

Figura 4.11. Imagens de MEV, de amostras de PC 40  $\mu\text{m}$  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.

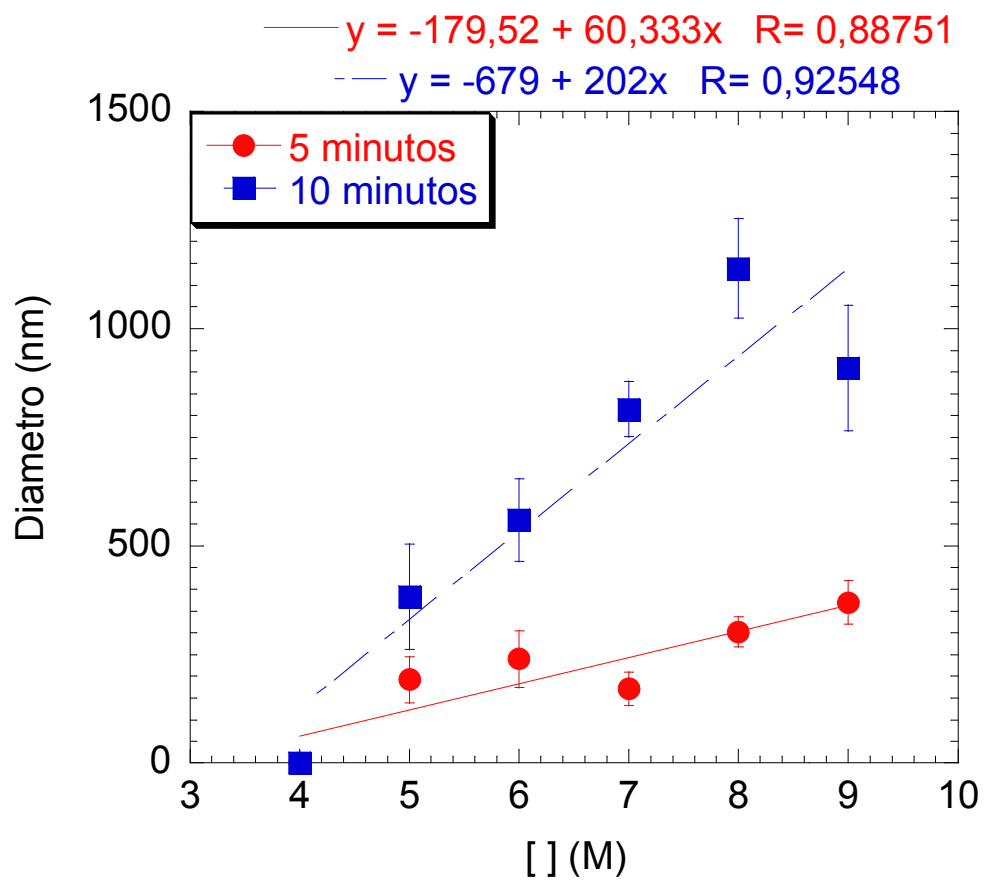


Figura 4.12. Gráfico do diâmetro médio dos poros produzidos em função da concentração da solução de ataque químico, para amostras de 40  $\mu\text{m}$  irradiadas no acelerador Ganil e atacadas em tempos de 5 e 10 minutos com NaOH em concentrações de 4, 5, 6, 7, 8 e 9 M.

O efeito da concentração em amostras com espessura de 12  $\mu\text{m}$  também foi sondado (Fig. 4.13). Essas amostras foram irradiadas com energia de 18 MeV e fluência de  $5 \times 10^8$  íons. $\text{cm}^{-2}$  e foram submetidas a ataque químico com solução de NaOH de concentrações de 5, 6 e 7 M durante 2 minutos. A Figura 4.14, mostra diâmetro médio dos poros, indicando também o aumento do diâmetro das cavidades proporcionalmente com o aumento da concentração da solução removedora. Por exemplo, obtiveram-se diâmetros de poros da ordem de 210 nm para concentração de 5 M, aumentando para 220 nm em concentração de 6 M e, chegando a 224 nm quando a concentração passa para 7 M.

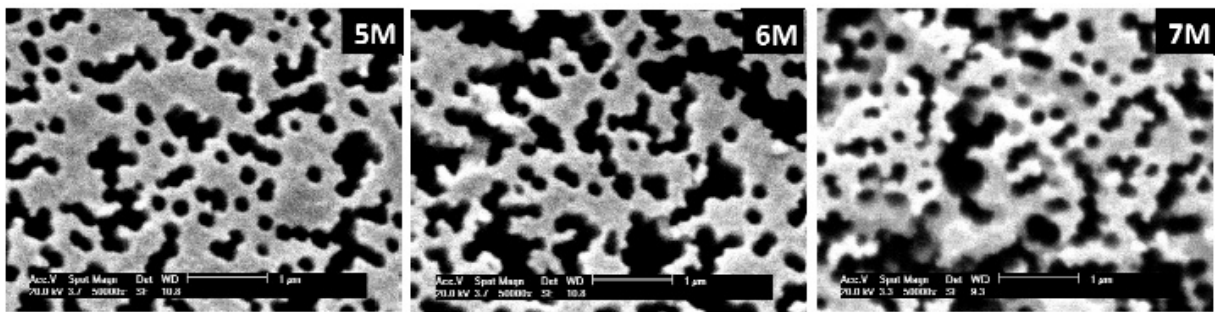


Figura 4.13. Imagens obtidas de MEV, de amostras de PC 12  $\mu\text{m}$  irradiadas no acelerador Tandatron com íons de  $\text{Au}^{+7}$  de 18 MeV e atacadas durante 2 minutos a 60°C, com solução de NaOH em concentrações de 5 M, 6 M e 7 M.

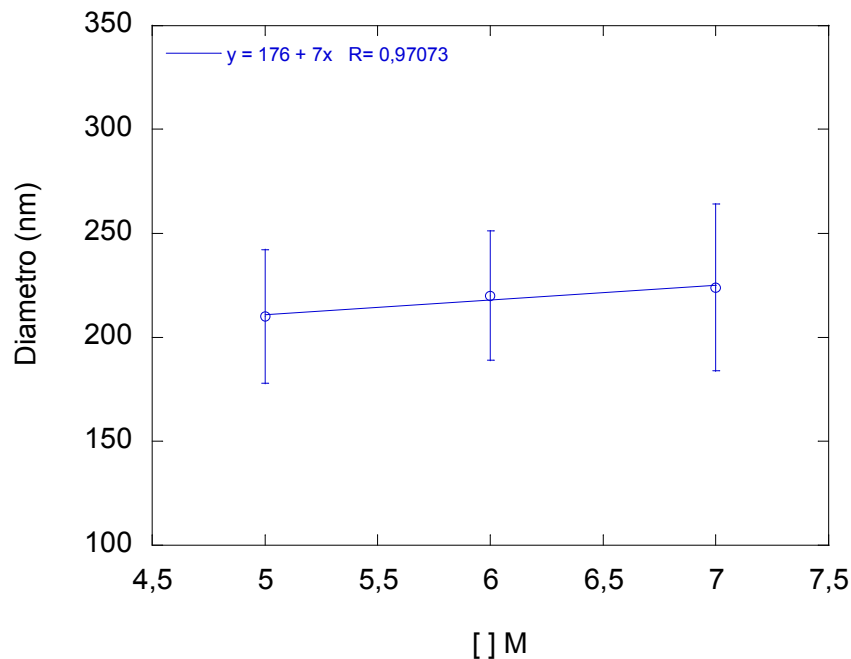


Figura 4.14. Gráfico do diâmetro médio dos poros produzidos em função da concentração da solução de ataque químico, para amostras de 12  $\mu\text{m}$  irradiadas com energia de 18 MeV e fluência de  $5 \times 10^8$  íons. $\text{cm}^{-2}$ .

#### 4.5. Efeito do H<sup>+</sup> no diâmetro dos poros

O efeito da pré-irradiação com íons de H<sup>+</sup> de 2 MeV e posterior irradiação com íons Au<sup>+7</sup> de 18 MeV também foi estudada nesse trabalho. Esse estudo teve a finalidade de verificar a influência do próton nas dimensões dos poros formados no policarbonato. Primeiramente foi verificada se a irradiação com íons de H<sup>+</sup> poderia ocasionar a produção de poros. A Figura 4.15 mostra a superfície da amostra de PC irradiada com íons de H<sup>+</sup> com fluência de  $5 \times 10^{13}$  íons.cm<sup>-2</sup> e atacada com solução de NaOH 6M durante 3 minutos a 60°C. Percebe-se que não há formação de poros nas amostras irradiadas somente com íons de H<sup>+</sup>.

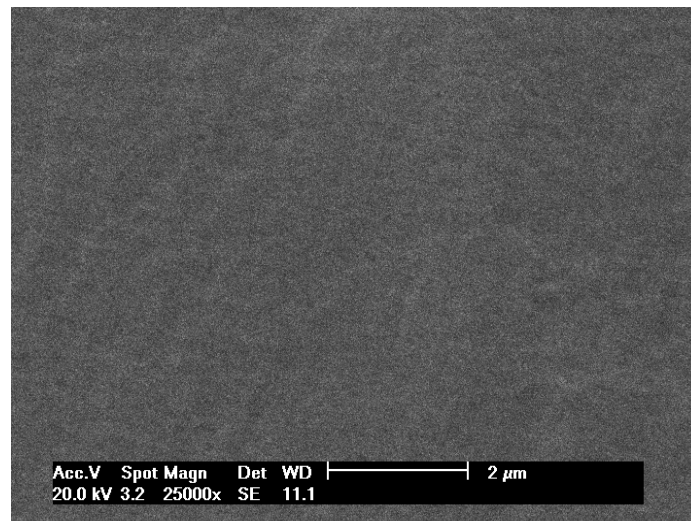


Figura 4.15 Amostra de PC 12 μm irradiada com íons de H<sup>+</sup> 2 MeV, fluência de  $5 \times 10^{13}$  íons.cm<sup>-2</sup> e atacadas com solução de NaOH 6M durante 3 minutos.

Imagens típicas das superfícies das amostras de PC 12 μm, irradiadas inicialmente com íons H<sup>+</sup> de 2 MeV e fluência  $5 \times 10^{13}$  íons.cm<sup>-2</sup> e após irradiadas também com íons de Au<sup>+7</sup> de 18 MeV energia e fluência e  $5 \times 10^8$  íons.cm<sup>-2</sup> são mostrados na Figura 4.16. Essas amostras foram a atacadas com solução de NaOH 6M por tempos de 1, 2 e 3 minutos.

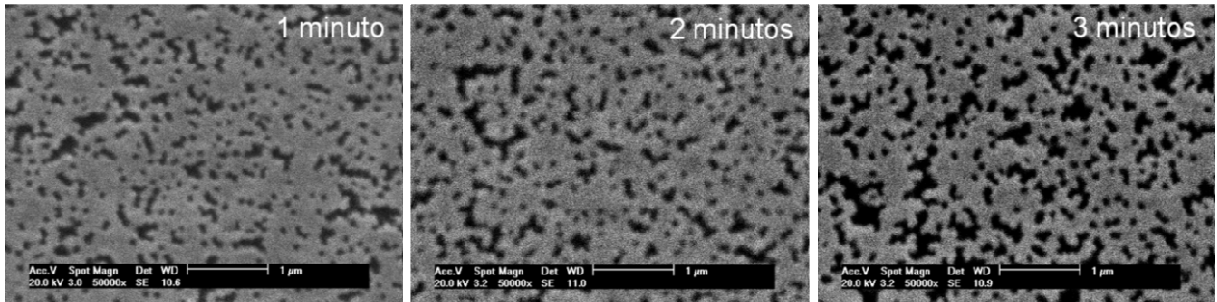


Figura 4.16. PC 12  $\mu\text{m}$ , irradiadas com íons  $\text{H}^+$  de 2 MeV e fluências entre  $10^{13}$  íons. $\text{cm}^{-2}$  e irradiadas também com íons de  $\text{Au}^{+7}$  de 18 MeV energia e fluência e  $5 \times 10^8$  íons. $\text{cm}^{-2}$  e submetidas a ataque químico com solução NaOH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

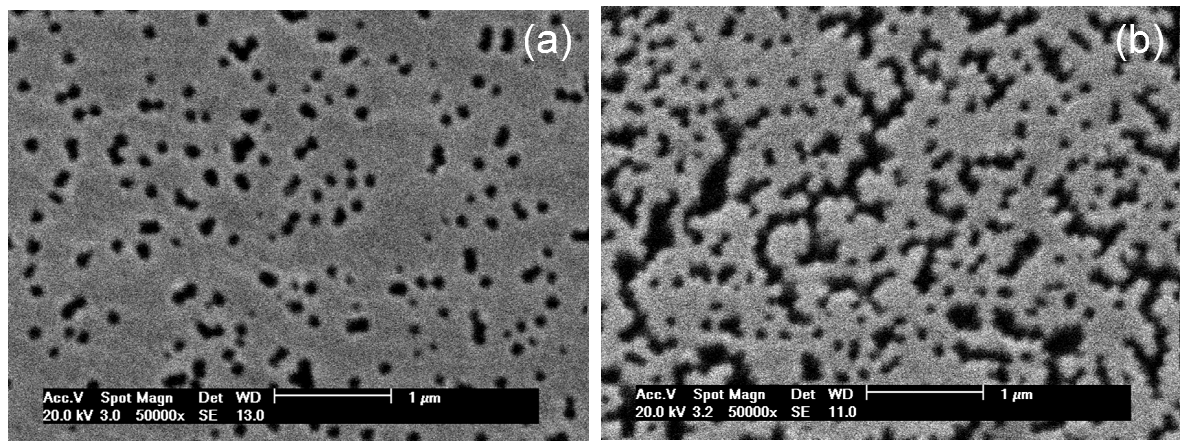


Figura 4.17. Amostras de PC 12  $\mu\text{m}$ , submetidas a ataque químicos com solução de NaOH 6M durante 3 minutos para: (a) amostra irradiada com íons de  $\text{Au}^{+7}$  de 18 MeV e dose de  $5 \times 10^8$  íons. $\text{cm}^{-2}$  e (b) amostra irradiada com íons de  $\text{H}^+$  de 2 MeV e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

É percebida uma diminuição dos diâmetros médios dos poros produzidos com a pré-irradiação com íons  $\text{H}^+$  em relação ao diâmetro dos poros obtidos somente através da irradiação com íons de  $\text{Au}^{+7}$  (Fig. 4.17). Esse resultado é bastante surpreendente, uma vez que, as análises por GPC e FTIR indicam a cisão como efeito preferencial provocado pela irradiação no PC. Tendo em vista que a cisão diminui o tamanho das cadeias poliméricas, o ataque ocorreria de forma drástica, removendo uma quantidade de material maior.

Uma hipótese para explicar a redução no diâmetro dos poros quando há uma pré-irradiação com prótons, refere-se à provável intensificação do fenômeno de reticulação, quando as irradiações de  $\text{H}^+$  e  $\text{Au}^{+7}$  são associadas.

O diâmetro médio dos poros obtido em função tempo de ataque, é apresentado na Figura 4.18 e na Tabela 4.6.

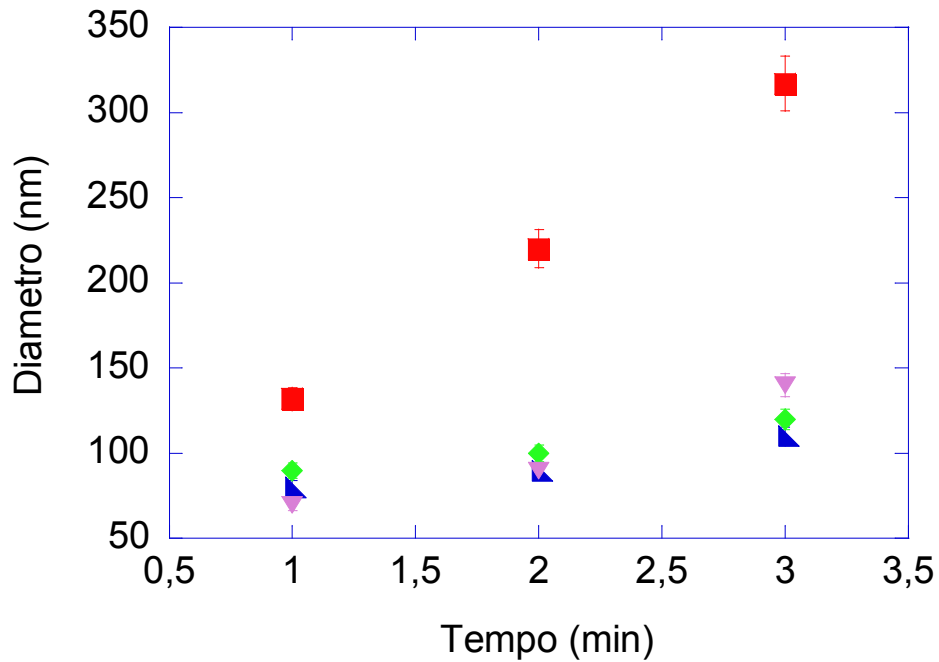


Figura.4.18. Gráfico indicando o diâmetro dos buracos formados através da irradiação com íons de  $Au^{+7}$  de 18 MeV e  $H^+$  de 2 MeV com subsequente ataque com solução de NaOH 6M em tempos de 1, 2 e 3 minutos, onde ■ representa amostra sem irradiação com  $H^+$ ; ◆, representa amostra irradiada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

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.

| Diâmetro dos Poros     |                        |   |  |   |
|------------------------|------------------------|---|--|---|
| Tempos de ataque (min) | Amostra sem $H^+$ (nm) | $H^+$ 2 MeV $\Phi$ $10^{13}$ ions.cm $^{-2}$ (nm) | $H^+$ 2 MeV $\Phi$ $5 \times 10^{13}$ ions.cm $^{-2}$ (nm) | $H^+$ 2 MeV $\Phi$ $10^{14}$ ions.cm $^{-2}$ (nm) |
| 1                      | 132                    | 80  | 90   | 70  |
| 2                      | 220                    | 90  | 100  | 90  |
| 3                      | 317                    | 110   | 120  | 140   |

A taxa de remoção de material para as amostras pré-irradiadas com íons de  $H^+$  ficou entre  $10 - 20 \text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$ , média muito menor do que as obtidas sem irradiação com  $H^+$  (da ordem de  $90 \text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$ ).

## 5. CONCLUSÕES

Nesse trabalho, foi estudado o desenvolvimento de sistemáticas experimentais para o processamento de nanoporos em folhas de policarbonato através do método de *track-etching*. Folhas de policarbonato de diferentes espessuras foram irradiadas com íons de  $\text{Au}^{+7}$  de 18 MeV e  $\text{Au}^{+14}$  de 200 MeV em diferentes fluências e posteriormente atacadas com solução removedora em concentrações e tempos que variaram entre 4 e 9 M e 1 a 10 minutos, respectivamente. O efeito da pré-irradiação com íons de  $\text{H}^+$  também foi investigado.

A irradiação com alta energia resulta na degradação química do polímero com a redução das absorvâncias de todos os grupamentos característicos proporcionalmente ao aumento da dose de irradiação. Além disso, o deslocamento da curva de GPC na direção das baixas massas molares indica o fenômeno de cisão de cadeia carbônica como efeito preferencial.

Após o ataque químico com solução removedora, as amostras irradiadas apresentaram poros com geometria cilíndrica em todos os casos. O diâmetro dos poros variaram aproximadamente entre 100 e 1200 nm., dependendo das condições de ataque. Nos casos da irradiação com energia de 200 MeV os poros formados atravessaram toda a folha polimérica, ao contrário da irradiação com íons de 18 MeV onde esse fenômeno não foi observado.

O diâmetro dos poros cresce linearmente com o tempo de ataque, sendo necessário um tempo de incubação para o início da abertura dos poros. O tamanho mínimo observado foi de 132 nm para tempos de 1 minuto e íons de  $\text{Au}^{+7}$  de 18 MeV. O tamanho máximo dos poros é limitado apenas pela fluência dos íons e a integridade mecânica das folhas.

A taxa de abertura dos poros apresentou uma grande variação entre as diferentes folhas do PC. As folhas com espessuras de 12  $\mu\text{m}$  apresentaram taxas de aproximadamente de 90  $\text{nm}\cdot\text{min}^{-1}$ , enquanto que para a espessura de 40  $\mu\text{m}$  a taxa

é de aproximadamente  $50 \text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$ . Este fato pode estar associado à alta sensibilidade do processo químico e possíveis fabricantes das folhas.

A variação da concentração apresentou comportamento linear com o crescimento no tamanho das cavidades produzidas.

A pré-irradiação com prótons ocasiona uma diminuição substancial dos diâmetros médios dos poros, em relação ao diâmetro dos poros obtidos através da irradiação com íons de  $\text{Au}^{+7}$ . O diâmetro médio observado na irradiação com íons de  $\text{Au}^{+7}$  foi 317 nm, enquanto que, com a pré-irradiação com  $\text{H}^+$ , o diâmetro foi de 140 nm. para amostras atacadas em condições de processo químico idênticas. Esse fato refere-se à provável intensificação do fenômeno de reticulação, quando as irradiações de  $\text{H}^+$  e  $\text{Au}^{+7}$  são associadas.

De uma maneira geral é importante salientar a importância do controle rigoroso do processo de ataque químico. O tamanho dos poros processados revela-se muito sensível aos parâmetros do ataque. Mesmo pequenas variações de concentração da solução de NaOH, temperatura de ataque, a agitação magnética da solução e inclusive na qualidade da água utilizada, resultam em variações significativas nos diâmetros dos poros, dificultando a reprodutibilidade do processo.



## 6. PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS

Como sugestão para trabalhos futuros, sugerimos os seguintes tópicos:

- Estudo detalhado sobre as aplicações nas membranas porosas na fabricação de materiais inteligentes, tais como membranas responsivas a estímulos externos;
- Estudo relativo a fabricação de membranas porosas com enxerto de hidrogéis, para fins de controle de passagem de fluidos.
- Possibilidade de utilização de membranas porosas como suporte para síntese de material nanoestruturados.
- Continuação da investigação da influencia da pré-irradiação prótons no tamanho dos poros formados.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 BANFORD, C. H.; TIPPER, C. F. H. **Degradation of Polymers**. Amsterdam – Oxford – New York: Elsevier, v.14, 1975. 562 p.
- 2 FINK, D., **Transport Processes in Ion-Irradiated Polymers**. Springer: Berlin, 2004.
- 3 MAKPHON, P., RATANATONGCHAI, W., CHONGKUM, S., TANTAYANON, S., SUPAPHOL, P. **Polycarbonate Microfilters by Nuclear Tracking and Chemical Etching (Track-Etching) Technique: Preparation and Characterization**. Journal of Applied Polymer Science, v. 101, p.982-990, 2006.
- 4 SCHIEDT, B. **Characterization and Application of Ion Track-Etched Nanopores**. Tese (Doutorado em Ciências Naturais). Combined Faculties for the Natural Science and Mathematics of the Ruperto-Carola University, Germany, 2007.
- 5 HANOT, H., FERAIN, E. **Industrial Applications of Ion Track Technology**. Nuclear instruments and methods in physics research B. v. 276, p. 1019-1022, 2009.
- 6 PEREIRA, F. C., BERGANO, E. P. ZONANI, M. V., **Aplicação de nanoeletrodos como sensores em química analítica**. Quím. Nova v.29 n.5 São Paulo set./out. 2006.
- 7 ELIAS, H. G., **Macromolecules – Structure and Properties**. 2 ed. New York: Plenum Press, v.1, 1984.

- 8 CANEVAROLO JR., SEBASTIÃO V. **Ciência dos Polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros**. São Paulo: Artliber Editora, 2002.
- 9 WIEBECK, Hélio, HARADA, Júlio. **Plásticos de Engenharia: Tecnologia e Aplicações**. São Paulo: Artliber Editora, 2005. 350 p.
- 10 CHU, W.K., In: THOMAS, J, P., CACHARD, A. (Eds.), **Energy Loss of Charged Particles: Material Characterization Using Ions Beams**. New York: Pergamon Press, 1985.
- 11 TESMER, J. R., NASTASI, M., **Handbook of Modern Ion Beam Materials Analysis**. Pittsburgh: MRS, 1995. 704 p.
- 12 PAPALÉO, R. M., SILVA, M. R., LEAL, R., *et al.* **Direct Evidence for Projectile Charge-State Dependent Crater Formation Due to Fast Ions**. Physical Review Letters, v. 101, p. 167601, 2008.
- 13 ZIEGLER, J. F., BIRSACK, J. P., LITTMARK, U. **The Stopping and Range of Ions in Solids**. New York: Pergamon Press, 1985.
- 14 KUMAR, R., VIRK, H. S., VERMA, K. C., UDAYAN, De, SAHA, A., PRASAD, R., **Physico-chemical Modifications Induced in Makrofol-N Polycarbonate by Swift Heavy Ions**. Nuclear Instruments and Methods in Physical Research B. v.251, p.163-166. 2006.
- 15 MELO, NAYLOR SARDINHA DE. **Comportamento mecânico do policarbonato exposto à radiação gama**. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais). Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2004.
- 16 DAWES, K; GLOVER, C. Effects of Electron Beam and  $\gamma$ -Irradiation on Polymer Materials. In MARK, J.E. **Physical Properties of Polymers Handbook**. American Institute of Physics: Woodbury, New York, 1996.

- 17 FACTOR, A., **Search for the Sources of Color in Thermally Aged, Weathered and  $\gamma$ - Ray Irradiated Bisphenol-A Polycarbonate**, Die Angewandte Makromolekulare Chemie, v. 232, p. 27-43, 1995.
- 18 NOUH, S. A., ABDEL NABY, A., SELLIN, P. J., **Modification Induced by Proton Irradiation in Makrofol-DE Polycarbonate**. Radiation Measurements. v.42. p.1655-1660. 2007.
- 19 CLOUGH, R. L., GILLEN, K. T., MALONE G. M., WALLACE J. S. **COLOR FORMATION IN IRRADIATED POLYMERS** Radiaion. Phys. Chem. Vol. 48, n. 5, 1996.
- 20 MISHRA, R., TRIPATHY, S. P., DWIVEDI, K. K., KHATHNG, D. T., GROSH, S., FINK, D., **Dose-dependent Modification in Makrofol-N and Polyimide by Proton Irradiation**. Radiation Measurements. v.36. p.719-722. 2003.
- 21 CORNELIUS, T. W., APEL, P. Yu., SCHIEDT, B., TRAUTMANN, C., TOIMIL-MORALES, M. E., KARIM, S., NEUMANN, R., **Investigation of Nanopore Evolution in Ion Track-Etched Polycarbonate Membranes**. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B. v.265. p.553-557. 2007.
- 22 CHATTERJEE, A., MAGEE, J. L., **Relationship of the Ttrack Sstructure of Heavy Particles to the Physical Distribution and Chemical Effects of Radicals**. Sixth Symposium on Microdosimetry, Brussels: J. Booz and H. Ebert. 1978.
- 23 FORSYTH, D., **The Track Nanotechnology**. British Institute of Technology & E-commerce. Disponível em: [http://icnts2008.bo.infn.it/documents/Tuesday-sep2/67\\_Forsyth.ppt#1](http://icnts2008.bo.infn.it/documents/Tuesday-sep2/67_Forsyth.ppt#1). Acesso dia: 21/09/2009].
- 24 DEHAYE, F., BALANZAT, E., FERAIN, E., LEGRAS, R., **Chemical Modifications Induced in Bisphenol A Polycarbonate by Swifh Heavy Ions**. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B. v.209. p. 103-112. 2003.

- 25 WALIGÓRSKI, M. P. R., **The Radial Distribution of Dose Around the Path of a Heavy Ion in Liquid Water**. Nuclear Tracks Radiations Measurements. v.11. n. 6. p. 309-319. 1996.
- 26 TSUKUDA, S., SEKI, S., TAGAWA, S., **Effect of Ion Beam Energy and Polymer Weight on the Thickness of Nanowires Produced by Ion Bombardment of Polystyrene thin Films**. Applied Physics Letters. v.87, 233119. 2005.
- 27 COOPER; R. D., WOOD; R.W. (Ed.), **Initial interactions mechanisms in the physical stage**. Physical Mechanism in Radiation Biology, Virginia: Arlie, p. 19- 79, 1972.
- 28 SPOHR, R. **Ions Tracks and Microtechnology: Principles and Applications**. Germany: Vieweg Braunschweig, 1990. 272 p.
- 29 FLEISCHER, R. L., BUFORD PRICE, P., WALKER, R. M., **Nuclear Tracks in Solids**. University of California Press. London. 1975.
- 30 KRÄMER, M., KRAFT, G., **Calculations of heavy-ion track structure**. Nuclear Instruments and Methods in Physical Research B. v.105. p. 14-20. 1995.
- 31 FERAIN, E., LEGRAS, R., **Characterization of Nanoporous Particle Track Etched Membrane**. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B. v.131, p.97-102.1997.
- 32 SETOVA, N., BALTAZAR, E., TOULEMONDE, M., TRAUTMANN, C., **Investigation of the Initial Stage of Chemical Etching of Ion Tracks in Polycarbonates**. Materialforschung, GSI, Planckstr.1, 64291 Darmstadt – Germany. 2008.
- 33 SEBASTIÃO, V. C. JR. (Coordenação), **Técnicas de Caracterização de Polímeros**. São Paulo: Artliber Editora, 2003.

- 34 GUILLOT, G., RONDELEZ, F., **Characteristics of Submicron Pores obtained by Chemical Etching of Nuclear Tracks in Polycarbonate Films.** Journal of Applied Physics. V.52. p.1755-1764. 1981
- 35 SILVERSTEIN, R. M., BASSLER, G. C., MORRILL, T. C., **Identificação Espectroscopica de Compostos Organicos.** 5ª edição. Guanabara Koogan: Rio de Janeiro, 1994.
- 36 DELGADO, A. O. **Estudo da formação de rastos nucleares em polímeros.** Dissertação de mestrado. USP. 2007.
- 37 DEDAVID, B. A., GOMES, C. I., MACHADO, G., **Microscopia Eletrônica de Varredura: Aplicações e Preparação de Amostra: Materiais Poliméricos, Metálicos e Semicondutores.** Porto Alegre: EDIPUCRS, 2007.
- 38 LUCAS, E. F., SOARES, B. G., MONTEIRO, E. **Caracterização de Polímeros: Determinação de Peso Molecular e Análise Térmica.** E-papers: Rio de Janeiro, 2001.