da folha irradiado; (b) Lado da folha posterior à irradiação.

4.3. Dimensões dos Poros em Função do Tempo de Ataque Químico

A variação da modificação dos tamanhos dos poros formados nas folhas de policarbonato em função do tempo e concentração da solução do ataque químico foi estudada de forma sistemática. Para isso, os ataques químicos foram realizados com uma solução de NaOH 6 M à 60 °C. Os tempos de ataque variaram entre 2 e 10 minutos para as amostras de 40 µm e entre 1 e 3 minutos para as amostras de 12 µm.

A Figura 4.7 mostra imagens de MEV representativas da evolução do diâmetro dos poros das amostras de 40 µm irradiadas no acelerador Ganil. Os valores dos diâmetros médios de poros são mostrados na Tabela 4.4. Os mesmos dados estão dispostos na Figura 4.8. Percebe-se o alargamento dos poros pela ação do removedor com o aumento do tempo de ataque químico.

A partir das Figuras 4.7 e 4.8, verifica-se que o diâmetro dos buracos cresce com o aumento do tempo de ataque químico em todos os casos. Entretanto, verifica-se a ocorrência de flutuações significativas no diâmetro dos poros mesmo em amostras atacadas sob as mesmas condições. Essa observação revela a elevada sensibilidade do processo empregado às condições de ataque. A velocidade de aumento dos poros, após um tempo de incubação de aproximadamente 2 minutos, ficou em torno de $46 \text{ nm} \cdot \text{min}^{-1}$.

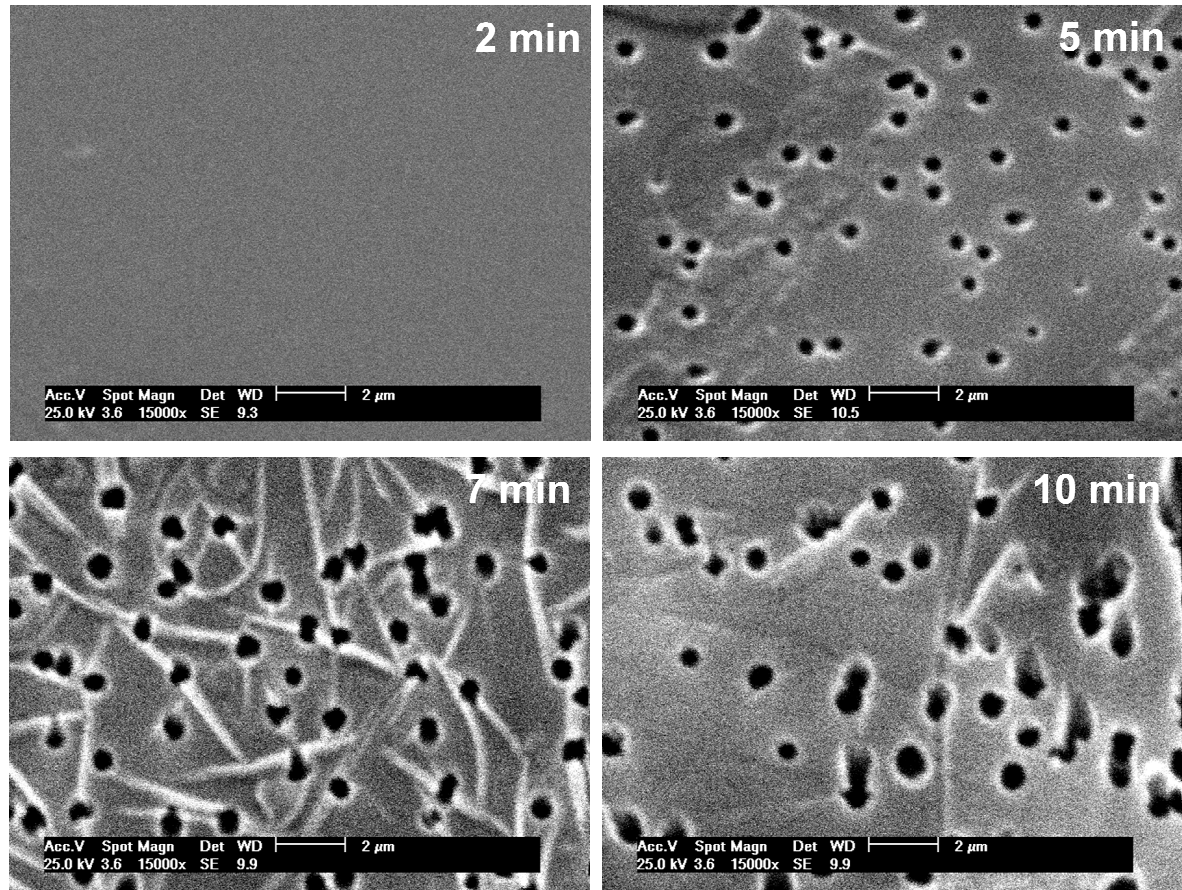


Figura 4.7. Imagens obtidas pelo MEV nos sistema de elétrons secundários, de amostras de PC 40µm irradiadas no acelerador Ganil e atacadas com NaOH 6M a 60°C, em tempos de (a) 2 minutos, (b) 5 minutos, (c) 7 minutos e (d) 10 minutos.

Tabela 4.4. Diâmetro médio dos poros formados de amostras de PC 40µm irradiadas no acelerador Ganil e atacadas com NaOH 6M a 60°C, em tempos de (a) 2 minutos, (b) 5 minutos, (c) 7 minutos e (d) 10 minutos.

Tempo de ataque (min)	Diâmetro do poro formado (nm)	Desvio Padrão (nm)
2	0	---
5	444	4,35
7	559	9,69
10	678	14,23

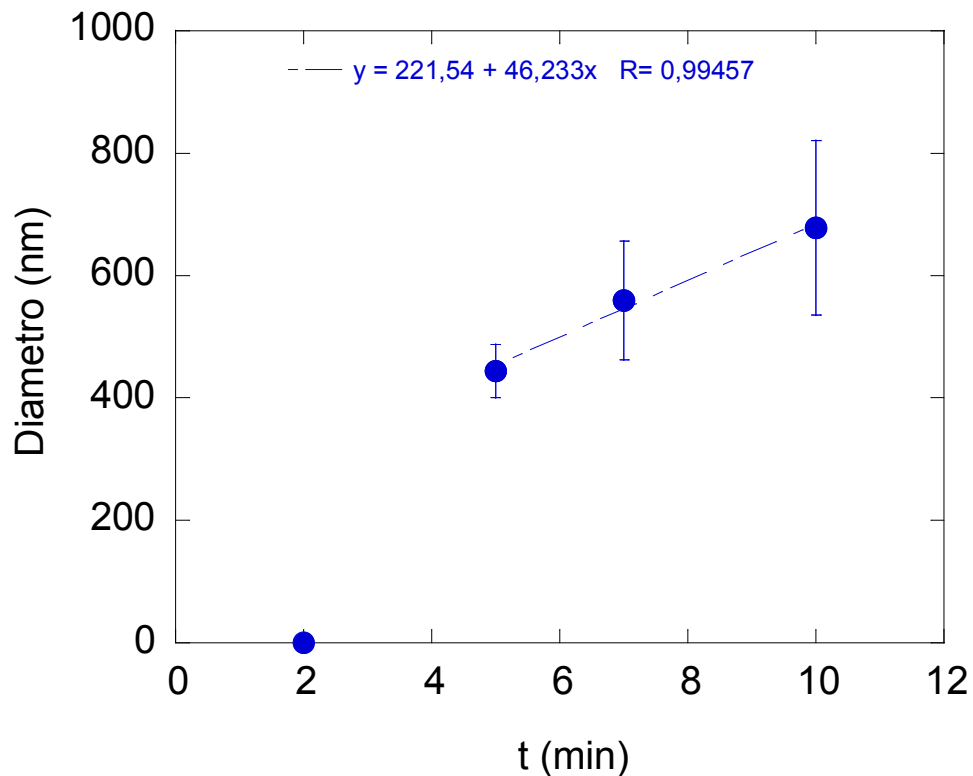


Figura 4.8. Gráfico do diâmetro médio dos poros produzidos em função do tempo de ataque químico indicando o aumento dos diâmetros dos poros de amostras de PC com espessura 40 μm irradiadas no acelerador Ganil e atacadas com NaOH 6M a 60°C, em diferentes tempos.

O efeito do tempo de ataque também foi estudado para as amostras com espessuras de 12 μm irradiadas no acelerador Tandetron com íons de Au^{+7} de 18 MeV de energia e fluência de 5×10^8 íons. cm^{-2} . Imagens de MEV são apresentadas na Figura 4.9, enquanto que na Figura 4.10 é mostrado o diâmetro médio dos poros em função do tempo de ataque. De acordo com os dados da Tabela 4.5, nota-se que o diâmetro médio dos poros também cresce linearmente com o tempo. A taxa de crescimento do diâmetro dos poros foi calculada através da derivada da equação da curva de ajuste da Figura 4.10. Para concentração de 6 M a taxa foi de aproximadamente em $93 \text{ nm} \cdot \text{min}^{-1}$.

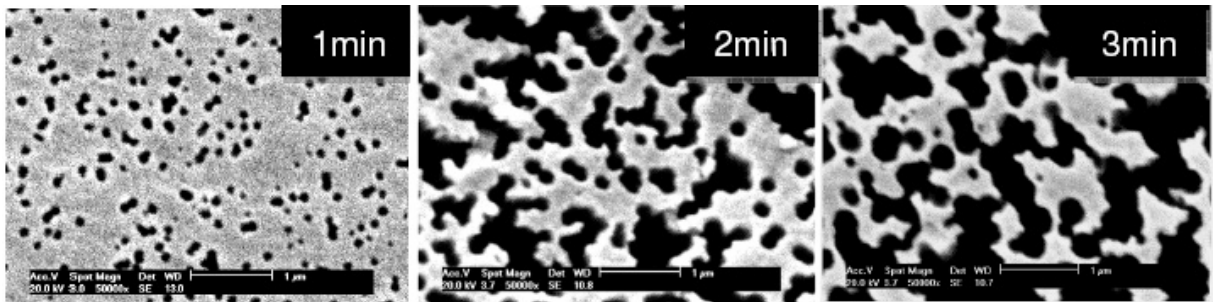


Figura 4.9. Imagens de MEV, de amostras de PC 12 μm irradiadas com íons de Au^{+7} de 18 MeV e atacadas com NaOH 6M a 60°C, em tempos de (a) 1 minutos, (b) 2 minutos e (c) 3minutos.

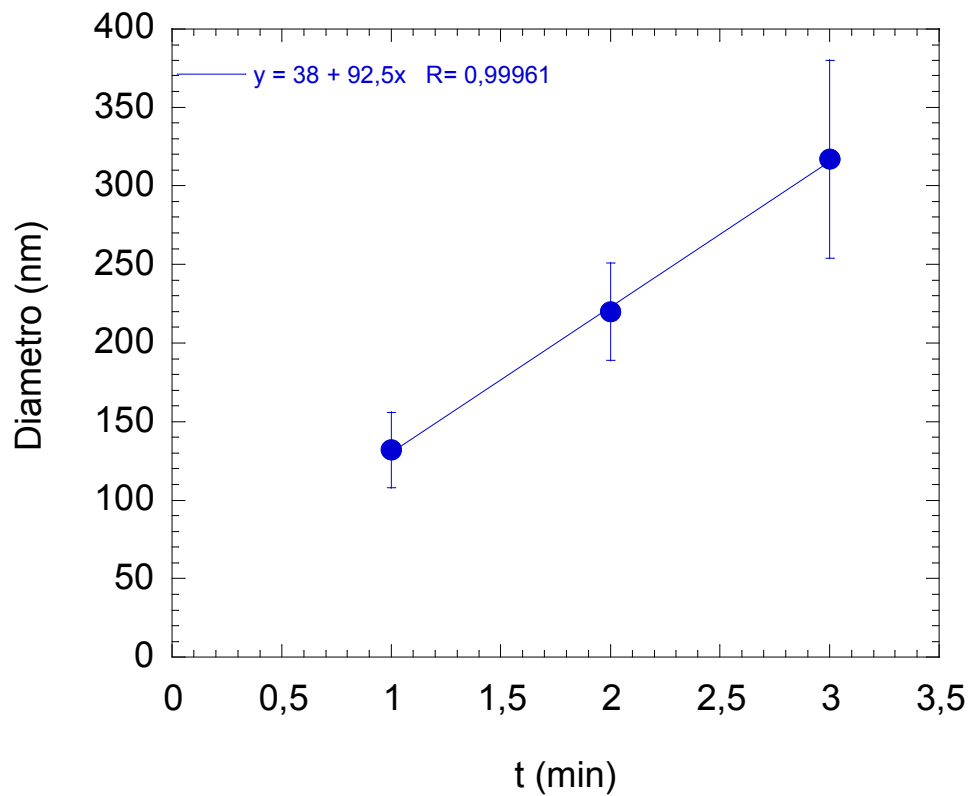


Figura 4.10. Gráfico do diâmetro médio dos poros produzidos em função do tempo de ataque químico, indicando o aumento dos diâmetros dos poros de amostras de PC com espessura 12 μm , irradiadas no acelerador Tandatron com íons de Au^{+7} de 18 MeV e atacadas com NaOH 6M a 60°C em diferentes tempos.

Tabela 4.5. Diâmetro médio dos poros formados em diferentes tempos através do ataque com solução de NaOH de 6M em amostras de PC 12 μm .

Tempo de ataque (min)	Diâmetro do poro formado (nm)	Desvio Padrão (nm)
1	132	24,00
2	220	31,00
3	317	63,00

Uma vez que o núcleo das trilhas iônicas é muito menor do que os buracos formados e são removidos rapidamente pela ação do NaOH, o aumento do diâmetro com o tempo é regulado pela taxa de remoção do polímero virgem (*vb*). Isto é, a taxa de crescimento do diâmetro do poro corresponde a taxa de remoção do material.

Nota-se uma grande diferença entre a taxa de remoção de material das amostras de 12 μm frente as amostras de 40 μm , fator este que pode ser explicado pelas diferenças nas folhas de origem comercial e devido a alta sensibilidade da taxa de remoção com os parâmetros envolvidos no processo químico.

4.4. Tamanho dos Poros em Função da Concentração

A Figura 4.11 mostra um grupo de imagens de MEV da superfície de amostras de PC com espessura de 40 μm atacadas durante 10 minutos com solução removedora preparada com diferentes concentrações. Na Figura 4.12 o diâmetro médio dos poros em função da concentração é mostrado, para os tempos de 5 e 10 minutos. É observada uma redução no tamanho dos poros quando a concentração passa para 9 M. Uma hipótese para este fato inesperado, é o que o material que está sendo removido não esteja conseguindo sair de dentro do poro, causando um entupimento, devido a alta viscosidade da solução, o que dificultaria a remoção de mais material.

A Figura 4.12, mostra que o crescimento do diâmetro dos buracos com a concentração é, em boa aproximação linear em ambos os casos.